

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2010～2014

課題番号：22104005

研究課題名（和文）ナノ構造形成・新機能発現における電子論ダイナミクス

研究課題名（英文）Density-Functional Approach to Atomic and Electronic Structures and their Dynamics  
In Nano-Structures

研究代表者

押山 淳（Oshiyama, Atsushi）

東京大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：80143361

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 82,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究課題の目的は、密度汎関数理論に基づく、高精度・大規模な量子論的電子構造および分子動力学計算を、超並列アーキテクチャのコンピュータ上で可能にする新たな計算スキームの創出とプログラムの開発を行い、その利活用により、ナノ構造・ナノ材料を舞台とする諸現象に内在する物理と化学を解明・予測することである。本研究課題で得られた成果は、主要な学術雑誌に101篇の原著論文として公表され、また主要な国際および国内学会での31件の招待講演として発表されている。

研究成果の概要（英文）：The main purpose of this project is to develop the density-functional approach which enables us to perform more accurate and larger scale static and dynamical calculations on massively parallel architecture computers, to clarify underlying physics and chemistry in phenomena in nano-materials and structures. We have adopted a real-space scheme as a principal methodology to solve the Euler equation in the density-functional theory (DFT). Thorough the computations using these calculation schemes on the K computer at Kobe, Japan and also on other multi-core parallel architecture computers, We have clarified and predicted various properties in nano-materials and structures. In particular, ACM Gordon Bell Prize in 2011 was awarded to our real-space DFT calculations for silicon nanowires consisting of more than 100,000 atoms. The obtained results in this project are disseminated as 101 papers in scientific journals and presented in 31 invited talks of major international conferences.

研究分野：計算物性科学

キーワード：密度汎関数理論 実空間手法 ナノ構造・材料 シリコン・ナノワイヤー グラフェン 京コンピューター 量子論

### 1. 研究開始当初の背景

構成元素の種類は物質の性質を大きく左右するが、ナノ材料・構造体においては、それに加えてナノ形状が重要な要素となる。これは、ナノ形状が電子波動関数に作用し、新たな量子論的機能を生み出すからである。ナノメートル・スケールの構造体の構成原子数  $N$  は 10,000-100,000 あるいはそれ以上である。それらに対する量子論の第一原理に立脚した電子状態計算はほとんど不可能なことから考えられてきた。しかしながら最近我々が示したように、超並列アーキテクチャ計算機に最適な実空間アプローチを用い、計算機科学者との共同によるアルゴリズムの革新により、 $N$  が 10,000 を越えるような系に対する電子状態計算が可能になってきた。

### 2. 研究の目的

ナノ構造体およびナノ複合体の原子構造と電子状態を、量子論の第一原理に立脚した大規模計算によって決定し、その電子機能、構造安定性、物質創成のミクロな機構の解明・予測を行う。物質デザインの具体的なターゲットとしては、次世代テクノロジーを支える物質群に焦点を当て、(1) ドット、ワイヤー等の Si、Ge ナノ構造の構造安定性、ナノ形状と電子機能の相関解明、(2) チューブ、グラフェン等の炭素ナノ物質群の新機能探索と従来材料とのナノ界面特性の同定、(3) 環境フレンドリーな窒化物半導体のナノ特性解明を行い、それに基づく光、伝導、スピン新機能探索とそれを生み出すナノ構造の提案を目指す。こうした目的達成のために、「3. 研究の方法」で述べる手法開発を行い、それによって、コンピューティクス分野の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

上記目的達成のために、次世代および次々世代マルチコア超並列アーキテクチャを見据えた、(1) 数万原子系までをターゲットとする、実空間密度汎関数法 (RSDFT: Real Space Density Functional Theory) コードの並列高速化、(2) Car-Parrinello 分子動力学 (MD: Molecular Dynamics) 法の実空間スキーム化と並列高速化、(3) 十万を越える原子系をターゲットとする、独自開発オーダー  $N$  手法 (CONQUEST、OpenMX) の並列高速化、(4) 密度汎関数理論の局所密度近似、密度勾配近似を超えるハイブリッド近似の導入と非局所演算の高速化の新アルゴリズム開発、等の手法開発を行う。

### 4. 研究成果

手法開発の側面では、本新学術領域 A01 研究項目の研究者との共同により、「京」コンピュータを主たるプラットフォームとして、アプリケーションの飛躍的な高度化、高速化が達成された。その先陣が RSDFT (Real Space Density Functional Theory) コードである。

