jh240026

TOMBO による緑色強発光材料探索

川添良幸 (東北大学)

概要

全電子混合基底第一原理シミュレーション計算法 TOMBO の GW 近似計算に周期 境界条件に対応する BSE の解法を追加し、絶対値エネルギー計算精度 0.1~0.3eV で光吸収断面積を計算可能とし、それを各種発光ダイオード系に適用する。特に現 在グリーンギャップ問題として知られる緑色発光が赤と青に比べて半分程度しかな い状況を抜本的に改善するために強度が 2 倍程度強い新材料を理論的に設計する ことを最終目的とする。そのため、VASP による大量の密度汎関数理論計算を並行 して実行し、MI 技法によって GW 近似計算結果を再現するようにパラメータ化 し、GW 計算のみては到達出来ない新規材料探索の計算効率を上げる試みも行う。

- 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) 参加研究者一覧と役割分担

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

2. 研究の目的と意義

最近喧伝されるマテリアルズ・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 (バンドギャップエネルギー)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。すなわち、実験家に条件を 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、これらの問題を解決するた めに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)を活用した発光材料探索を行うこ とを目的とする。令和5年度から開始した TOMBO の GW+BSE 近似計算 (電子多体相 関を取り込み、高精度で低励起状態エネルギ

ーと光吸収・発光強度算定が可能。今回の主 テーマである緑色強発光系探索に有効)の本 格的適用によって緑色発光強度が現在の最 大値より2倍程度強い材料を探索する。しか し、本研究で対象とする3元系以上の発光材 料に対する GW 計算は計算時間が膨大であ り、全てを GW 計算で処理するのは、困難で ある。そのため、本課題では、VASP による 大量の DFT 計算を実行して、その結果を MI 操作によって GW 計算を再現する様に調整 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 系マシーンでのチューニン 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 みることが出来た。

> 九州大学情報基盤研究開発センターの南里 豪志准教授にはTOMB0プログラムのチューニ ングには大変良くご協力いたいだき、感謝し

ております。お陰様で世界で初めて現象論的 なパラメータなしで結晶の発光強度を TOMBOのGW+BSE計算結果で安定的に得 られる様になりました。東北大学の松岡隆志、 吉川彰、大阪大学の猿倉信彦の3グループの 実験家との協力体制で緑色発光材料系への 適用を行って参りますので、今後ともよろし くお願いします。

4. 前年度までに得られた研究成果の概要

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。 作年度は B_xAl_{1-x}N, B_xGa_{1-x}N, B_xIn_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Al_xGa_{1-x}N, Ga_xIn_{1-x}N の6 種類の擬二元系を 計算対象とするシミュレーション計算を実 施した。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原子位 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1.5×5×5のスーパーセルを用いて得られた Al₂Ga₂₄₈N₂₅₀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 ("Metastable Atomic-ordered Configurations for Al_{1/2}Ga_{1/2}N Predicted by Monte-Carlo Method based on First-Principles Calculations"及び "Ordered Phases in Ternary Wurtzite Group-III Nitrides: A First-principles Study"として公表)。 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、"Formation energy crossings in $Ga_2O_3 - A1_2O_3$ quasibinary system, revisited: ordered structures and phase transitions in (A1_xGa_{1-x})₂0₃"として公表した。従来から採用 している、500原子という多数の原子を含む、 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 A1、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 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(上記学術論文2編)。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 . Al_xGa_{1-x}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。

昨年度は、TOMBOのGW近似の計算はほとんど 実施出来ず、課題の予定のVASPに依る大量の DFT計算をGW計算結果に合わせることに依る 計算時間短縮と正確なバンドギャップエネル ギーの両立は実現できなかった。

5. 今年度の研究成果の詳細

5.1. VASPによる DFT 計算 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、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

3

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 らかした。この計算結果については論文とし てまとめ公表した。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3.2種類の(Al_xGa_{1-x})₂O₃結晶構造 Al₂O₃は alpha 相が、Ga₂O₃は beta 相が安定構造。



図4. 各組成での(Al_xGa_{1-x})₂O₃ 結晶の形成 エネルギー。ピンク(alpha 相)と赤(beta 相)は 各組成で最も形成エネルギーが低い値を示す。 Al の割合が 80%超える領域で alpha 相と beta 相の形成エネルギーが逆転する。

従来は最低の単位胞を基本として、原子構 造最適化と物性算定が行なわれていた。ク ーロン力は無限遠方まで影響力があり、原 子間距離が離れていても相互作用は存在す るので、その絶対値を算定する必要がある。 本研究では従来の単位胞を 2x2x2 や 3x3x3、 さらにそれ以上に拡大して、その全体系で の原子構造最適化を実施し、実験的に知ら れているプリング効果(ドープ原子が次の ドープ原子を近くに寄せる)の原因を始め て見出す等の成果を挙げることが出来た。 本研究アプローチは一般的なものであり、 今後はより対象物を広げて研究を継続し、 新たな発見を試みる。

