

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2008

課題番号：17064012

研究課題名（和文） ナノ構造の電子輸送機能デザイン手法の開発・応用

研究課題名（英文） Development & Application of Design Method for Electron-Transport Properties of Nanostructures

研究代表者

広瀬 喜久治 (HIROSE KIKUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・客員教授

研究者番号：10073892

研究成果の概要：

本研究課題では、ナノメートルスケールの微小構造体の構造や機能を原子・電子レベルで予測・解明することができる量子力学に基づいた計算手法とそれに基づいたシミュレーションプログラムを開発した。このようなスケールの構造体はマクロな構造体とは全く異なった性質を示すため、量子力学に基づいた解析が必須である。開発したプログラムを用いて原子や分子が一行に並んだ鎖の電気伝導特性や半導体デバイス用絶縁膜の絶縁特性などを解明する研究を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	10,000,000	0	10,000,000
2006 年度	10,400,000	0	10,400,000
2007 年度	10,400,000	0	10,400,000
2008 年度	10,400,000	0	10,400,000
総計	41,200,000	0	41,200,000

研究分野：計算物理

科研費の分科・細目：数物系科学・物理学・物性Ⅱ

キーワード：第一原理電子状態計算、電気伝導特性、ナノストラクチャー

1. 研究開始当初の背景

21 世紀の IT 産業を支える半導体デバイスや光通信デバイス製造産業では、デバイスの微細化や高機能化にともない、原子・分子サイズの細線を利用したデバイスの開発が必要とされている。このようなナノデバイスにおいては、電子の通路である配線が電子の平均自由行程よりもはるかに小さな構造をしているために、電子の波動性が顕著になり、デバイスの電気伝導特性は量子化される。この特異な電気伝導特性はナノデバイスの新しい動作原理としても注目されている。しかし、設備や費用の問題によって、量子化された電子輸送現象を実験的に捉え、ナノデバイ

スのどの部分が電気伝導を支配しているかを知ることは容易でなく、正確な物理・化学現象解明のためには、実験と連携した理論計算による解析も必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者らが独自に開発した第一原理電気伝導計算手法に基づく計算プログラムを用いてマテリアルデザインを行う。具体的には、上記の背景を鑑み、電極間に構築された原子・分子細線やナノチューブ、フラレン鎖、生体分子などの電子輸送特性を理論的に予測する。

3. 研究の方法

本研究で用いた手法は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算手法に本研究グループで独自に開発した実空間差分法と呼ばれる手法を適用したものである。この実空間差分法は、従来の第一原理計算手法である平面波や原子波動関数といった基底関数で波動関数やポテンシャルを展開する手法とは異なり、任意の空間上に散りばめたグリッドポイント上の波動関数やポテンシャルの値を直接求める方法である。そのため、平面波展開法のようにモデルが周期的である必要はなく、また原子波動関数展開法のように基底関数の非完全性による計算精度の劣化といった問題も無い。したがって、座標軸ごとに異なる境界条件を組み合わせ、電極間を流れる電子の振る舞いを正確に計算することが可能である。さらに、電子輸送特性の解析には本研究グループで独自に開発した Overbridging boundary-matching 法を用いる。

4. 研究成果

(1) はじめに

本研究課題では、実空間計算手法を第一原理電子状態計算・分子動力学シミュレーションのひとつの手法として確立し、従来の平面波展開法では困難であった電界を考慮した誘電率の計算や物質表面に電界を印加したときに表面から原子が蒸発する電界蒸発現象のシミュレーション、有機分子の自己組織化メカニズムの解析を行ってきた。また、電極間に挟まれたナノ構造の原子構造・電子状態や電子輸送特性の計算手法およびこれに基づく計算プログラム、そして Berry Phase を用いた誘電体の誘電特性計算プログラムの開発を行ってきた。そして、独自に開発したプログラムを用いて、 C_{60} 分子鎖の電気伝導特性、アルミニウム原子鎖を引っ張っていったときに生じる特異なワイヤー長-コンダクタンス特性、金螺旋原子鎖の電気伝導特性や流れる電流によりワイヤー内部に生じる磁場の解析、フラレンバルクの誘電率、絶縁酸化膜中を流れるリーク電流の解析、Si(001)表面への分子吸着による走査型トンネル顕微鏡のトンネル電流経路変化の解析、金属原子を内包した C_{60} 分子鎖の電気伝導特性の解析などを行った。さらに、Direct Minimization 法を改良し、従来のグリーン関数を用いる方法よりも高速に電極間に挟まれたナノ構造体の電子状態を求める新しい計算手法を開発した。また、III-V 族ナノチューブの外部電場に対する電子分極特性のカイラリティー依存性の発見と、5d 遷移金属のコンダクタンスが原子鎖長に対して振動する原因の解明を行った。下記に開発した計算方法のアプリケーションの一例を紹介する。

(2) アプリケーション例(C_{60} 分子鎖の輸送特性)

