

# 実空間差分法に基づく

## 第一原理電子構造・量子輸送特性計算

09/05/15

大阪大学大学院工学研究科 小野倫也

# Real-space first-principles calculation code

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

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

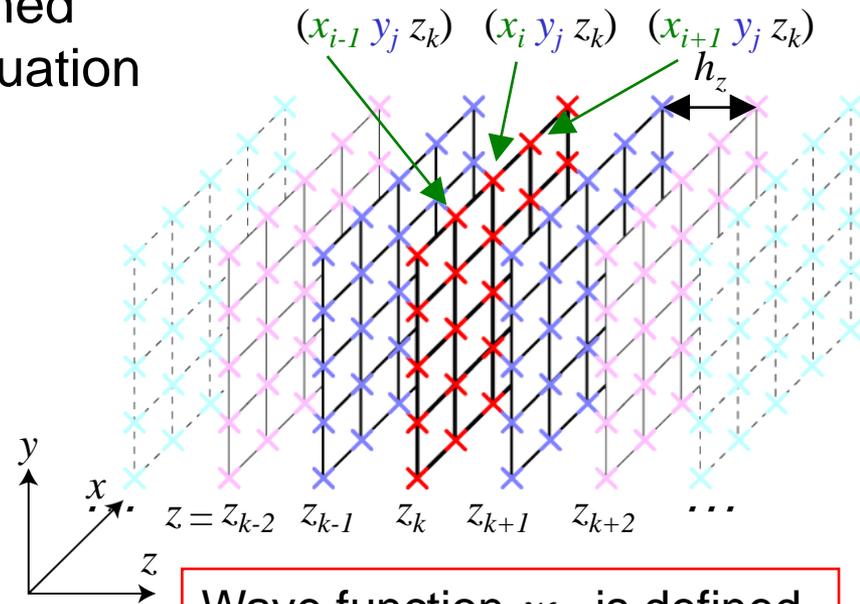
J. R. Chelikowsky *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 11355 (1994),

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

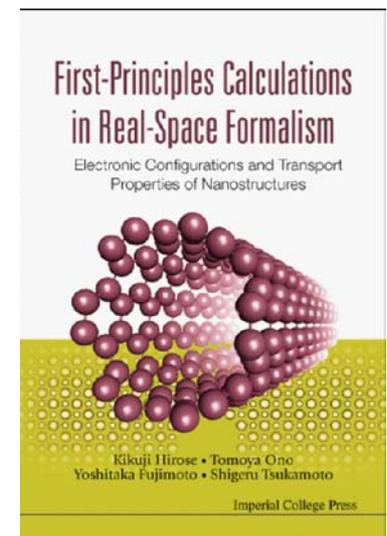
T. Ono & K. Hirose, Phys. Rev. B **64**, 085105 (2001),

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

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



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

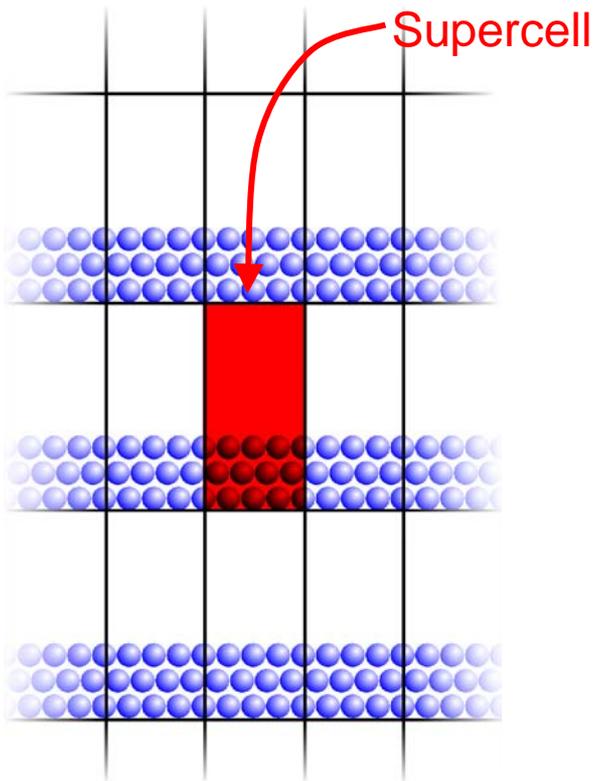


# Advantages of RSFD

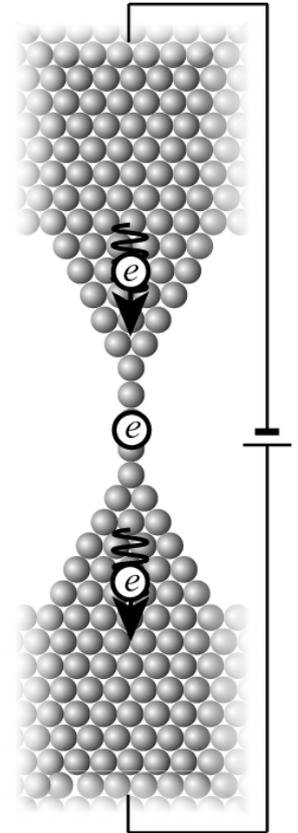
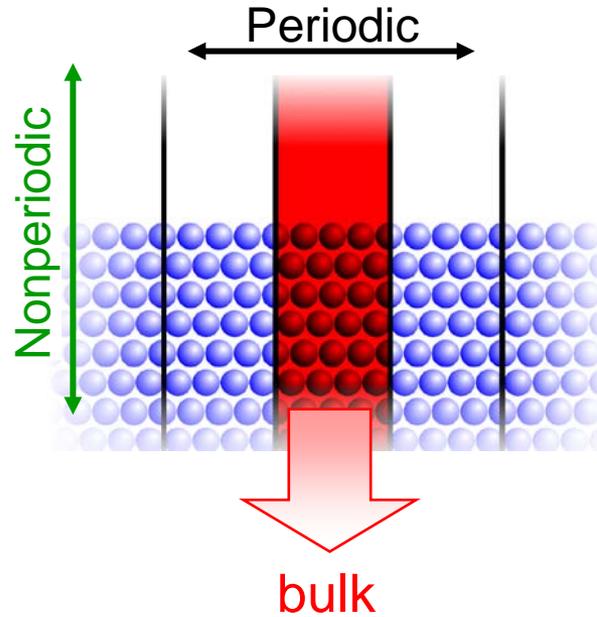
**Arbitrary boundary condition is available.**

