



Title	電子状態計算に基づくナノスケール物質の物性解明と物質設計
Author(s)	岡田, 晋; 丸山, 実那; 山中, 綾香
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2014, 4, p. 49-52
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70485
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

電子状態計算に基づくナノスケール物質の物性解明と物質設計

岡田 晋、丸山 実那、山中 綾香
筑波大学大学院 数理物質科学研究科

1. はじめに

半導体デバイスの集積化、高速化に伴う計算機の性能向上は、これまで困難であったナノスケールを有する物質系に対する高精度な物性計算を容易にした。実際、90年代では、60個の炭素原子からなるサッカーボール状分子である C_{60} フラーレンの高精度な電子状態計算の実施には、大学の大型計算機センターにある、SX-4 や VPP500 といったベクトル型のスーパーコンピュータを用いる以外に手段は無かった。しかし、今では同じ系を手持ちのノート PC で難なく計算することが可能となっている。つまり、今日ではナノスケール物質に対する計算科学のプラットフォームは完全にコモディティーベースの計算機に移行している。そのような現状の中、大型計算機センターに設置されている計算機を用いた計算物質科学研究の一つの潮流は、超大規模計算や超高精度計算の方向に向かっている。そのような大規模計算の例として、2011年にゴードンベル賞を受賞した、京コンピュータを用いた10万個のシリコン原子系の実空間法による第一原理計算が上げられる。この計算では、京コンピュータにおいて3ペタフロップス(実行効率で40%)をたたき出し、まさに京コンピュータのパフォーマンスをフルに使った成果と言える。この計算は半導体デバイス中で用いられるシリコンナノワイヤの実サイズの計算と言う意味でも非常に重要な成果である。

ナノスケールを有する物質のサイエンスに着目すると、その物性現象が必ずしもサイズだけに依存していないことがわかる。すなわち、同じサイズにおいても、僅かな原子構造の違いによって全く異なる物性現象の発現があり得る。有名な例としてカーボンナノチューブの電子構造があげられる。CNTでは、同じ直径を有していても、円周方向の原子配列

の違いに依存して、半導体、金属となることが知られている。この場合、サイズは固定されたパラメータで、その下で形状というパラメータ空間での物性探索となる。この形状と言うパラメータ空間は、一見非常に狭いように感じられるが、ナノスケールを有する物質系の原子数が数百個程度であり、その可能な配置の組み合わせが形状の鍵になることに注意すると、非常に広いパラメータ空間での物性探索となる。そのような問題を包含する現象に対しては、速やかに可能なパラメータ下での電子物性解明が実行出来る環境が必要不可欠のものである。すなわち、単体で程々の実行性能と、コモディティーシステムと比して広いメモリーバンド幅を有する大型計算機システムがナノスケール物質科学の推進を加速するものである。本稿では、そのような多様な物性現象が期待される系として、我々の最近の研究成果である種々のナノカーボン物質複合系の電子物性に関する NEC SX-8, SX-9 上での計算の成果を紹介する。

2. 計算手法

通常、孤立したナノカーボン物質、特に3配位炭素原子からなるグラファイト系ナノ物質の電子物性は原子サイト間の電子の飛び移りを考えた強束縛近似(TBA)により、十分に定性的な記述が可能であることが知られている。しかし、異種物質が導入された複合構造体中に於いては、異種物質とグラフェン間の相互作用が自明ではなく、TBAを超えた取り扱いが必要となってくる。ここでは、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算の手法を適用した。すなわち、Kohn-Sham 方程式と呼ばれる、一体のシュレーディンガー方程式に類似した非線形の方程式を自己無撞着に解くことにより、系の基底状態を求めるものである。実際の DFT 計算に際して

