OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	金属吸着Si(001)表面の局所状態密度の計算
Author(s)	押鐘, 寧
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1998, 108, p. 107-124
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/66274
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

モニターとして計算したプログラムに関する情報

****** プログラム 情報 ******	
経過時間（秒）	5244.146403
ユーザ時間（秒）	12551.411303
システム時間（秒）	20.605429
ベクトル命令実行時間（秒）	12065.460115
全命令実行数	270732895286.
ベクトル命令実行数	159973001332.
ベクトル命令実行要素数	38596019332266.
浮動小数点データ実行要素数	1759010509051 7.
MOPS 値	3083.858722
MFLOPS 値	1401.444401
MOPS 値　（実行時間換算）	8439.766311
MFLOPS 値（実行時間換算）	3835.410213
平均ベクトル長	241.265832
ベクトル演算率（%）	99.713849
メモリ使用量（MB）	666.000000
最大同時実行可能プロセッサ数	4.
1台以上で実行した時間（秒）	4586.238268
2台以上で実行した時間（秒）	2661.883867
3台以上で実行した時間（秒）	2661.430830
4台以上で実行した時間（秒）	2643.007797
イベントビジー回数	0.
イベント待ち時間（秒）	0.000000
ロックビジー回数	0.
ロック待ち時間（秒）	0.000000
バリアビジー回数	0.
バリア待ち時間（秒）	0.000000
MIPS 値	21.569917
MIPS 値（実行時間換算）	59.031581
命令キャッシュミス（秒）	12.655809
オペランドキャッシュミス（秒）	9.315687
バンクコンフリクト時間（秒）	21.687243

金属吸着Si(001)表面の局所状態密度の計算

理論計算で求めた局所状態密度とSTM/STSで得られた局所状態密度を比較することにより吸着金属の同定を行う。このために、Si(001)表面、及びその表面に金属原子が吸着した時の局所状態密度をあらかじめ知っておく必要がある。そこで、局所密度近似、平面波基底、擬ポテンシャル、スーパーセル法などの計算手法を用いた量子力学的計算を行い、表面の局所状態密度のシミュレーションを行うことを試みた。

1．第一原理分子動力学による電子状態の計算方法

第一原理計算では、計算対象となる物質の原子の種類、属性のみを計算の入力とし、それ以外はなんら経験的なパラメータを含むことなく、設定された原子系における電子の量子力学的状態を求めることができる。しかし、結晶は膨大な数の原子の集まりであり、各原子が数個から数十個の電子を持つような系であるから、これを完全に扱うことはもともと不可能である。そこで以下に述べるようないくつかの手法、近似を導入する必要がある。

1.1 結晶内のエネルギー構造と格子周期の関係

電子の振る舞いは、量子力学において記述されるが、その粒子のエネルギー、位置、運動量は次式で示されるシュレディンガーの方程式を満足する。

$$H\psi = E\psi \tag{1.1}$$

ここで、

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \qquad (\hbar = \frac{h}{2\pi}) \tag{1.2}$$

H; ハミルトニアン　　E; エネルギー個有値　　Ψ; 波動関数　　h; プランク定数
m; 粒子の質量　　V; ポテンシャルエネルギー　　▽; ラプラシアン

(1.2)式で、ハミルトニアンは、粒子の持つエネルギーを表す。Eは観測される粒子のエネルギーで、古典力学では両者は一致するが、量子力学において、両者は異なる。観測値Eは、Hという系を設定すると、これによって系の状態が定まり、この状態が定まることによって同時に決まるものである。ここで、この状態を表す関数が、波動関数Ψである。具体的には$\Psi\cdot\Psi^*$が粒子の存在確率を表す。

(1.2)式を解くことによって、粒子のエネルギー観測値、存在確率を求めることが出来る。実際にこの式が解析的に解けるのは、水素原子の場合だけで、それ以外の場合には何らかの近似を用いて数値計算を行なわなければならない。

結晶中の電子を取り扱う場合、一電子近似を用い、結晶内のポテンシャルも無限周期ポテンシャルとしてVを原子間距離の周期関数と仮定し、電子のエネルギー状態、つまり、バンド構造を求める方法が一般的である。これによれば、ポテンシャルエネルギーV(r)は、

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \tag{1.3}$$

と表すことができる。ここに、Rnは並進対称ベクトルと呼ばれるものである。また、ブロッホの定理から、波動関数は

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})u_k(\mathbf{r}) \tag{1.4}$$

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \tag{1.5}$$

の形に表せる。ここで、kはブロッホの波数ベクトルと呼ばれ、次のような形で表せる。

$$\mathbf{k}=\left(\frac{2\pi}{N_xL_x}n_x,\frac{2\pi}{N_yL_y}n_y,\frac{2\pi}{N_zL_z}n_z\right) \tag{1.6}$$

ここに、Liはi方向のユニットセルの長さ、N_iはi方向のユニットセル数、n_iは整数である。また、(1.4)式の別の表現は、

$$\psi_k(\mathbf{r}+\mathbf{R}_n)=\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r}) \tag{1.7}$$

である。よって、結晶の電子のエネルギー構造を求めるためには、1個のセルの内部の波動関数$\Psi_k(r)$の知識を持てば十分であることが分かる。

1.2 局所密度近似

現在行われている結晶の第一原理電子状態計算に最も広く用いられている近似法は、密度汎関数理論における局所密度近似である。この近似は、電子間に働くクーロン斥力の量子効果を平均的な有効ポテンシャルで置き換える一種の一電子近似であり、特に基底状態における電子系の全エネルギーについての高精度の結果を導くことが知られている。局所密度近似によると、電子・格子系の全エネルギーは、

$$E_{total}=\sum_i\int\psi_i^*(\mathbf{r})(-\frac{1}{2}\nabla)\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}+\sum_{i,n}\int\psi_i^*(\mathbf{r})V(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}+\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$
$$+\frac{1}{2}\sum_n\sum_{m(\neq n)}\frac{Z_nZ_m}{|\mathbf{R}_n-\mathbf{R}_m|}+E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \tag{1.8}$$

$\psi_i(\mathbf{r})$:波動関数、$\mathbf{R}_n$:原子核位置ベクトル、$\rho(\mathbf{r})$:電荷密度$(=\sum_i|\psi_i(\mathbf{r})|^2)$

ハートリー単位系

で与えられる。ここで上式の第一項は電子の運動エネルギー、第二項の$V(r-R_n)$は電子とn番目の原子核（イオン）との間のクーロン引力ポテンシャル、第三項は電子の電荷分布間のクーロン反発エネルギーを表す。最後の項E_{xc}は電子同士の量子力学的な相互作用からくる項で、交換相関エネルギーと呼ばれ、全ての量子多体効果が含まれている。

