

# ナノ炭素類に対する電子伝導の研究

(財)高度情報科学技術研究機構  
手島 正吾、中村 賢、中村 壽

## 要旨

我々を取り巻く電子製品にはコンピュータプロセッサ（CPU）が使われ、その機能は、高機能化、省エネ化など重要な役割を担っている。その発展は、CPUを構成するトランジスタの益々の微細化と共に進んだ。近年シリコンを用いたトランジスタの微細化は数十ナノにまで至り、更なる微細化は限界に近づいている。その限界を打ち破る候補の一つがカーボンナノチューブ（CNT）である。純度の高いCNTの様な1次元系を流れる電子は、電気抵抗によるロスがなく、発熱もない。しかし、高い精度でナノスケールのCNTの電気抵抗を特性評価する実験は困難である。そこで、我々はシミュレーションにより、ナノ炭素類のカーボンナノチューブ、グラフェンの電子伝導率、電子電流密度の性質の解明に取り組んだ。非平衡有限温度グリーン関数法を基礎に、大規模計算が可能なオーダーNの計算手法を取り入れたコードを開発し、地球シミュレータで数万原子の計算を行なった。物理的観点と計算科学の観点からそれらの結果の一部を紹介する。

## 1. まえがき

我々を取り巻く殆ど全ての電気機器にはCPUが使われており、近年、CPUを構成するトランジスタのゲート長はより短く、スイッチングはより高速に、発熱はより低く抑えられ、その技術は革新的に進歩し、高速化、省エネ化、低コスト化など多くの分野で実現するに至った。

こうした進歩した背景には、CPUの基盤材料のシリコン物性を把握し、シリコントランジスタをより微細に加工でき、高速技術が確立されたことによる。しかし、現在、その微細加工は1個の原子、分子を扱うこのスケールすなわちナノ領域までに到達したため、逆に漏洩電流の増加などを招き、従来技術の延長では更なる微細化は難しくなっている。

そこで、シリコンに代わる新しい機能材料としてカーボンナノチューブ（CNT）が着目されている。CNTは炭素原子からなり、ナノスケールのチューブ（筒状）構造の一次元構造を成す。このため、純度の高いカーボンナノチューブを流れる電子は、電気抵抗によるロスがなく、発熱もない。すなわち、電子の平均自由行程がCNTより長ければ、電子同士が散乱しないため抵抗によるロスが生じないという特異な性質を持つ。しかし、高純度の数 $\mu$ mの長さのCNTを合成する方法、またナノスケールのCNTの電気抵抗を高い精度で測定する難しさなどから、実験からその詳細を知ることは困難である。

そこで、我々はこれまで、地球シミュレータを活用した大規模シミュレーションを通し

てナノ炭素類の有限温度の電子輸送を把握するべく取り組んできた。この方法の一つとして、非平衡有限温度グリーン関数法を基礎に電子輸送コードを開発し、オーダー N 手法により、1 万原子からなる多粒子系メソスケールの現象を取り扱う方法を開発した。シミュレーションの結果、ナノ炭素材料の電子伝導の性質は、電極の接続の仕方などに強く依存することが明らかになってきた。本稿では、ナノチューブ、グラフェンのようなナノ炭素類の特性の、電気伝導状態のシミュレーション結果を概率的に紹介する。

## 2. 電子伝導計算手法について

これまで我々は、カーボンナノチューブなどの熱伝導、圧縮・引っ張り・座屈等の機械特性を調べる為に、主にTight-Binding (TB) 法に基づいた分子動力学シミュレーションを実施してきた。この手法は、電子系にエネルギーが流れ込まない平衡状態を扱っている。一方、ここで取り扱う電子移動に関わる電子伝導計算法は、図 1 の様にエネルギー状態の異なる電極が取り付けられ電流の移動が発生する為に、非平衡状態を扱う必要がある。そこで、我々はこの研究目的の為に、非平衡有限温度グリーン関数法 [1] を基礎に電子輸送コードを開発した。

