

# 第一原理に基づく大規模電子状態・電子輸送特性計算

著者	小野 倫也, 江上 喜幸, 後藤 英和
雑誌名	SENAC : 東北大学大型計算機センター広報
巻	42
号	4
ページ	19-25
発行年	2009-10
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/00124546">http://hdl.handle.net/10097/00124546</a>

## [共同研究成果]

## 第一原理に基づく大規模電子状態・電子輸送特性計算

## — 電子輸送特性計算モジュールの高速化 —

小野倫也<sup>1</sup>、江上喜幸<sup>2</sup>、後藤英和<sup>1</sup><sup>1</sup>大阪大学大学院工学研究科、<sup>2</sup>長崎大学工学部

我々は、実空間差分法に基づく第一原理シミュレーションコードを開発するとともに、これを用いてナノ構造の原子・電子状態や電子輸送特性を予測する研究を行っている。本稿では、開発中の電子輸送特性計算プログラムの高速化について述べるとともに、これを用いて  $C_{60}$  フラーレン分子鎖の電子輸送特性計算を行った結果について述べる。

## 1. はじめに

電子デバイスの微細化と高機能化が進むにつれ、ナノスケールの構造体(ナノ構造体)の電気伝導に対する興味が高まってきている。ナノ構造体のバリスティック伝導現象についての実験的証拠は、走査型トンネル顕微鏡やブレークジャンクション、リソグラフィといった技術を用いて電極間にナノスケールの間隙を作成し、その間に挟まれた原子鎖や分子を流れる電流を測定することによって得られている。金属原子鎖系では、電極同志の接触点を引き伸ばしていくと電極間に数原子からなる原子鎖が形成される。この原子鎖を流れる電流は量子効果を受け、コンダクタンスが  $G_0 (=2e^2/h; e$  は電気素量、 $h$  はプランク定数) の整数倍に量子化されることが金の原子鎖について最初に報告された。その後、いくつかの金属でこのようなコンダクタンスの量子化が確認された。また、分子系に関しても、ベンゼンチオールや DNA 分子、自己組織化単分子膜 1 層のコンダクタンスの測定結果なども報告されている。分子系については、結果にはまだ検討の余地があると思われるが、新たな機能を持つ材料の可能性として興味深い。本研究グループでは、これまで実空間差分法を用いた第一原理電子状態計算法[1, 2]の開発と、それをさらに応用した電子輸送特性計算手法の開発を行ってきた。一般に電子輸送特性計算は電子状態計算に比べて多くの計算量が必要であり、大規模計算を行うには電子輸送特性計算をいかに早く行うかが鍵となる。本稿では、電子輸送特性計算の高速化と改良されたプログラムを用いて  $C_{60}$  分子の 1 次元鎖の電子輸送特性を計算した結果について紹介する。

## 2. 電子輸送特性計算の高速化

図 1 に示すような半無限に続く電極に挟まれたナノ構造体の電子輸送特性を求める方法は、大きく 2 つに分けられ、ひとつは散乱波動関数を直接計算する方法である。この方法には、Lippmann-Schwinger 方程式[3-5]を解く方法や Recursion-transfer-matrix 法[6]、また、最近我々の研究グループによって開発された Overbridging boundary-matching (OBM) 法[2, 7]などがある。もうひとつは、散乱波動関数を求めずに無限系の非平衡グリーン関数を用いて透過確率を計算する方法である。本計算コードでは OBM 法を用いている。これらの計算手法の詳細は参考文献に譲るとし、本章では OBM 法の概略と高速化のポイントのみを紹介する。

散乱波動関数を得るには、散乱の境界条件を満たす Kohn-Sham 方程式の解を求めればよい。電子が左側電極から  $j$  番目のチャンネルを通過して入射する場合の境界条件は

$$\Psi(z_k) = \begin{cases} \Phi_L^{in}(z_k) + \sum_{i=1}^N r_i \Phi_i^{ref}(z_k) & (k \leq 1) \\ \sum_{i=1}^N t_i \Phi_i^{tra}(z_k) & (k \geq N_z) \end{cases} \quad (1)$$

である。ここに、 $\Phi_L^{in}(z_k)$ 、 $\Phi_i^{ref}(z_k)$ 、 $\Phi_i^{tra}(z_k)$ は、図1に示すように、それぞれバルク電極内の入射波、反射波、透過波を表す。また、 $r_i$ は反射確率振幅、 $t_i$ は透過確率振幅である。(1)式の境界条件を Kohn-Sham 方程式

