

# DFTB法による硫化カドミウムのSTMシミュレーション

ICSPM24

12月14日 2016年

## イントロダクション

シミュレーション技術の重要性がますます高まっています。実験の手法が複雑になればなるほど、シミュレーション技術は重要になっていきます。第一原理計算による数値シミュレーションはとても強力ですが、非常に大きな計算コストを要します。故に、多くの原子を含んだ系を計算することは困難です。

密度汎関数に基づいた強束縛法(DFTB法)は量子力学的計算法であり、第一原理計算と比較して大きく計算コストを減少させます。しかし、第一原理計算と違い、DFTB法は予めそれぞれの元素のペアに対して二体パラメータを準備する必要があり、計算結果はこれらのパラメータに依存します。我々は既に69種類もの元素に対応するパラメータを準備しており、これらのパラメータが妥当であることを検証する必要があります。我々は既に他の学会でSi(001)-c(4x2)表面のSTM像が再現されていることを発表しました。我々は様々な元素に対してこの方法が妥当であることを検証したいと思っています。そして、今回我々は硫化カドミウム表面のSTM

シミュレーション、及び、硫化カドミウム結晶のバンド計算を発表します。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*1	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*2	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	113	Fl	115	Lv	117	118

*1	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
*2	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図1: 色がついた元素は我々が既にパラメータを作成したものです

## 方法

計算方法として、我々はDFTB法を使って電子状態を計算しました。そして、バーデーンの公式を使って探針から試料表面へのトンネル電流を計算しました。

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \frac{1}{\text{vol}(B)} \int_{\mathbf{k} \in B} d\mathbf{k} \int_{E \in \mathbf{R}} dE (f_{E_F}(E) - f_{E_F}(E + eV))$$

$$\times \delta(E_\nu^T - eV - E) \delta(E_\mu^S(\mathbf{k}) - E) \left| \langle \Psi_\nu^T | H - H^S | \Psi_\mu^S(\mathbf{k}) \rangle \right|^2$$

(トンネル電流の公式)

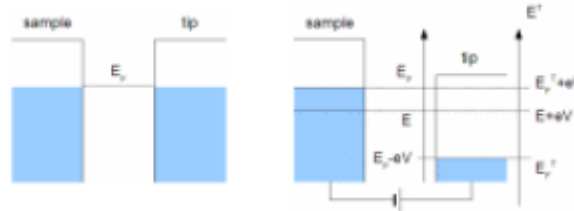


図2: トンネル電流計算のモデル。探針試料間に印加されたバイアス電圧は探針、試料の間の電子の遷移を引き起こす。遷移の総和がトンネル電流となる。

DFTB法は電子状態を擬原子軌道によって展開し、擬原子軌道とは原子軌道の様なものであり人工的に作られるものです。我々は内殻の不活発な電子をポテンシャルと見做して、外殻の電子しか扱いません。我々はこれらの外殻の電子を価電子と呼びます。

バンド計算に於いて、我々は3次元の周期境界条件を使い、価電子帯の上端をゼロに調節しました。STMシミュレーションに於いて、我々は試料表面に対して2次元(x-y平面)の周期境界条件を使い、バンドギャップの中心にフェルミレベルを調節しました。STMシミュレーションに対して、タングステンの探針を用いました。タングステン探針の電子状態は周期境界条件なしで計算しました。以下のように価電子を用いました。

- Cd: 4d, 5s, 5p
- S: 3s, 3p, 3d
- W: 5d, 6s, 6p

## 計算

まず、我々はウルツ構造の硫化カドミウムのバンド構造を計算しました。そして、計算結果は先行研究の結果を再現しました。

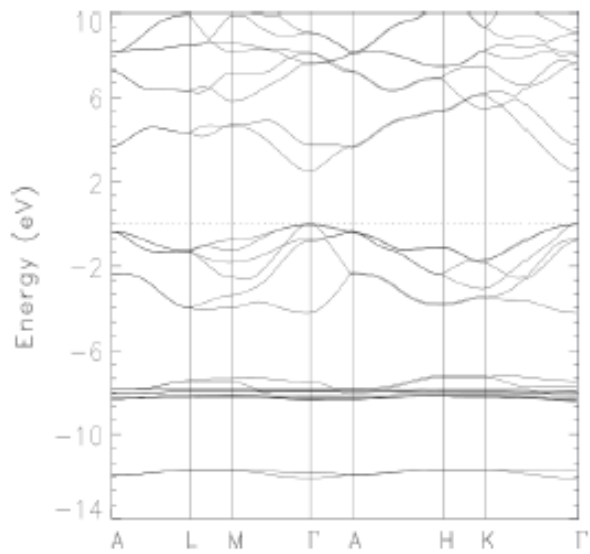


図3: 参照バンド構造"Local Density Approximation Description of Electronic Properties of Wurtzite Cadmium Sulfide (w-CdS)"