は、電子間の交換相関相互作用として局所密度近似 (LDA)、原子イオンの取り扱いに関しては擬ポテンシャルを用いた。さらに、波動関数は平面波によって展開した。このような取り扱いにより、ナノカーボン物質との相互作用が不明な異種物質を含む複合構造体の電子物性を定性的、かつある程度の定量性を持って議論することが可能である。さらに、外部電界も広義の異種物質として看做し、電界下でのナノカーボン物質の物性の探索を行うため、有効遮蔽媒質法と呼ばれる方法を DFT と組み合わせて適用した。すなわち、電界を計算に用いた単位包の端に設置された有効遮蔽媒質を用いて生成させ、その下での電子のポアソン方程式を Kohn-Sham 方程式と同時に自己無撞着に解くことで電界下における量子論的な基底状態の電子密度を与えることが可能である。

3. 電界下での有限長 CNT の電子物性

CNT は次世代半導体デバイス候補として多くの注目を集めている。種々の電子デバイス中に於いて、一般に CNT は既存のテクノロジーを担う異種物質との複合構造の形成が本質となっている。たとえば、CNT を担持する基板や電極金属などが上げられる。これらの現実の物質に加えて、電子デバイスにおいては電界という広義の異種物質の存在もデバイス機能制御においては避けて通れない問題である。実際、電界効果トランジスタ応用において、CNT は電荷蓄積に関わる鉛直電界と、電流制御に関わる平行電界の二つの電界に晒されることとなる。ここでは、平行電界下におかれた有限長 CNT の電界による電子物性変調、特に電界遮蔽効果に対する CNT の形状依存性を紹介する[1,2]。

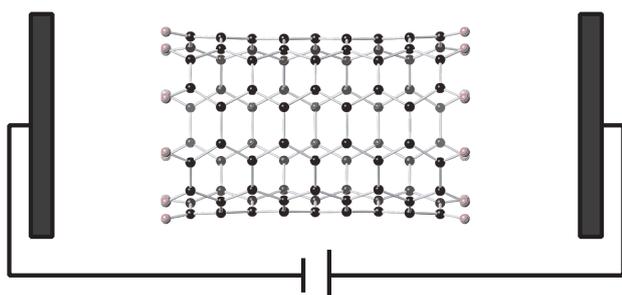


図 1 : 計算に電界下での有限長 CNT の構造モデル

図 1 に計算に用いた構造モデルを示す。2つの完全導体からなる対向電極の間に有限長の CNT を配置し、電極間に電位差 $0.25\text{V}/\text{\AA}$ を印加する。電極間に挟み込む CNT は直径が 7\AA で円周方向の原子配列がアームチェア型の CNT(a-CNT)と、直径が 7\AA で円周方向の原子配列がジグザグ型の CNT(z-CNT)を考えた。これらの有限長の CNT の端の炭素原子は全て水素原子で終端されており、ゼロ電界の下で構造の最適化により安定構造を決定し、安定構造の下で電界を CNT に印加した。

