

# ナノ電気特性シミュレーション

渡邊 聡, 鈴木良治<sup>1</sup>, 宋 応文<sup>2</sup>

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

(現: <sup>1</sup>日本 SGI, <sup>2</sup>産業技術総合研究所)

戸塚英臣

日本大学理工学部情報教育研究センター

## 1. はじめに

ナノテクノロジーおよびナノサイエンスは現在様々な角度から盛んに研究されている。半導体デバイスの微細化のために絶え間なく進歩してきたトップダウン型の微細加工技術に加え、走査プローブ顕微鏡を用いた原子・分子操作技術や自己集合・連鎖重合反応によるパターン形成など、様々なボトムアップ型の技術も開発されており、これらを用いた新規なナノマテリアル・ナノスケール構造の作製が既に多数報告されている。そのさらなる発展のためには、どのような方法でどんな構造を作るにせよ、またどのような用途に応用するにせよ、作製された（あるいは作製したい）ナノスケール構造の局所的な物性・機能を知ることが重要である。このための計測（以後「ナノ物性計測」と呼ぶ）の必要性は既に広く認識されており、様々な計測手法の開発が進んでいる。中でも電気特性の測定ないしは電気的な刺激を印加した測定は、電子デバイス微細化の流れもあってとりわけ盛んである。しかし、対象とプローブとの相互作用や計測時に印加される局所的な強い外場（例えば電場）が従来の物性計測に比べ格段に強いこと等のため、その結果の解釈は難しいことが多い。

このような状況に加え、計算機および計算方法論の進歩もあって、ナノスケール構造の電気特性の問題ではシミュレーションが大きな役割を果たすものと期待されている。具体的には、まずシミュレーションによるナノ電気特性の予測が重要な課題であり、その延長上には興味深い特性を示すナノスケール構造のシミュレーションによるデザインがある。また、前記のような計測の難しさを考えると、計測結果の解析を支援するシミュレーションもきわめて有用であろう。走査トンネル顕微鏡による表面構造解析や透過電子顕微鏡による界面構造解析では観測像とシミュレーション像を照らし合わせた構造推定が一般的になってきていることを考えると、原子構造解析よりデータの解釈が難しいナノ物性計測では、シミュレーションの果たす役割は一層大きくなると考えられる。

しかし、電気的刺激を印加するナノ物性計測に限ってみても、既存の理論研究はそのごく一部、具体的には2電極間のナノ構造の電流 - 電圧特性の問題に集中している。これ以外のトピックス、例えばデバイスの動作において重要な静電容量などについては、ナノスケールでの検討はきわめて少なかった。

このような状況を踏まえ、我々のグループでは物性予測と計測量シミュレーションの両面からナノ電気特性シミュレーションのための方法論・計算プログラム開発を進めている。そして、開発し

たプログラムを用いたシミュレーションに際しては東大情報基盤センターおよび東大物性研究所のスーパーコンピュータ（SR8000 および SR11000）を活用している。本稿では、その中からいくつかのトピックを紹介したい。

## 2. ナノ電気特性シミュレーションの方法論

最近では物質の原子配列や電子状態を信頼性高く予測する方法論として分子軌道法や密度汎関数法が確立しており、容易に入手できるソフトウェアも GAUSSIAN をはじめとして多数ある。しかし、ナノ電気特性シミュレーションにおいては、このような既存の標準的な方法論では十分には対応できない問題がある。特に、既存の方法論では閉じた系（孤立系または周期系）の平衡状態における固有状態のみを考慮すればよいのに対し、ナノ電気特性の検討では対象系と電極との間の電子の行き来が本質的に重要であるため、電極まで含めた開放系の非平衡状態を考慮することが不可欠である。

この問題を解決するための方法論の開発は、ナノスケールデバイスのシミュレーションでも重要であるため、最近大変盛んになっている。その方法論は、大きく2つのアプローチに分けられる。1つは電極-ナノ構造接合系の波動関数を、領域毎に求めた波動関数をうまく接続して求める方法である。我々のグループで開発した境界マッチング密度汎関数法 [1] を含め、いくつか異なるアルゴリズムが既に提案されている。もう1つは、グリーン関数法を用い、ナノ構造に接続された電極の影響を自己エネルギーの形で取り込む方法である。このアプローチ、特に非平衡グリーン関数法を用いたものは、フォノンとの非弾性散乱をはじめ電極以外の様々な影響をも自己エネルギーに繰り込むことが可能であるため、近年急速に進んできている。我々はこちらのタイプの計算プログラムも開発中であるが、本稿では前者のタイプの方法論を用いた結果を紹介する。

