

jh210045-NAH

## TOMBO によるネットワーク型エネルギー絶対値算定 マテリアルズ・インフォマティクス

川添 良幸 (東北大学)

### 概要

大阪大学、鳥取大学、及び東北大学の実験研究者との共同研究により、第一原理シミュレーション計算を適用して、窒化物半導体  $(\text{B}, \text{Al}, \text{In})_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 、及び酸化ガリウム  $\alpha$ -及び  $\beta$ - $(\text{B}, \text{Al}, \text{In})_n\text{Ga}_{1-n}_2\text{O}_3$  の気相 (エピタキシャル) 成長過程で起こるドーピング原子同士が引き合う「プリング現象」の解明に成功した。TOMBO の高効率とそれを用いた多数の GW 計算により、工業的に重要な材料系に対して予測可能で定量的な検討を実施し、成果を公表している。

### 1. 共同研究に関する情報

#### (1) 共同研究を実施した拠点名

九州大学

#### (2) 共同研究分野

超大規模数値計算系応用分野

#### (3) 参加研究者の役割分担

川添良幸 研究統括

水関博志 MI に依る新規材料探索

大野かおる TOMBO プログラム開発

佐原亮二 TOMBO プログラム実行

南里豪志 システム高度化チューニング

本郷研太 MI プログラム作成・実行

な現象の根源を解明する研究も実施する。また、副代表者所属の韓国科学技術研究院計算科学研究センターで開発中の材料シミュレーション・プラットフォームを活用し、本研究による成果を世界的に公開することも目的とする。

令和3年度は、国内外数校の実験家との共同研究成果が出始めており、国内外会議で発表し、国際学術雑誌に 1 編を公表した。この成果により、実験家が現象論的に理解していた「プリング効果」を理論的に説明することができた。発光ダイオード研究に大きな寄与をなすとともに、低濃度においてもドーピング原子同士の相互作用が無視できず、通常の単位胞では説明し切れない現象であることを理論的に明らかに出来た。

### 2. 研究の目的と意義

全電子法で実験結果に合わせるためのパラメータを全く用いない TOMBO の GW 計算を MI (Materials Informatics) 技法と結合することにより、実験結果に依らない信頼性ある MI 技法の確立を目的とする。本技法により、通常の MI でなされている密度汎関数理論(Density Functional Theory, DFT)を用い電子交換相関相互作用をパラメータ化して実験と合わせるという現象論的方策を本格的に解決する。これと平行して、第一原理シミュレーション計算を適用して実験のみでは理解が困難

### 3. 当拠点公募型研究として実施した意義

本研究グループは、物性物理及び計算材料学の研究者の共同研究体制であり、独自の第一原理計算法の定式化と TOMBO へのプログラム化、大規模シミュレーション計算や MI 技法の材料探索への適用を行ってはいるが、計算科学の専門家を必要としている。特に、TOMBO は平面波と原子軌道関数を含むオーバーコンプリートな基底系を採用しているため、スーパーコンピュータでの高効率稼働のためのチューニングには専門家の支援が必要である。TOMBO は従来 IBM

の Power 系のシステム上でチューニングされており、それが現在は利用できなくなっており、さらに広範な研究者の利用を促進するためには Intel 系マシンでのチューニングが必須である。平成 30 年度の JHPCN-Q プログラムとして、九州大学南里准教授の努力で、TOMBO の九州大学情報基盤センターの IT0 スーパーコンピュータ・システムへの移植を完了し、36 並列および 144 並列での実行時間による実効並列化率を 99.8% (並列化効率 81.4%) まで向上させることが出来た。また、MI プログラムとの連携における高効率化技法や結果の可視化に関しても、ご支援をいただき、高度化・公開を試みることが出来た。令和 3 年度はノード内並列度のより高効率化を図るため、複数ジョブの同時実行方策をインプリメントした。令和 3 年度では、さらにネットワーク経由で、第一原理計算 (九大)、BMI (北陸先端大)、公開プラットフォーム (KIST) を統合利用する計画へのセンターのご支援もお願いした。

