

ナノ構造の輸送特性

神戸大学大学院工学研究科

電気電子工学専攻

小野倫也

1. ナノ構造での電子輸送

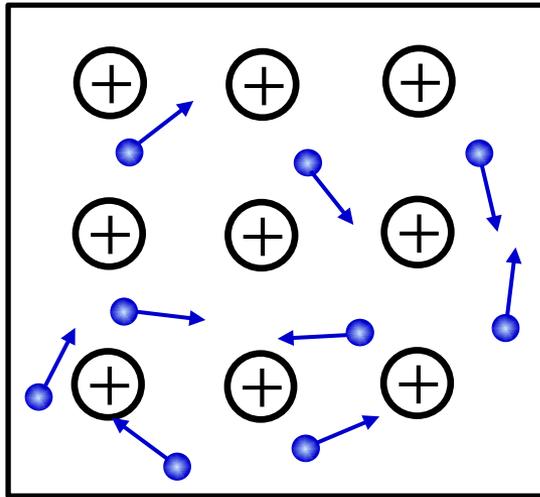
2. 第一原理輸送特性計算法

- (1) 非平衡グリーン関数法と波動関数接合法
- (2) 輸送特性計算を可能にする数値計算手法

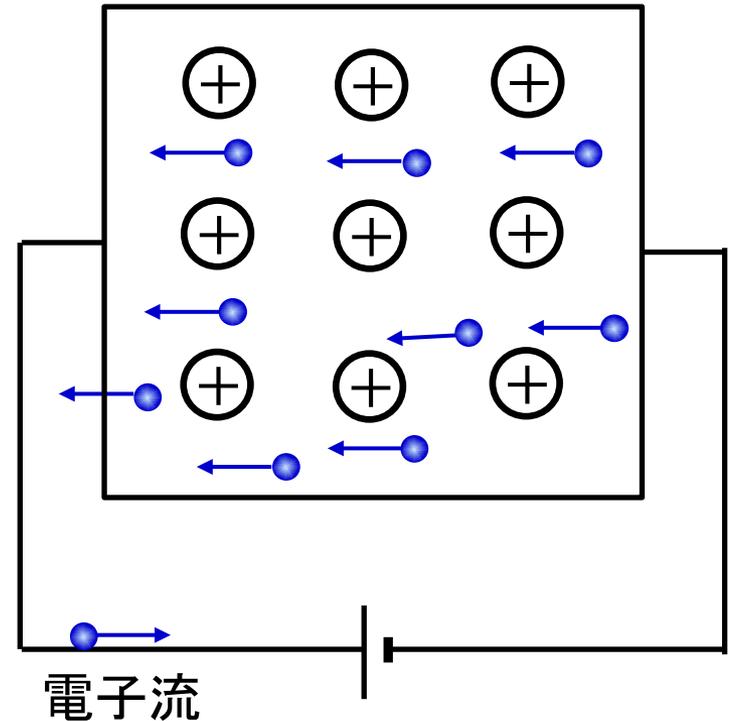
3. 第一原理輸送特性計算の例

- (1) ナトリウム原子鎖の輸送特性
- (2) アルミニウム原子鎖の輸送特性
- (3) 金螺旋原子鎖の輸送特性
- (4) フラーレン分子鎖の輸送特性
- (5) 走査型トンネル電子顕微鏡のトンネル電流
- (6) MOSFETのリーク電流
- (7)

金属中の自由電子



熱平衡状態で、電子は種々の方向を向いている



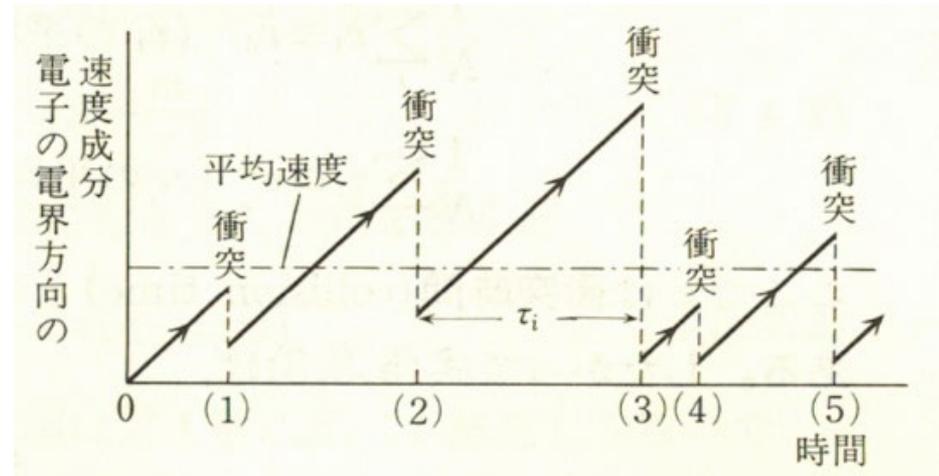
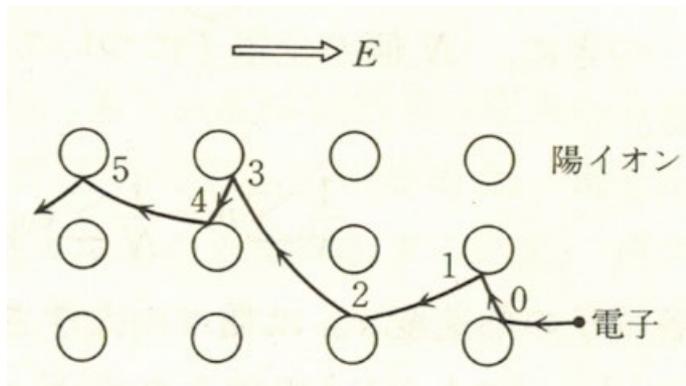
電界を加えると、電子は電界と逆方向に向かって動き出すものが増える。

電気抵抗と平均自由行程

図: 坂田亮「物性科学」培風館

電子は電界により加速される $m \frac{dv}{dt} = -qE$ ($q > 0$)

ある程度(平均自由行程)移動すると陽イオンと衝突してエネルギーを失う。



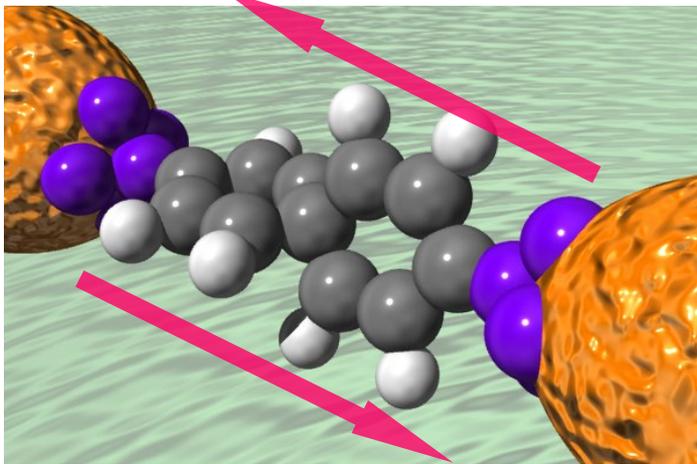
電子が衝突するまでの時間 τ は、一定でない。電子の平均速度 \bar{v} をドリフト速度という。

$\bar{v} = -\frac{qE}{2m}\tau$, $I = q\bar{v}$ より単位時間あたりに失うエネルギーは

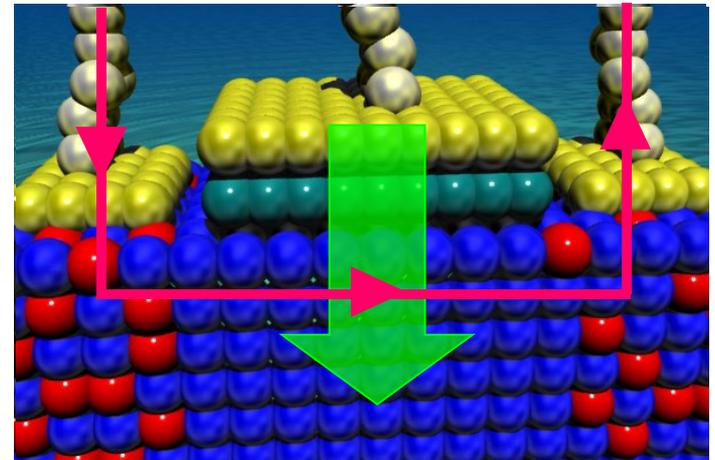
$$\frac{m}{2\tau} \bar{v}^2 = \frac{\bar{v}}{2} q \times \frac{mE}{\tau m} \tau = IE$$

となり、ジュール熱と一致する。ここで、 m は電子の質量、 q は電子の電荷量である。

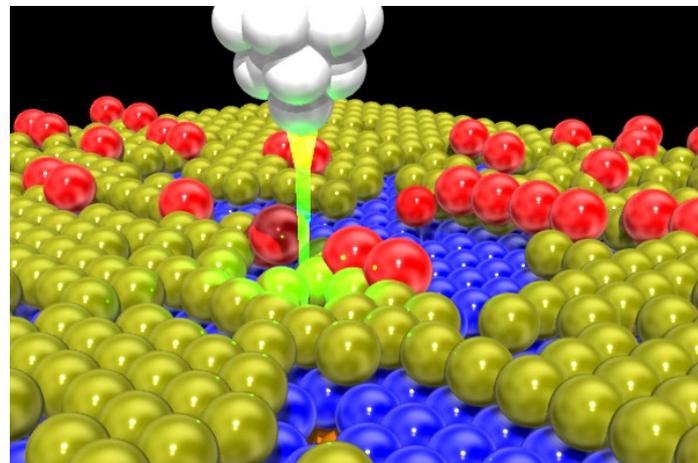
Electron Conduction Property



Electron transport through molecular chain suspended between electrodes



Electron transport between source and drain of semiconductor device



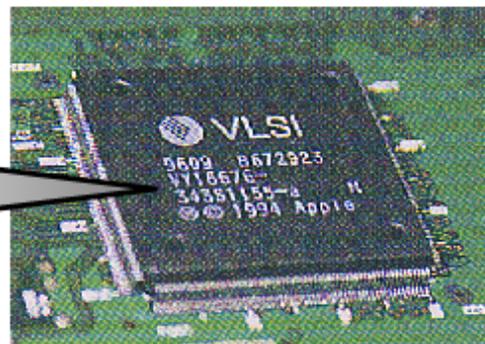
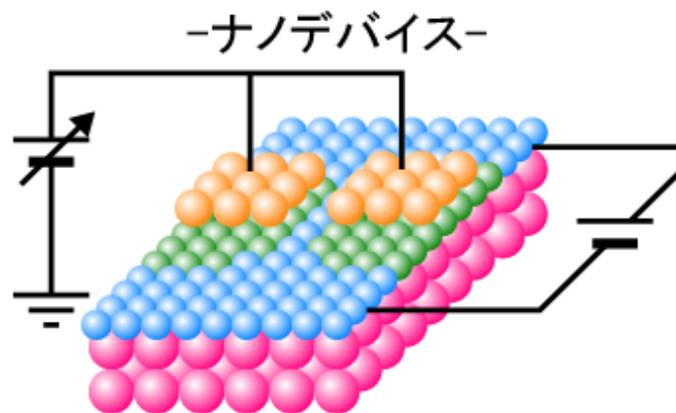
Tunneling current flowing between STM tip and sample surface

The *understanding* and *control* of the electron conduction properties are **key subjects** for the development of new devices.

研究の背景

電子デバイスのダウンサイジング

単電子トランジスタのような単電子制御の量子デバイスの実現

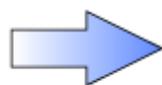


ナノ構造 \ll 電子の平均自由行程

例)	格子定数	平均自由行程
Si	5.428 Å	\ll 約400 Å (室温)
Au	4.078 Å	\ll 約500 Å (室温)

格子振動や結晶欠陥による電子の散乱やエネルギーの散逸がほとんどなくなる領域

電子の運動 \Rightarrow 弾道(Ballistic)伝導
電子の量子的性質があらわになる

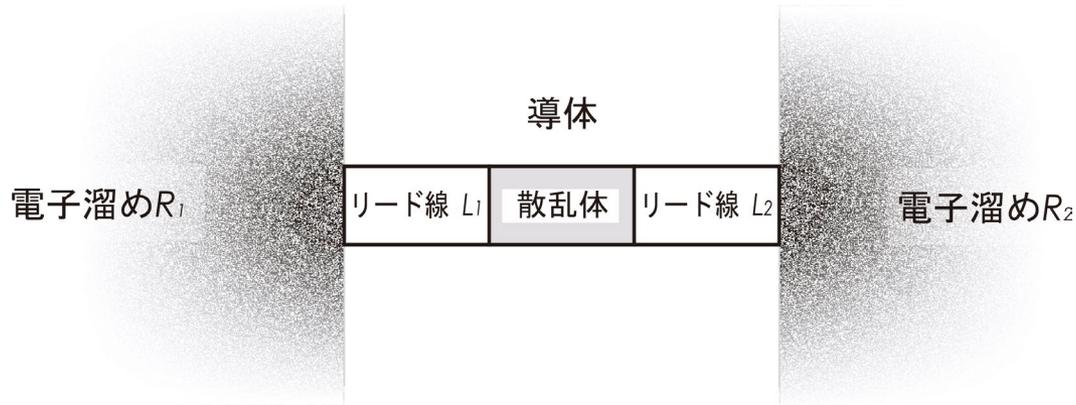


特異な電子輸送特性が観測される

これを実験的・理論的に解析する必要がある

ナノ構造の電気伝導

ナノ構造の伝導特性を導くためのモデル



2つの電子溜めに電流を駆動するための電位差 $V = (E_1^F - E_2^F)/(-e)$ がかかっているとす。

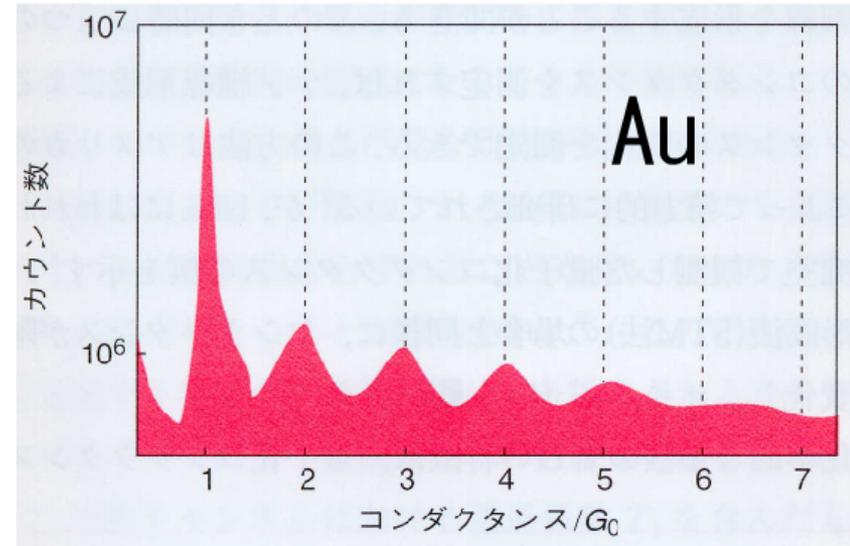
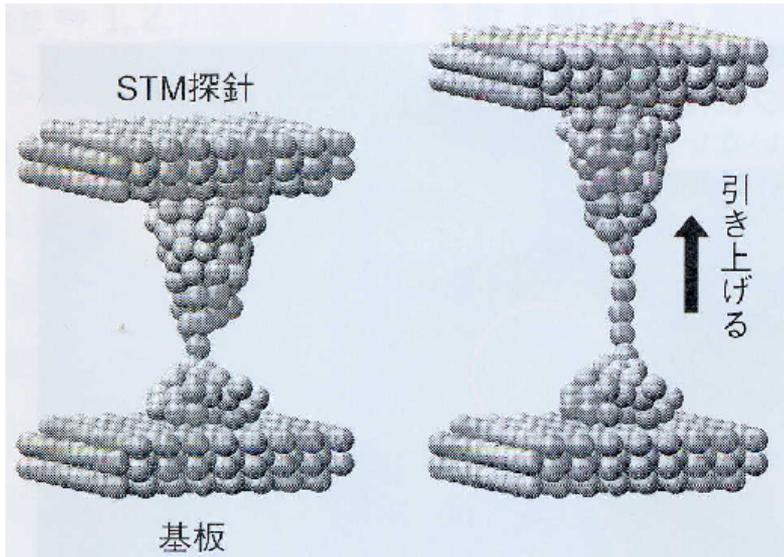
リード2からの流出電流は群速度 $\frac{dE(k)}{\hbar dk}$ 、透過確率 T を用いて $I_2(k) = -T \frac{e}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk}$ とかける。

E_1^F 、 E_2^F に等しいエネルギーを持つ波数を k_1 、 k_2 として、全電流を表すと

$$\begin{aligned} I_{total} &= 2 \int_{k_1}^{k_2} I_2(k) \frac{dk}{2\pi} \quad (2 \text{ はスピンの因子}) \\ &= -\frac{2e}{h} T \int_{E_1^F}^{E_2^F} dE(k) \\ &= -\frac{2e}{h} T (E_2^F - E_1^F) \end{aligned}$$

電子溜めの電位差を代入するとコンダクタンスは $G = \frac{I_{total}}{V} = \frac{2e^2}{h} T$ と表される。

走査型トンネル顕微鏡 (STM)

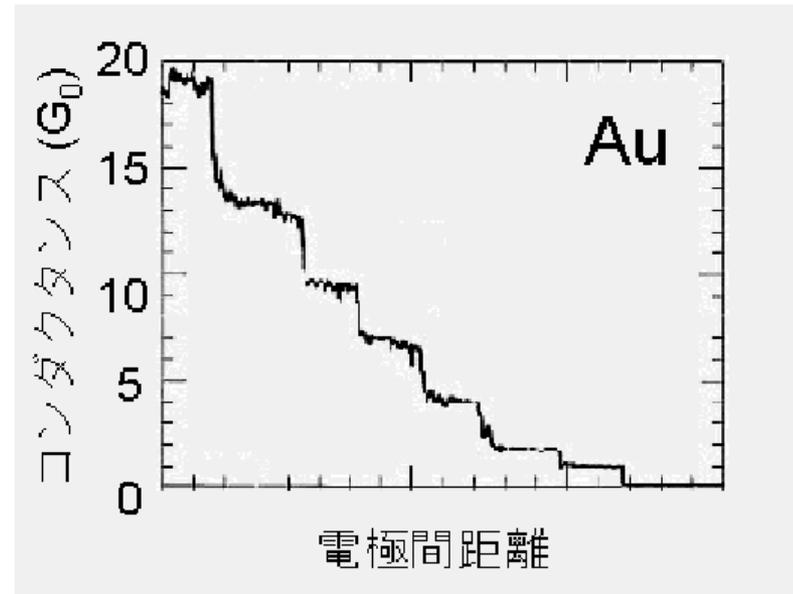


J.L.Costa-Kramer *et al.*, PRB **55**, 12910 (1997)

コンダクタンスの量子化単位

$$G_0 = 2e^2/h$$

(e : 電荷素量, h : プランク定数)



Rubio *et al.*, PRL **76** 2302 (1996)

機械的に形成した金属微小接合における
コンダクタンスの量子化の実験例

1. ナノ構造での電子輸送

2. 第一原理輸送特性計算法

- (1) 非平衡グリーン関数法と波動関数接合法
- (2) 輸送特性計算を可能にする数値計算手法

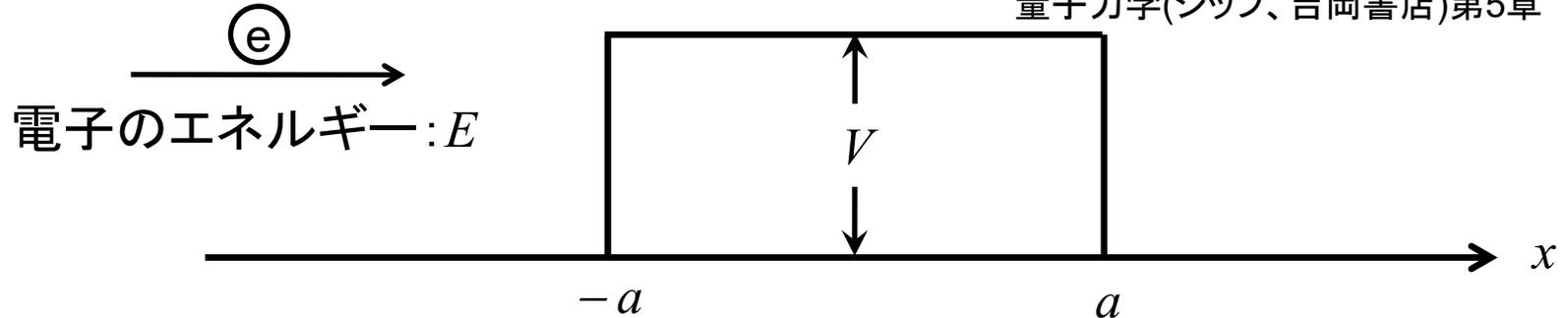
3. 第一原理輸送特性計算の例

- (1) ナトリウム原子鎖の輸送特性
- (2) アルミニウム原子鎖の輸送特性
- (3) 金螺旋原子鎖の輸送特性
- (4) フラーレン分子鎖の輸送特性
- (5) 走査型トンネル電子顕微鏡のトンネル電流
- (6) MOSFETのリーク電流
- (7)

輸送計算は何を計算しているのか？

量子力学: 1次元方形ポテンシャルの電子のトンネル

量子力学(メシア、東京図書)第3章
量子力学(小出昭一郎、東京図書)第5章
量子力学(シッフ、吉岡書店)第5章



波動関数: $\psi(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}$ $\psi(x) = c_1e^{-iqx} + c_2e^{iqx}$ $\psi(x) = Te^{ikx}$

ここで $E > V$ のとき $k = \sqrt{2mE}/\hbar$, $q = \sqrt{2m(E - V)}/\hbar$

透過係数: $T = \frac{2kqe^{ika}}{2kq \cos(aq) - i(k^2 + q^2) \sin(aq)}$

反射係数: $R = i \frac{(q^2 - k^2) \sin(aq) e^{-ika}}{2kq \cos(aq) - i(k^2 + k^2) \sin(aq)}$

Landauer-Büttikerの公式(コンダクタンスの導出)

$$G = \frac{I_{total}}{V} = \frac{2e^2}{h} T^2 \quad h: \text{プランク定数}, e: \text{電荷素量}$$

第一原理に基づく輸送特性計算手法の例

1. 散乱領域のグリーン関数から電気伝導を計算する方法

e.g., L.V. Keldysh, Sov. Phys.-JETP. 20 1018 (1965) その他多数。

電極との接続境界条件を満たす遅延グリーン関数とランダウアー公式を用いて、コンダクタンスと散乱領域の電子状態を計算する方法。

2. 散乱波動関数を計算する方法

(1) Recursion Transfer Matrix (RTM)法

e.g., K. Hirose, M. Tsukada, PRL73 150 (1994).

隣接メッシュ間の比として定義される伝達行列をRecursion法で計算する方法。

(2) Lippmann-Schwinger (LS)法

e.g., N.D. Lang, PRB52 5335 (1995).

Kohn-Sham方程式を積分形に書き直し、巨大行列の連立方程式を解く方法。

(3) 周期系の波動関数に接続する方法

e.g., H.J. Choi, J. Ihm, PRB59 2267 (1999).

散乱領域に周期境界条件を課して波動関数を計算し、それと電極の波動関数を接続する方法。

(4) Overbridging Boundary-Matching (OBM)法

e.g., Y. Fujimoto, K. Hirose PRB67 195315 (2003); T. Ono, K. Hirose PRB70 033403 (2004).

散乱領域の両端で波動関数の接続を行うことにより散乱波動関数を計算する方法。

(5) Impulse Response法

e.g., H. Goto, T. Ono, K. Hirose, JPCM19 365205 (2007).

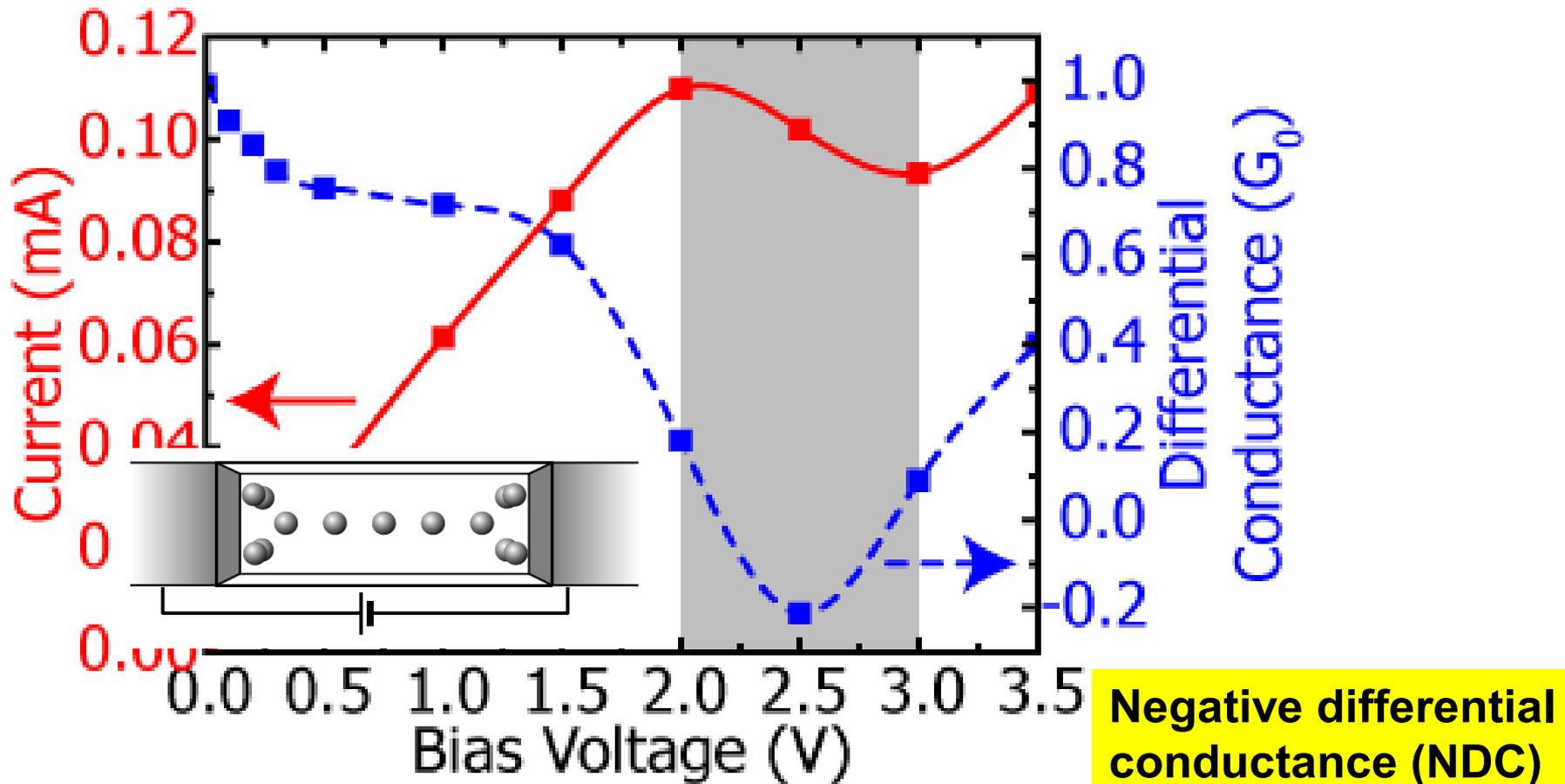
波動関数の時間発展を計算することにより、散乱波動関数を求める方法。

Lippmann-Schwinger equation

S. Tsukamoto and K. Hirose, Phys. Rev. B 66 161402 (2002).

SCF calculation under finite bias voltage

I-V characteristic of Na chain



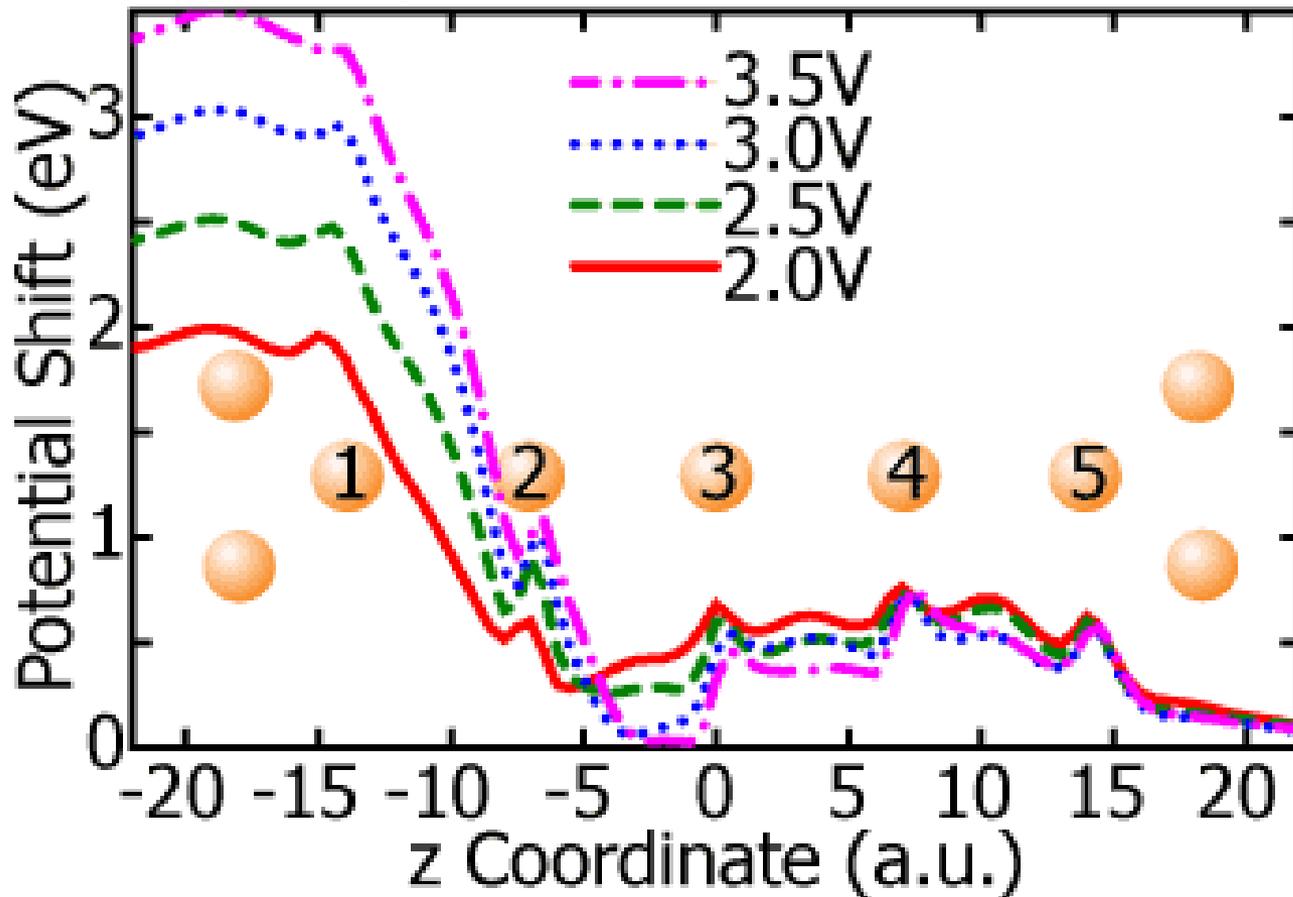
Negative differential conductance (NDC)

Lippmann-Schwinger equation

S. Tsukamoto and K. Hirose, Phys. Rev. B 66 161402 (2002).

SCF calculation under finite bias voltage

Voltage drop in Na chain



Rapid voltage drop



Interpretation of the NDC mechanism

Impulse Response法

江上喜幸(長崎大学)、後藤英和(大阪大学)

時間依存シュレディンガー方程式の数値解法

時間依存シュレディンガー方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = H \psi(\mathbf{r}, t)$$

時間発展Green関数を用いて

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \psi(\mathbf{r}', t_0) d\mathbf{r}'$$

実空間差分法を用いると、
波動関数の時間発展は次式で表される。

$$\psi(\mathbf{r}_j, t + \Delta t) = e^{-i\Delta t \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_j)} \sum_{j_x'} \sum_{j_y'} \sum_{j_z'} \left[\prod_{v=x,y,z} i^{j_v - j_v'} e^{-i \frac{\Delta t}{h_v^2}} J_{j_v - j_v'} \left(\frac{\Delta t}{h_v^2} \right) \right] e^{-i\Delta t \frac{1}{2} V(\mathbf{r}_{j'})} \psi(\mathbf{r}_{j'}, t)$$

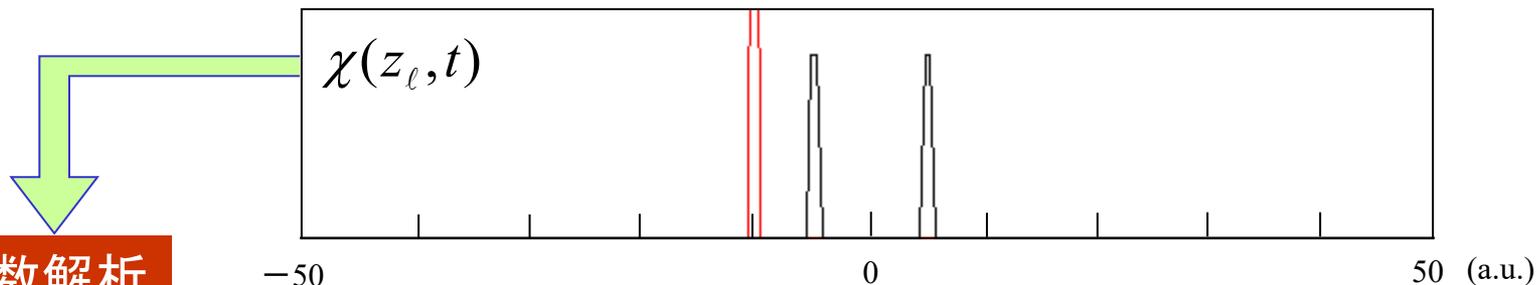
時間 Δt 後の波動関数がわかる

現在の波動関数から

この式を繰り返し用いれば、波動関数の時間発展を追跡することができる。

1次元共鳴トンネル伝導

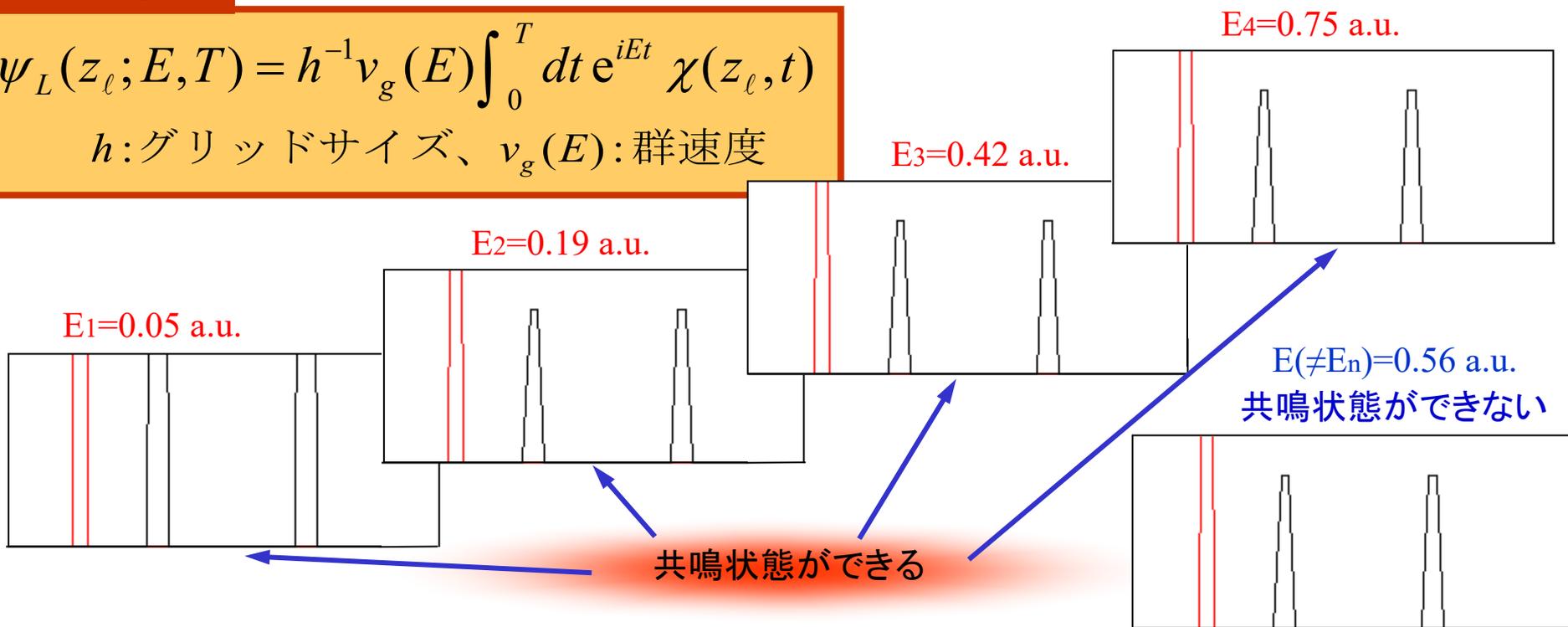
井戸型ポテンシャルの離散固有値に相当するエネルギーを持って入射する電子だけが、共鳴してポテンシャル障壁を透過することができる。



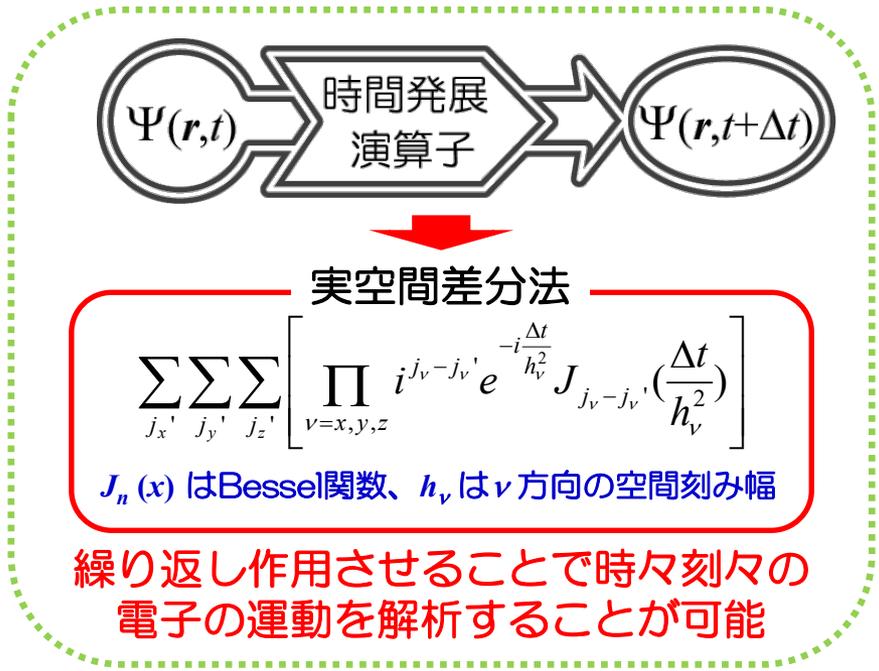
周波数解析

$$\psi_L(z_l; E, T) = h^{-1} v_g(E) \int_0^T dt e^{iEt} \chi(z_l, t)$$

h : グリッドサイズ、 $v_g(E)$: 群速度



Electron Transport Property Calculation based on TDDFT



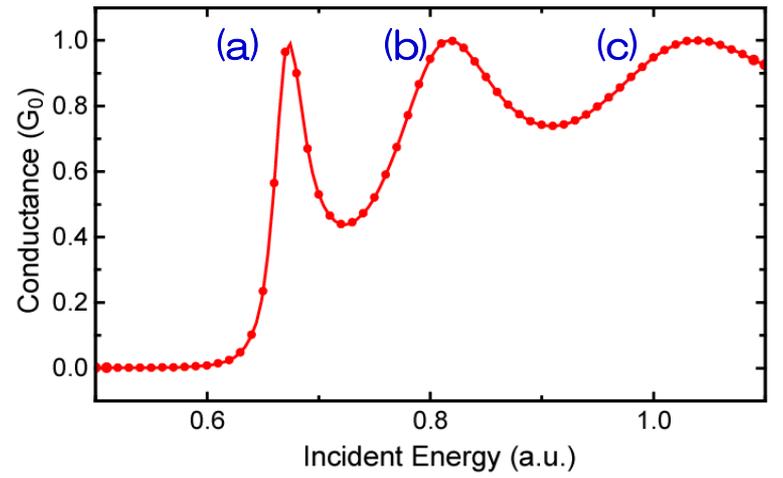
電気伝導特性計算への応用

定常状態とは異なる物理現象の解析
 電荷の移動、コンデンサにおける充放電、
 時間変動する力場の干渉、誘導起電力、
 交流特性など

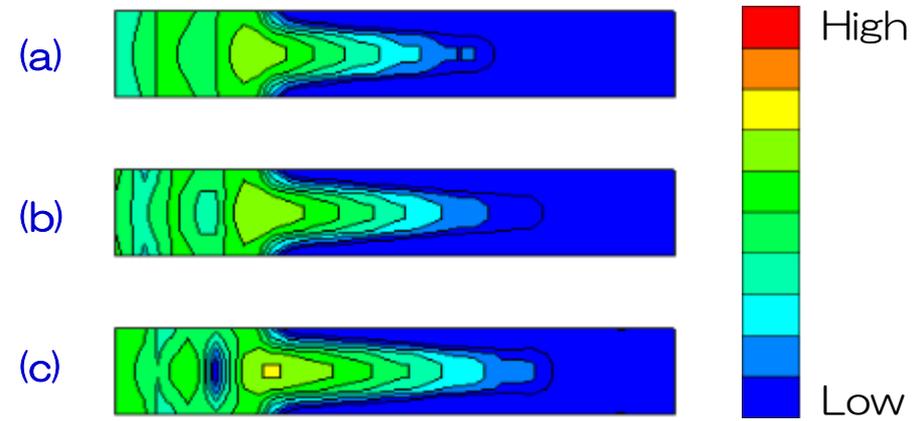
デバイスシミュレーションへ



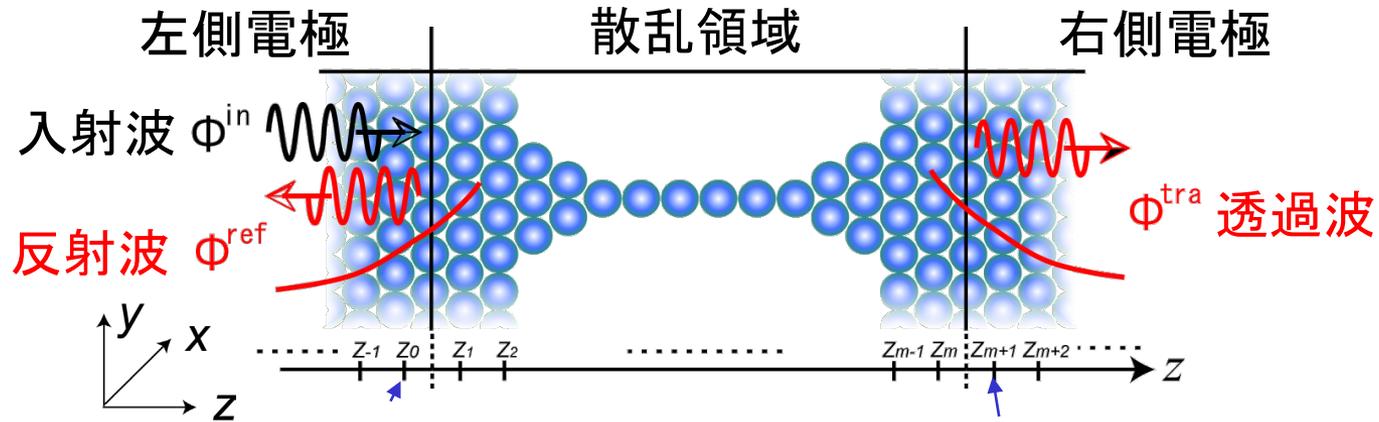
電子のエネルギーに対するコンダクタンスの変化



入射電子の電荷密度分布の時間変化



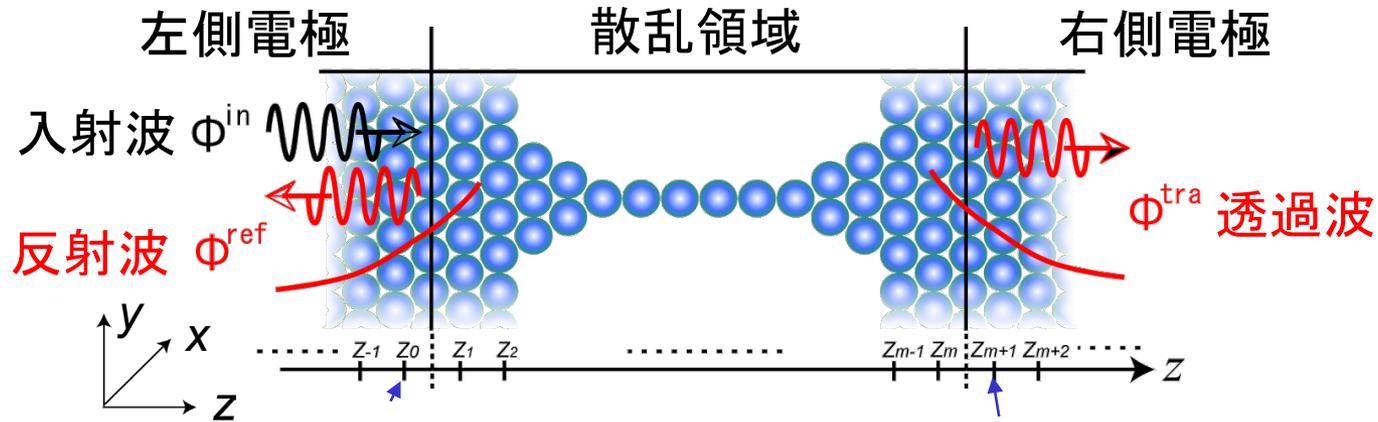
波動関数接合法を用いた伝導計算の流れ



半無限系に対するSchroedinger方程式を解く

$$H\psi = E\psi$$

波動関数接合法を用いた伝導計算の流れ



1. 電極の一般化ブロッホ波 $\Phi^{ref(tra)}(E)$ を計算。ここで、 E は電子のエネルギー。
2. 電極を考慮しないグリーン関数を計算。

$$\hat{g}(E) = [Z - \hat{H}]^{-1} \quad (Z = E - i\eta)$$

3. 波動関数接合により散乱波動関数を計算。

$$\Psi(E) = \begin{cases} \phi^{in}(E) + \sum_l C_l^{ref} \Phi_l^{ref}(E) & \dots\dots \text{左側電極} \\ \sum_l C_l^{tra} \Phi_l^{tra}(E) & \dots\dots \text{右側電極} \end{cases}$$

セルフコンシステントをする場合は、電子密度を $n(r) = \int |\Psi(E)|^2 dE$ で計算。

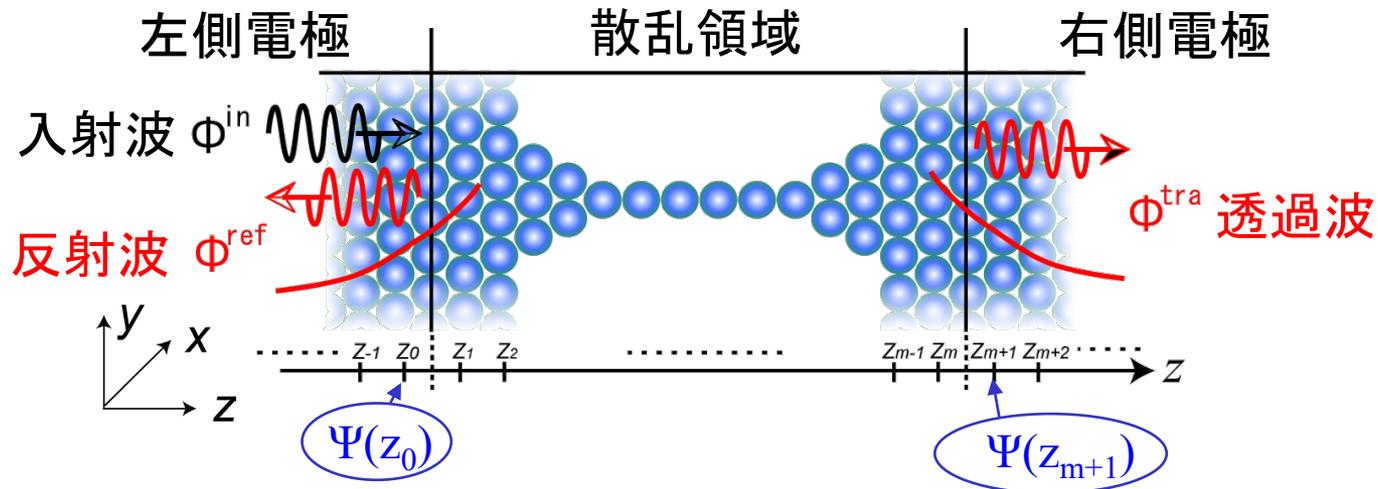
4. Landauer公式によりコンダクタンスを計算。

$$\text{Conductance} = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j} |C_{ij}^{tra}|^2 \frac{v_i}{v_j}$$

ここで v は、群速度。

波動関数接合法(Overbridging Boundary-Matching法)

左側電極から入射した電子を考える。



散乱波の条件

$$\Psi(z_k) = \begin{cases} \phi^{in}(z_k) + \sum_l C_l^{ref} \Phi_l^{ref}(z_k) & \dots \left(\begin{array}{l} \text{in the left electrode} \\ k \leq 0 \end{array} \right) \\ \sum_l C_l^{tra} \Phi_l^{tra}(z_k) & \dots \left(\begin{array}{l} \text{in the right electrode} \\ k \geq m+1 \end{array} \right) \end{cases} \quad (1)$$

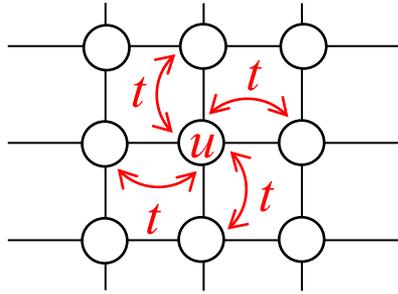
ここで $\Psi(z_k)$ と $\Phi(z_k)$ は、 N 列の列ベクトルで、それらの要素は $z=z_k$ 面(xy 面)での波動関数の値 $\psi(r_{//}, z_k)$ と $\phi(r_{//}, z_k)$ で定義される。 $(N$ は xy 面上でのグリッド数 $N_x \times N_y$ 。)

$$\Psi(z_k) = [\psi(r_{11}, z_k), \dots, \psi(r_{M1}, z_k), \psi(r_{12}, z_k), \psi(r_{22}, z_k), \dots, \psi(r_{N_x N_y}, z_k)]^t,$$