本研究で用いた計算条件は次の通りである。実空間差分法におけるグリッドの幅を 0.5 a.u. 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 法を用いて 0.17 a.u. 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を用いた。電極間に挟まれた分子の波動関数は、Overbridging boundary-matching 法を用いて求め、コンダクタンスはランダウアーの公式を用いて計算した。

図 1 に、計算に用いたモデルを示す。 C_{60} 分子は金の 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。モデルは、電極に挟まれていない孤立状態での C_{60} 分子を構造最適化した後、端の原子と jellium 表面の距離が 0.91 a.u. になるように電極で挟み、再び構造最適化した。

まず C_{60} 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。仮にオームの法則が成り立つとすれば、分子と電極の接触抵抗を無視したとしてもダイマーのコンダクタンスはモノマーの場合の半分程度になるはずである。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 2 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いことが理解できる。しかし、この結果はフラ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レンに金属原子(リチウム)を内包させたところ図 2(c)に示すように結合部分での散

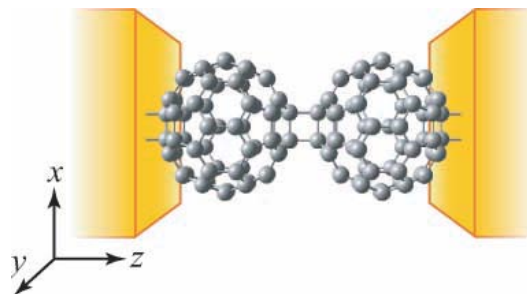


図 1 計算モデル。

乱が抑えられコンダクタンスが $0.88 G_0$ に回復した。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準位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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 22 件)

- ① Tomoya Ono: First-principles study on even-odd conductance oscillation of Pt atomic nanowires, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(15), 6256-6260, (2009). (査読有)
- ② Jun Otsuka, Kikuji Hirose, and Tomoya Ono: First-principles calculation of electronic polarization of III-V nanotubes, *Phys. Rev. B.*, 78(3), 035426 1-4, (2008). (査読有)
- ③ Tomoya Ono and Kikuji Hirose: First-Principles Study of Electron-Conduction Properties of C_{60} Bridges, *Phys. Rev. Lett.*, 98(02), 026804 1-4, (2007). (査読有)
- ④ Tomoya Ono, Katsuhiko Kutsuki, Yoshiyuki Egami, Heiji Watanabe, and Kikuji Hirose: First-principles study on electronic structures and dielectric properties of Si/SiO₂ interface, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(36), 365202 1-7, (2007). (査読有)
- ⑤ Yoshiyuki Egami, Shuichiro Aiba, Tomoya Ono, and Kikuji Hirose: Relationship between Geometric Structure and Conductance Oscillation in Nanowires, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(36), 365201 1-10, (2007). (査読有)
- ⑥ Hidekazu Goto, Tomoya Ono and Kikuji Hirose: A Path-Integration Calculation Method Based on the Real-Space Finite-Difference Scheme, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(36), 365205 1-8, (2007). (査読有)
- ⑦ Shinya Horie, Tomoya Ono, Yuji Kuwahara, Katsuyoshi Endo, and Kikuji Hirose: First-Principles Calculation of Tunneling Current of H₂⁻ or NH₃-Adsorbed Si(001) Surface in Scanning Tunneling Microscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45(3B), 2154-2157, (2006). (査読有)