#### 4. 前年度までに得られた研究成果の概要

令和 2 年度の申請は不採択となったので継続課題ではないが、令和元年度の jh190019 での本研究課題実施後も研究を継続し、プログラムチューニング及び成果発表を行った。特に令和 2 年度には、ウルツァイト型窒化物半導体  $(B, Al, In)_xGa_{1-x}N$ ,  $x=0.125$  結晶に対して GaN 結晶中の B, Al, In の最適置換位置を定量的にシミュレーションし、令和 3 年 5 月のナノ学会で「ウルツァイト型  $(B, Al, In)_xGa_{1-x}N$  に於ける長周期原子構造変化の原因 ~第一原理計算による解明~」と題して口頭発表した (7. 研究業績一覧の国内会議 [1])。Python による MI プログラムを作成し、それを適用した最適条件探索を試みたが、数百件しか計算できず、MI 用途にはデータ数不足で期待した成果が得られなかった。

#### 5. 今年度の研究成果の詳細

ウルツァイト型窒化物半導体中のエピタキシ

ヤル結晶成長において、一般的にⅢ族添加物の不均一性が見られる。この現象は添加成分のプリング効果として知られており、より良い結晶成長制御のためには、そのナノスケールでの現象解明が望まれている。さらに、その結晶性は添加元素種によって全く異なる。我々は、DFT 計算を適用し、 $(B, Al, In)_xGa_{1-x}N$  結晶に対して GaN 結晶中の B, Al, In の最適置換位置を定量的に検討した。その結果、これらの置換原子は、エネルギー的に c 軸 [0001] 方向に線状に整列する傾向があることが判明した。この計算結果はウルツァイト型窒化物半導体中添加成分のプリング効果を良く説明でき、本研究により、ウルツァイト型窒化物半導体の結晶性変化の理由の解明に成功した。

実験的に知られていたプリング効果を図 1 に概念的に示す。エピタキシャル成長過程において、GaN にⅢ族原子をドーブした系では、B の場合に基板から成長方向に B 原子が繋がって (前のドーブ原子に引っ張られる = プリング効果) 成長していく。In では効果が少なく、Al はほぼ均一に分布する。この現象は基板温度や雰囲気依るので、実験条件で決まると思っていた。しかし、今回の我々の第一原理計算によって、離れて存在するドーピング原子同士の相互作用がその主たる原因であり、単なる単位胞内の原子置換ではなく、3 元系としてより大きな単位胞を想定する必要があることが判明した。

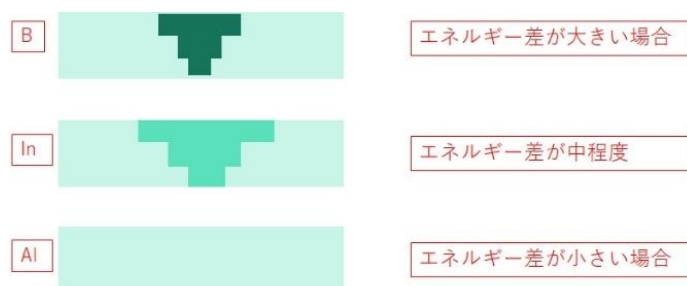


図 1. エピタキシャル成長過程におけるプリング効果の概念図 (GaN の Ga 位置置換。B の場合に一番プリング効果が大きい)

具体的な計算結果を図2によって説明する。図左上の構造が最安定構造であり、ドーピング原子 B が成長軸（c 軸）方向に整列していることが分かる。この計算では 2x2x2 スーパーセル（単位胞の 8 倍）を使っている。より大きなスーパーセル（4x4x4 等）を使って収束性を確認しているため、超大規模計算となる。

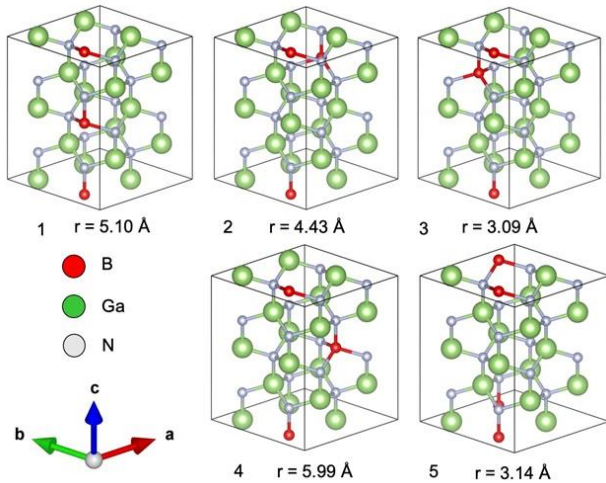


図 2.  $B_xGa_{1-x}N$  系におけるプリング効果

ドーピング位置によるエネルギーの違いを図3に示す。プリング効果を示す原子配置は他の配置に比べ明らかにエネルギー的に低い状態になっている。さらに、系の対称性から（この図を見た範囲では）6種類に分かれている。途中のばらつきは 2x2x2 では未だ計算精度が不足していることを示す結果である。