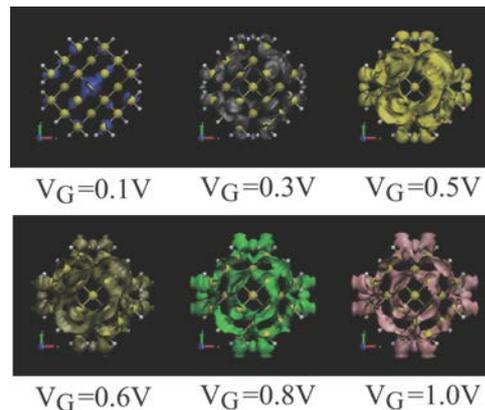


図 1: RSDFT 電子状態計算と電流輸送のコンパクトモデルによって得られた Si ナノワイヤートランジスター中を流れる電流密度のゲート電圧依存性

A01 高橋班と A02 押山班の緊密な共同により、計算負荷の大きい部分 (グラム・シュミット直交化、部分空間対角化) に、マルチコア超並列アーキテクチャに最適な数値手法とアルゴリズムが導入され、高度なハイブリッド並列チューニングが行われた。「京」コンピュータ上でのナノメートルスケールの Si ナノワイヤードensity汎関数法電子状態計算は、その規模の大きさと実行効率の高さで世界中を驚かせ、2011 年度の ACM/IEEE の Gordon Bell 賞 (最高性能賞) を獲得した (図 1)。また、CONQUEST、OpenMX コードも「京」上で高度にチューニングされた。とくに、OpenMX コードは、様々なコンピューティクスの工夫がほどこされ、その高い機能と高速性能により、日本随一の計算パッケージになっている。

RSDFT を用いた大規模 DFT 計算の例としては、積層振じれを有する二層グラフェン (twisted bilayer graphene: TBLG) の電子状態の解明があげられる。層状物質グラファイトは、所謂 Bernal Stacking (AB stacking) を示すが、二層グラフェンの積層構造は様々な形態を示すことが知られている。グラフェンの層間相互作用は層内の共有結合エネルギーに比べて格段に小さいが、その対称性の破壊により、大きな電子物性の改変を引き起こす可能性がある。積層振じれ角  $\theta$  が小さい場合、超周期の存在するコメンシュレート系に限っても、その一超周期内に存在する原子の数は、数万を越え、本研究課題で開発した大規模計算スキーム無しには、アクセス不能な領域である。図 2 は、そうした TBLG のフェルミ準位の電子速度 (Dirac 速度) を  $\theta$  の関数として求めたものである。積層の微小振じれによりモアレ干渉縞が発生し、その干渉縞に電子波が捉えられ、Dirac 電子の局在化が生じることがわかった。

OpenMX 計算の成果としては、ZrB<sub>2</sub> 上のシリセンの電子状態計算とその unfolding により、ARPES 実験との定量的な比較を行ったこと、があげられる。シリセンは Si 原子

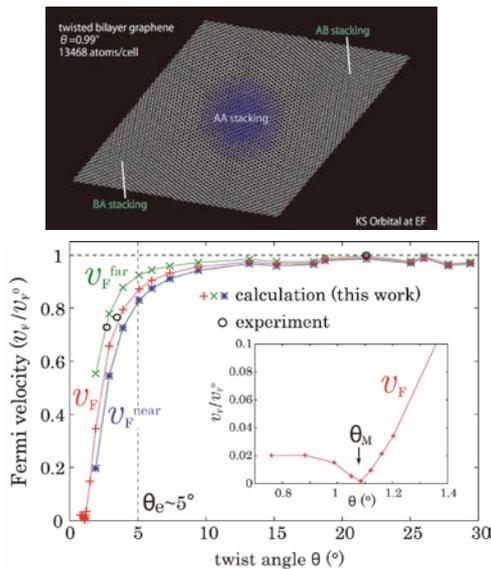


図 2: 積層が互いに傾いた二層グラフェン（上図）のフェルミ準位の電子状態（Dirac 電子）での速度の傾角  $\theta$  に対する依存性。  $v_F^0$  は単層グラフェンの Dirac 電子速度。傾角を小さくしていくと、ある臨界角から急激にフェルミ速度が 0 に近づく。

がグラフェンのようにハニカム構造をとった層状物質であり、ディラック電子の振舞いが期待されるが、Ag 上のシリセンでは、下地との相互作用により、ディラック電子が消失することが、我々の計算で示された。しかし、ZrB2 上では、不思議なことにディラック電子が生き残ることが OpenMX 計算と ARPES 実験により示された。図 3 が計算と実験の比較であり、その一致は良好である。

