

平成 21 年 5 月 21 日現在

研究種目：特定領域研究  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17064009  
 研究課題名（和文） 超並列大規模量子ダイナミクスシミュレータの開発・応用  
 研究課題名（英文） Development and Application of Large-scale Parallel Quantum Molecular Dynamics Simulators  
 研究代表者  
 森川 良忠 (MORIKAWA YOSITADA)  
 大阪大学・産業科学研究所・准教授  
 研究者番号：80358184

## 研究成果の概要：

第一原理分子動力学法プログラム STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology) および Osaka-2K を開発・拡張し、それらを用いて、半導体テクノロジーやエネルギー、環境問題等で重要となる表面・界面や触媒、半導体不純物、ナノクラスター等の構造や物性を調べ、その物理的背景を明らかにするとともに、新たな物質を設計する指針を与えるための研究を行った。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	9,400,000	0	9,400,000
2006 年度	14,500,000	0	14,500,000
2007 年度	12,700,000	0	12,700,000
2008 年度	12,700,000	0	12,700,000
年度			
総計	49,300,000	0	49,300,000

## 研究分野：量子シミュレーション

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：密度汎関数理論、シミュレーション、分子動力学法、表面、界面、半導体

## 1. 研究開始当初の背景

第一原理計算法は、物質の電子状態を精度よく求めるのみならず、電子物性や物質の安定構造や運動状態、化学反応過程など、様々な性質を解析することにより、物性を支配する要因を明らかにすることを可能とする。そのために、基礎物質科学分野においては、必要不可欠な手法となってきた。第一原理計算法は未知の物質に対しても精度の良い物性予測が可能であり、望ましい性質を持つ物質を計算機シミュレーションにより設計する「計算機マテリアルデザイン法」の主要な手法として、様々な応用分野に適用されようとしている。

## 2. 研究の目的

本研究プロジェクトにおいては、まず、第一に、第一原理分子動力学法プログラムをさらに発展させる。そして、第二に、将来の産業や、環境、エネルギー等、現実社会の問題に対して有用な物質の量子力学的シミュレーションを可能にし、その物理的背景を明らかにすることを目指す。そして、さらに、新たな物質を設計する指針を与え、量子シミュレーションによる研究を現実の問題に役に立てて行くことを目指している。

### 3. 研究の方法

第一原理分子動力学法プログラムの並列計算の効率を高めることにより、大規模な計算を可能にする。遷移金属元素を含む系は計算が重く、困難であるが、1000原子程度は取り扱えるようにプログラムを高度化する。そのプログラムを用いて、半導体テクノロジーやエネルギー、環境問題等で重要となる表面・界面や触媒、半導体不純物、ナノクラスター等に適用する。

### 4. 研究成果

#### (1)有機分子吸着と界面における電子準位接続

典型的な共役有機分子/金属界面での電子準位接続について調べることを目的として、有機FETで高性能が期待されるペンタセン分子のAu(001)表面上での吸着構造と電子状態について研究を行った。吸着エネルギーは使用する汎関数の種類によって大きく異なり、また、吸着構造も大きく異なる。これは、ペンタセンのAu(001)表面上の吸着においては、化学的な相互作用は小さく、分散力が主な吸着エネルギーを与える物理吸着状態であるためである。分散力は長距離の電子相関が重要となるが、LDAやGGAでは長距離の電子相関が正しく取り扱われていないため、LDAでは結合を過大評価し、GGAは過小評価することが知られている。分子のHOMOやLUMOと基板金属のフェルミレベルとの相対的な位置(電子準位接続)も分子-基板距離に依存して大きく変化することがわかる。このように、有機/金属界面の構造や電子状態を正しく記述するには分散力を正しく記述することがしばしば重要となる。そこで、長距離電子相関を近似的に取り入れたエネルギー汎関[M. Dion, H. Rydberg, E. Schroder, D.C. Langreth, and B.I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. 92, 246401 (2004)]を第一原理分子動力学法プログラムSTATEに組み込み、計算を行った。ペンタセン分子吸着系は系としてやや大きいいため、より簡単なn-ブタンが

Au(111)表面上に吸着した系について調べた。ファンデルワールス補正を取り入れることにより、大幅に吸着エネルギーが改善されることが示せた。[K.Lee, J.J.Yu and Y.Morikawa, Phys. Rev. B75, 045402(2007).]