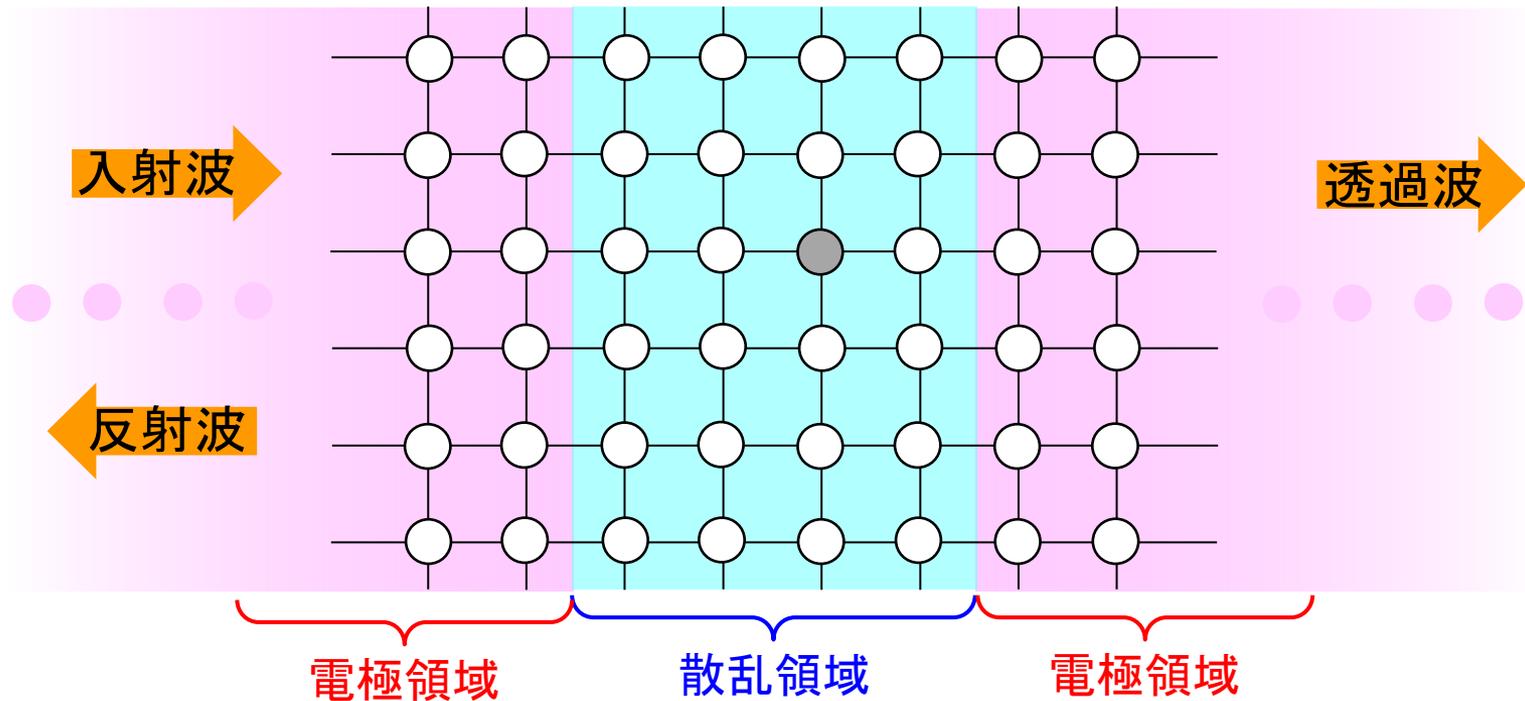
$$\Phi^{ref(tra)}(z_k) = [\phi^{ref(tra)}(r_{11}, z_k), \dots, \phi^{ref(tra)}(r_{M1}, z_k), \phi^{ref(tra)}(r_{12}, z_k), \phi^{ref(tra)}(r_{22}, z_k), \dots, \phi^{ref(tra)}(r_{N_x N_y}, z_k)]^t.$$

相互作用のイメージ

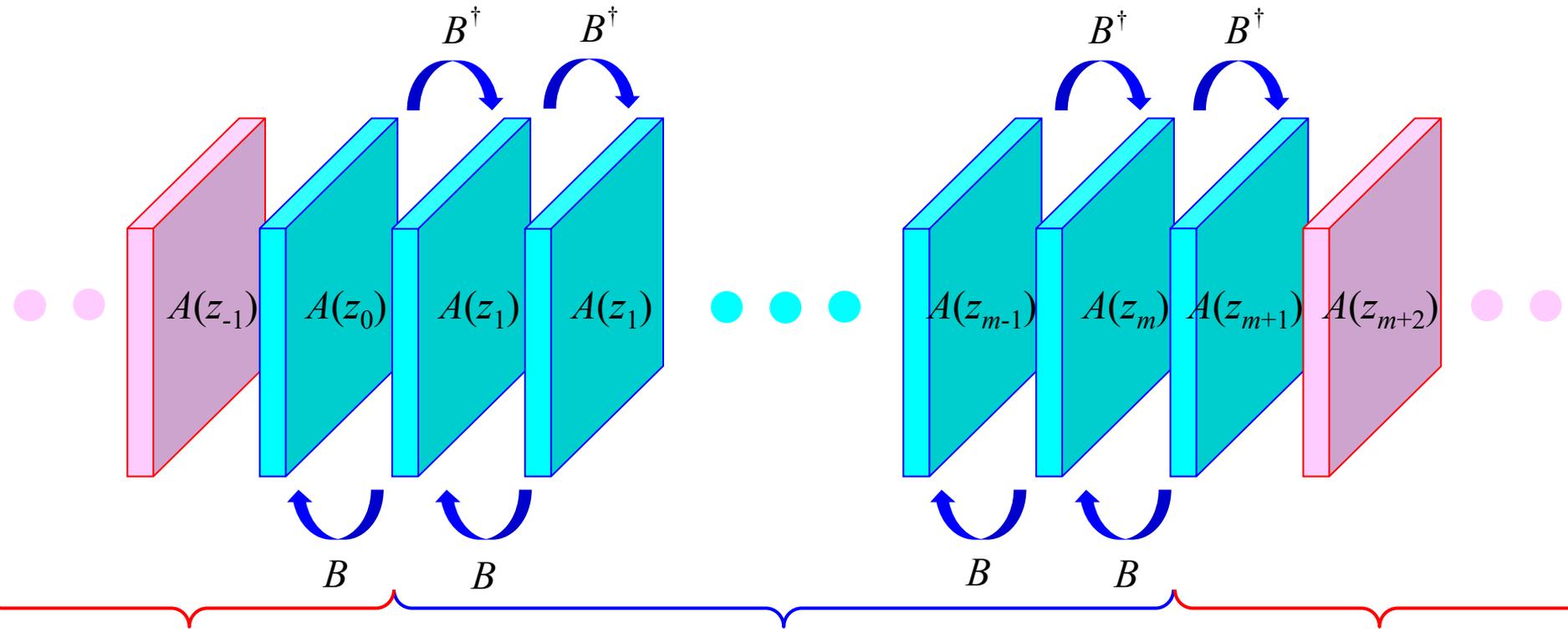
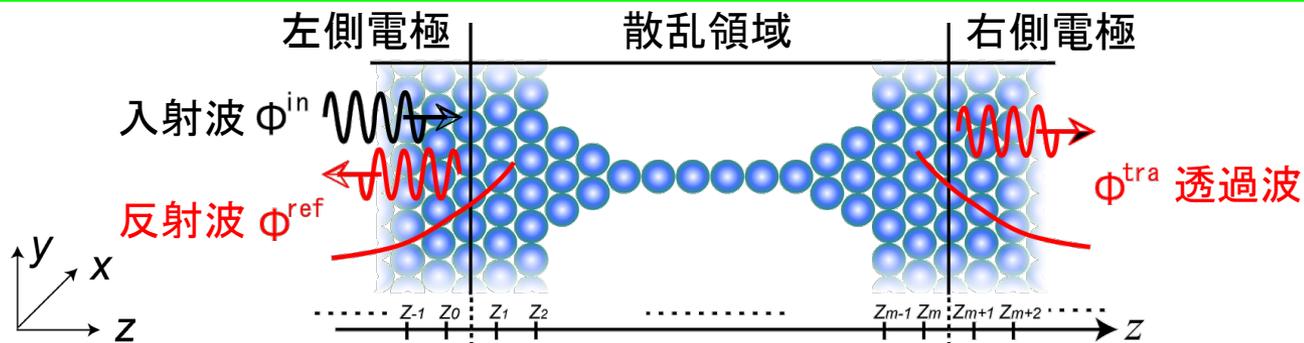
強束縛近似:



強束縛近似を用いた伝導計算:



相互作用のイメージ



左電極領域

散乱領域

右電極領域

波動関数接合法(Overbridging Boundary-Matching法)

$$\begin{bmatrix} \Psi(z_0) \\ \Psi(z_1) \\ \vdots \\ \Psi(z_m) \\ \Psi(z_{m+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{0,0} & \cdots & g_{0,m+1} \\ g_{1,0} & & g_{1,m+1} \\ \vdots & & \vdots \\ g_{m,0} & & g_{m,m+1} \\ g_{m+1,0} & \cdots & g_{m+1,m+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B^\dagger \Psi(z_{-1}) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ B\Psi(z_{m+2}) \end{bmatrix}$$

第0ブロック列と第 $m+1$ ブロック列に注目すると、 $\Psi(z_0)$ と $\Psi(z_{m+1})$ は、 $\Psi(z_{-1})$ と $\Psi(z_{m+2})$ を用いて記述できる。

$$\begin{pmatrix} \Psi(z_0) \\ \Psi(z_{m+1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{0,0} & g_{0,m+1} \\ g_{m+1,0} & g_{m+1,m+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B^\dagger \Psi(z_{-1}) \\ B\Psi(z_{m+2}) \end{pmatrix} \quad (3)$$

$\Psi(z_0)$ と $\Psi(z_{m+1})$ は、 $\Psi(z_{-1})$ と $\Psi(z_{m+2})$ に、散乱波の条件

$$\Psi(z_k) = \begin{cases} \phi^{in}(z_k) + \sum_l C_l^{ref} \Phi_l^{ref}(z_k) & \cdots (\text{in the left electrode } k \leq 0) \\ \sum_l C_l^{tra} \Phi_l^{tra}(z_k) & \cdots (\text{in the right electrode } k \geq m+1) \end{cases} \quad (1)$$

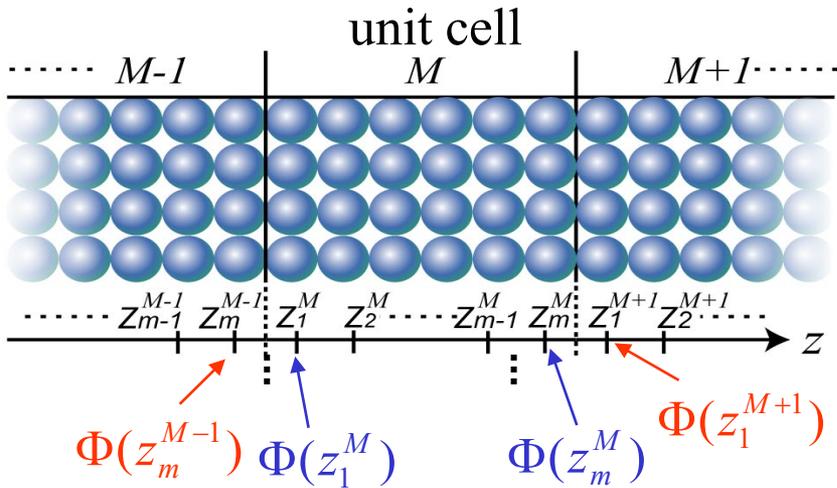
を課した波動関数を代入すると、反射係数 C^{ref} 、透過係数 C^{tra} に関する $2N$ 元の連立方程式(OBM公式)が得られる。

$$\begin{pmatrix} g_{0,0} B^\dagger \Phi^{ref}(z_{-1}) - \Phi^{ref}(z_0) & g_{0,m+1} B \Phi^{tra}(z_{m+2}) \\ g_{m+1,0} B^\dagger \Phi^{ref}(z_{-1}) & g_{m+1,m+1} B \Phi^{tra}(z_{m+2}) - \Phi^{tra}(z_{m+1}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C^{ref} \\ C^{tra} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -g_{0,0} B^\dagger \phi^{in}(z_{-1}) + \phi^{in}(z_0) \\ -g_{m+1,0} B^\dagger \phi^{in}(z_{-1}) \end{pmatrix} \quad (4)$$

電極内での波動関数の計算方法

(バルク中の一般化ブロッホ関数 Φ)

(3)式に対し、 z 方向に周期境界条件を課す。



$$\begin{pmatrix} \Phi(z_1^M) \\ \Phi(z_m^M) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta_{1,1} & \theta_{1,m} \\ \theta_{m,1} & \theta_{m,m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B^\dagger \Phi(z_m^{M-1}) \\ B \Phi(z_1^{M+1}) \end{pmatrix} \quad (3')$$

$\hat{\theta}$ はバルクに対する周期系のハミルトニアンから1unit cell分を切り出した部分ハミルトニアンのグリーン関数。

$\theta_{k,l}$ は $\hat{\theta}$ を行列表示した場合の (k,l) 番目のブロッホ行列。

注) この式の導出には、半無限の境界条件を使っていない。

周期的なバルクでは、 z 方向を含む全ての方向にブロッホ条件が成り立つ。

$$\Phi(z_1^{M+1}) = \lambda \Phi(z_1^M) \text{ and } \Phi(z_m^M) = \lambda \Phi(z_m^{M-1}) \quad (5)$$

ここで $\lambda = e^{ik_z L}$ である。また、 k_z は複素数、 L はユニットセルの z 方向の長さ。

(3')式と(5)式より、一般化ブロッホ関数 Φ に関する一般化固有値問題が導かれる。

$$\Pi_1 \begin{pmatrix} \Phi(z_m^{M-1}) \\ \Phi(z_1^{M+1}) \end{pmatrix} = \lambda \Pi_2 \begin{pmatrix} \Phi(z_m^{M-1}) \\ \Phi(z_1^{M+1}) \end{pmatrix}, \text{ここで } \Pi_1 = \begin{pmatrix} \theta_{m,1} B^\dagger & \theta_{m,m} B \\ 0 & I \end{pmatrix}, \Pi_2 = \begin{pmatrix} I & 0 \\ \theta_{1,1} B^\dagger & \theta_{1,m} B \end{pmatrix} \quad (6)$$

コンダクタンスと電流

コンダクタンスの計算には、Landauer-Büttikerの公式を用いる。

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j} |C_{ij}^{tra}|^2 \frac{v_i}{v_j}$$

h : プランク定数, e : 電荷素量, v_j : 群速度

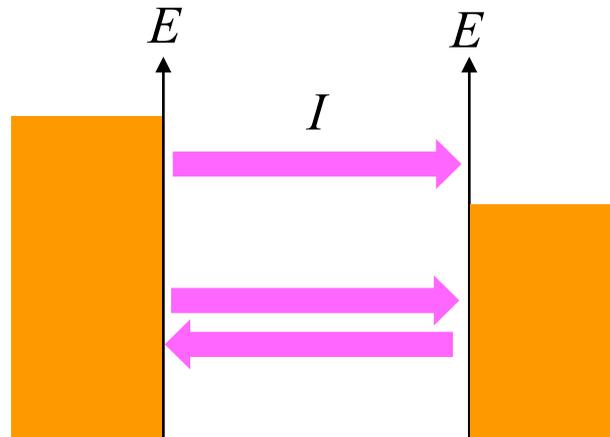
↑速度を各入射波 j 、透過波 i ごとに計算する。

左側電極から右側電極に流れる電流は、

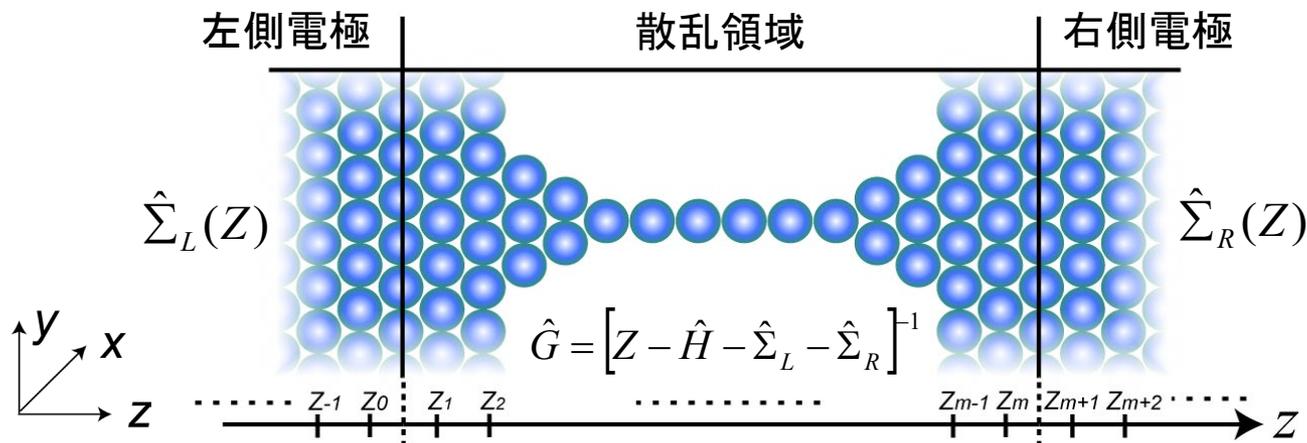
$$I = -\frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T(E) (f_L(E) - f_R(E))$$

である。ここで、 $f_{L(R)}(E)$ は電極のフェルミ分布関数である。

左電極 散乱領域 右電極



非平衡グリーン関数法を用いた伝導計算の流れ



1. 電極の自己エネルギー $\hat{\Sigma}_{(L,R)}(Z)$ を計算。ここで、 Z は電子のエネルギー。

2. 半無限電極を考慮したグリーン関数を計算。

$$\hat{G}(Z) = [Z - \hat{H} - \hat{\Sigma}_L(Z) - \hat{\Sigma}_R(Z)]^{-1}$$

ここで、 \hat{H} は散乱領域のHamiltonian。

セルフコンシステントをする場合は、電子密度を $n(r) = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im} \hat{G}(Z) dZ$ で計算。

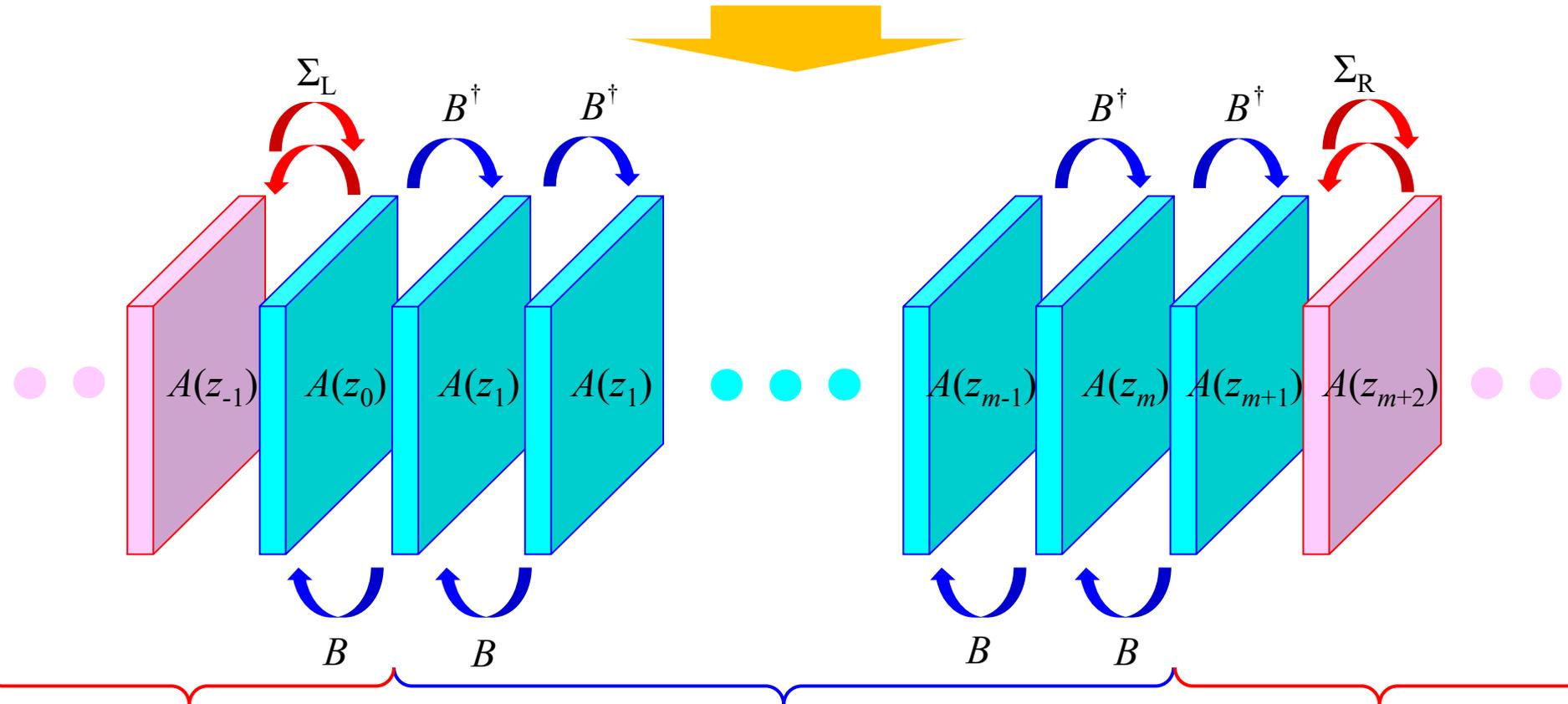
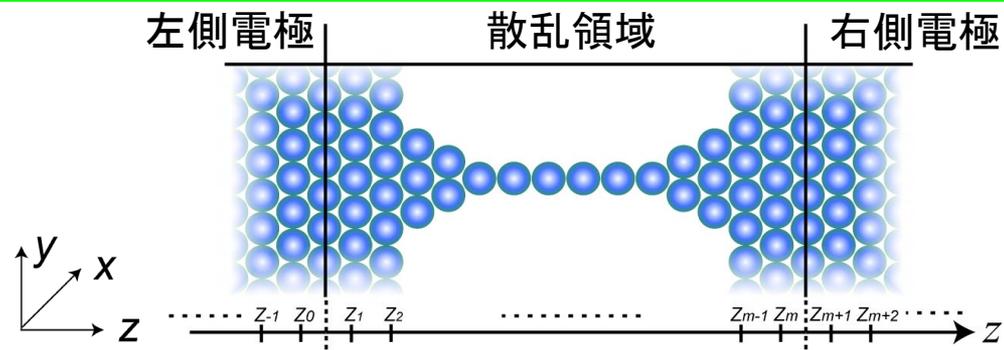
3. Fisher-Lee公式によりコンダクタンスを計算。

$$\text{Conductance} = \frac{2e^2}{h} \text{Tr} [\Gamma_L G_{m+1,0}^{r\dagger} \Gamma_R G_{m+1,0}^r]$$

ここで、 $G_{k,l}$ は \hat{G} の第 k ブロック行第 l ブロック列要素、 $\hat{G}^r(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \hat{G}(E + i\eta)$ 、 $Z = E + i\eta$ 、

$\Gamma_L = i[\Sigma_L^r - \Sigma_L^{r\dagger}]$ と $\Gamma_R = i[\Sigma_R^r - \Sigma_R^{r\dagger}]$ は電極と散乱領域を結びつけるCoupling Matrix。

相互作用のイメージ



左電極領域

散乱領域

NEGF法(グリーン関数が満たすべき式)

半無限系のグリーン関数

$$\hat{G} = [Z - \hat{H} - \hat{\Sigma}_L - \hat{\Sigma}_R]^{-1}$$

注)NEGF法は複素数エネルギー Z を扱うので、グリーン関数と自己エネルギー項の上付き“ \dagger ”を削除している。

l 列目のグリーン関数に関して行列表示をすると

$$\begin{bmatrix} Z - A(z_0) - \Sigma_L(z_0) & -B & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ -B^\dagger & Z - A(z_1) & -B & & & & \vdots \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & -B^\dagger & Z - A(z_l) & -B & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ \vdots & & & & -B^\dagger & Z - A(z_m) & -B \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & -B^\dagger & Z - A(z_{m+1}) - \Sigma_R(z_{m+1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{0,l} \\ G_{1,l} \\ \vdots \\ G_{l,l} \\ \vdots \\ G_{m,l} \\ G_{m+1,l} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ I \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

が得られる。

l 列目のみ \uparrow

ここで $G_{k,l}$ は \hat{G} を行列表示した場合の (k,l) 番目のブロック行列 $G(z_k, z_l)$ 。

自己エネルギー一項の計算法(一般化ブロッホ波を用いる方法)

左側電極領域

反射波を集めた行列

$$Q^{ref}(z) = [\Phi_1^{ref}(z), \Phi_2^{ref}(z), \dots, \Phi_N^{ref}(z)]$$

ここで、反射波の比行列を用意する。

$$R^{ref}(z_0) = Q^{ref}(z_{-1})Q^{ref}(z_0)^{-1}$$

右側電極領域

透過波を集めた行列

$$Q^{tra}(z) = [\Phi_1^{tra}(z), \Phi_2^{tra}(z), \dots, \Phi_N^{tra}(z)]$$

ここで、透過波の比行列を用意する。

$$R^{tra}(z_{m+2}) = Q^{tra}(z_{m+2})Q^{tra}(z_{m+1})^{-1}$$

自己エネルギーは、 $\Sigma^r(z_k) = B^\dagger R(z_k)$ により計算

NEGF法でのコンダクタンスと散乱波動関数

NEGF法で使われるコンダクタンスは、下記の式を用いて計算する。

$$\begin{aligned} G &= \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L(z_0)G_{0,m+1}^a \Gamma_R(z_{m+1})G_{m+1,0}^r] \\ &= \frac{2e^2}{h} \text{Tr}[\Gamma_L(z_0)G_{m+1,0}^r \Gamma_R(z_{m+1})G_{0,m+1}^a] \end{aligned}$$

ここで、 $G_{k,l}^a$ は先進グリーン関数 $G_{k,l}^a = G_{l,k}^{r\dagger} = G_{l,k}^\dagger$ である。

また、 $G_{k,l}$ は \hat{G} の第 k ブロック行第 l ブロック列要素、 $\hat{G}^r(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \hat{G}(E + i\eta)$ 、 $Z = E + i\eta$ 、 $\Gamma_L = i[\Sigma_L^r - \Sigma_L^{r\dagger}]$ と $\Gamma_R = i[\Sigma_R^r - \Sigma_R^{r\dagger}]$ は電極と散乱領域を結びつけるCoupling Matrix。

散乱波動関数は、遅延グリーン関数、Coupling Matrix、入射電子波動関数を用いて

$$\Psi(z_k) = iG(z_k, z_0)\Gamma_L(z_0)\Phi^{in}(z_0)$$

より求まる。

第一原理電子状態の数値計算方法

平面波基底関数展開法

- ・ 波動関数を平面波で展開
- 平面波を増やすことにより計算精度がシステムチックに向上
- × 高速フーリエ変換を用いるので超並列計算に不適
- × 平面波を用いるので計算モデルは周期境界条件が使えるものに限定

原子波動関数展開法

- ・ 波動関数を原子波動関数で展開
- 物理的直観に近い基底関数を用いるので少ない基底数で計算可能
- 様々なタイプの境界条件が適用可能
- △ 超並列計算機でもそれなりに高速計算が可能
- × 基底関数の不完全性(計算精度を向上させる明確な方法が無い)

実空間差分法

- ・ 計算領域にちりばめたグリッド上の波動関数の値を直接計算
- 様々なタイプの境界条件が適用可能
- 高速フーリエ変換を用いないので超並列計算での実行に適している
- × Egg box effect

Real-space finite-difference (RSFD) method

The grand-state electronic structure is obtained by solving the Schrödinger (Kohn-Sham) equation

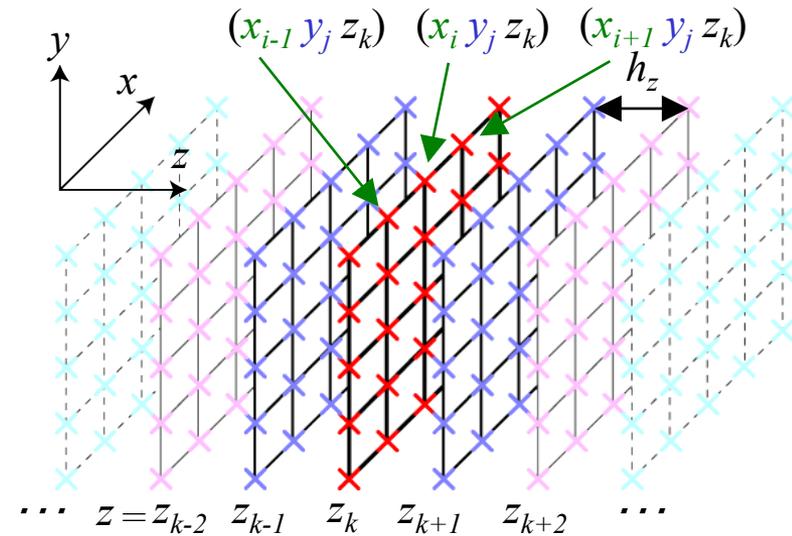
$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r)\right)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r)$$

The RSFD method is:

- the space is divided into equal-spacing grid points,
- the wave function and potential are defined at the grid points,
- the kinetic operator is approximated to a finite-difference formula, e.g.,

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dz^2}\psi(z_k) \approx -\frac{\psi_{k+1} - 2\psi_k + \psi_{k-1}}{2h_z^2}$$

- no use of a basis-function set



Wave function ψ_{ijk} is defined at grid point (x_i, y_j, z_k)

References of the RSFD approach, .e.g.,

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 11355 (1994),

T. Ono & K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **82**, 5016 (1999),

T. Ono & K. Hirose, Phys. Rev. B **64**, 085105 (2001),

T. Ono & K. Hirose, Phys. Rev. B **72**, 085105 (2005),

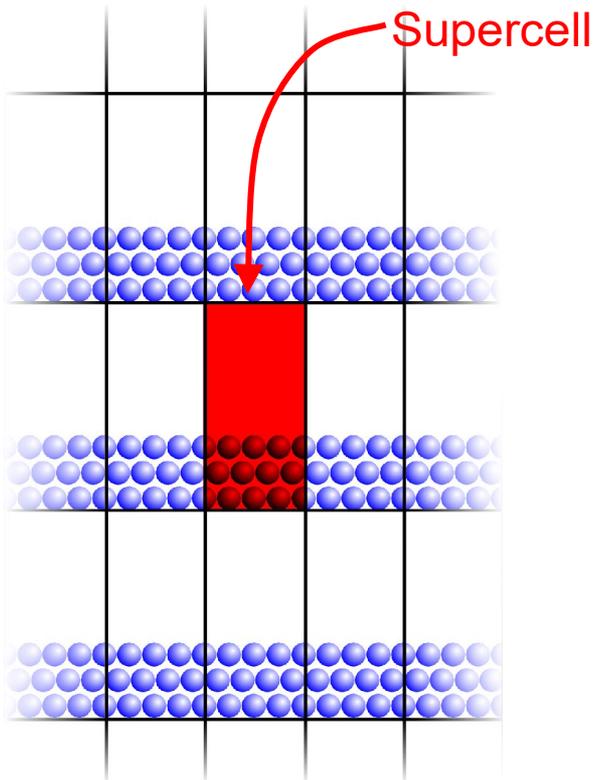
T. Ono & K. Hirose, Phys. Rev. B **72**, 085115 (2005).

Advantages of RSFD (1)

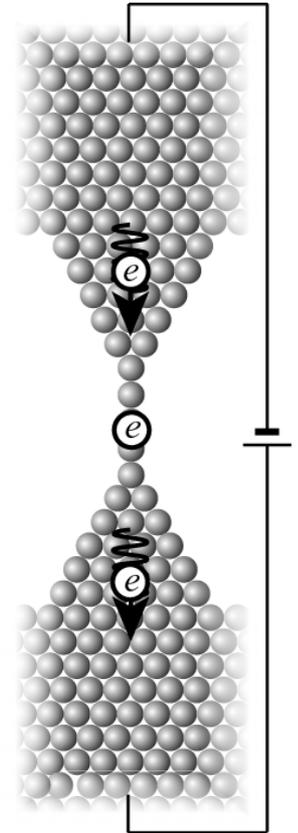
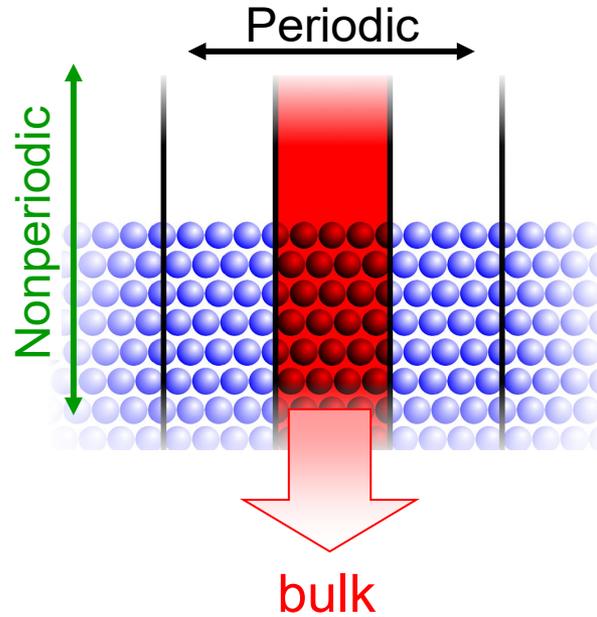
Arbitrary boundary condition is available.

Conventional plane-wave method

Repeated slab model



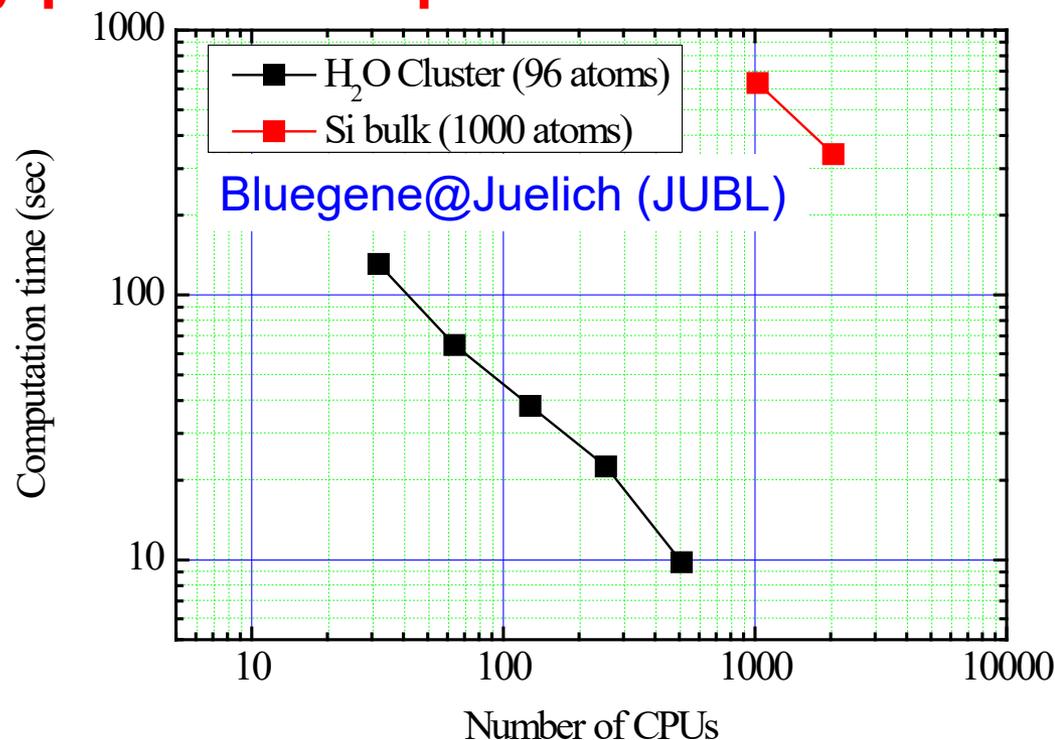
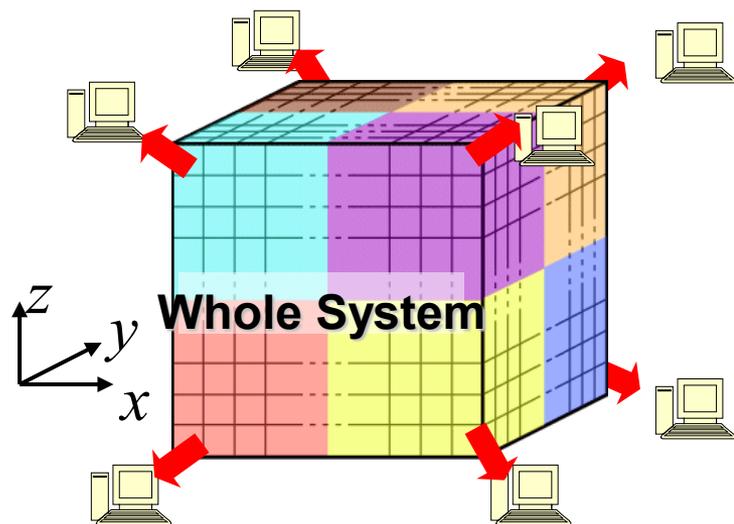
RSFD method



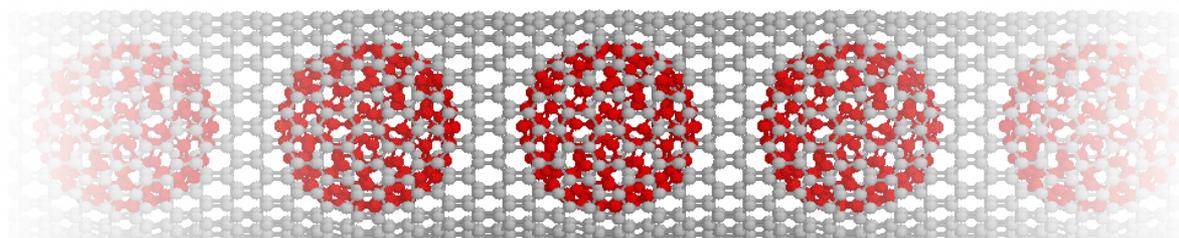
The boundary condition infinitely continuing to bulk is available.

Advantages of RSFD (2)

Advantageous on massively parallel computers.



Example: Peapod C₁₈₀@(20,0)CNT (500 C atoms/supercell)

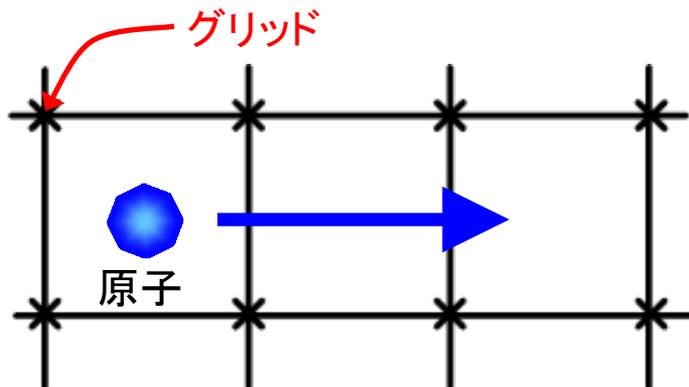


Computed by
2048 CPUs of JUBL

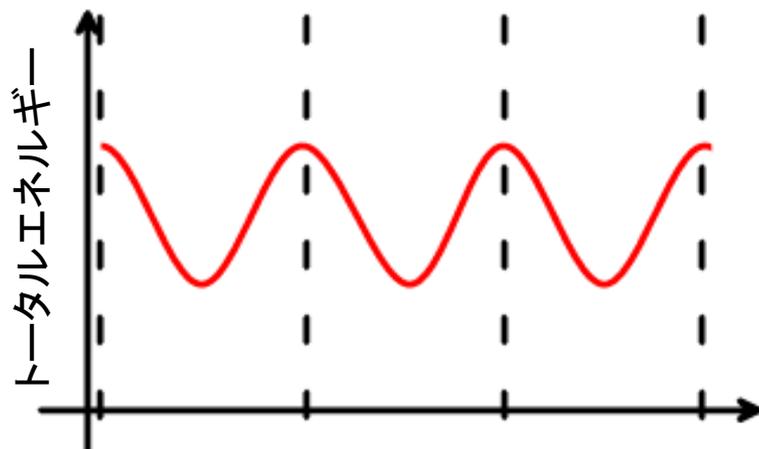
ϕ_{CNT} : +4% $\phi_{\text{C}_{180}}$: -6% (lateral), +1% (longitudinal)
by encapsulating fullerene.

Egg box effect

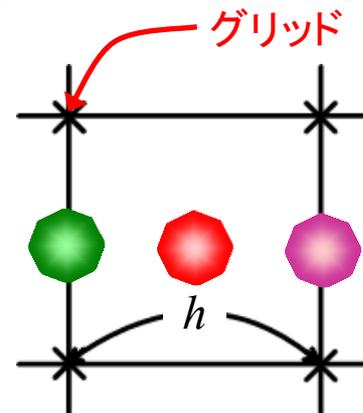
例：酸素原子の場合



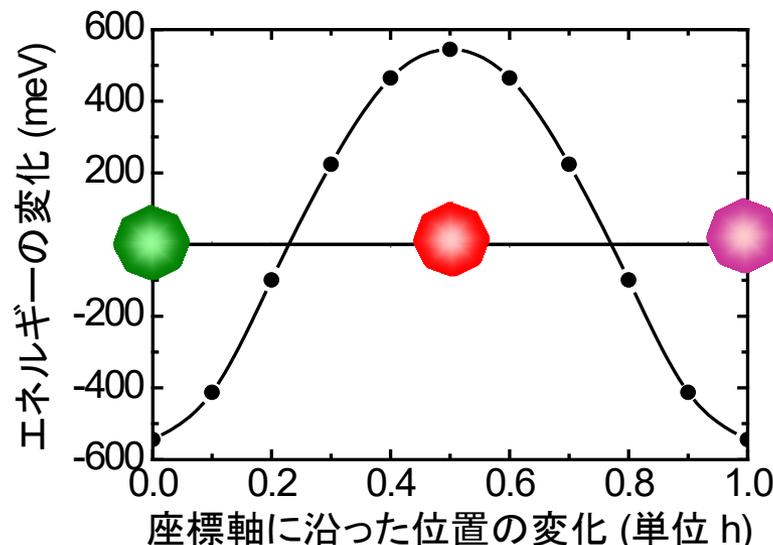
原子位置をグリッドに対して相対的に移動させるとトータルエネルギーが非物理的に振動する。



座標軸に対する位置の変化

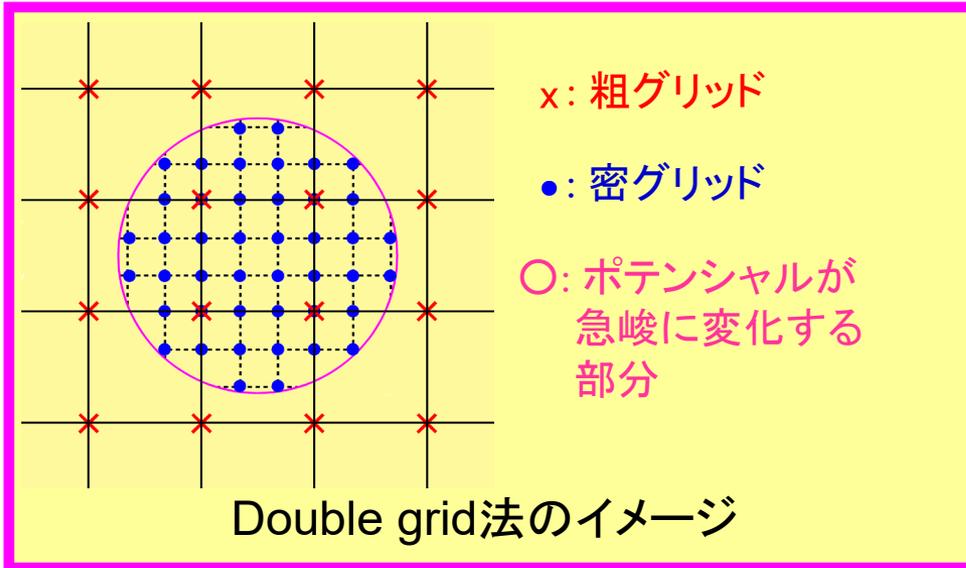


酸素原子をグリッドに対して相対的に移動させる。



Timesaving double-grid法

TO & K. Hirose, PRL82 5016 (1999); PRB72 085115 (2005)



$$\int v_l(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

粗グリッド、密グリッドの両方で、解析的もしくは数値的に厳密に決まる。
 粗グリッド上のみで与えられる。

密グリッドでの波動関数は、補間で求める。

$$\psi(x_i) = \sum_I w_{I,i}\psi(X_I)$$

x_i : 密グリッドのインデックス

X_I : 粗グリッドのインデックス

ポテンシャルと波動関数の内積は、次のように書き換えることができる。

$$\int v_l(x)\psi(x)dx$$

$$= \sum_i v_l(x_i)\psi(x_i)h$$

$$= \sum_i v_l(x_i) \sum_I w_{I,i}\psi(X_I)h$$

$$= \sum_I \left\{ \sum_i w_{I,i}v(x_i)h \right\} \psi(X_I)$$

$W(X_I)$

“ W ” は、ポテンシャルのみに依存するので、計算の最初に1回だけ計算。

数値積分が

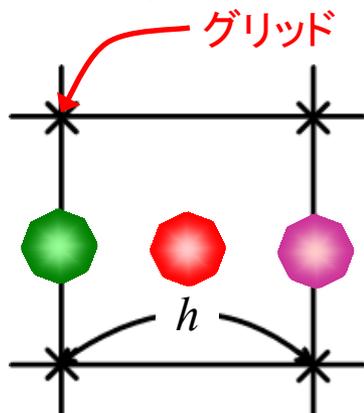
$$\sum_i \longrightarrow \sum_I$$

密グリッド積分から粗グリッド積分に置き換わった。

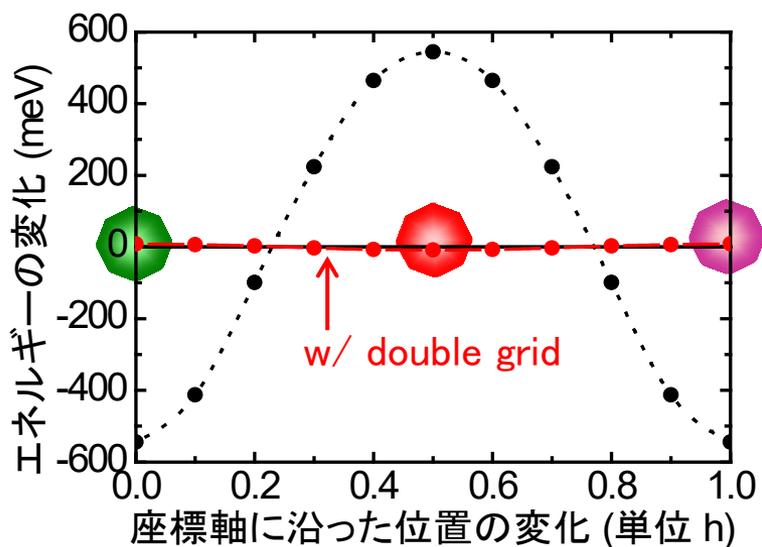
Double grid法の効果

TO & K. Hirose, PRL82 5016 (1999); PRB72 085115 (2005)

例：酸素原子の場合



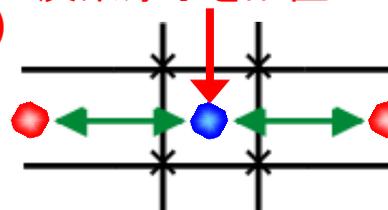
酸素原子をグリッドに対して相対的に移動させる。



CO₂分子の断熱ポテンシャル曲線

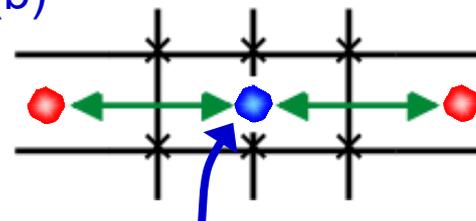
隣接するcoarse grid面間に炭素原子を配置

Model (a)

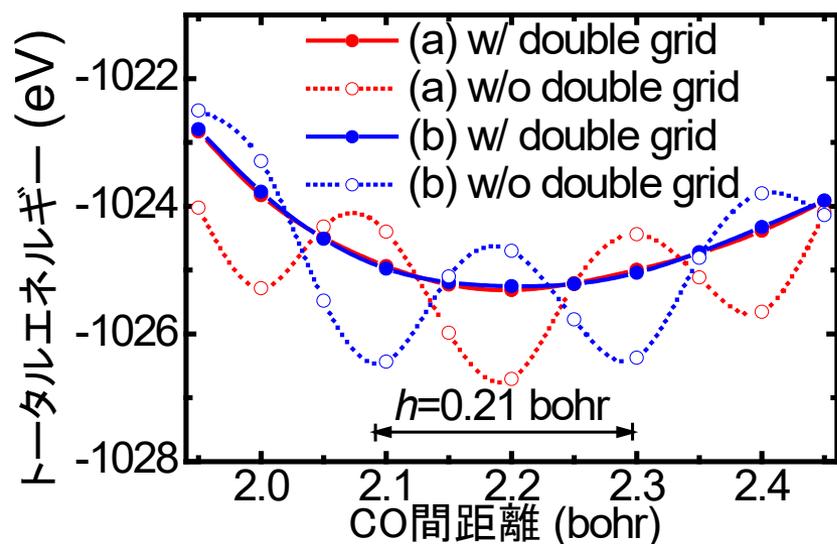


● 炭素原子
● 酸素原子

Model (b)



coarse grid面上に炭素原子を配置



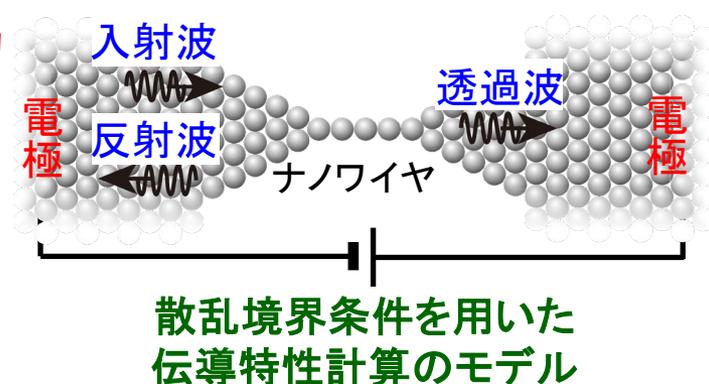
独自に開発した第一原理計算コードRSPACE

RSPACEの特徴

基底関数を使わず**実空間グリッド**を用いて電子状態・伝導特性を計算
京4096ノードで10,240Si原子系に対して**実行効率31%、並列化効率94%**

実空間手法の利点

- グリッド幅を細かくすることにより**計算精度向上が容易**
- フーリエ変換を使わないので、次世代スパコンなど**超並列計算機での大規模・高速計算が可能**
- 平面波を基底関数に使わないので、バルク以外の**周期的でないモデルの計算が可能**
➡ OBM法(電気伝導特性計算法)の開発



RSPACEで独自に開発した計算手法

OBM法(第一原理電気伝導特性計算法)

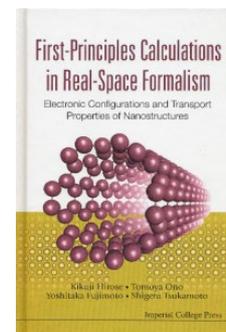
Phys. Rev. B (2004); Phys. Rev. E (2010).