与えられた原子配置に対して最も安定に実現される電子状態は、(1.8)式の全エネルギーが最低になる状態である。電子数一定の条件の下で、全エネルギーを電子の波動関数$\Psi_i(r)$について最小化すると、電子状態を決定する一電子シュレディンガー方程式（Kohn-Sham方程式と呼ばれる）が導き出せる。

$$H\psi_i(\mathbf{r})=\varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \tag{1.9}$$

$$H=-\frac{1}{2}\nabla+\sum_nV(\mathbf{r}-\mathbf{R}_n)+\int\frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}d\mathbf{r}'+\mu_{xc}(\mathbf{r}) \tag{1.10}$$

このKohn-Sham方程式である(1.9),(1.10)式を解くことによって、真の固有関数と電子状態を得ることができる。

1.3 擬ポテンシャル

物質の性質のほとんど全ては、物質を構成する原子の最外殻軌道にある価電子の挙動によって支配されている。この価電子の波動関数を求めるためには、価電子系だけを記述する有効ポテンシャルを導入するのが便利である。なぜなら、内殻電子から価電子までのすべての電子状態を求めるかわりに、原子核と内殻電子の両方の効果を考慮した有効ポテンシャルによって価電子の状態のみを求める方が数値計算上はるかに有利だからである。イオンコア（原子核＋内殻電子）の外側領域での価電子の波動関数を正確に記述する有効ポテンシャルを擬ポテンシャルという。また、この方法で求められた価電子の波動関数を擬波動関数という。

従来まで用いられていた擬ポテンシャルは、なんらかの実験データに基づいて経験的に求められたものであり、バルクの諸性質を求めるには大きな成功を収めたものの、表面もしくは不純物を含む系に於いては無力であった。また、従来型の擬波動関数は、そのノルム($\int|\Psi_i(r)|^2 dr$)が真の波動関数とは一致せず、内殻領域で正しい電荷密度が与えられないという不都合を招き、それにより原子核近傍にある電子が周囲に及ぼす静電場が正しく求まらない、などといった弊害を併せ持っていた。本研究で採用しているノルム保存型擬ポテンシャルでは、このような従来型の経験的擬ポテンシャルの性質は改善され、孤立原子に対して決められるその原子固有の擬ポテンシャルを様々な凝集体において使うことが可能となった。

本研究では、(1.9),(1.10)式を解くにあたり、波動関数を展開するための基底関数として平面波を採用した。第一原理分子動力学において平面波基底を用いる利点としては、(1)原子に作用する力の表式が単純になる、(2)FFT（高速フーリエ変換）が利用可能となって、$H\psi$の行列演算量を激減させることが出来るため、プログラム構造が簡単になる、などといった利点が挙げられる。さらに、前項で述べた擬ポテンシャルを用いると、ポテンシャルの形状や波動関数の振舞いが空間的に緩やかな関数で表わされるので、それらは数少ない平面波の重ね合わせによって精度よく記述できる。したがって、擬ポテンシャルを用いることによっても、平面波基底の使用が有効となるのである。

1.4 スーパーセル法

前項に述べたような近似を用いて有限個の平面波を重ね合わせたものは周期関数であるから、平面波基底を用いる限り、対象とする物質は完全結晶のような並進対称性をもつ周期系でなければならない。この事を考慮して電子のエネルギー構造を調べる方法として用いられるのがスーパーセル法である。不純物や欠陥を取り扱うスーパーセル法では、それらの周りの有限な大きさの原子群を切り出し、それを単位胞（スーパーセル）とした仮想的な結晶を考える。不純物・欠陥がそれぞれのスーパーセル内でまったく同じ幾何学的配置を取るようにしておけば、全系には並進対称性があり、通常のバルクに対する手法が適用

できる。固体表面における電子状態の解析を行う場合には、表面を有限の厚さの膜で近似し、その膜を適当な厚さの真空層で挟んで積み重ねたスラブ構造に対して計算を行うことになる。

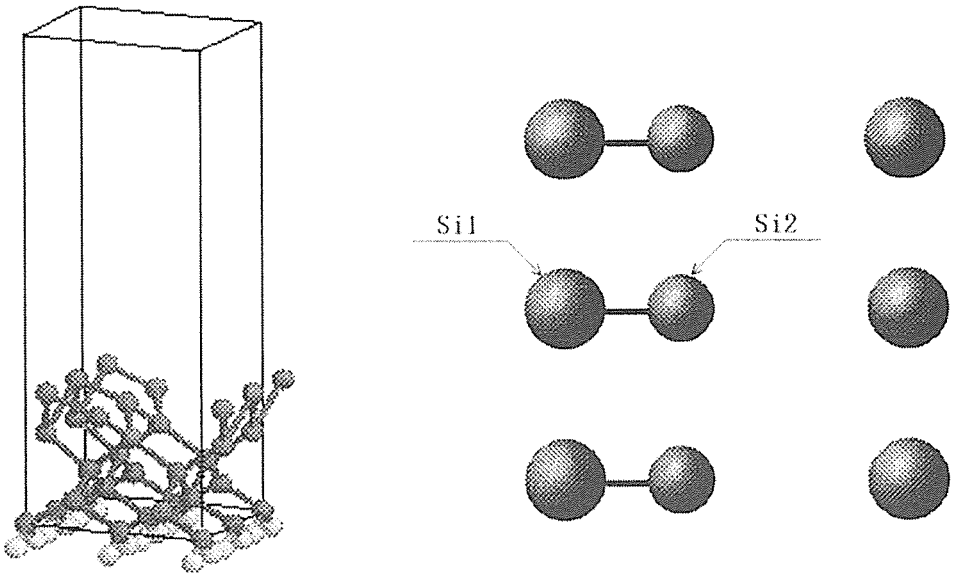

図1　平面波を用いた量子力学的計算に用いるスーパーセル

本計算では、Si(001)表面のSi原子の数を9個として、これを5層積み重ねてSi層とした。また、真空領域としてSi層の3倍の厚みをとり、Si層と合わせて、スーパーセルとした。図1に、本計算に用いたスーパーセルの立体図と表面第一層の平面図をそれぞれ示す。

ここで、他者の報告によると、表面第一層のSiダイマーは、対称よりも非対称の方がエネルギー的に安定であるという報告がある。そこで、今回用いたモデルにおいても、文献で用いている非対称ダイマーの座標を初期座標として、そこから表面第三層目まで構造緩和を行って構造決定した。

1.5 結晶内電子のエネルギー状態計算手法

(1.9),(1.10)式を解くにあたり、まず平面波を基底関数として波動関数を展開する。

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_n C_{i,n}\phi_n(\mathbf{r}) \tag{1.11}$$