平衡状態におけるTB法との特徴的な違いは (C) のカーボンナノチューブの両端が電極 (L) (R) と接続してあり、ホッピング積分 ( $V_{LC}$ ) ( $V_{CR}$ ) で表される電子の飛び移りによりカーボンナノチューブに常に電子が供給できるようになっていることである。

またさらに精度を高める為に各原子の電荷の偏りを取り入れた(従来のTB手法では各原子の電荷は固定されている)。電極が接合されたことによりカーボンナノチューブの電子構造が電流を妨げるように変化するため、電荷の偏りは重要な量と考えられる。中性原子からの電荷の偏りは平均場近似により取り入れた。実際のシミュレーションにおいては、電荷分布を仮定したハミルトニアンから電荷分布を計算し、両者の電荷分布が求める精度で一致するまで自己無撞着 (scf) 計算を行った。

ほとんどの電子伝導計算では電極の間を流れる全電流のみしか扱えないのに対し、ここでの計算法では原子の間を流れる微視的な電流を計算で求めることができる。その為に、資料内の微視的な電流を描くことができるのが特徴である。

さらに、有限温度グリーン関数を用いているので、有限温度での電子系の効果を考慮している。原子を分子動力学法により運動させるとフォノンモードの伝導への影響を考慮す

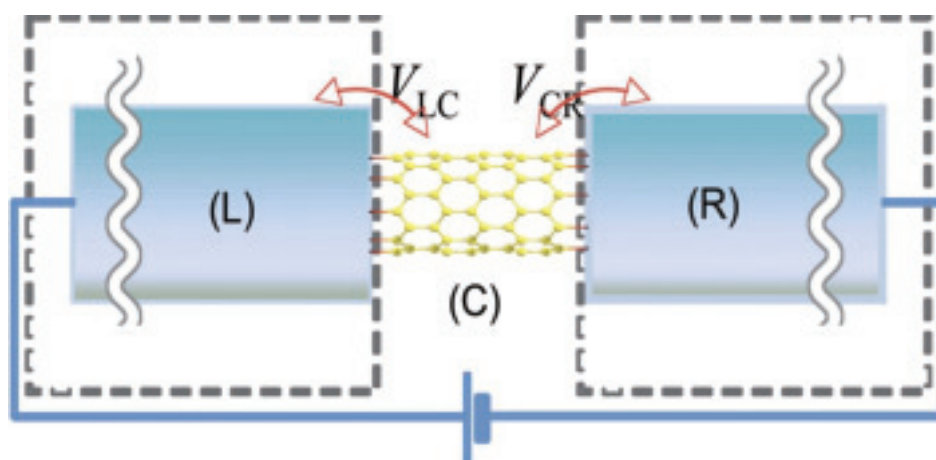


図1 電子伝導計算のシステム図 中央 (C) は試料となるカーボンナノチューブ、左 (L)、右 (R) にそれぞれプラス、マイナス電極

ることができる。このように実際のナノ構造体の電子伝導問題に広く対応できるように計算手法を構築した。

### 3. 計算の工夫

原子の電子状態密度(単位エネルギーあたりの電子状態の数)を把握する為には、特定の電子軌道に対するグリーン関数の振動数積分またはエネルギー積分が必要となる。また、電子伝導率の計算に完全なグリーン関数の同様な積分が必要である。グリーン関数はハミルトニアン行列の逆数からなるため、シミュレーションには逆行列計算が分割点の数(1千~10万)だけ必要である。まともなこれらの計算をすると計算量は原子数を $N$ とするとオーダー $N^2$ 以上になり、多粒子系になるととたんに計算量が増大し、計算が困難になる。そのため、本研究ではそれぞれ計算量がオーダー $N$ になるような、状態密度の計算にはランチョスリカーシブ法 [2]、電子伝導率の計算には埋め込みポテンシャル法 [3]、を取り入れた。