Double Grid法(Egg box effectを回避する方法)

Phys. Rev. Lett. (1999); Phys. Rev. B (2010).

FCE-MPD法(静電ポテンシャルを高速・正確に計算する方法)

Phys. Rev. B (2005).



計算手法の詳細を記した専門書

広瀬喜久治、小野倫也、藤本義隆、塚本茂
(Imperial College Press, London, 2005)



参考図書

K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, and S. Tsukamoto, *First-principles Calculations in Real-Space Formalism-Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures-* (Imperial College Press, London, 2005)

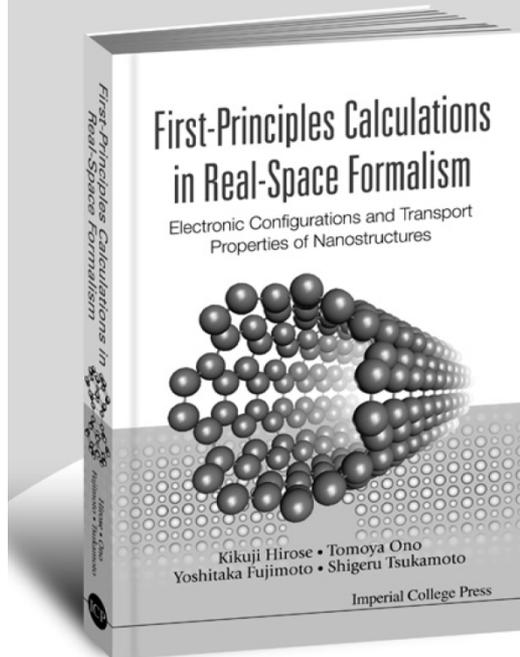
Supriyo Datta, *Quantum Transport-Atom to Transistor-* (Cambridge University Press, New York, 2005)

日本語訳: 森藤正人、森伸也、鎌倉良成、量子輸送(基礎編、応用編)、丸善

笠井秀明、赤井久純、吉田博編、計算機マテリアルデザイン入門、大阪大学出版会

First-Principles Calculations in Real-Space Formalism

Electronic Configurations and Transport Properties of Nanostructures



With cutting-edge materials and minute electronic devices being produced by the latest nanoscale fabrication technology, it is essential for scientists and engineers to rely on first-principles (ab initio) calculation methods to fully understand the electronic configurations and transport properties of nanostructures. It is now imperative to introduce practical and tractable calculation methods that accurately describe the physics in nanostructures suspended between electrodes.

This timely volume addresses novel methods for calculating electronic transport properties using real-space formalisms free from geometrical restrictions. The book comprises two parts: The first details the basic formalism of the real-space finite-difference method and its applications. This provides the theoretical foundation for the second part of the book, which presents the methods for calculating the properties of electronic transport through nanostructures sandwiched by semi-infinite electrodes.

Contents: Real-Space Finite-Difference Method for First-Principles Calculations: Foundations of Methodology; Solvers of the Poisson Equation and Related Techniques; Minimization Procedures of the Energy Functional; Timesaving Double-Grid Technique; Implementation for Systems under Various Boundary Conditions; **Electronic Transport Through Nanostructures Between Semi-Infinite Electrodes:** Basic Scheme of the Overbridging Boundary-Matching Method; Inclusion of Norm-Conserving Pseudopotentials; Jellium Electrode Approximation; Green's Function Formalism and the Overbridging Boundary-Matching Scheme; Calculation Method Based on the Lippmann-Schwinger Equation; **Appendices:** Formulas for Long-Range Potentials under Various Boundary Conditions; Tight-Binding Approach Based on the Overbridging Boundary-Matching Scheme.

Key Features

- Presents details of methods, as well as some applications, using accurate schemes for examining electronic configurations and conduction properties
- Information and insight about nanoscale electronic transport using a newly developed method based on first-principles

Readership: Graduate and post-graduate students and researchers in computational, quantum and condensed matter physics, and nanoscience.

264pp
1-86094-512-0

Jan 2005
US\$68 £41

by
Kikuji Hirose
(Osaka University, Japan)
Tomoya Ono
(Osaka University, Japan)
Yoshitaka Fujimoto
(University of Tokyo, Japan)
Shigeru Tsukamoto
(National Institute for Materials Science, Japan)

 **World Scientific**
www.worldscientific.com

 **Imperial College Press**
www.icpress.co.uk

本書はネット販売のAmazonでも購入できます。

1. ナノ構造での電子輸送

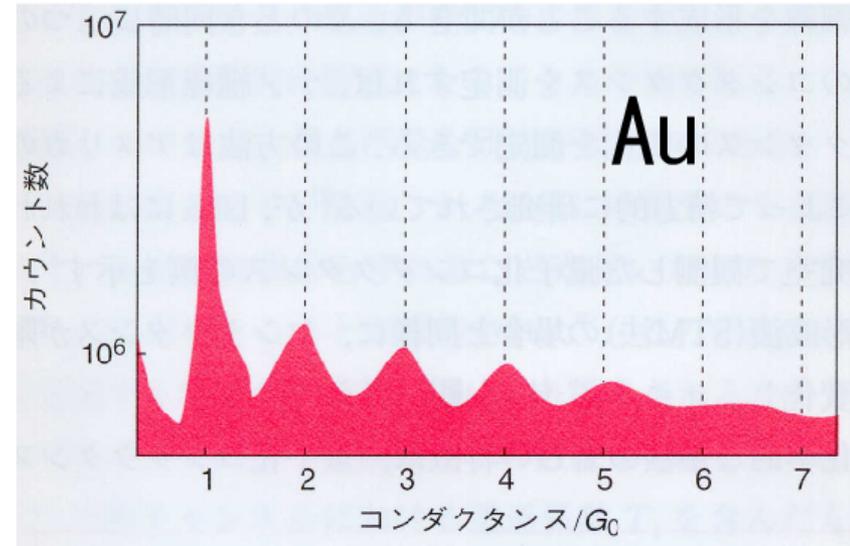
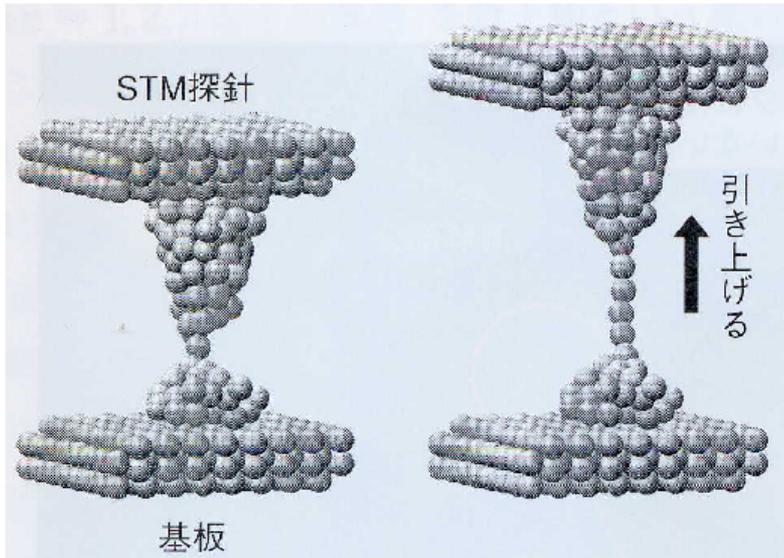
2. 第一原理輸送特性計算法

- (1) 非平衡グリーン関数法と波動関数接合法
- (2) 輸送特性計算を可能にする数値計算手法

3. 第一原理輸送特性計算の例

- (1) ナトリウム原子鎖の輸送特性
- (2) アルミニウム原子鎖の輸送特性
- (3) 金螺旋原子鎖の輸送特性
- (4) フラーレン分子鎖の輸送特性
- (5) 走査型トンネル電子顕微鏡のトンネル電流
- (6) MOSFETのリーク電流
- (7)

走査型トンネル顕微鏡 (STM)

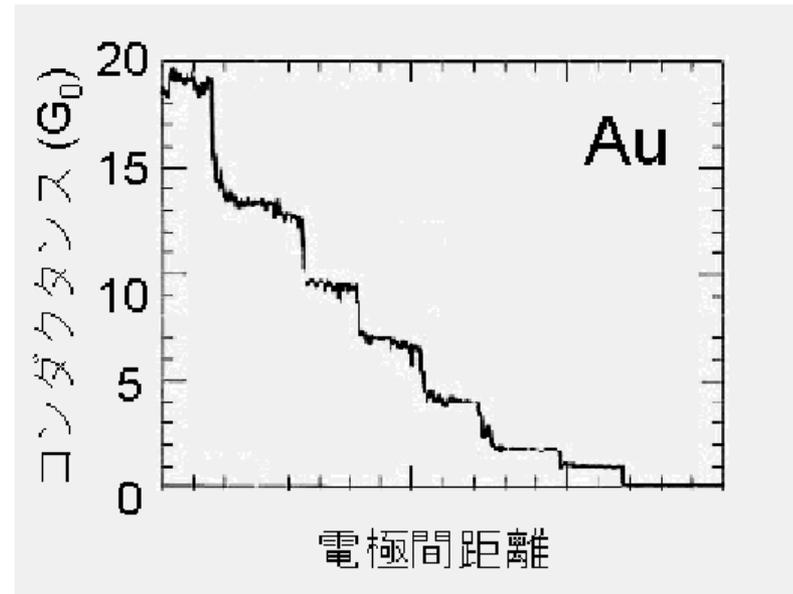


J.L.Costa-Kramer *et al.*, PRB **55**, 12910 (1997)

コンダクタンスの量子化単位

$$G_0 = 2e^2/h$$

(e : 電荷素量, h : プランク定数)



機械的に形成した金属微小接合における
コンダクタンスの量子化の実験例

Rubio *et al.*, PRL **76** 2302 (1996)

Computational program

***Ab initio* molecular-dynamics simulation program based on real-space finite-difference method T. Ono and K. Hirose (Hirose Lab. Osaka Univ.)**

◆ Real-space finite-difference method with timesaving double-grid technique

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1240 (1994).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **82**, 5016 (1999).

K. Hirose and T. Ono, Phys. Rev. B **64**, 085105 (2001).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B **72**, 085105 (2005).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B **72**, 085115 (2005).

◆ Landauer formula with overbridging-boundary matching method

M. Büttiker *et al.*, Phys. Rev. B **31**, 6207 (1985).

Y. Fujimoto and K. Hirose, Phys. Rev. B **67**, 195315 (2003).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B **70**, 033403 (2004).

◆ Local-spin-density approximation and generalized gradient approximation

J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

◆ Norm-conserving pseudopotential

D.R. Hamann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

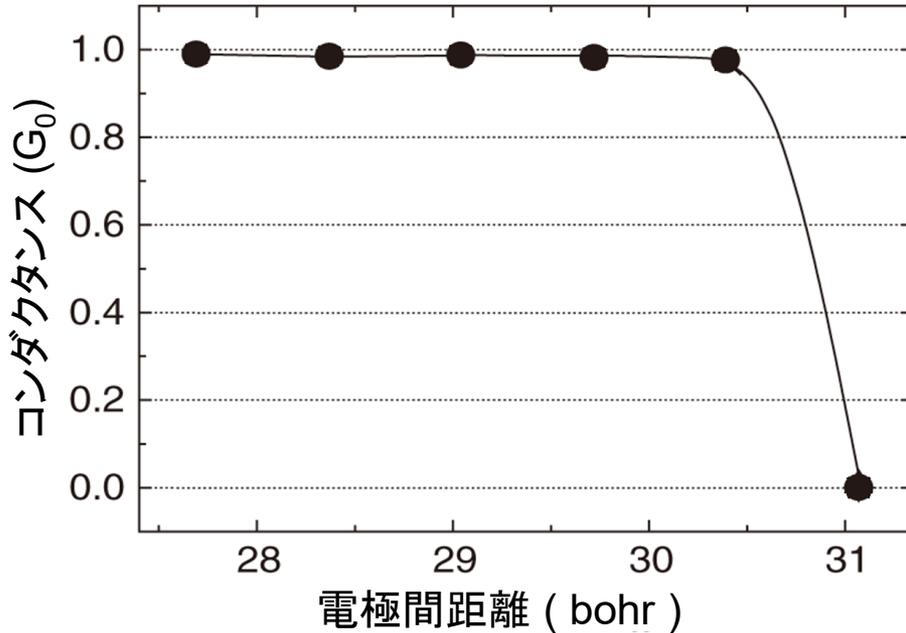
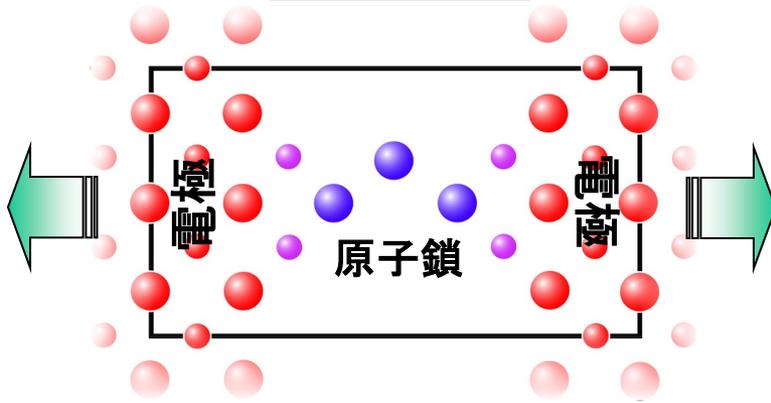
N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

K. Kobayashi, Comput. Mater. Sci. **14**, 72 (1999). NCPS97

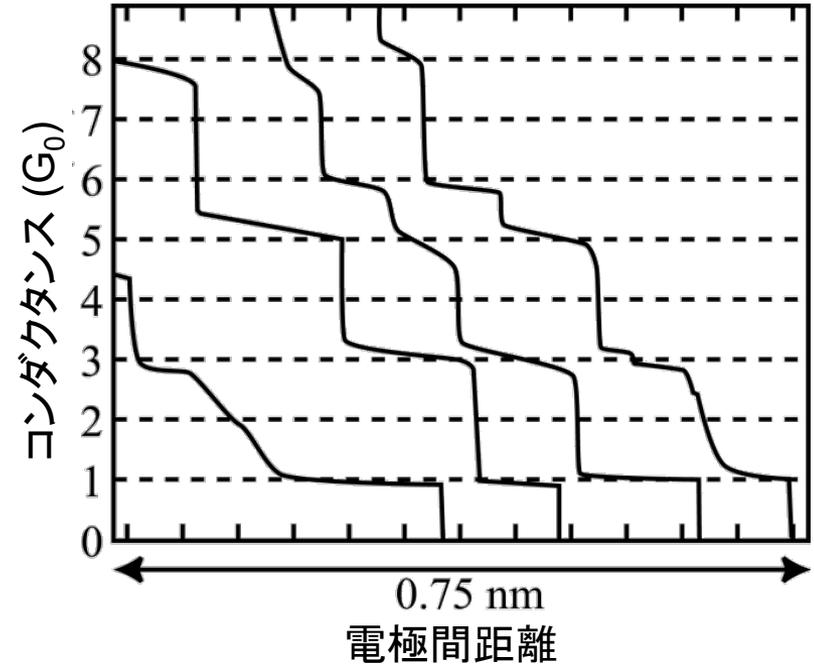
ナトリウム単原子鎖の電気伝導特性

Y. Egami, TO *et al.*, Nanotech. 16 S161 (2005)

計算モデル



実験結果



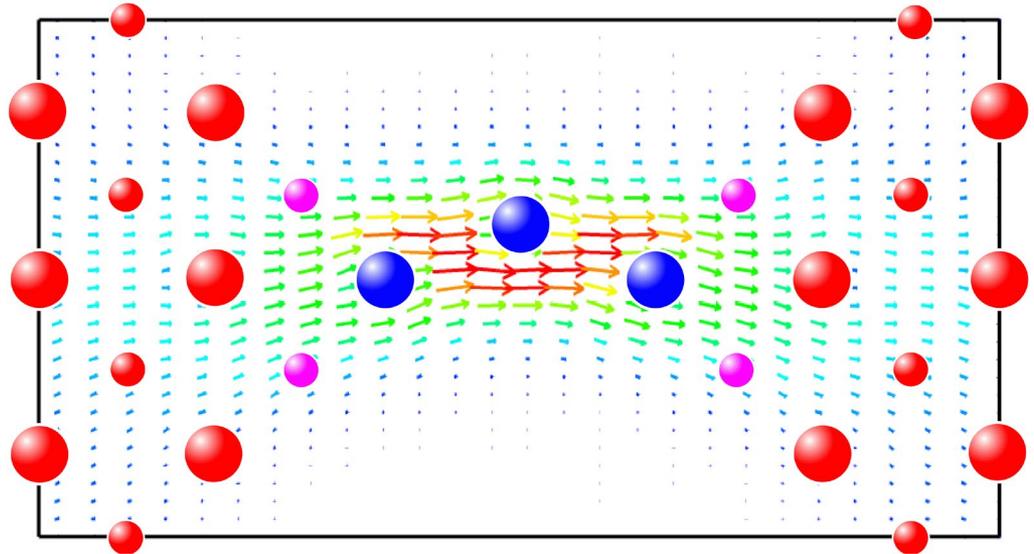
コンダクタンストレースは実験結果とよく一致

L. M. Krans *et al.*, Nature 375 767 (1995)

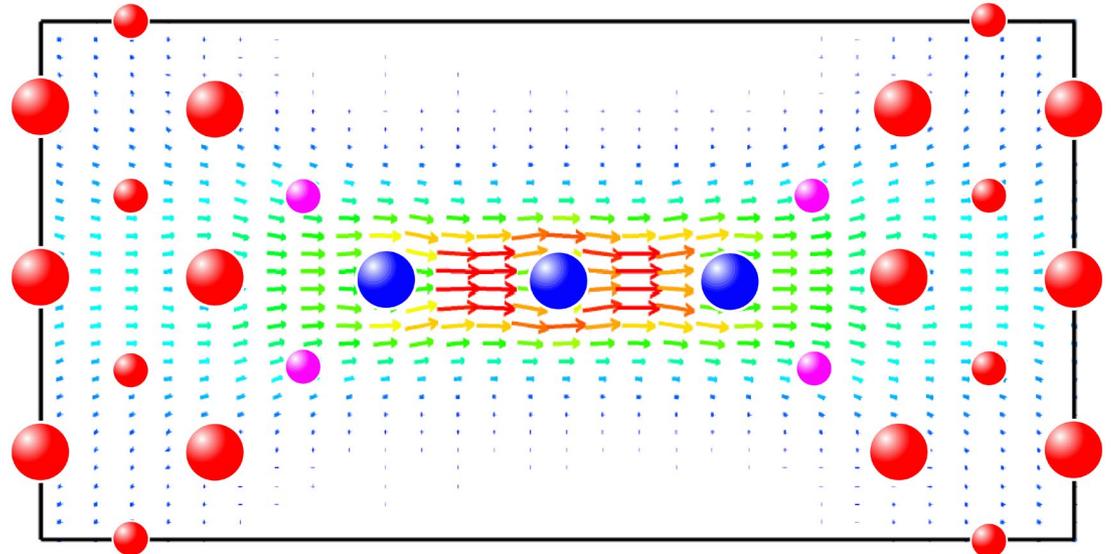


電流密度分布

$L_{es}=15.0$



$L_{es}=16.4$

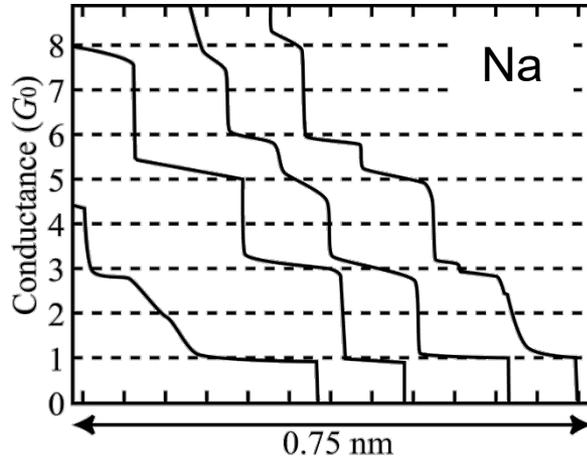


[010]
↑
[001]
→



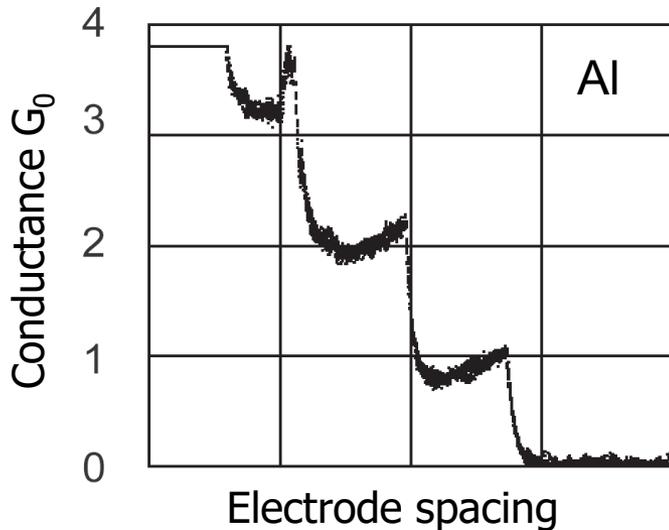
Na原子鎖とAl原子鎖のコンダクタンスの比較

実験的背景



L. M. Krans *et al.*,
Nature **375**, 767 (1995)

Monovalent元素から構成される原子鎖は、
破断直前にコンダクタンストレースが
平らなプラトーを描く

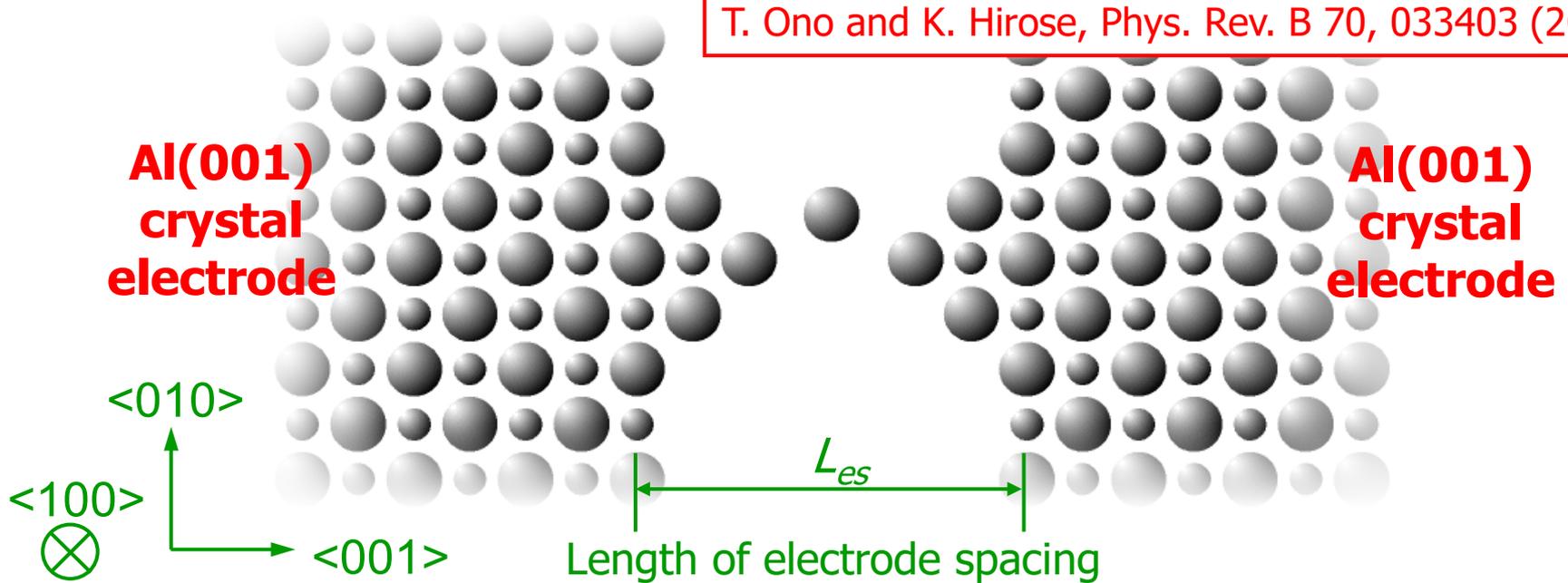


Multivalent元素から構成される原子鎖
は、破断直前にコンダクタンストレースが
下に凸の曲線を描く

J. Mizobata, A. Fujii, S. Kurokawa and A. Sakai,
J. Jpn. Appl. Phys. 42, 4680 (2003)

3-atom aluminum nanowire

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B 70, 033403 (2004).

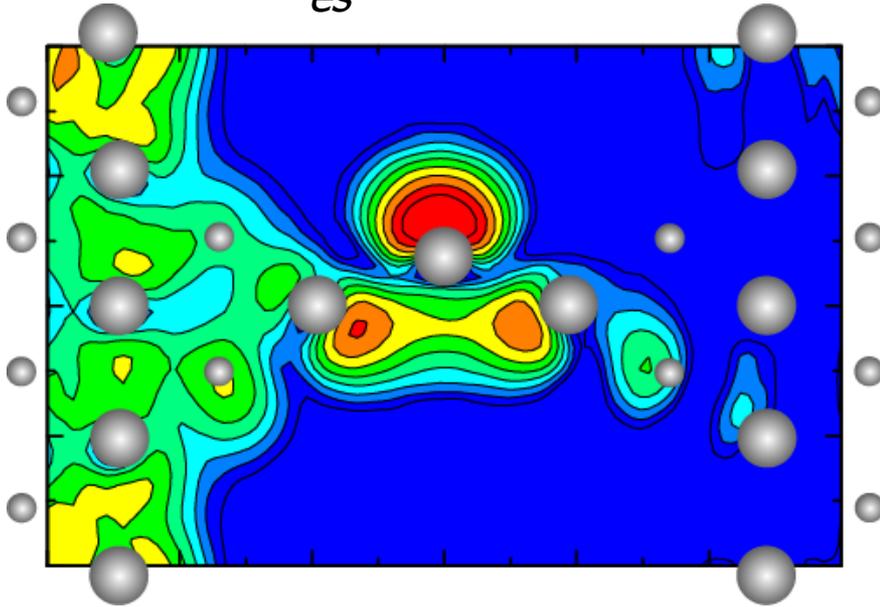


Computational conditions

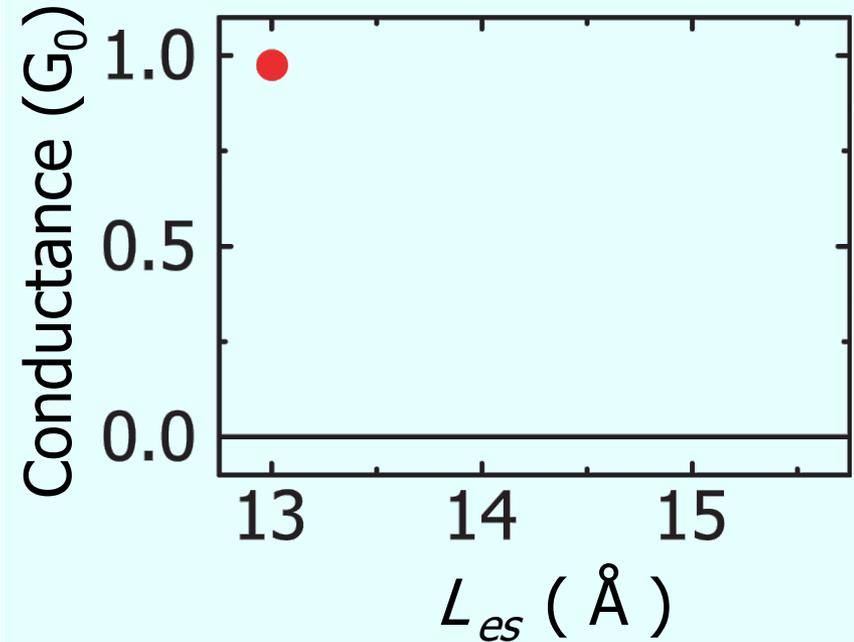
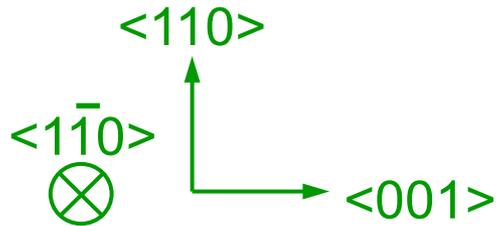
- Grid spacing 0.33 Å (Cutoff energy 25 Ry)
- Periodic boundary conditions are imposed at x and y directions. (The cell size is $L_x=8.0$ Å and $L_y=8.0$ Å.)
- Electrode spacing (average interatomic distance)
 $13.00\text{Å} < L_{es} < 15.34\text{Å}$ ($2.50\text{Å} < d_{av} < 3.67\text{Å}$).
($d_{av}=2.75$ Å is the nearest neighbor atomic distance in Al crystal.)
- Only atom locates at the center of the nanowire
is optimized on (110) plane by molecular-dynamics simulation
- Norm conserving pseudopotential (NCPS97) is adopted.

Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 13.00 \text{ \AA}$$

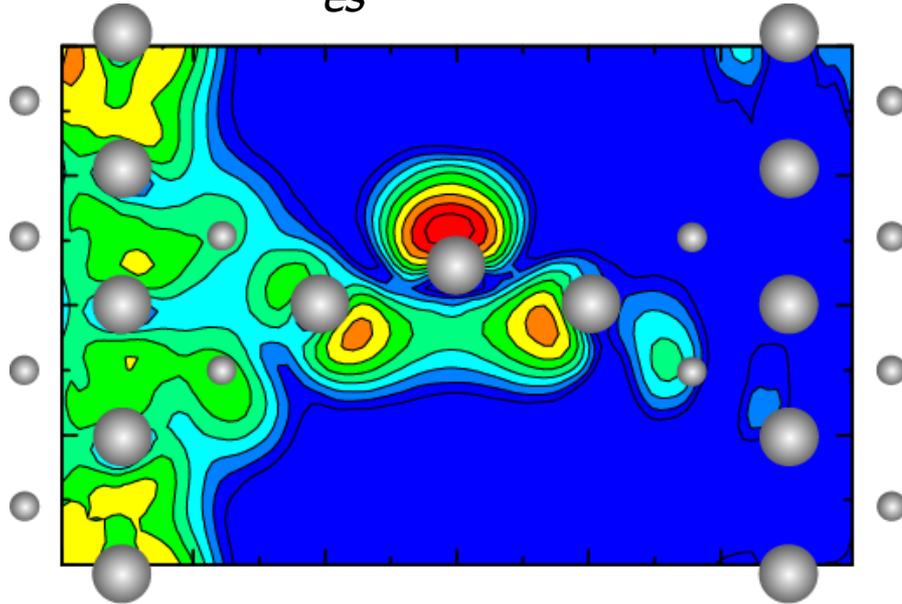


Current-electron distribution

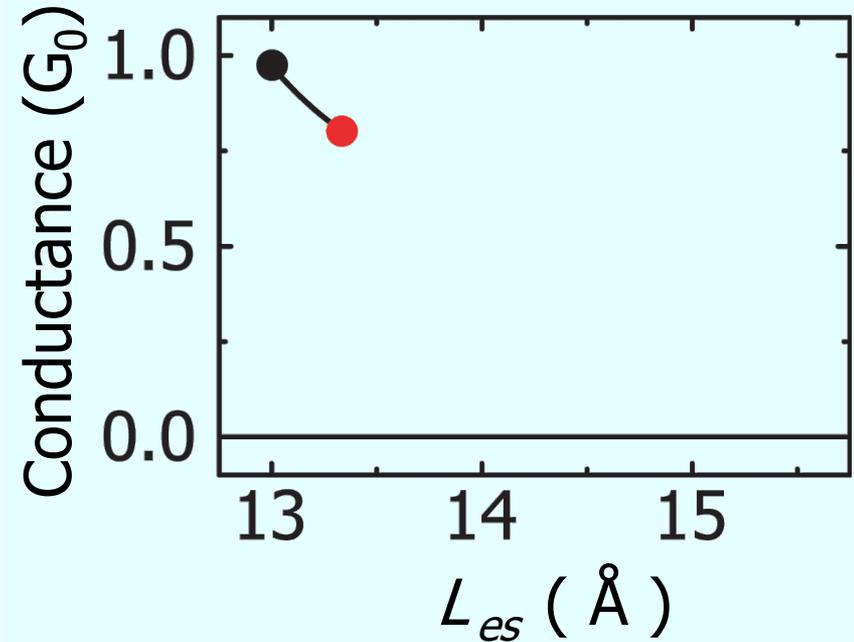
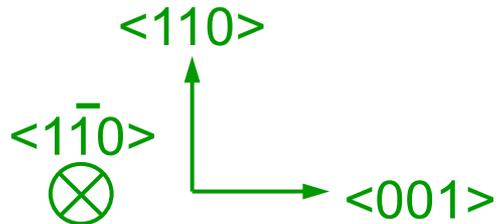


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 13.34 \text{ \AA}$$

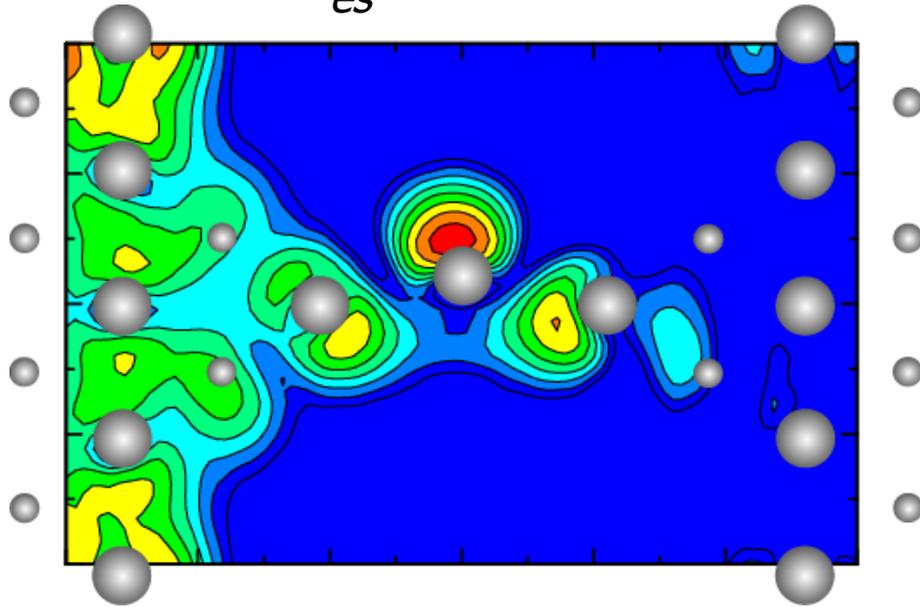


Current-electron distribution

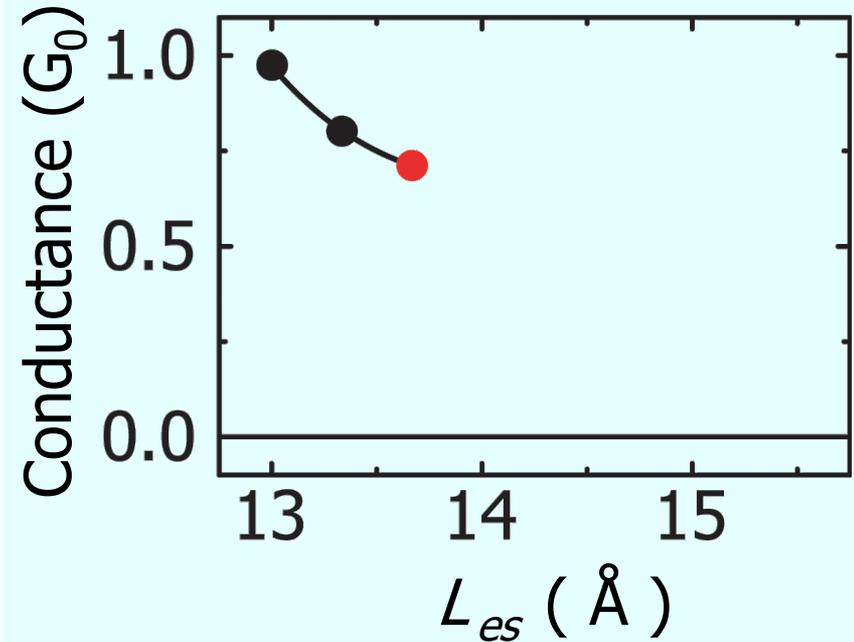
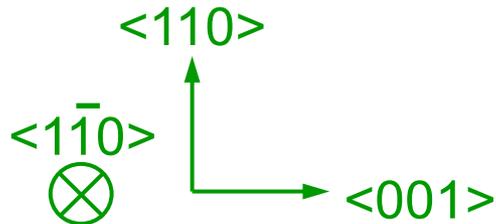


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 13.67 \text{ \AA}$$

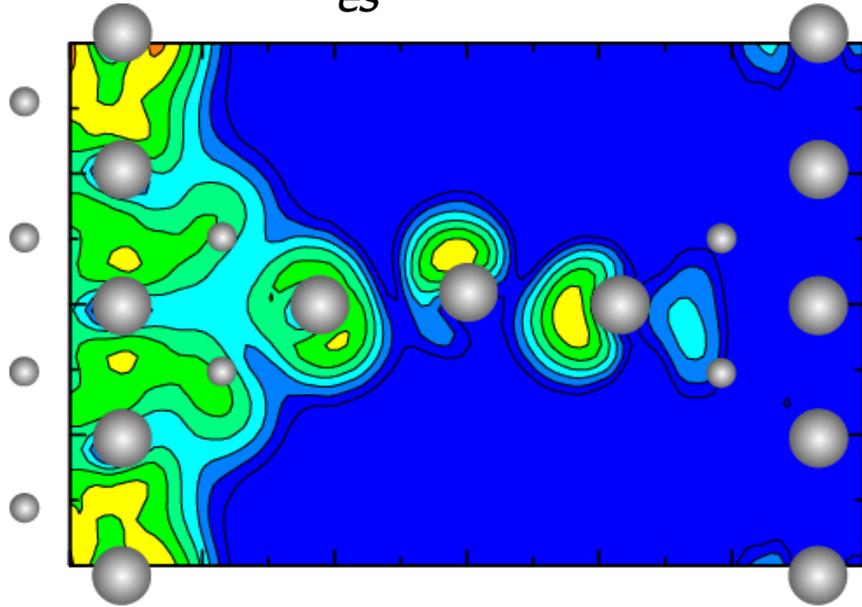


Current-electron distribution

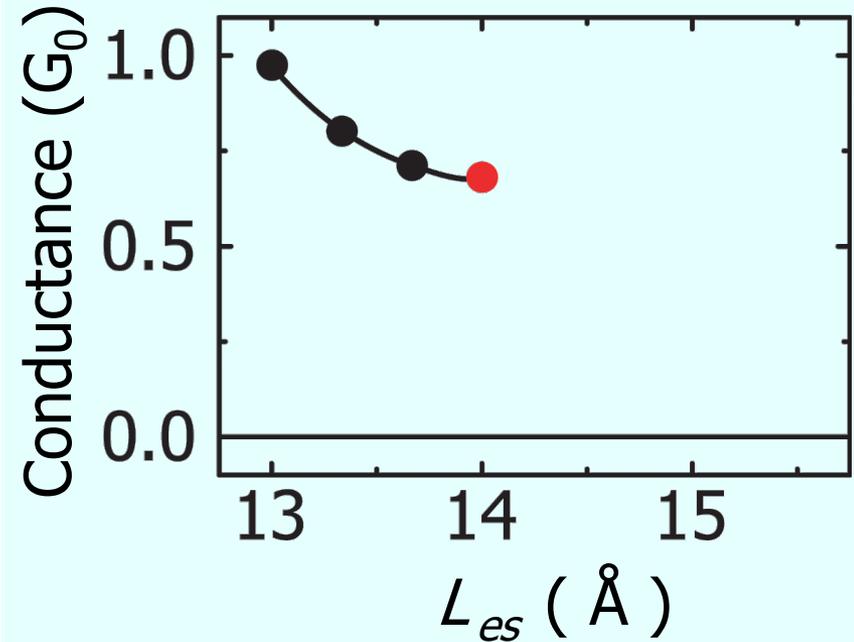
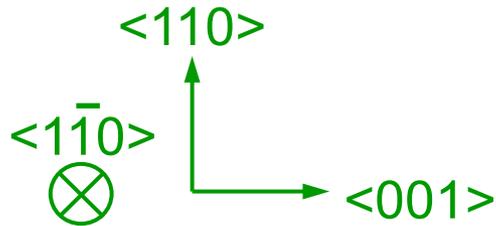


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 14.00 \text{ \AA}$$

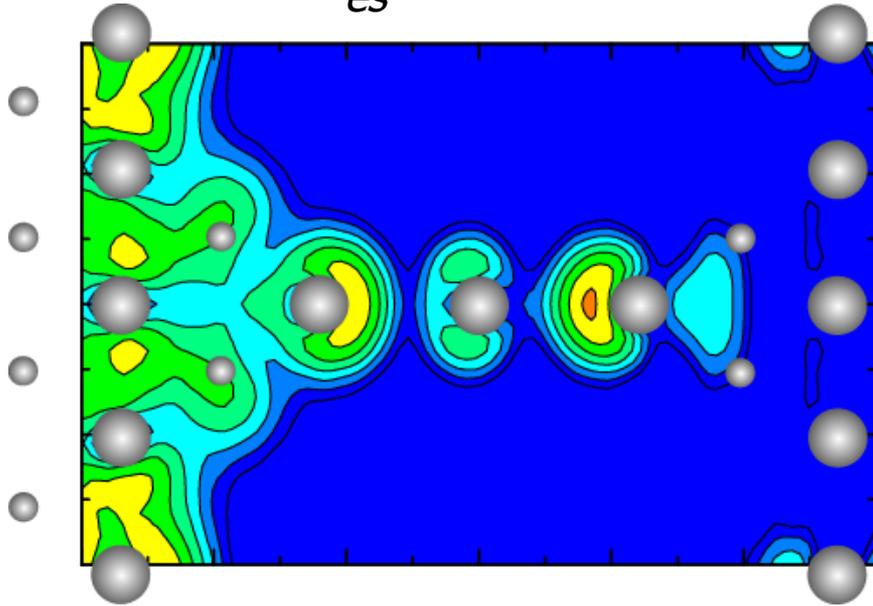


Current-electron distribution

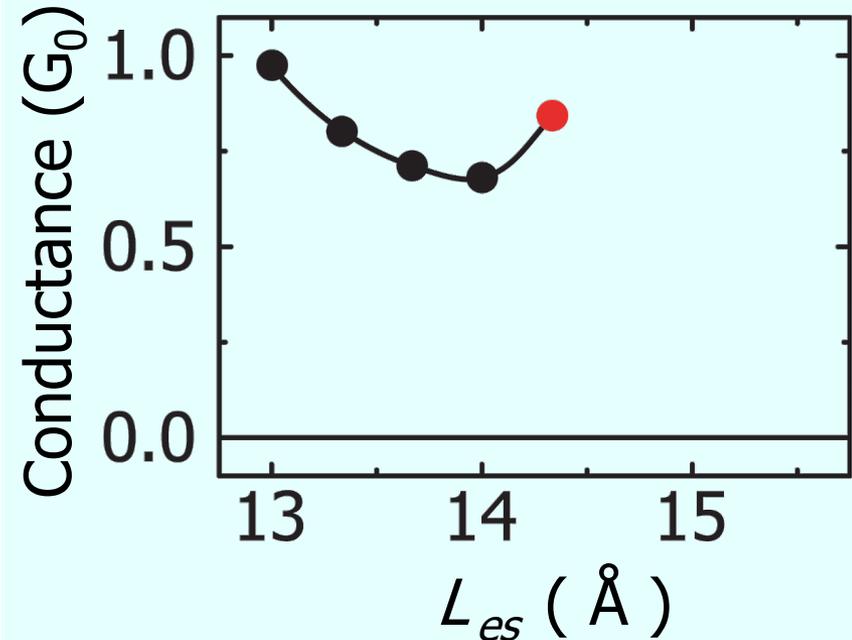
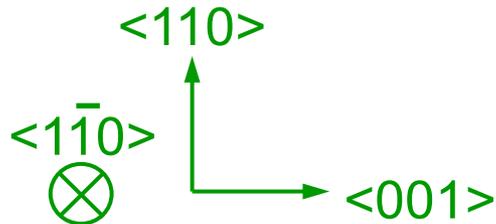


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 14.34 \text{ \AA}$$

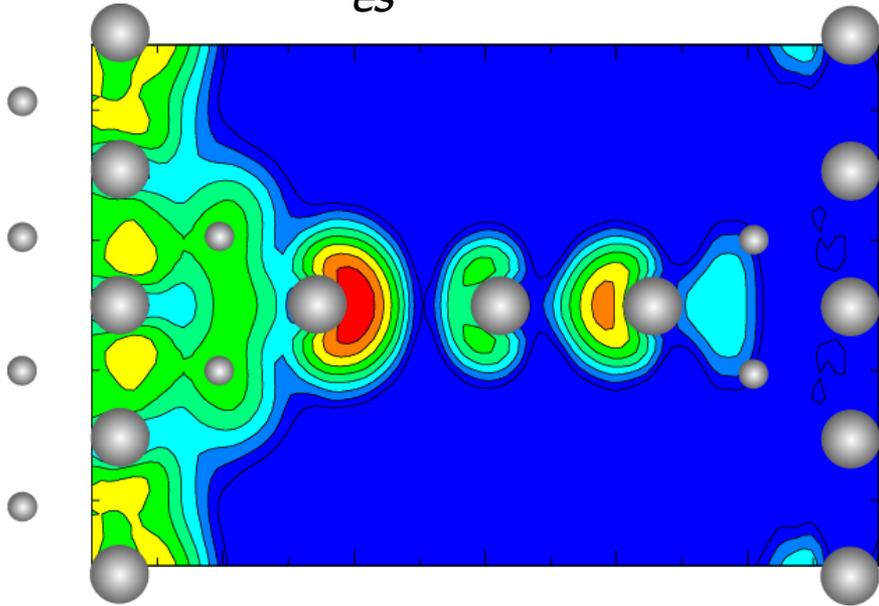


Current-electron distribution

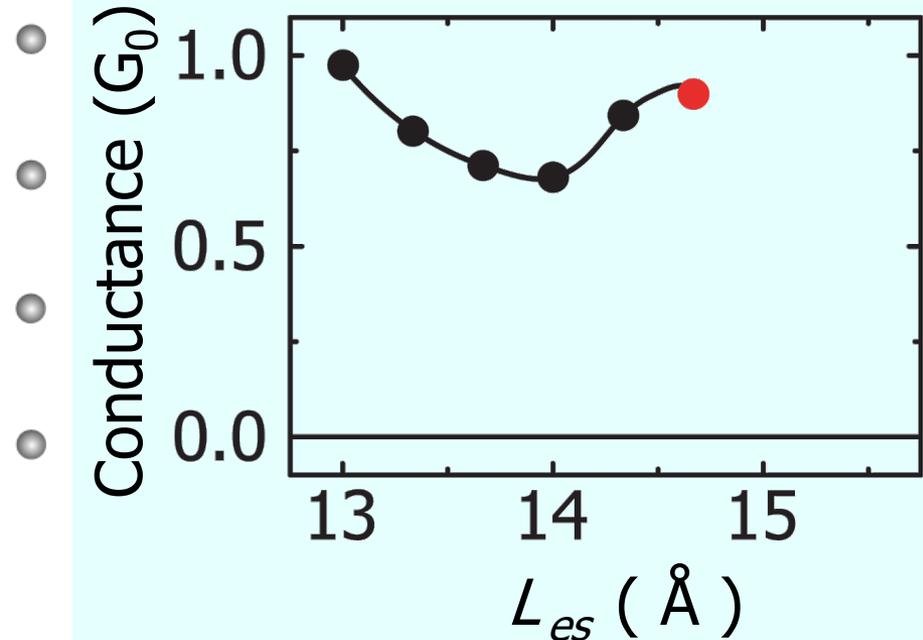
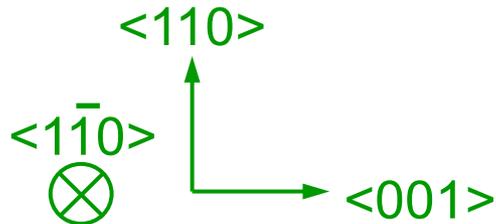


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 14.67 \text{ \AA}$$

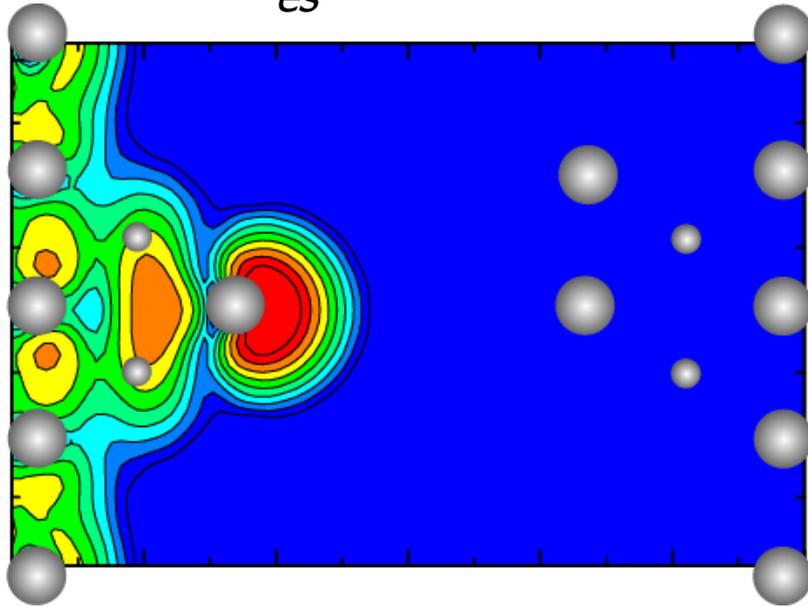


Current-electron distribution

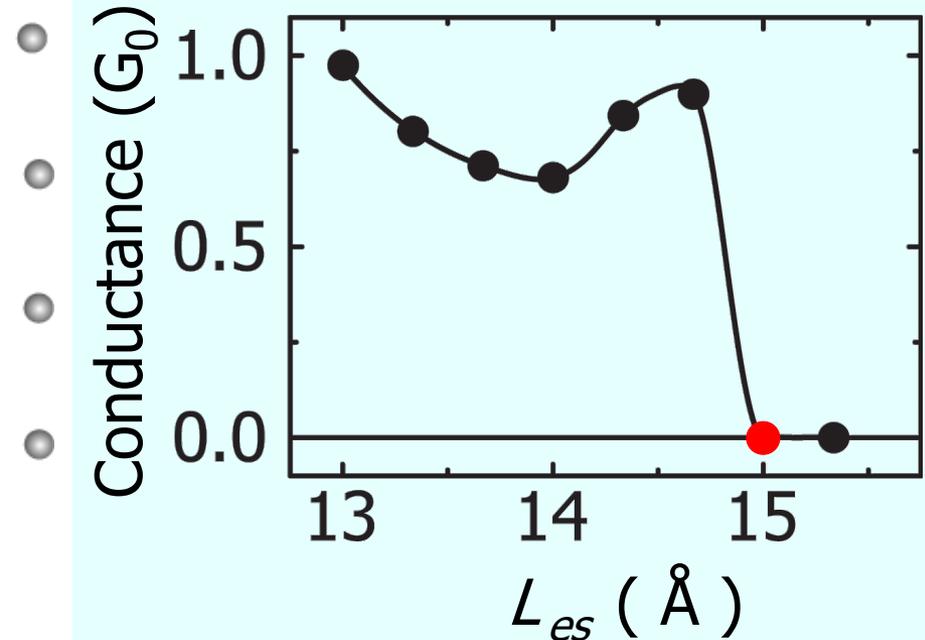
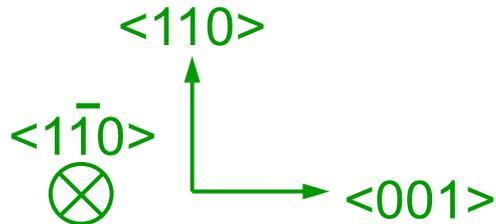