そして、ハミルトニアンHの行列要素

$$H_{n,m} = \int \phi^*_n(\mathbf{r}) H \phi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{1.12}$$

を計算し、この行列を対角化して、(1.9)式の固有値 ε_i と固有関数 $\Psi_i(\mathbf{r})$ を求める。ここで、ハミルトニアンHは結晶中の様々なポテンシャル、エネルギーから成り立っており、作成

には対象となる結晶の電荷密度$\rho(r)=\sum_{\alpha}\sum_{k}\left|\Psi_k^{(\alpha)}(r)\right|^2$が必要であるため、適当な初期電荷密度を与えて計算の入力とする。

次に、(1.9)式を解いて固有関数$\Psi_i(r)$を求め、それを用いて新たな電荷密度$\rho(r)$を構成し、その電荷密度を再度入力としてハミルトニアンを求め、(1.9)式を解く。

この操作を、入力する$\rho(r)$と出力された$\rho(r)$とが十分な精度で一致するまで繰り返す。このようなセルフコンシステントな計算によって、真の固有値ε_i、固有関数$\Psi_i(r)$と電荷密度$\rho(r)$を得ることができる。

なお、電荷密度を導出するためには第一ブリルアンゾーン内のすべてのk pointにおける波動関数について、電子の存在確率を積分する必要があるが、この積分は非常に困難であるため、special k point法によって精度良く近似した。すなわち、スーパーセルのサイズをL_x,L_y,L_zとして、

$$\mathbf{k}=2\pi\left(\frac{1}{4L_x},\frac{1}{4L_y},\frac{1}{4L_z}\right) \tag{1.13}$$

の波数ベクトルだけについて計算を行うことにより、すべての波数ベクトルについて計算した結果を良く近似することができると考えた。

また、Siのバルクにおける電子状態に関しては、量子力学によって数多くの研究がなされており、すでに解明されている。これらを参考にして、Siのバルクのエネルギーバンド構造を計算した結果、他者の報告例と非常に良く一致しており、本計算が精度良く行われていることを確認できている。

1.6 局所状態密度の計算手法

Tersoff-Hamann理論によると、トンネル電流に寄与するチップの電子の波動関数を球対称のs波であると仮定すると、チップの性質は表に現れなくなり、トンネル電流はチップの先端における試料表面の電子状態密度のみによって決定されることになる。つまり、STM/STSで得られる局所状態密度(LDOS)は、チップの位置での試料表面のLDOSということになるので、シミュレーションにおいてもチップの位置での試料表面のLDOSを計算する必要がある。ここでは、LDOSの計算手法について述べる。

前節までに示した手法によって、固有値ε_iと、平面波によって展開した固有関数$\Psi_i(r)$を得ることができる。得られた結果から空間各点でのLDOSは以下の式で求められる。

$$\rho(\varepsilon,\mathbf{r})=\sum_i\left|\Psi_i(\mathbf{r})\right|^2\delta(\varepsilon-\varepsilon_i) \tag{1.14}$$

(1.14)式では、δ関数を用いているので、LDOSは線で表現されることになる。そこで、各エネルギー準位にガウス型の分布で幅を持たせて(1.15)式のように表記することにする。

$$\rho(\varepsilon,\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \exp\{-a(\varepsilon-\varepsilon_i)^2\} \tag{1.15}$$

ここで、aはガウス分布の幅を決めるパラメータである。また本計算は、1.5節で述べたspecial k point法を用いて電荷密度を求め、その電荷密度を用いて第一ブリルアン領域内の100のkベクトルについて、(1.9),(1.10)式を解きそれぞれの固有値ε_{ki}と固有ベクトル$\Psi_{ki}(r)$を求めている。そこで、各kベクトルについて和をとって(1.15)式は、

$$\rho(\varepsilon,\mathbf{r}) = \sum_k \sum_i |\Psi_{ki}(\mathbf{r})|^2 \exp\{-a(\varepsilon-\varepsilon_{ki})^2\} \tag{1.16}$$

となる。これにより、空間各点でのLDOS $\rho(\varepsilon,r)$を計算することが可能である。
以上により、Si(001)表面のLDOSを十分な精度で求める手法が確立した。次節以降では、Si(001)2×1表面とそれにAl,Cuの吸着した表面、及びSi(001)c(4×2)とそれにAlが吸着した表面のLDOSの計算結果について述べる。

2．Si(001)2×1表面の局所状態密度の計算

本節では、Si(001)2×1表面のLDOSの計算結果を述べる。本計算において、固有関数を記述する平面波の基底数はx,y,zそれぞれ32,32,64とした。これは、カットオフエネルギーに直すと41.4Ryに相当する。また、表面第1層目から第3層目のSi原子について第一原理分子動力学計算を行い、表面の緩和構造を求めた。
まず、LDOSの試料表面からの距離依存性を調べた。一般にLDOSは試料表面からの距離に対して、指数関数的に減少すると言われている。そこで、試料表面からの距離を変えて各距離に対するLDOSを計算した。その結果を図2に示す。左の図は、試料表面から0.15nm,0.2nmのときのLDOSである。。ただし、ここでは形状を比較するため、図が見やすくなるようにそれぞれの図で、レンジを調節してある。右の図は、あるエネルギーレベルにおいて、試料表面からの距離に対するLDOSの値をプロットしたものである。

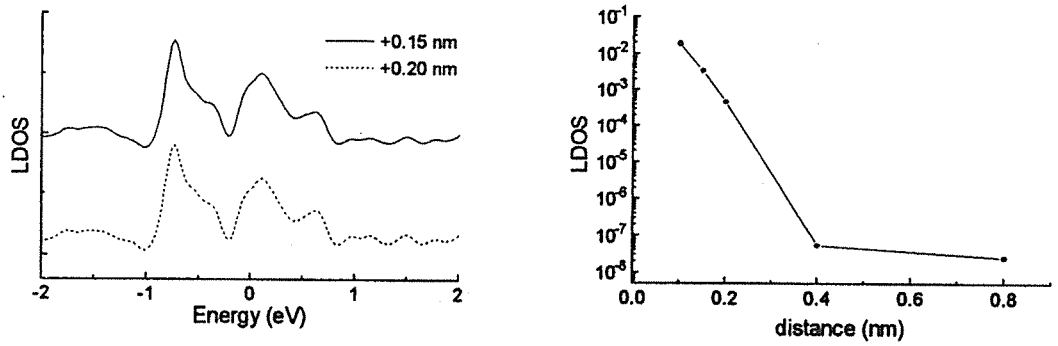

図2　LDOSの試料表面からの距離依存性

左図を見ると、試料表面からの距離が0.15nmと0.2nmでは、LDOSの形状はほとんど同じである。また、右図を見ると、縦軸がlogスケールである事に注意すると、試料表面からの距離が0.8nmのときを除いて、LDOSの値がほぼ指数関数的に減少していることがわかる。本計算は、スーパーセル法を用いているため、Si層の最下層のSiを終端化するために用いたH原子がスーパーセルの天井に存在する。そのため、試料表面からの距離が0.8nmのときは、LDOSを計算したその点がH原子のLDOSの情報を拾ってしまっていると考えられる。さらに、試料表面からの距離が0.8nmも離れると、LDOSの値が非常に小さくなるので、計算誤差が無視できなくなっている可能性がある。これらの要因で、LDOSの値が単純に指数関数的に減少していないと思われる。