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

に課すと、次のような  $N_x \times N_y \times N_z$  元の連立方程式が得られる。

$$\begin{bmatrix} E - \hat{H}_T - \tilde{H} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi(z_1) \\ \Psi(z_2) \\ \vdots \\ \Psi(z_{N_z}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_z^\dagger \Phi_L^{in}(z_0) - \Sigma_L^r(z_1) \Phi_L^{in}(z_0) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

ここで、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向にはそれぞれ  $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$  のグリッドがあるとし、 $E$  は入射電子のエネルギー、 $\hat{H}_T$  は散乱領域のハミルトニアン、 $B_z$  は差分近似の係数項からなる  $N_x \times N_y$  次元の行列、 $\Sigma_L^r$  は電極のセルフエネルギー、 $\tilde{H}$  は1番目と  $N_z$  番目の  $N_x \times N_y$  次元ブロック対角要素以外が0の行列で、1番目と  $N_z$  番目の要素は電極のセルフエネルギーである。また、入射波としては進行波を考えれば十分であるが、正しい散乱解を得るには、反射波と透過波として進行波だけでなく指数関数的に激しく増減するエバネッセント波も考慮する必要がある。これら変数の厳密な定義および計算方法については、参考文献[2, 7, 8]を参考にされたい。

共役勾配法を用いて(3)式の連立方程式を解くわけであるが、電子輸送特性計算を高速に行うにはいかに少ない反復回数で解くかが鍵になる。共役勾配法の場合、前処理を行えば反復回数が少なくて済むことが分かっており、前処理行列  $\hat{P}$  が係数行列  $[E - \hat{H}_T - \tilde{H}]$  の逆行列に近ければ近いほど前処理行列と係数行列の積が対角的になり早く収束する。今回我々は Kohn-Sham 方程式の運動エネルギー項が(3)式の係数行列の中で支配的であると考え、 $1/2\Delta$ に対応する行列の逆行列

$$\hat{P}_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4)$$

を前処理行列にすることを考えた。しかし、(4)式のままでは0で無い要素が多すぎ、前処理行列を作用させるために必要な計算が多すぎる。そのため次のように簡便な形に置き換えた。

$$[\hat{P}f](\mathbf{r}) = c_0 f(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{r}'=h(\pm 1, \pm 1, \pm 1)} c_1 f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \quad (5)$$

ここで、 $f$  は共役勾配ベクトル、 $c_0 = 1$ 、 $c_1 = \exp(-\alpha)$ 、 $\alpha$  は前処理行列の形を決定する任意パラメータであり、今回は1.8~3.0の間で変えた。このように前処理を施した場合の効果、ナト

リウム単原子鎖の電子輸送特性計算に適用して調べた。計算は、東北大学サイバーサイエンスセンターの SX-9 の 1CPU を用いて行った。計算モデルを図 2 に示す。1～5 個の原子からなるナトリウム原子鎖が金属電極間に挟まれている。ここでは、計算を簡単にするため jellium という仮想金属を電極に用いている。原子鎖を構成するナトリウム原子の数と収束解を得られるまでに要した計算時間の関係を図 3 に示す。原子鎖が長くなるにつれ計算時間がリニアに増加しているが、これは (3) 式の連立方程式の変数が増えていくからである。ここで注目すべきは、いずれの場合においても前処理を施すことにより計算時間が半分から 3 分の 2 に短縮されており、前処理が高速化に効果があったことが分かる。

### 3. $C_{60}$ フラーレン分子鎖の電子輸送特性

改良した計算コードを用いて、 $C_{60}$  フラーレン分子鎖の電子輸送特性を計算した。図 4(a) に、計算モデルを示す。 $C_{60}$  フラーレン分子鎖は、モノマーあるいはダイマーの状態での金の jellium 電極で挟まれており、電極表面とは二重結合で結ばれている。モデルの原子構造は、電極に挟まれていない孤立状態での  $C_{60}$  フラーレン分子を第一原理計算で構造最適化した後、端の原子と jellium 表面の距離が 0.9 bohr になるように電極で挟み、再び構造最適化した。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.5 bohr とし、ポテンシャルが急峻に変化する原子の近傍のみ Timesaving double-grid 法 [9] を用いて 0.17 bohr とした。原子核からのクーロンポテンシャルは、ノルム保存型擬ポテンシャル [10] を用い、電子間相互作用は、密度汎関数理論における局所密度近似 [11] を用いた。電極間に挟まれた分子の波動関数は OBM 法を用いて求め、コンダクタンスはランダウアーの公式 [12] を用いて計算した。