Conventional plane-wave method

Repeated slab model



RSFD method

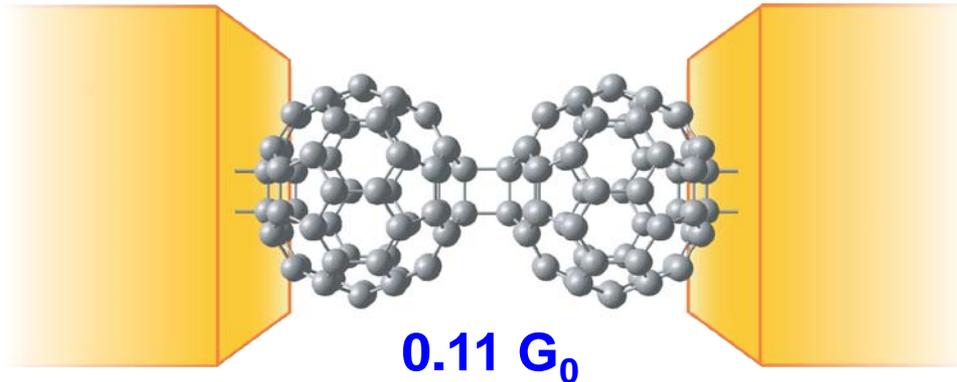


The boundary condition infinitely continuing to bulk is available.

# Conductance of Li@C<sub>60</sub> chain

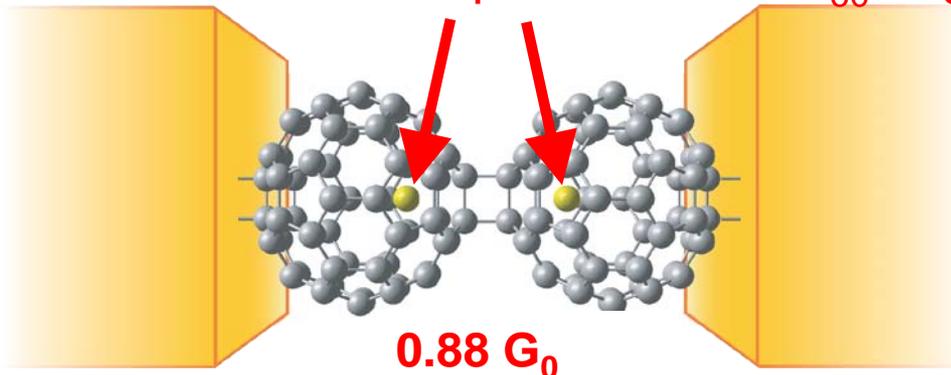
The conductance of C<sub>60</sub> dimer is quite low.  
How much conductance of Li@C<sub>60</sub> dimer is?

C<sub>60</sub> dimer



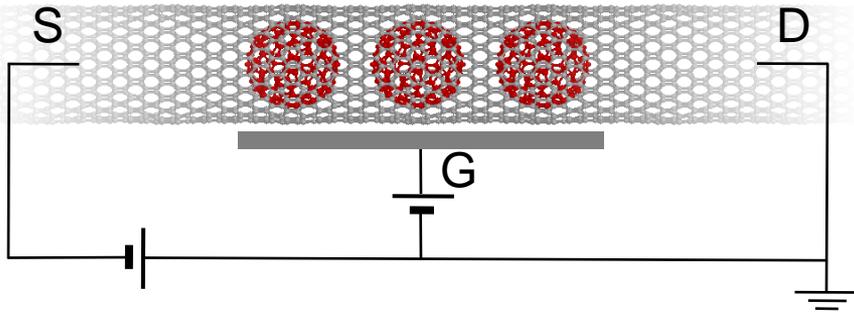
Li@C<sub>60</sub> dimer

Li atoms are encapsulated in the C<sub>60</sub> cages.