先程述べたように、Si(001)2×1表面のモデルとして非対称ダイマーを考えている。そこで、図3,図4に非対称ダイマーを構成する2個のSi原子について、それぞれのLDOSの計算結果を示す。ここで、フェルミレベルの位置がどこか明らかでないため、HOMOとLUMOの中間を選んでフェルミレベルとした。したがって、実際のフェルミレベルの位置は、図に示したものとは多少ずれている可能性があることに注意しなければならない。

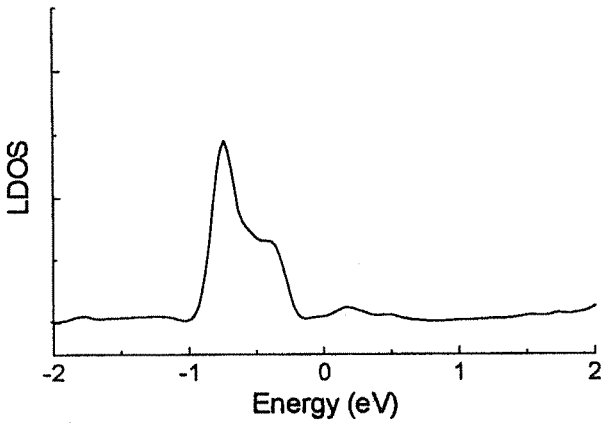

図3　Si(001)2×1のLDOSの計算結果（非対称ダイマーを構成する上側のSi）

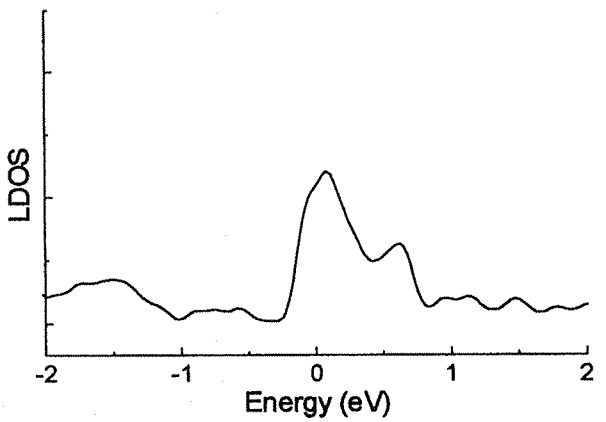

図4　Si(001)2×1のLDOSの計算結果（非対称ダイマーを構成する下側のSi）

特徴としては、上側のSi原子のLDOSは、価電子帯の-0.6, -0.4eVあたりに、特徴的なピークが見られる。一方、下側のSi原子のLDOSは、伝導帯の0.1,0.6eVあたりにピークが見られ、上側のSi原子の場合とは全く逆になっている。

次に、ダイマーの中心のLDOSとダイマーーダイマー間の中心のLDOSをそれぞれ図5、図6に示す。ここで、ダイマーを構成する2原子は常温で、垂直方向にお互い逆向きに高速振動しているため、STM/STSで測定されるダイマーの電子状態は、上側のSi原子と下側のSi原子の電子状態を平均したものが得られると考えられるので、ダイマーの中心のLDOSとして、図3と図4を平均したものを用いた。

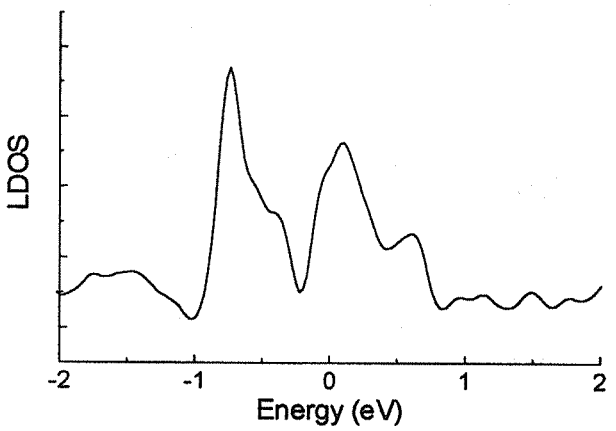

図5　Si(001)2×1のLDOSの計算結果（ダイマーの中心）

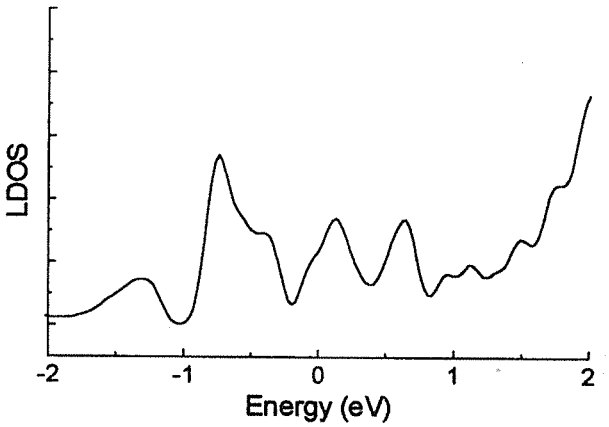

図6　Si(001)2×1のLDOSの計算結果（ダイマーーダイマー間の中心）

STM測定においてSi(001)2×1面は、サンプルバイアスが負もしくは1.2Vまでのときは、ダイマーを構成している2つのSi原子が1つの明るいかたまりとして観測されるが、サンプルバイアスが1.2Vをこえると、ダイマーを構成しているSi原子のうち1つのSi原子と、その隣のダイマーの1つのSi原子が1つの明るいかたまりとして観測される。図5、図6を見ると、価電子帯及び伝導帯の底の方では、ダイマーの中心のLDOSの方が大きな値を持っているのに対して、1.0eV以上では、ダイマーーダイマー間の中心のLDOSの方が大きな値を持っている。流れるトンネル電流は、LDOSをエネルギーで積分したものに比例するので、これらのことからSi(001)2×1面のSTM像を説明することができる。