$C_{60}$  フラーレン分子鎖のコンダクタンスは、モノマーの場合  $1.13G_0$ 、ダイマーの場合  $0.11G_0$  であった。モノマーとダイマーのコンダクタンスを比べてみると、ダイマーの方が極端に小さい。このようにダイマーのコンダクタンスが小さくなる理由は、分子内のある部分で多くの電子が散乱されるためである。図 5 に電気伝導に関わる電子の電子密度分布と電流分布を示す。入射電子の多くは、電極と分子の結合部分で散乱されている。特に注目すべき点は、分子内での散乱はほとんどないにもかかわらず、ダイマーの場合、結合部分でも電子が散乱されているところである。このことから、ダイマーよりもモノマーの方が、コンダクタンスが大きくなるのが理解できる。しかし、この結果は、 $C_{60}$  フラーレン分子鎖が導電性ワイヤーとして利用できる可能性を否定するものである。そこで、分子の結合部分での散乱を抑えるべくフラーレンにリチウム原子を内包させたところ図 5(c) に示すように結合部分での散乱が抑えられ、コンダクタンスは  $0.88 G_0$  まで回復した。図 4(b)、4(c) に分子鎖に平行な方向の電子の局所状態密度分布を示す。この図は、分子鎖に垂直な断面上で状態密度を積分したものであり、横軸が分子鎖軸、縦軸がエネルギーであり、色の濃い部分が電子の状態密度が高いところである。コンダクタンスの計算は、フェルミレベル近傍で測定しているため、フェルミレベル近傍の状態密度の変化に注目すればよい。リチウム原子が挿入されていない分子鎖 [図 4(b)] と挿入された分子鎖 [図 4(c)] の状態密度を比べると、挿入された場合の方が分子の結合部分でフェルミレベルでの状態密度が増えていることが分かる。これは、リチウム原子のクーロンポテンシャルにより、非占有である分子同士をつなぐ準位がフェルミレベル近傍まで下がったため、この準位を使って電子が流れるようになったためである。以上の結果より、フラーレンのみでは導電性分子ワイヤーとして機能しないが、金属原子を内包させることにより導電性分子ワイヤーとして機能させることが可能であることが分かった。この計算結果の詳細は、参考文献 13 にて紹介してある。

### 4. まとめ

実空間差分法を用いた第一原理電子状態・電子輸送特性計算手法とそれに基づく計算コードを

開発した。電子輸送特性いわゆる「電子のダイナミクス」を明らかにしようとする研究は、ナノ電子デバイスの研究・開発にとって重要なスキームであると考えられる。本研究で開発した計算方法により計算負荷を減少させることが可能となり、より大規模で具体的なモデルに対する正確な電子輸送特性計算を行うことが可能となった。まだ共役勾配法のような収束計算に高速化の余地は残るが、さらに改良を重ねていけば、次世代電子デバイスのデザインと開発に対して大きな貢献ができるツールになるものと考えている。

## 謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータを利用することで実現することができた。また、研究にあたっては同センター関係各位に有益なご指導とご協力をいただいた。また、大阪大学グローバルCOEプログラム「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究「次世代量子シミュレータ・量子デザイン手法の開発」(課題番号:17064012) および「カーボンナノチューブナノエレクトロニクス」(課題番号:19054009) の支援を受けたことを記し、謝意を表します。

## 参考文献

- [1] J. R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu and Y. Saad, *Phys. Rev. B* **50**, 11355 (1994)
- [2] K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto and S. Tsukamoto, *First-Principles Calculations in Real-Space Formalism*, Imperial College Press, London (2005)
- [3] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 223 (1957)
- [4] N.D. Lang, *Phys. Rev. B* **52**, 5335 (1995)
- [5] S. Tsukamoto and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **66**, 161402 (2002)
- [6] K. Hirose and M. Tsukada, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 150 (1994)
- [7] Y. Fujimoto and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **67**, 195315 (2003)
- [8] L. Kong, M.L. Tiago and J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **73**, 195118 (2006)
- [9] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5016 (1999)
- [10] N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991)
- [11] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981)
- [12] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985)
- [13] T. Ono and K. Hirose, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 026804 (2007)