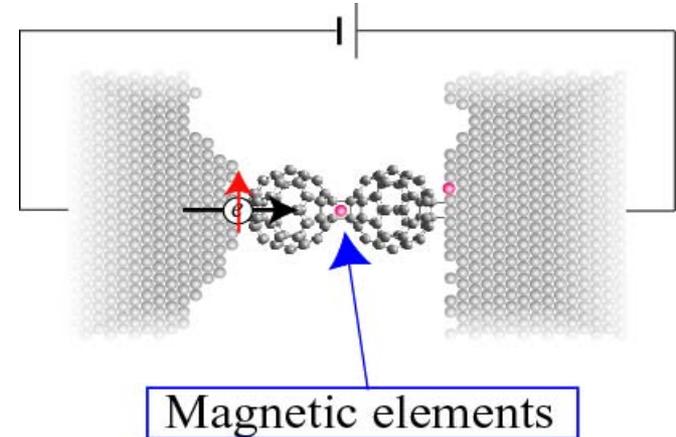


# Possible Applications

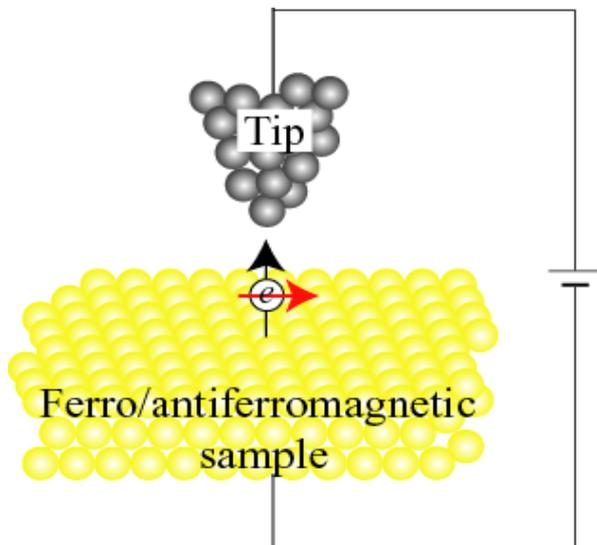
## 1. Molecule transistor



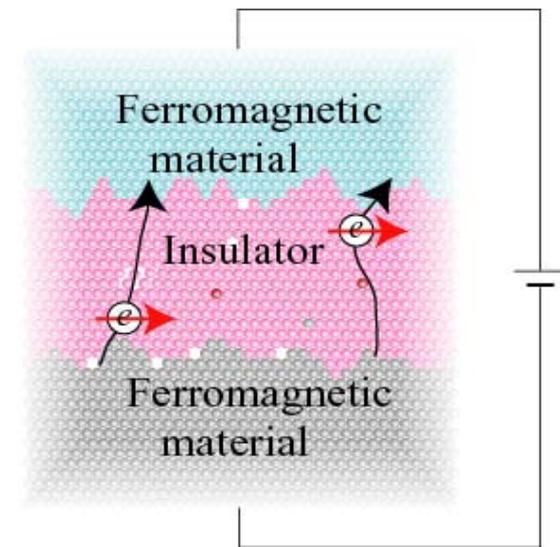
## 2. Spin transport of molecular bridge



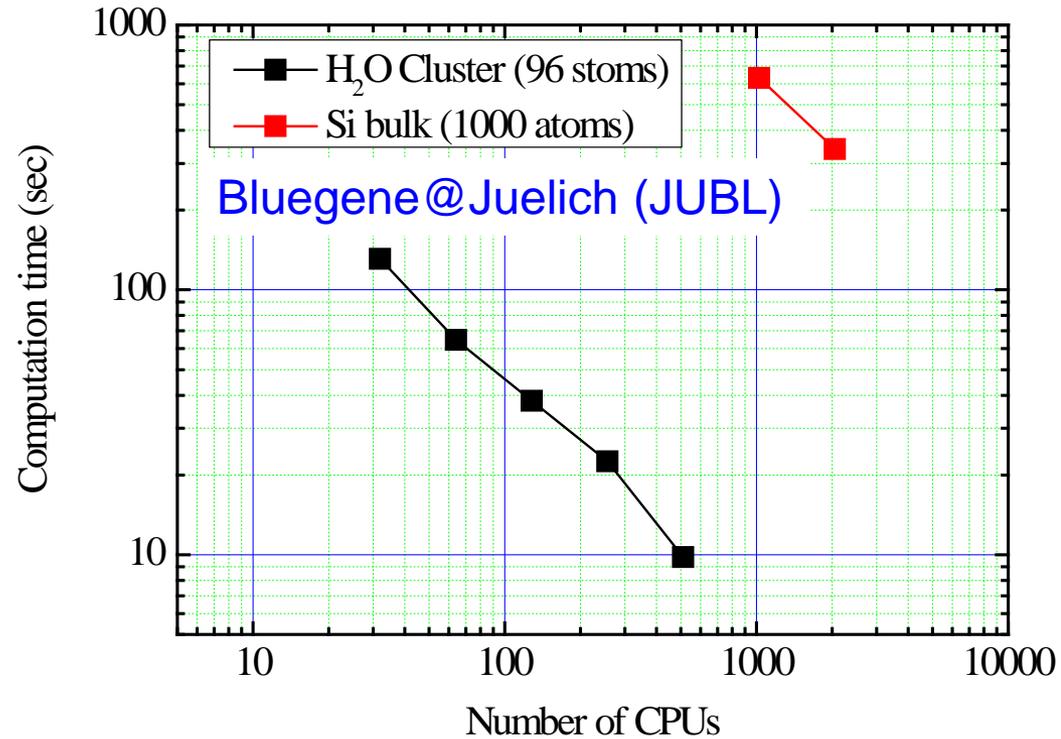
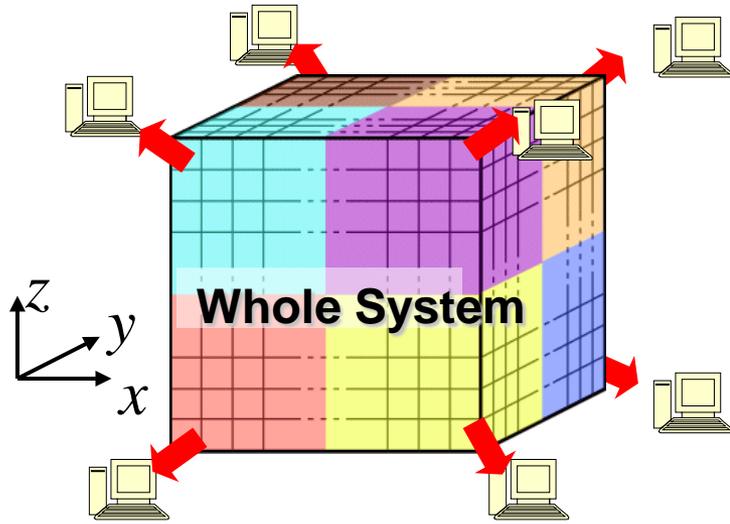
## 3. Spin polarized tunneling current in STM