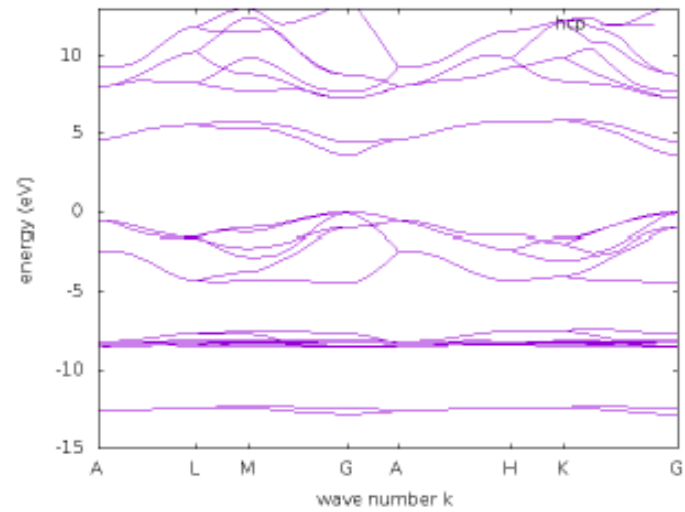


図4: バンド構造の計算結果

そして、それから我々はCdS(100)-(1x1)表面のSTM像とDoS(状態密度)を計算しました。

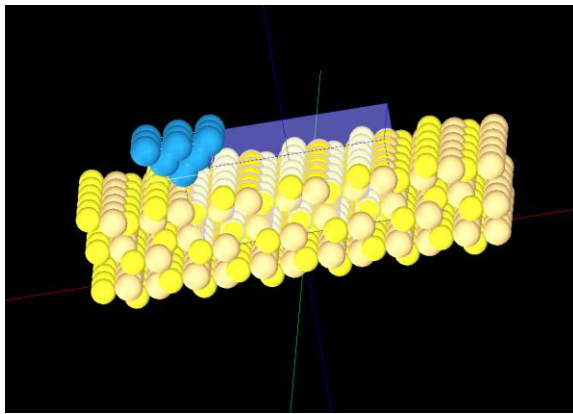


図5: STMシミュレーションのモデル。硫化カドミウムモデルは48原子からなっている。深い黄色の原子は硫黄であり、淡い黄色はカドミウムである。

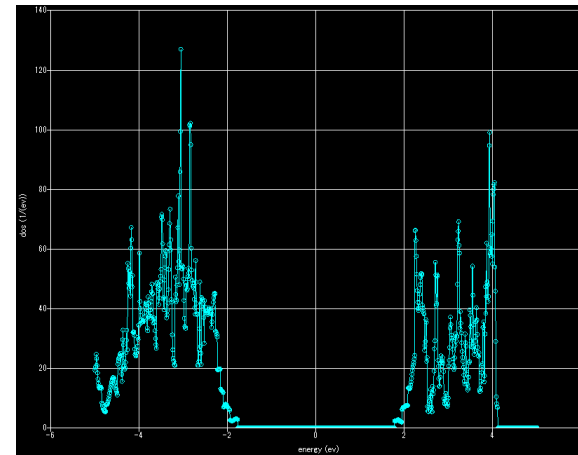


図6: 表面のDoSにギャップが存在する

DoSの計算結果はこの表面にバンドギャップが存在することを示しています。そして、探針試料間のバイアス電圧をこのギャップ中の値に設定するとトンネル電流は生じませんでした。STMシミュレーションを6コア(Intel(R) Xeon(R) CPU E5520 @ 2.27GHz)を使い、