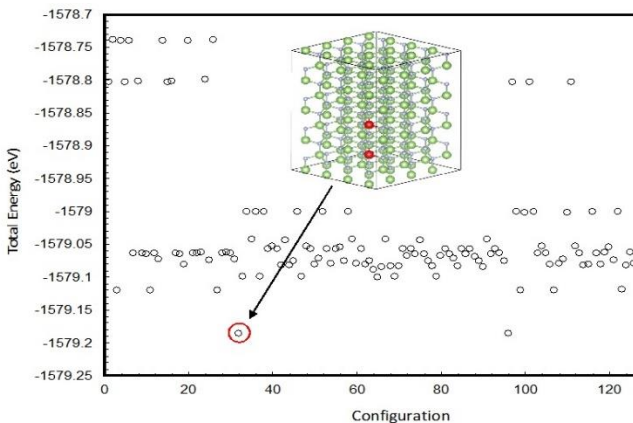


図 3. スーパーセル内での 2 原子置換によるエネルギー変化

ドーピング原子の種類に関する変化を図4に示す。イオン半径の違いが大きい順にエネルギー変化が大きい。これは当然の結果で、Ga に対してサイズが小さい B をドーピングした場合には、原子構造変化が大きい。In、Al とイオン半径が Ga に近くなるとドーピングによる原子構造変化は小さくなり、Al ではほぼ Ga の置換になることが分かる。

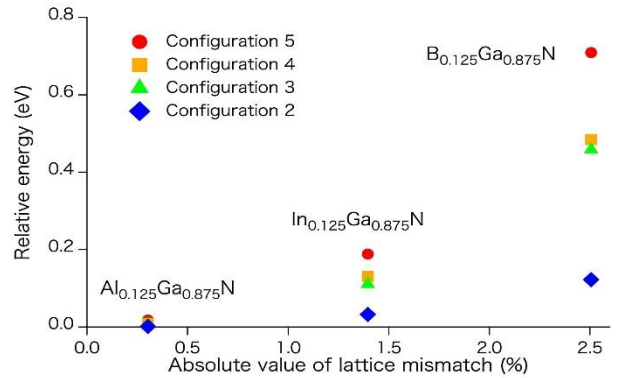


図 4. ドーピング原子種によるエネルギー変化の違い

次に問題となるのが、成長方向に垂直な面内では一様ではなく、図5に示す GaN の場合には成長面が 6 回対称性を有することが実験的に知られていることである (J. Cryst. Growth 221, 316 (2000))。

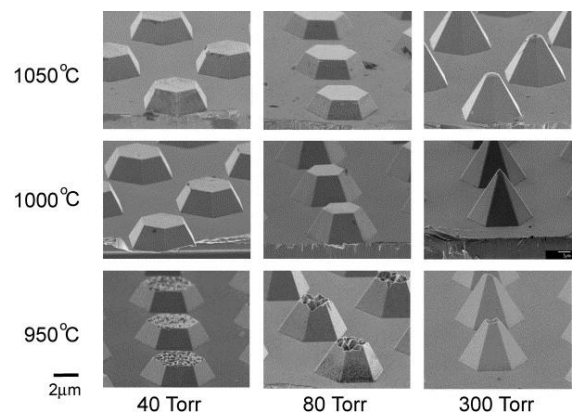


図 5. 実験で知られている面内 6 回対称性

先行研究として、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  系に対するポストン大学グループの Phys. Rev. B 99, 035201 (2019) があり、図 6 に示す様に、 $x=1/3$  や  $1/2$  が特異的に安定化することが知られている。