既に述べたように開放系の非平衡状態を扱う必要があり、そのための計算方法が発展途上のものであることから、本稿で紹介するような計算はモデルのサイズ（含まれる原子数など）が同程度でも標準的な電子状態計算より格段に計算量が多くなる。例えば、電子分布と電子が感じるポテンシャルとがつじつまが合うように解を求める計算（すなわち自己無撞着計算。本稿では第4章および第5章で紹介する計算がこのタイプである）では、つじつまがあった解に到達するまでに繰り返し計算が必要なるが、この繰り返し回数が一般に孤立系・周期系の平衡状態計算の場合よりずっと多くなってしまふ。そこで研究にはスーパーコンピュータや大規模な PC クラスターの活用が必須となる。

## 3. 表面ナノ構造の電気特性計測のシミュレーション

表面ナノ構造の電気特性計測の実験技術は、表面上に微細加工技術で電極を形成した後に計測したい対象を置いたり作製したりする方法や、複数の微小探針を計測対象にあてる方法が進みつつある。特に後者については、接触抵抗の影響を除去するために4本のプローブ探針を用いた計測が試

みられており、既に Si 表面や Ag 吸着 Si 表面等について興味深い結果が得られている [2].

一方シミュレーションについては、4 探針計測に対応したものは筆者の知る限りまだ行なわれておらず、今後の重要なターゲットといえる。2 探針計測のシミュレーションについては少数だが研究例があり、特に小林が行なった強結合法計算 [3] は、探針からの入射電子の表面平行方向への伝播もあらわに考慮されている点で注目に値する。第 4, 5 章で紹介するシミュレーションに用いた我々の計算法も含め、ナノ構造電気特性計算の多くにおいては表面平行方向に周期境界条件を課すため、この方向への伝播の記述が不十分な可能性があるからである。

以上のような現状に鑑みて、我々はまず小林の方法に倣って 2 探針計測に対する計算を行なった [4]. 計算では、図 1 (a)に示すように、探針は簡単のため半無限 1 次元鎖で表し、表面領域は単純立方格子で 31 原子×31 原子の層を 8 層重ねたモデルで表した。そして表面平行方向の四方とバルク内部方向に計 5 本の半無限の棒をこの表面領域に接続している。なお、この計算ではバイアス電圧は考慮しておらず、入射電子エネルギーの変化による振舞いの変化を見ている。一方の探針から他方への透過率の計算結果は、図 1 (b)のようであり、これは小林が既に報告しているものとはほぼ一致している。-1.10eV と 2.91eV に透過率のピークが見られる他、エネルギーによって透過率が振動する様子が見えるが、この振動はモデルの有限サイズに起因する干渉効果による。