ワークステーション上で行うとおよそ1時間かかりました。STM像のシミュレーション結果は実験結果をうまく再現しました。

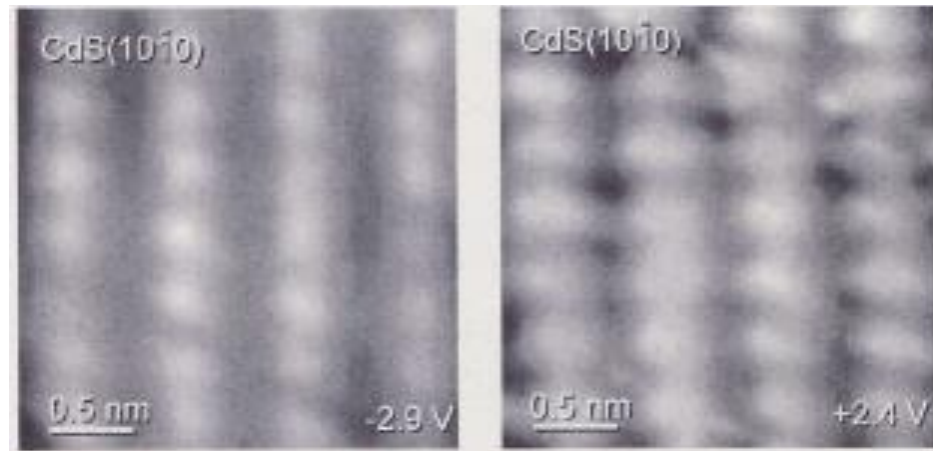


図7: 論文 Phys. Rev. B 56, 12321 の実験結果。(左)占有状態 (右)非占有状態。電流 0.3nA。



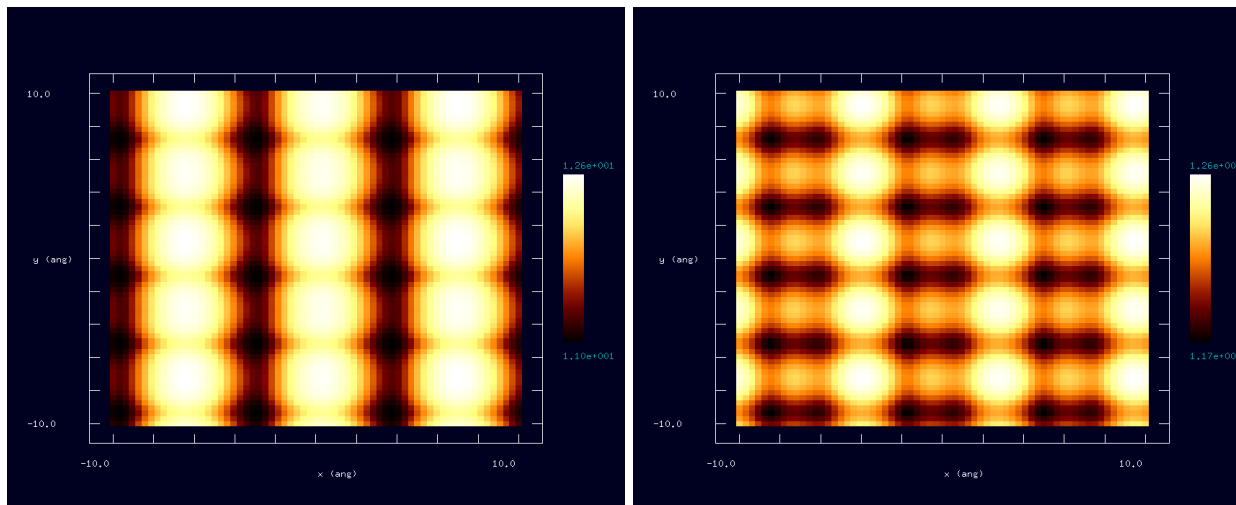


図8: シミュレーション結果。(左)占有状態 (右)非占有状態。バイアス電圧は2.0V。電流は10.0nA。占有状態の輝点は硫黄原子の上であり、非占有状態の輝点はカドミウム原子の上である。

さらにその上、占有状態と非占有状態は輝点の位置が違うということにより互いに違うということがシミュレーション結果によって示されています。占有状態は硫黄原子の上の位置に存在し、また、非占有状態は主にカドミウム原子の上の位置に存在します。

## 結論

我々はウルツ構造硫化カドミウム結晶のバンド構造とCdS(100)-(1x1)表面のSTM像をシミュレートしました。計算結果は先行研究によるバンド構造及びSTM実験をうまく再現しました。更にその上、STM像の計算結果は占有状態と非占有状態との違いを示しています。故に、DFTB法が硫化カドミウムの系に対して有用であることが結論付けられます。我々は今後、他の元素を含んだ他の系に対してDFTB法を適用したいと思います。