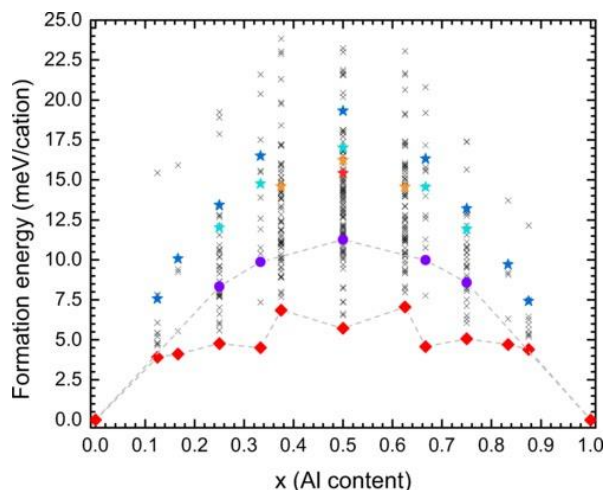


図 6.  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  系の特異な安定化比率

結晶成長方向とそれに垂直な面での対称性が違う、というこの現象を理論的に解明するため、実験家と共同で、これまでに知られている面内対称性を用いた DFT 計算を開始した。バルク結晶に対する計算により、 $\text{AlGaIn}$  系等の 3 元系でも確かに 6 回対称の場合に系のエネルギーが下がることが判明した。今後、種々の結晶系に対して同様の計算を行う予定である。

TOMBO の GW 計算によって理論的にはじめて明らかに出来たことは、実験的には B のドーピングが 1% 程度の場合に、バンドギャップが一旦小さくなる現象を再現したことであり (7. 研究業績一覧の学術論文 [4]、計算が完了し、発表論文の準備中)。DFT では、 $\text{GaN}$  から  $\text{BN}$  に向かってバンドギャップ値は大きくなり続け、実験との不整合が発生していた (実験に問題があるのではないかという意見もあった)。我々の TOMBO の GW 計算では実験のパラメータを一切使っておらず、この現象がドーピングによる系の原子構造変化と電子状態変化の総体として起こることを理論的に確実に説明できた。

高効率化のためのプログラムチューニングを継続的に実施しているが、令和 3 年度ではノー

ド内並列度を上げるため、複数ジョブの同時実行にインプリメントした multimpi を活用した。これは MI 用にデータベースを作るために必要な大量データ作成方策として極めて有効であり、今後、継続的に利用予定である。

令和 3 年度には、実験家からの要望で、 $\text{GaIn}$  に限らず見られるプリング効果を、まず、実験的に興味を持たれている対象物である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (ガリア) 系で確認した。この系は発光材料やセンサー材料等として工業的にも重要な材料系であり、その物性の詳細を明らかにする意義は大きい。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  系には 5 種類の原子構造が知られているが、この中で  $\alpha$  型及び  $\beta$  型と呼ばれる 2 種の原子構造が重要である。図 7 左が  $\alpha$  型、右が  $\beta$  型である (緑色の球がガリウム原子、赤色の小さい球が酸素原子を示す)。

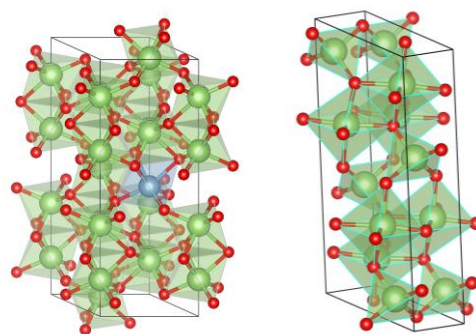


図 7.  $\alpha$  及び  $\beta$  ガリアの単位胞内原子構造

この 2 種の系への Al, In, B のドーピング効果を検討した。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  の最安定状態は  $\beta$  型であるが、それでも単位胞に 20 原子が含まれる大規模系である。 $\text{GaN}$  系と同様に Al, In, B をドーピングした場合のプリング効果を正確に見積もるにはこの数倍から数十倍の規模の系に対する第一原理計算が必要であり、まだ完全な結論を得るには至っていない。さらに、この単位胞内に Ga を中心とする八面体及び四面体構造があるため、そのどちらの置換かという自由度が増える。まず、単位胞内の 1 個の Ga 原子を置換 (12.5% ドーピング) した計算を実行した。図 8 は、各原子種によるドーピング効果の違いを示す。ドーピングは B が八面体サイトの Ga を

置換した場合に最も大きなエネルギー差が発生し、Al ではほぼ置換によるエネルギー変化は見られない。これは GaN 系と同じ結果で、イオン半径が Ga と異なる原子のドーピングによって元の  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  原子構造に大きな変化が生じるためと解釈される。