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 15.00 \text{ \AA}$$

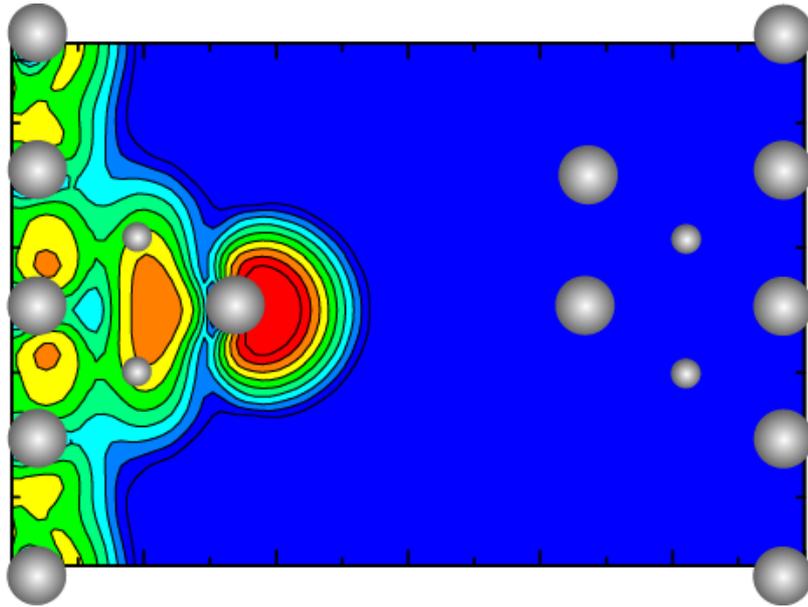


Current-electron distribution

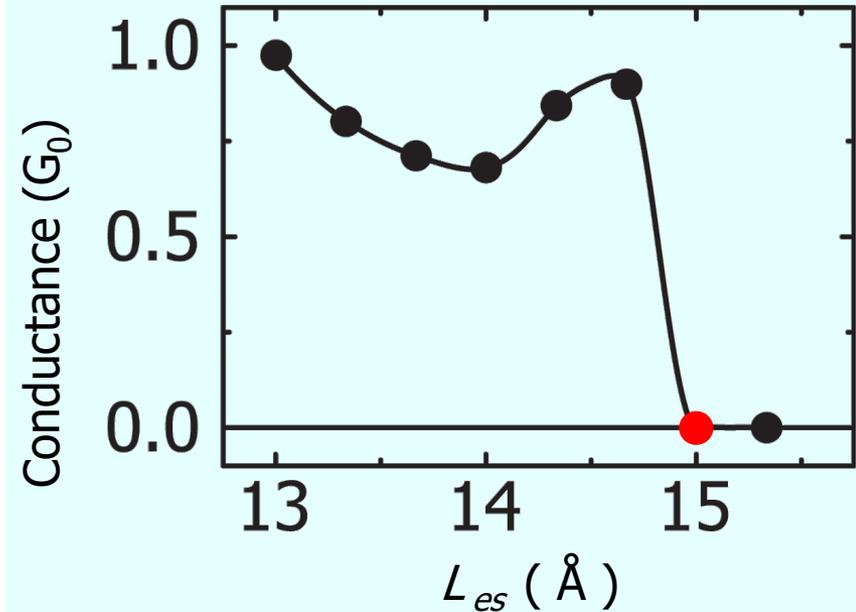
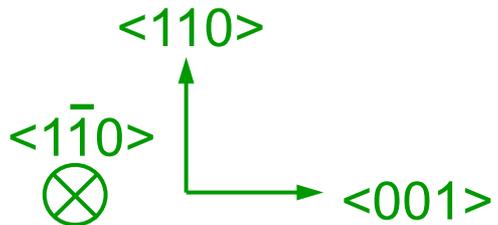


Conductance of Al nanowire

$$L_{es} = 15.00 \text{ \AA}$$

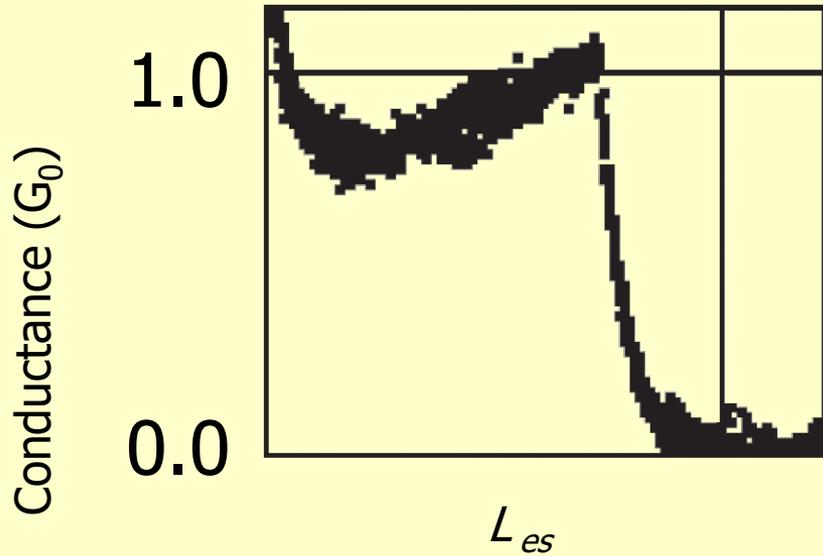


Current-electron distribution

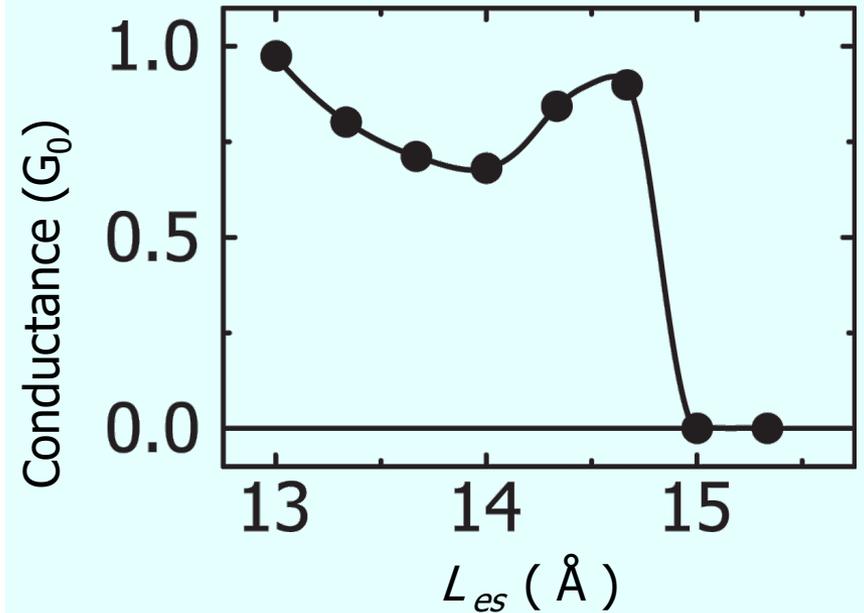


アルミニウム原子鎖のコンダクタンス

実験結果



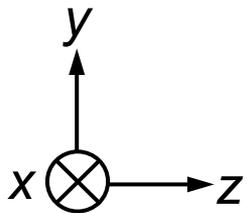
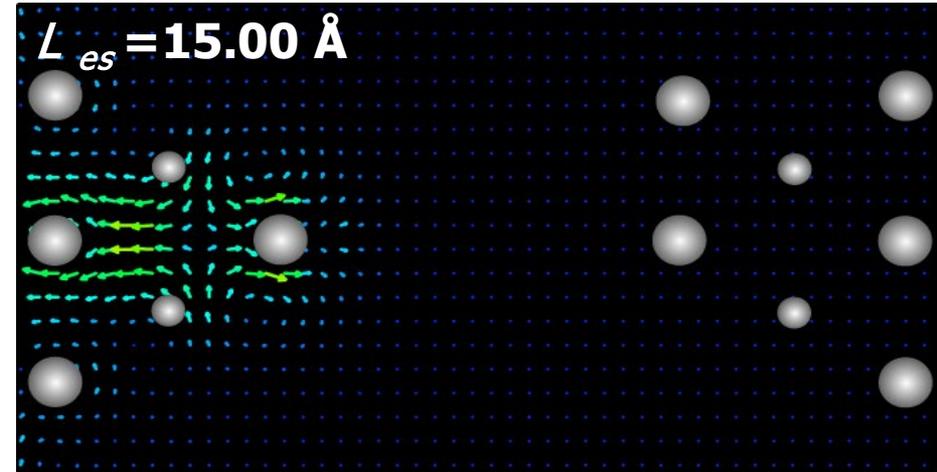
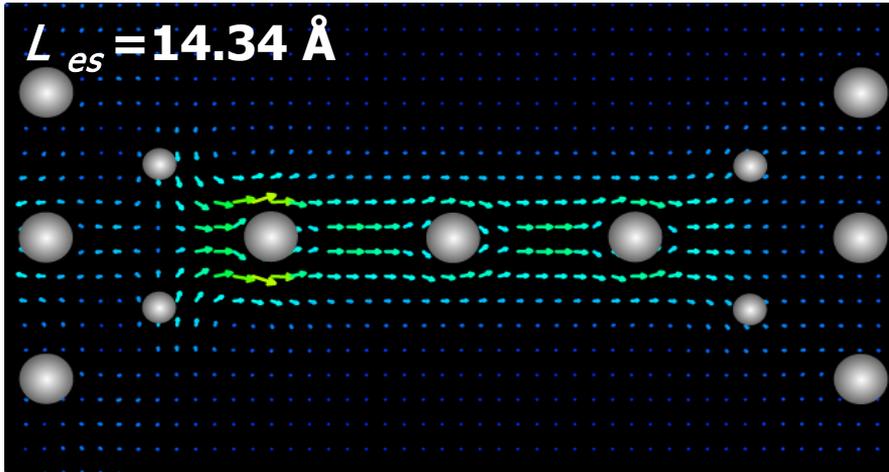
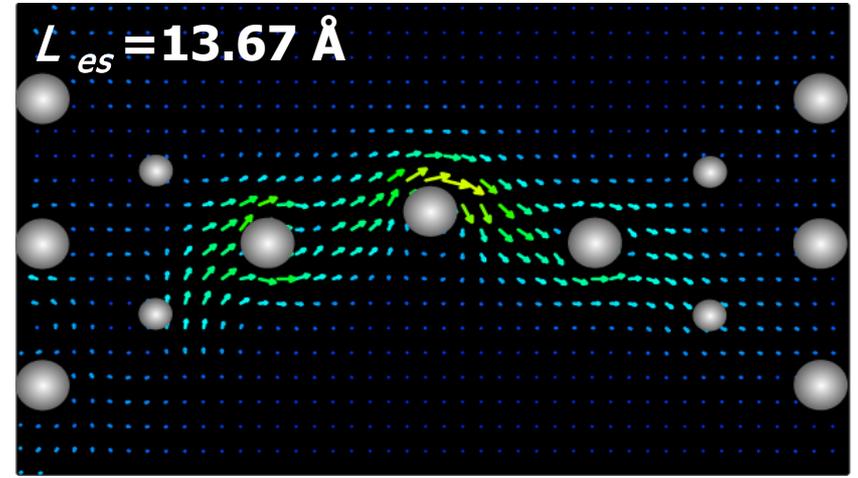
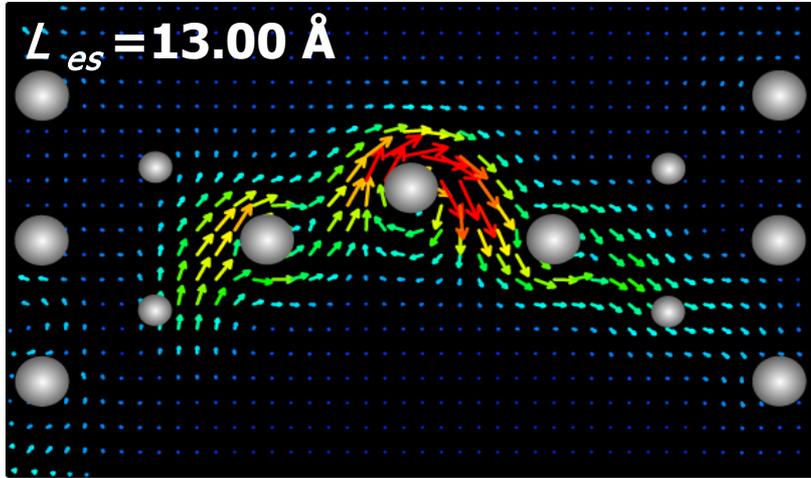
理論計算結果



J. Mizobata, A. Fujii, S. Kurokawa and A. Sakai,
J. Jpn. Appl. Phys. 42, 4680 (2003)

- 実験、理論計算結果とも、原子鎖破断直前のコンダクタンスは約1 G_0
- 破断直前でコンダクタンストレースにプラトーは観察されず、下に凸の曲線

アルミニウム原子鎖を流れる電流分布



電極間距離

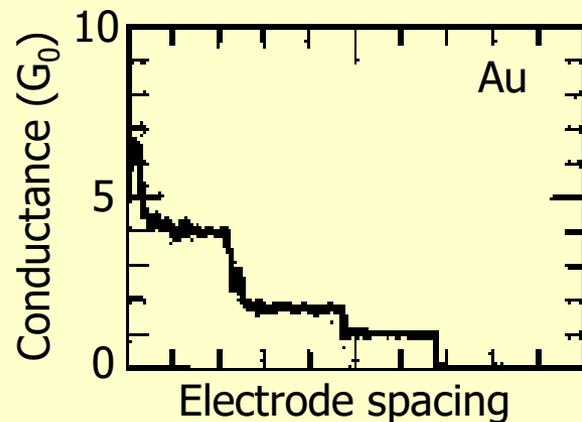
- 狭い → p_y が電気伝導に寄与
- 中間 → p_y の寄与が減少
- 広い → s - p_z が電気伝導に寄与

p_x は伝導に寄与しない

Example 3: 金の螺旋原子鎖

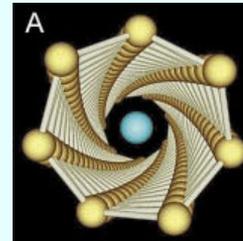
Experimental background

金電極間に挟まれた金原子鎖のコンダクタンスは、量子化され、電極間距離を広げていった時のコンダクタンスステップは $G_0 (= 2e^2/h)$ 単位のスレッドを描く。

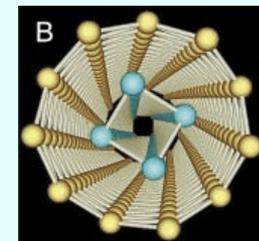


From Rubio *et al.*, PRL, **76**, 2302 (1996)

2000年に東工大の高柳グループがTEMを用いて金の螺旋原子鎖構造を発見した。



7-1 wire



11-4 wire

From Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science*, **289**, 606 (2000)

- コンダクタンスは?
- 電流の流れる経路は?

金螺旋原子鎖のTEM像

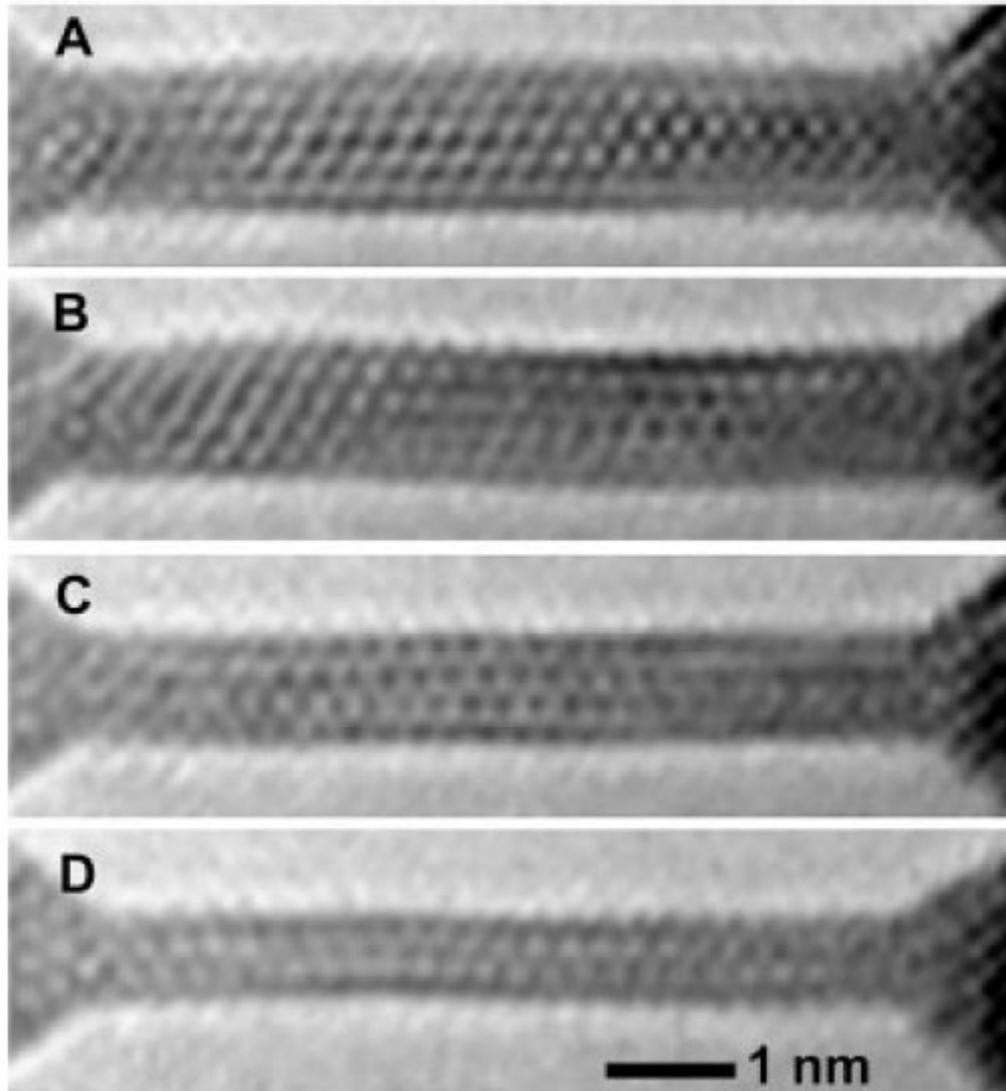


Fig. 1. TEM images of stable gold nanowires observed during one thinning process.

Y. Kondo and K. Takayanagi,
Science, **289**, 606 (2000)

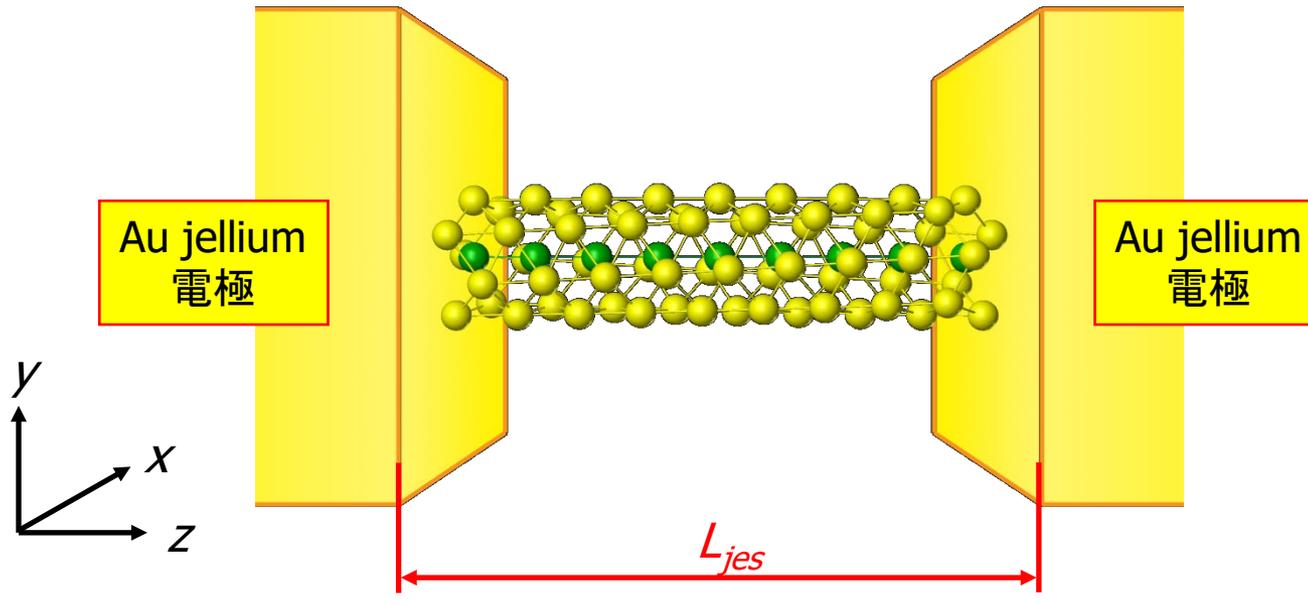


神戸大学

計算モデル

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **94**, 206806 (2005).

Au jellium電極に挟まれたAu螺旋原子鎖



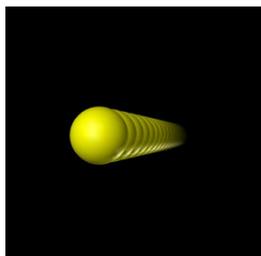
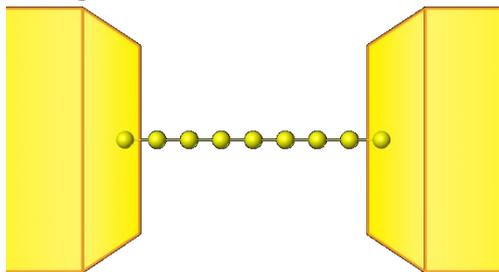
Computational conditions

- Grid spacing is 0.48 \AA . (Cutoff energy 12 Ry)
- Periodic boundary conditions are imposed at x and y directions. (The cell size is $L_x=21.2 \text{ \AA}$ and $L_y=21.2 \text{ \AA}$.)
- Jellium electrode spacing is $L_{jes}=27.1 \text{ \AA}$. (Equal to the electrode spacing 28.6 \AA of Au(110) electrodes)
- Gold atoms are treated by the local pseudopotential. (Only $6s$ electrons are considered.)

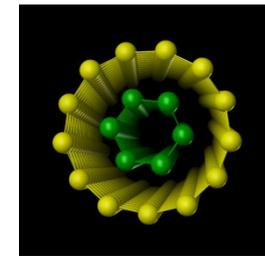
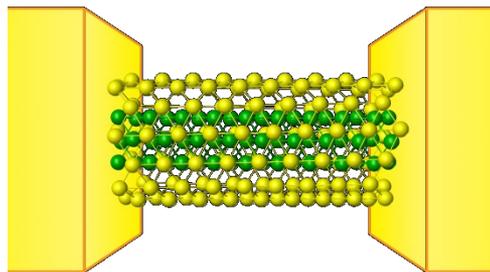
計算モデル

TEMで観察されたいくつかの原子鎖のコンダクタンスを調べる。

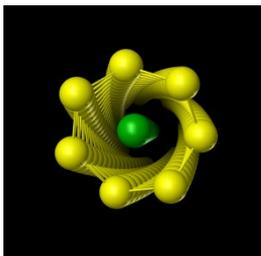
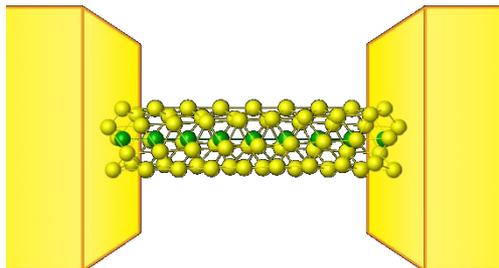
Single-row wire



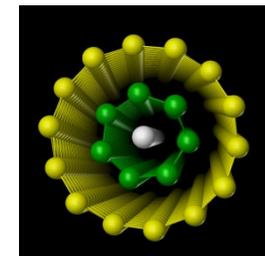
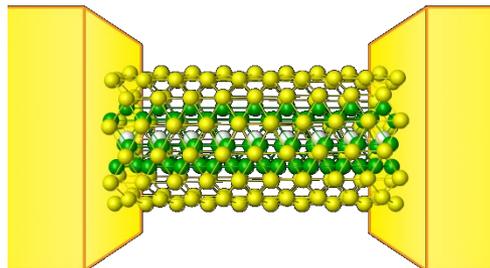
13-6 wire



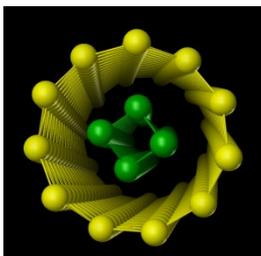
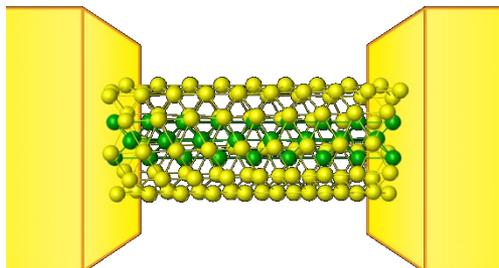
7-1 wire



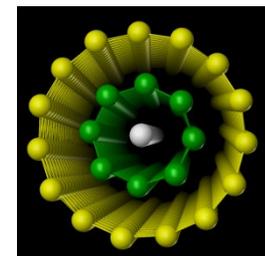
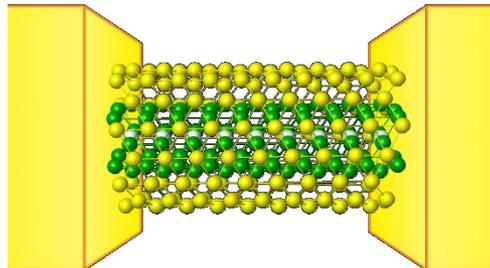
14-7-1 wire



11-4 wire



15-8-1 wire



コンダクタンスとチャネル透過率

	Single-row wire	7-1 wire	11-4 wire	13-6 wire	14-7-1 wire	15-8-1 wire
Conductance	0.96G₀	5.19 G₀	9.08 G₀	11.97 G₀	13.82 G₀	14.44 G₀
1 st ch	0.958	0.997	1.000	0.996	1.000	1.000
2 nd ch	---	0.995	0.991	0.992	0.999	0.996
3 rd ch	---	0.970	0.986	0.982	0.991	0.991
4 th ch	---	0.938	0.890	0.978	0.984	0.982
5 th ch	---	0.653	0.884	0.962	0.959	0.975
6 th ch	---	0.640	0.874	0.958	0.947	0.954
7 th ch	---	---	0.753	0.940	0.94	0.942
8 th ch	---	---	0.748	0.878	0.927	0.931
9 th ch	---	---	0.620	0.872	0.893	0.899
10 th ch	---	---	0.517	0.744	0.888	0.891
11 th ch	---	---	0.497	0.735	0.881	0.841
12 th ch	---	---	0.318	0.706	0.867	0.834
13 th ch	---	---	---	0.618	0.770	0.732
14 th ch	---	---	---	0.383	0.700	0.691
15 th ch	---	---	---	0.200	0.542	0.645
16 th ch	---	---	---	0.002	0.527	0.595
17 th ch	---	---	---	---	---	0.537

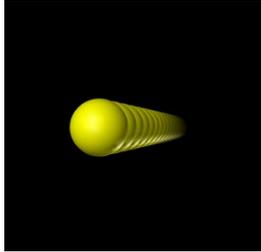
- 単原子鎖の伝導チャネル数は1で、コンダクタンスは1G₀。
- 伝導チャネル数は、螺旋原子鎖を構成する原子鎖数より少ない。これは一部のチャネルが、鎖を構成する時の結束によりフェルミ準位からエネルギー的に遠ざかったためである。
- さらに、コンダクタンスは原子鎖数よりも少ない。これは、全てチャネルの透過率が1でないためである。

螺旋原子鎖の計算モデルとコンダクタンス

計算結果: TO & K. Hirose, PRL **94** 206806 (2005)

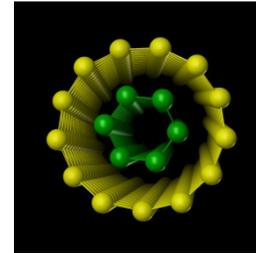
実験結果: Y. Oshima *et al.*, JPSJ **75** 053705 (2006)

Single-row wire



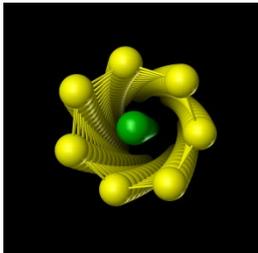
コンダクタンス
計算: $1.0 G_0$

13-6 wire



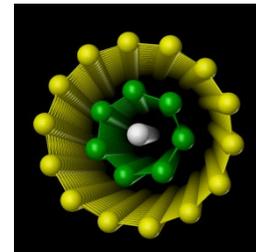
コンダクタンス
計算: $12.0 G_0$
実験: $10.2 \sim 10.7 G_0$

7-1 wire



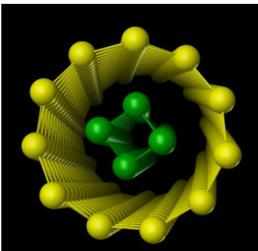
コンダクタンス
計算: $5.2 G_0$

14-7-1 wire



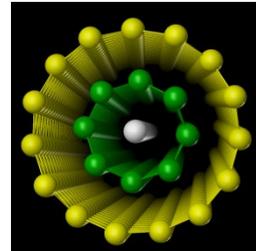
コンダクタンス
計算: $13.8 G_0$
実験: $10.9 \sim 11.0 G_0$

11-4 wire



コンダクタンス
計算: $9.1 G_0$
実験: $7.6 \sim 8.1 G_0$

15-8-1 wire

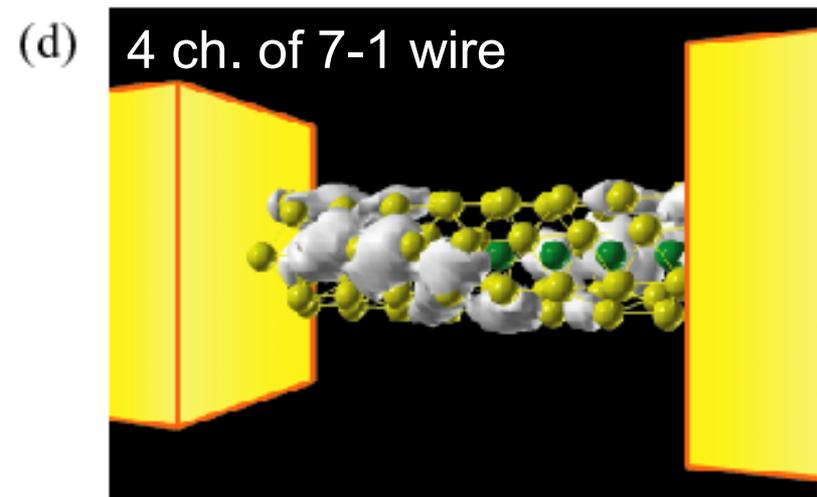
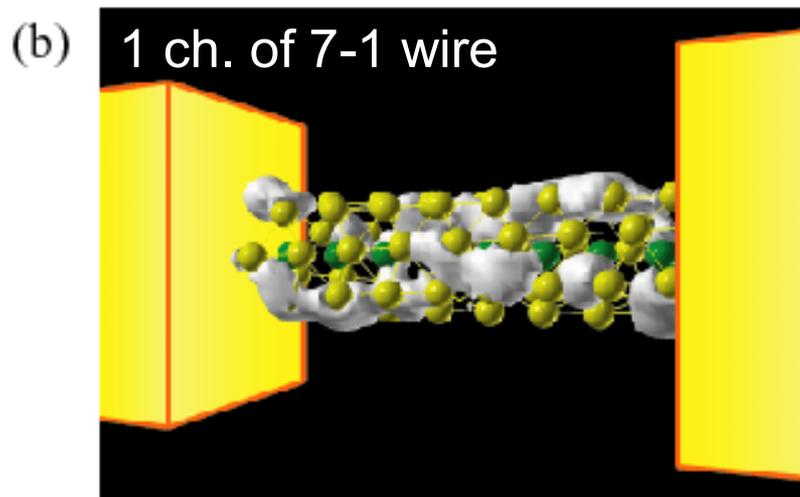
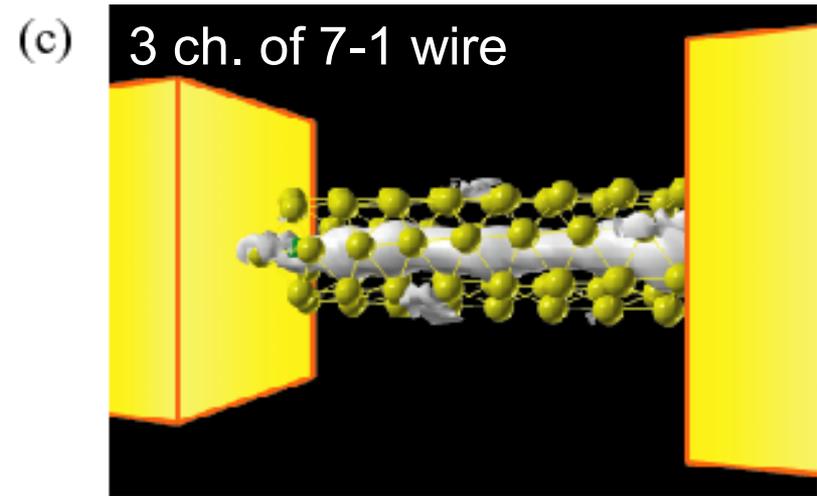
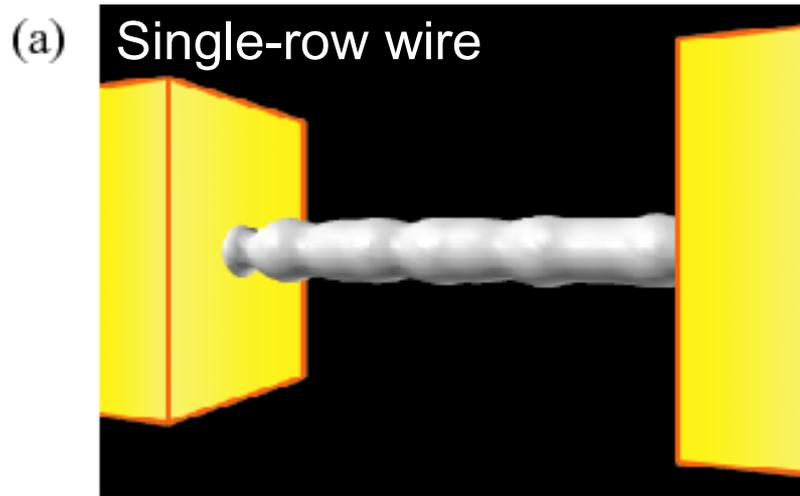


コンダクタンス
計算: $14.4 G_0$
実験: $11.5 \sim 11.9 G_0$

当時の伝導特性計算では、世界最大モデル

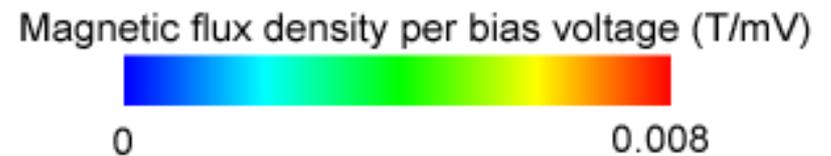
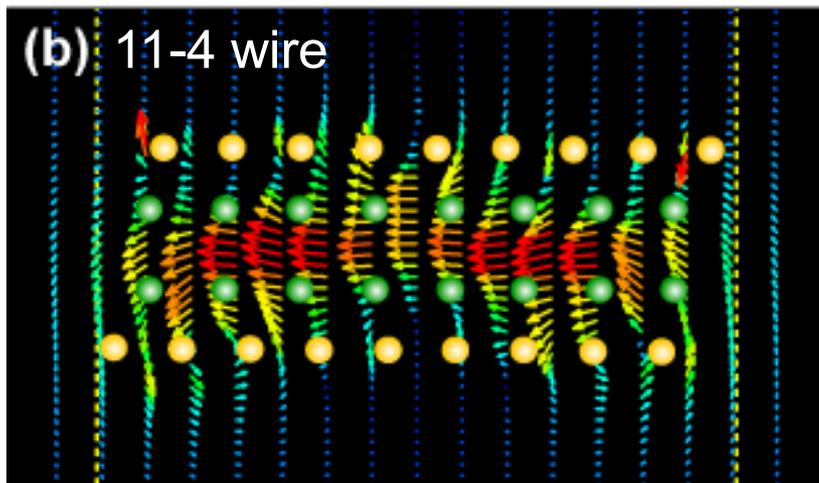
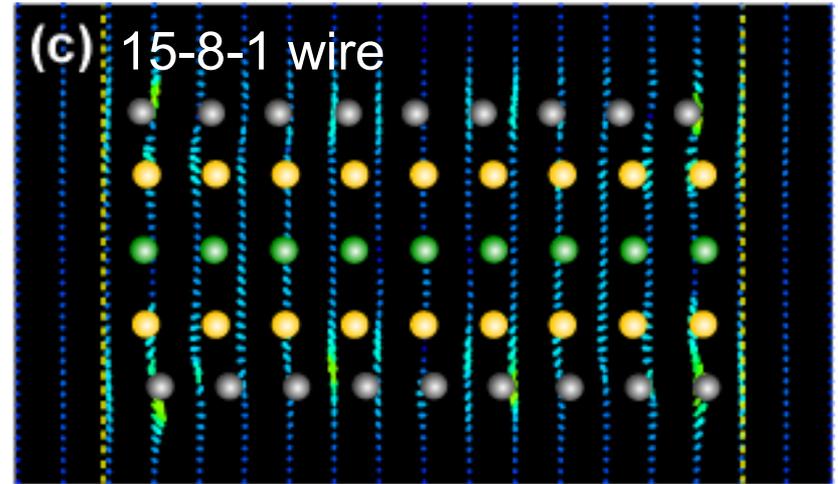
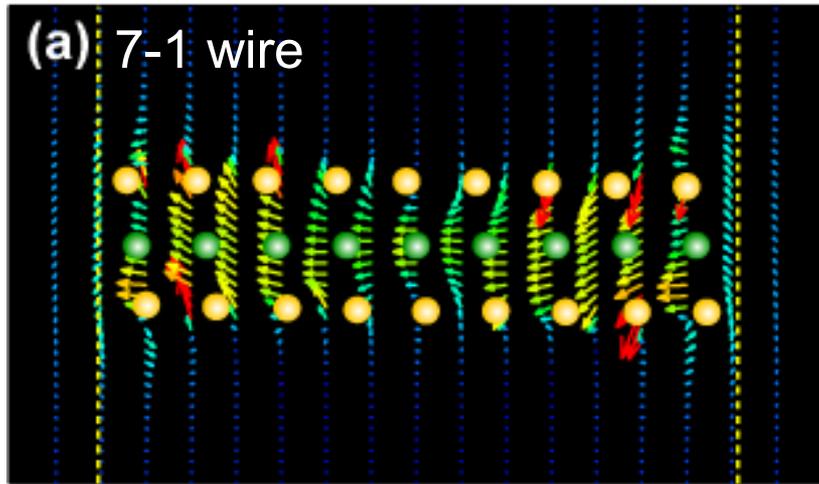
第一原理計算で実験に先駆けて金螺旋原子鎖の電気伝導特性を予測

原子鎖を流れる電子の電子密度分布



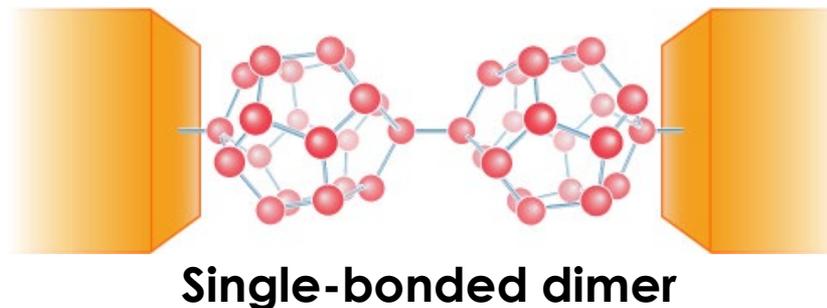
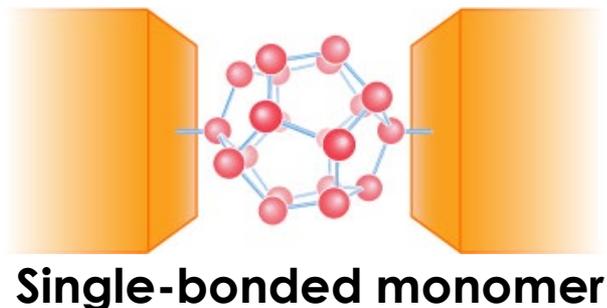
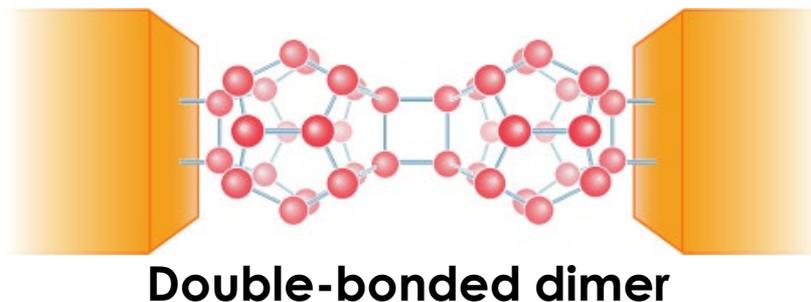
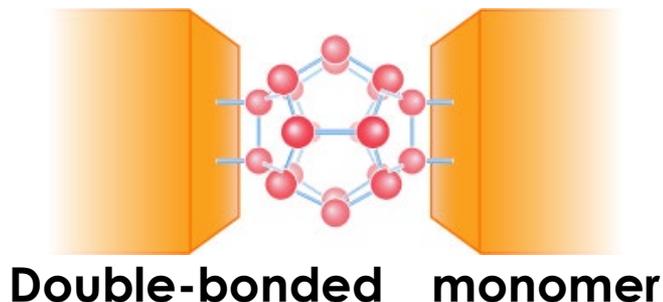
螺旋状に電子が流れるチャンネルが存在

流れる電流により生じる磁場



Example 4: Conductance of C_{20} wires

M. Otani, T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B 69, 121408 (2004).



Computational conditions

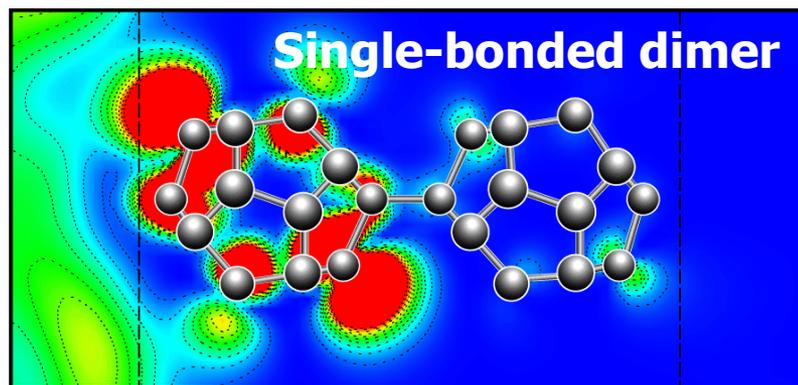
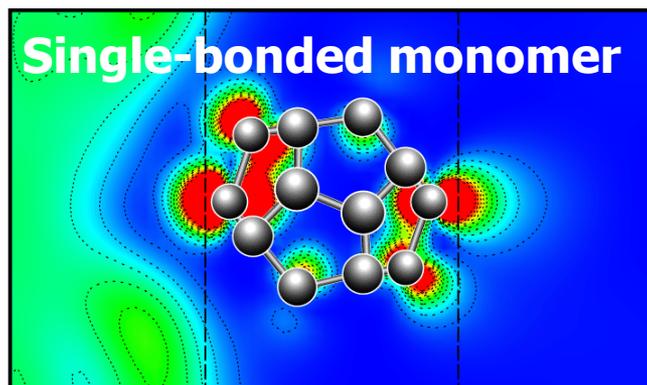
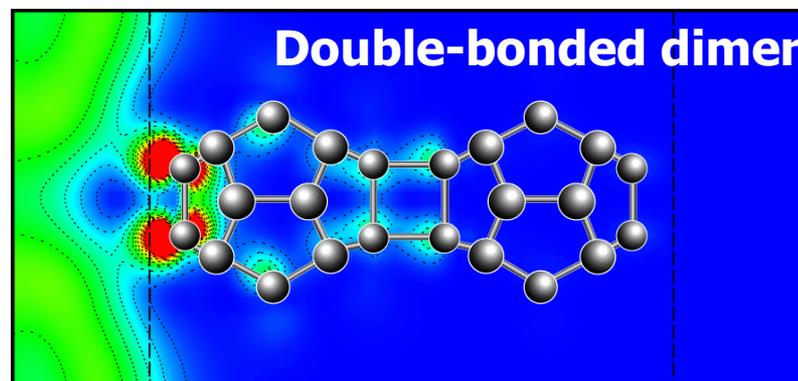
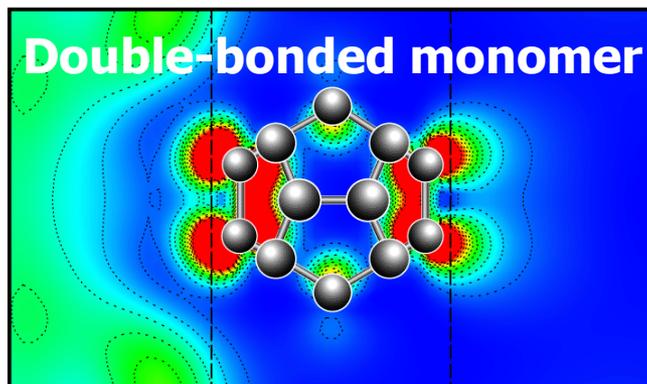
- Grid spacing 0.21 Å (Cutoff energy 61 Ry)
- Periodic boundary conditions are imposed at x and y directions. (The cell size is $L_x=11.43$ Å and $L_y=11.43$ Å.)
- The distance between jellium electrode and edge atom of the C_{20} chain 0.53 Å.
- Atoms of the C_{20} molecules are optimized by molecular-dynamics simulation.
- Norm conserving pseudopotential (NCPS97) is adopted.

Conductances and channel transmissions

(G ₀)	Monomer		Dimer	
	double	single	double	single
total	1.57	0.83	0.18	0.17
ch.1	0.47	0.36	0.16	0.07
ch.2	0.47	0.18	0.01	0.06
ch.3	0.35	0.17	0.00	0.03
ch.4	0.20	0.06	0.00	0.01

- コンダクタンスは、電極間のC₂₀分子の数に大きく依存する。
- single-bonded鎖とdouble-bonded鎖のコンダクタンスの違いは、電極に面している原子の数による。
- single-bonded鎖のコンダクタンスの分子数に対する変化がdouble-bonded鎖の変化に比べて少ない理由は、それぞれの鎖が無限鎖を構成した際のバンドギャップの差によるものである。

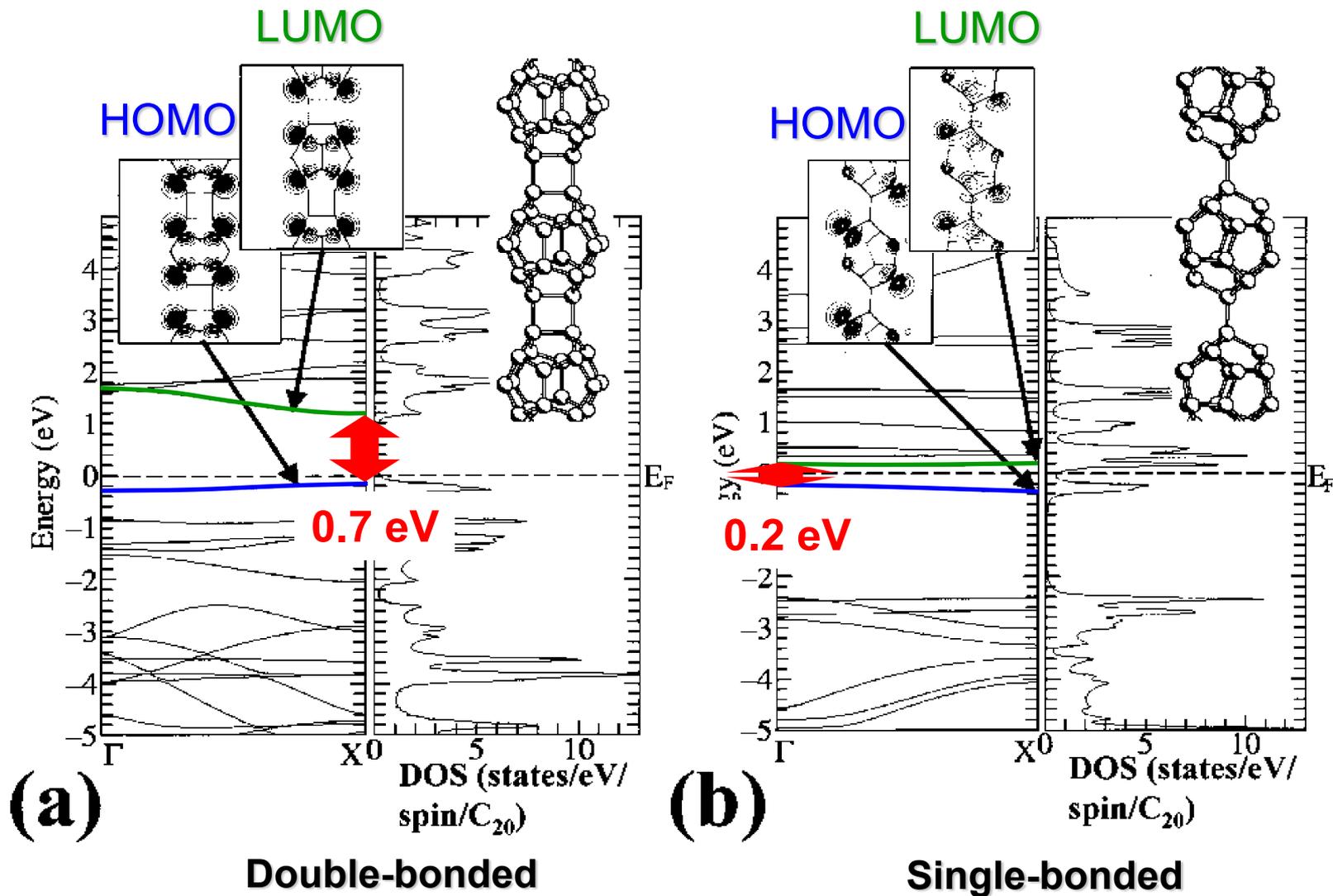
Charge distribution of the incident electron



low  high
Current electron density

- 電子は、 C_{20} 分子内をショートカットするのではなく、原子間の結合に沿って流れる。
- 入射電子の散乱は、電極/分子界面で起こる。また、ダイマーの場合は、分子間でも起こる。

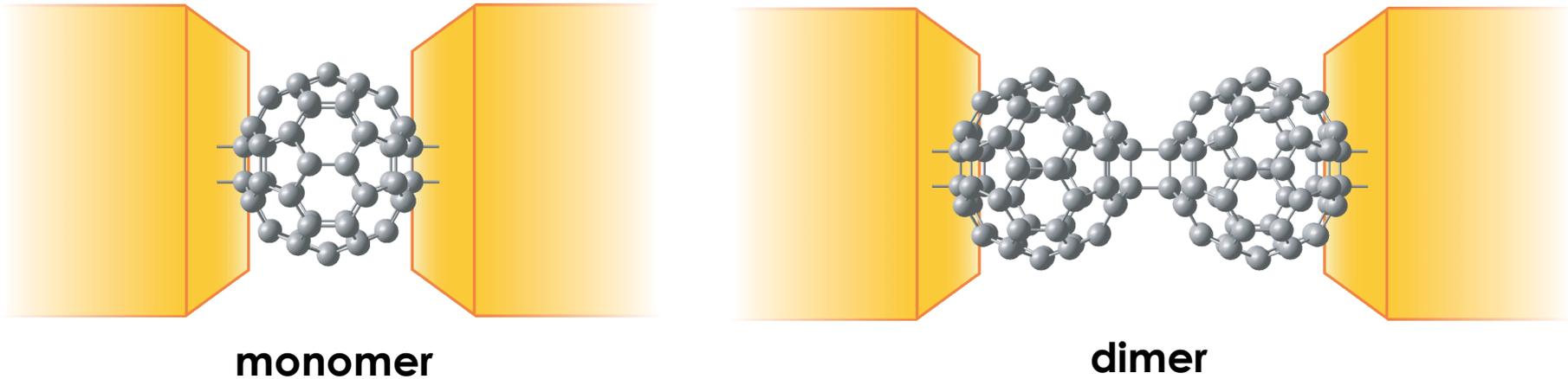
Band structure of infinite wires



From Y. Miyamoto and M. Saito Phys. Rev. B **63**, R161401 (2001).