一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、上述 の学術論文として公表した。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 A1、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 明らかした。この計算結果についても論文 としてまとめて公表した。

5. 2. TOMBO による GW 計算

TOMBO プログラム開発に関しては大きな 進展があった。すなわち、静的な GW 計算を 動的に拡充するための方策を確立し、メタン 分子からの水素原子放出の初期過程を現象 論的なパラメータなしに真の第一原理計算 法として確立したことである。断熱局所密度 近似(ALDA)に基づく時間依存密度汎関数 理論(TDDFT)による分子動力学計算は電子 基底状態から出発する系にのみ適用可能で あり、光化学反応のような、光吸収により電 子励起された系に適用することは出来ない。 本研究グループは、拡張準粒子理論(K. Ohno et al., J. Chem. Phys. 146, 084108 (2017); Computational Materials Science: From Ab Initio to Monte Carlo Methods, 2nd ed. (Springer, 2018)) に基づき、GW 近似に代表される多体 摂動論に基づく Green 関数法が、任意の電子 励起固有状態を出発点とする計算に適用可 能であることを示してきた。そして、多重ク ローン計算技術 (D. V. Makhov et al., J. Chem. Phys. 141, 054110 (2014)) を応用した表面ホ ッピングを TOMBO に取り入れ、電子励起 非断熱的時間依存 GW 分子動力学(ES-NA-TDGW-MD)計算法の構築に成功した。目下、 この新計算法を紫外光で電子励起したメタ ン分子およびメタン分子に Ni 触媒原子を加 えた系に適用し、水素を離脱させる非断熱電 子励起化学反応過程のシミュレーションを 成功裏に遂行中である。この結果については 2編の学術論文として公表した。

実験的な実績が多い遷移金属ドープ・ルチ ル型 TiO₂の光吸収スペクトルの計算に TOMBO GW+BSE コードを適用した。TOMBO の BSE 部分は最近開発されたものであり、九州 大学南里准教授のご協力の下、継続的にデ バッグと高速化がなされ今回結晶系に対し て安定した適用が可能となった。最適化さ れた正方晶スーパーセルの格子定数と本研 究成果として得られた LDA および GW エネル ギーギャップ値を下表 I に示す。

system	a = b	С	LDA gap	GW gap
pure rutile TiO2	9.1453 Å	8.7767 Å	1.78 eV	3.34 eV
Zr@rutile TiO2	9.1623 Å	8.8197 Å	1.80 eV	3.39 eV
Cr@rutile TiO ₂	9.1347 Å	8.7557 Å	1.21 eV	1.45 eV
Mo@rutile TiO2	9.1654 Å	8.7718 Å	0.17 eV	1.26 eV
Zn@rutile TiO2	9.1499 Å	8.7958 Å	0.40 eV	1.08 eV
Cd@rutile TiO2	9.1801 Å	<mark>8</mark> 8269 Å	0.24 eV	0.69 eV
Zn & VO@rutile TiO2	9.1363 Å	8.8223 Å	1.78 eV	3.37 eV
Cd & VO@rutile TiO2	9.1449 Å	8.8639 Å	1.76 eV	3.39 eV

TABLE I: Optimized parameters of the tetragonal supercell and resulting LDA and GW

本研究成果として得られた5つのドーピン グ元素を含むルチル型 TiO2 系に対する光 吸収スペクトル (PAS) を図 5 に示す。純 粋なルチル型 TiO₂の場合、光吸収は約 3eV で始まり、PAS の実験結果と一致する。Zr ドープの場合も同様に約3eV で始まる光吸 収が実験の吸収端と一致する。一方、図 5(c)に示す様に Cr ドープの場合は約 2eV で低エネルギー吸収が始まるが、これも実 験的な PAS と一致する。Mo の場合も同様 に、図5(d)に示された PAS の低エネルギー の裾は、実験結果である光吸収/フォトル ミネッセンススペクトル、光音響スペクト ル、屈折率と一致する。対照的に Zn およ び Cd の場合には図 5(e)および(f)に示す 通り、約1eVに実験的な光吸収スペクトル には見られない大きなピークが現れる。実 験結果が異なる理由は、Zn²⁺/Cd²⁺と Ti⁴⁺の 間の電荷差を補償するために、ZnおよびCd の不純物原子は酸素空孔 (Oxygen Vacancy, OV)を伴うためである。実験に対応する様 に、スーパーセル内の Zn/Cd 原子の近くに OV を導入してシステム全体の最適化を再 度行った。緩和後のスーパーセルの格子定 数と、得られた LDA および GW エネルギー ギャップ値を表 I の最後の2行に示す。こ れらのシステムの LDA および GW エネルギ ーギャップは、OV を含まないシステムのも のより明らかに大きくなっており、ルチル 型 TiO₂における Zn/Cd-OV ペアの安定性を 示している。