ランチョスリカーシブ法を用いない通常電子状態密度は、系のハミルトニアン $H$ を対角化し固有値、固有関数を用いて求める。すなわち、行列の一般固有値問題を解いて、エネルギー準位に相当する固有値と、量子状態に相当する固有値ベクトルを求めることができれば、フェルミ準位までの各エネルギー準位に

対応する固有ベクトル(波動関数)がわかるので、その波動関数からある原子の価電子軌道の電子状態密度を求める事ができる。しかし、通常の固有値問題の計算量はサイズの3乗に比例することから、多数粒子の計算では計算コストが膨大である。

そこで、ここでは計算量のコストが小さいランチョスリカーシブ法が有力な手段として使われる。この方法は、各エネルギー準位に対応した量子状態は分からないが、その積分の状態密度はオーダー $N$ の計算量で求める事ができる。

この方法では、着目する軌道から出発して、繰り返し計算の回数に応じて逐次的にハミルトニアン行列の左上要素から計算される。繰り返し回数により精度が決まるが、20回ほどで十分である。この計算により3重対角行列化されたハミルトニアン行列ができる。ハミルトニアンの逆数は自動的に連分数展開されるので簡単にグリーン関数が得ることができる。グリーン関数の虚数成分から系の状態密度が得られる。

電子伝導率の計算に必要な完全なグリーン関数は組み込みポテンシャル法により求める。着目している試料がカーボンナノチューブの様な強い1次元系の構造にこの方法は有効である。

図2の中央の領域内の原子間のホッピング

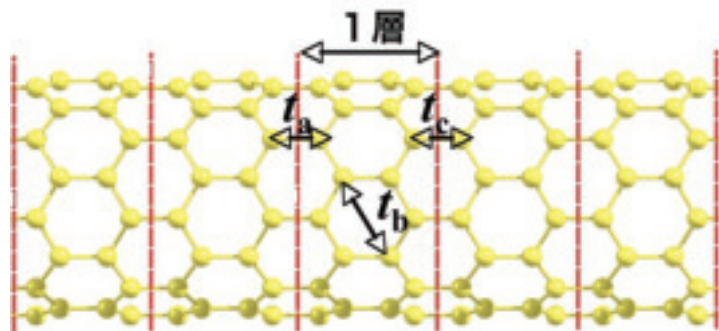


図2 カーボンナノチューブを領域に分割して、原子間の相互作用領域を両隣の層に限定した図

積分は $t_b$ で表される。この領域の左側に位置する原子からの寄与 $t_a$ は図のような左隣の層の中にある原子群に限定する。同様に、この領域の右側に位置する原子からの寄与 $t_c$ は図のような右隣の層の中にある原子に限定する。このように原子間のホッピング積分を限定すると、これにより計算した完全なハミルトニアンはサイズが $N$ であり、図3の様にブロック上に要素がゼロで閉められた行列領域が多く現れる。

この様な逆行列をゼロの存在を考慮せずに直接解くと非効率的である。この要素がゼロの部分省いて、要素がゼロでない小さなサイズの行列積計算と逆行列計算の問題に置き換えたのが埋め込みポテンシャル法である。実際に比較したところ逆行列のライブラリを利用した直接法に比べ埋め込みポテンシャル法は100倍程度高速で、非常に有効である。また、この方法ではマトリックスのサイズはシステムの原子数に無関係で「1層内原子数 $\times 4$  (炭素原子の場合)」と固定である。

層の数だけ同様な計算が行なわれるので計算量はオーダー  $N$ となる。

#### 4. 電子伝導シミュレーション

開発したコードを用いて、カーボンナノチューブとグラフェンでの両端に電極を接続し、いくつかの条件で電流の密度分布を計算した。その結果を以下に紹介する [4-6]。

##### 4.1 CNTの電子伝導

カーボンナノチューブはフェルミ準位近傍のバンドは2本で、このバンドが電子伝導に関わることになる。理想的な電子配線とすれば理論計算から電子伝導率 $\rho = 2G_0$ となる。ここで、 $G_0$ は量子コンダクタンスと呼ばれ $G_0 = 2e^2/h$  ( $h$ はプランク定数)である。図4はナノチューブの両端のすべての原子に1次元電極を取り付けた場合の電流密度分布である。