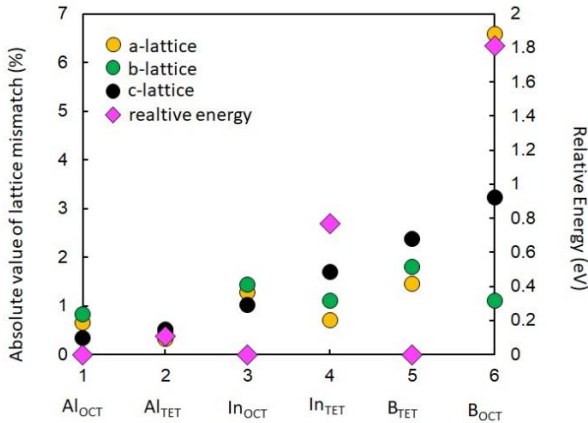


図 8. ドーピングの格子位置及び原子種によるエネルギー変化と原子構造変化

最近、東北大学吉川研及び島根大学赤岩研の実験グループで気相成長（ミスド CVD）が可能となった  $\alpha$  型では単位胞に 30 原子が含まれる。 $\alpha$  型の原子構造は八面体構造のみから構成されている。この系で Ga1 原子を Al で置換した場合（8.3%ドーピング）のエネルギー変化を図 9 に示す。どの位置の Ga を置換しても同等なことが分かる。

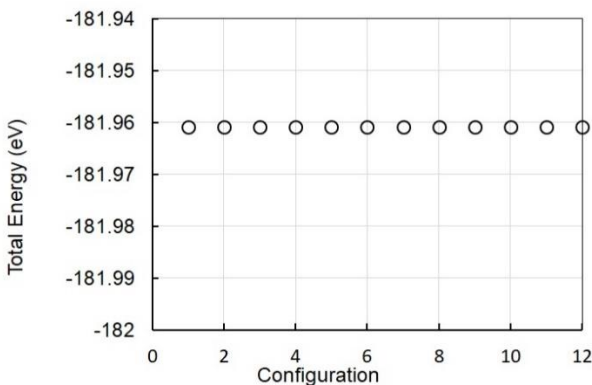


図 9.  $\alpha$  ガリアへの Al 添加によるエネルギー変化は単位胞内位置に依らない

この単位胞内で 2 原子を置換した場合のエネルギー変化を図 10 に示す（16.6%ドーピング）。まだ十分な計算精度がなくランダムな様に見えるが、対称性上、数種の組合せ構造があり、それに対応して GaN 系と同様なことが起こる。この図の最安定構造は結晶成長軸に Al 原子が並んだ場合になっている。すなわちプリング効果があることが確認された。

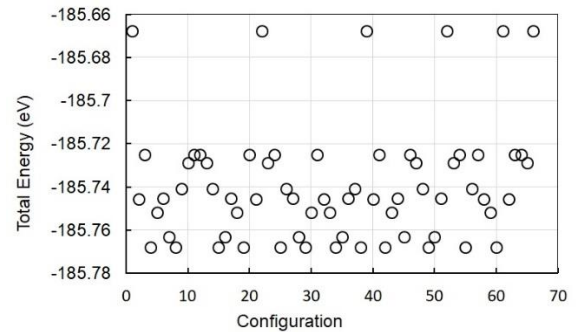


図 10. 2 原子置換による位置依存性

Al のドーピングでも上記の通りにプリング効果が見られたが、In や B で Ga を置換した場合にはより大きなエネルギー変化が得られている。今後、これらの精度も向上させて最終結論を得て学術誌に公表する予定である。

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  に関しては令和 4 年 5 月にナノ学会で「ガリアへの置換型ドーピングに対する構成原子引っ張り効果の第一原理計算」と題した口頭発表を行い、関係研究者から意見をいただいた（7. 研究業績一覧の国内会議[4]）。同様に実験的に興味を持たれている  $\text{GaF}_2$  についてもプリング効果が期待されるため、現在、今後の研究対象として実験家と一緒に詳細な検討を行っている。

## 6. 今年度の進捗状況と今後の展望

令和 3 年度には、広い組成領域の III 族窒化物の結晶構造を少ないサンプル数で決定するために、微量の添加元素サイトの位置関係による相互作用エネルギーを高精度で求める計算を実行した。9 オングストローム以内にある添加