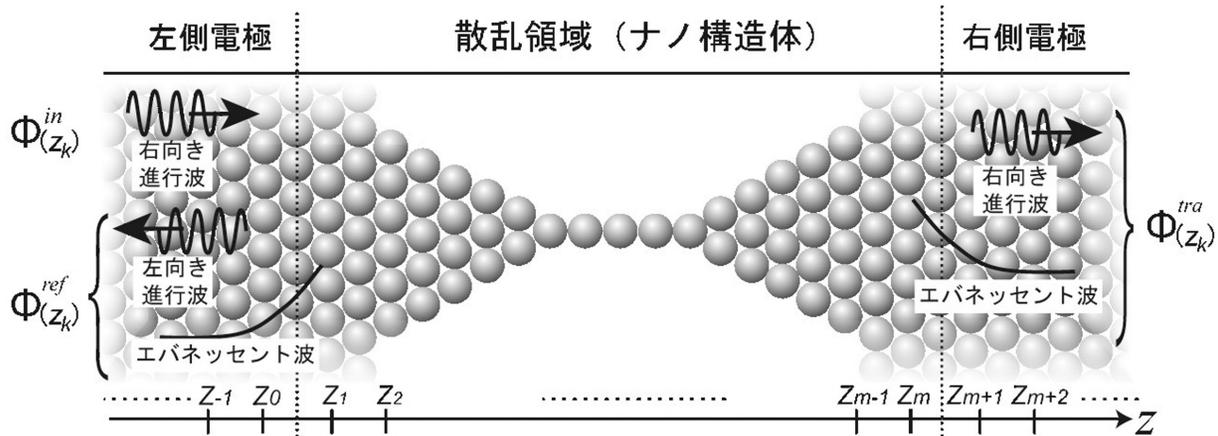


図 1 半無限に続く 2つの電極に挟まれたナノ構造体のモデル (160nm×58nm)

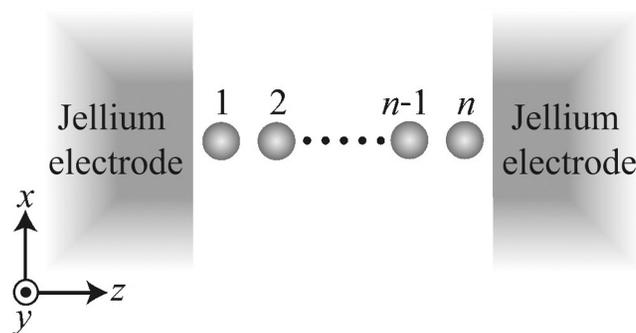


図 2 ナトリウム原子鎖が jellium 金属電極間に挟まれた計算モデル (80nm×42nm)

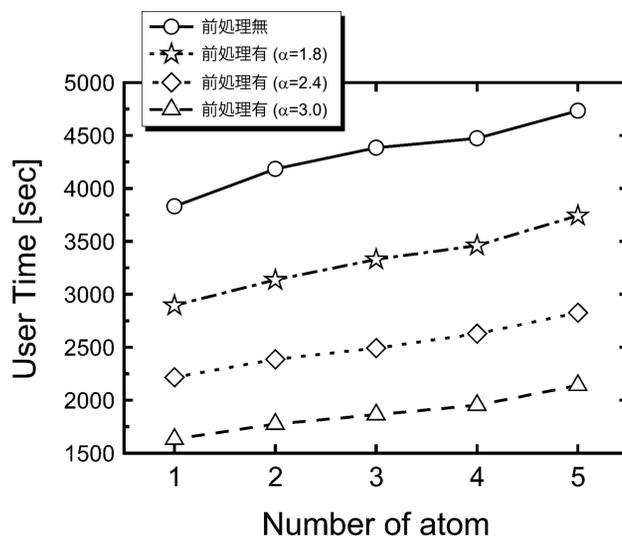


図 3 原子鎖を構成する原子数と計算時間 (80nm×68nm)