電流はナノチューブの軸方向に流れていることが分かる。このシミュレーションによる電気伝導率の値は $2G_0$ となり、理想的な電気伝導状態か確認できた。

次に、図5は、ナノチューブの両端の対称でない位置に互いに1原子だけ1次元電極を取り付けた場合の電流密度分布である。

図4と異なり、電流はナノチューブの径

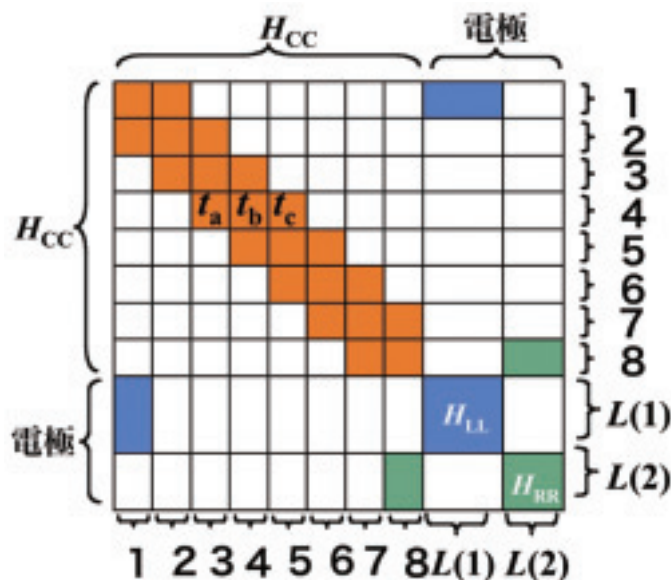


図3 原子相互作用領域を図2の様に分けた場合のハミルトニアン行列要素。色付きの部分だけゼロでない値をもつ

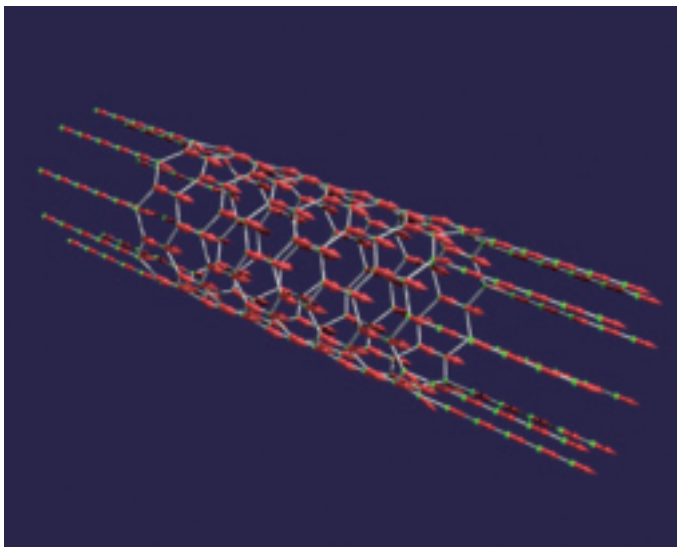


図4 NTの端に多数の電極を取り付けた場合

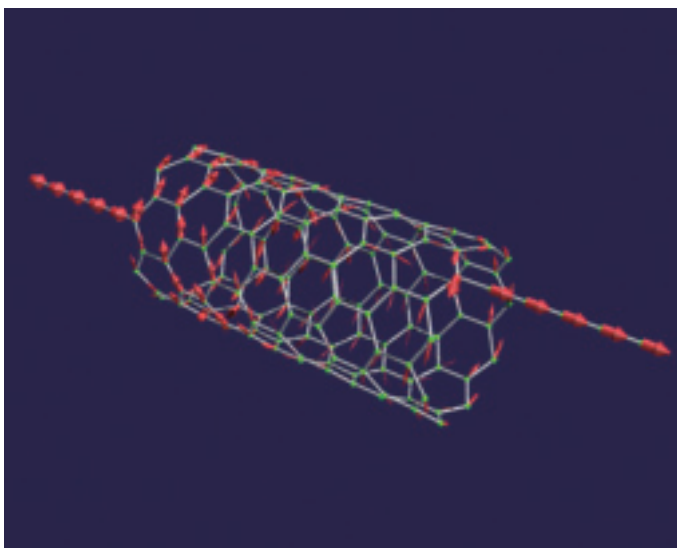


図5 電極の取り付け位置が真っ直ぐでない場合

方向に流れていることが分かる。ナノチューブのバンド構造においては、円周の時計回りと反時計回りの伝播に対応した2重縮退があるので、その縮退を解くように電極が取り付けられているため、ループ電流が発生する。伝導率は $2G_0$ より小さい値をとる。

最後に図6は、図5の電極の付け方に加えカーボンナノチューブに欠陥を作った場合の電流密度分布である。欠陥がある場所ではもちろん電流は流れない。欠陥の影響により、カーボンナノチューブのかなりの部分で図5