元素サイトを評価するために、ウルツァイト型結晶の  $5 \times 5 \times 5$  という大きな単位胞を用いた。この計算に割り当てられた主計算機 IT0 の 40,000 ノード時間の半分以上を利用した。この結果の最初の部分は“Atomistic origin of compositional pulling effect in wurtzite (B, Al, In) $\times$ Ga $_{1-x}$ N: A first-principles study”と題する論文として公開した (7. 研究業績一覧の学術論文 [1])。その後、窒化ガリウム系に加え、ガリア系も研究対象とした計算を加え、最終的に全割り当て量を用いたシミュレーション計算を実施した (実際の利用は、割り当てを少し超えて 42,325 ノード時間)。これに加え、大規模メモリー空間利用可能なフロントエンド計算機 BXLGI では、他の計算機では 1 ノードのメモリー不足で計算が困難な問題に対する TOMBO の GW 計算のより効率的な利用方策を試みた。占有利用 (1 ノード、64MPI 並列) で GW 計算の最新版を確立するためにテストジョブをチューニングしながら 10 月~12 月に掛けて総計 2 週間ほど実行した。しかし、処理能力が IT0 に比べると低く、制限時間の 24 時間かけても予定した大規模ジョブは終了せず、最終結果は得られなかった。利用可能期間を考慮すると、フロントエンド計算機の 1/14 程度を活用したことになる。

発光ダイオード製造・活用において、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  等の 1 組の結晶組成の結晶のみにより、この 3 元系の成分比率を変えることで RGB 全てを高強度発光させることが望まれている。現在特に問題になっているのは緑色の強度を上げることである。

令和 3 年度には、ドーピングの影響の詳細を調べ、実験的に得られる結晶構造が単なる単位胞内の Ga 置換ではなくより大きな単位胞が必要なことが判明した。この成果はこれまで実験的に知られていた「プリング効果 (ドーピング元素が次のドーピング元素を引きつける現象)」を、ドーピング原子間相互作用で明確に説明でき、今後のドーピング技術に新たな知見を加え

ることに成功した。

今後の本研究に於けるシミュレーション計算では、バンドギャップを RGB に合わせ、それが全て直接遷移であるという条件を満たす物質を MI を適用して探索する。この課題実施には 1 万件程度の第一原理計算が必須であり、その蓄積したデータを用いた MI 解析を実施する必要がある。今年度のデータ蓄積は千件のオーダーであり精度の良い MI 実施にはまだまだデータ量が不足している。テスト的に令和元年に MI 処理を実施し、必要な Python プログラムも用意したので、後は第一原理計算の蓄積待ちとなる。

本年度は、実験的には知られていたが理論的な解析がなされていなかったプリング効果を第一原理計算で説明出来た。この適用は多くの有用材料に可能であり、既にガリアに対して算定を開始した。また  $\text{CaF}_2$  に対しては検討中である。今後ともより広い対象に対して同様の解析を継続したい。実験的な制御によってプリング効果を消せる訳ではないという情報は実験家にとって無駄な努力を減らせるために極めて重要な意味を持つ。

プリング効果の様な原子構造変調も大変に興味ある現象であるが、ドーピングによる物性値チューニングは応用上より重要なテーマであり、3 元系に止まらず今後とも継続して研究を継続する。

図 11 に仮想的 InAlGa 混晶窒化物の発光色を示す。安定構造はこの三角形の周辺部分のみであり、中央部は不安定である。さらに発光強度の問題があり、色ごとに発光強度が変わる。何らかの 3 元系のみで RGB 全ての強い発光が可能となれば、スパッタリング過程が 1 回で済むことになり、工業材料としての価値が上がる。MI の対象として最適な課題であり、TOMBO の GW 計算でのバンドギャップ値の絶対値算定と直接遷移探索結果のデータベースを用いた MI によって結論を得たい。3 元系では最適解が得られない場合には、4 元系 (2 種原子のコドーピン