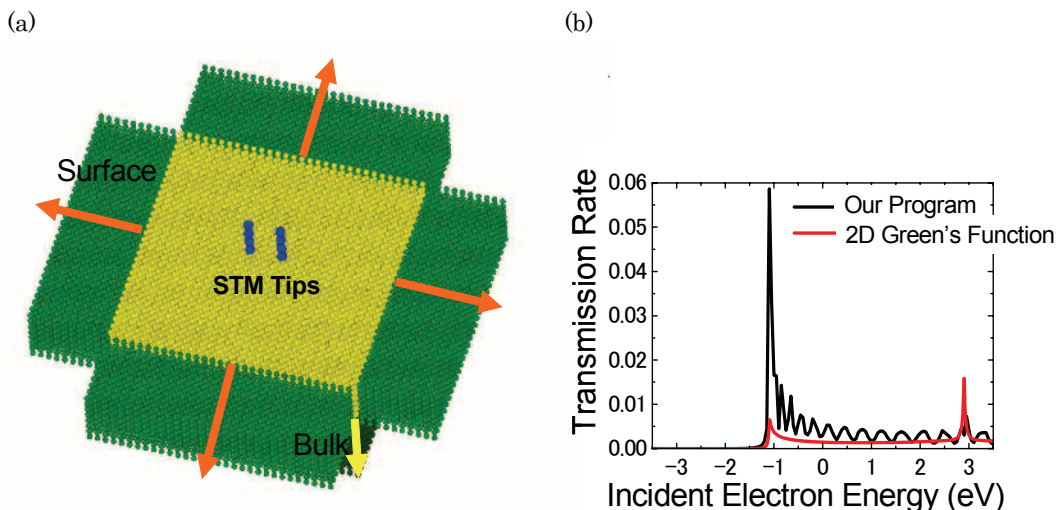


図 1 (a)表面伝導の 2 探針計測のシミュレーションに用いたモデル。緑色の 5 領域（表面方向×4 個とバルク内部方向）および 2 本の探針は半無限の長さを持つ。(b)一方の探針から他方の探針への電子透過確率の入射電子エネルギー依存性。赤線は 2 次元表面のみを考えた（そのかわり表面全体への広がり考えた）グリーン関数法計算の結果。

図 2 は、2 つの透過率ピークにおける表面電子分布の様子を示したものである。入射電子エネルギーが -1.10eV の場合には、第 1 探針を中心に等方的に電子が広がっているのに対し、2.91 eV の場合には斜め十字の方向に強く分布しているという顕著な異方性が見られ、また第 2 電極の影響が

ほとんどないように見える。電流分布にも、これに対応した顕著な異方性が見られる。この異方性は Niu らの 2 次元グリーン関数計算 [5] でも指摘されたものだが、探針の相対位置によりコンダクタンスが大きく変化することを示唆しており、大変興味深い。なお表面垂直方向の電流分布にも、2.91 eV の場合にはほとんど表面第 1 層にしか流れていないのに対し-1.10eV の場合には少し深くまで電流が侵入しているという違いが見られた。

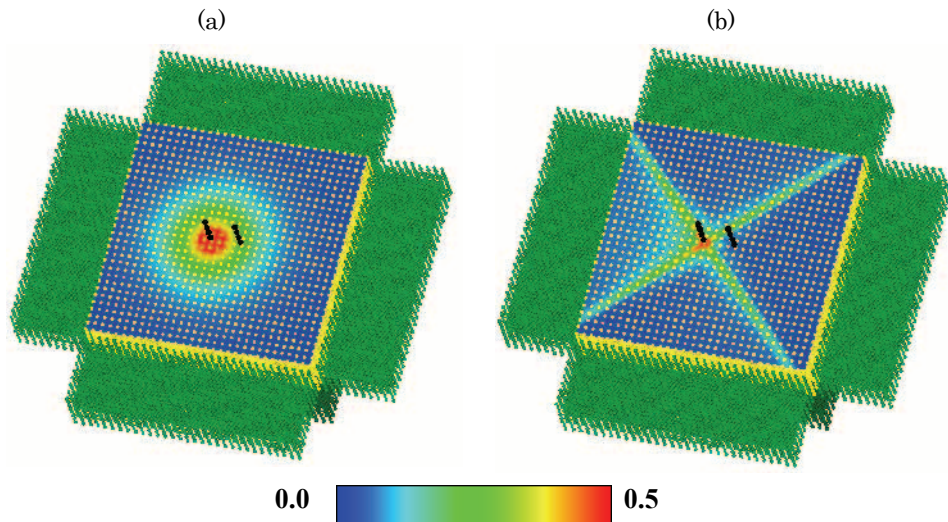


図2 入射電子エネルギーが(a)-1.10eV および(b)2.91eV の場合の表面第 1 層内の電子密度分布。

上に紹介した結果は自己無撞着でない計算法を用いており、バイアス電圧による電子状態変化の効果も考慮されていない。より詳細な解析には、バイアス電圧まで含めた自己無撞着計算が望まれる。我々のグループでは、そのようなプログラムの開発も現在進めているところである。

#### 4. 局所ポテンシャル障壁計測のシミュレーション

局所ポテンシャル障壁計測は、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて試料-探針間距離を微小変位させながらトンネル電流を計測して局所ポテンシャル障壁高さを推定する方法であり、局所仕事関数計測と呼ばれることもある。この計測では、簡単な 1 次元ポテンシャル問題を WKB 近似で解いた場合にトンネル電流  $I$  とポテンシャル障壁高さ  $\Phi$  との間に

$$\Phi \propto \left( \frac{d \ln I}{ds} \right)^2 \quad (1)$$

の関係があることを利用している。ここで  $s$  は試料-探針間距離である。

局所ポテンシャル障壁計測は、その計測結果から表面電荷分布や分極状態などのナノ電気特性を推測することができる [6,7] ため注目されている計測手法であるが、障壁高さの推定に用いる (1)