とは逆向きに電流が流れているのがわかる。伝導率は $2G_0$ より小さい値をとる。

このように、電極の付け方、試料の欠陥が各原子の電流へ及ぼす影響をシミュレーションを通して微視的に観測できることとは、その対処法、問題点の改善などに役立つと考えられる。

#### 4.2 グラフェンの電子伝導

2010年のノーベル物理学賞を、グラファイ

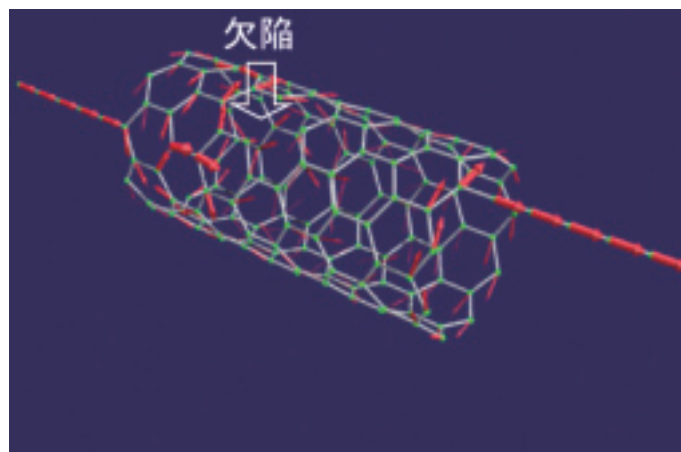


図6 CNTに欠陥がある場合

トから1枚のグラフェンを容易に剥離する技術を開発し性質の解明に貢献したガイム、ノボセロフが受賞したことは記憶に新しい。この功績が起爆剤となってグラフェンが再認識され、カーボンナノチューブと同じナノ材料として着目されるようになった。そのグラフェンを基盤とした場合の電流密度を予想するのは重要と思われる。

図7は、グラフェンの対極に小さな電極を

取り付けただけの場合の電流密度分布である。電流は電極を結ぶグラフェン上の最短距離を流れるのみならず、迂回して多くの電流が流れていることも分かった。

グラフェン上で電流密度を制御するには、電極の位置、大きさ、グラフェンの編み目構造等の条件をかえてシミュレーションを行ない、電流の流れる方向を検討することが重要である。