グ) も検討したい。

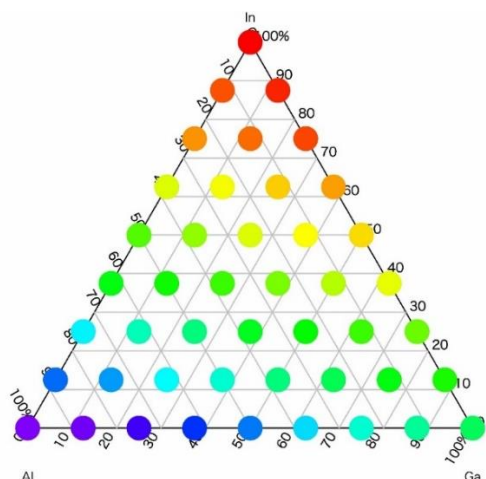


図 11. InAlGa 混晶窒化物の発光色

## 7. 研究業績一覧

(発表予定も含む。投稿中・投稿予定は含まない)

### (1) 学術論文 (査読あり)

[1] Mizuseki, H.(+), Gueriba, J.S., Empizo, M.J.F., Sarukura, N., Kawazoe, Y., Ohkawa, K., “Atomistic origin of compositional pulling effect in wurtzite  $(B, Al, In)_xGa_{1-x}N$ : A first-principles study”, (2021) *Journal of Applied Physics*, **130** (3), art. 035704.

[2] Jessiel Sieron Gueriba, Hiroshi Mizuseki(+), Melvin John F. Empizo, Nobuhiko Sarukura, Yoshiyuki Kawazoe, Yosuke Nagasawa, Akira Hirano, “Structural ordering of wurtzite  $Al_{1/2}Ga_{1/2}N$  steered by pairwise atomic interactions: a first principles-based alloy modelling scheme” (発表予定)

[3] Kaoru Ohno, Riichi Kuwahara, Ryoji Sahara, Thi Nu Pham, Swastibrata Bhattacharyya, Yoshiyuki Kawaoze, and, Keisuke Fujisaki, “Microstructures of the iron-rich FeSi alloy by the first-principles phase field method” (発表予定)

[4] Kaoru Ohno, Hiroshi Mizuseki(+), Yoshiyuki Kawazoe, Ryoji Sahara, and Takeshi Nanri, “GW Band gap Calculation of  $B_xGa_{1-x}N$ ”, (発表予定)

### (2) 国際会議プロシーディングス (査読あり)

[1] 7月9日、International Conference on Materials for Humanity 2021 (MH 21)、Singapore、Y. Kawazoe, “Your Unit Cell is Really the Unit? *Ab initio* analysis of long range atomic structure in Wurtzite  $(B, Al, In)_xGa_{1-x}N$  materials” (Invited talk、オンライン) .

[2] 8月6日、SUT-IVCST2021, Thailand, Y. Kawazoe, “Reliable *Ab Initio* Simulation from Atom to Whole-body – We can’t model the materials –” (Keynote Talk、オンライン) .

### (3) 国際会議発表 (査読なし)

[1] 10月14日、VISTEC Seminar, Y. Kawazoe, “Reliable *Ab Initio* Simulation from Atom to Whole-body” (オンライン)

### (4) 国内会議発表 (査読なし)

[1] 2021年5月21日、ナノ学会、Jessiel Gueriba1,水関博志(+), Melvin John F. Empizo, 山ノ井 航平, 猿倉信彦, 川添良幸, 「ウルツァイト型  $(B, Al, In)_xGa_{1-x}N$  に於ける長周期原子構造変化の原因 ~第一原理計算による解明~」 (オンライン)

[2] 2021年12月13日、MRS-Japan、Jessiel Gueriba1,水関博志(+), Melvin John F. Empizo, 山ノ井 航平, 猿倉信彦, 川添良幸, “その単位胞は正しいか?”(オンライン)

[3] 2022 年 3 月 23 日、TOMBO セミナー、PCoMS、Kaoru Ohno, Hiroshi Mizuseki(+), Yoshiyuki Kawazoe, Ryoji Sahara, and Takeshi Nanri, “ Introduction to First-Principles Calculation”(オンライン)

[4] 2022 年 5 月 21 日、ナノ学会、Jessiel Gueriba,水関博志(+), Melvin John F. Empizo, 山ノ井 航平, 猿倉信彦, 川添良幸, 赤岩和明, 高橋勲, 吉川彰, 「ガリアへの置換型ドーピングに対する構成原子引っ張り効果の第一原理計算」(オンライン)

(5) 公開したライブラリなど  
なし

(6) その他(特許, プレスリリース, 著書等)  
なし