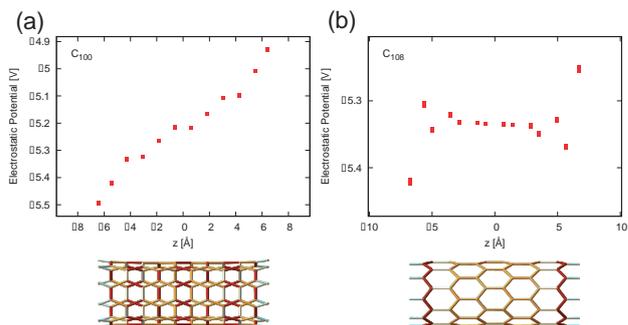


図 2 : 各原子位置に於ける(a)有限長 a-CNT、(b)有限長 z-CNT の静電ポテンシャル

図 2 (a)に電界下における a-CNT の静電ポテンシャルの原子位置依存性を示す。外部電界の存在により右肩上がりのポテンシャルのプロファイルを見ることが出来る。このポテンシャルをより詳細に眺めてみると興味深い事実に気がつく。すなわち、ポテンシャルの勾配が原子位置に強く依存し階段状に振る舞う様子をみることが出来る。これは、なんらかの詳細な原子構造、もしくは原子位置での外部電界遮蔽の強弱が存在していることを示唆している。そこで、炭素結合間距離に着目して有限長 a-CNT の構造解析を行うと、ポテンシャルの階段状変調とボンド長の間に関係が存在していることがわかった。ポテンシャル勾配の小さい領域が炭素結合長の短い領域 (ボンド長= 1.41\AA 以上) と、ポテンシャル勾配の大きい領域がボンドの長い領域 (ボンド長= 1.42\AA 以下) と一対一に対応している。このボンド長に依存した遮蔽の強弱は、共有結合に於ける電荷密度で説明できる。すなわち電荷密度が高くボンド長の短い 2 重ボンドにおいて、電荷による強い遮蔽が平

坦なポテンシャル勾配を生み出す。他方、結合長の短い1重ボンド領域では、電荷密度の低いために遮蔽効果が弱く急なポテンシャル勾配となる。この事実は、ナノスケールを有する炭素ネットワーク物質に於いて、その電子物性がごく僅かな構造の違い、ここでは0.01Åのオーダーの違いに依存すると言うことを示している。

では、原子配列の違いは何を生み出すであろうか？図2(b)に平行電界下におけるz-CNTの静電ポテンシャルの原子位置依存性を示す。驚くべきことに、端近傍の原子サイトにおいてポテンシャルが激しく振動していることがわかる。特に端とその一個内側の原子サイト間のポテンシャル勾配が外部電界に対して逆向きの勾配となっていることがわかる。すなわち、z-CNTの端では外部電界に対して過剰な遮蔽が誘起されることを示している。この過剰な遮蔽は端の原子配列にのみ依存し、直径に依存していないことが、直径の異なるz-CNTに対する同様の計算から明らかになった。実際、直径が6Å、8Åのz-CNTでも同様の過剰遮蔽の発現が見られる。この特異な遮蔽現象はz-CNTの端のジグザグ型の原子配置が誘起する特異な端局在状態（エッジ状態）によるものであることが詳細な電子構造解析から明らかになった。

4. トポロジカル欠陥を有する2次元炭素シートの物質設計

グラフェンは蜂の巣格子故に、原子欠陥やトポロジカル欠陥の導入による多様な物性変調が実現される。これらの導入された欠陥は、パーフェクトな6員環ネットワークにとってある種の不純物（あきらかに点欠陥、他の多角形員環は”不純”要素となるのが容易に想像可能）として振る舞う。すなわち、種々の欠陥を有するグラフェンもナノカーボンと異種物質複合構造体としての視点から眺めることが可能である。ここでは、極限までトポロジカル欠陥を包含する2次元炭素ネットワークの物質設計とその物性解明の結果を示す[3]。ここでは、5員環が3つからなる環状炭化水素分子、アセペンタレン(C₁₀H₆)

に着目した。この分子は結合交代を考えないと3回対称軸を有しており、この分子をユニットとした内部構造を持つ蜂の巣格子を構築することが可能である。しかしながら、アセペンタレンはお椀状の分子であり、そのまま重合させてネットワーク構造を構築しても、平面状の構造が得られる保証は無い。すなわち、分子の形状を反映した凸凹のリップルを有する2次元ネットワークとなる可能性がある。