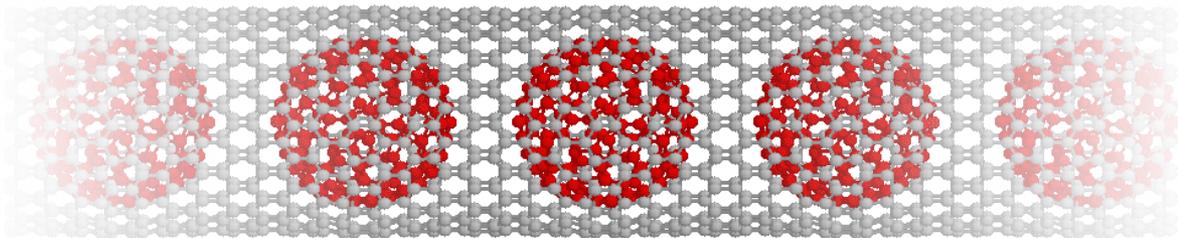
## 4. TMR of thin films



# Massively parallel computing on Bluegene



**Example: Peapod C<sub>180</sub>@(20,0)CNT (500 C atoms/supercell)**



Computed by  
2048 CPUs of JUBL

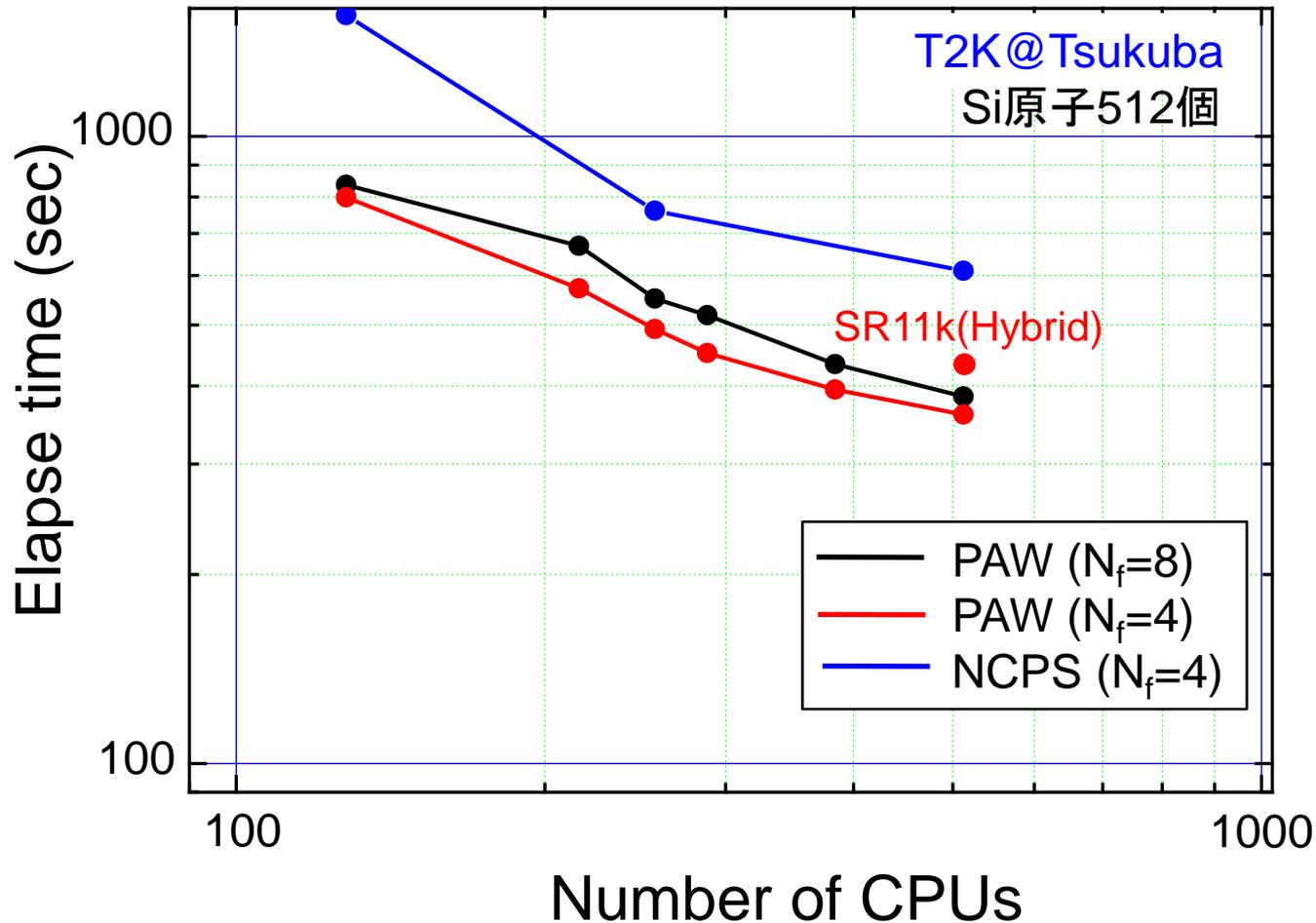
$\phi_{\text{CNT}}$ : +4%     $\phi_{\text{C}_{180}}$ : -6%(lateral), +1%(longitudinal)  
by encapsulating fullerene.