3．Al吸着時のSi(001)2×1表面の局所状態密度の計算

Si(001)2×1表面にAlが吸着した表面の構造は他者により解析が行われている[10]。それに基づいて、Alの吸着位置を図7のように定め、Si(001)2×1面のときと同様の手続きで表面の緩和を行った。

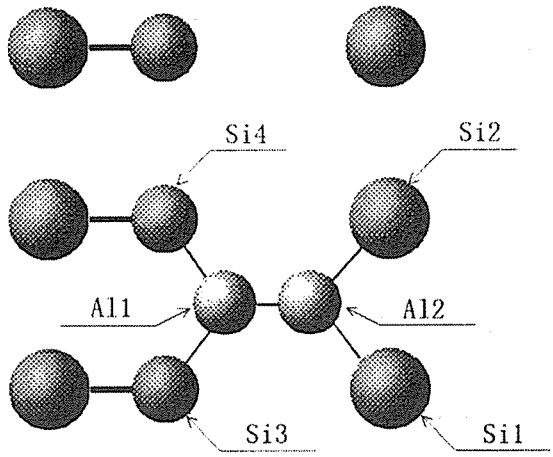

図7　Al吸着Si(001)2×1表面のモデル

次に、このモデルを用いたときの、二つのAl原子と、下地の非対称Siダイマーを構成する二種類のSi原子のLDOSの計算を行った。

以下にその結果を示す。

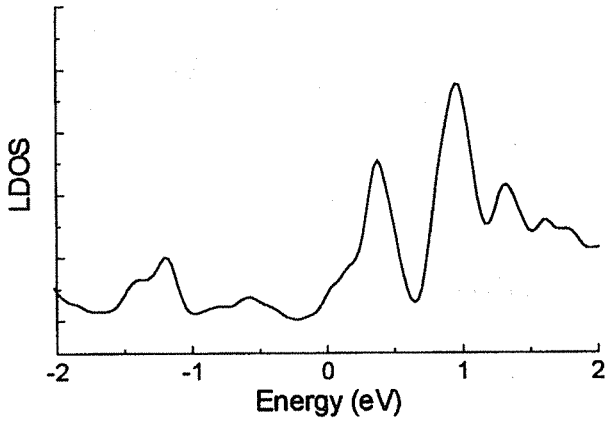

図8　Al吸着Si(001)2×1表面上のAlのLDOSの計算結果(1)

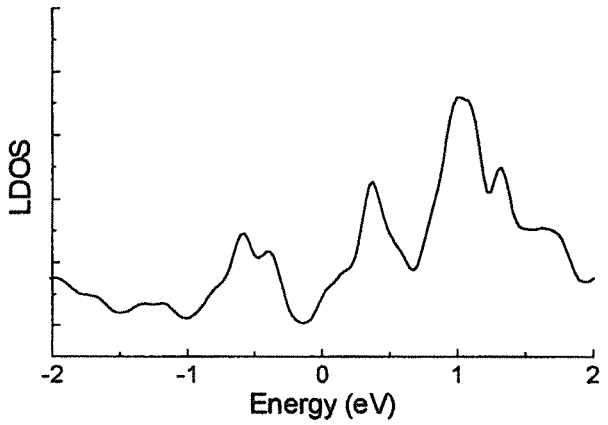

図9　Al吸着Si(001)2×1表面上のAlのLDOSの計算結果(2)

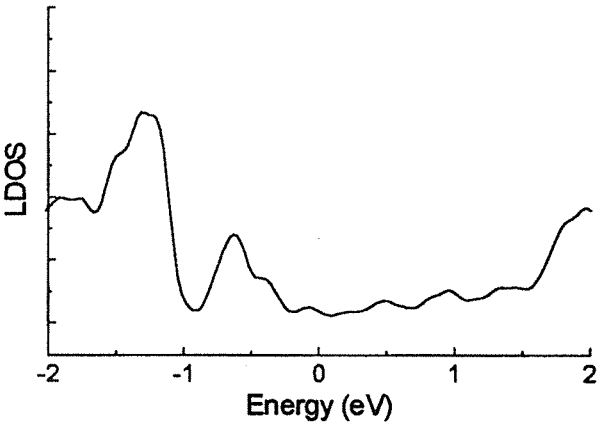

図10　Al吸着Si(001)2×1表面上のSiのLDOSの計算結果(1)

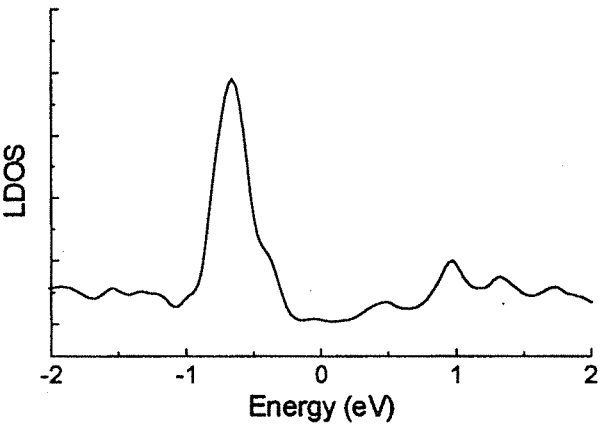

図11　Al吸着Si(001)2×1表面上のSiのLDOSの計算結果(2)

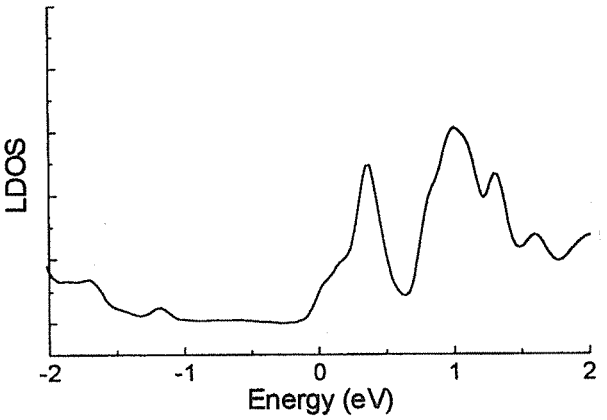

図12　Al吸着Si(001)2×1表面のAlダイマー上のLDOSの計算結果

図8、図9を見ると、吸着Al原子上のLDOSは、2つのAl原子について価電子帯の方で少し違いはあるものの、伝導帯の0.4,1.0eVあたりに同じようなピークが見られるなど、非常によく似ていた。2つのLDOSとも、0.4eVあたりのピークは$3P_z$軌道によるもの、1.0eVあたりのピークは3s軌道と$3P_z$軌道によるものであった。

