

jh230038

## TOMBO による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

定式化から独自開発の全電子混合基底第一原理シミュレーション計算システム TOMBO は、他の同様のソフトウェアでは出来ない芯電子を含む高精度エネルギー絶対値算定や化学反応過程の TDGW 計算を可能としている。AI 技法との組合せにより、緑色発光の強度を上げることが重要となっている光学材料の理論設計を実施する。東北大学及び大阪大学の実験グループとの共同研究で BGaAlInN 系の中の 3 元素を対象とし、同一系での RGB 全てに対する高強度発光材料予測を目指す。この中でもウルツ鉱型 III 族窒化物半導体は紫外/青色 LED やレーザーに用いられている材料である。III 族窒化物混晶内の III 族元素の配置は組成に加えて格子定数及び光学物性に影響する。令和 5 年度は  $B_xAl_{1-x}N$ ,  $B_xGa_{1-x}N$ ,  $B_xIn_{1-x}N$ ,  $Al_xGa_{1-x}N$ ,  $Al_xIn_{1-x}N$ ,  $Ga_xIn_{1-x}N$  の 6 種類の擬二元系を計算対象にした。混晶内の少数元素同士の相互作用エネルギーが原子の位置関係に強く依存していることを見出し、その値を最小化する III 族原子配置をモンテカルロ法により求め、ランダムな配置よりも低いエネルギーを持つ規則相を得ることができることを示した。

### 1. 共同研究に関する情報

#### (1) 共同利用・共同研究を実施している拠点名

九州大学 情報基盤研究開発センター

#### (2) 課題分野

大規模計算科学課題分野

#### (3) 共同研究分野 (HPCI 資源利用課題のみ)

超大規模数値計算系応用分野

#### (4) 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

Aaditya Manjanath TOMBO プログラム実行

Gueriba Jessiel Siaron TOMBO プログラム

実行

#### 2. 研究の目的と意義

マテリアルズ・インフォマティクス (MI) において、密度汎関数理論 (DFT) に基づく多数の数値計算を行い、発光特性を予測して新材料設計開発を効率化するという方法論には大きな問題がある。DFT は基底状態の理論であり、原理的に励起状態の準位エネルギーは算定出来ないが、発光波長を算定しているのは、最低伝導帯 (励起状態) と最高荷電子帯のエネルギー差であり、交換相関相互作用のパラメータ化によってその実験値を再現するという現象論に基づいている。多数のシミュレーション計算に基づいた MI 処理をしていることを理由にその正当性の議論をすることはできない。更に、他グループでは擬ポテンシャルを使うため、エネルギーの絶対値算定が出来ない。そのため、実験家に結晶成長条件を提示するために必要な電子親和力やイオン化ポテンシャルの絶対値算定が不可能である。本研究では、我々が独自開発している全電

子混合基底第一原理計算法 (TOMBO、TOhoku Mixed-Basis Orbitals Ab initio Simulation Package) の GW+BSE 近似計算 (電子多体相関を取り込み低励起状態と発光強度算定が可能) と MI 技法を結合することによってこれらの問題を抜本的に解決し、信頼性ある MI 技法を確立することを目的とする。MI 計算は JAIST の計算機にデータ転送して実施する。また、副代表者所属の韓国科学技術研究院 (Korea Institute of Science and Technology, KIST) 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 (vfab.org) を活用し、本研究成果を世界的に公開することも目的とする。

### 3. 当拠点の公募型共同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専門家の支援が必要である。TOMBO は従来 IBM Power 系のシステム上でチューニングされており、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 ITO 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、その後もプログラム開発とチューニングを継続して現在に至る。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・公開を試みる事が出来た。

### 4. 前年度までに得られた研究成果の概要

全電子混合基底法第一原理シミュレーションプ

ログラム TOMBO は、本研究グループが 30 年以上の歳月を掛け、定式化から独自開発している我が国では希有の独自定式化・開発の材料設計用ソフトウェアである。特に、通常の擬ポテンシャルを使う計算法とは異なり、絶対値でエネルギー準位の算定が可能である。絶対値でエネルギー算定の可能な GW 近似プログラムは世界的に見ても TOMBO のみである。TOMBO は発光波長=バンドギャップ値の実験と一致させるために現象論的なパラメータを用いている他の方法とは一線を画し、パラメータを一切使わずに絶対値算定が可能であり、本研究の基盤として活用する。