式が簡単な1次元モデルに基づいているため、局所的に大きくポテンシャル障壁が変動する試料について測定した場合に得られた障壁高さが持つ物理的意味は明確でない。特に、実験では走査トンネル顕微鏡 (STM) 像で凸に見える場所が局所ポテンシャル障壁像でも凸に見える例が多い点は、少し考えると不思議である。電子がトンネルしやすい場所で障壁が高くなっていることを意味するからである。

そこで我々は、Al(100)表面と Al 探針をモデルに局所ポテンシャル障壁計測に対するシミュレーションを進めている [8,9]。計測量の物理的意味の解明に重点を置き、探針については、原子種は現実的ではないが計算が容易なものを、またモデルもイオン芯の正電荷を一様にならしたジェリウム表面に Al 原子を1個だけ置いただけの簡単なものを用いた。計算には我々のグループが開発した境界マッチング密度汎関数法を用い、試料-探針間距離の微小変化に対するトンネル電流値の変化から実験と同様な方法で局所ポテンシャル障壁を評価した他、計算の結果得られたポテンシャル分布からポテンシャル障壁の最大値を直接算出した。以下では、前者で得られた値を見かけ障壁高さ、後者を最大障壁高さとして記す。

シミュレーションの結果 [9] を図3に示す。実験と同様に STM 像と見かけ障壁高さ像とで凸に見える所が一致する結果となっている。一方、最大障壁高さ像は STM 像で凸な所で低くなっており、「電子を感じるエネルギー障壁が低い所ほどトンネル電流が流れやすい」という障壁高さの直感的な理解と一致する。またこれらの結果から、見かけ障壁高さが期待していた物理的意味を(少なくともこの例では)持っていないことを意味しており、実験データの解釈には十分な注意が必要であることを示唆している。

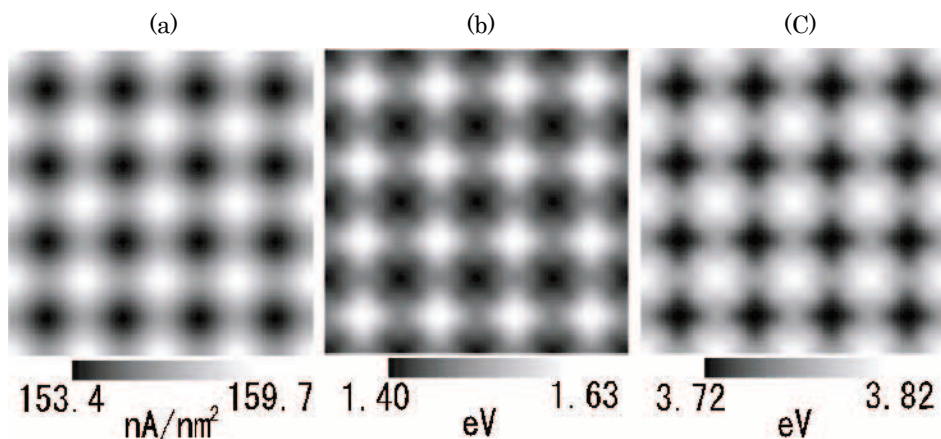


図3 Al表面+Al探針のモデル系に対する、(a)トンネル電流、(b)最大障壁高さ、(c)見かけ障壁高さの走査像(表面からの高さを一定にして走査した時の値を2次元マッピングしたもの)のシミュレーション結果。いずれも白い部分はその計測法で凸に見える部分である。なお、トンネル電流像で凸に見える場所は表面 Al 原子の位置に対応している。