#### (2)Alq3/Al 界面における電子準位接続

有機EL素子の材料として最も有名なtris-(8-hydroxy quinolinato) aluminum (Alq3)分子と金属電極との界面の構造と電子状態について研究を行った。金属電極から電子輸送層への電子注入効率がある有機ELデバイスの効率を大きく左右することから、Alq3分子と金属との界面に関する研究は多くなされてきた。実験的には界面で分子のギャップ内に新たな状態が観測され、また、-1.4eVもの界面電気二重層が観測され、基板-分子間に強い化学的相互作用があると考えられている。図1にAlq3がAl表面に吸着した構造のシミュレーション結果を示す。この図が示しているように、Alq3分子の酸素原子と基板のAlとが結合を作っていることが重要であることがわかる。この点は、様々な分子の配置を計算して調べたところ、基板との結合エネルギーは酸素原子が基板Al原子と作る結合の数に依存することからも確かめられる。また、多くの酸素原子が基板と結合を作って安定になる構造は、ちょうど分子の持つ双極子が真空側を向き、表面の仕事関数を1.0eV~1.6eV下げる。これは実験値の-1.4eVと良く一致しており、界面の電気

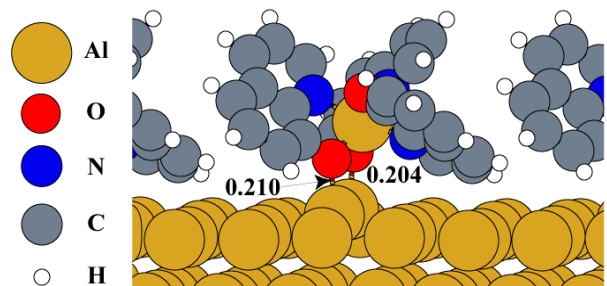
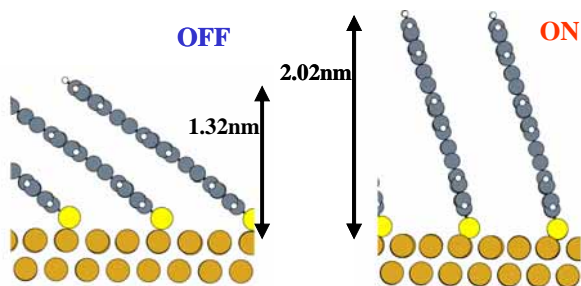


図1. Alq3分子がAl金属表面上に吸着した構造。

双極子は主として分子の持つ永久双極子によるものであることが明らかとなった。さらに、界面での分子の HOMO レベル, LUMO レベルと基板のフェルミレベルとの位置関係は、分子の持つ双極子の方向によって大きく変わることもわかった。このため、実験的に観測された界面ギャップ状態は、いくつかの異なる分子の配向によって双極子の方向が異なり、HOMO レベルが異なる準位となって見えることに由来すると考えられる。 [S.Yanagisawa and Y.Morikawa, Chem. Phys. Lett. 420, 523(2006). ]

### (3)分子スイッチの微視的機構

分子スケールエレクトロニクスにおいて、最近注目されている、oligo-(phenylene ethynylene)分子(OPE)のスイッチング現象の要因を調べる研究を進めこの分子は二つの吸着状態があることが分かった。図2左に、吸着状態を示す。左の方が約 17kJ/mol 安定である。この二つの状態は、吸着表面に電場を印加することによって安定性が入れ替わることが分かった。この様子を図2右に示す。このことより、電場の効果がスイッチング現象に大きな役割を果たしていることがはっきりした。今後は、実験的に重要と考えられている周囲の自己組織化膜との水素結合による影響についてさらに研究を進めている。本研究によって、有機分子と金属界面での構造と電子状態、特に有機デバイスで重要となる金属の電子準位と有機分子の電子準位の界面での接続を支配する要因についてかな



り明らかになってきた。これは、今後有機分子デバイスを設計する上で重要な指針を与えることにつながると期待できる。また、分子スケールエレクトロニクスでは、有機分子と金属電極との接合状態を理論的に詳細に調べ、さらに実験と対応させることにより、非常に明確にすることが可能になってきた。また、界面での電場の効果によって分子の吸着構造が大きく変わることが理論的に明確に示された。以上の結果は今後有機デバイスの発展に重要な寄与をすると期待できる。

