

## 論文の内容の要旨

### 論文題目 *Ab Initio* Study of Electronic Conduction through Atomic Chains between Electrodes (電極間原子鎖における電子伝導の第一原理計算)

氏名 古家真之介

#### 1. 緒言

電極間に原子サイズの点接触を作成するとコンダクタンスが  $G_0 (=2e^2/h)$  の整数倍になるというコンダクタンスの量子化の発見をきっかけに、電極間の点接触や原子鎖の研究が盛んになってきた。電子の平均自由行程よりも短いこのような構造では、電子が散乱を受けずに対向電極まで透過するというバルスティック伝導が見られる。

原子鎖の実験例として、透過型電子顕微鏡内で原子構造を確認しながら Au 原子鎖の電気特性を測定し、原子鎖が単一原子列となったときのコンダクタンスが  $1 G_0$  になったとの報告がある。また同時期に、他のグループでも Au 原子鎖で同様の結果を得ており、さらに他の元素、例えば Al 原子鎖でもコンダクタンスが約  $1 G_0$  になるとの報告がある。

一方理論計算では、Al, Na 原子鎖についての解析が数多く行われている。例えば原子鎖の鎖長と抵抗値の関係を調べた例、固有チャンネル分解を用いて原子鎖の透過率に関して詳しく調べた例、結晶電極を用いて計算を行った例、構造緩和による電気特性の変化について調べた例などが報告されている。

このような研究の流れの中で、これまでに本研究もジェリウム電極間に接続した  $Al_3$ ,  $Al_4$ ,  $Al_5$  原子鎖の電気特性の計算を行ってきた。すると図 1 に示すように高いバイアス電圧を印加すると、長い原子鎖では電流値が減少することがわかった。さらに詳しい解析により、原子鎖内部でポテンシャル変化の集中が起こり、それにより電流が流れにくくなることがわかった。

このように電極間原子鎖の電気特性は精力的に研究が行われているが、現段階では実験を行うことが難しく、また得られた結果の解釈が難しい場合が多い。また理論的にも十分調べられたとは言いがたく、上記の例でもモデルが単純である、バイアス電圧を印加していない、または高すぎるなどの問題点がある。そこで本研究では、第一原理計算による電極間原子鎖の電気特性の解析をさらに進め、一般的な電極間ナノ構造の電気特性の理解を深めることを目的と

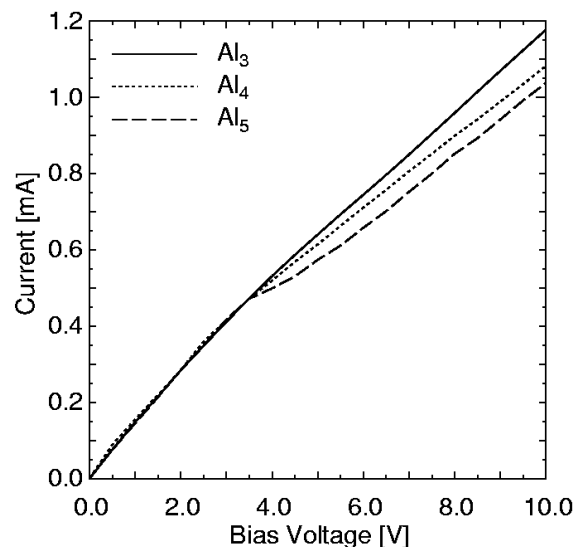


図 1 :  $Al_3$ ,  $Al_4$ ,  $Al_5$  の  $I$ - $V$ 特性

した。

## 2. 研究方法

上記の目的を達成するため、本研究では電極間の原子鎖にバイアス電圧を印加したときの電子状態を第一原理計算により求める。この系は定常電流が流れている散乱状態であるため、束縛状態を扱う通常の第一原理計算手法は適用できない。そこで本研究では、本研究室で開発された境界マッチング密度汎関数法

(Boundary-matching Scattering-state Density Functional: BSDF)法を用いる。

BSDF法では、図2に示すように解析する系を電極表面に垂直な方向に3分割し、解析的に求まるそれぞれの電極の奥深くの領域(Region I, III)の波動関数になめらかに接続するように表面を含む中央の領域(Region II)の波動関数を求める。また電極表面に平行な方向は周期境界条件を用いて波動関数を平面波で展開する。本計算では電極をジェリウムモデルであらわす。さらに電極表面およびナノ構造を構成する原子については、擬ポテンシャルを用いて価電子のみを考慮する。そして電極間にバイアス電圧を印加した状態で電子状態を密度汎関数法に基づき自己無撞着に計算する。このとき電極間を流れる電流は波動関数から求めることができる。