# 今年度の研究経過

---

1. PACS-CSおよびT2Kでのチューニング
2. Ge/GeO<sub>2</sub>の酸化過程の解析

# T2Kにおける並列化チューニング



並列処理により高速化されているものの、Bluegeneでのパフォーマンスと比較すると改良の余地がある。

Bluegeneでは2core/nodeに対し1process/node、  
T2Kでは16core/nodeに対し16process/nodeが原因か？

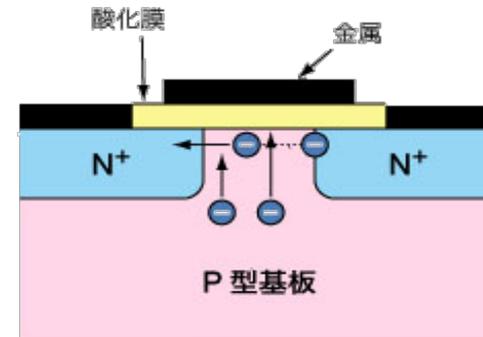
# 背景

## シリコン系デバイス

- 現在幅広く用いられている
- 微細化の限界

## ゲルマニウム系デバイス

- シリコンと比べて移動度が2~3倍大きい
- Beyond scaling deviceとして注目されている



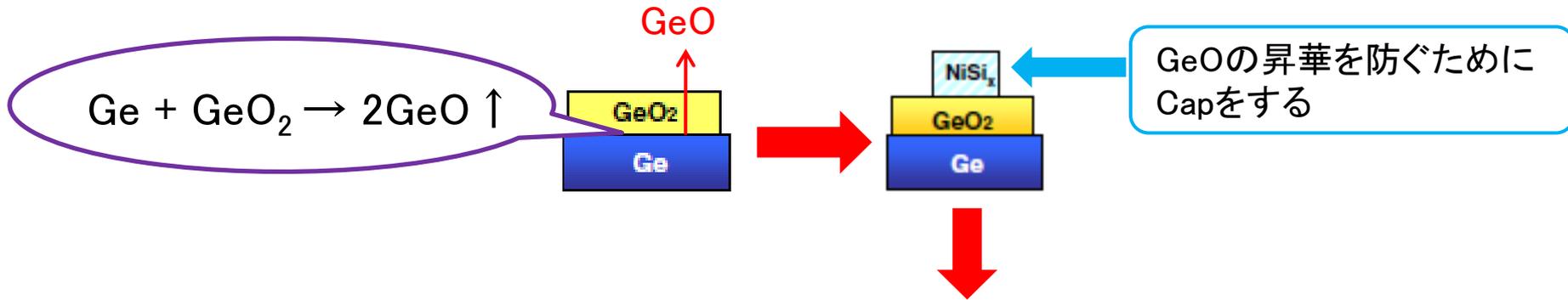
	Ge	Si
電子移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]	3900	1450
正孔移動度[cm <sup>2</sup> /Vs]	1800	505

## ゲルマニウム系デバイスの問題点

- GeO<sub>2</sub>が熱的に不安定
- 界面欠陥がシリコン系デバイスよりも多いと考えられている

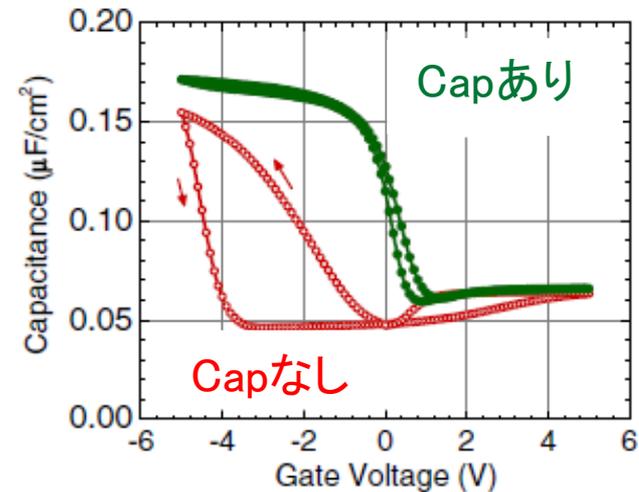
# Ge/GeO<sub>2</sub>界面作成の問題点

界面で発生したGe原子がGeOとして昇華し、界面特性を悪化させる。



CapをすることによりGeOの昇華が抑えられ、  
Ge/GeO<sub>2</sub>デバイスの電気特性が改善

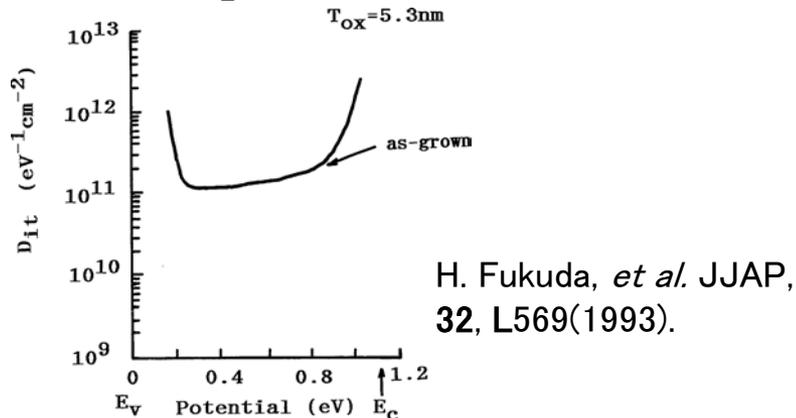
Kita *et al.* JJAP, 47, 2349 (2008)