見かけ障壁高さ像がなぜ障壁高さの直感的解釈と相容れないものとなっているのかを解析した結果、一言で言うとトンネル電流の空間分布が探針位置によって異なることがポイントであることがわかってきた。図4に、探針位置が異なる（しかし表面からの高さは同じ）3つのケースでの電流分布の図を示す。分布の仕方に明らかな違いがあることが見てとれよう。詳細は省くが、実は本来の障壁高さに「トンネル電流がある範囲に集中する」ということによる補正項が見かけ障壁高さには加わってくる。この補正項の大きさが探針位置によって異なることからシミュレーション結果が理解できる。

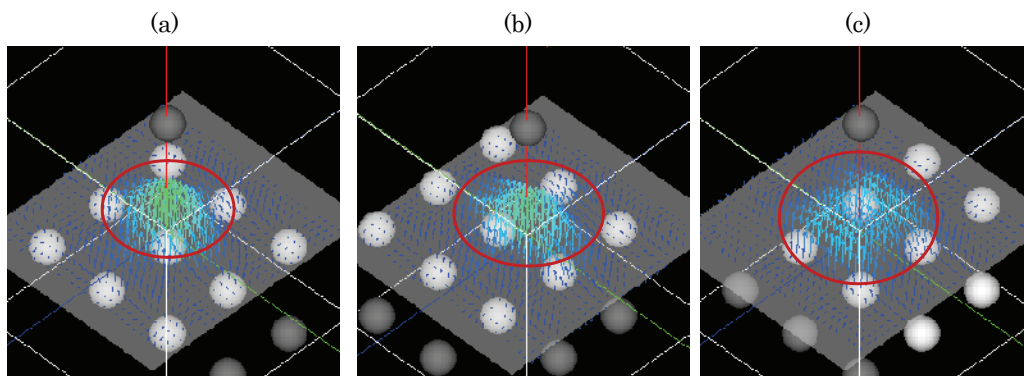


図4 AI表面+AI探針のモデル系における、灰色で示した断面内での電流分布の計算結果。色の明るさと矢印の大きさは電流の強さに対応しており、(図が小さいために見づらいが)矢印の向きは電流の向きに対応している。探針原子が(a)表面原子の真上にある場合、(b)2つの表面原子の中央にある場合、および(c)4つの表面原子の中央にある場合。

## 5. 境界マッチング密度汎関数法プログラムの並列化

前章で紹介した計算は、バイアス電圧を印加した非平衡状態の計算である上に、探針を試料表面に垂直な方向に微小変位させてトンネル電流変化を計算する必要があること、および探針を表面平行方向に走査して同様の計算を繰り返す必要があることなどのために多くの計算を要する。したがってスーパーコンピュータをできるだけ効率よく使用することが望ましい。そのためには、言うまでも無く計算プログラムの並列化を行なう必要がある。以下にこの計算プログラムの並列化についての我々の経験を少し紹介したい。

境界マッチング密度汎関数法の計算の流れを簡単にまとめると、(1)与えられたポテンシャルとエネルギーに対し、密度汎関数法の基本方程式(コーン・シャム方程式)を解いて波動関数を得る、(2)系の状態を決めるのに必要なエネルギー範囲を十分細かく離散化したエネルギー点に対し(1)の計算を繰り返し、得られた波動関数から電荷密度分布を計算する、(3)電荷密度分布からポテンシャルを計算し、これがはじめに与えたポテンシャルと許容誤差の範囲で一致していなければ(1)に戻り、一致すれば終了する、ということになる。各エネルギー点に対する波動関数の計



算は独立に行なうことができ、この部分の計算に比べると電荷密度分布とポテンシャルの計算の部分の計算量は少ないので、各エネルギー点の計算をプロセッサないしノードに振り分けることにより、プログラムは比較的容易に並列化できる。ノード間の並列化を MPI で実装し、ノード内については SR8000 用コンパイラの自動要素並列化を用いた場合の並列化性能を図 5 (a)に示す。このグラフから、比較的高い並列効率を達成していることがみてとれる。

