

## 論文の内容の要旨

論文題目 *Ab Initio* Study of Forces Acting on Nanostructures in Electric Fields  
(電界下のナノ構造における力の第一原理計算)

氏名 胡 春平

### 1. はじめに

近年の微細加工技術の発展により電子素子の小型化が進んでいるが、究極の小型素子として原子・分子素子の可能性が注目されている。この可能性を探索するためには、ナノ構造の性質の解明が不可欠である。単原子接点や多原子鎖における量子化コンダクタンスの観測や金属探針先端に吸着する単原子・単分子の動きによる電界電子放出電流の大きな変化などの興味深い現象が既に報告されているが、これらの現象を解明するためにはナノ構造の強電場中での振舞いを理解することが必要である。このため、最近、強電場中の電子状態を計算するための手法と計算プログラムの開発が盛んになりつつあり、それを用いた理論計算例も増えている。

このような流れの中で、本研究グループにおいても強電場中のナノ構造の電子状態を第一原理計算するための境界マッチング密度汎関数法とそれに基づく計算プログラムとを既に開発しているが、安定原子構造や振動数などの動的性質を求める機能は無かった。また、世界的に見ても強電場下の安定原子構造や動的性質を解析した理論計算例はごく少ない。さらに、従来の計算の多くはバルク結晶中の結合長に基づく構造モデルを用いている。

そこで本研究では、電場中の安定原子構造や動的性質を求めるため、境界マッチング密度汎関数法プログラムに基づきナノ構造の各原子に作用する力を第一原理計算するモジュールを作成した。これを用いて、印加電場による Al 表面上の吸着 Al 原子の安定位置と振動特性の変化、Na 原子鎖の電気抵抗の振動に対する原子緩和の効果、Na 原子鎖の安定構造のバイアス電圧依存性を理論解析した。

### 2. 理論解析手法

境界マッチング密度汎関数法では、全領域を、ジェリウム電極内部、ナノ構造領域、真空領域（あるいは対向ジェリウム電極内部）の三つの領域に分け、領域間の境界での波動関数の接続条件を利用して未知の透過係数と反射係数を消去する事により、ナノ構造領域の波動関数を求める閉じた連立方程式を導く。波動関数とポテンシャルは、密度汎関数法に基づいて自己無撞着に計算する。ナノ構造中の原子に対しては擬ポテンシャル法を用いて価電子のみを考慮する（本計算では局所擬ポテンシャルを用いる）。また、電極表面平行方向に対しては周期境界条件を課し、波動関数を平面波で展開する。

ナノ構造の各原子に作用する力は、Hellmann-Feynman の定理に基づいて計算する。本

研究では、まず境界マッチング密度汎関数法の定式化に合わせて力の表式を導いた。プログラム作成においては、Richardson 補外法を用いて計算精度を高めた他、可能な場合には採用した方法以外のアルゴリズムでも力を計算し、プログラムの信頼性をチェックした。

### 3. テスト計算

作成した力計算モジュールの妥当性を検証するため、まず 20a.u. (a.u.=原子単位) 離れたジェリウム電極間に 1 個の Na 原子を配置し、この原子に働く力の原子位置およびバイアス電圧による変化を調べた。その結果、いずれの点についても小林らによる同様の系に対する計算結果とよい一致が得られた。

次にジェリウム表面上の Na 原子の安定吸着位置について解析したところ、1 電極モデルによる計算と十分な電極間距離 (50a.u.) を用いた 2 電極モデルによる計算の結果は、いずれも小林らが報告している値とよく一致した。Lang が報告している値とは若干差があるが、この差は用いている擬ポテンシャルのタイプの違いによるものと考えられる。以上 2 つのテスト計算の結果から、作成した力計算モジュールの妥当性が確認できたといえる。

### 4. 印加電場による Al 表面上の吸着 Al 原子の安定位置および振動特性

金属表面の微小突起からの電界電子放出電流に対する構造緩和の影響の解明や、金属表面に分子が吸着している場合に電界電子放出電流が時間的に振動する現象の解明などを念頭に、モデル計算として Al 表面上の吸着 Al 原子の安定位置と振動特性とを調べた [1]。計算では、ジェリウム表面に Al 原子 1 層を載せた系で Al 表面をモデル化した。