Conductance of C₆₀ wires

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. 98, 026804, (2007).

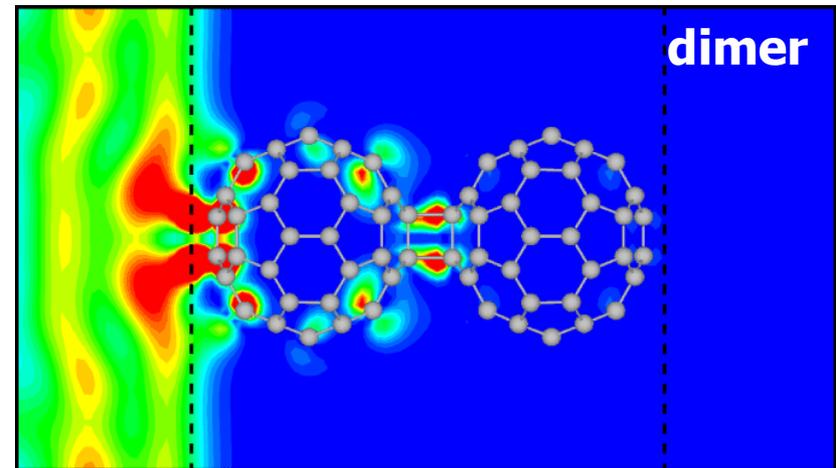
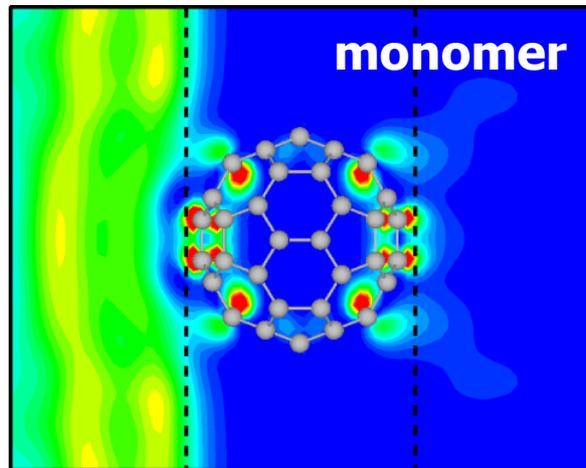


Computational conditions

- Grid spacing 0.26 Å (Cutoff energy 39 Ry)
- Periodic boundary conditions are imposed at x and y directions. (The cell size is $L_x=16.32$ Å and $L_y=16.32$ Å.)
- The distance between jellium electrode and edge atom of the C₆₀ chain 0.53 Å.
- Atoms of the C₆₀ molecules are optimized by molecular-dynamics simulation.
- Norm conserving pseudopotential (NCPS97) is adopted.

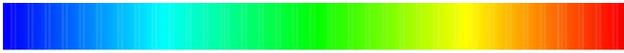
Charge distribution of the incident electron

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. 98, 026804, (2007).



Conductance $1.13 G_0$

$0.11 G_0$

low  high
Current electron density

- 電子は、C₆₀分子内をショートカットするのではなく、原子間の結合に沿って流れる。
- 入射電子の散乱は、電極/分子界面で起こる。また、ダイマーの場合は、分子間でも起こる。一方、分子内での反射はほとんどない。

状況はC₂₀鎖の場合と似ている!

実験結果との比較

PRL 103, 206803 (2009)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
13 NOVEMBER 2009



Passing Current through Touching Molecules

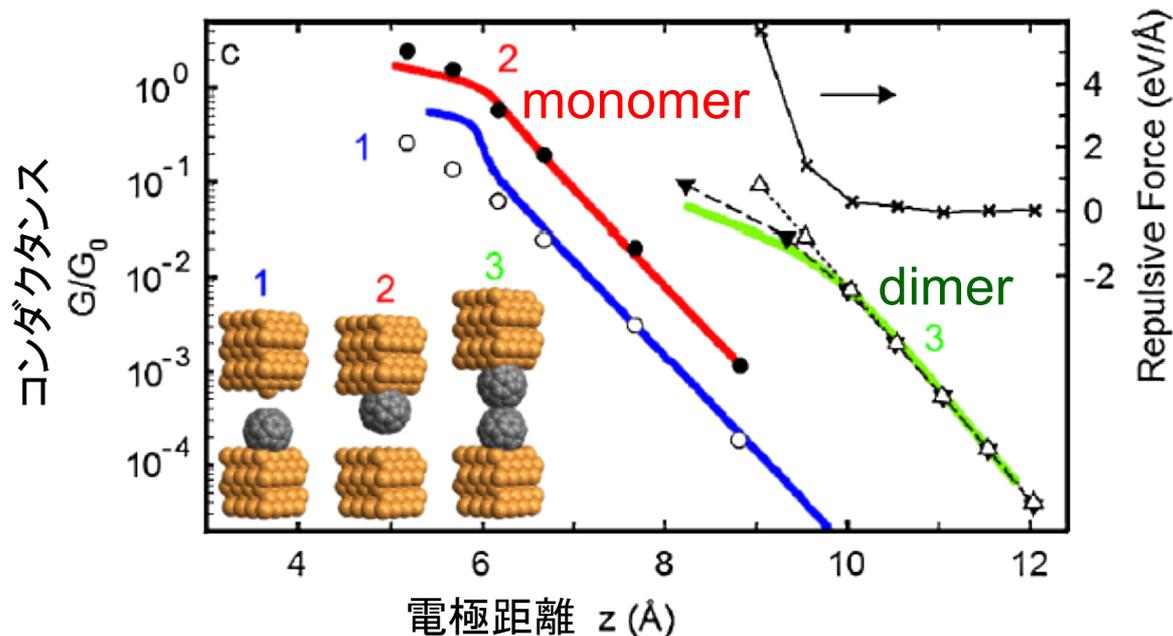
Guillaume Schull,^{1,*} Thomas Frederiksen,² Mads Brandbyge,³ and Richard Berndt¹

¹Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, D-24098 Kiel, Germany

²Donostia International Physics Center (DIPC), E-20018 Donostia-San Sebastián, Spain

³DTU Nanotech, Technical University of Denmark, DK-2800 Kongens Lyngby, Denmark

(Received 21 July 2009; published 11 November 2009)



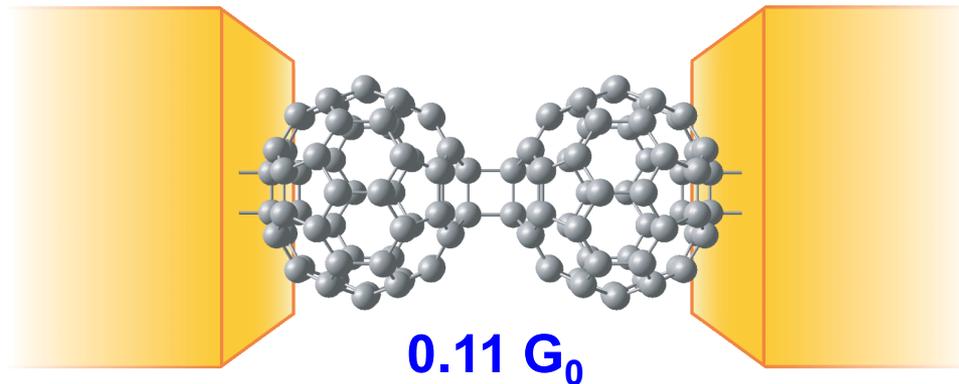
後の実験結果からも、ダイマーのコンダクタンスが低いことが実証された。



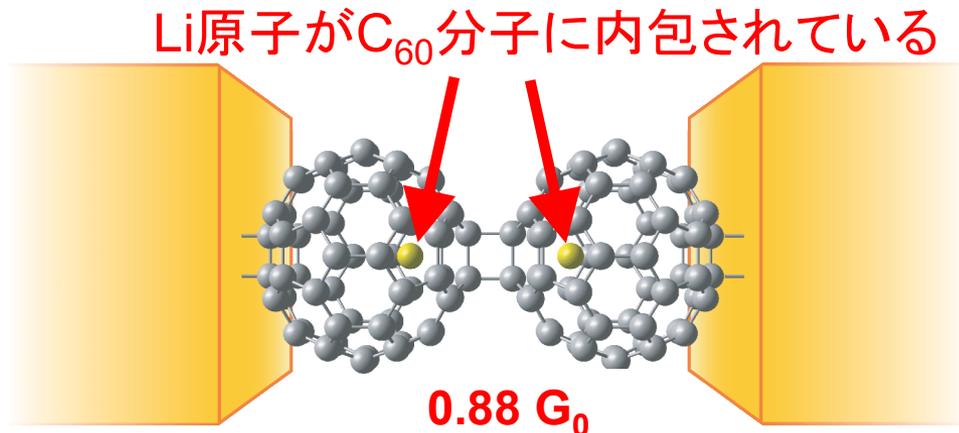
Conductance of Li@C₆₀ chain

なぜC₆₀ダイマーのコンダクタンスは低いのか？
金属原子を内包したLi@C₆₀鎖のコンダクタンスはどうなるであろうか？

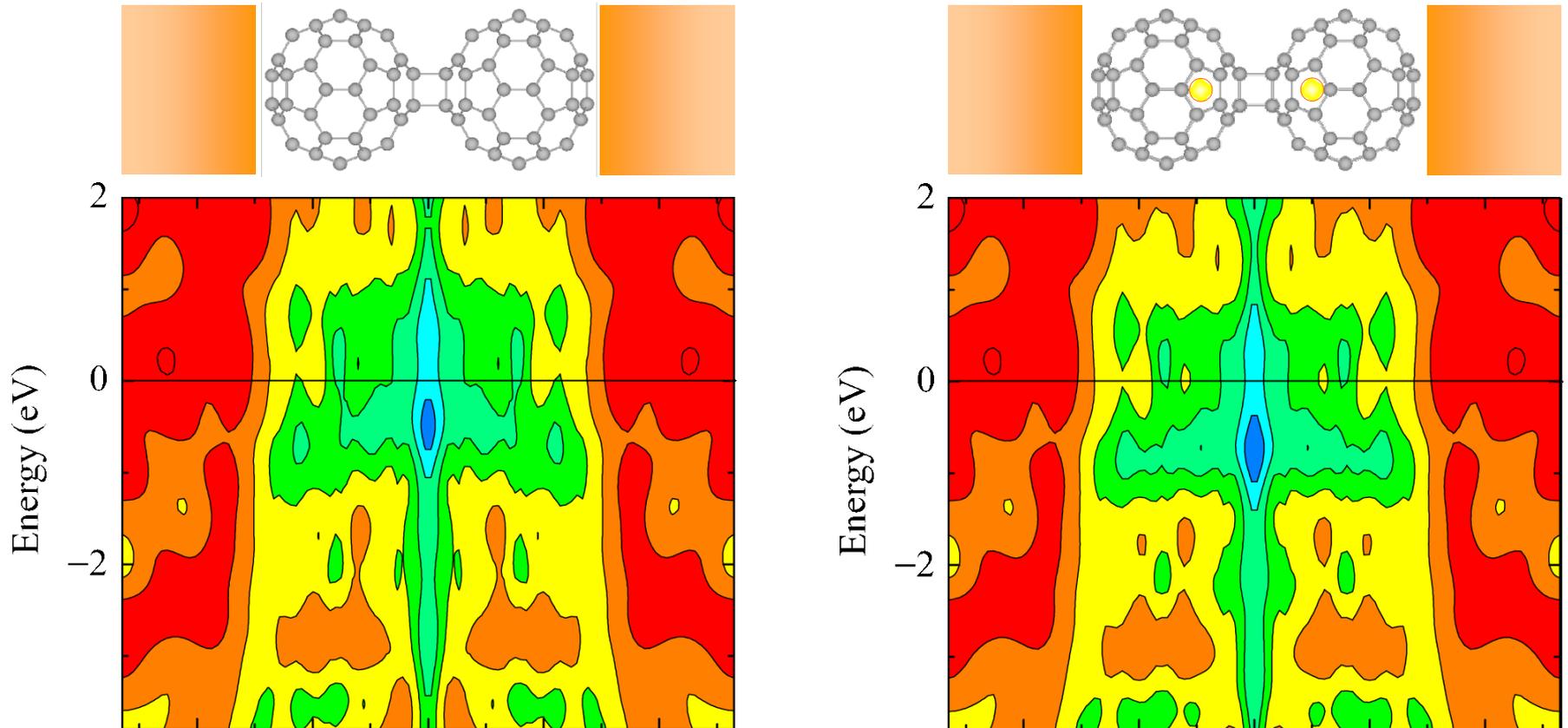
C₆₀ dimer



Li@C₆₀ dimer



Density of states in C₆₀ and Li@C₆₀ wires



low  high

$$\text{density: } \rho(z, E) = \iint |\psi(r, E)|^2 dx dy$$

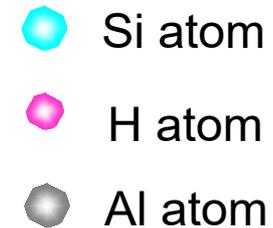
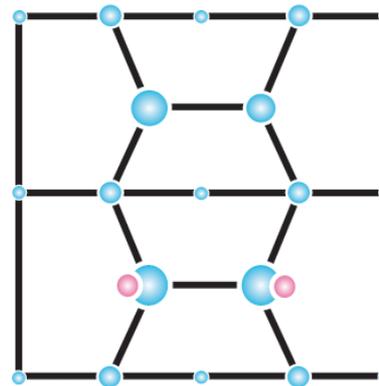
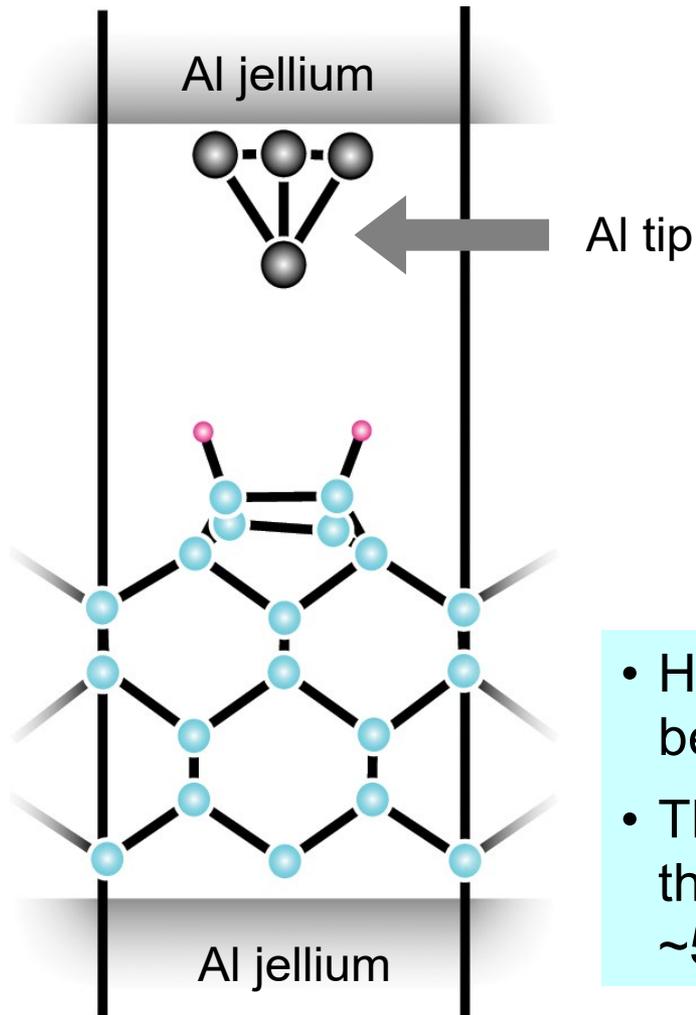
Li原子挿入により、フェルミ準位付近のLDOSが増加し、輸送特性が良くなる。

Example 5: Tunnel current in STM

T. Ono, S. Horie, K. Endo and K Hirose, Phys. Rev. B 73, 245314 (2006).

Side view

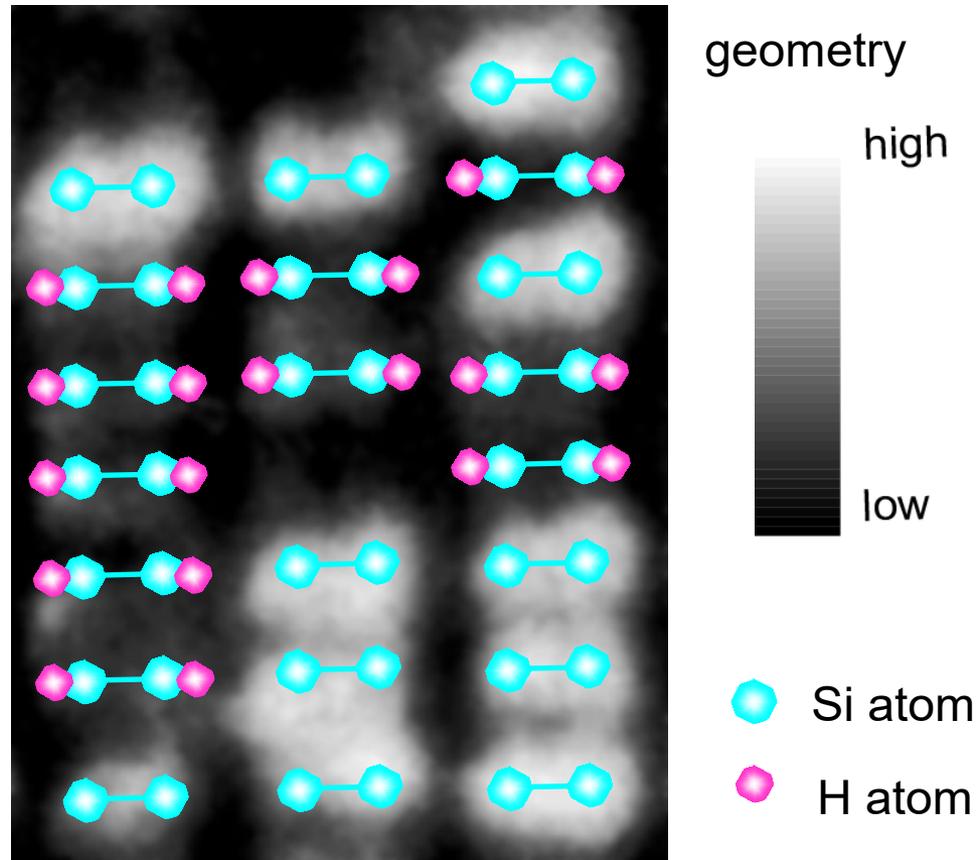
Top view



- H-adsorbed Si(001) and Al tip are suspended between semi-infinite Al jellium electrodes.
- The distance between the edge of the tip and the top-most Si atom of the surface is set to be $\sim 5 \text{ \AA}$.

STM image of H-adsorbed Si(001)

Experimental background



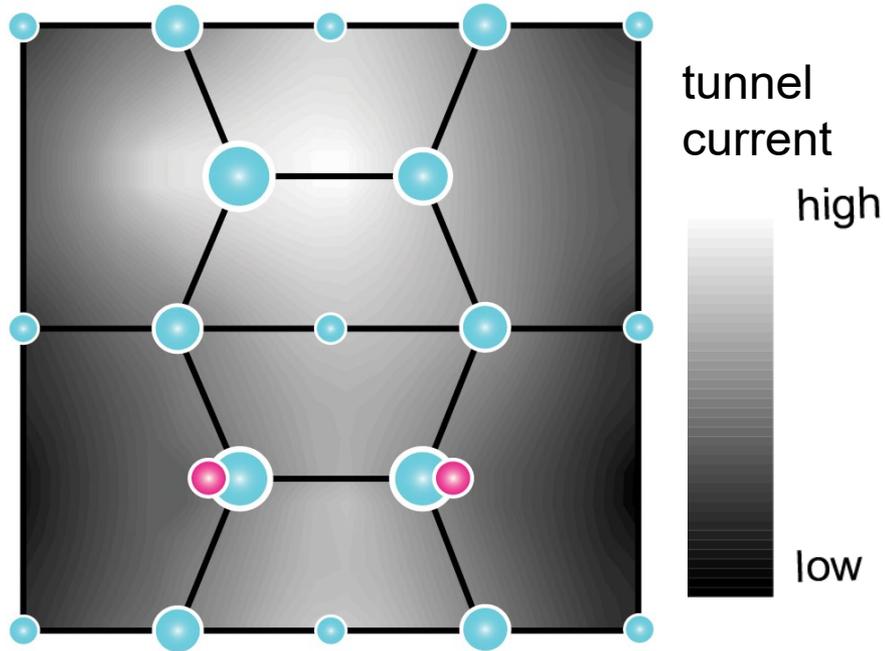
From Y. Wang *et al.*, J. Vac. Sci. Tech. A, **12**, 2051 (1994)

H-adsorbed dimers are observed to be geometrically **lower** than bare dimers in the topographic image, although the H atoms locate **above** the bare dimers.

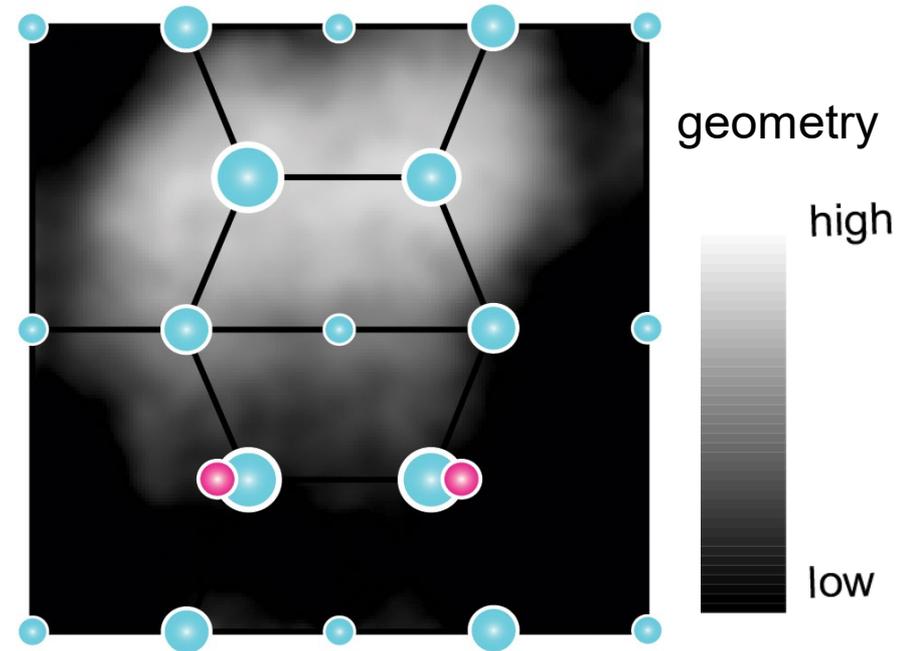
STM image of Si(001) surface

T. Ono, S. Horie, K. Endo and K Hirose, *Phys. Rev. B* 73, 245314 (2006).

Theoretical result
(Current image)



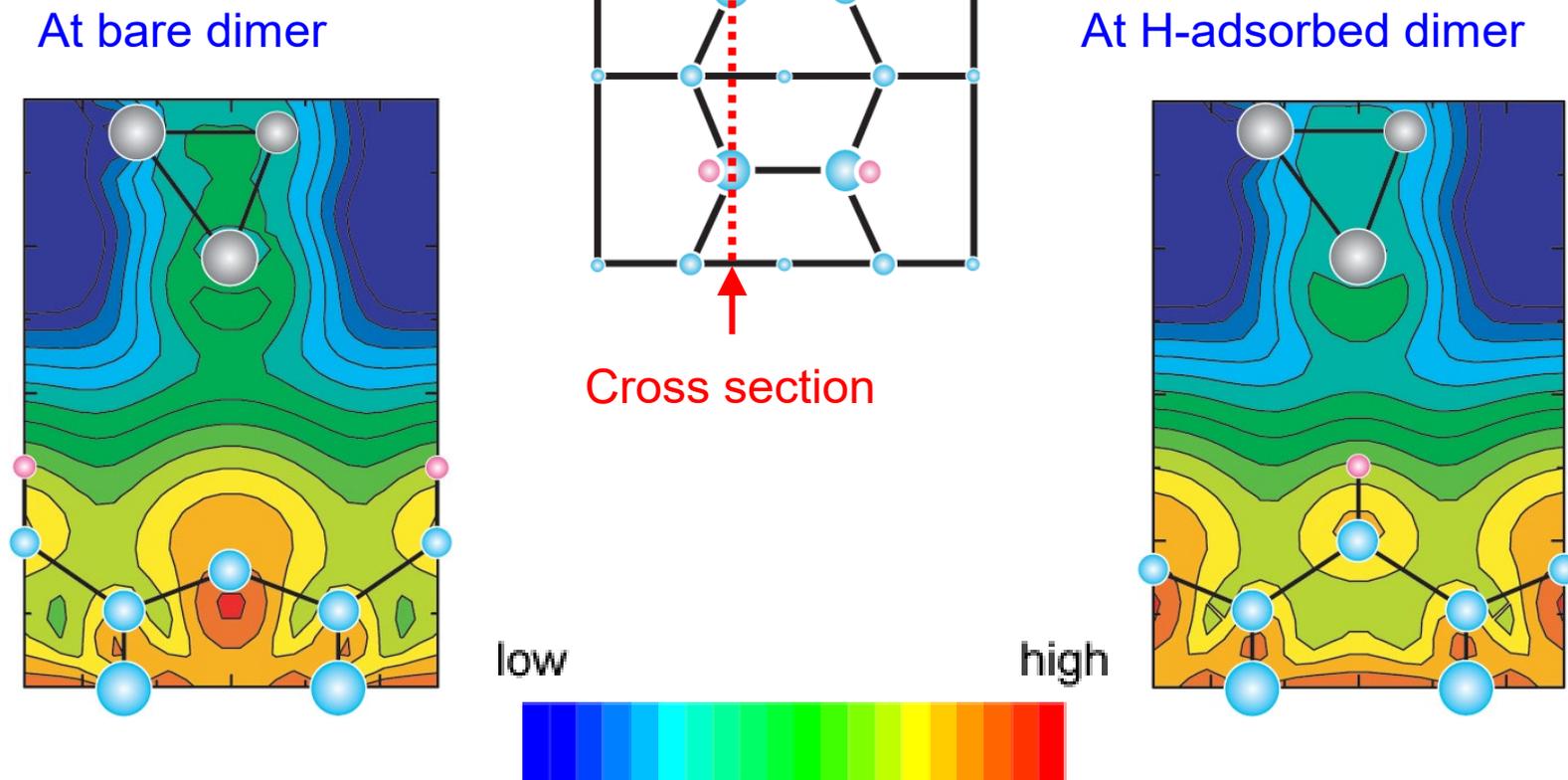
Experimental result
(Topographic image)



Y. Wang *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **12**, 2051 (1994).

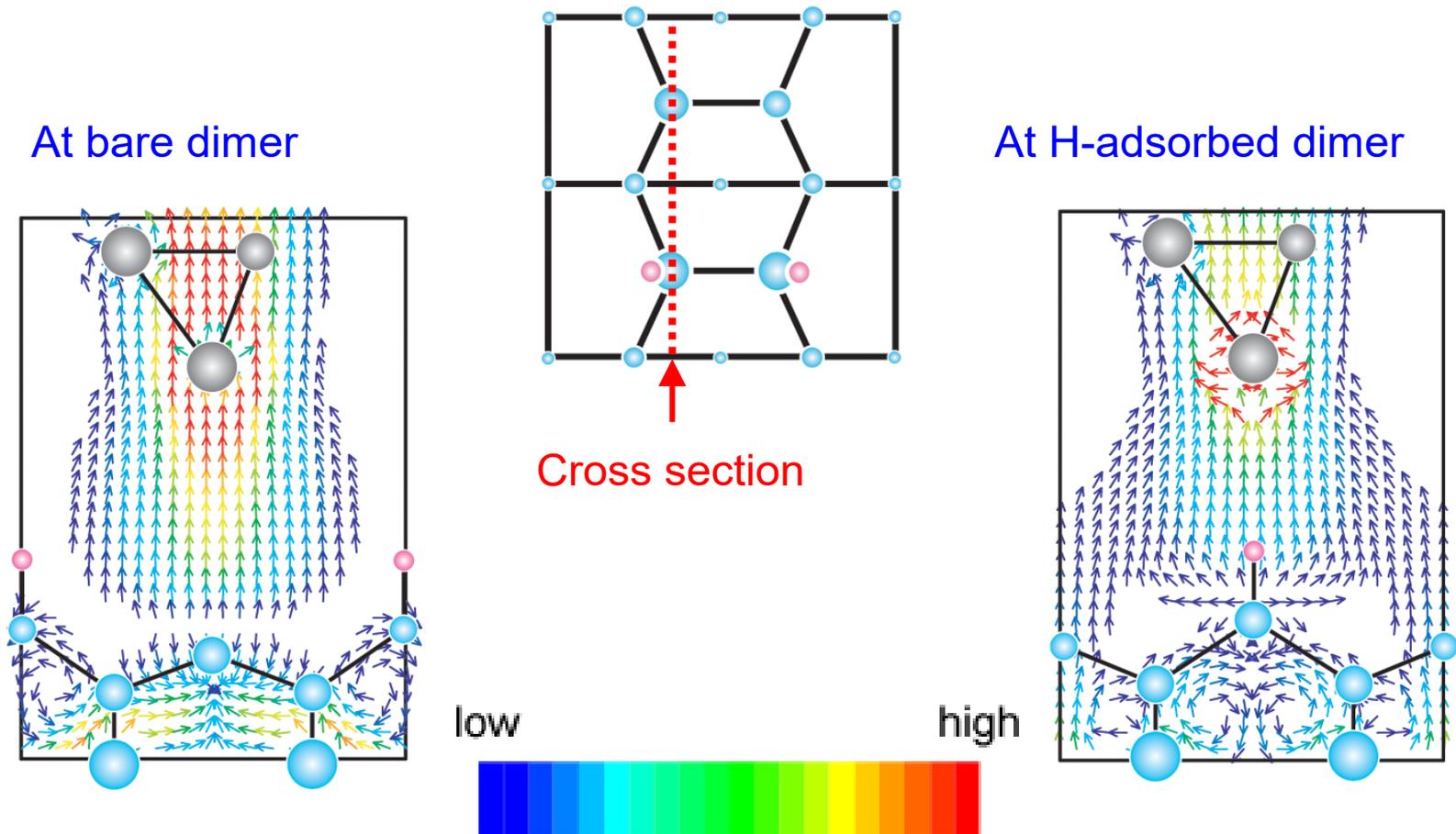
Since the tip must approach closer to the sample surface in order to achieve the constant tunnel current, the H-adsorbed dimer looks geometrically lower than the bare dimer in the STM, which agrees with the experimental results

Tunnel current charge distributions



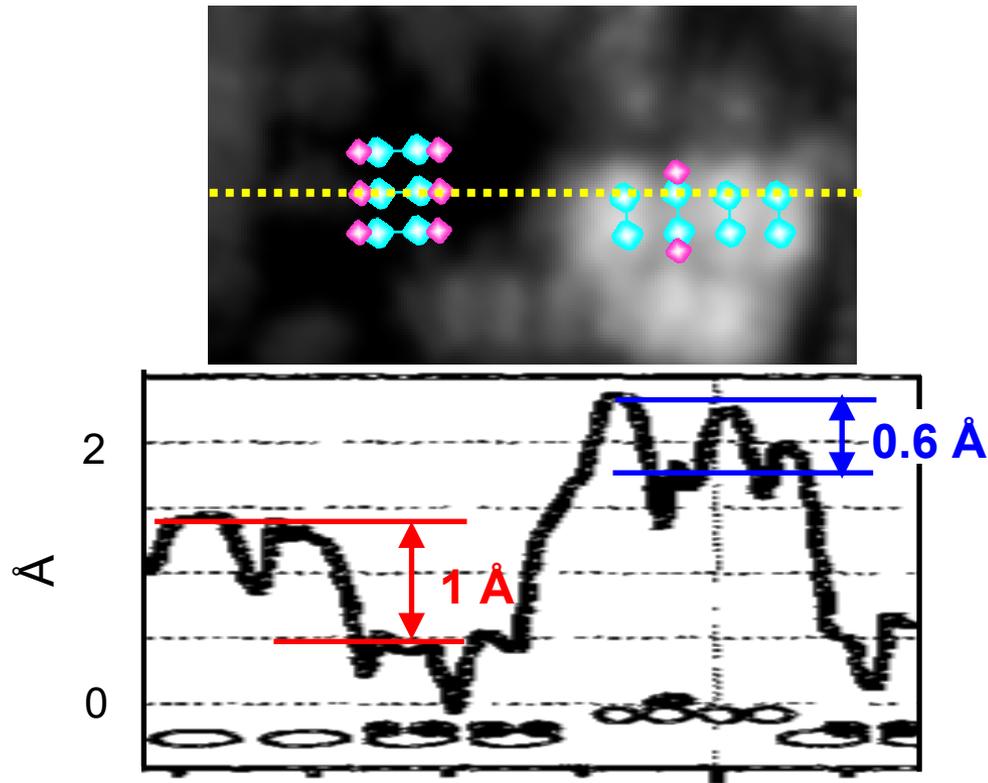
- The π states of bare dimer affect the tunnel current.
- Certain amount of charge is observed around the H-adsorbed dimer.

Tunnel current distributions



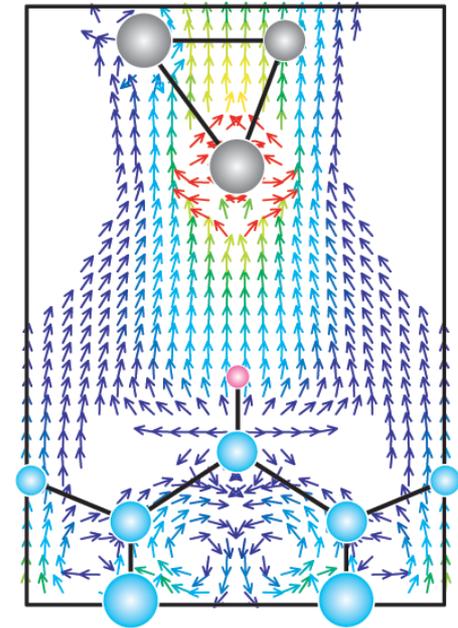
- Although certain amount of charge distributions is observed around the hydrogen adsorbed dimer, the current distribution around the dimer is small.
- There is certain contribution from the π bonding state to the tunnel current even when the tip locates above the hydrogen adsorbed dimer.

STM image of H-adsorbed Si(001)



Y. Wang *et al.*, J. Vac. Sci. Tech. A, **12**, 2051 (1994).

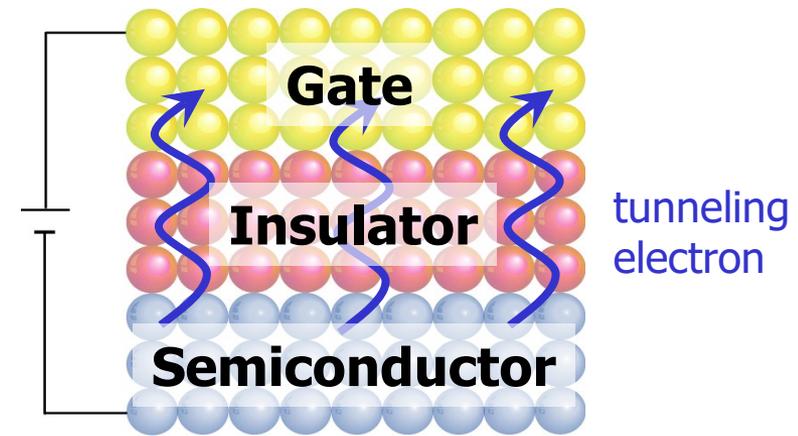
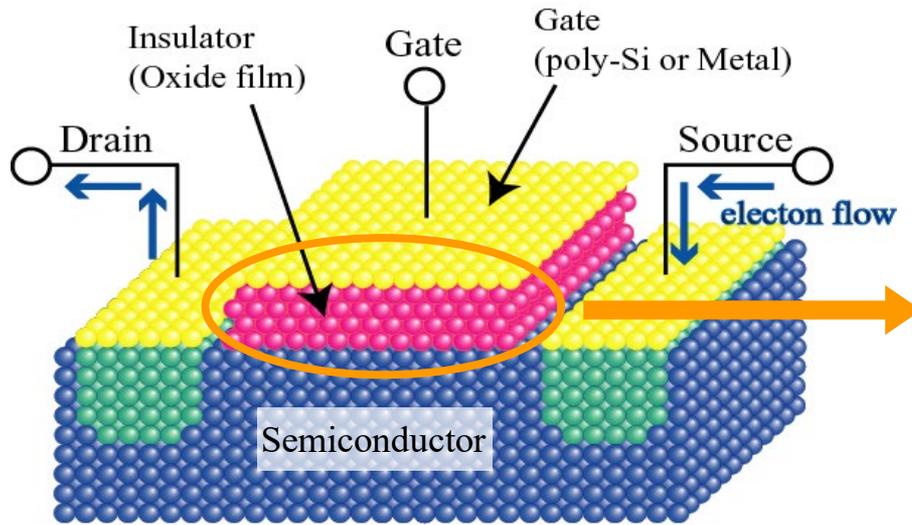
At H-adsorbed dimer



The contribution of the p state of the adjacent bare dimer leads the STM image where the H-adsorbed dimer neighboring to the bare dimer appears geometrically higher than those sandwiched between H-adsorbed dimers in the [010] direction.

Example 6: ゲート酸化膜のリーク電流

T. Ono, Phys. Rev. B 79 195326 (2009).



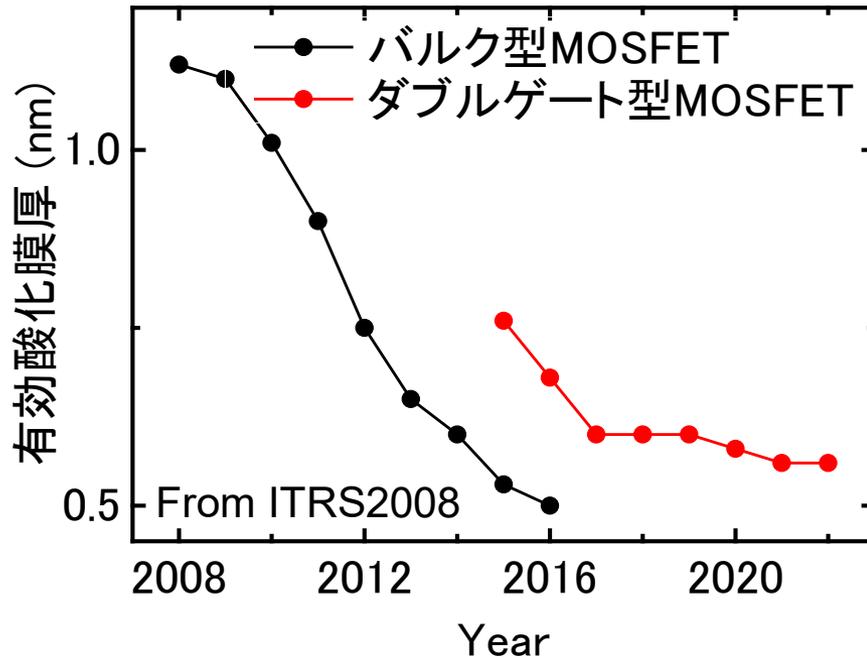
Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET)

微細化による電子デバイスの性能向上を図るには、これまでのマクロスケールでの現象理解に加え、原子スケールで起こる特異な現象の理解が必要である。

シリコン系電子デバイスの開発においては、基板・ゲート電極間のゲート酸化膜を流れるリーク電流やソース・ドレイン間を流れるチャネル電流を、量子力学に基づいて理解することが重要である。

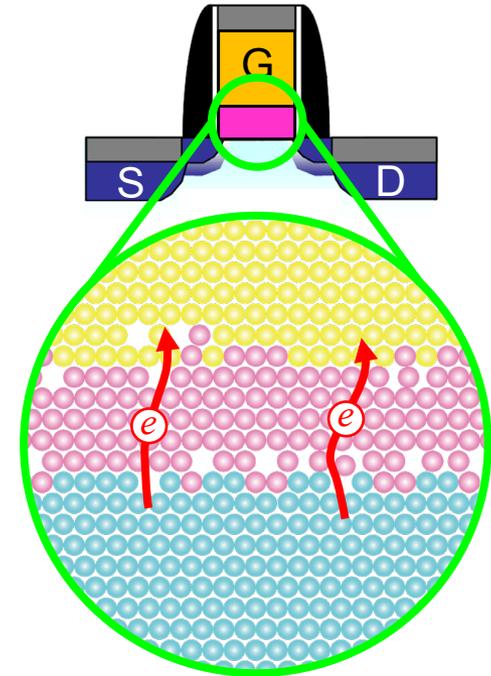
MOSFETゲート酸化膜のリーク電流

MOSFETの有効酸化膜厚の変遷



バルク型FETの酸化膜厚は、
2016年に0.5nm(SiO_2 換算)
cf. Siの格子定数は0.54nm

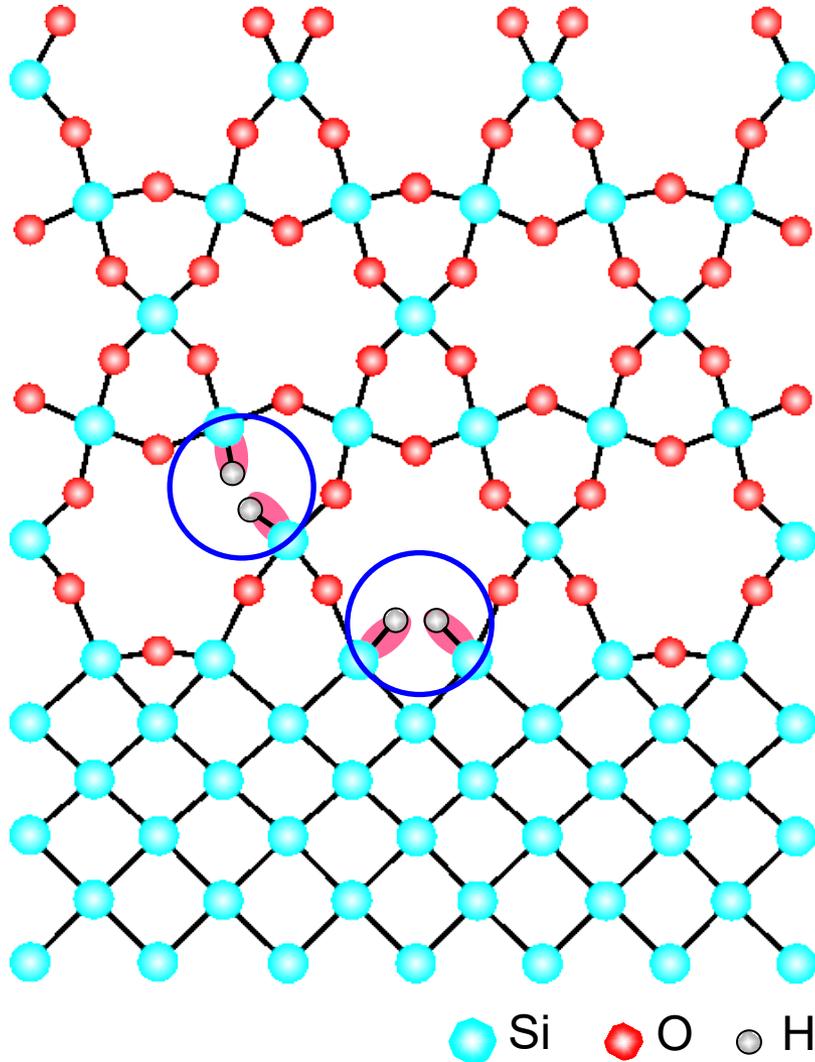
MOSFET



数原子層の絶縁膜では、界面欠陥を
介したリークが致命的

デバイス性能を劣化させる欠陥(キラーク)の特定と減処理方法の探索が必要

Si/SiO₂界面中の水素原子



従来の熱酸化では、多くの界面欠陥(酸素空孔)が酸化膜中に導入される($\sim 10^{12}/\text{cm}^2$)



酸素空孔によりできた未結合手を終端化するため、水素アニールを行うと界面欠陥密度が減少する。 $(10^9 \sim 10^{10}/\text{cm}^2)$

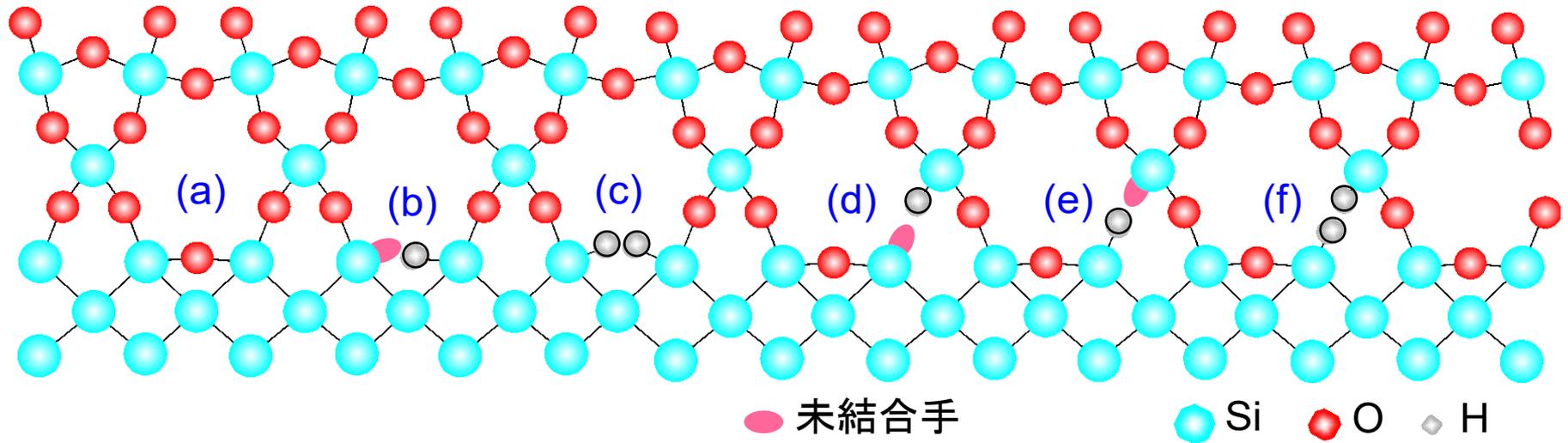


終端水素原子は、デバイス動作中の熱電子によって結合が切断され、放出される。



残った未結合手がデバイスの信頼性に悪影響を与える。

界面欠陥の原子構造



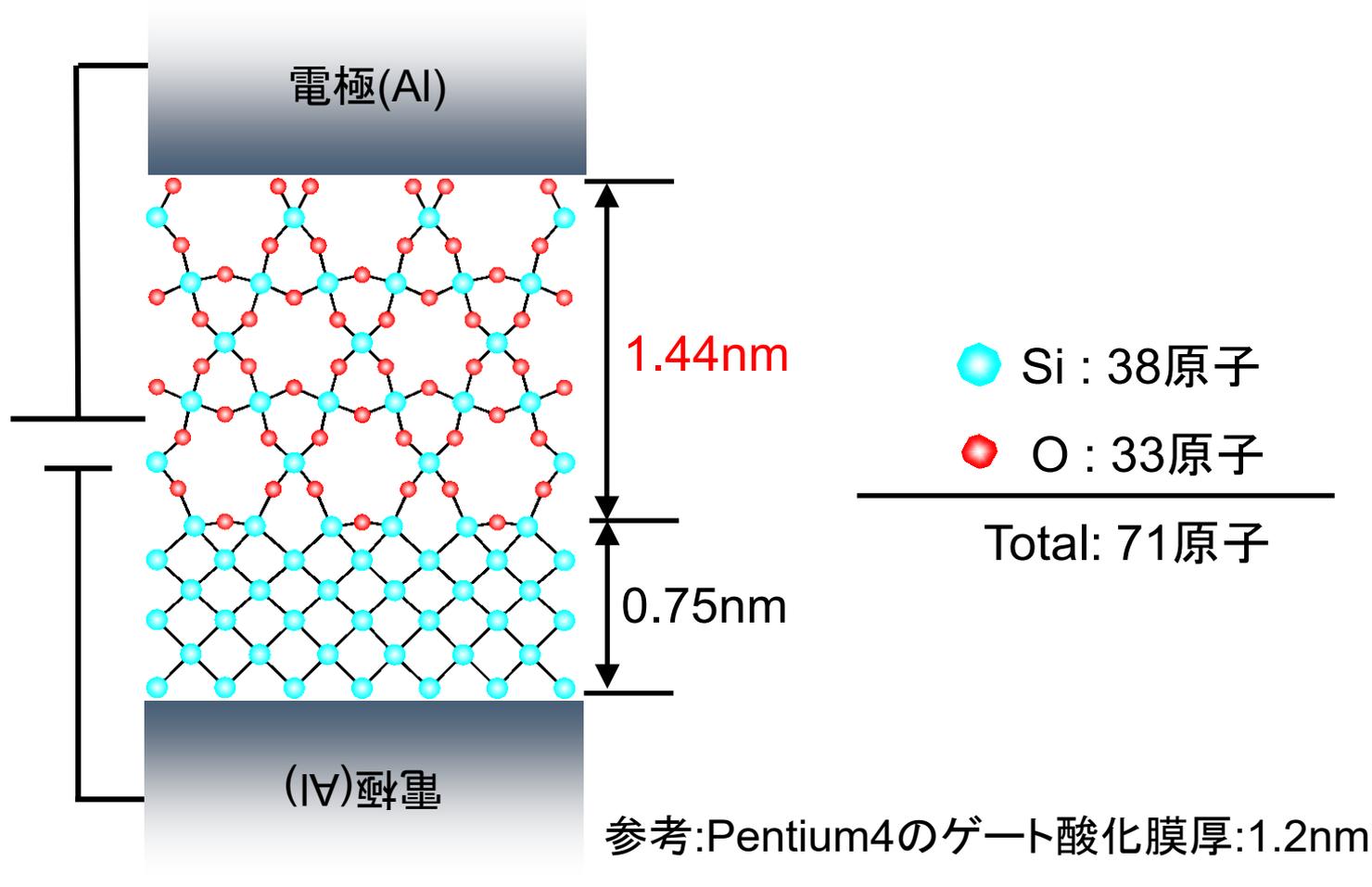
- (a) 欠陥無し
- (b) 界面第一層の酸素原子が抜け、未結合手1つを水素で終端
- (c) 界面第一層の酸素原子が抜け、未結合手2つを水素で終端
- (d) 界面第二層の酸素原子が抜け、未結合手1つを水素で終端
(下方のシリコン原子の未結合手を終端)
- (a) 界面第二層の酸素原子が抜け、未結合手1つを水素で終端
(上方のシリコン原子の未結合手を終端)
- (a) 界面第二層の酸素原子が抜け、未結合手2つを水素で終端