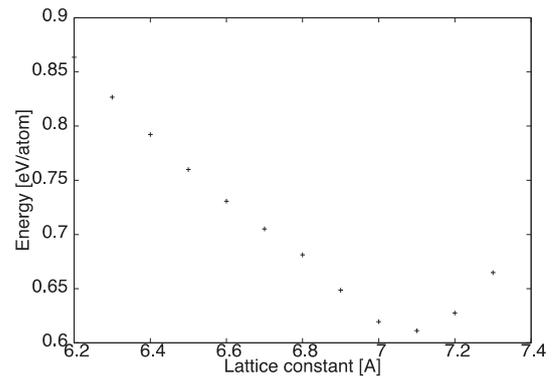


図3：5員環sp²ネットワークの全エネルギーの格子定数依存性

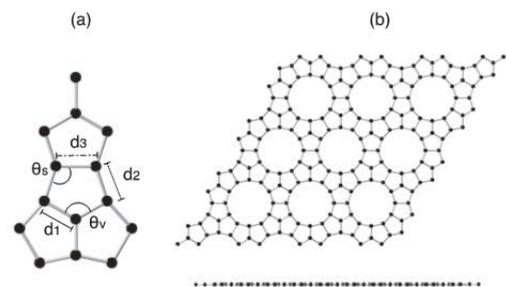


図4：5員環sp²ネットワークの構造。(a)ユニットセルを構成する原子構造。(b)最安定構造の上面図と側面図

図3にアセペンタレンを構成単位とする5員環ネットワークシートの全エネルギーの格子定数依存性を示す。格子定数a=7.1Åで全エネルギー0.6eV/atomで極小をとり準安定構造が存在することがわかる。また興味深いことに、構造最適化の初期構造としてお椀状のアセペンタレン構造を仮定したにもかかわらず、準安定構造は完全な平面構造となることがわかる(図4)。またこの平面構造は熱擾乱等に対して非常にロバストであることが第一原理分子動力学計算の結果から明らかになった。さらに興味深いこと

に、このシートは完全に電子的に飽和した sp^2 炭素ネットワーク、すなわち全ての炭素原子が 3 配位を有しており、局所的に完全にグラフェンの炭素と等価であるにも関わらず、逆格子空間の中心 (Γ 点) 近傍に平坦なバンドが発現することがわかった。さらに、この平坦バンドがフェルミレベルにかかることによりスピンの分極がシート上に誘起されることが明らかになった。図 5 にシート上に誘起された分極スピンの空間分布を示す。図から明らかなように、分極下スピンは強磁性的にシート上に広がっており、そのスピンモーメントは $0.62 \mu_B/nm^2$ となることがわかった。この結果は、5 員環のみからなる 2 次元 sp^2 炭素シートが強磁性炭素同素体の候補となり得ることを示したものである。

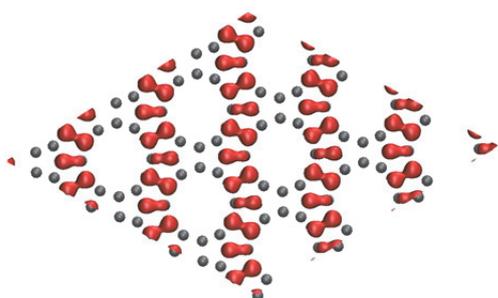


図 5 : 5 員環 sp^2 ネットワークのスピンの空間分布

5. まとめ

本稿では異種物質によるグラフェンの電子物性変調について、最近の我々の研究の成果を中心に紹介した。ここでは、異種物質としてグラフェンのデバイス動作時に本質となる外部電界、トポロジカルな欠陥に着目し、これらがグラフェンの特徴的な電子構造を大きく変調すること、全く予期せぬ特異な物性を誘起することを密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算から明らかにした。

参考文献

- (1) Yamanaka and S. Okada: "Electronic Properties of Carbon Nanotubes under an Electric Field", Appl. Phys. Express, **5**, 095101 (2012).
- (2) Yamanaka and S. Okada: "Anomalous Electric-Field Screening at Edge Atomic Sites of Finite-length Zigzag

Carbon Nanotubes", Appl. Phys. Express **6**, 045101 (2013).

- (3) M. Maruyama and S. Okada: "A Two-dimensional sp^2 Carbon Network of Fused Pentagons: All Carbon Ferromagnetic Sheet" Appl. Phys. Express **6**, 095101 (2013).