図10、図11を見ると、図8と図10で-1.2～-1.5eVあたりに、図9と図11で、-0.5～-0.7eVあたりの同じ位置にピークがあることから、それぞれこの準位でSiとAlが結合しているものと思われる。Alダイマーの中心のLDOSである図12に、先程の価電子帯でのピークが見られないことからもそれらの準位がSiとAlの結合に関与しているものであると言うことができる。一方のAlは、非対称ダイマーの上側のSiと、もう一方のAlは下側のSiと結合しているために、価電子帯でのLDOSの違いが生じている。

また、図10、図11を見ると、3.2節で述べた、清浄なSi(001)2×1表面の場合に比べて、上側のSi、下側のSiともかなり変化していることがわかる。これは、Al原子が表面に吸着することによって、それと結合しているSi原子までもが大きな影響を受けていることを示している。

4．Cu吸着時のSi(001)2×1表面の局所状態密度の計算

引き続いて、Cu吸着Si(001)2×1表面のLDOSの計算を行った。Cuの場合は、Alの場合と違って、Si(001)面への吸着構造が明らかにされていないために、モデルの最表面の、吸着可能性のある計4ヶ所の各サイトそれぞれに、Cuを吸着させて、LDOSの計算を行うことを試みた(図13参照)。Cuが吸着する位置の高さは、ab-initio分子軌道法を用いた計算で一番安定した高さと、擬ポテンシャルのコア半径をもとに選んだ。ところが、Cuの場合は展開する電子が$(3d)^{10}(4s)^{1}$の計11個と多いうえに、遷移金属であるため、d軌道の擬ポテンシャルが、Si,Al,H原子のものに比べると非常に深くなっているため、計算がなかなか収束しないという欠点がある。したがって、表面の4ヶ所のそれぞれにCu原子を置いて、構造緩和計算を行ってみたが、いずれの場合も収束しなかった。したがって、以下のLDOSの計算結果は、表面の構造緩和を行わずに得られたものである。また、この計算では、kベクト

ルを1つしかとっていないため、LDOSの計算は(1.15)式を用いて行なった。いずれの吸着位置の場合も、吸着Cu原子上のLDOSの計算結果を示す。

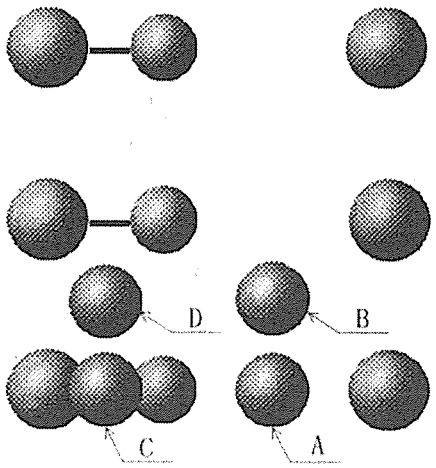

図13　CuのSi(001)2×1表面への吸着位置

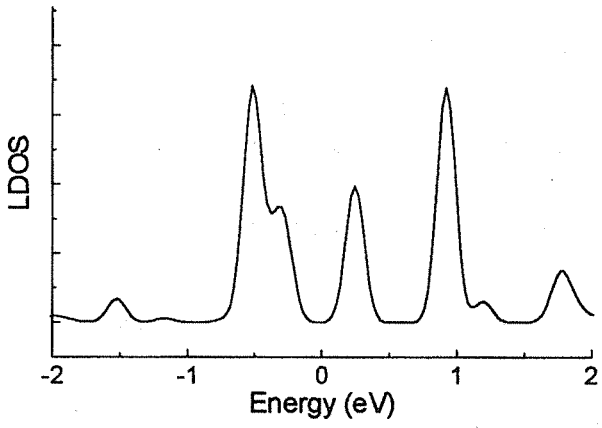

図14　吸着位置AでのCuのLDOS

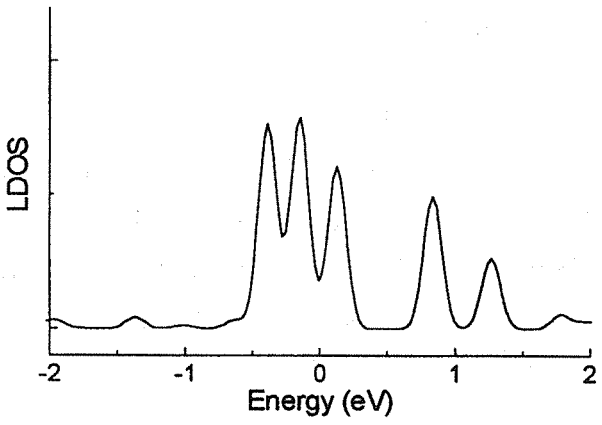

図15　吸着位置BでのCuのLDOS

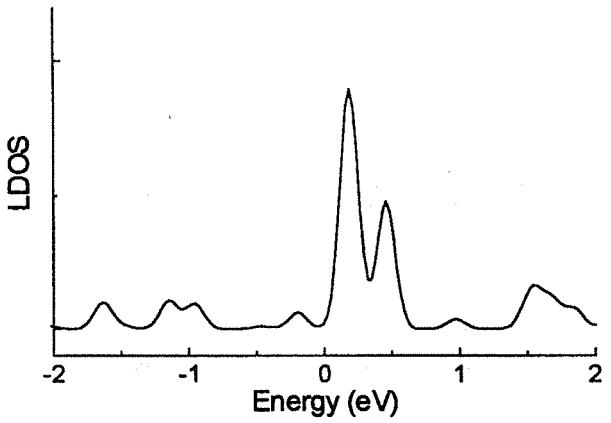

図16　吸着位置CでのCuのLDOS

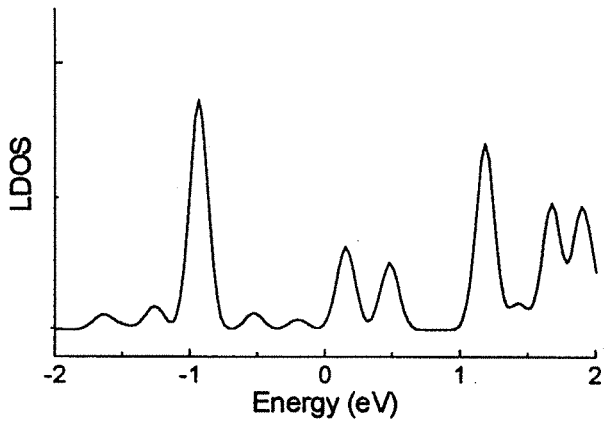

図17　吸着位置DでのCuのLDOS

上の結果を見ると、Cu原子がA,B点に吸着した場合と、C,D点に吸着した場合、すなわち、ダイマーの中心に吸着するか、ダイマーーダイマー間の中心に吸着するかの大きく2つに分けることができる。A,B点では、-0.5, -0.3,0.2,0.9eVあたりに、C,D点では、0.2,0.4eVあたりに同じようなピークが見られる。さらに、全体に共通しているのは、Cu原子が吸着することにより、Cuの$3d_{xy}$軌道の準位がフェルミレベルより少し上のあたりに生じていることである。