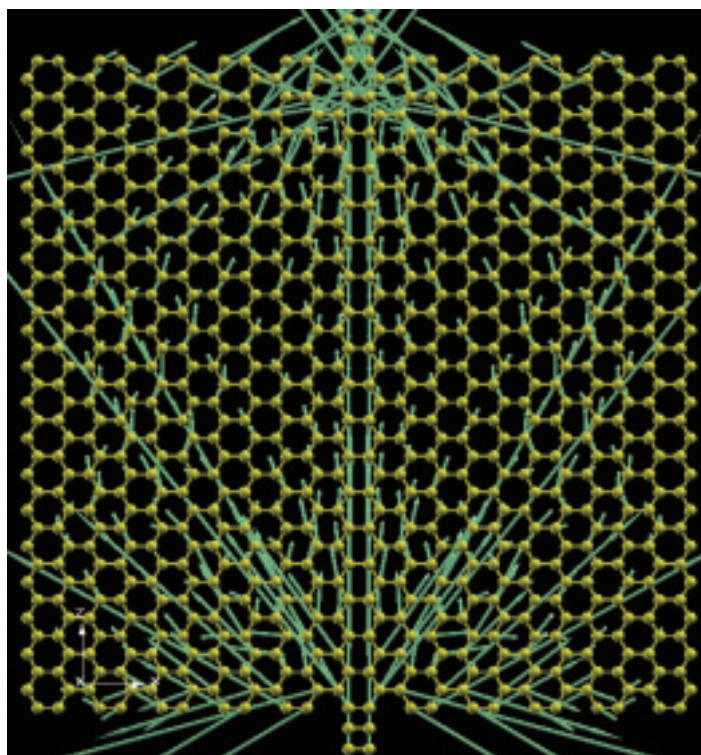


図7 小さな電極をつけた場合のグラフェン上の電流密度

## 5. ソフトウェアの性能

リカーシブランチョス法、繰り込みポテンシャル法ともに理論的にはオーダー N であることが示されている。大規模並列計算では、通信の回数、回数が並列効率へ大きな影響を与える。理論的にはオーダー N であっても、通信時間でその効果がえられないが生じることもある。

開発したコードでは、scf計算 1 反復当たり、 $(4 \times \text{原子数})^2$ の複素数のマトリックスをallreduce通信する必要がある。また、収束判断の為に整数値を 1 個通信する。この通信負荷は、電荷の 1 反復当たりの計算量が非常に多いため、性能にはほとんど影響しない。例えば、512プロセッサで0.1%程度の処理時間となっている。この通信負荷は原子数やプロセッサ数を変えてもあまり変わらない。

伝導計算では、最後に 1 回だけ、「 $4 \times \text{原子数} + 5 \times \text{エネルギー振動数の数}$ 」の実数をallreduce通信している。1 回だけ送るため、性能測定の結果のように、通信は (512並列までなら) 性能に殆ど影響しないことを確認した。

原子数を倍にしたとき、単体性能が同じで呼び出し回数だけ倍に成るので、演算量が倍、計算時間が倍、よってオーダー N の計算

手法と成っている事が分かる。

最後に、オーダー N を示す原子数と計算時間の関係を図 8 に、地球シミュレータで計測したトータル性能を図 9 に示す [4-6]。

以上に示したように、本研究で開発した電子伝導プログラムは、計算量がオーダー N で計算負荷も低く、大規模並列計算が可能である。今後、多粒子系からなるメスケールの現象の解明に取り組んでいきたい。

## 6. まとめ

新奇ナノ構造体であるCNT、グラフェンの電子伝導特性について、地球シミュレータを利用した大規模シミュレーション結果より一部紹介した。これらから、電子伝導の立場からナノ炭素がCPUの新たな機能材料となりうることを示していることが分かる。ナノ炭素類の研究分野において日本は世界を先導しており、新エネルギー開発、地球環境技術など、また資源小国のわが国の元素戦略において、ナノ炭素を利用した新機能応用はますます重要性を帯びている。そのため、大規模シミュレーションを活用することにより、これらの材料開発と加工技術の基盤技術が世界に先駆けて確立されることを期待したい。