## 3. Al(001)表面に接続したAl原子鎖の電気特性

電極間ナノ構造の電気特性には、電極とナノ構造の接合部の構造の違いが顕著に見られると考えられる。なぜならば原子鎖内部では電子がほぼバリスティックに流れるため、透過率は接合部の反射と大きく関係があるからである。しかし、この接合部の構造の違いと原子鎖の電気特性との関係を調べた研究例は少ない。

またAl原子鎖のコンダクタンスは、実験的に得られる値が約 $1 G_0$ であるのに対し、理論計算では結晶電極を用いてAl(001)表面のhollow(原子間のくぼみ)サイトに接続した場合を除いて約 $1.6 G_0$ から $2.0 G_0$ 程度の大きな値が得られている。そこで本研究では、 $Al_3$ 原子鎖をAl(001)表面のhollowサイトおよびon-top(原子直上)サイトそれぞれに接続した場合の電気特性の違いについて詳しく調べた。

まず最初にバイアス電圧を $1.0 V$ まで印加したときの $I-V$ 特性を調べたところ、図3に示すように電極表面との接合部の構造の違いが $I-V$

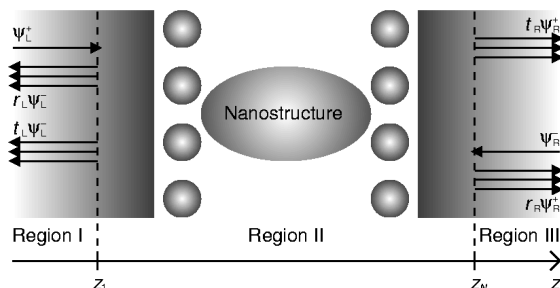


図2：計算に用いるモデル。左右それぞれの電極奥深くからの入射波はRegion IIで散乱され、反射波と透過波に分かれてRegion IとRegion IIIの奥深くに向かう。

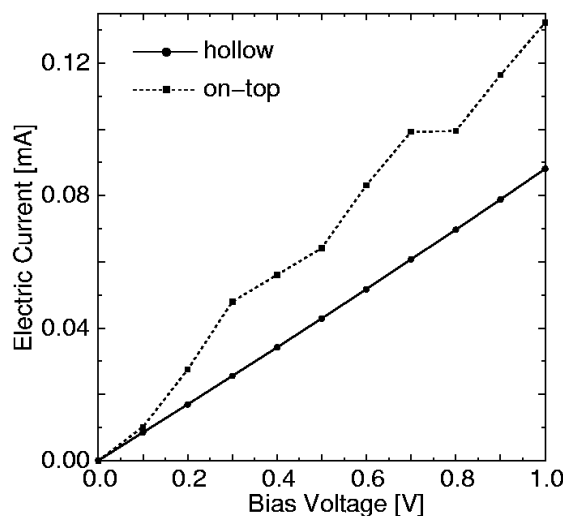


図3：hollowサイト、on-topサイトそれぞれに $Al_3$ を接続したときの $I-V$ 特性。

特性に顕著にあらわれていることがわかった。また hollow サイトに接続した場合のコンダクタンスは  $1.1 G_0$  となり、これは実験で得られている値、および結晶電極を用いて hollow サイトに接続した場合の値とほぼ同じである。次に原子位置での有効ポテンシャル変化を調べたところ、この場合も接合部の構造の違いが顕著にあらわれ、on-top サイトに接続した場合は複雑な変化をすることがわかった。さらに詳しく考察するために原子位置での局所状態密度を調べたところ、この場合も on-top サイトに接続した場合は局所状態密度のピークが複雑に変化し、また hollow サイトに接続した場合と比べてピークが鋭いこともわかった。

以上の結果から、局所状態密度に鋭いピークを持つ on-top 位置に接続した原子鎖は hollow 位置に接続した原子鎖に比べて電極との相互作用が弱いと考えられる。この相互作用の違いにより、バイアス電圧を印加したときの振る舞いの違いがあらわれ、さらに  $I$ - $V$  特性の違いが引き起こされたと考えられる。

#### 4. 不純物原子を含む Al 原子鎖の電気特性

バイアス電圧を印加したときの効果の一つとして、ポテンシャル変化が挙げられる。電極と原子鎖の接合部にこの変化が集中するとの理論解析による報告があるが、炭素原子鎖の場合はグループにより結果が異なっており、詳しい解析が望まれる系である。また電極と接続する原子を他の原子に置き換えた系では、その置き換えた原子位置にポテンシャル変化が集中するとの報告がある。しかしこれまでの解析では、この集中が起こる原因がわかっていない。そこで本研究では、 $Al_6$  原子鎖のうち 1 つを Na 原子に置き換え、さらにこの置き換える位置を変化させたときのポテンシャル変化について詳しく解析を行った。