また、多少の共通性はあるものの、吸着位置を変えることで、Cu原子のLDOSが大きく変化してしまうことが分かる。これは、同じ吸着位置でも、Cu原子を置く位置を上下に少しでも動かすと、LDOSの形が変わってしまう可能性があることを示している。本研究の目的は、実験で得られるLDOSと計算により得られるLDOSとの比較を行うことにより、極微量元素分析法を確立することであるので、表面の構造緩和を行い、kベクトルを十分多くとってからLDOSの計算を行う必要があると考えられる。

5．Si(001)c(4×2)表面の局所状態密度の計算

他者の報告によると、Si(001)表面は、Si(001)2×1構造よりもSi(001)c(4×2)構造の方がエネルギー的にほんの少しであるが安定であるという報告がある。また、Si(001)2×1のモデルにおいては、吸着金属の被覆率が実験に比べて大きくなってしまう(図7、図13参照)という欠点がある。測定結果と比較するには、条件がより近い方が望ましい。吸着金属の被覆率をより実験に近づけるためには、モデルのサイズを大きくすれば良い。モデルのサイズを大きくすれば、今までのモデルの大きさでは計算することができなかった、より安定であると言われているSi(001)c(4×2)表面の計算が可能となる。

そこでここでは、Si(001)表面のSi原子の数を16個として、これを5層積み重ねてSi層とした。また、真空領域としてSi層の3倍の厚みをとり、Si層と合わせて、スーパーセルとした。図18に、本計算に用いたスーパーセルの表面第一層の平面図を示す。また、Si(001)2×1面のときと同様の手続きで表面の緩和を行った。以下にSi(001)c(4×2)表面のLDOSの計算結果を示す。また、この計算では、kベクトルを1つしかとっていないため、LDOSの計算は(1.15)式を用いて行なった。

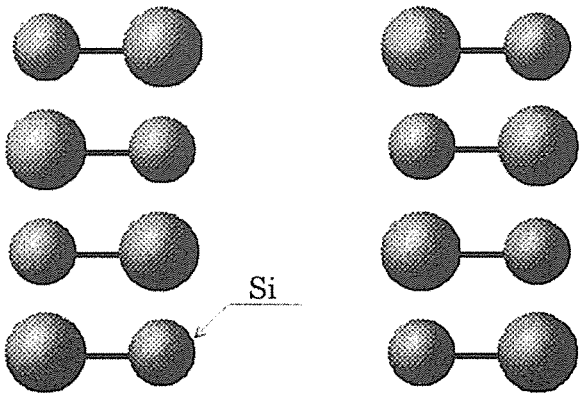

図18　Si(001)c(4×2)表面モデル

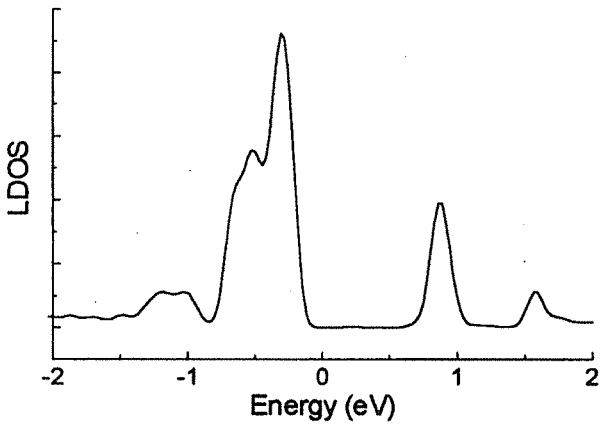

図19　Si(001)c(4×2)のLDOSの計算結果（非対称ダイマーを構成する上側のSi）

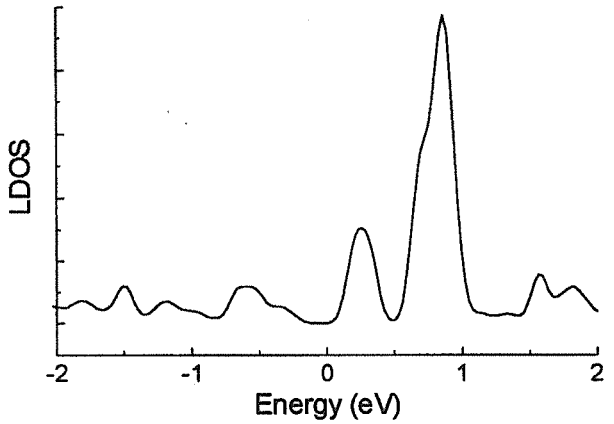

図20　Si(001)c(4×2)のLDOSの計算結果（非対称ダイマーを構成する下側のSi）

図19、図20を見ると、上側のSi原子のLDOSは、価電子帯の-0.3,-0.5eV及び伝導帯の0.9eVあたりに、特徴的なピークが見られる。一方、下側のSi原子のLDOSは、伝導帯の0.3,0.9eVあたりにピークが見られる。この計算では、kベクトルを1つしかとっていないため直接比較することはできないが、上側のSi原子のLDOSが価電子帯の上の方で大きな値を持ち、下側のSi原子のLDOSが伝導帯の底の方で大きな値を持つことなど、傾向としてはSi(001)2×1表面のLDOSとよく似ていることがわかる。次節では、本表面にAlが吸着したモデルでのLDOSを考える。

6．Al吸着時のSi(001)c(4×2)表面の局所状態密度の計算

3.3節でも述べたように、Si(001)面へのAlの吸着の仕方は他者によって明らかになっており、それを基にAlの吸着位置を図21のように定め、Si(001)2×1面のときと同様の手続きで表面の緩和を行った。このことにより、吸着Al原子の被覆率は、Al吸着Si(001)2×1面のときの0.5から、0.125まで小さくなった。

以下にAl吸着時のSi(001)c(4×2)表面のLDOSの計算結果を示す。また、この計算では、Si(001)c(4×2)表面の時と同様、kベクトルを1つしかとっていないため、LDOSの計算は(1.15)式を用いて行なった。