Ge/GeO<sub>2</sub>界面でのGe原子の放出がデバイスの  
電気特性に大きく影響していると考えられる。

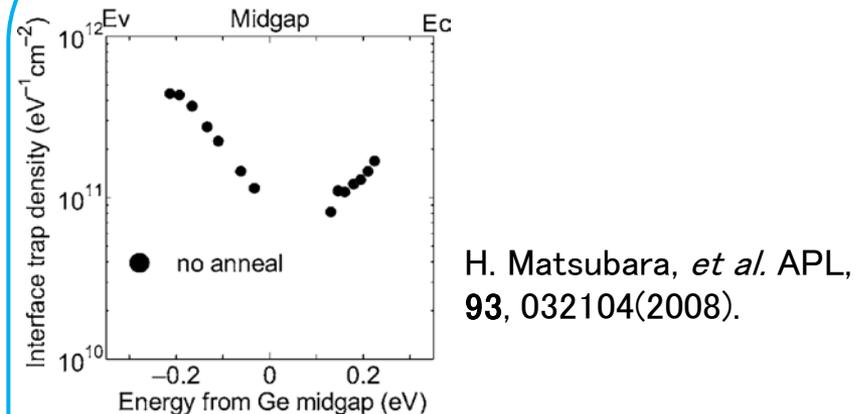
# 本研究の目的

## Si/SiO<sub>2</sub>界面の界面欠陥密度



アニールなし：約 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$   
水素アニール：約 $10^9 \text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$

## Ge/GeO<sub>2</sub>界面の界面欠陥密度



昨年7月、アニールなしで  
約 $8.0 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ 程度のデータが  
報告された。

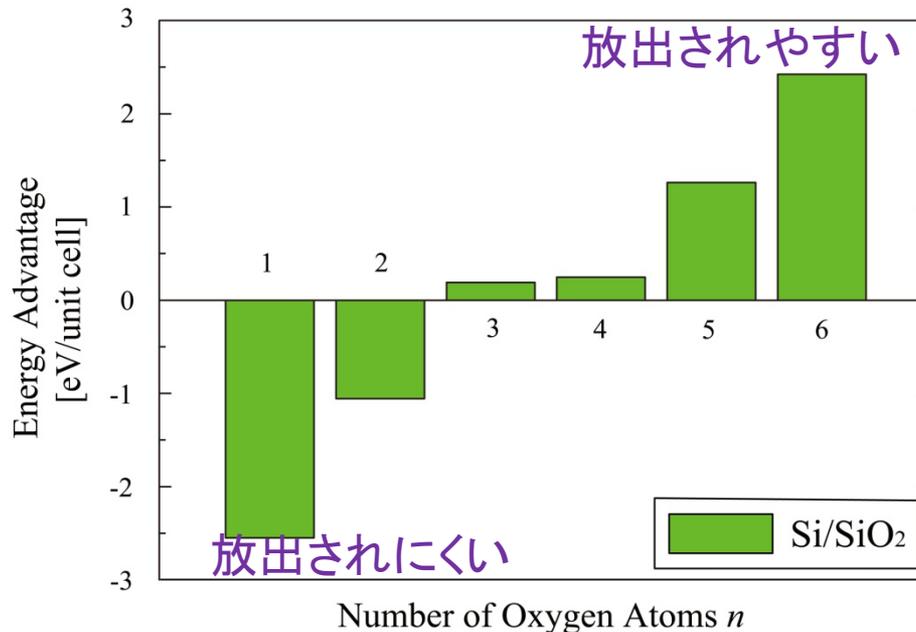
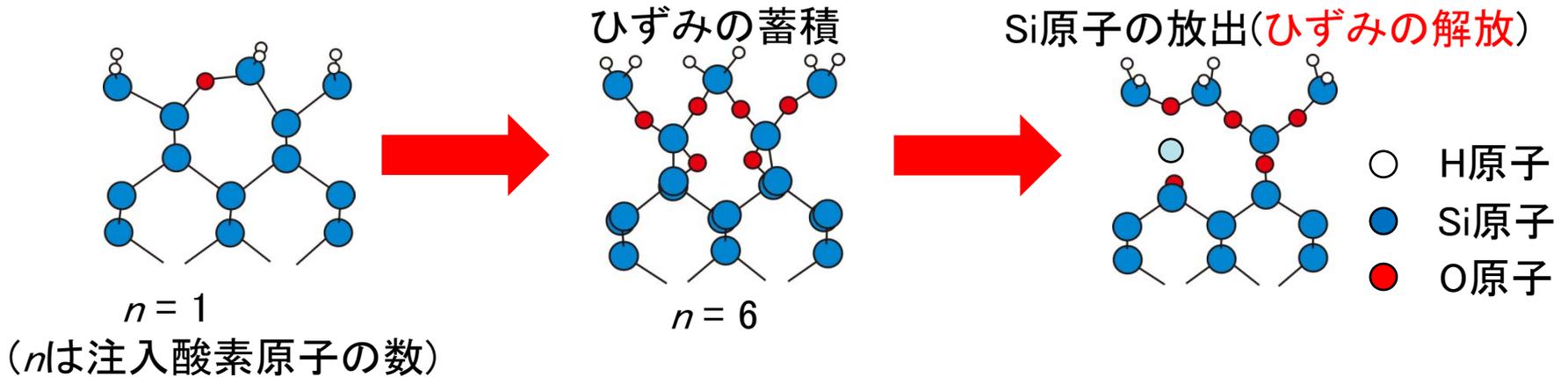
水素アニールなど界面処理技術の向上により、  
Siよりも高品質な界面が作れる可能性がある。