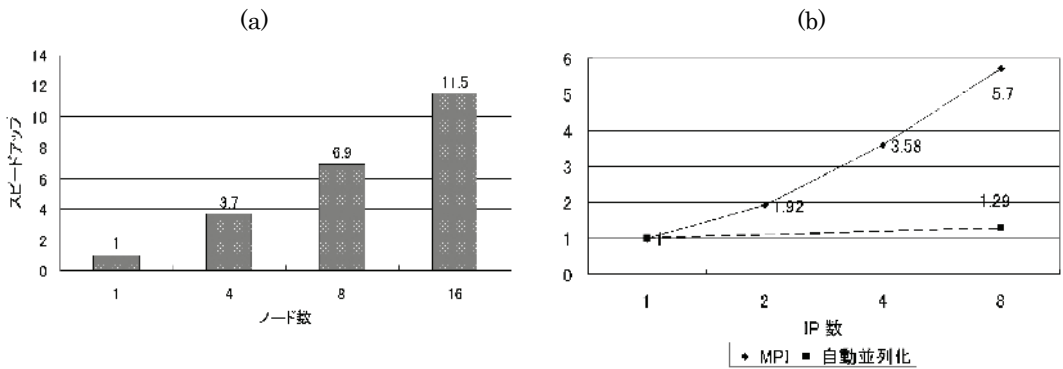


図 5 SR8000 における境界マッチング密度汎関数法プログラムの性能。(a)初期の状態 (ノード間は MPI で並列化, ノード内はコンパイラによる自動要素並列化) のノード数によるスピードアップおよび(b)初期の状態とノード内も MPI 並列化した物の 1 ノード内でのプロセッサ数によるスピードアップ。

我々は当初この結果に満足していたのだが、ある時ノード内の並列化効率まで含めて性能評価を改めて行なってみたところ、実はノード内並列効率が大変悪かったことが判明した [10]。ノード内並列化にコンパイラの自動要素並列化を用いた場合と MPI を用いた場合の性能比較を図 5 (b)に示す。当初の状態ではノード内に 8 個あるプロセッサの 1 個分強の性能しか発揮されていないことがわかる。苦い失敗であるが、読者諸氏の参考になれば幸甚である。なお、その後さらにチューニングを行なうことにより、プログラムの効率は図 6 に示すように一段と向上し、当初の約 8 倍となった。チューニングの詳細については文献 [10] を参照頂ければ幸いである。

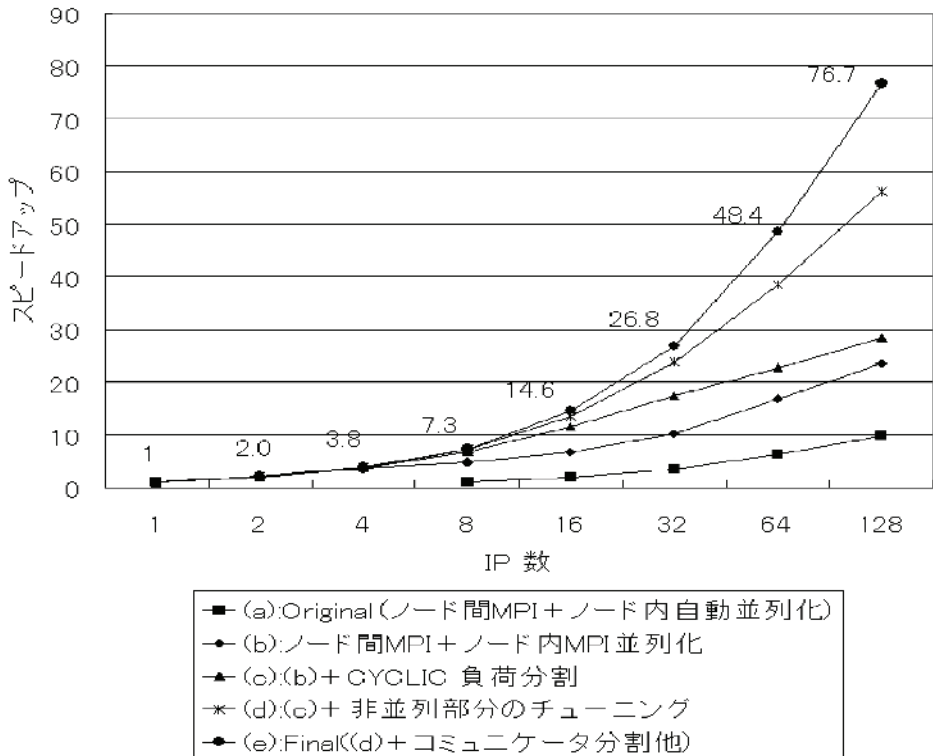


図6 チューニングを施した各バージョンの性能比較。1プロセッサ時を基準に、プロセッサ数によるスピードアップを示している。各バージョンで施したチューニングの詳細については文献 [10] を参照のこと。