我々は 20 年前に既に多数の原子の組合せに対する第一原理シミュレーション計算 (DFT) を実施し、その結果を踏まえて実験グループが新規有用材料を開発するという体制的研究を実施していた (その成果であるフッ化物は光学実験用窓用材料等として既に実用化されている)。世界的に見ても、現在の MI 研究者は、この当時の第一原理計算レベル (密度汎関数理論、DFT) を基礎とした研究に MI 技法を適用するレベルに終始しており、本研究では、我々は独自に開発している信頼性の高い研究方策としての GW 近似を採用することにより、他研究グループとの抜本的な差別化・高度化が実現できる。しかし、如何にスーパーコンピュータが高速化したと言っても GW 計算には  $O(N^3)$  以上、( $N$ =電子数) の計算量がかかるため、電子数が 100 程度の小規模系に限られる。この問題の抜本的改善のため、限られた数の GW 計算に多数実行する DFT 計算結果を機械学習を活用して統合する。

平成 30 年から 5 年間掛けて蓄積して来た LDA 密度汎関数計算と GW 計算がある程度の数に到達したので、それに対する機械学習処理を試みた。第一計算のレベルとして通常密度汎関数理論 (交換相関相互作用に LDA) と電子相関効果を取り込んだ GW 近似の 2 種類を試みた。GW 近似は多大な計算時間を必要とするため機械学習に十分なデータ数を確保するのは難しい。また、本研究の対象物である GaN 系の原子構造にはウルツァイト鉱型 WZ と閃亜鉛鉱型 ZB の 2 種類が存在するので、

その両方を対象とした。学習データとしては、LDA レベルで  $(WZ, ZB)=(180, 171)$ 、GW レベルで  $(WZ, ZB)=(24, 24)$  である (訓練データとテストデータは 3:1 で分割)。機械学習モデルは、サポートベクトル回帰 (SVR) を採用し、記述子としては、各組成に対して当該組成式を重みとする XenonPy 記述子の線形和を採用した。LDA では、WZ/ZB の何れにおいても、テストデータと機械学習予測値の相関係数が 0.971 と非常に高く、バンドギャップ値の定量評価に耐えうる機械学習モデルが構築できた。他方、GW では、データ数不足のため、LDA で採用した記述子を入力とする回帰からギャップ値を直接予測することは困難であることが分かった。そこで、LDA と GW の相関分析を行ったところ、WZ/ZB の何でも、相関係数が 0.9 以上と、非常に強い相関を持つため、LDA から GW への線形回帰により、GW ギャップを予測可能であると判断できる。当該線形モデルにつき、WZ/ZB の傾きは共に 1.006 であり、切片は 0.37/0.39 (eV) となっており、これらの結果から、GW ギャップ値は、LDA ギャップ値に対して、ほぼ比例し、0.38eV 程度を加えることで表現できることが分かった。

## 5. 今年度の研究成果の詳細

ウルツ鉱型 III 族窒化物半導体は紫外/青色 LED やレーザーに用いられている材料である。III 族窒化物混晶内の III 族元素の配置は、組成と同様に格子定数、光学物性に影響する。今年度は  $B_xAl_{1-x}N$ 、 $B_xGa_{1-x}N$ 、 $B_xIn_{1-x}N$ 、 $Al_xGa_{1-x}N$ 、 $Al_xIn_{1-x}N$ 、 $Ga_xIn_{1-x}N$  の 6 種類の擬二元系を計算対象にした。多数の数値計算の結果、混晶内の少数元素同士の相互作用エネルギーは位置関係に強く依存していることを見出した。図 1 に相互作用エネルギーを示す。図中の数字は Al 原子同士がどの c 面に位置しているのかを表し、アルファベットはそれぞれの c 面において近い順に A, B, C とラベリングしている。