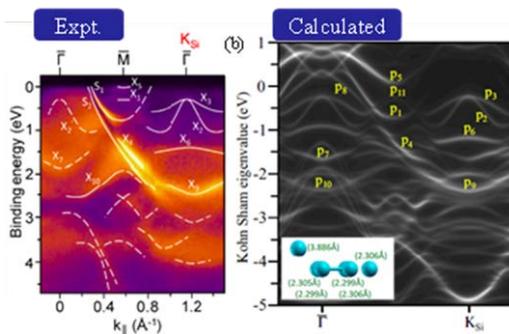


図 3: ZrB2 上のシリセンのバンド構造の実験と計算の比較

SiC(0001) 表面では、エピタキシャル成長中あるいは熱処理中に、ナノファセットが自己組織化することが実験的に知られていた。我々の RSDFT 計算により、このナノファセットは原子レベルでは 1 双原子層の高さのステップがバンチングしたものであること、ステップ間の斥力相互作用と表面エネルギーの兼ね合いにより、ファセット面 [(112-n) 面] が実験条件によらずほぼ一定であること（魔法角）、が明らかとなった。さらに興味深いことに、このバンチングした双原子層ステップに平行な方向に分布した特異な電子状態が出現することが見出された。これは主

にステップ端での炭素原子のダングリングボンドの重ね合わせであり（図 4）、ステップ端に沿った方向に平坦バンドを生み出すことが明らかとなった。さらに表面に水素原子を曝露すると、水素は表面テラスの Si 原子さらにはステップ端の Si 原子を選択的に被覆し、図 1 のステップ端 C 原子から成る特異的な状態がフェルミ準位に位置することが、RSDFT 構造最適化全エネルギー計算からわかった。被覆の程度により、平坦バンドの電子占有率を制御することが可能で、その結果、ナノファセットのステップ端に、強磁性状態あるいは反強磁性状態が出現することが見出された。磁性状態と非磁性状態のエネルギー差が小さいため、磁性発現は低温に限られるが、非磁性元素だけから成る典型的な半導体表面での、自己組織化ナノ構造における磁性発現という意味で興味深い。

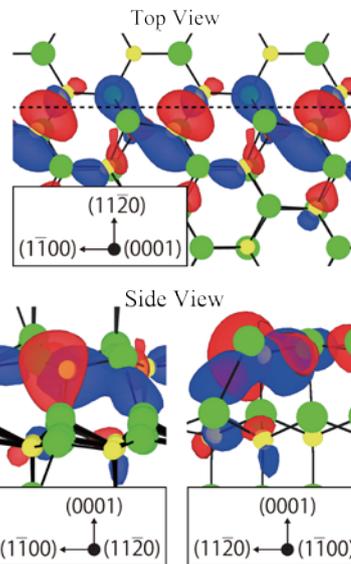


図 4: SiC(0001) 面上に形成されたナノファセットの 1 双原子層ステップエッジに沿って広がった電子状態（上：上面図、下：側面図）。黄色、緑色の丸が炭素原子、Si 原子の位置を示し、左の上面図の点線がステップエッジの位置を示す。電子状態の波動関数の正と負の等値面が赤と青で示されている。波動関数は黄色の炭素原子のダングリング・ボンド（赤色）と Si との背後のボンド（青色）との線形結合となっていることがわかる。

密度行列最適化手法を用いたオーダー N 法第一原理計算プログラム CONQUEST も「京」上で高度化、高速化され、現在では 10 万原子規模のターゲットに対する、第一原理 DFT 計算が可能となっている。また計算時間の、演算ノード数、ターゲット原子数の双方に対するスケールも良好な結果が得られている。さらに、大規模分子動力学計算も可能であり、3 万原子規模のターゲットに対する分子動力学計算に成功した。

図 5 は、半導体表面ナノ構造の構造同定と構造生成機構に対する CONQUEST 計算の結果である。Si、Ge は今日の半導体テクノロジーを支える重要物質であるが、4%の格子不整合

のため、ヘテロエピタキシャル成長中に特異なナノ構造が出現する。その成因と電子的性質の解明は、重要な研究ターゲットである。CONQUEST 計算により、ハット・クラスターと呼ばれる、このナノ構造の原子スケールでの構造と成因が明らかとなった。

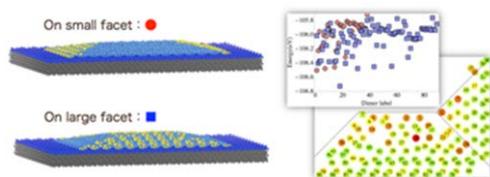


図 5: Si(001)表面上の Ge ハットクラスターでの各種吸着位置 (左図) と対応する吸着エネルギー (右図)。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 101 篇) 全て査読有