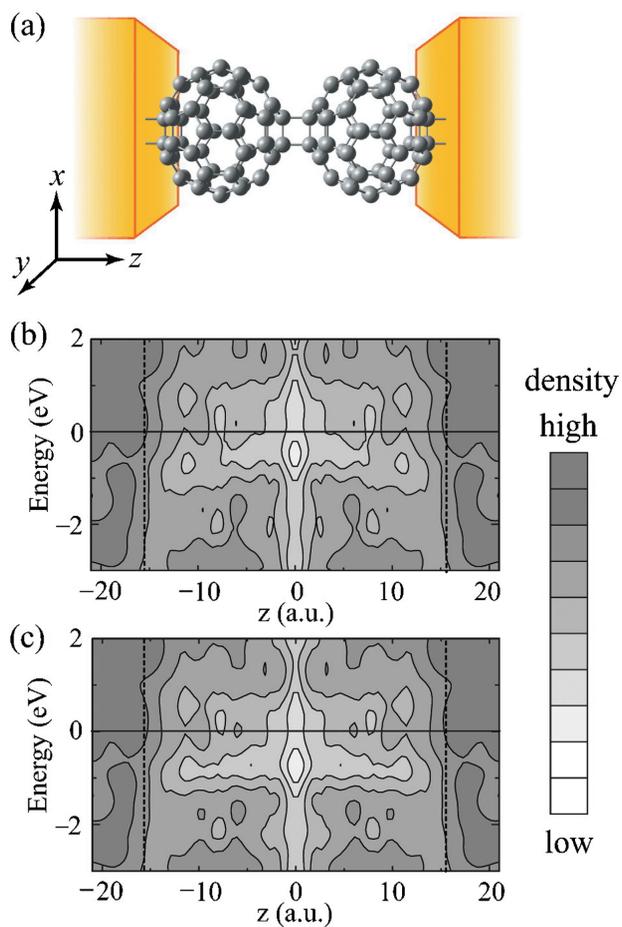


図 4 C<sub>60</sub> フラーレン分子鎖の計算モデル(a)。リチウムを挿入前の断面の局所状態密度分布(b)。リチウムを挿入後の断面の局所状態密度分布(c)。参考文献 13 より転載。  
(80mm × 120mm)

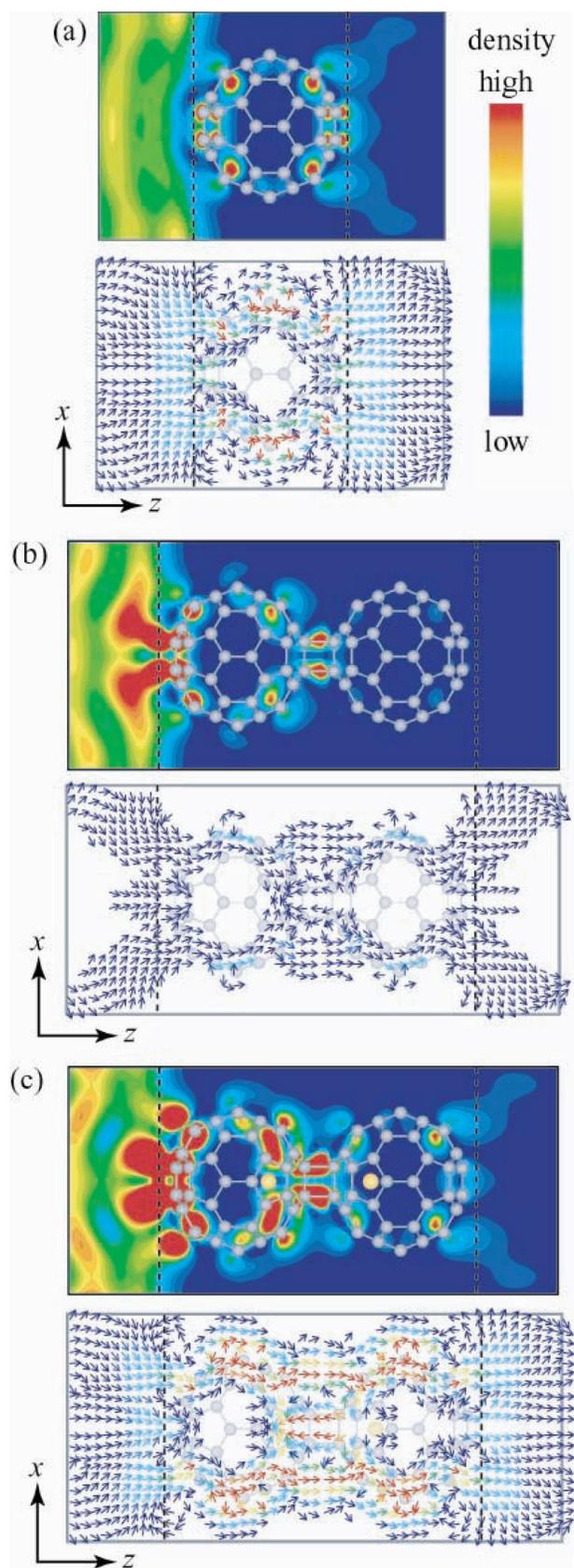


図 5 伝導に関わる電子の電子密度分布(上)と電流分布(下)。フェルミエネルギーでの左の電極から入射した電子の分布を示している。C<sub>60</sub> モノマー(a)、C<sub>60</sub> ダイマー(b)、Li@C<sub>60</sub> ダイマー(c)。参考文献 13 より転載。

(80mm × 220mm)