本研究の目的

Ge/GeO<sub>2</sub>界面における原子レベルでの酸化機構の解明

# Si/SiO<sub>2</sub>界面の酸化機構

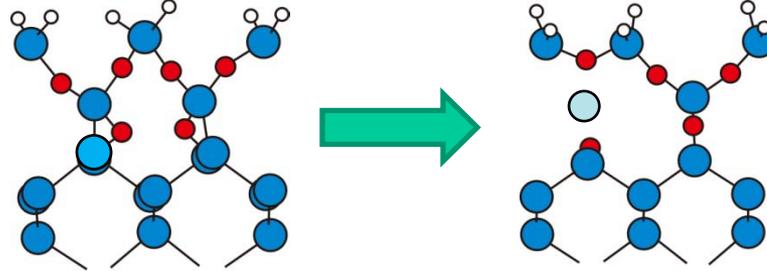
H. Kageshima & K. Shiraishi, PRL **81**, 5936(1998)



# 計算モデル

- 初期酸化モデル[Ge(100) 表面モデル]

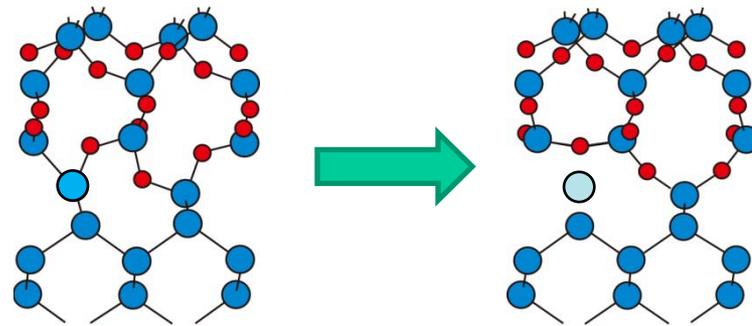
表面モデル中に注入されたO原子が1つ~6つの場合を計算



$n = 6$ の例

- 酸化が進行したモデル[GeO<sub>2</sub>/Ge(100) 界面モデル]