## 5. むすび

ナノ電気物性を計測する実験はその実験データだけから正しく解釈することが難しいが、シミュレーションと照らし合わせることでこれが可能となり、測定対象の物性や測定時の物理現象について有用な知見をもたらすということが本稿から理解頂ければ幸甚である。シミュレーションとの併用によりナノ物性計測が一段と強力な計測手法となれば、様々なナノスケール局所領域の物性を解明でき、ひいてはナノスケールデバイスの設計や動作検証に大いに貢献するものとなる。

本稿で紹介した研究の今後の展開には、以下のようないくつかの方向がある。第一に、STM 像等の解析と同様に将来はナノ物性計測データをシミュレーションと照らし合わせて解析することがごく一般的になる可能性が高い。これを念頭に、実験者が自分の実験データを解析するのに使用できるようなシミュレータを開発し提供することは重要な課題である。現状では単純なモデルに対しても多大な計算を要することが多く、実験の片手間に自前の計算機クラスターで実行するようなレベルにはほど遠いので、本稿で紹介したような解析を重ねて本質を見極め、重要でない部分を可能な限り簡素化することが必要であろう。第二に、信頼性を落とさず（あるいは今以上に高めて）他の径やより実際に近いモデルのシミュレーションを行なうことも重要であり、その中から予想外の現象を見出す可能性もある。この方向の研究には、スーパーコンピュータを今以上に活用することが



必須である。第三に、計測技術が進んでいながら対応するシミュレーション技術が整備されていないものがある。走査プローブ探針と試料表面との間の静電力の印加バイアス電圧依存性を計測し、接触電位差に相当する量を局所的に計測するケルビン力顕微鏡がその一例であり、このような計測手法に対するシミュレータの開発は意義深い。第四に、計測の支援から少し離れてデバイス動作の解析や設計のために非平衡系の電子状態・電気特性計算のシミュレーション手法を応用していくことも興味深い課題である。既に単分子エレクトロニクスを念頭に置いたこの方向の研究は活発に行なわれているが、固体電解質を用いた原子スイッチの動作メカニズムなども同様の方向の興味深い課題であろう。

本稿は、筆者らが以前に執筆した解説 [11] の一部を再構成し、文献 [10] の内容を加えて加筆修正した物であり、文献 [10, 11] と重複する点が多いことをお断りしておく。また紹介した結果は、主に科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業「ナノ物性計測シミュレータの開発」の研究の中で得られたものである。このプロジェクトのメンバー諸氏、とりわけ境界マッチング密度汎関数法プログラムの主な開発者である合田義弘（現 ウルム大）、古家真之介（本研究室大学院生）の両氏に感謝する。

## 参 考 文 献

- [1] Y. Gohda, Y. Nakamura, K. watanabe and S. Watanabe: Phys. Rev. Lett. **85**, 1750 (2000); Y. Gohda and S. Watanabe: J. Phys. Condens. Matter **16**, 4685 (2004).
- [2] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Kanagawa, T. Tanigawa and I. Matsuda: Surf. Rev. Lett. **10**, 963 (2003).
- [3] K. Kobayashi: Phys. Rev. B **65**, 035419 (2002).
- [4] R. Suzuki, M. Noda, T. Tada and S. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 2136 (2006).
- [5] Q. Niu, M.C. Chang and C.K. Shih : Phys. Rev. B **51**, 5502 (1995).
- [6] H. Fukumizu, S. Kurokawa and A. Sakai : Surf. Sci. **441**, 542 (1999).
- [7] R. Akiyama, T. Matsumoto and T. Kawai : Phys. Rev. B **62**, 2034 (2000).
- [8] H. Totsuka, Y. Gohda, S. Furuya and S. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 1172 (2002).
- [9] H. Totsuka, S. Furuya and S. Watanabe : submitted to Phys. Rev. Lett.
- [10] 宋応文, 古家真之介, 渡邊聡: 情報処理学会論文誌: コンピューティングシステム **45**, SIG6, 144 (2004).
- [11] 渡邊聡, 戸塚英臣, 鈴木良治, 山本貴博, 渡辺一之: 応用物理 **74**, 1075 (2005).