このモデルの欠陥密度: $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$

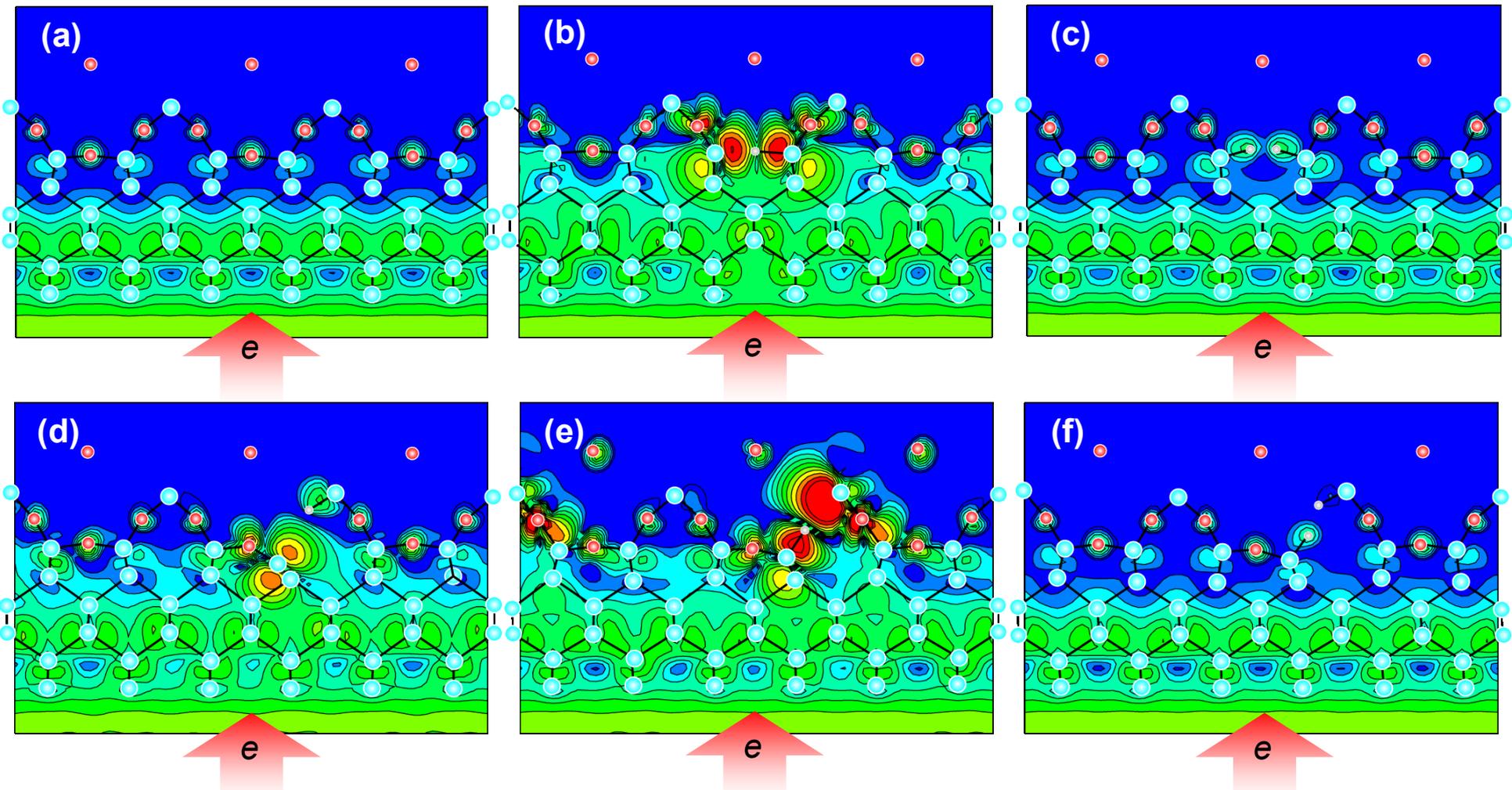
実デバイスの欠陥密度: $\sim 10^{12}/\text{cm}^2$

計算モデル

α -quartz(001) 3分子層からなるSi/SiO₂界面を電極間に挟んだモデル



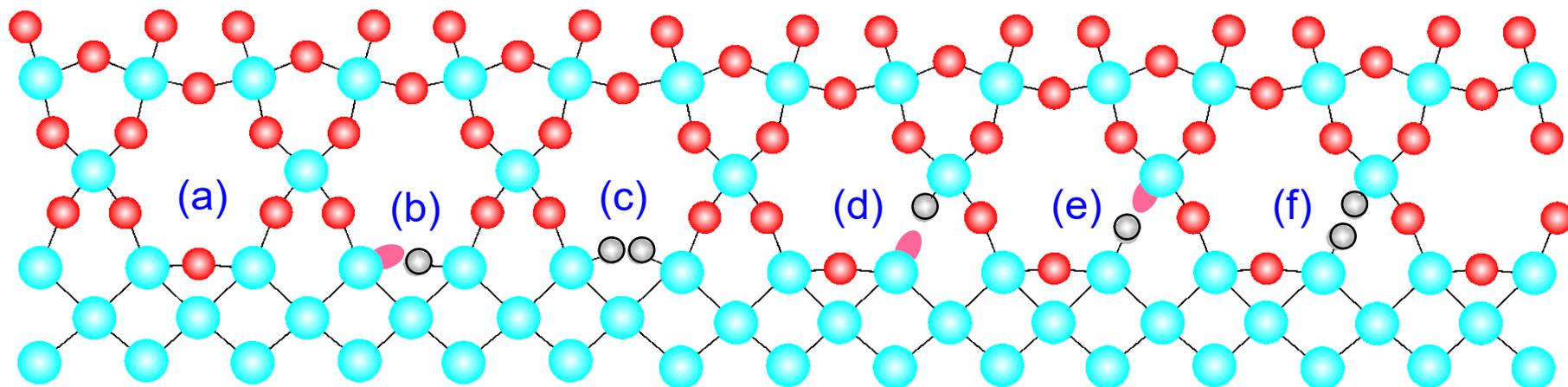
散乱波(リーク電流)の電子密度分布



ほとんどの入射電子は、界面で反射されている。
酸化膜領域への入射電子の侵入は、界面欠陥を通じておこる。



リーク電流量の比



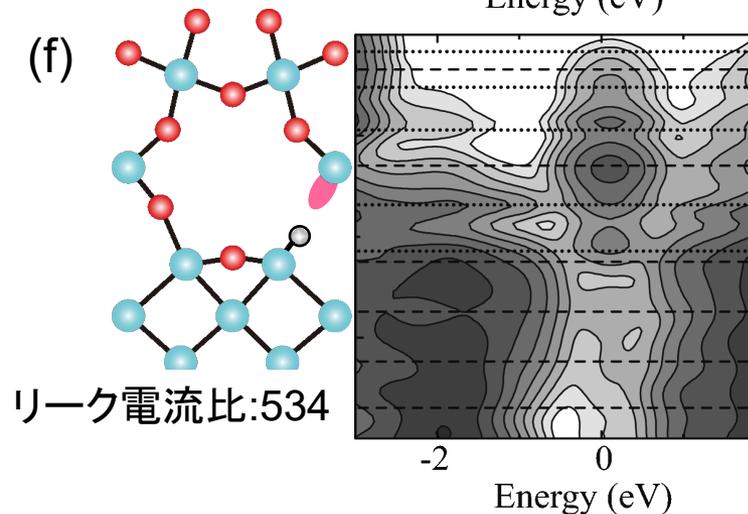
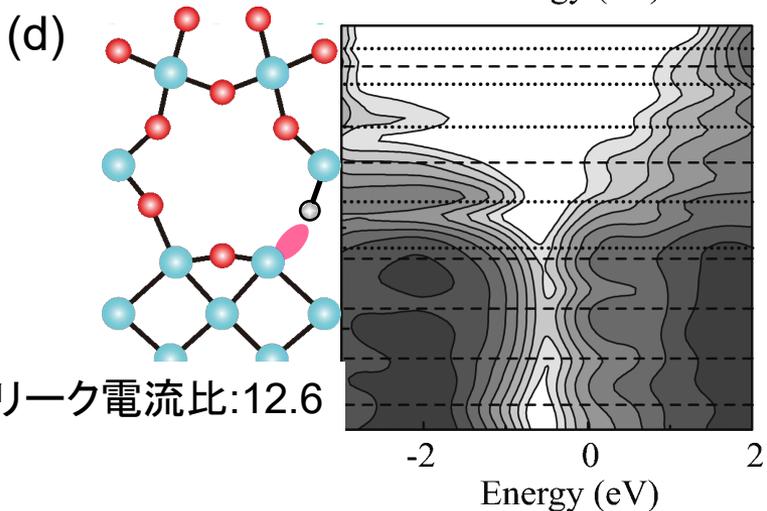
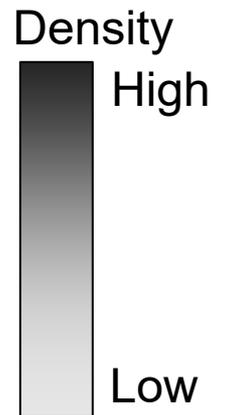
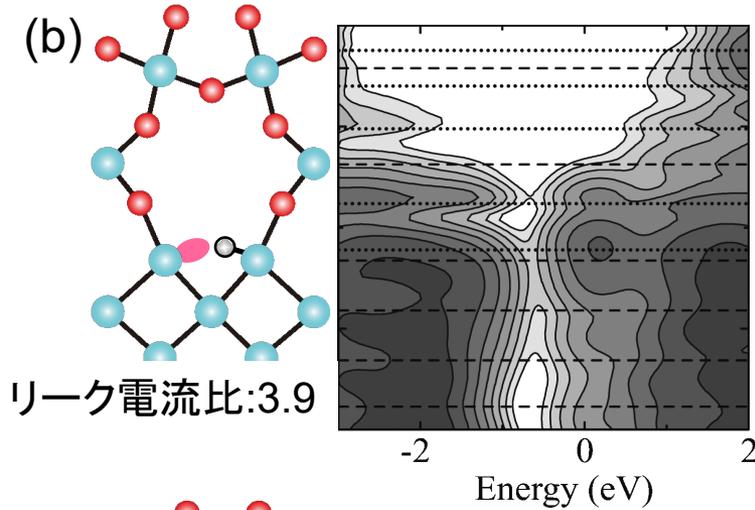
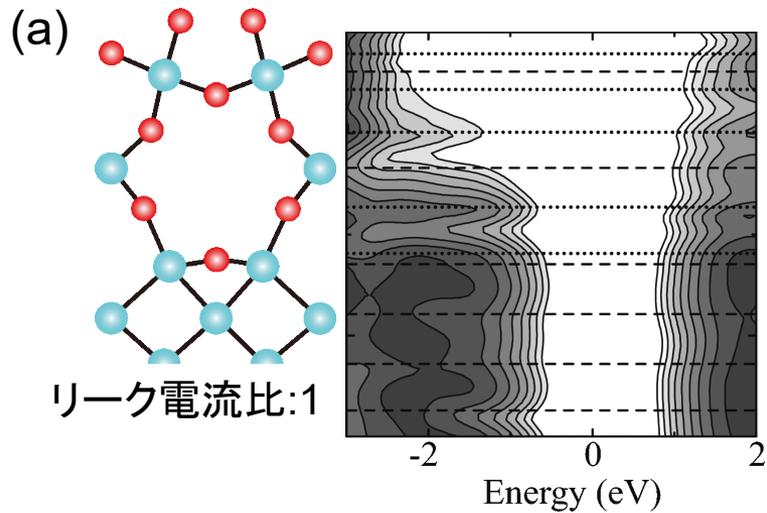
1 : 3.9 : 0.9 : 12.6 : 534 : 1.6
リーク電流量

● 未結合手 ● Si ● O ● H

未結合手が水素で終端化されていれば、リーク電流の顕著な増加は見られない。

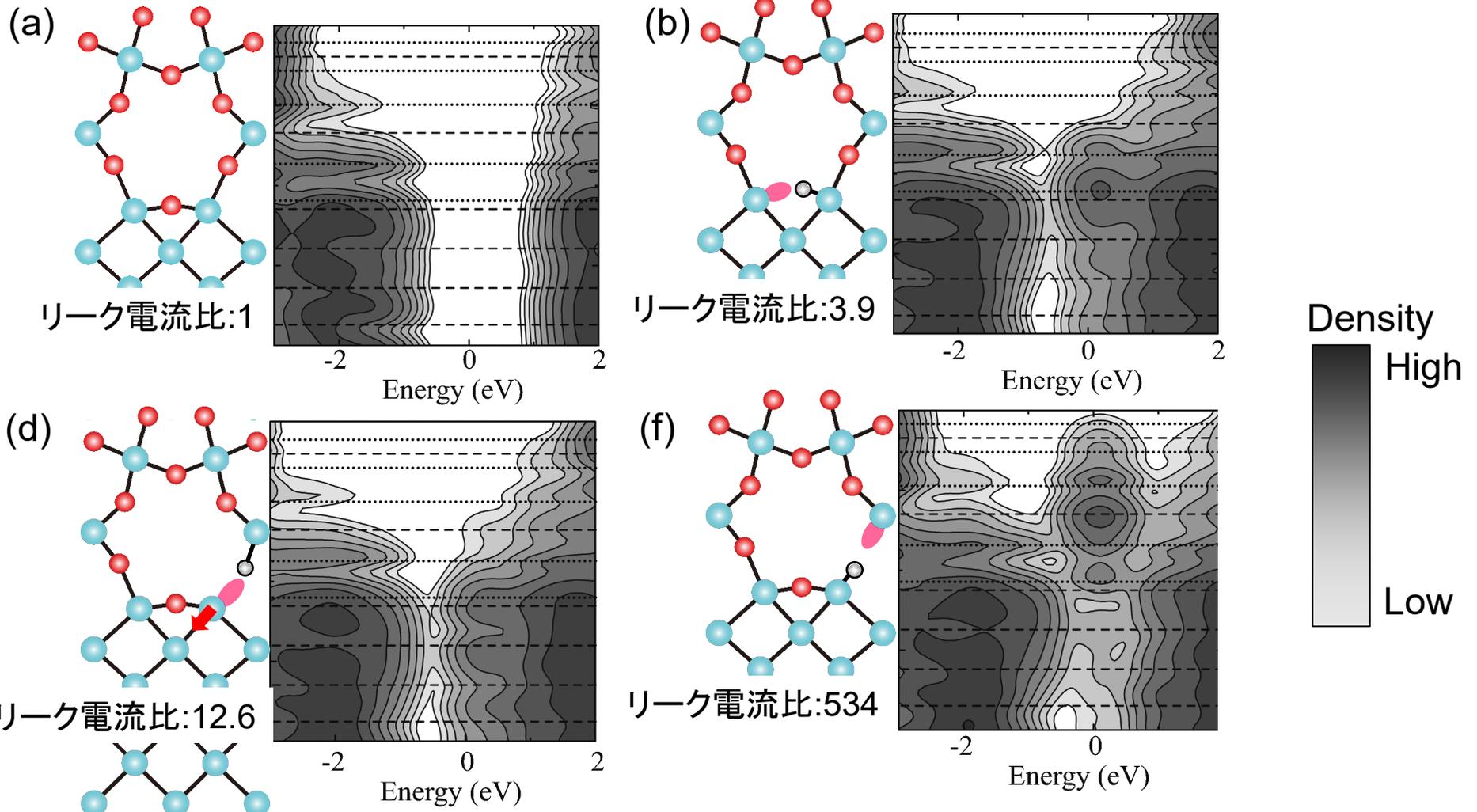
一方、未結合手が存在すると、未結合手の状態により、デバイスの性能劣化に致命的なリーク電流の増加を招く。

界面での局所状態密度(LDOS)



Local density of states: $\rho(z, E) = \iint |\psi(r, E)|^2 dx dy$

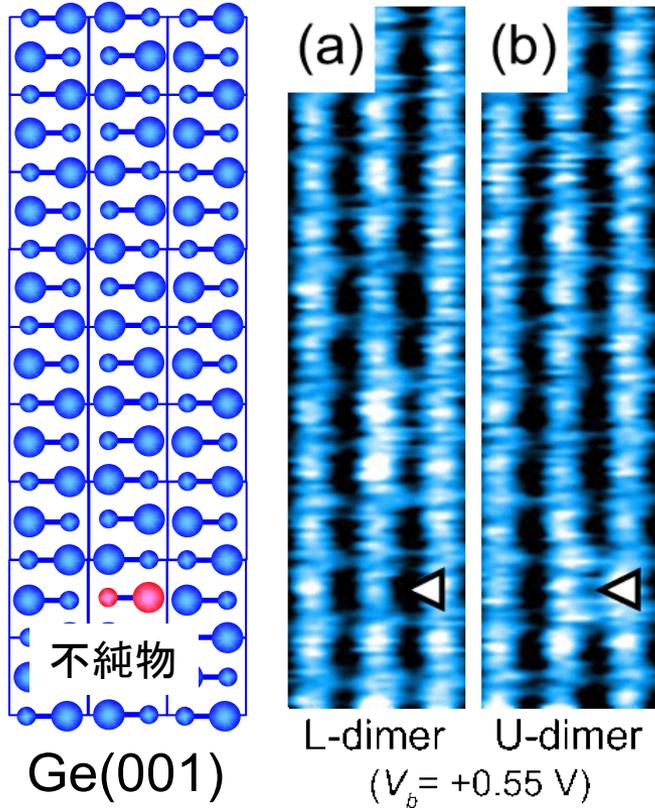
界面での局所状態密度(LDOS)



- モデル(b)では、未結合手が界面に平行な方向に出ている
- モデル(d)では、Si原子が基板側に潜り込むため、欠陥準位は基板中にできる
- モデル(e)では、未結合手が界面に垂直な方向を向き、かつ欠陥準位が酸化膜中にできるため、リーク電流が極めて大きくなる。

Example 7: Ge(001)表面上の欠陥の散乱ポテンシャル

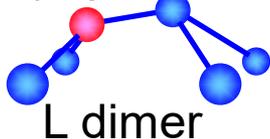
當松ら[PRB78 081401 (2008)]は、Ge(001)表面欠陥近傍の STSスペクトルの空間分布に定在波が生じることを発見



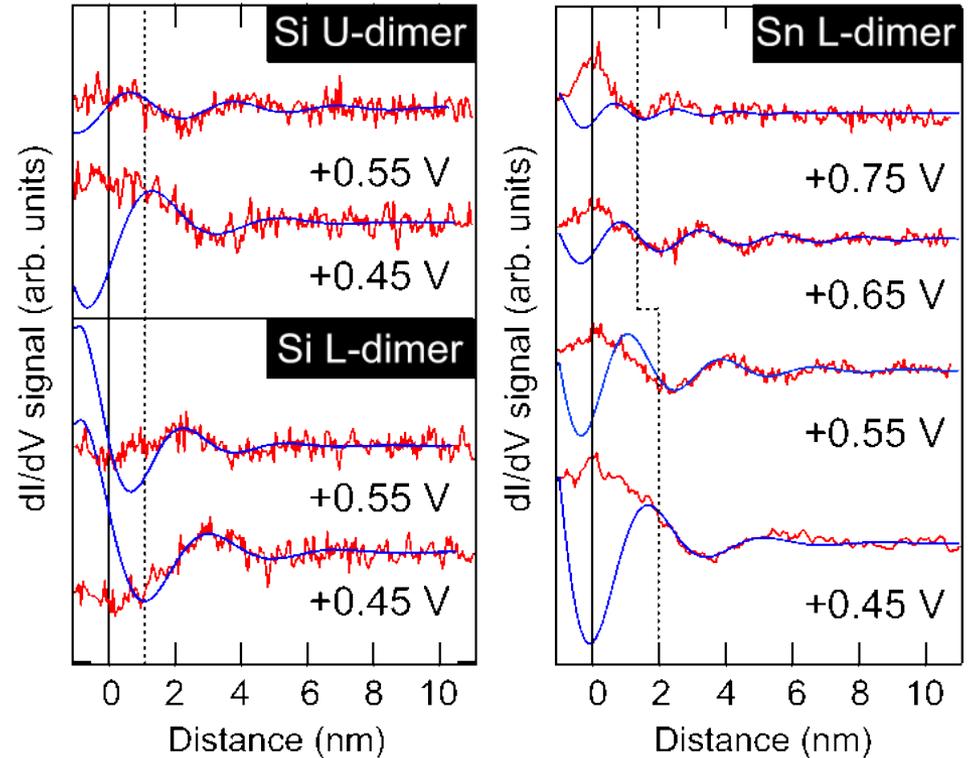
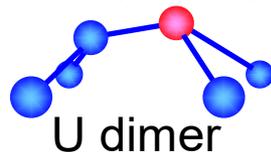
dI/dVの空間分布

Tomatsu *et al.* PRB78 081401 (2008)より

不純物原子



不純物原子



定在波のline profile

赤: dI/dVのline profile

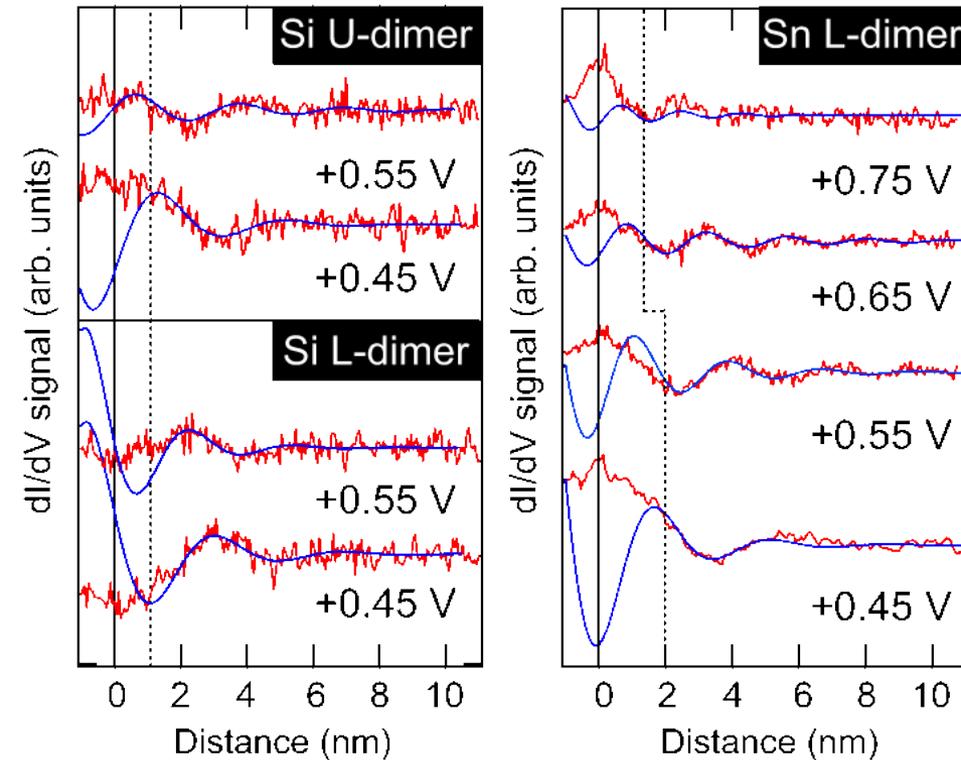
青: line profileを下の式に従ってfittingしたもの

$$\alpha(x) = A \cos(2kx + \phi) \exp(-x/d)$$

A: 振幅, ϕ : 位相シフト

Example 7: Ge(001)表面上の欠陥の散乱ポテンシャル

當松ら[PRB78 081401 (2008)]は、Ge(001)表面欠陥近傍の STSスペクトルの空間分布に定在波が生じることを発見



定在波のline profile

赤: dI/dVのline profile

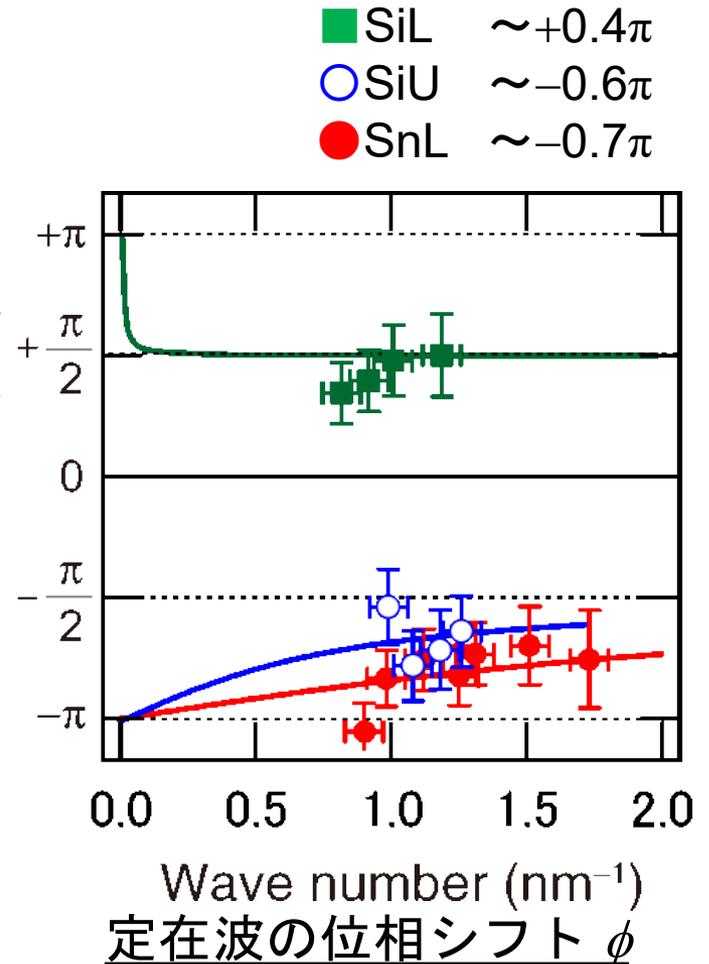
青: line profileを下の式に従ってfittingしたもの

$$\alpha(x) = A \cos(2kx + \phi) \exp(-x/d)$$

A: 振幅, ϕ : 位相シフト



Phase shift (rad)



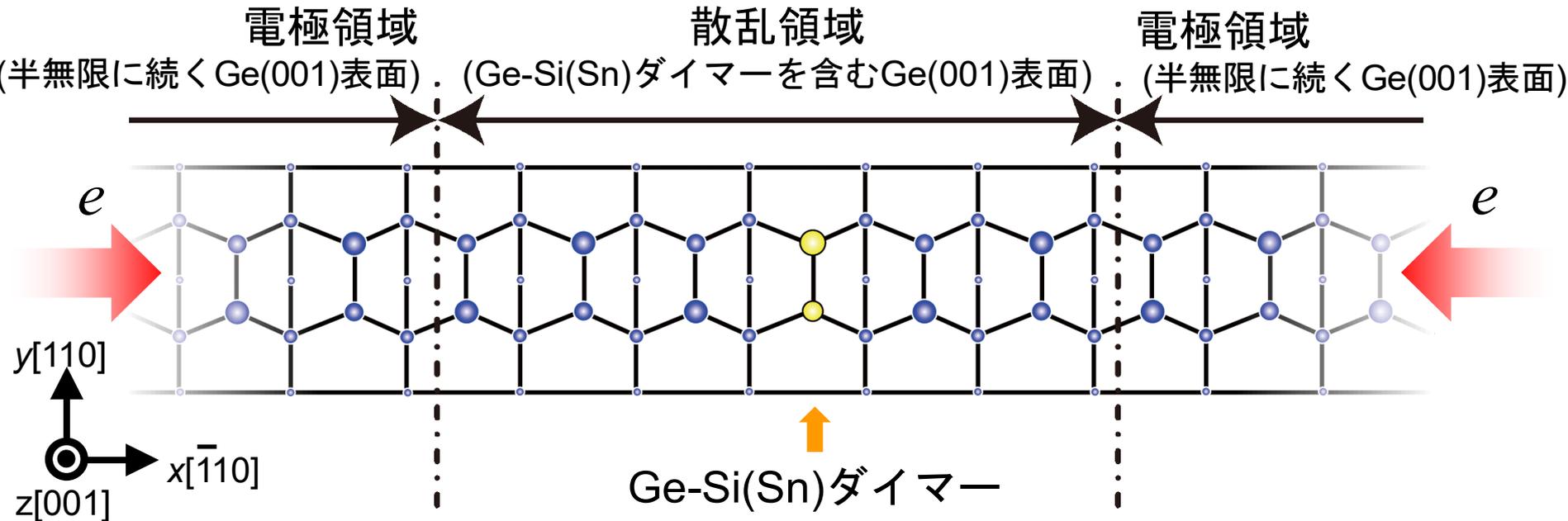
Tomatsu et al. PRB78 081401 (2008)より

定在波の位相シフトは、欠陥の種類に依存

計算モデル

Ge-Si(Sn)ダイマーが、半無限に続くGe(001)表面に挟まれたモデル

両電極から電子を入射し、入射波と反射波の合成により電極領域で生じる定在波を評価



***Ab initio* molecular-dynamics simulation program based on **Real-SPACE** finite-difference method**

**T. Ono (Osaka U.) in collaboration with
P. Baumeister, S. Tsukamoto, D. Wortmann, S. Bluegel (FZJ)
Y. Egami (Hokkaido U.)**

◆ **Real-space finite-difference method with timesaving double-grid technique**

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1240 (1994).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **82**, 5016 (1999).

K. Hirose and T. Ono, Phys. Rev. B **64**, 085105 (2001).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B **72**, 085105 (2005).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B **72**, 085115 (2005).

◆ **Landauer formula with overbridging-boundary matching method**

M. Büttiker *et al.*, Phys. Rev. B **31**, 6207 (1985).

Y. Fujimoto and K. Hirose, Phys. Rev. B **67**, 195315 (2003).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. B **70**, 033403 (2004).

◆ **Local-spin-density approximation and generalized gradient approximation**

J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

◆ **Norm-conserving pseudopotential**

D.R. Hamann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).

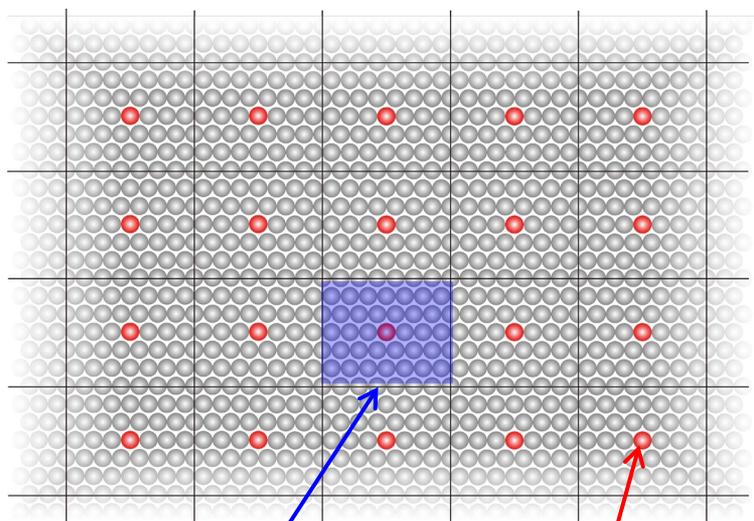
K. Kobayashi, Comput. Mater. Sci. **14**, 72 (1999). NCPS97

実空間差分法の利点

周期的でない境界条件が使用可能

従来の平面波展開法

完全な周期モデル



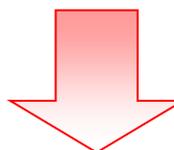
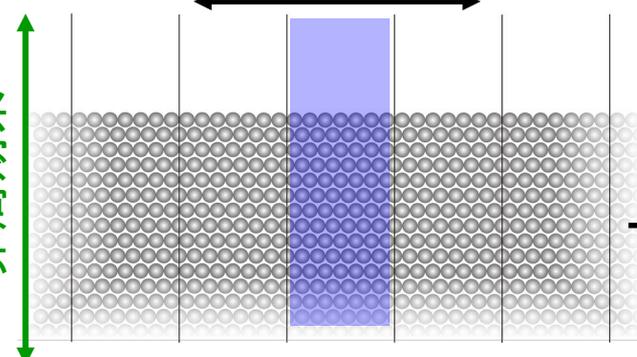
スーパーセル

不純物原子

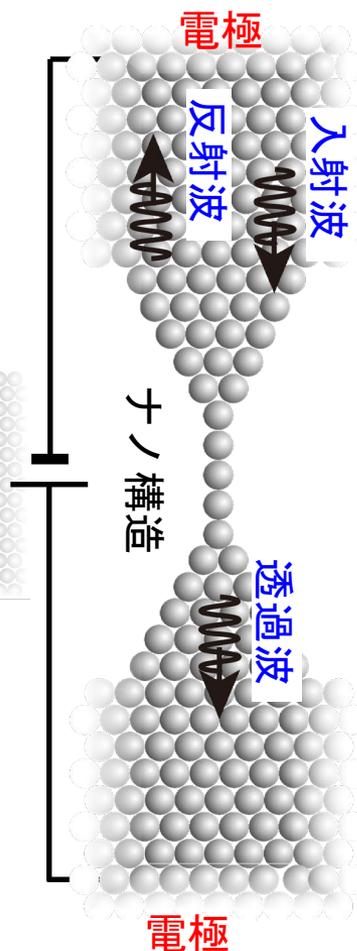
実空間法

周期系

非周期系



バルク



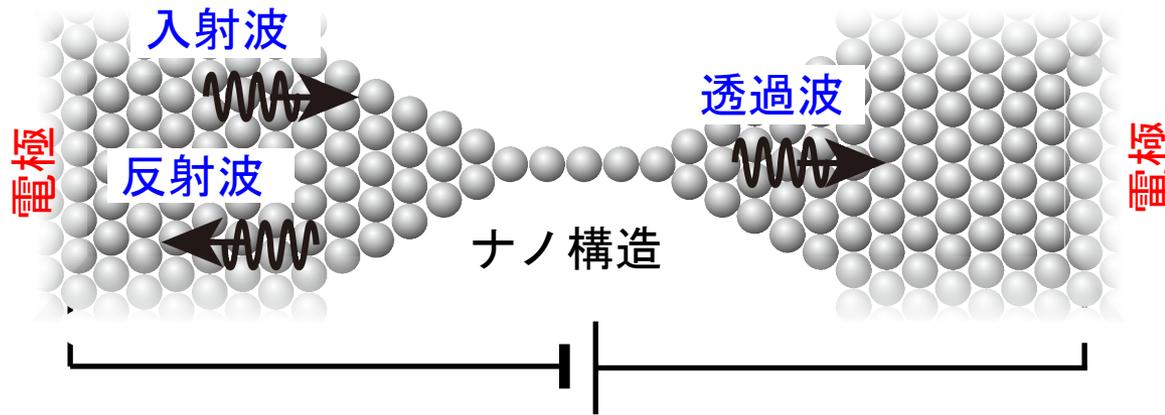
輸送特性計算(散乱計算)に
用いる計算モデル

実空間法は、半無限にバルクが続く境界条件の設定ができる

計算モデル

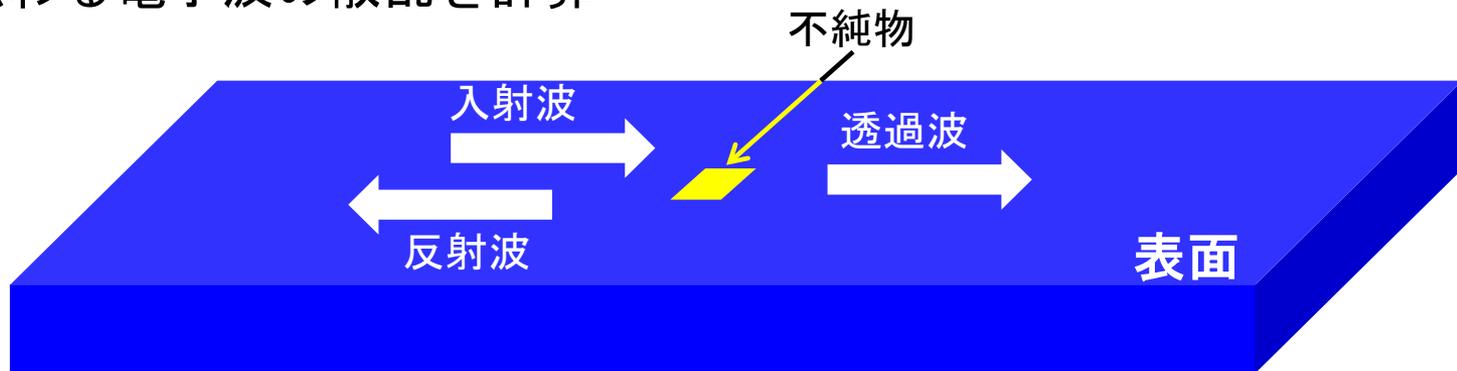
従来の輸送特性計算に使われるモデル

2つの面する電極に挟まれたナノ構造を流れる電流を計算する



本研究で用いる計算モデル

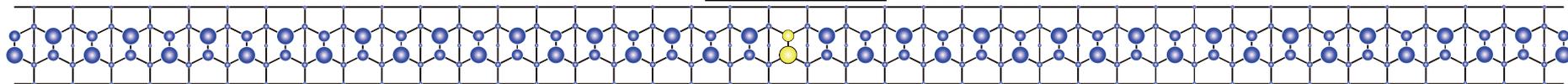
表面を伝わる電子波の散乱を計算



局所的な化学結合と電子散乱の関係の理解が可能

局所状態密度の空間分布 @ $E_F+0.55$ eV

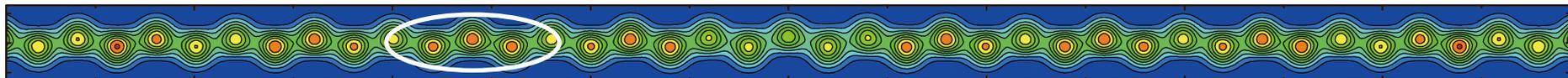
原子構造



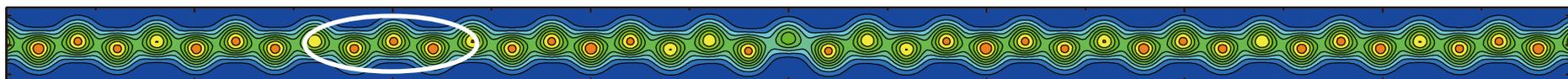
Ge-Si(Sn)ダイマー

局所状態密度の空間分布

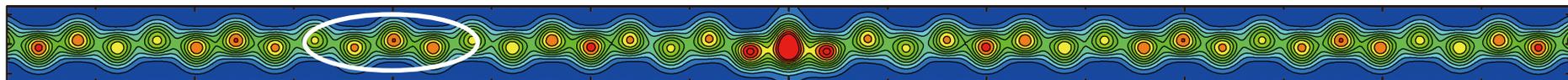
SiL



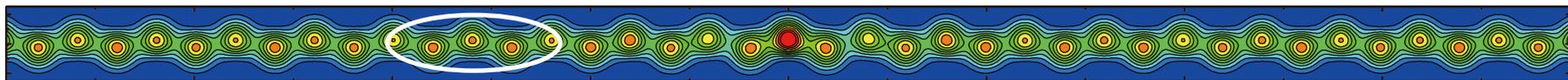
SiU



SnL

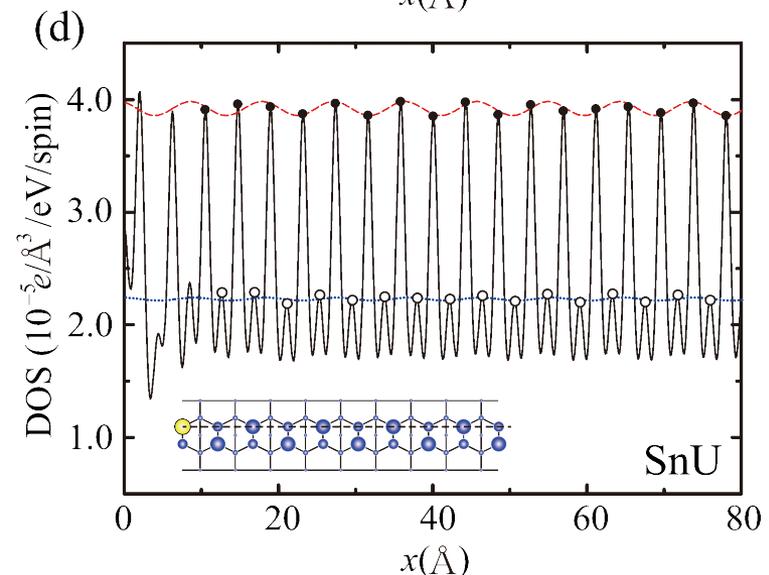
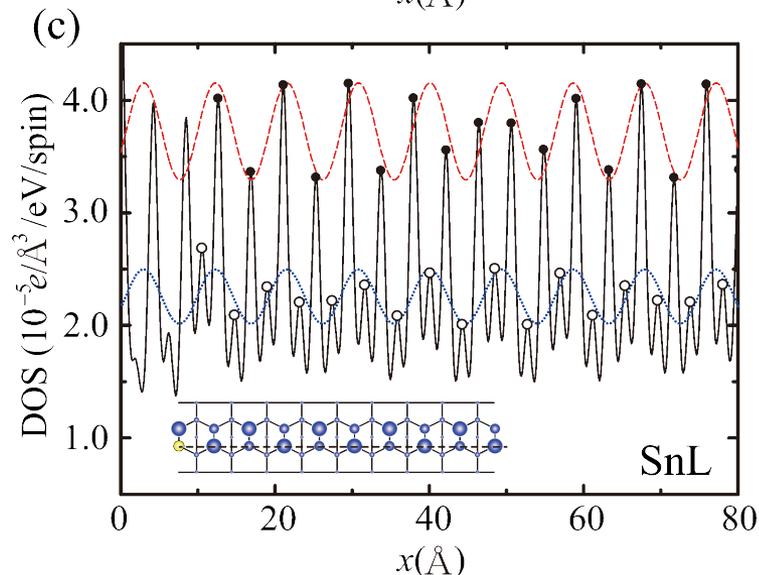
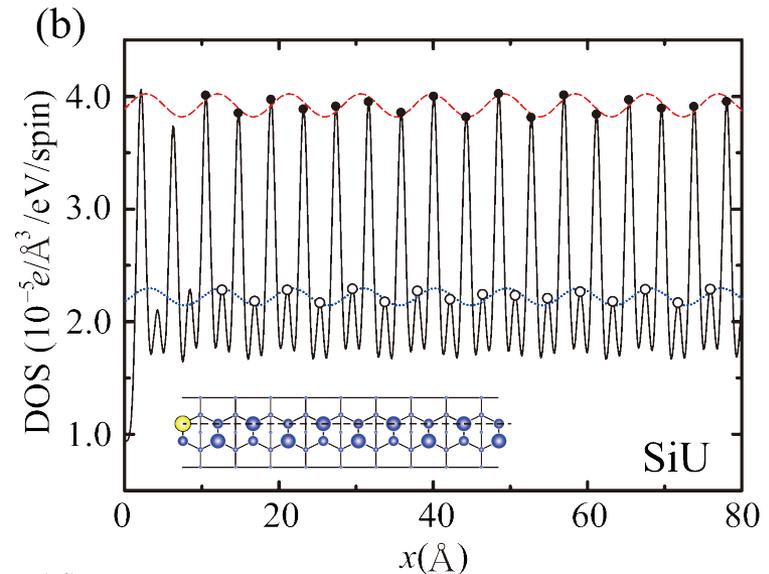
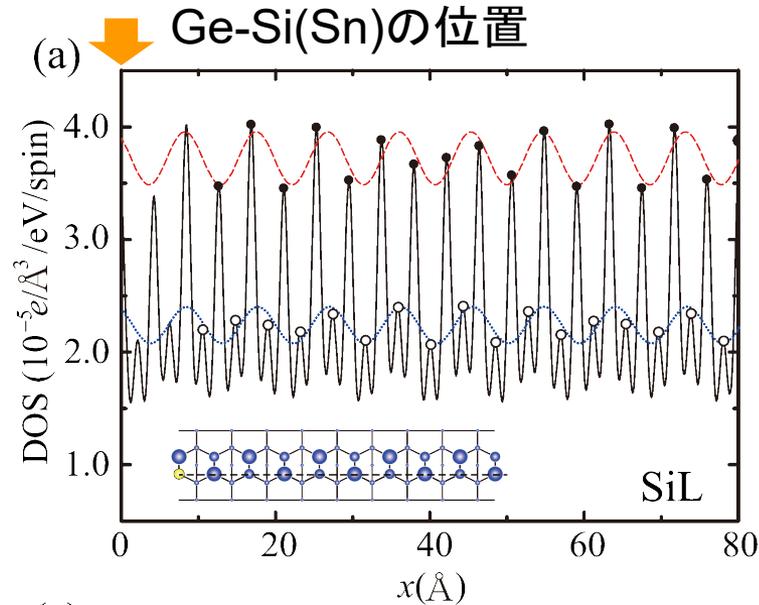


SnU



4つのモデル全てで、局所状態密度の空間分布に定在波を観測

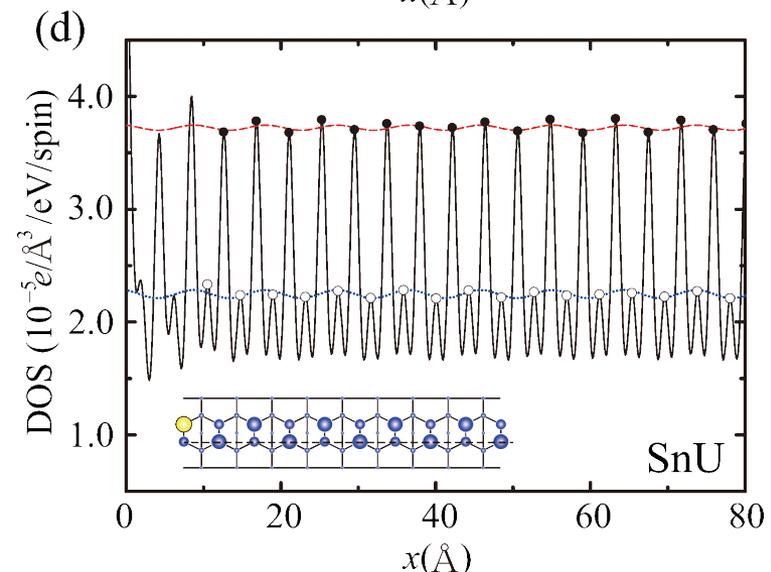
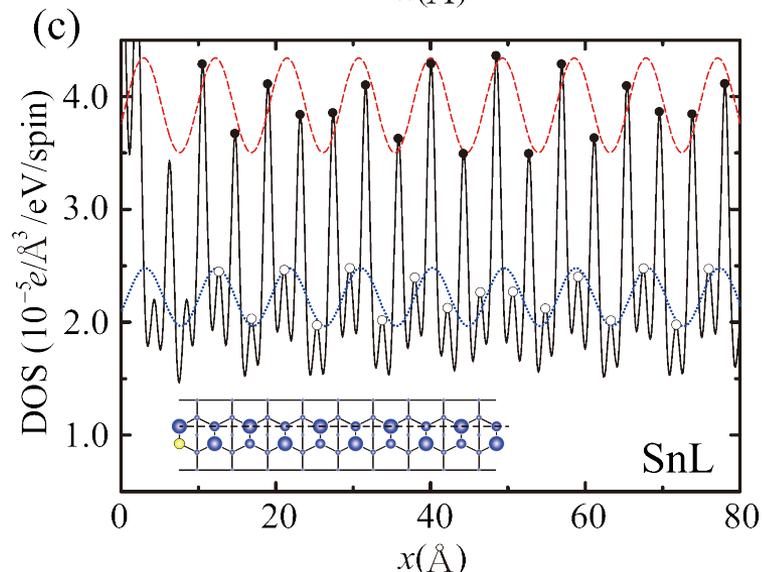
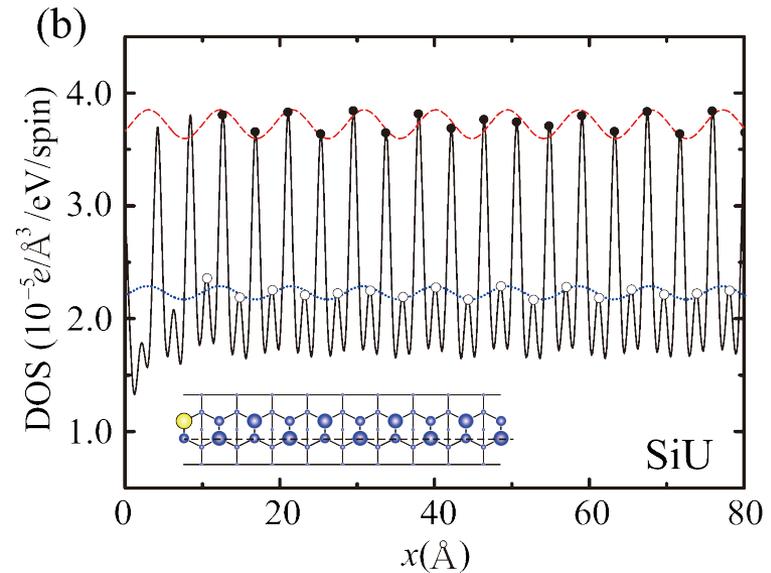
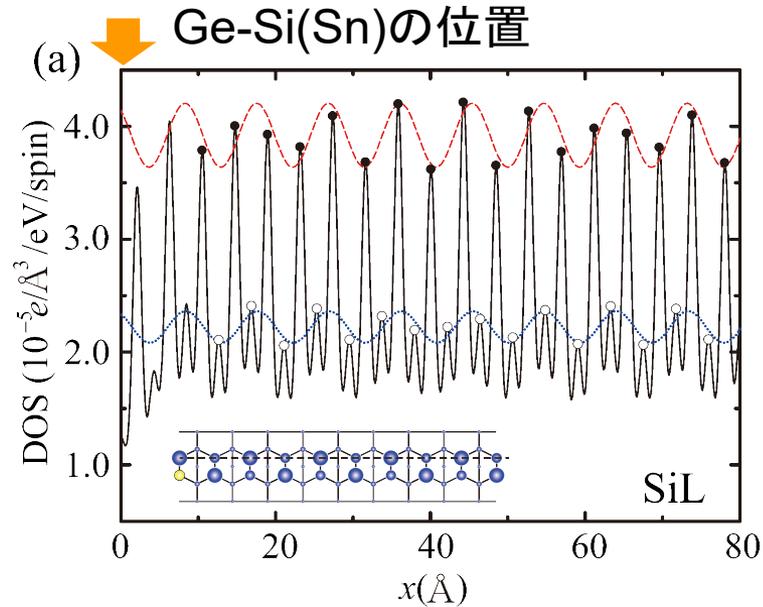
局所状態密度のLine Profile @E_F+0.55 eV