### (4)水と電極金属との界面での化学反応過程

最近、高効率なエネルギー変換機器として燃料電池が注目されているが、それに伴い、水と金属との界面での反応シミュレーションの重要性も増している。しかしながら、その複雑さのために、金属表面との界面の構造のシミュレーションはあまり行われていない。特に、溶媒である水の影響は大きく、また、電極界面での電場の影響も取り入れる必要があり、両者の効果を適切に取り入れたシミュレーションはまだ行われていない。Pt(111)表面と水との界面での水素発生反応過程について、溶媒効果と電場効果を両方取り込んだ反応シミュレーションに成功した。図3にこの界面での様子を示す。界面では水側が正、Pt側が負の強電場がかかっており、界面での水は水素を金属側に向けて分極し

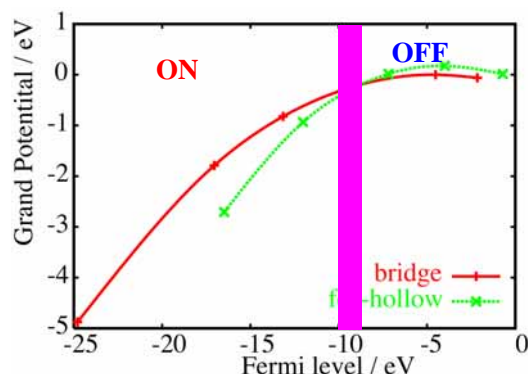


図2 左：Au(111)表面に吸着したPBB分子の吸着構造による安定性の電場依存性。右：赤を示したバイアスで、bridge構造とfcc-hollow構造の安定性が入れ替わる。

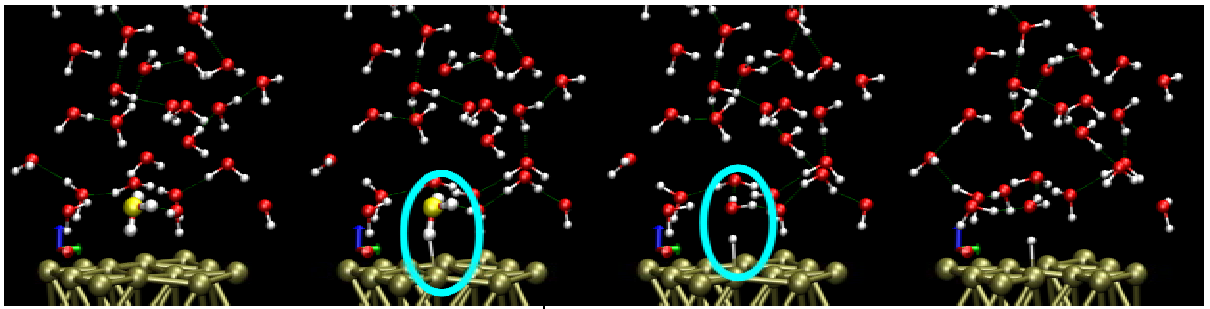


図 3. Pt(111)表面と水との界面のシミュレーション．白が水素、赤が酸素、金色が Pt 原子を示す．水中のヒドロニウムイオンの酸素は黄色で示してある．

ている．水中にヒドロニウムイオンがひとつあり、Pt 表面近傍で水中のヒドロニウムイオンから Pt 表面上の吸着水素に反応が進む様子が示されている．

#### (5)シリコン中での不純物の拡散制御

半導体中での遷移金属不純物はデバイス性能を劣化させるので、それらをデバイスの活性領域に拡散させないことが求められている．プロセスの現場ではドーピング原子によるゲッタリングと呼ばれる方法でそれら不純物の除去が行われているが、どのようなドーピング原子の組み合わせが良いか、経験的にしか分かっていない．本研究では、Cuを取り上げそのシリコン中の拡散を第一原理分子動力学シミュレーションすることで拡散の経路を明らかにした．そして同時にそのCuの汚染を防ぐためのゲッタリングのマテリアルデザインを行った．

Cuは比較的重い原子であるにも拘らずシリコン中で非常に高速に拡散する．このことを第一原理分子動力学法 (FP-MD) によりシミュレーションした．実験で求まっている高温での拡散定数と良い一致を得た．Cuのように比較的重い原子でFP-MDを成功させたのはこれが初めてである．図4には拡散の様子が示されている．これによりシリコン中でCuは格子間TサイトからHサイトを介して拡散してゆく