まず最初にバイアス電圧を  $0.5 V$  まで印加した時の  $I$ - $V$  特性を調べたところ、Na 原子への置き換えを行うと電流値が  $1/4$  程度に減少することがわかった。またバイアス電圧を  $0.1 V$  印加したときの有効ポテンシャル変化を図 4 に示す。この図から、ポテンシャル変化は Na 原子位置に集中することがわかる。さらに詳しく調べるため、局所状態密度の解析を行ったところ、Na 原子を境にバイアス電圧による局所状態密度ピークのエネルギー変化の仕方が異なることがわかった。この場合も Al(001) 表面に接続した原子鎖の場合と同様に、原子間の相互作用の強さで理解できると考えられる。またこの系は異種原子を含むため、原子構造が大

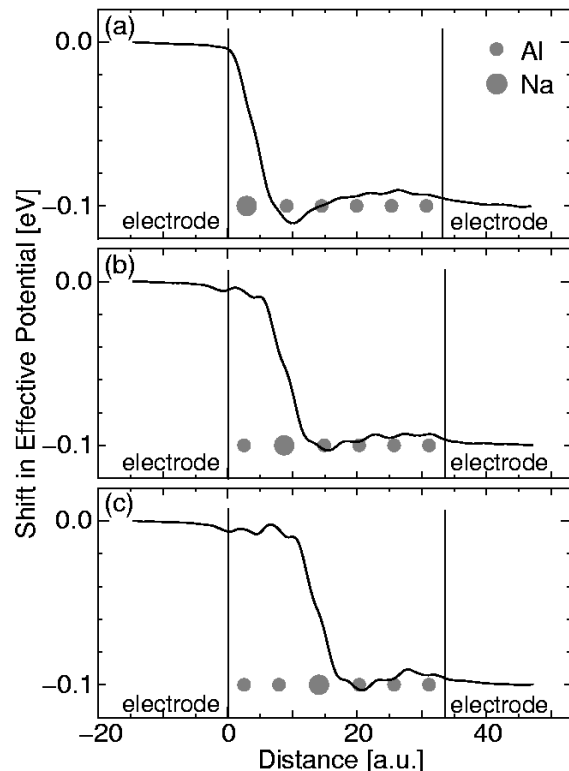


図 4 : バイアス電圧を  $0.1 V$  印加したときの (a)  $NaAl_5$ , (b)  $AlNaAl_4$ , (c)  $Al_2NaAl_3$  原子鎖の有効ポテンシャル変化. 左右は電極内部であり、中央の大きな丸が Na 原子、小さな丸が Al 原子をあらわす。

大きく変化すると予想される。そこで構造最適化を行ったが、ポテンシャル変化が Na 原子に集中する振る舞いは変わらなかった。

## 5. BSDF 法への非局所擬ポテンシャルの組み込み

これまでの計算では、イオンをあらわす擬ポテンシャルは局所擬ポテンシャルを用いていた。しかし局所擬ポテンシャルは実験データを基にパラメーターを決定しているため、その際参照していた系と異なる構造では信頼性があまり高くない。また一般的にノルムが保存していないため、電子の散乱を正しく記述できない。そこで本研究では、実験データに依存せず、第一原理計算の結果を用いてパラメーターを決定し、さらにノルムが保存する擬ポテンシャルを BSDF 法に組み込んだ。

ノルム保存擬ポテンシャルの表式には非局所演算子が含まれるため、ハミルトニアン演算子を書き換える必要がある。本研究では BSDF 法の擬ポテンシャル項の書き換えを行い、この非局所擬ポテンシャルを扱えるように手法及びプログラムの拡張を行った。また擬ポテンシャルのパラメーターの決定には、第一原理計算プログラム Tokyo *Ab initio* Program Package (TAPP)を用いた。

テスト計算として Na(001)と Al(001)の計算を行ったところ、正しい結果が得られることを確認した。そこで次に実験でよく用いられる Au および W の計算を行ったが、現段階では収束した結果が得られなかった。これは *d* 軌道が関与する部分に問題が残っていると考えられる。

## 6. 結論

本研究では Al 原子鎖について詳しく解析を行った。まず電極表面との接合部の構造についての解析では、Al(001)表面との接続位置により *I-V*特性、バイアス電圧印加によるポテンシャル変化、局所状態密度変化が異なることがわかった。この違いは原子鎖と電極との相互作用の強さの違いによると考えられる。次に不純物原子として Na 原子を含む原子鎖についての解析では、Na 原子位置にバイアス電圧印加によるポテンシャル変化が集中することがわかった。このことも、原子間の相互作用の強さの違いによるためと考えられる。また、信頼性の高い計算をさまざまな原子種を用いて行うために、非局所擬ポテンシャルの組み込みも行った。*d* 軌道に関する部分に問題が残っているが、*s* 軌道および *p* 軌道に関しては正しい結果が得られることを確認した。これら本研究の成果は、電極間ナノ構造の基礎研究、さらに新規電子デバイス作成への応用に大きく貢献すると期待される。