1. Z.-X. Guo and A. Oshiyama, "Crossover between silicene and ultra-thin Si atomic layers on Ag(111) surfaces" *New J. Phys.* 17, 045028 (2015).
2. Y. Sakai and A. Oshiyama, "Structural Stability and Energy-Gap Modulation through Atomic Protrusion in Freestanding Bilayer Silicene" *Phys. Rev. B* 91, 201405(R) (2015).
3. E. Tsuchida, "Stabilization of ab initio molecular dynamics simulations at large time steps", *JPS Conference Proceedings* 5, 011019, 2015.
4. K. Sawada, J.-I. Iwata and A. Oshiyama, "Magic Angle and Height Quantization in Nanofacets on SiC(0001) Surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 104, 051605 (2014).
5. Y. Matsushita and A. Oshiyama, "Interstitial Channels that Control Band Gaps and Effective Masses in Tetrahedrally Bonded Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* 112, 136403 (2014).
6. K. Uchida, S. Furuya, J.-I. Iwata and A. Oshiyama, "Atomic corrugation and electron localization due to Moiré patterns in twisted bilayer graphenes" *Phys. Rev. B* 90, 155451 (2014).
7. C.-C. Lee, A. Fleurence, Y. Yamada-Takamura, T. Ozaki, and R. Friedlein, "Band structure of silicene on zirconium diboride (0001) thin-film surface: Convergence of experiment and calculations in the one-Si-atom Brillouin zone", *Phys. Rev. B* 90, 075422 (2014).
8. C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, "Avoiding critical-point phonon instabilities in two-dimensional materials: The origin of the stripe formation in epitaxial silicene", *Phys. Rev. B* 90, 241402(R) (2014).
9. A. Nakata, D. R. Bowler and T. Miyazaki, "Efficient Calculations with Multisite Local Orbitals in a Large-Scale DFT Code CONQUEST", *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 10, 4813-4822 (2014).
10. K. Koizumi, M. Boero, Y. Shigeta, and A. Oshiyama, "Atom-Scale Reaction Pathways and Free-Energy Landscapes in Oxygen Plasma Etching of Graphene" *J. Phys. Chem. Letters* 4, 1592 (2013).
11. Z.-X. Guo, S. Furuya, J.-I. Iwata and A. Oshiyama, "Absence and Presence of Dirac Electrons in Silicene on Substrates" *Phys. Rev. B* 87, 235435 (2013).
12. T. Otsuka and T. Miyazaki, "A quantum chemistry study of Ds-Pa unnatural DNA base pair", *Int. J. Quantum Chem.* Vol. 113, p504-509 (2013).
13. C.-C. Lee, A. Fleurence, R. Friedlein, Y. Yamada-Takamura, and T. Ozaki, "First-principles study on competing phases of silicene: Effect of substrate and strain", *Phys. Rev. B* 88, 165404 (2013).
14. Y. Matsushita, S. Furuya and A. Oshiyama, "Floating Electron States in Covalent Semiconductors" *Phys. Rev. Lett.* 108, 246404 (2012).
15. A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, *et al.*, "Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films", *Phys. Rev. Lett.* 108, 245501 (2012).
16. T. Ohwaki, M. Otani, T. Ikeshoji, and T. Ozaki, "Large-scale first-principles molecular dynamics for electrochemical systems with O(N) methods", *J. Chem. Phys.* 136, 134101 (2012).
17. D. R. Bowler and T. Miyazaki, "O(N) methods in electronic structure calculations", *Report on Progress in Physics*, vol. 75, 036503 (2012).
18. E. Tsuchida, "Ab initio mass tensor molecular dynamics", *J. Chem. Phys.* 134, 044112 (2011).
19. S. Jeong and A. Oshiyama, "Selective Alignment of Carbon Nanotubes on Sapphire Surfaces: Bond Formation between Nanotubes and Substrates" *Phys. Rev. Lett.* 107, 065501 (2011).
20. Y. Matsushita, K. Nakamura and A. Oshiyama, "Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators" *Phys. Rev. B* 84, 075205 (2011).
21. Y. Hasegawa, J.-I. Iwata, M. Tsuji, D. Takahashi, A. Oshiyama *et al.*, "First-principles calculations of electron states of a silicon nanowire with 100,000 atoms on the K computer", *Proceedings of 2011 International Conference for High Performance Computing, Networking, Storage*