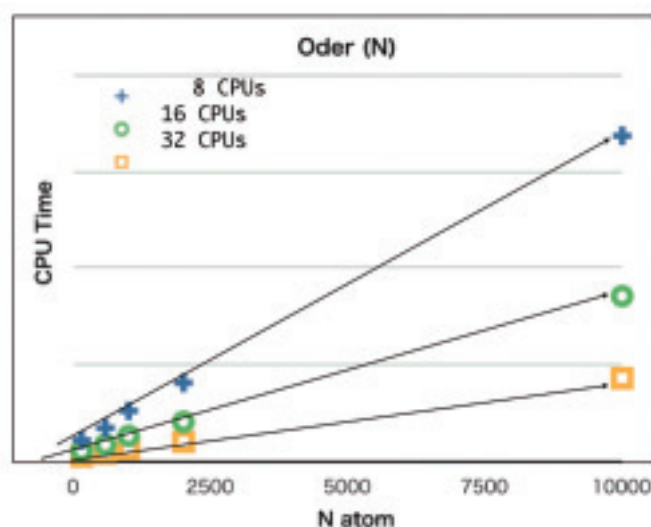


図 8 原子数&計算時間の依存関係 (オーダー N 計算)

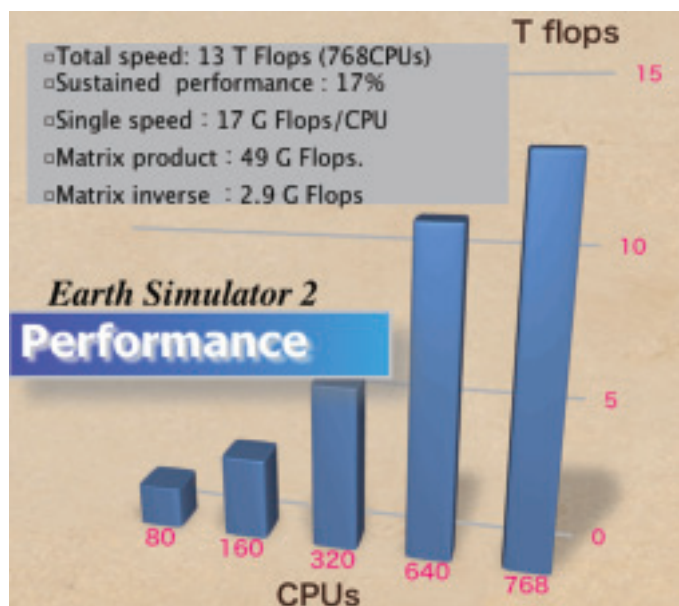


図9 地球シミュレータによる性能評価

## 参考文献

- [ 1 ] Norbert Nemeč “Quantum Transport in Carbon-based Nanostructures : Theory and Computational Methods” (VDM Verlag (May 19, 2008))
- [ 2 ] A Pecchia, G Penazzi, L Salvucci and A Di Carlo, New Journal of Physics 10 (2008) 065022
- [ 3 ] G.GROSSO and G.P.PARRAVICINI “Solid State Physics” (Academic Press; 1 edition (March 20, 2000))
- [ 4 ] 地球シミュレーター 年報 Earth Simulator Research Projects Large Scale Simulations for Carbon Nanotubes ([http://www.jamstec.go.jp/esc/publication/annual/annual2009/pdf/2project/chapter2/p119\\_Tejima.pdf](http://www.jamstec.go.jp/esc/publication/annual/annual2009/pdf/2project/chapter2/p119_Tejima.pdf))
- [ 5 ] S.Tejima, CCTN, June 27 (2010) Montreal Canada
- [ 6 ] S.Tejima, IMAGINENANO, April 14 (2011) Spain Bilbao

## 謝辞

本研究にあたり、共同研究等により多大なご助言およびご指導をいただきました、地球シミュレータセンター、信州大学・遠藤守信教授、ナノ炭素研究所・大澤映二名誉教授、本田技術研究所基礎技術研究センター・藤澤義和上席研究員に深く深謝いたします。