計算の結果、印加電場が  $-5$ 、 $0$ 、 $+5\text{V/nm}$  の時の表面 - 吸着原子間の安定距離はそれぞれ 2.23、2.39、2.55a.u. となった。この結果は、電場による誘起電荷とイオン芯とのクーロン相互作用から理解できた。次に表面 - 吸着原子間距離が 1.93a.u. から 2.85a.u. の範囲で吸着原子に働く力を調べてみると、 $-5$ 、 $0$ 、 $+5\text{V/nm}$  のいずれの場合にも力は安定位置からの変位に比例していることがわかった。さらに、表面 - 吸着原子間の伸縮振動の振動数の電場による変化はほとんどないことがわかった。最後に吸着原子位置による電界電子放出電流の変化を調べてみると、上記の範囲では距離と共に電流が増加することがわかった。

### 5. 電極間 Na 原子鎖の原子数の偶奇による電気抵抗の振動に対する原子緩和の効果

電極間原子鎖に関して理論予測された興味深い現象の一つに、鎖長による電気抵抗の振動があるが、過去の理論予測では、バルク結晶での結合長をもとに構築されたモデルを用いていた。そこで、ジェリウム電極間 Na 原子鎖を例に、構造緩和の影響を解析した [2]。

鎖長 1~4 原子の原子鎖について、Lang が計算に用いたものと同様のモデル (Na - Na 原子間距離はバルク結晶中の結合長と等しくしている) から出発して計算した結果、いずれの場合にも対称的な直線構造が安定な構造となったが、Na - Na 原子間距離はバルク結晶中より短くなった。次に構造緩和の電気抵抗への影響を調べてみると、鎖長 2~4 原子の場

合に初期配置では鎖長による電気抵抗の振動が見られたが、構造緩和後には鎖長による変化が非常に小さくなり、その抵抗値は量子化された値 (12.9k $\Omega$ ) に近づいた。この結果は、実験において鎖長による抵抗変化の観察例が少なく、唯一の観測例においてもその変化量が少ない、という事実とよく対応している。また、電流分布を調べてみると、構造緩和後には原子鎖中を電流がスムーズに流れており、これは抵抗値が量子化の値に近いこととよく対応している。

## **6. Na 原子鎖の安定構造のバイアス電圧依存性**

上記の計算に引き続いて、バイアス電圧の影響を 3 原子鎖の場合に対して調べた [3]。バイアス電圧ゼロの場合には対称的な構造が安定であったのに対し、バイアス電圧を加えると中央の Na 原子に左右の Na 原子とは逆方向の力が働き、非対称な構造が安定になることがわかった。さらに、各原子の変位は約 1V までは印加電圧に比例したが、これを超える電圧に対しては非線形な振舞いを示すことがわかった。

次にバイアス電圧による誘起電荷の分布を調べた結果、各原子の変位の方向は誘起電荷とイオン芯とのクーロン相互作用から理解できた。また、1 V 付近を境に変位の振舞いが大きく変化することは誘起電荷の分布が大きく変化することとよく対応することがわかった。

さらに、構造緩和による電流－電圧特性の変化を調べてみると、約 1V 以上のバイアス電圧では、構造緩和による電流値の低下が見られた。

## **7. 結論**

本研究では、本グループで開発した境界マッチング密度汎関数法に基づき、電界下のナノ構造において原子に働く力を第一原理計算するモジュールを開発した。さらに、このモジュールを用いて、印加電場による原子構造の変化とこの変化が電気特性におよぼす影響とを理論解析した。得られた結果から、多くの場合に原子構造緩和の影響が無視できないことが明らかになった。したがって、電界下のナノ構造特有の様々な現象を理解していく上で、本研究で開発したモジュールを用いた解析の果たす役割は今後さらに大きくなっていくと期待される。

[1] C.P. Hu *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4639 (2003).

[2] C.P. Hu *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotech., in press.

[3] C.P. Hu *et al.*, Sci. Technol. Adv. Mater., in press.