様子が解明された．Cuとホストのシリコンとの結合が非常に弱いことが明らかとなった．

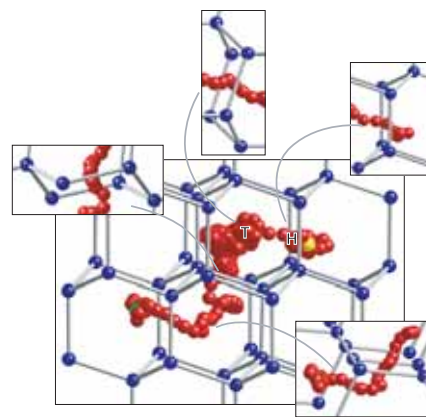


図4. シリコン中でのCu不純物の拡散

この高速で拡散するCuを除去するために、いろいろなゲッタリング中心が試みられているが、どれが有効か経験的にしか分かっていない．Cuとさまざまなゲッタリング中心との解離エネルギー ( $E_{\text{diss}}$ ) によりゲッタリング効率を評価した．それによると、BやAlでは  $E_{\text{diss}}$  は0.75、0.74 eVと比較的大きく、一方CやPではそれらは0.21、0.53 eVと小さく、この方法により実際のゲッタリング効率が正しく評価できることが示された．

#### (6) 有限温度・圧力下での物質の安定性

物質の合成は当然、有限温度あるいは有限圧力下で行われる．様々な相の安定性は多くの第一原理計算では絶対0度での全エネルギー

ー比較で求められるが、実際には温度の効果は重要である。温度の効果は主にはフォノンで決まるが、それを入れた自由エネルギーの計算が必要である。動的な性質の計算は一般的に言ってエネルギー計算に比べて精度が落ちる。特に大規模系ではこのことが深刻である。このような例として結晶ホウ素の安定性の問題が挙げられる。結晶ホウ素はいくつもの結晶多形を持ち、それが単位胞当たり100個くらいの原子数を持つ。したがってこれらの結晶多形間での自由エネルギーの比較は大規模系の計算にとって良いベンチマークである。

この系での代表的な相、 $\alpha$  と  $\beta$  相を比較して、低温では  $\alpha$  相が安定であることを示した。しかしながら高温ではフォノンの寄与が効いてきて  $\beta$  相が安定となることを解明した。さらに圧力下での自由エネルギーも計算し、全体を併せて  $p$ - $T$  相図を作ることに成功した(図5参照)。この系では実験的に相図が得られておらず、非常に有益な予測となる。さらに求めた動的な性質より、溶解曲線などが求まり、高圧での物質合成の予測を与えた。

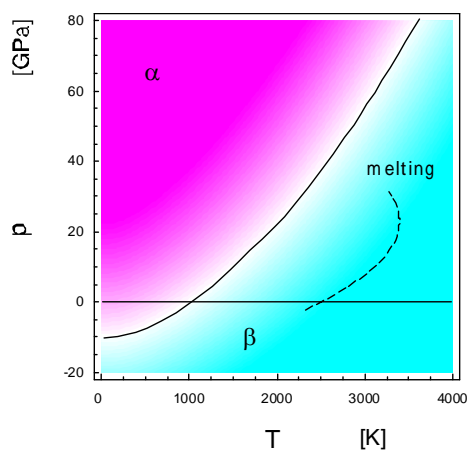


図5. ホウ素の  $p$ - $T$  相図

## (7) シリコン中でのCu複合物の作るフォトルミネッセンスとその解釈

シリコンデバイスの性能を悪化させるCu不純物は、そのほとんどは格子間位置にいと理解されている。しかし極く少数は複合体として入り電氣的、光学的に活性となる。その構造はこの二十年来ペアのCu<sub>2</sub>と考えられてきた。ところが最近、同位体を用いた高分解能フォトルミネッセンス分光により、この複合体は4つ以上のCuによって構成されることが言われた。そこで第一原理計算により、Cu<sub>4</sub>のつくる複合体の構造を調べ、それが確かにCu<sub>2</sub>と比べて安定であることを明らかにした。同時に、これらの同位体の作る複雑なフォトルミネッセンススペクトルについてもフォノンの立場からもっともらしい解釈を与えた。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 65 件)