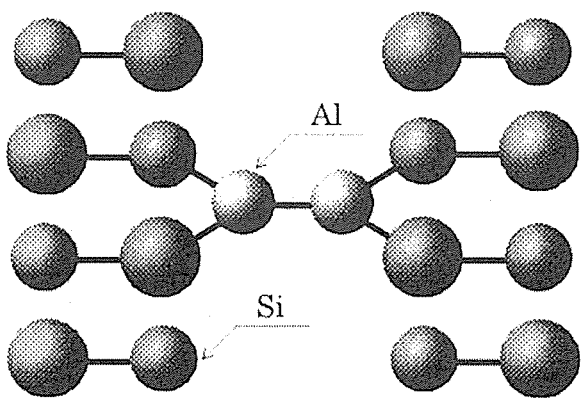

図21　Al吸着Si(001)c(4×2)表面モデル

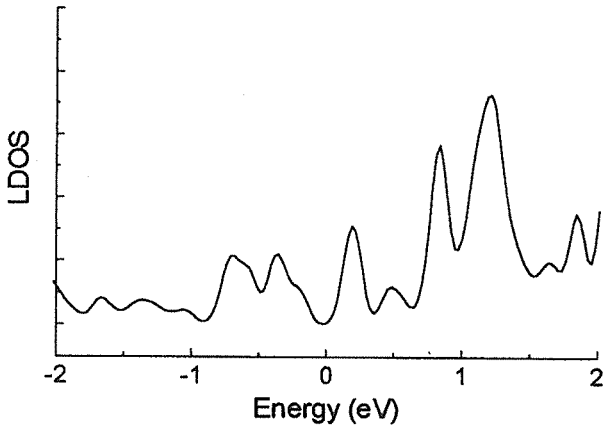

図22　Al吸着Si(001)c(4×2)表面上のAlのLDOSの計算結果(1)

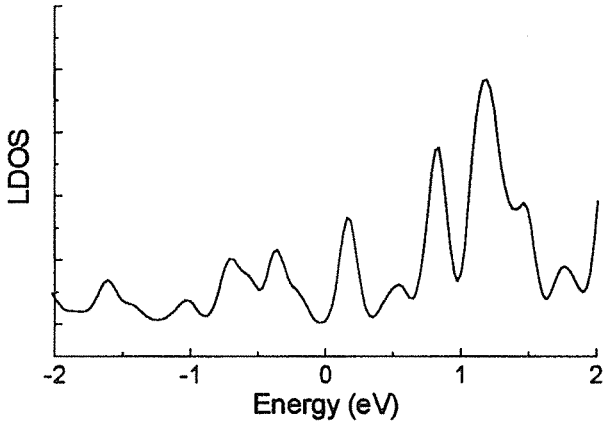

図23　Al吸着Si(001)c(4×2)表面上のAlのLDOSの計算結果(2)

図22、図23ともに-0.7～0,0.2,0.8,1.2eVあたりにピークが見られる。0.2eVのピークを除けば、kベクトルを1つしかとっていないためか少し高エネルギー側にシフトしているものの、伝導帯の1.0eV周辺で大きな値を持っている、価電子帯の上の方でSi原子と結合していることによるものと思われる準位が存在するなど、Al吸着Si(001)2×1表面の場合と同じ傾向を示している。これらのことから、吸着Al原子の被覆率によらず、Si(001)2×1表面やSi(001)c(4×2)表面にAlが吸着すると上図のような伝導帯(1.0eV付近)で大きな値を持つLDOSが得られるものと思われる。

第一原理計算により局所状態密度のシミュレーションを行い、Si(001)2×1表面にAlやCuが吸着することによる局所状態密度の違いを明らかにした。今後は、超高真空STM/STS測定により局所状態密度を求め、今回の結果と比較することによりSi(001)2×1表面上の金属原子の極微量元素分析を試みる。

ＳＸ－４モニターとしましては、与えていただいた使用量により、この報告書の内容が実施できたことに感謝いたしますとともに、改めてＳＸ－４の処理能力の高さを認識いたしました。

ただ、この報告書に記載した計算手法でも、ＳＸ－４のメモリ容量の点から、扱える原子数が少なく、現実に即した計算とは言えない部分があります。ＳＸ－４のメモリ容量のさらなる追加、並列ＣＰＵ数を多くしても使用料金が高くなりにくい料金体系を望みたいものです。

来年度以降も、引き続きモニターとして採用していただけましたら幸いです。

追加報告書

既提出の報告書の計算内容を実行する上で、気の付いた点を列記いたします。

・並列化を指定しても、プログラムをうまくコンパイルしない。
（並列化できるところ、してほしいところを無視する場合がある。いわゆる、痒いところに手が届かない。）

・並列化では、ＣＰＵごとにワークエリアをそれぞれ作らなければならない。コンパイラから見て、一見、並列化が出来ないようなプログラムも、このワークエリアを作成することで、並列化が出来た。このワークエリア作成には手間がかかり、今後のコンパイラ側の改良が望まれる。
（ＳＸ－３時に開発したプログラムなので、Ｆ７７準拠であり、ＳＸ－４ではそのままは知らない点に苦労した（Ｆ９０準拠に変更する必要がある）。）
（使っているプログラムは、Ｆ７７しか走らない他機関のスパコン上でも走らせる必要があるので、完全にＦ９０化できず、上記のような作業が絡んでくる。）
（この様な作業により、並列化率が向上し、既提出の報告書の先頭に示したパフォーマンスが得られた。しかし、並列状態で動いていない時間が依然として多く、並列化のためのプログラム改良は大変手間がかかることを実感した。）

・「ベクトル化では速いアルゴリズムも並列化では遅い」、または「並列化では速いアルゴリズムも、ベクトル化では遅い」ということがあるので、コーディング時に熟慮する必要がある。

・並列化時の各ＣＰＵ上での変数の設定状態が良く分からない。
（あるＣＰＵ上で変数Ｘの内容が変わったとき、他のＣＰＵ上の変数Ｘの内容はどうなるのか、もう一つわかりにくい。同時に変わってほしいときもあるが、変わってほしくないときもあるから。）

・以上の話は、マイクロタスク（例：ＤＯループの多ＣＰＵへの割り振り）に基づく話なので、マクロタスク（例：ＣＰＵごとに、異なるサブルーチンを分担させる）の場合は当てはまらない。

・東北大学はＣＰＵが１２８個、阪大は６４個なので、並列化による高速化の究極を望む場合、当然ＣＰＵの増補を望みたい。もっとも、ＣＰＵ使用数増加に対する課金額が高く、ＣＰＵの増補に伴って、課金額の低減を望みたい。
（全く同じ方式とは言わないが、東北大学方式的な制度を望む）

・全体的には、既提出の報告書の先頭に示したパフォーマンスの通り、ＳＸ－３時よりもコンパイラの性能が上がっており、大型計算プログラムで利用している者としては大変うれしい。

大阪大学大学院　工学研究科 精密科学専攻　量子計測領域
押鐘　寧　　内線3335, 7278　　oshikane@prec.eng.osaka-u.ac.jp

by EGWord6.7(Mac)