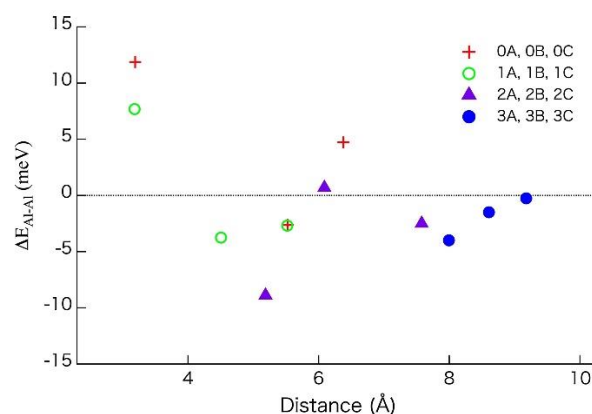


図 1  $5 \times 5 \times 5$  のスーパーセルを用いて得られた  $Al_2Ga_{248}N_{250}$  内の Al-Al の相互作用エネルギー

この相互作用エネルギーの総和を最小化する III 族原子配置をモンテカルロ法により擬二元系の全ての組成域で求め、ランダムな配置よりも低い形成エネルギーを持つ規則相を得ることができる特定の組成があることを見出した。図 2 に本研究で新たに提案した 50%と 42.9%の規則相の構造を示す。42.9%(3/7)の組成では 33%(1/3)と 50%(1/2)の組成が帯状に分布している。これらの III 族原子配置は、図 1 に示す負の相互作用エネルギーのサイトを優先的に占有して、形成エネルギーを下げている (学術論文 2、3)。

昨年度から研究対象としているガリア・アルミナ系に関する成果がまとまり、学術論文 1 として公表した。従来から採用している多数の初期原子構造を自動的に発生させ、機械学習によって最適解を見出す手法を適用して、複雑な原子構造に対する研究効率を向上させている。ガリアとアルミナの安定な結晶構造は異なり、それらが存在可能な混晶系の組成領域を調べた。さらに、各組成での Al、Ga の安定な原子配置を決定できた。同様の手法を用いて、III 族窒化物混晶の III 族元素の配置を求めた。ある特定の組成では特徴的な配置を示し、周囲の組成よりも形成エネルギーが低いことを明らかにした。この計算結果については論文としてまとめて公表した (学術論文 2、3)。計算結果のデータベース化と公開は今後の課題である。

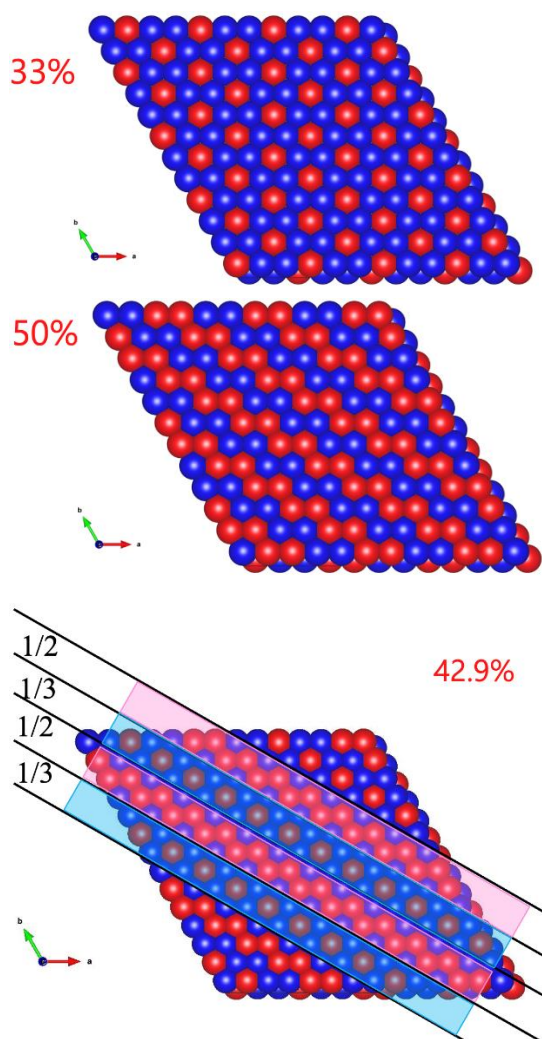


図 2  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  混晶に見られる規則相構造 Al, Ga を赤色、青色で示す。42.9%(3/7)の組成では 33%(1/3)と 50%(1/2)の組成が帯状に分布している。