赤: ダイマー下側原子上の値を $\alpha(x) = A \cos(2kx + \phi)$ にfitting

青: ダイマー上側原子上の値を $\alpha(x) = A \cos(2kx + \phi)$ にfitting

局所状態密度のLine Profile @E_F+0.45 eV



赤: ダイマー下側原子上の値を $\alpha(x) = A \cos(2kx + \phi)$ にfitting

青: ダイマー上側原子上の値を $\alpha(x) = A \cos(2kx + \phi)$ にfitting

定在波の位相シフト

定在波の位相シフト

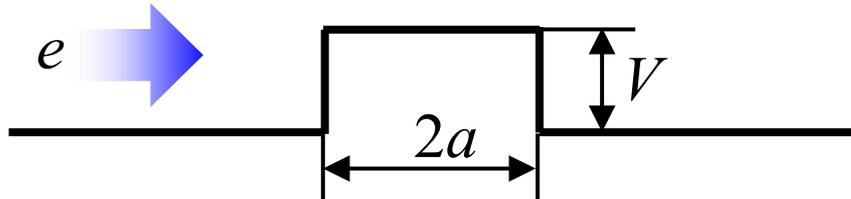
Dimer	位相シフト ϕ @ $E_F+0.55\text{eV}$ (rad)	位相シフト ϕ @ $E_F+0.45\text{eV}$ (rad)	位相シフト ϕ 実験値* (rad)
SiL	$+0.221\pi$	$+0.258\pi$	$+0.4\pi$
SiU	-0.602π	-0.542π	-0.6π
SnL	-0.650π	-0.554π	-0.7π
SnU	$+0.142\pi$	$+0.085\pi$	

実験値* From Tomatsu *et al.* PRB78 081401 (2008)より

SiL, SiU, SiL ダイマーの位相シフトは、実験値と定性的に一致

一次元箱型ポテンシャルの透過問題との対応

一次元箱型ポテンシャルの透過問題



反射係数の解析解が一致するように障壁の高さと長さを決定する。

$$c^{ref} = \frac{(k^2 - K^2)(1 - e^{4iKa})e^{-2ika}}{(k + K)^2 - (k - K)^2 e^{2iKa}}$$

ここで $k = mv/\hbar$, $K = \sqrt{(m^2v^2 - 2mV)/\hbar}$, \hbar はプランク定数、 m は電荷素量、 v は入射電子の群速度

散乱ポテンシャル障壁の高さ

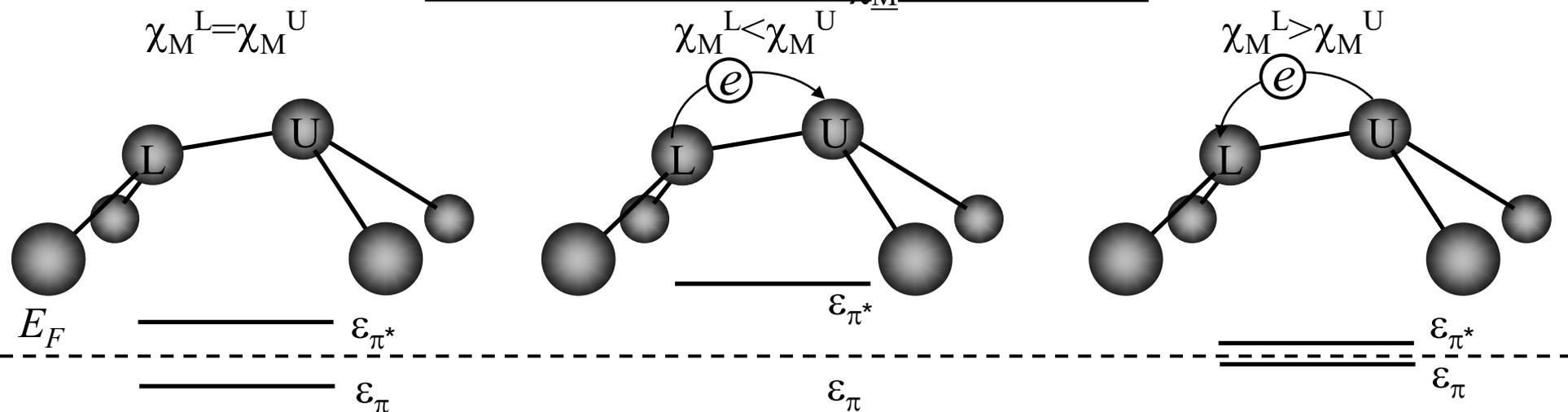
Dimer	Height V @0.55eV(V)	Height V @0.45eV (V)	実験値* (V)
SiL	-0.801	-0.509	-0.4~0
SiU	+4.444	+1.186	0.4~1.2
SnL	+1.394	+0.275	1.3~2.5
SnU	-0.152	-0.201	

実験値* From Tomatsu *et al.* PRB78 081401 (2008)より
(同様のfittingで算出)

SiUとSnLダイマーは土手型、SiLとSnUダイマーは井戸型の散乱ポテンシャル

散乱ポテンシャルの形状が変化する原因

Mullikenの電気陰性度 χ_M を用いた解釈



bucklingによる電子移動により、 ε_π と ε_{π^*} 準位の gapが開く

上側原子に電子が移動することにより、さらにgapが開く

→土手型

下側原子に電子が移動することにより、gapが狭まる

→井戸型

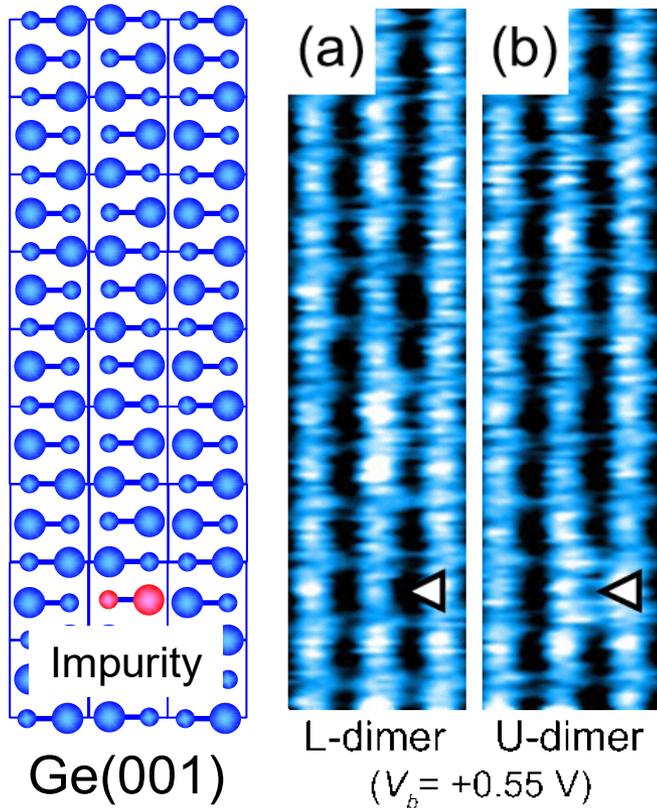
散乱ポテンシャル障壁の高さ

L(χ_M)	U(χ_M)	Height V@0.55eV (V)	Height V@0.45eV (V)	実験値(V)
Si(2.0)	>Ge(1.9)	-0.801	-0.509	-0.4~0
Ge(1.9)	<Si(2.0)	+4.444	+1.186	0.4~1.2
Sn(1.8)	<Ge(1.9)	+1.394	+0.275	1.3~2.5
Ge(1.9)	>Sn(1.8)	-0.152	-0.201	

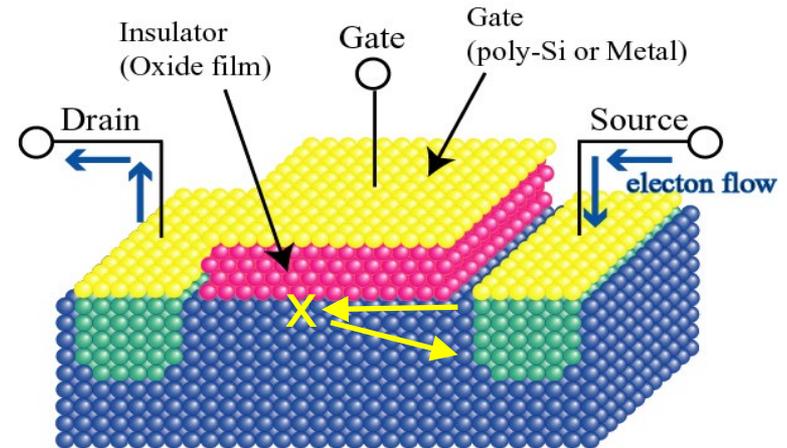
散乱ポテンシャルの違いは、不純物の電気陰性度で説明可能

Future applications

Scattering on surface
by STS



Scattering in interface
by calculation



*First-principles study on
scattering potential for
carriers of MOSFET*

dI/dV images of Ge dimer rows

From Tomatsu *et al.* PRB78 081401 (2008)

Ge(001)表面上の欠陥の散乱ポテンシャルのまとめ

第一原理輸送特性計算で、Ge(001)表面欠陥の散乱ポテンシャルを計算した。

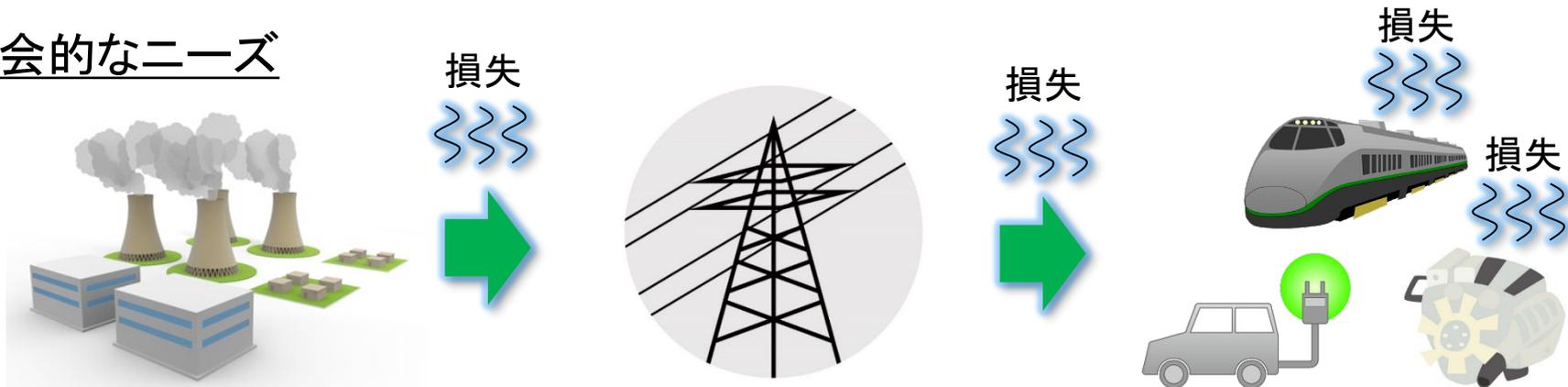
- ✓ 局所状態密度の空間分布に現れる定在波の位相シフトは、STSの dI/dV の空間分布に見られる定在波の位相シフトと定性的に一致する。
- ✓ SiUとSnLダイマーは土手型、SiLとSnUダイマーは井戸型の散乱ポテンシャルを持つ。
- ✓ ダイマーの上側原子の電気陰性度が大きいとき、電子が上側原子に集まることにより、 ε_{π} 準位と ε_{π^*} 準位のgapが開き、伝導帯電子にとって障壁となる。一方、下側原子の電気陰性度が大きいときは、逆の振舞をする。

Example 8: SiC-MOS界面でのキャリア散乱

パワーデバイス

DC⇔AC(交直)、DC⇔DC(電圧)、AC⇔AC(周波数)などの電力変換を行う素子

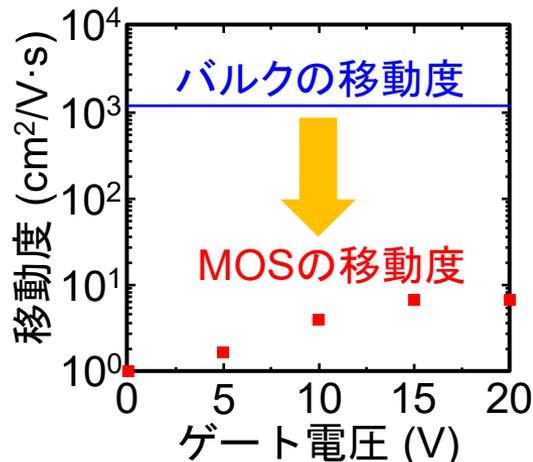
社会的なニーズ



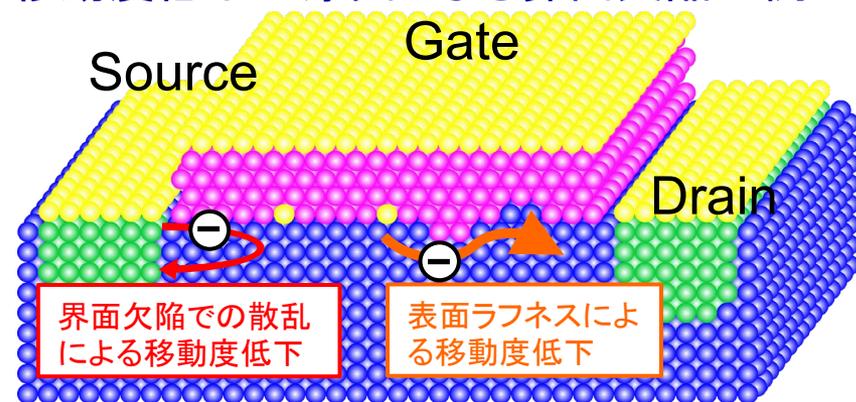
電力の約10%が電力変換時に熱として失われている。(10%の電力ロス=原発10基分)

SiCパワーデバイスの課題

バルク状態に比して大幅に低い移動度



移動度低下の原因となる界面欠陥の例

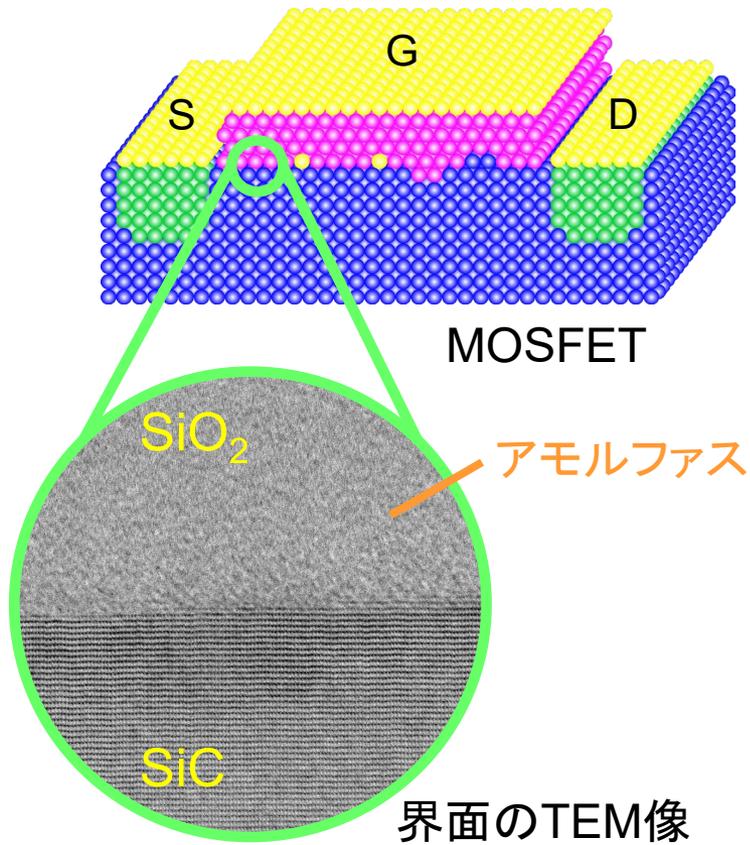


計算科学手法によりデバイス界面を評価・デザイン

出典:岡本他, IEEE EDL 31, 710 (2010)

界面のモデル化

界面原子構造の決定

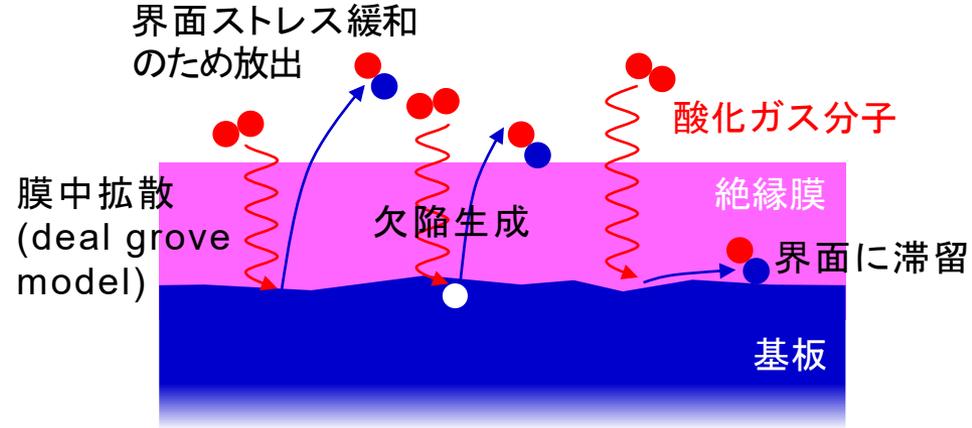


古典分子動力学
SiCとSiO₂の格子定数比
TEM像
XPS(バンドアライメント)

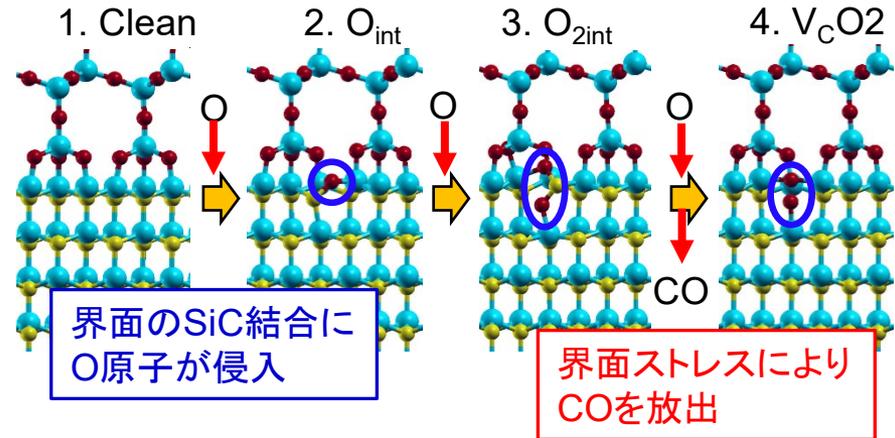
を援用して決定

酸化過程のモデル化

基板熱酸化と欠陥生成モデル

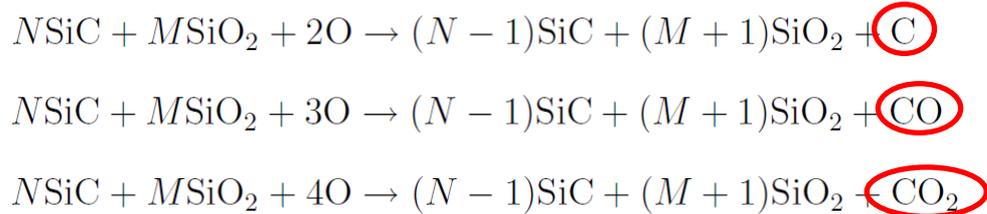


第一原理計算による酸化のモデル化



Emission species

Reaction generating **C atom**, **CO molecule**, and **CO₂ molecule**

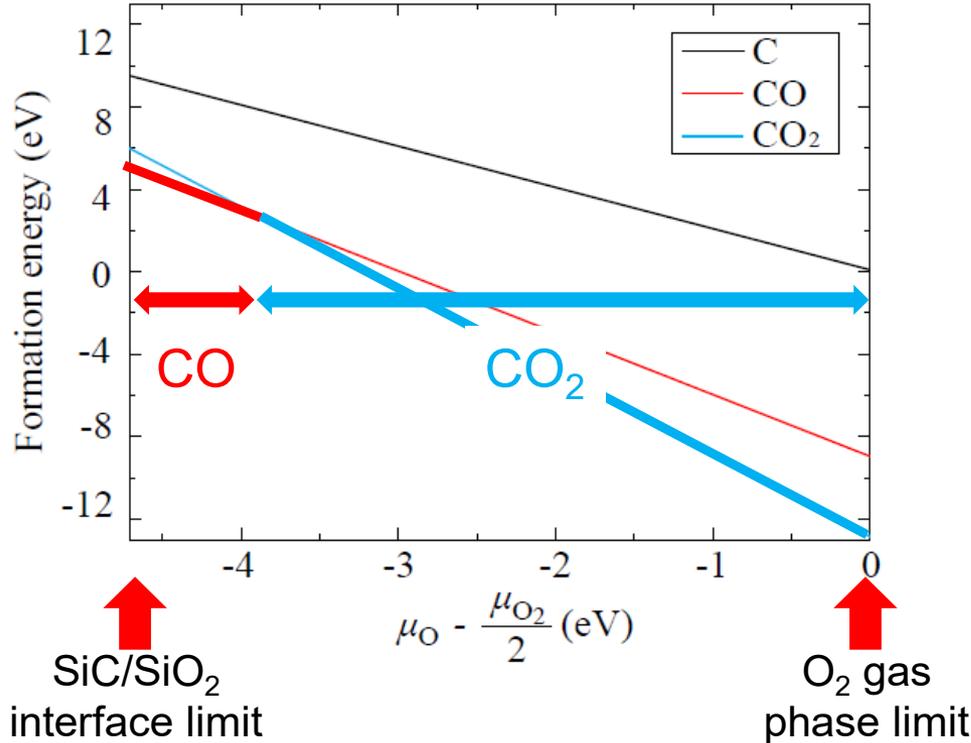


Formation energy generating C atom, CO molecule, and CO₂ molecule

$$E_f^{\text{C}} = -\mu_{\text{SiC}} + \mu_{\text{SiO}_2} + \mu_{\text{C}} - 2\mu_{\text{O}}$$

$$E_f^{\text{CO}} = -\mu_{\text{SiC}} + \mu_{\text{SiO}_2} + \mu_{\text{CO}} - 3\mu_{\text{O}}$$

$$E_f^{\text{CO}_2} = -\mu_{\text{SiC}} + \mu_{\text{SiO}_2} + \mu_{\text{CO}_2} - 4\mu_{\text{O}}$$



Range of O chemical potential:

$$\frac{\mu_{\text{SiO}_2} - \mu_{\text{Si}}}{2} < \mu_{\text{O}} < \frac{\mu_{\text{O}_2}}{2}$$

SiC/SiO₂
interface limit

O₂ gas phase

Computational method & model

Method

RSPACE

code is employed

- ✓ Real-space finite-difference method with timesaving double-grid technique

J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1240 (1994).

T. Ono and K. Hirose, Phys. Rev. Lett. **82**, 5016 (1999).

T. Ono *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 205115 (2010).

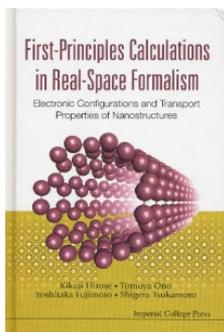
- ✓ Local-spin-density approximation

J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

- ✓ PAW pseudopotential

P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).

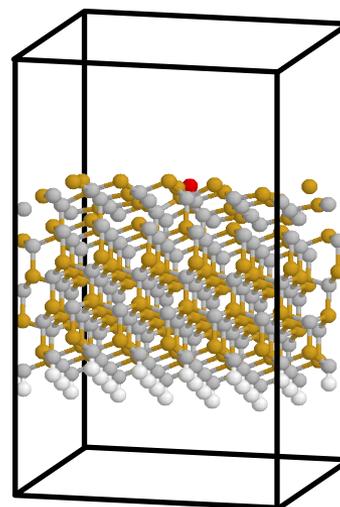
Reference of RSPACE code



K. Hirose, T. Ono, Y. Fujimoto, S. Tsukamoto,
First-Principles Calculations in Real-Space Formalism,
(Imperial College Press, London, 2005)

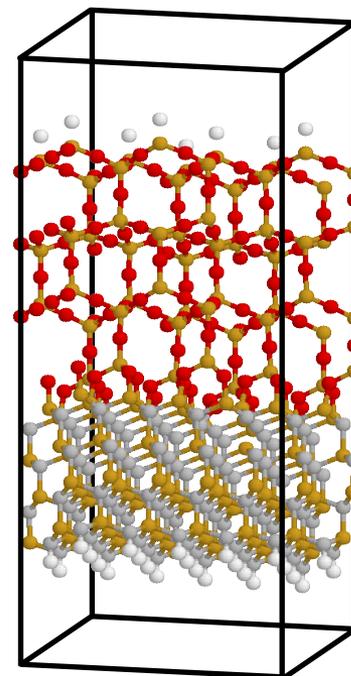
Model

Surface model
(Initial stage)



- ✓ $6 \times 6\sqrt{3}$ SiC(0001)
- ✓ 6 SiC bilayers
- ✓ 264 atoms

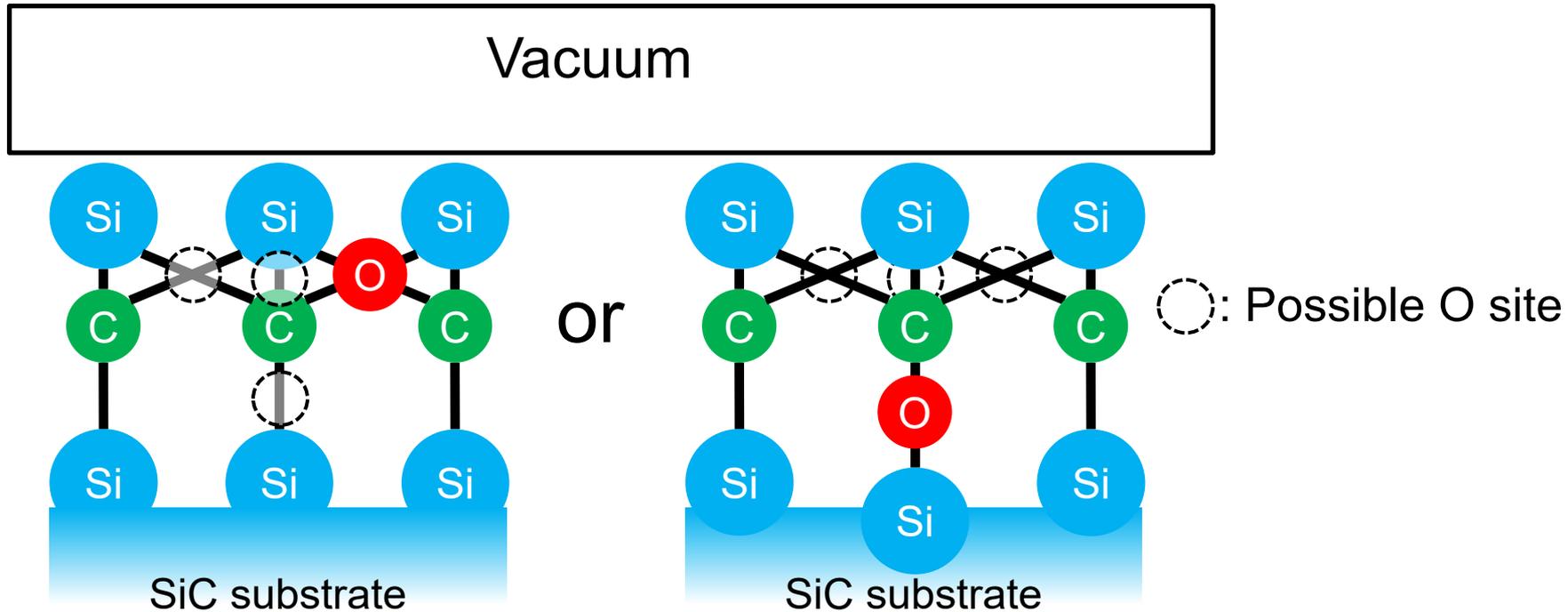
Interface model
(Middle stage)



- ✓ $6 \times 6\sqrt{3}$ SiC(0001)
- ✓ 4 SiC bilayers & 60 SiO₂ m.u.
- ✓ 400 atoms

Computational procedure

Example of O insertion ($n=1$)



Oxidation energy

- ① Insert O atom around particular C atom and find most stable site
- ② Calculate **oxidation energy** (E_n^{ox}) using:

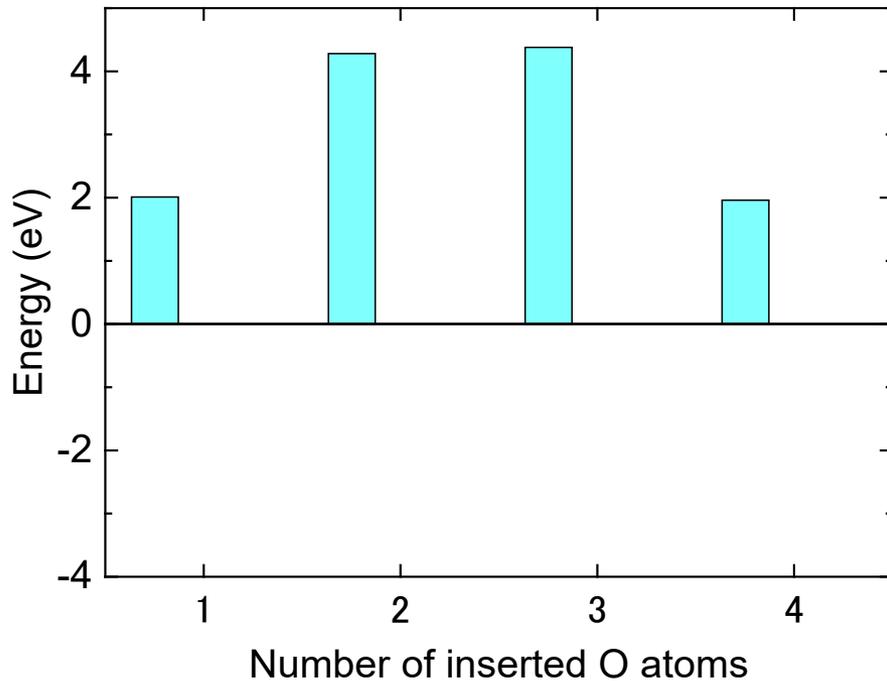
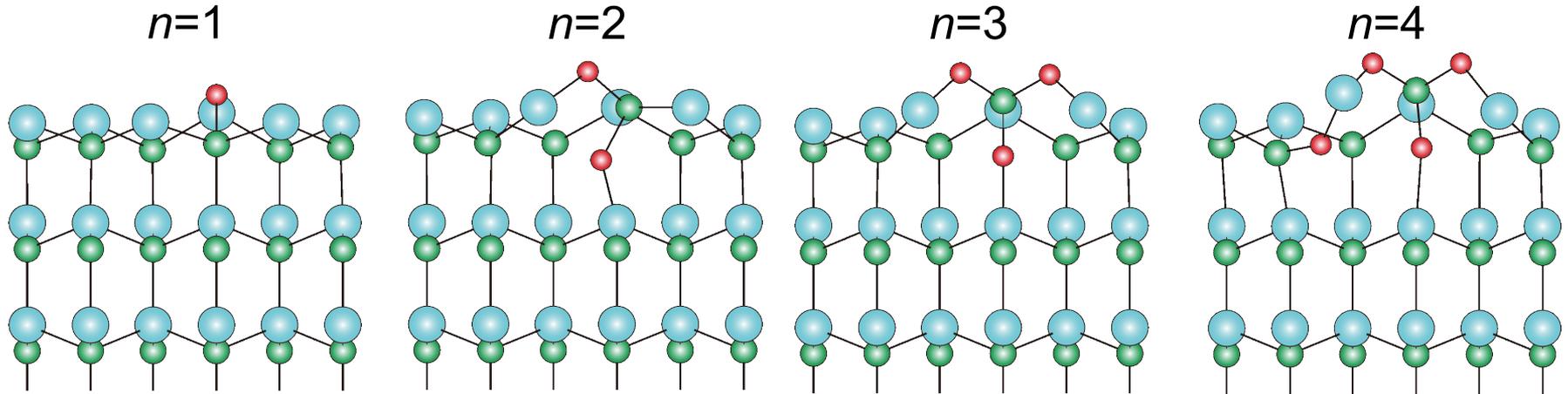
$$E_n^{\text{ox}} = E_{(n-1)\text{O}} + \mu_{\text{O}} - E_{n\text{O}}$$

n : Number of O atoms inserted

$E_{n\text{O}}$: Total energy of system with $n\text{O}$ atoms

μ_{O} : Half of chemical potential of O_2 molecule

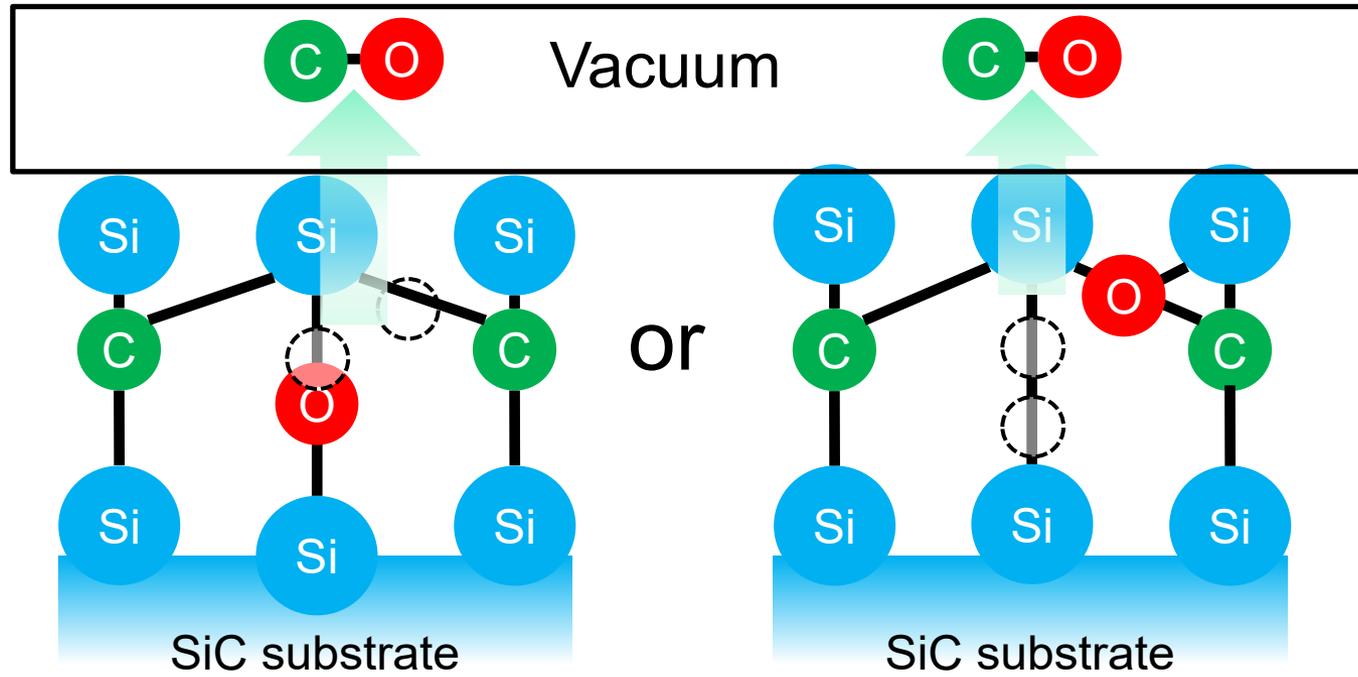
Initial stage (surface) oxidation



✓ 2nd oxygen prefers the cite between the 1st and 2nd SiC bilayers.

Computational procedure

Example of CO emission ($n=2$)



Formation energy of CO emission

- ① Remove C & O atoms with most stable combination
- ② Calculate **formation energy of CO emission** (E_n^{CO}) using:

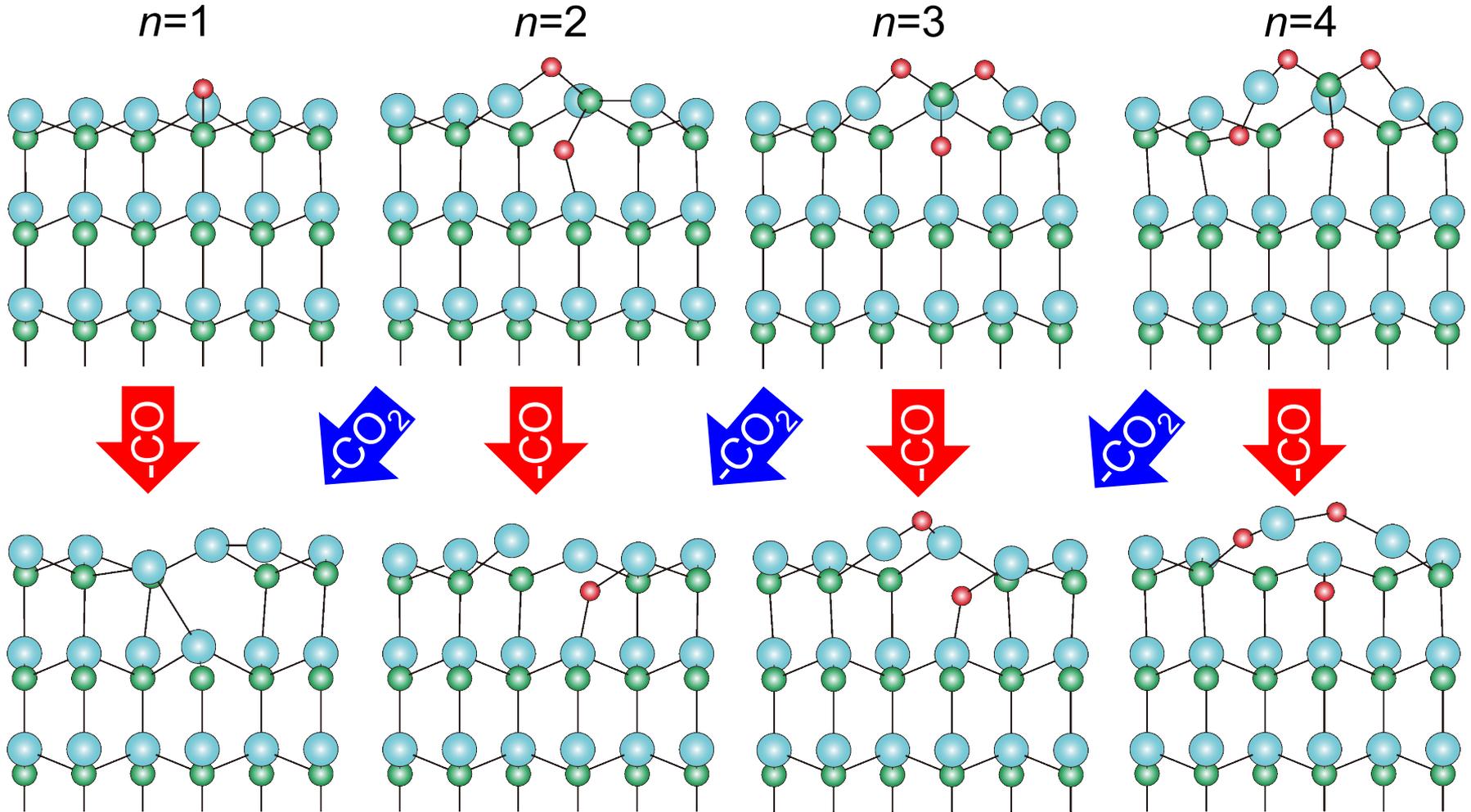
$$E_n^{\text{CO}} = E_{n\text{O}}^{\text{w/o C}} - (E_{(n-1)\text{O}}^{\text{w/o C}} + \mu_{\text{CO}})$$

$E_{n\text{O}}^{\text{w/o C}}$: Total energy of system with $n\text{O}$ atoms & C atom ($= E_{n\text{O}}$)

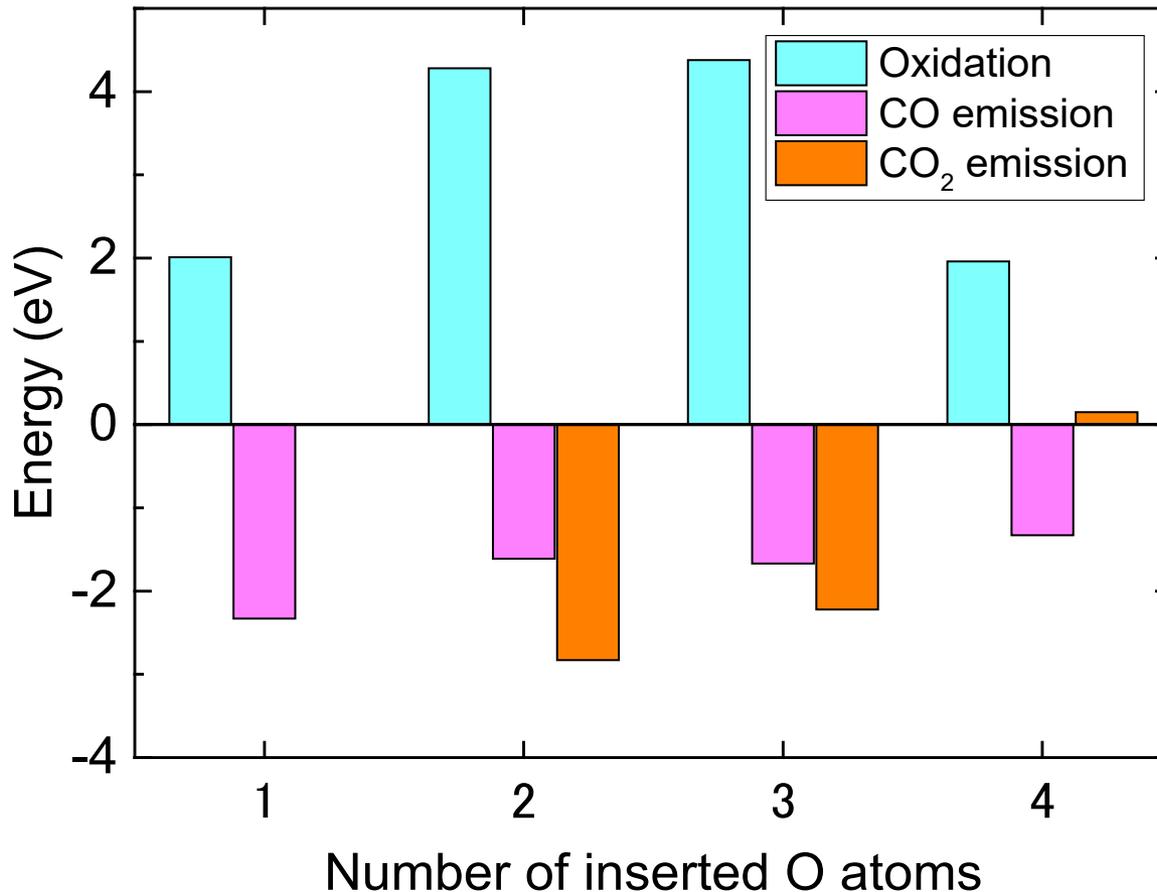
$E_{(n-1)\text{O}}^{\text{w/o C}}$: Total energy of system with $(n-1)\text{O}$ atoms without C atom

μ_{CO} : Chemical potential of CO molecule

Initial stage (surface) oxidation

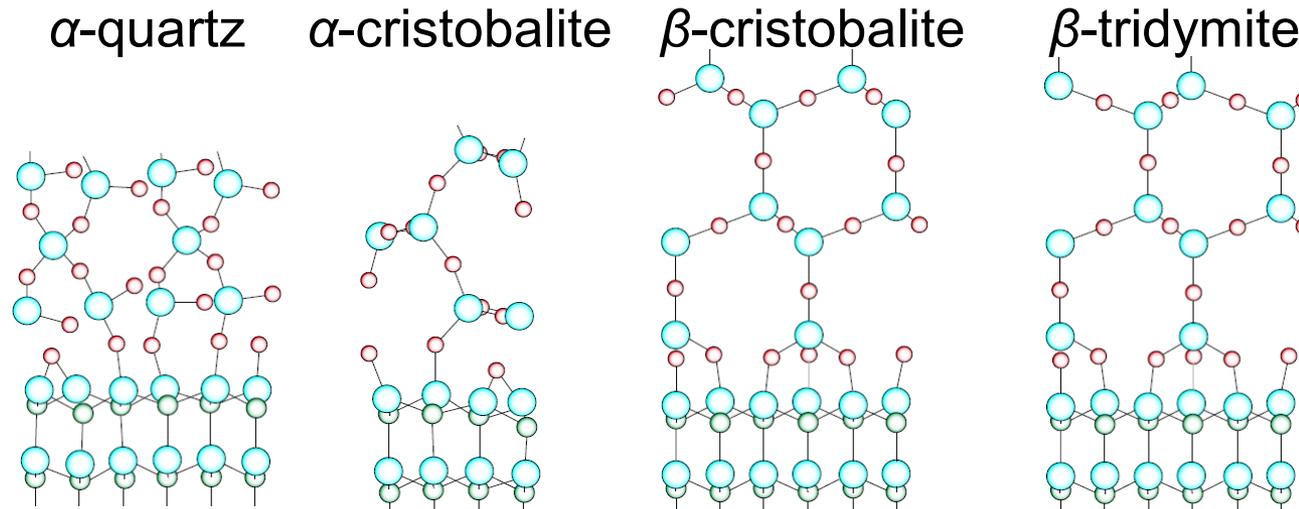


COx emission from surface



- ✓ Formation energy of C emission increases as n increases.
- ✓ When $n=4$, CO₂ emission occurs.
- ✓ CO emission never occurs.

SiC/SiO₂ interface model



Lattice constant mismatch (Minus means small lattice constant)

Structure	α -quartz	α -crist.	β -crist.	β -tridy.
<i>a</i> -axis	+0.47%	+10.50%	-5.04%	-1.51%
<i>b</i> -axis	+5.44%	-7.65%	-5.04%	-1.51%

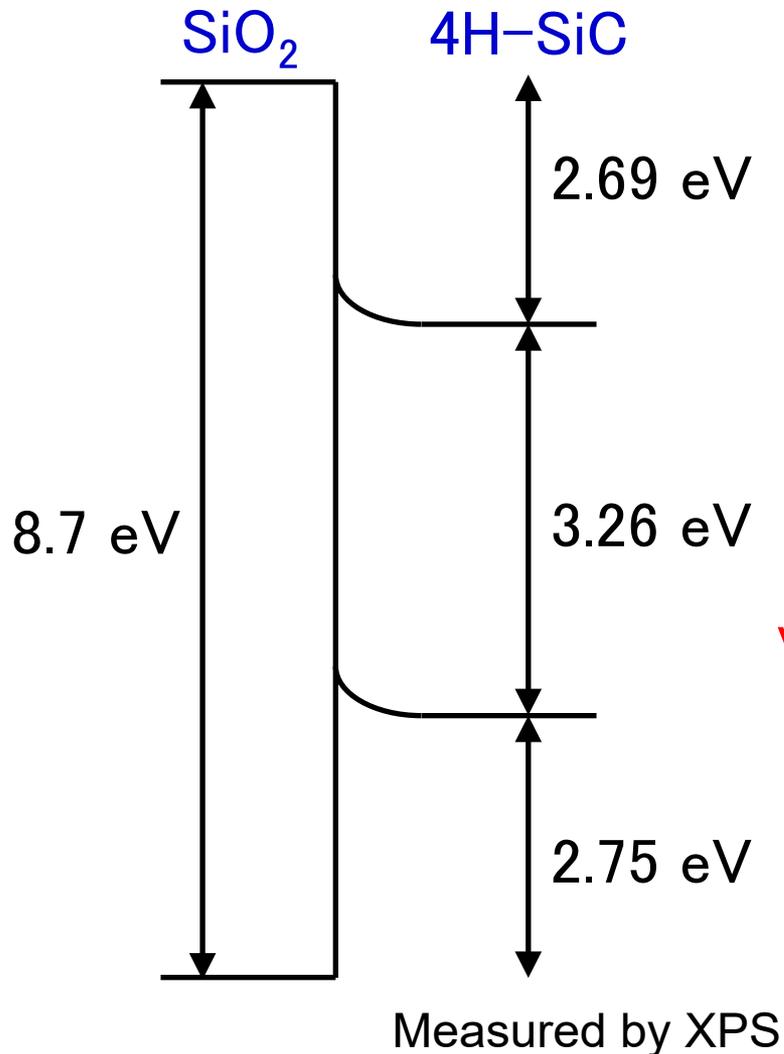
Ratio between Valence Band Offset(VBO) and Conduction Band Offset(CBO)

Structure	α -quartz	α -crist.	β -crist.	β -tridy.	Exp.
VBO:CBO	1:2	1:3	1:1	1:1	1:1

Lattice mismatch of SiC(0001)/ β -tridymite SiO₂ interface is the smallest.