図 6 は、純粋なルチル型 TiO₂および Zr、 Cr、Mo ドープ TiO₂における PAS の低エ ネルギー領域の拡大表示である。純粋なル チル型 TiO₂の場合、光吸収は約 3 eV から 始まり、実験的な PAS の結果と一致して いる。同様に、Zr でドープされたルチル型 TiO₂においても、約 3eV から始まる光吸 収は実験的な吸収端と対応している。Cr の場合、図 6(c)に示したように、約 2 eV で 始まる低エネルギー吸収は実験的な PAS の結果と整合している。同様に、Mo の場 合も、図 5(d)に示した PAS に見られる低 エネルギー側の伸びは、光吸収/フォトル ミネッセンススペクトル、光音響スペクト ル、および屈折率の実験結果と一致してい る。



図 5:得られた光吸収スペクトル(a)純粋な ルチル型 TiO₂、(b) Zr@ルチル型 TiO₂、(c) Cr@ ルチル型 TiO₂、(d) Mo@ルチル型 TiO₂、(e) Zn@ ルチル型 TiO₂、および(f) Cd@ルチル型 TiO₂。



図 6: PAS 値の拡大図 (a) 純ルチル TiO₂, (b) Zr@ルチル TiO₂, (c) Cr@ルチ ル TiO₂、及び(d) Mo@ルチル TiO₂。

一方、ZnおよびCdの場合、図5(e)お よび(f)において約1eV付近に大きな ピークが現れる。しかし、実験的な 光吸収スペクトルにはそのような証 拠は見られない。これは、上述の様 に、Zn²⁺およびCd²⁺とTi⁴⁺との電荷差 を補償するために、酸素空孔 (OV) がZnおよびCdの不純物原子と共に 存在しなければならないためである。 そこで、スーパーセル内のZn/Cd原 子の近傍にOVを導入し、システム全 体の構造最適化を再度行った。その 緩和後のスーパーセルパラメータを 用いて求めたLDAおよびGWエネル ギーギャップ値は、OVのないシステ ムよりも明らかに大きく、これは Zn/Cd-OV対がルチル型TiO2中で安 定であることを示している。これら のシステムの光吸収スペクトルを図 7に示す。光吸収スペクトルの低エネ ルギー領域である(a) Zn+OV@ルチ ル型TiO2および(b) Cd+OV@ルチル 型TiO₂については、下部のパネル(c) および(d)で拡大表示している。予想 通り、約1eV付近のピークは消失し、 全体的な挙動はほぼ純粋なルチル型 TiO₂と同じになった。この挙動は実 験結果と一致している。



図 7: PAS 値の計算結果(a) Zn+OV@ルチ ル TiO₂ 及び(b) Cd+OV@ルチル TiO₂。

(c)及び(d)は(a)と(b)の低光子エネルギ一側の拡大表示。

図8に実験で得られた光吸収スペクトルを示 す。[Y. Tezuka, S. Shin, T. Ishii, T. Ejima, S. Suzuki, and S. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 347 (1994).] 1~3eV領域に大きなバックグラウン ドが見られる。そのため今回のGW+BSE計算 との直接の比較は難しい。Gioncoらが、Nbドー プTiO₂ に対するGW+BSE計算をしており、本 計算と良い一致を示す[C. Gionco, A. Battiato, E. Vittone, M. C. Paganini, and E. Giamello, J. Solid. State Chem. **201**, 222- 228 (2013)]。



図8. Ti_{1-x}Nb_xO₂ に対する室温でのUVから可視光域での実験的光吸収スペクトル。(x = 0.000, 黒線は純TiO2; 0.005, 赤線; 0.030, 青線). いずれのバンド端も約3 eVで、1-3 eVにプラズマ吸収が見られる。ドープ量が増えるとプラズマ吸収が主となる。

6. 進捗状況の自己評価と今後の展 望

遷移金属をドープしたルチル型の計算が完了 したので、"Optical properties of rutile TiO₂ with Zr, Mo, Zn, Cd impurities"と題する学術 論文としてまとめて公表した。これで TOMB0 の GW+BSE 計算の有効性が示されたので、本研究の 所期の目的である緑色発光強度が従来より2倍 以上強い新規材料の理論探索を開始する。候補 としては実験家との打合せにより、まず InGaN 系を対象とする。

並行して VASP による大量の DFT 計算を継 続し、各種成分ごとの最安定状態を求める構造 最適化とバンドギャップエネルギー値を蓄積 して来た。このシミュレーション計算によって、 実験的に知られていたが理論的な解釈がなさ れていなかったプリング効果を説明できた。現 在までに、GaN 系及び GaO 系で結果を得ている。

初期目的の VASP による大量の DFT 計算を TOMBO の GW 計算結果に合わせて、バンドギャッ プエネルギーを求める方策は未だに実施でき ておらず、今後の課題として残っている。

※7.研究業績はウェブ入力