## 6. 進捗状況の自己評価と今後の展望

5 年前にスタートした本プロジェクト研究は、最初はコロナ禍の問題で予定のポスドク研究員が来日出来ない等の問題もあったが、昨年度に至り、質・量共に良い成果を得ることが出来る様になった。大量の計算時間を要する GW 計算は、システムのキュー設定上、処理までの待ち時間が長く、多数のケースの実行は困難であったが、MI による DFT との結合で適切な結果を得ることが出来た。さらに、実験サイドの共同研究者である大阪大学猿倉教授及び東北大学吉川教授グループとの打合せによる内容的充実には大きなも

のがあり、以下に示す学会発表及び論文公開が出来た。今後も、これまでに得られた計算結果及び継続研究の成果をまとめて公表して行く予定である。

## 7. 研究業績

### (1) 学術論文 (査読あり)

1. “Formation energy crossings in  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  quasibinary system, revisited: ordered structures and phase transitions in  $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ ”, Jessiel Gueriba, Hiroshi Mizuseki(+), Melvin John F. Empizo, Kohei Yamanoi, Nobuhiko Sarukura, Eiichi Tamiya, Yoshiyuki Kawazoe, Kazuaki Akaiwa, Isao Takahashi, Akira Yoshikawa, Japanese J. Appl. Phys. **62**(2023) 065502.
2. Jessiel Sieron Gueriba, Hiroshi Mizuseki(+), Marilou Cadatal-Raduban, Nobuhiko Sarukura, Yoshiyuki Kawazoe, Yosuke Nagasawa, Akira Hirano, and Hiroshi Amano “Metastable Atomic-ordered Configurations for  $\text{Al}_{1/2}\text{Ga}_{1/2}\text{N}$  Predicted by Monte-Carlo Method based on First-Principles Calculations”, J. Phys.: Condens. Matter, **36** (2024) 135001, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ad1137>.
3. Hiroshi Mizuseki(+), Jessiel Sieron Gueriba, Marilou Cadatal-Raduban, Nobuhiko Sarukura, Eiichi Tamiya, and Yoshiyuki Kawazoe, “Ordered Phases in Ternary Wurtzite Group-III Nitrides: A First-principles Study”, J. Appl. Phys., **135** (2024) 145701. <https://doi.org/10.1063/5.0202068>.

### (2) 国際会議プロシーディングス (査読あり)

1. Hiroshi Mizuseki(+), Jessiel Sieron Gueriba, Marilou Cadatal-Raduban, Nobuhiko Sarukura, Eiichi Tamiya, and Yoshiyuki Kawazoe, “Ordered Structures in Group-III Nitrides: A First-principles Study”, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination

Experiment 2024 (LSC2024), Optics & Photonics International Congress 2024 (OPIC2024), (Pacifco Yokohama, on-line, April 22-26, 2024, Invited Talk).

(3) 国際会議発表（査読なし）

1. Hiroshi Mizuseki(+), “Atomistic Configurations in Alloying Materials: Group-III Nitrides and High-entropy Alloys”, ACCMS-Global Research Center webinar#22, on-line, November 28, 2023. (Invited)

(4) 国内会議発表（査読なし）

1. “量子系の時間発展をパラメータなしで追える TDGW 計算法の開発と適用”, Manjanath Aaditya、佐原亮二、大野かおる、川添良幸、2023 年 5 月、ナノ学会 21 回大会、函館、口頭発表。
2. “Probing chemical reaction dynamics through excited state time-dependent GW simulations”, Aaditya Manjanath, Ryoji Sahara, Kaoru Ohno, & Yoshiyuki Kawazoe, 2023 年 5 月、ナノ学会 21 回大会、函館、ポスター発表。
3. “Probing chemical reaction dynamics through excited-state time-dependent GW simulations”, Aaditya Manjanath, Ryoji Sahara, Kaoru Ohno, and Yoshiyuki Kawazoe, NIMS Award Symposium 2023, Tsukuba, November 7, 2023、口頭発表。

(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