Band offset

H. Watanabe *et al.*, Third International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, P-67 (2010).



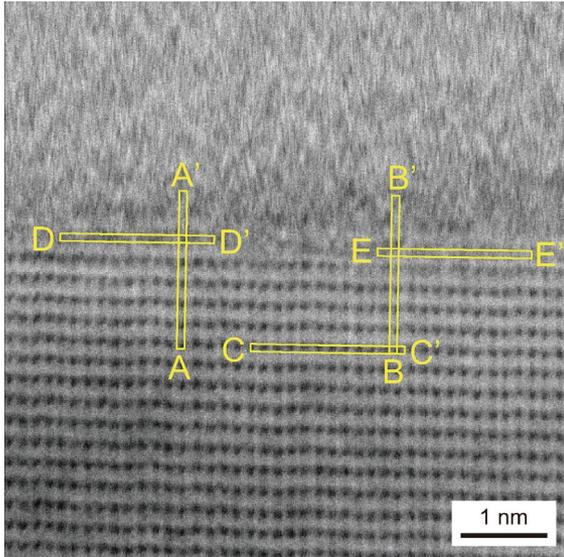
Sample

1. Dry oxidation at 1000~1100°C
2. 3nm of SiO₂

Valence band offset \approx Conduction band offset

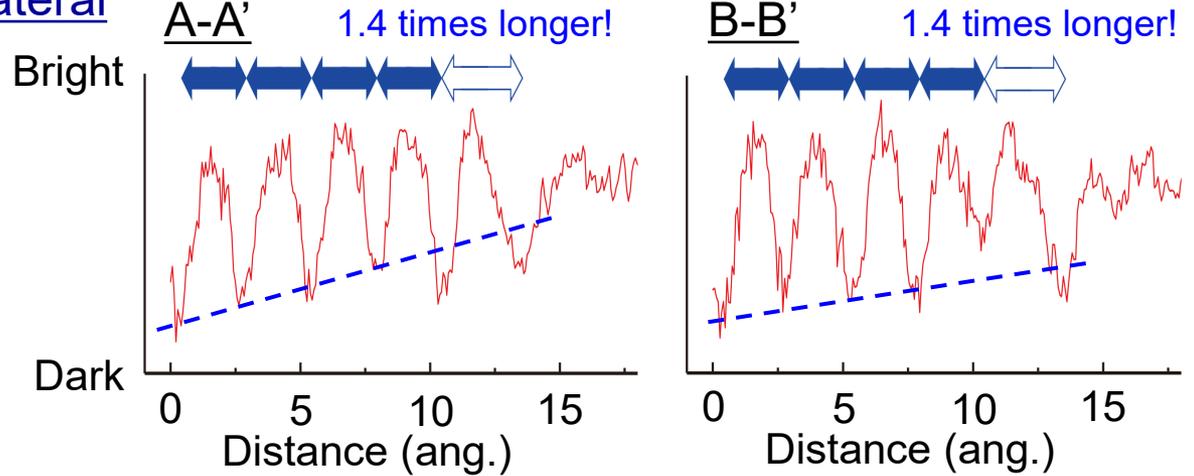
STEM measurement

STEM image(ABF)



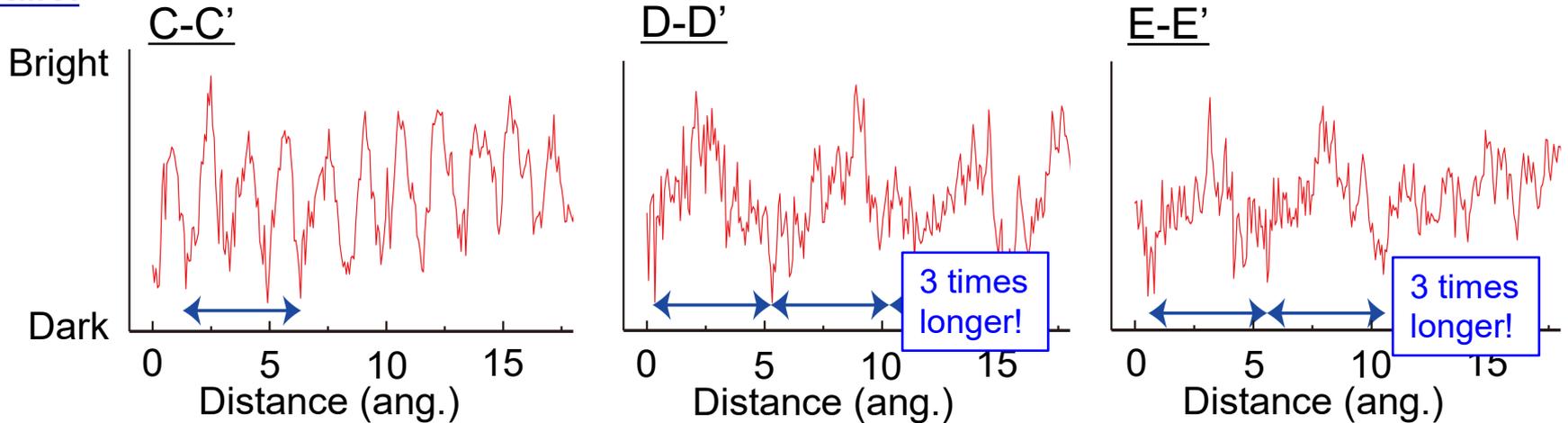
Taken by Prof. Oshima (JAIST)

Lateral



Density of atoms at the interfacial layer is higher than that in bulk along A-A' while that is smaller along B-B'.

Parallel



SiC/SiO₂ interface

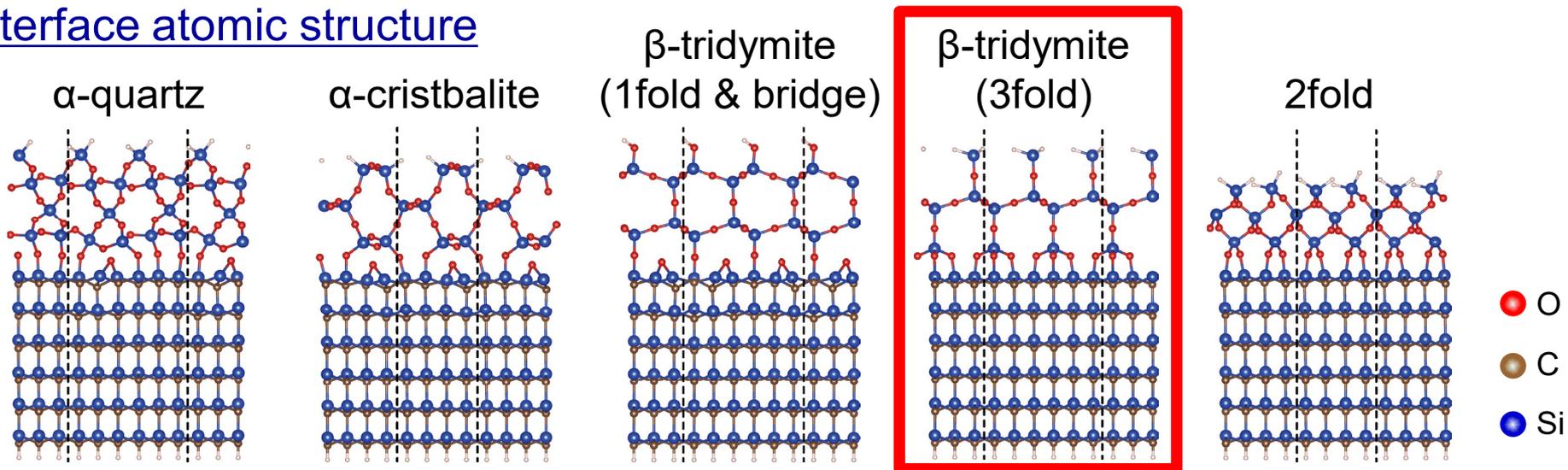
Lattice constant mismatch (Minus means small lattice constant)

Poly. type	α -quartz	α -crist.	β -crist.	β -tridy.
<i>a</i> -axis	+0.47%	+10.50%	-5.04%	-1.51%
<i>b</i> -axis	+5.44%	-7.65%	-5.04%	-1.51%

Interface formation energy

Poly. type	α -quartz	α -cristbalite	β -tridymite (1fold & bridge)	β -tridymite (3fold)	2fold
Energy per 1x1	+0.44 (eV)	+1.43 (eV)	+1.73 (eV)	0.00 (eV)	+3.31 (eV)

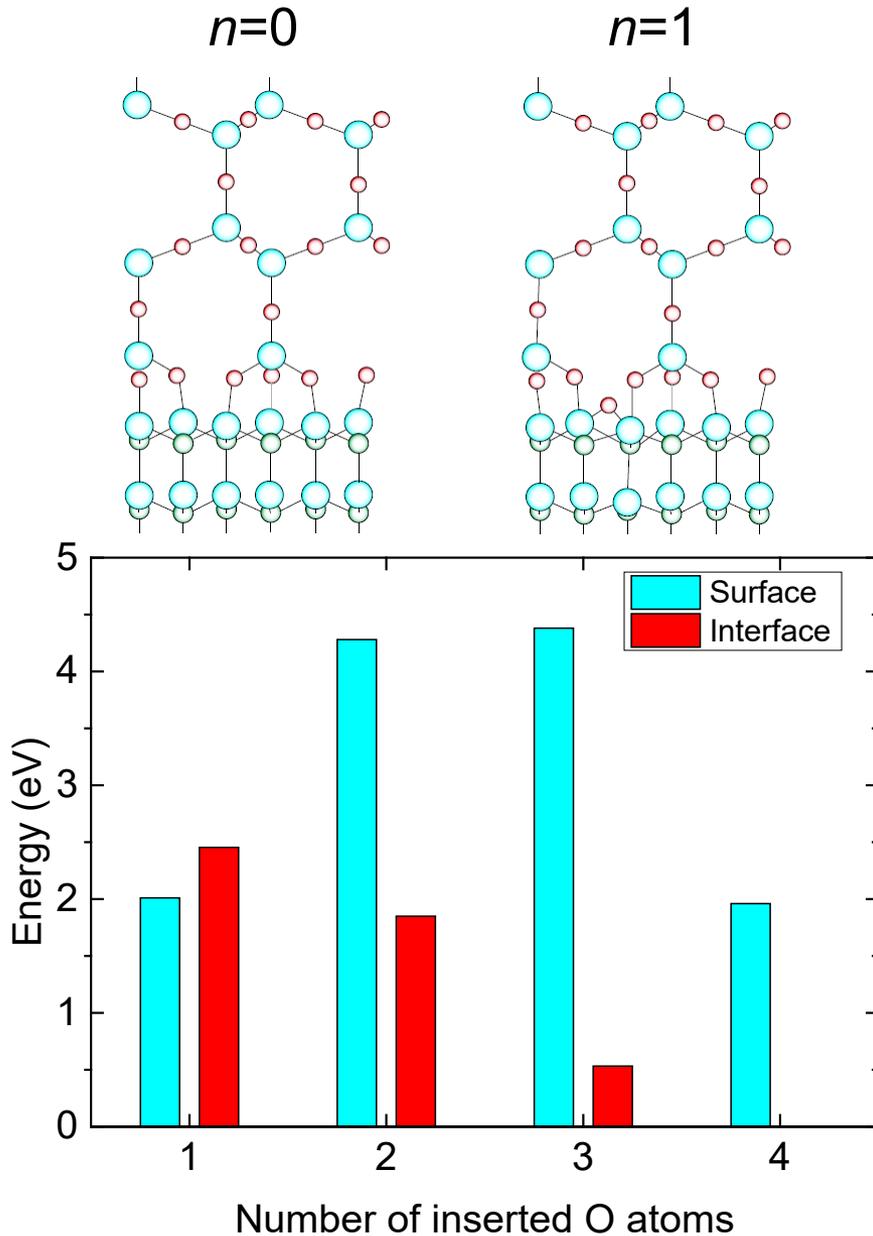
Interface atomic structure



2fold str. From Jan M. Knaup *et al.*, PRB **71**, 235321 (2005).

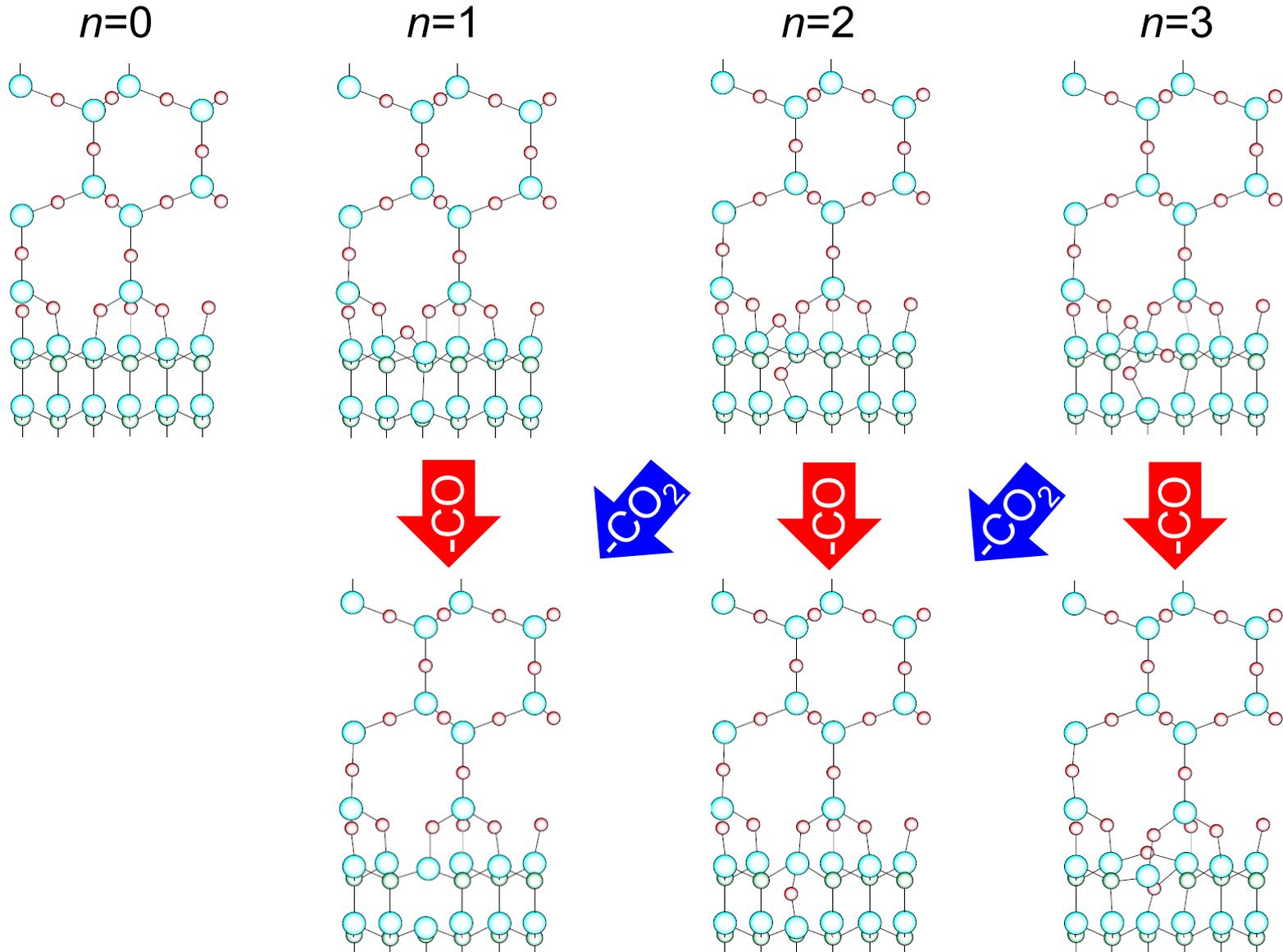
β -tridymite(3fold) is the most stable.

Middle stage (interface) oxidation

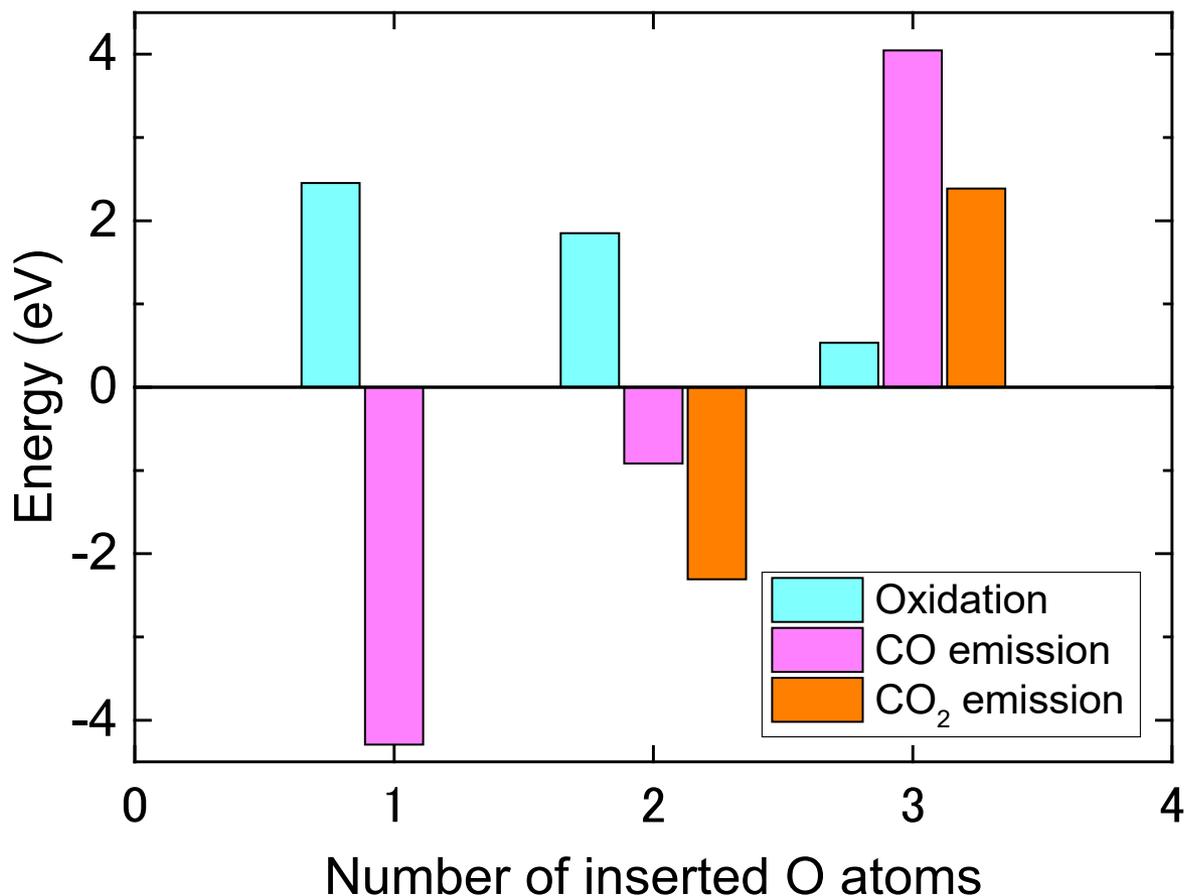


- ✓ 2nd oxygen prefers the site between the 1st and 2nd SiC bilayers.
- ✓ Oxidation energy gradually decreases as the number of inserted O atoms increases.
- ✓ Oxidation energy at interface is relatively lower than that at surface due to existence of SiO₂ layer.

Middle stage (interface) oxidation



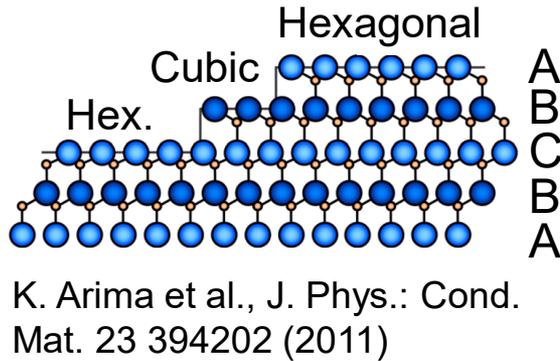
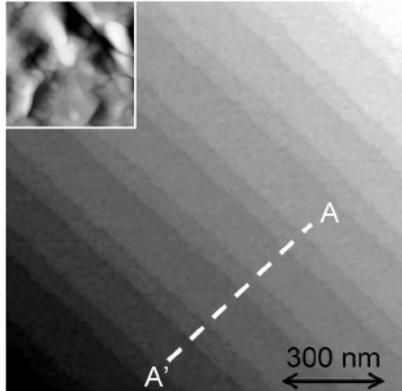
COx emission from interface



- ✓ When $n=3$, CO and CO₂ emission occurs.
- ✓ CO emission is more preferable although CO₂ emission is preferable in the case of initial stage of oxidation.

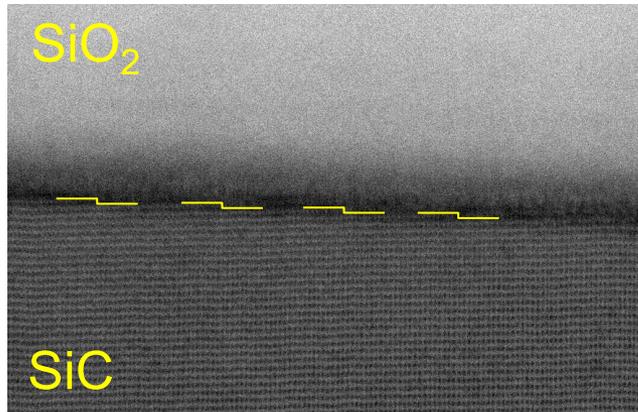
2種類の界面原子構造

表面AFM像



h面とk面が交互に出現

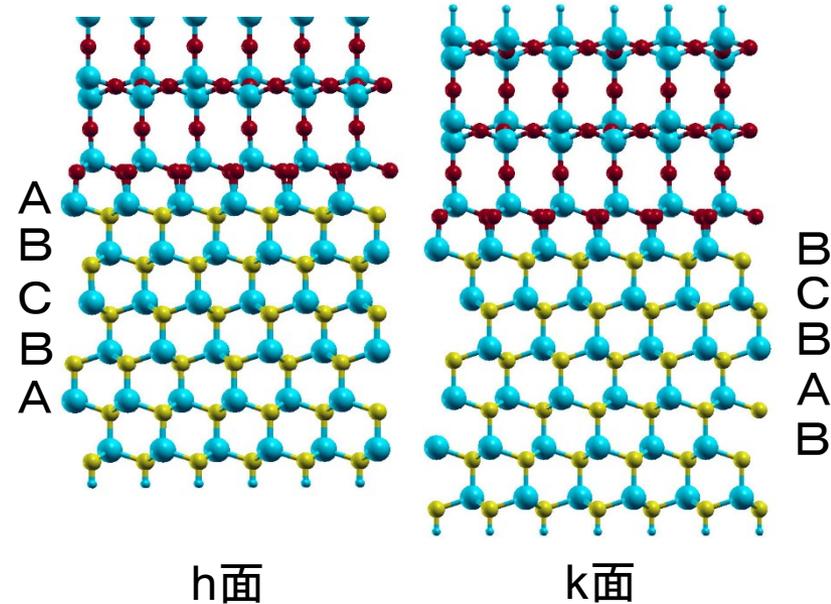
界面STEM像



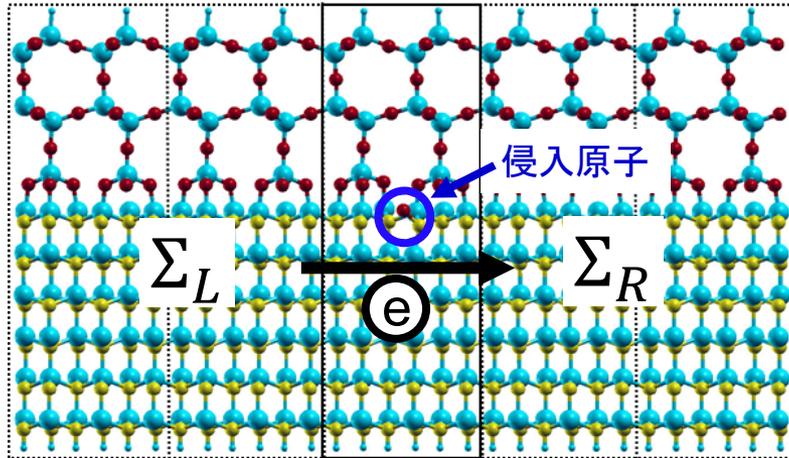
JAIST大島先生より

ステップは1段で等間隔
→両方の界面が同じ割合で存在

計算モデル



MOS界面の電気伝導特性計算



密度汎関数理論

実空間差分法

Projector Augmented wave (PAW)

局所密度近似(LDA)

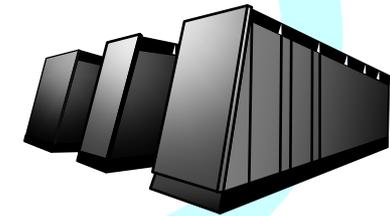
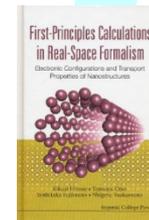
非平衡グリーン関数法

$$T(E) = \text{Tr}[\hat{\Gamma}_L \hat{G}^r \hat{\Gamma}_R \hat{G}^{r\dagger}]$$

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{\mu_R}^{\mu_L} dE T(E)$$

第一原理計算コード

RSPACE



方法論の開発 スパコンでのチューニング

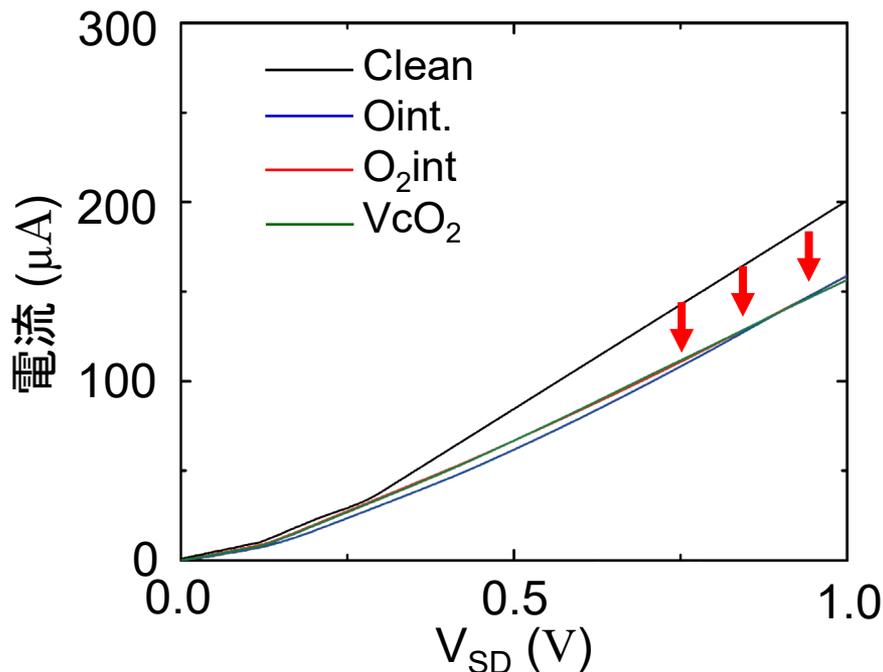
これまでの第一原理電気伝導計算では計算量の制約から半導体デバイス系への応用は困難であった。



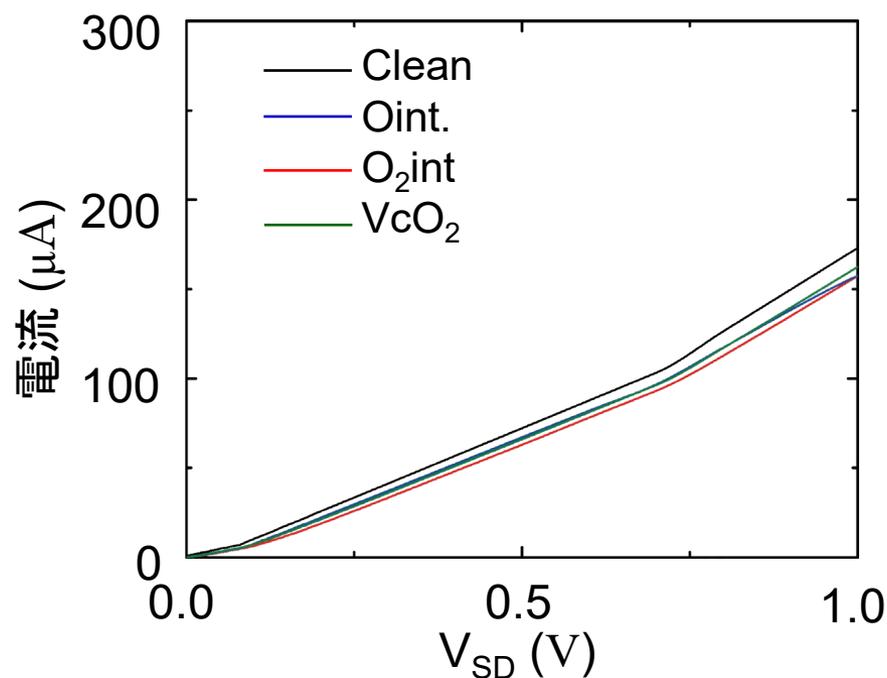
数理研究のグループと協力し、本課題で20倍以上高速化しシミュレーションを可能にした。

酸化過程で現れる構造のI-V特性

h面

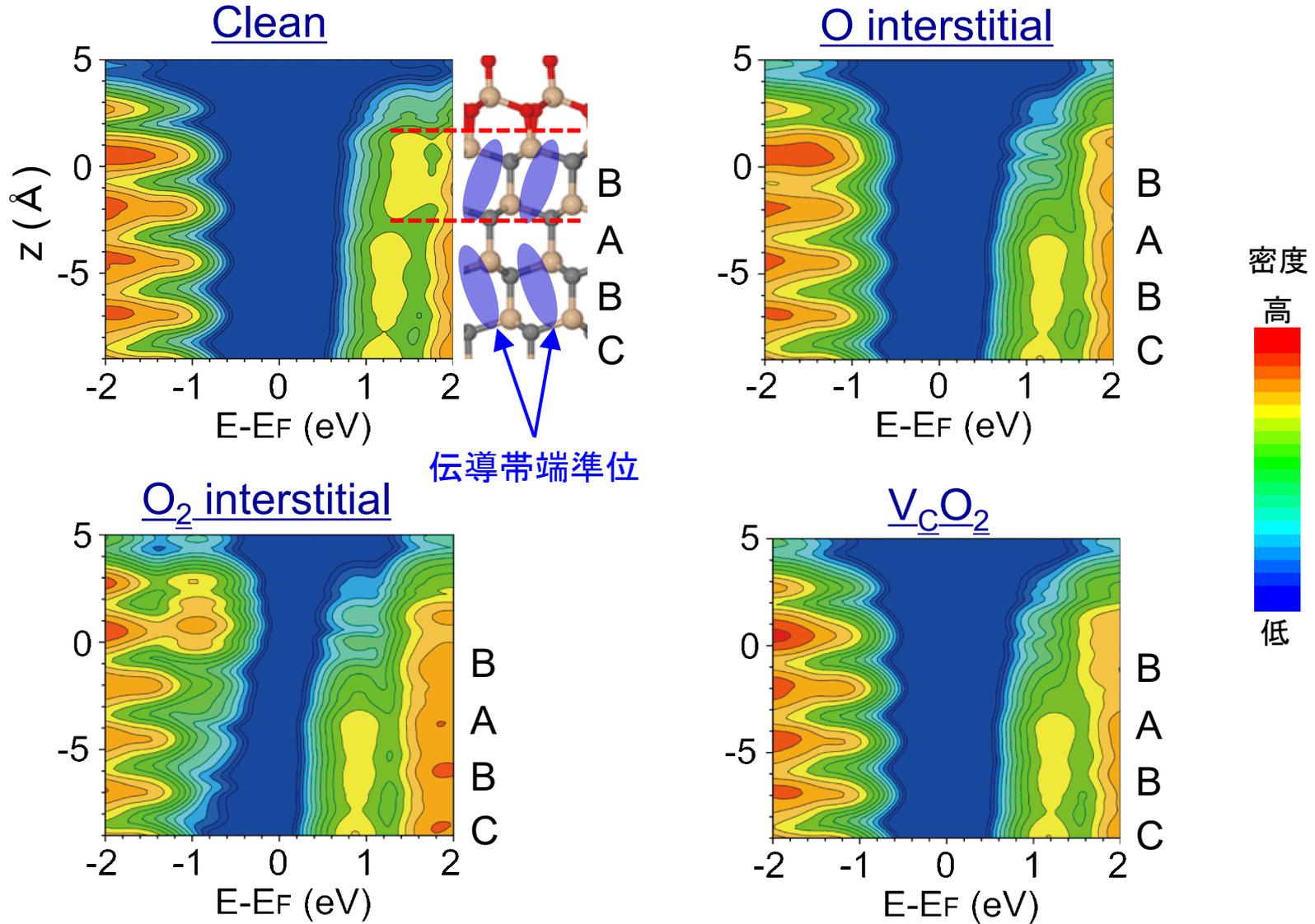


k面



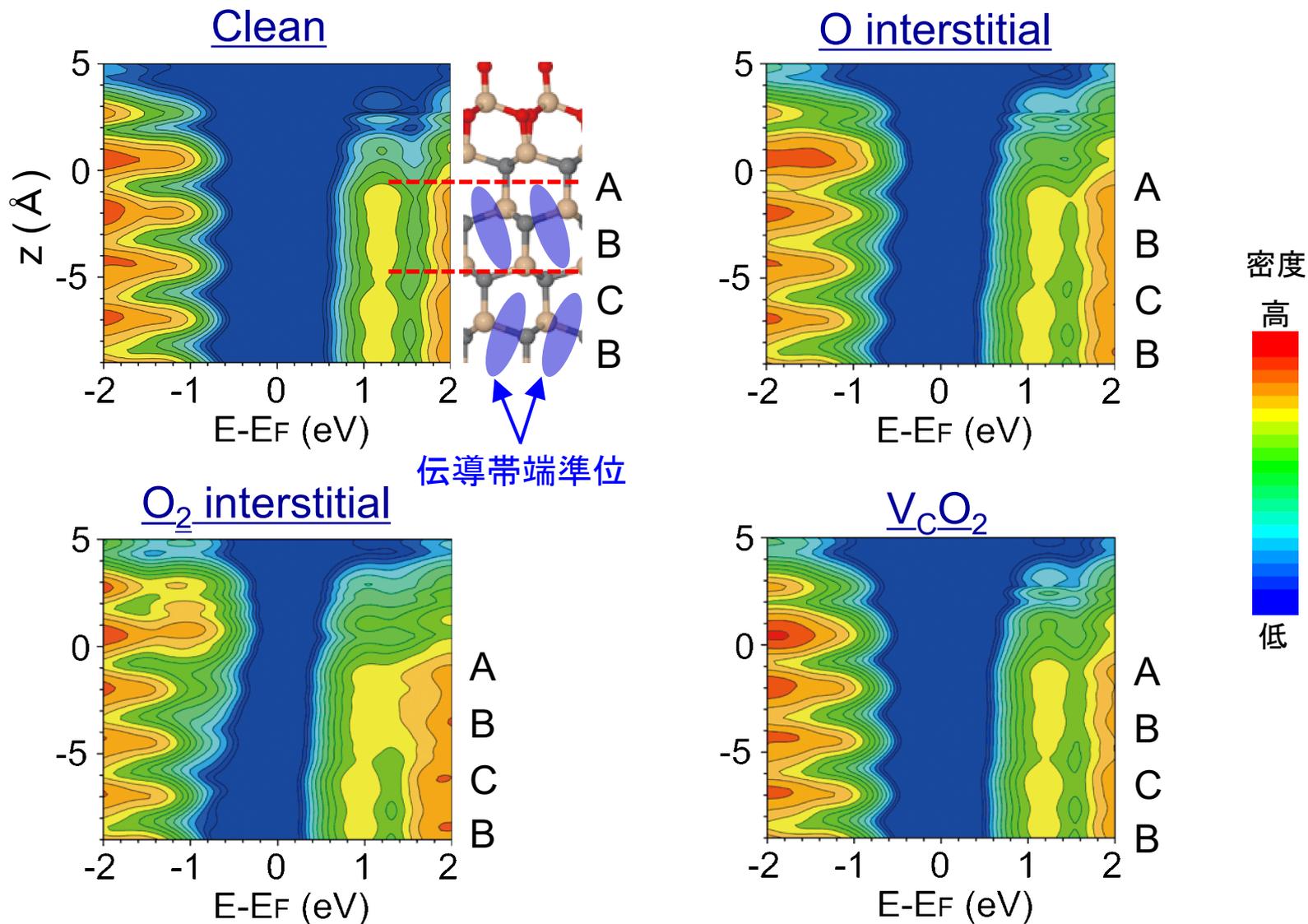
h面に酸素が侵入すると、コンダクタンスは顕著に減少
k面では、酸素侵入によるコンダクタンスの影響は小さい

h面の局所状態密度分布



Cleanの場合のみ伝導帯端準位が界面直下から出現。
他は界面第3層目より出現。

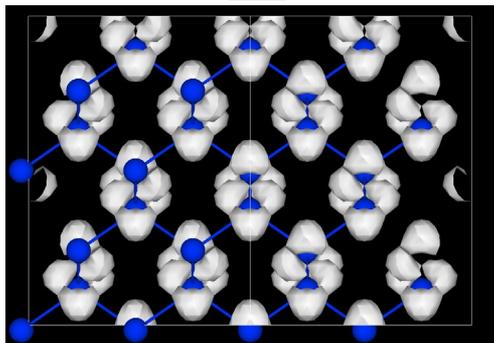
k面の局所状態密度分布



いずれの場合も界面第2層目より伝導帯端準位が出現。

SiとSiCの伝導帯端電子の違い

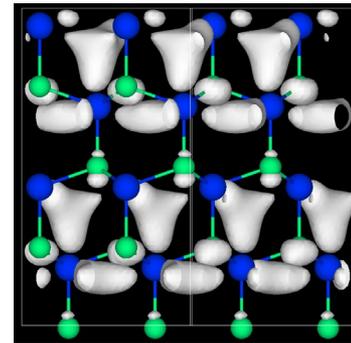
Si



Siの伝導帯端電子密度分布

- sp^3 反結合
- 電子密度は原子周りに局在

SiC

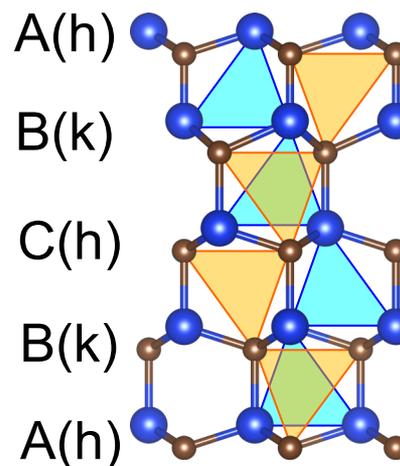
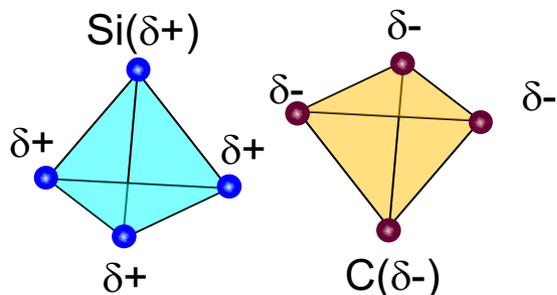


SiCの伝導帯端電子密度分布

- 電子密度は格子間に集中
自由電子的(NFE)な準位

自由電子的な準位が伝導帯端に出現する機構

SiCは結晶内にSi四面体とC四面体を作る



k面直下ではSi四面体とC四面体が重なるため、NFE準位が伝導帯端に現れない。

Si四面体内部の静電ポテンシャルが低いため、Si四面体のNFE準位が伝導帯端まで低下

SiC/SiO₂界面の欠陥準位

O interstitials, O₂ interstitialsは、それらを経ないと酸化が進行しない。
10¹⁴ cm⁻²オーダーで存在。

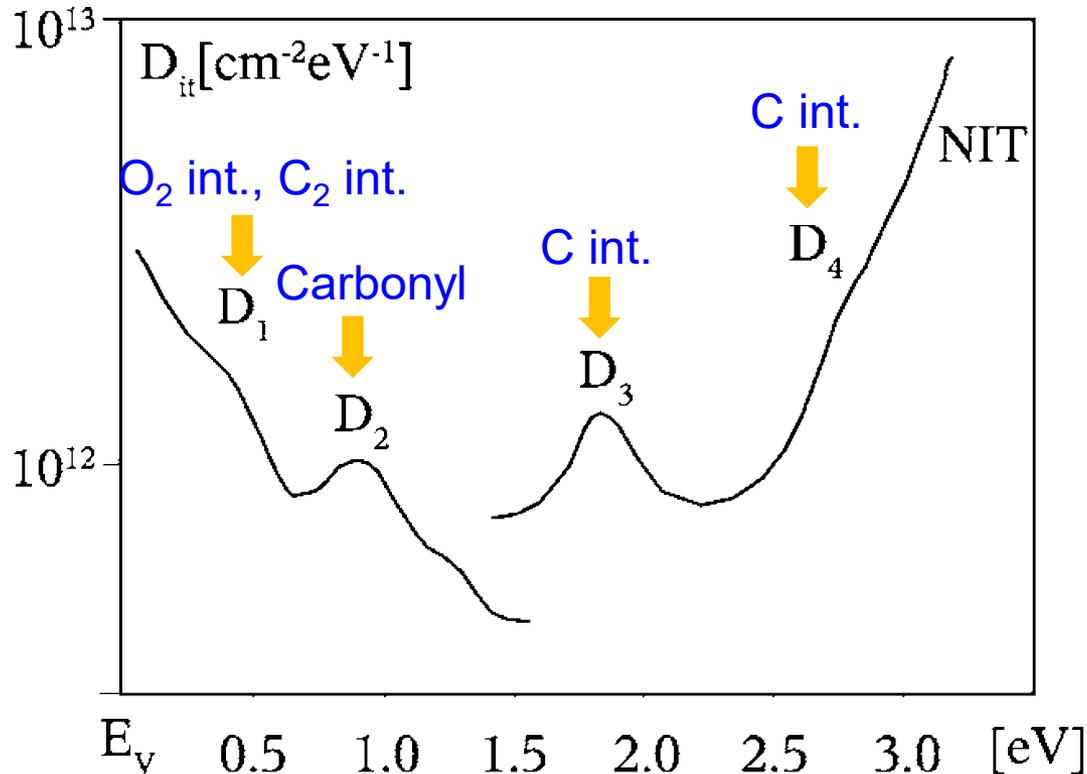
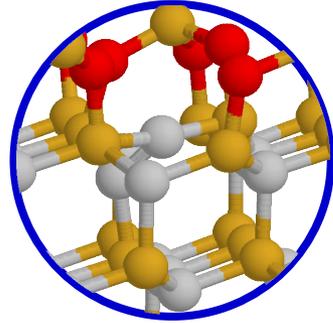


Figure taken from J.M. Knaup *et al.*, Phys. Rev. B **71** 235321 (2005).
The original data is V.V. Afanas'ev *et al.*, Phys. Status Solidi A **162** 321 (1997).

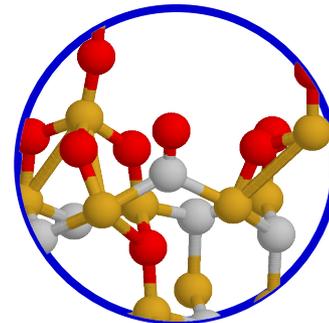
水素アニール前のSi/SiO₂界面($D_{it} \sim 10^{12}$)に比べ、Carbon-related defectsが多いわけではない。

界面欠陥がある場合のI-V特性

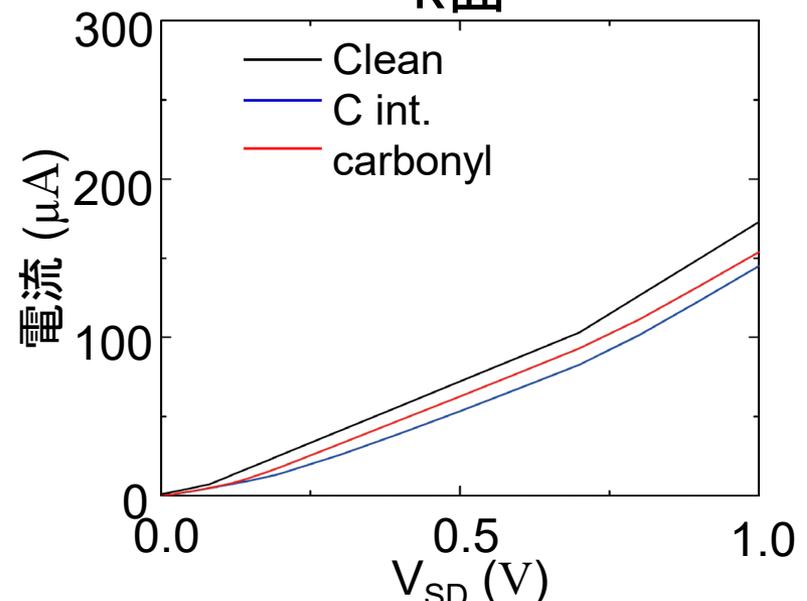
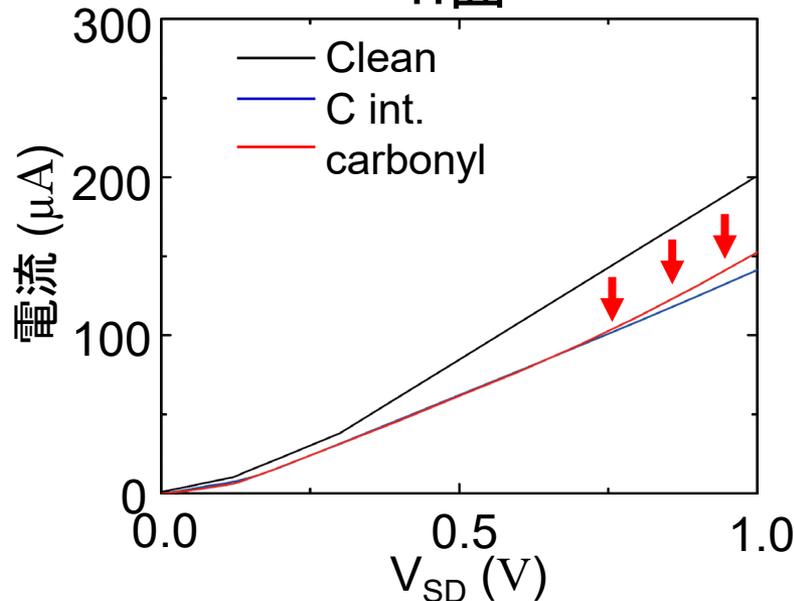
界面欠陥の候補として推測されている原子構造



C interstitial
h面



Carbonyl
k面



C int.やcarbonylでも散乱が起こるが、h面にO原子を導入した構造の方が影響大
電氣的に不活性な(陽に欠陥準位を作らない)構造でもキャリア散乱を引き起こす

SiC/SiO₂界面でのキャリア散乱のまとめ

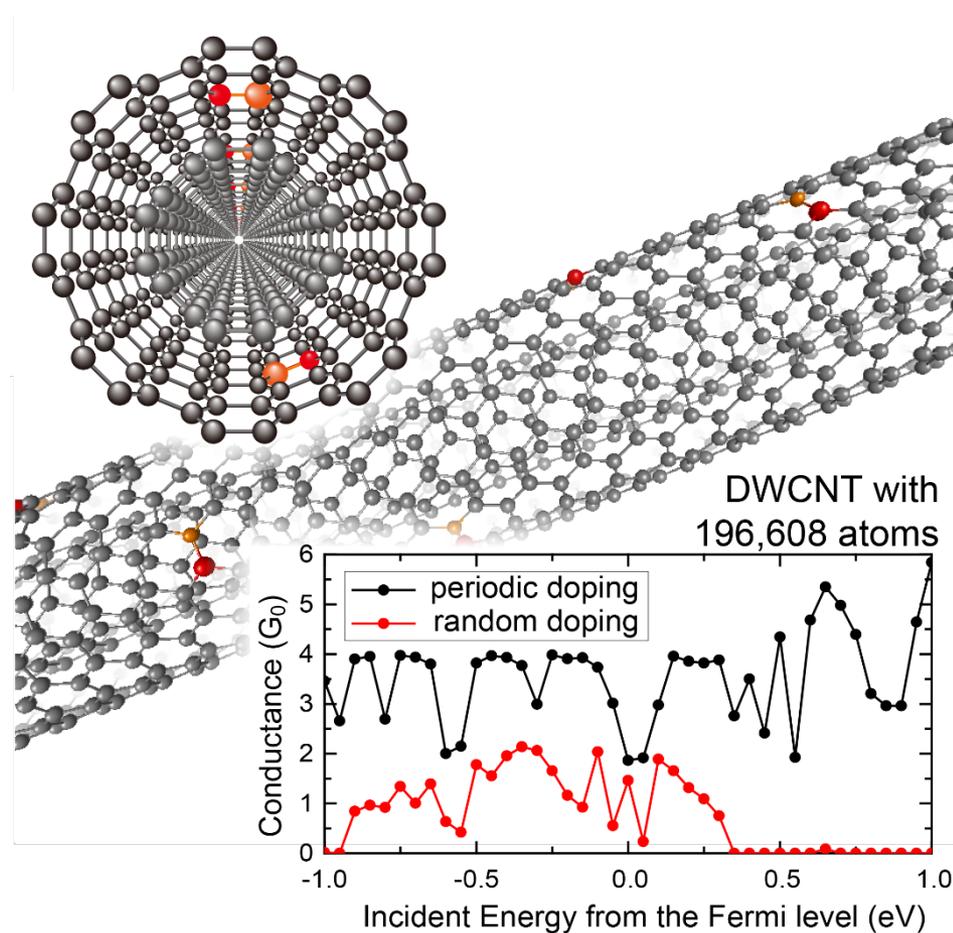
第一原理輸送特性計算で、SiC/SiO₂界面における界面原子構造とキャリア散乱の相関を調べた。

- ✓ SiC/SiO₂界面の酸化膜側の構造は、SiがSiC側に向けて3つ結合手を出すtridymite構造が最も安定で、STEM像とも一致する。
- ✓ C原子は、初期酸化時はCO₂、酸化中期はCOとして放出されやすい。
- ✓ SiCの伝導帯端準位は、電子密度が層間に集中し、自由電子的な振る舞いをする。
- ✓ 4H-SiC/SiO₂界面は、h層を最表面とする界面(h面)と、k層を最表面とする界面(k面)がある。h面では、SiCの伝導帯端準位が界面に現れ、その電子密度分布は、酸化による原子構造の変化に敏感である。
- ✓ h面では、SiCの伝導帯端準位の変化により、界面を流れるキャリアが散乱される。伝導帯端準位が界面に現れないk面では、SiCの伝導帯端準位によるキャリア散乱がほとんどない。
- ✓ SiCの伝導帯端準位を原因とするキャリア散乱量は、格子間C原子やカルボニル基欠陥などの界面欠陥と同程度である。
- ✓ 従来電氣的に不活性と考えられてた酸化時に導入されるO原子に関連する原子構造が、キャリアを散乱することが分かった。Si-MOSでは、このような電氣的に不活性な(陽に欠陥準位を作らない)構造が、キャリア散乱の原因となることは検討されてこなかった。

20万原子規模の第一原理伝導特性計算

Y. Egami, S. Tsukamoto, T. Ono, Phys. Rev. Research 3 013038 (2021).
(第一原理計算では世界最大規模)

シフトCGとグリーン関数連結法により、伝導計算の大幅な高速化に成功



不純物が周期的に入ることにより、透過率スペクトルがスパイクになる。