- and Analysis (SC2011)
22. M. Toyoda and T. Ozaki, "Exchange functional by a range-separated exchange hole", Phys. Rev. A 83, 032515 (2011).
  23. J.-I. Iwata, D. Takahashi, A. Oshiyama, B. Boku, K. Shiraiishi, S. Okada and K. Yabana, "A massively-parallel electronic-structure calculations based on real-space density functional theory" J. Comp. Phys. 229, 2339 (2010).
- [学会発表] (招待講演計 31 件)
1. T. Ozaki, "Theoretical and experimental exploration of two-dimensional Si structures", The 17th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Yonsei University, Seoul, Korea, Nov. 2-5, 2014.
  2. A. Oshiyama, "Large-Scale Real-Space Density-Functional Calculations: Moiré-Induced Electron Localization in Graphene and Floating States in SiC" 32nd International Conference on the Physics of Semiconductors (Austin, Texas, USA, August 2014).
  3. T. Miyazaki, "Large-scale DFT simulations on nano structured materials using a linear-scaling technique", Collaborative Conference on 3D Research (CC3DMR) 2014, Songdo Convensia (Incheon, South Korea), Jun. 23-27, 2014.
  4. Z.-X. Guo, J.-I. Iwata and A. Oshiyama "Large-Scale Calculations in the Real-Space Scheme: Absence and Presence of Dirac Electrons in Silicene" 22th Int. Materials Research Congress (IMRC) 2013 (Cancun, Mexico, August, 2013)
  5. A. Oshiyama, "Materials Design through Computics: Large-Scale Density-Functional Calculations for Nanomaterials in the Real-Space Scheme" Int. Summer School on HPC Challenges in Computational Sciences (New York City, USA, June 2013).
  6. A. Oshiyama, "Large-Scale Density-Functional Calculations in the Real-Space Scheme: Graphene and Silicene" 7th Conf. Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS7) (Nakhon Ratchasima, Thailand, July 2013).
  7. J.-I. Iwata, "First-principles electronic structure calculations with K computer", Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC2012), 2-7 Sep, 2012, Pavia, Italy
  8. A. Oshiyama, "Real-Space Density-Functional Approach to Electronic Properties of Nanostructures" Conference on Computational Physics, (October 14-18, 2012, Kobe, Japan)
  9. A. Oshiyama, "Materials Design through Computics: nanowires and Nanotubes"

International Focus Workshop on Quantum Simulations and Design (September 27, 2011, Dresden, Germany)

[図書] (計 3 件)

1. B. Mauro and A. Oshiyama, "Car-Parrinello Molecular Dynamics", in Encyclopedia of Nanotechnology (Springer 2015).
2. 宇川彰、押山淳、小柳義夫、杉原正顯、住明正、中村春木、岩波講座「計算科学」全 6 巻・別巻 1 (2012、岩波書店)
3. 押山淳、今田正俊、高田康民、大野かおる、杉野修、天能精一郎、計算と物質 (岩波講座「計算科学」第 3 巻) (2012、岩波書店).

[その他]

本新学術領域研究のホームページ:

<http://computics-material.jp/>

[受賞]

1. 岩田潤一、押山淳他、ACM Gordon Bell Prize (peak performance) 2011
2. S. Arapan, JSST 2013 Outstanding Presentation Award" at the Int Conf on Simulation Technology, JSST 2013

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

押山 淳 (Oshiyama, Atsushi)  
 東京大学・大学院工学系研究科・教授  
 研究者番号: 8 0 1 4 3 3 6 1

##### (2) 研究分担者

宮崎 剛 (MIYAZAKI, Tsuyoshi)  
 物質材料研究機構・理論計算科学ユニット・グループリーダー  
 研究者番号: 5 0 3 5 4 1 4 7

土田 英二 (TSUCHIDA, Eiji)  
 産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・主任研究員  
 研究者番号: 5 0 3 5 7 5 2 1

尾崎 泰助 (OZAKI, Taisuke)  
 東京大学・物性研究所・教授  
 研究者番号: 7 0 3 5 6 7 2 3

##### (3) 連携研究者

岩田 潤一 (IWARA, Junichi)  
 東京大学・大学院工学系研究科・特任講師  
 研究者番号: 7 0 4 0 0 6 9 5

内田和之 (UCHIDA, Kazuyuki)  
 東京大学・大学院工学系研究科・助教  
 研究者番号: 1 0 3 9 3 8 1 0

重田 育照 (SHIGETA, Yasuteru)  
 筑波大学・数理物質系・教授  
 研究者番号: 8 0 3 7 6 4 5 8 3