1. K. Shirai, H. Yamaguchi, A. Yanase, and H. Katayama-Yoshida, "A new structure of Cu complex in Si", *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 064249 (7pp) (2009) 査読有り。
2. I. Hamada and Y. Morikawa, "Density-functional analysis of hydrogen on Pt(111): electric field, solvent and coverage effects", *J. Phys. Chem. C*, **112**, 17486-17486 (2008) 査読有り。
3. S. Yanagisawa, K.H. Lee, and Y. Morikawa, "First-principles theoretical study of Al q<sub>3</sub>/Al interfaces: Origin of the interfacial dipole", *J. Chem. Phys.* **128**, 244704-1-13 (2008) 査読有り。
4. M. Otani, I. Hamada, O. Sugino, Y. Morikawa, Y. Okamoto, and T. Ikeshoji, "Electrode Dynamics from First Principles", *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024802 (2008) 査読有り。
5. H. Dekura, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida, "Valence control and metallization of boron by electronic doping", *Physica B*, **401-402**, 702-705 (2007) 査読有り。
6. K. Shirai, H. Yamaguchi, and H. Katayama-Yoshida, "Control of Impurity Diffusion in Silicon by IR Laser Excitation", *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 365207-365213 (2007) 査読有り。

07)査読有り。

7. K.H. Lee, J.J. Yu, and Y. Morikawa, “Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals”, *Phys. Rev. B*, **75**, 045402-1-5 (2007) 査読有り。
8. N. Mitsuda, K. Shirai, Y. Morikawa, H. Katayama-Yoshida, “Ab initio material design of CN for control of DB in a-Si”, *Physica B*, **376-377**, 240-244 (2006) 査読有り。
9. A. Masago, K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, “Crystal stabilities of  $\alpha$ - and  $\beta$ -borons”, *Physical Review B* **73**, 104102 (2006) 査読有り。
10. S. Yanagisawa and Y. Morikawa, “Important role of molecular permanent dipoles of Alq<sub>3</sub>/Al interface studied from first-principles”, *Chem. Phys. Lett.* **420**, 523-528 (2006) 査読有り。

〔学会発表〕(計 69 件)

1. 森川良忠, “界面におけるナノスケールプロセスの第一原理シミュレーション”, 計算科学研究センター・ワークショップ2009「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」2009年1月21日, 自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター
2. Y. Morikawa, I. Hamada, T. Ikeshoji, Y. Okamoto, M. Otani, and O. Sugino, “First-principles molecular dynamics simulation of H adsorption at the water/Pt(111)”, Interface”, 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2008年9月9日, Seville, Spain.
3. 白井光雲, 松川和人, 山口宏信, “シリコン中のCu不純物の挙動”, 第69回応用物理学会学術講演会, 2008年9月5日, 中部大学 (愛媛)
4. K. Shirai, H. Yamaguchi, K. Matsukawa, A. Yanase, and S. Emura, “Cu complex in silicon and its photoluminescence”, International Conference on the Physics of Semiconductors 2008 (ICPS2008), 2008年7月31日 Riocentro, Brazil.
5. K. Shirai, H. Dekura, and A. Yanase, “Utilization of high pressure for synthesizing superconducting semiconductors:-analysis of Ekimov’s method”, 13th High Pressure Semiconductor Physics (HPSP13), 2008年7月25日 Hotel Luzeiros, Brazil
6. Y. Morikawa, H. Jippou, A. Nagoya, I. Hamada, “Electric Field Effect on the Atomic Geometries and Electronic Structures of

Adsorbed Molecules on Metal Surfaces”, The 4th edition of the international workshop on "Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces" (ESPMI IV), 2008年6月10-12日, Princeton University, USA.

7. S. Yanagisawa, K. Lee, and Y. Morikawa, “First-principles theoretical study of Alq<sub>3</sub> on Al and Mg surfaces”, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008 (QSD2008), 2008年6月2日, 日本科学未来館 (東京)。
8. I. Hamada, Y. Morikawa, “Density functional theoretical study of hydrogen on Pt(111) in an electrochemical environment”, International Conference on Quantum Simulators and Design 2008 (QSD2008) 2008年6月3日 日本科学未来館 (東京)。
9. K. Shirai, H. Yamaguchi, and H. Katayama-Yoshida, “Control of Impurity Diffusion in Silicon by IR Laser Excitation”, Proc. International Conference on Quantum Simulators and Design, 2006年12月4日, 広島。
10. K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida, “Atom relaxation of H in silicon”, Proc. 28th Int. Conf. Physics of Semiconductors, Vienna, 2006年7月24日, Vienna, Austria.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

森川 良忠 (MORIKAWA YOSHITADA)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究番号：80358184

### (2) 研究分担者

白井 光雲 (SHIRAI KOUUN)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究番号：60178647  
濱田 幾太郎 (HAMADA IKUTARO)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教  
研究番号：80419465  
柳澤 将 (YANAGISAWA SUSUMU)  
大阪大学・産業科学研究所・特任研究員  
研究番号：10403007

### (3) 連携研究者

該当なし