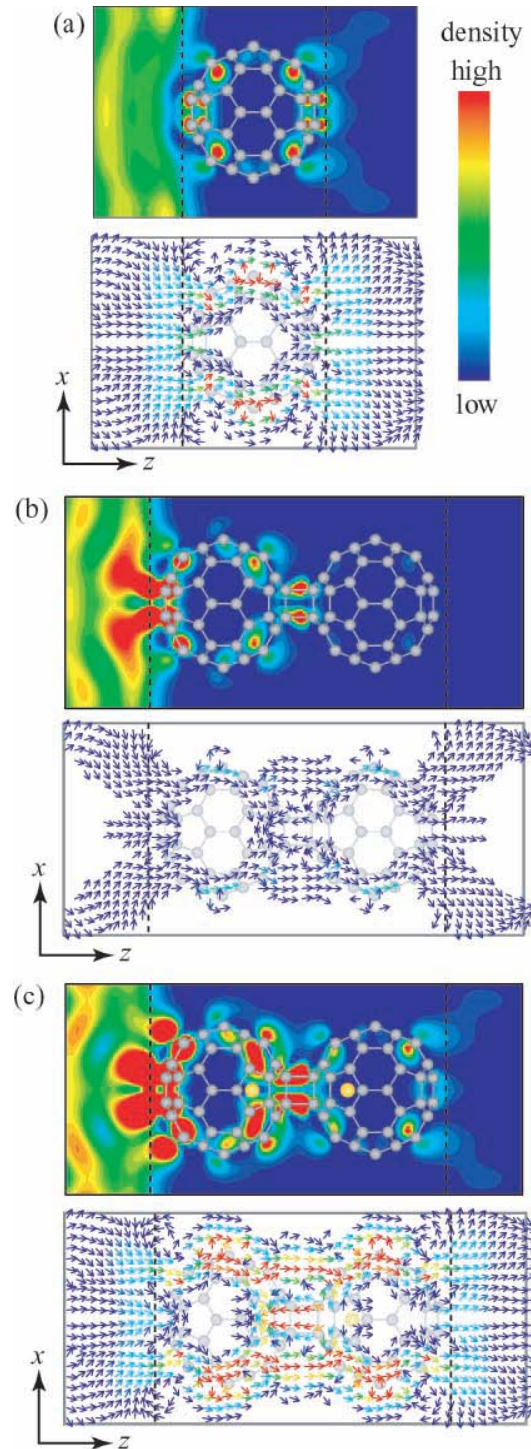


図 2 伝導に関わる電子の電子密度分布(上)と電流分布(下)。フェルミエネルギーでの左の電極から入射した電子の分布を示している。(a) C_{60} モノマー、(b) C_{60} ダイマー、(c) $Li@C_{60}$ ダイマー。

- ⑧ Yoshiyuki Egami, Takashi Sasaki, Tomoya Ono, Hidekazu Goto, and Kikuji Hirose: First-Principles Study on Electron-Conduction Properties of Single-Row Gold Nanowires, Jpn. J. Appl. Phys., 45(3B), 2132-2135, (2006). (査読有)
- ⑨ Tomoya Ono, Shinya Horie, Katsuyoshi Endo, and Kikuji Hirose: First-principles study of the tunnel current between a scanning tunneling microscopy tip and a hydrogen-adsorbed Si(001) surface, Phys. Rev. B, 73(24), 245314 1-5, (2006). (査読有)
- ⑩ Takashi Sasaki, Tomoya Ono, and Kikuji Hirose: Order-N first-principles calculation method for self-consistent ground-state electronic structures of semi-infinite systems, Phys. Rev. E, 74(5), 056704 1-7, (2006). (査読有)

[学会発表] (計 30 件)

- ① Shoichiro Saito, Kikuji Hirose, and Tomoya Ono: Electronic and structural properties of germanium dioxide, XIV INTERNATIONAL WORKSHOP ON COMPUTATIONAL PHYSICS AND MATERIALS SCIENCE: TOTAL ENERGY AND FORCE METHODS (January 8-10, 2009, Trieste, Italy), P0146.
- ② Yoshiyuki Egami, Tomoya Ono and Kikuji Hirose: First-principles electron-transport property calculation for nanostructures suspended between semiinfinite electrodes, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008, (May 31 - June 3, 2008, Tokyo, Japan), PB-51.
- ③ Tomoya Ono: First-principles study on electron transport properties of molecules, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (September 29 - October 1, 2008, Osaka, Japan), 06-3.
- ④ Hideki Kitajima, Kikuji Hirose, and Tomoya Ono: First-principles electron-transport calculation for fullerene polymers, 4th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, (September 29 - October 1, 2008, Osaka, Japan), P1-32.
- ⑤ Tomoya Ono: Oscillatory Behavior of Conductance of 5d Metal Nanowires, The 11th Asian Workshop On

First-Principles Electronic Structure Calculations, (November 3 - 5, 2008, Kaohsiung, Taiwan), P-15, (2008).

- ⑥ Tomoya Ono and Kikuji Hirose: First-principles calculation for electron conduction properties using real-space finite-different method, Quantum transport and non-adiabatic electron evolution from first principles approaches (December 4-8, 2006, Lyon, France).
- ⑦ Hiroyuki Nakayama, Tomoya Ono, Hidekazu Goto, and Kikuji Hirose: Electronic Structures of Peanut-shaped Fullerene Tubes: Extended Abstracts of International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology (October 19-20, 2006, Osaka, Japan), 39-40.
- ⑧ Kikuji Hirose and Tomoya Ono: Theoretical Calculations of Electron-Conduction Properties for Nanoscale Structures, Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium (January 30-February 1, 2006, Osaka, Japan), 21-21.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 時間依存シュレディンガー方程式の数値シミュレーション装置

発明者: 広瀬喜久治、後藤英和

権利者: 国立大学法人大阪大学

種類: 特許権

番号: 特願 2006-247367

出願年月日: 2006 年 9 月 12 日

国内外の別: 国内

名称: Numerical Simulation Apparatus for Time Dependent Schrodinger Equation

発明者: Kikuji HIROSE and Hidekazu GOTO

権利者: Osaka University

種類: 特許権

番号: PCT/JP2007/067473

出願年月日: March 12, 2009

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

広瀬 喜久治 (HIROSE KIKUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・客員教授

研究者番号: 10073892

(2) 研究分担者

後藤 英和 (GOTO HIDEKAZU)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80170463

小野 倫也 (ONO TOMOYA)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80335372

稲垣 耕司 (INAGAKI KOJI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50273579

(2005年度～2006年度)

江上 喜幸 (EGAMI YOSHIYUKI)

長崎大学・工学部・助教

研究者番号：20397631

(2007年度～2008年度)