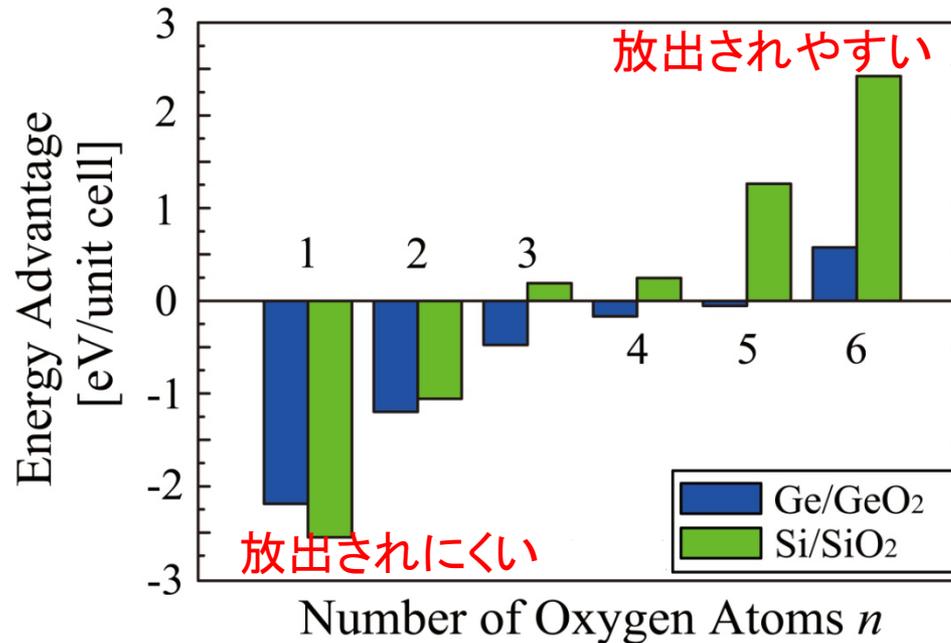
界面モデル中に注入されたO原子が3つと6つの場合を計算



- H原子
- Ge(Si)原子
- O原子
- 放出されるGe(Si)原子

$n = 3$ の例

# 初期酸化の場合(表面モデル)



$$\text{Energy Advantage} = E_{non}(n) - (E_{emi}(n) + \mu)$$

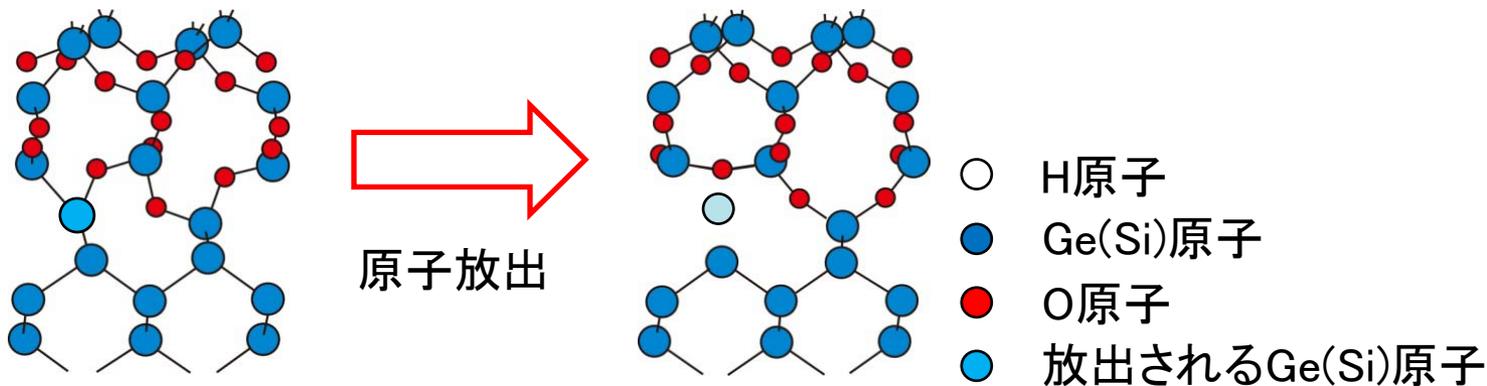
$E_{non}(n)$  : 原子放出前の全エネルギー

$E_{emi}(n)$  : 原子放出後の全エネルギー

$\mu$  : バルクGe(Si)原子一つのエネルギー

Geの場合は、Siの場合と比べて  
初期酸化過程での原子放出が起こりにくい。

# 酸化が進行した場合(界面モデル)



n	3	6
Ge/GeO <sub>2</sub> 界面	-1.01	-0.31
Si/SiO <sub>2</sub> 界面	-0.13	3.94

※単位は、[eV/unit cell]

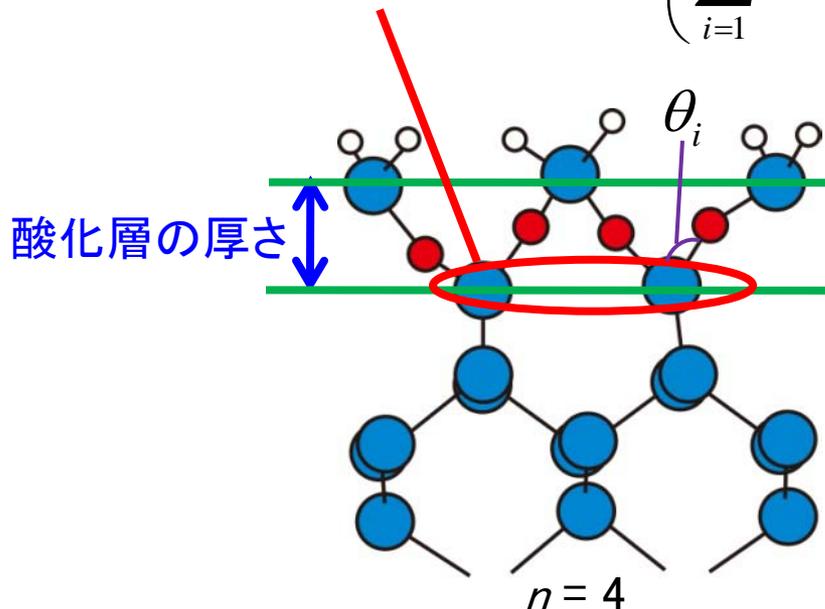
酸化が進んだ界面モデルにおいても、  
Siの場合に比べて原子放出は起こりにくい。



欠陥密度の低いGe/GeO<sub>2</sub>界面が作れる可能性

# Geの特性と計算モデルの解析

酸化層の結合角の分散:  $\left( \sum_{i=1}^n (109.5 - \theta_i)^2 / n \right)$



	結合角の分散[degree <sup>2</sup> ]	酸化層の厚さ
Ge	283.4	0.43a <sub>0</sub>
Si	246.1	0.40a <sub>0</sub>

※ a<sub>0</sub>はGe(Si)の格子定数の実験値

Siに比べてGeの方が酸化層の結合角の分散が大きく(109.5度からの角度の変化量が大きく)、酸化層も真空領域へ伸びている → O-Ge-O結合の柔らかさ

# 他のIV族元素との比較

IV族元素	酸化物	最安定な相
Si(半導体)	SiO <sub>2</sub>	Quartz(4配位)
Ge(半導体)	GeO <sub>2</sub>	Rutile(6配位)
Sn(金属)	SnO <sub>2</sub>	--



半導体シリコンと金属スズの間のゲルマニウムは、酸化物の配位数もシリコンと大きく違うことから、金属的側面が大きいと考えられる。



O-Ge-O結合はO-Si-O結合よりも**金属的性質**を示す  
→ **O-Ge-O結合の柔らかさ**

# まとめ

## 1. PACS-CSおよびT2Kへの移植を行った。

T2Kでは、並列処理により高速化されているものの、他の計算機でのパフォーマンスと比較すると改良の余地がある。

## 2. Ge/GeO<sub>2</sub>界面における原子レベルでの酸化過程を研究した。

表面モデル、界面モデルの両方において原子放出はSiの場合に比べて起こりにくいことがわかった。

この現象は、O-Ge-O角がO-Si-O角に比べてやわらかいことで説明でき、GeO<sub>2</sub>はSiO<sub>2</sub>に比べて柔らかい物質であるという実験事実と符合する。

以上の結果は、界面欠陥の少ない高品質なGe/GeO<sub>2</sub>デバイスが作成できることを予言している。