

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¹⁾、水関博志²⁾、佐原亮二³⁾、大野かおる⁴⁾、南里豪志⁵⁾、本郷研太⁶⁾

1) 東北大・NICHe、 2) KIST、 3) NIMS、 4) 横浜国立大、
5) 九州大、 6) JAIST

TOMBO=TOhoku Mixed-Basis Orbitals *ab initio* Program Package

- 全電子 = 系のエネルギー絶対値算定可能
(超微細構造定数、NMR化学シフト等算定可能)
- 混合基底 = 平面波 + 原子軌道関数
(over-complete basis set)
- 密度汎関数理論 + GW近似
(伝導帯エネルギー算定可能)
- 時間依存密度汎関数理論 (TDDFT)
(化学反応の時間追跡可能)

ネットワーク型とは？

- 研究担当者6名の所属が全て異なる。
- 九大スパコン、富岳を活用し、データを共有
- 東北大 = 統括
- 横国大 = プログラム開発
- 九大 = プログラムチューニング
- NIMS = シミュレーション実行
- JAIST = AI部分
- KIST = 結果の公表

研究対象

- III-V属半導体
- 1 組合せで強く RGB を出せる（直接遷移）系
- 実験グループ（阪大、東北大）との共同で、作り易さも追求。

現状＝Green gapが問題

赤と青は強力な発光材料が見つかったが、緑-黄色部分
部分が未だである。

これをIII-V族で探す！

さらに RGB 全てを同じ元
素の組合せで実現

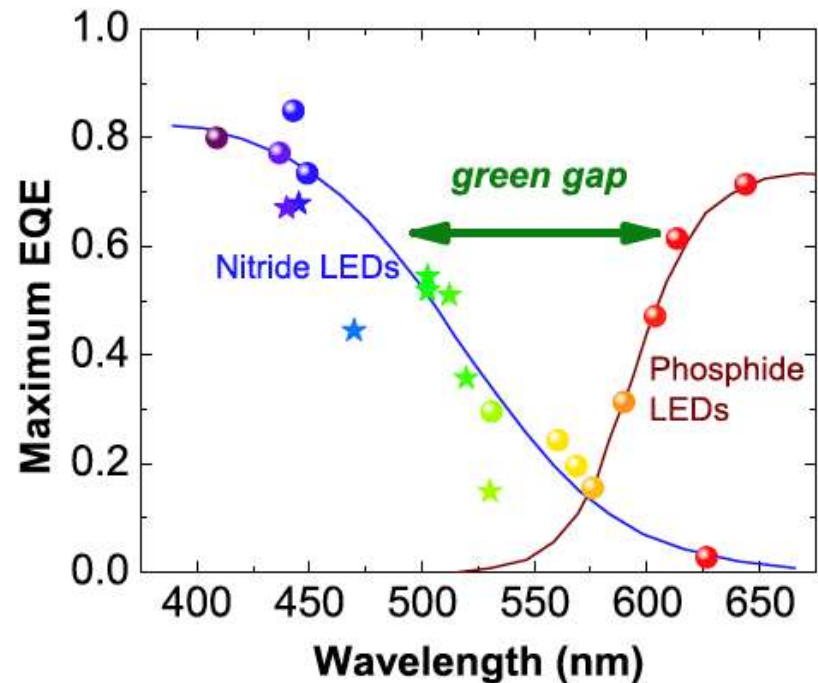


FIG. 1. The green gap. Maximum external quantum efficiency (EQE) of different commercial nitride and phosphide LEDs (spheres), illustrating the green gap problem. Data points have been taken from Ref. [7]. The lines are guides to the eye. The stars give the EQE of the nitride single-quantum-well LEDs from Ref. [8] which we have used for comparison with simulations.

本研究方策

➤ 機械学習で最適材料を探索

- Neural Network (NN)

➤ 対象：III-V族半導体

- (B), Al, Ga, In, N, P, (As, Sb)
- Zincblende(ZB)及びWurtzite(WZ)
- 構造最適化、安定性確認
- バンドギャップ
- 直接遷移（高強度）

5 B	7 N
13 Al	15 P
31 Ga	33 As
49 In	51 Sb

ニューラルネットワークによる学習

“Learning” = optimization of parameters in NN

Bias Weight

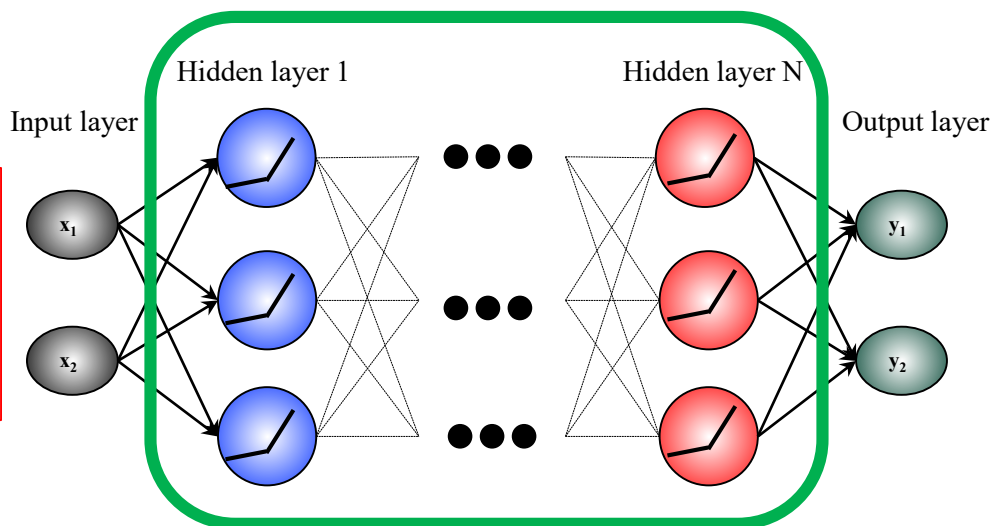
$$x_i^j = b_i^j + \sum_{k=1}^{N_{j-1}} a_{kj}^{j-1} \cdot y_k^{j-1} \quad y_i^j = f_i^j(x_i^j) = f_i^j\left(b_i^j + \sum_{k=1}^{N_{j-1}} a_{kj}^{j-1} \cdot y_k^{j-1}\right)$$

$$E = f_1^3\left(b_1^3 + \sum_{l=1}^{N_{hid,2}} a_{kl}^{23} \cdot f_k^2\left(b_k^2 + \sum_{m=1}^{N_{hid,1}} a_{jm}^{12} \cdot f_j^1\left(b_j^1 + \sum_{i=1}^{N_G} a_{ij}^{01} \cdot G_i\right)\right)\right)$$

Activation function: Sigmoid, Rectified linear unit (ReLU), Leaky ReLU, etc.

Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 12828 (2017)

Supervised data (as output data in NN) by first-principles calculations
 Training data for “Learning”, Test data for “Validation”



Input data:

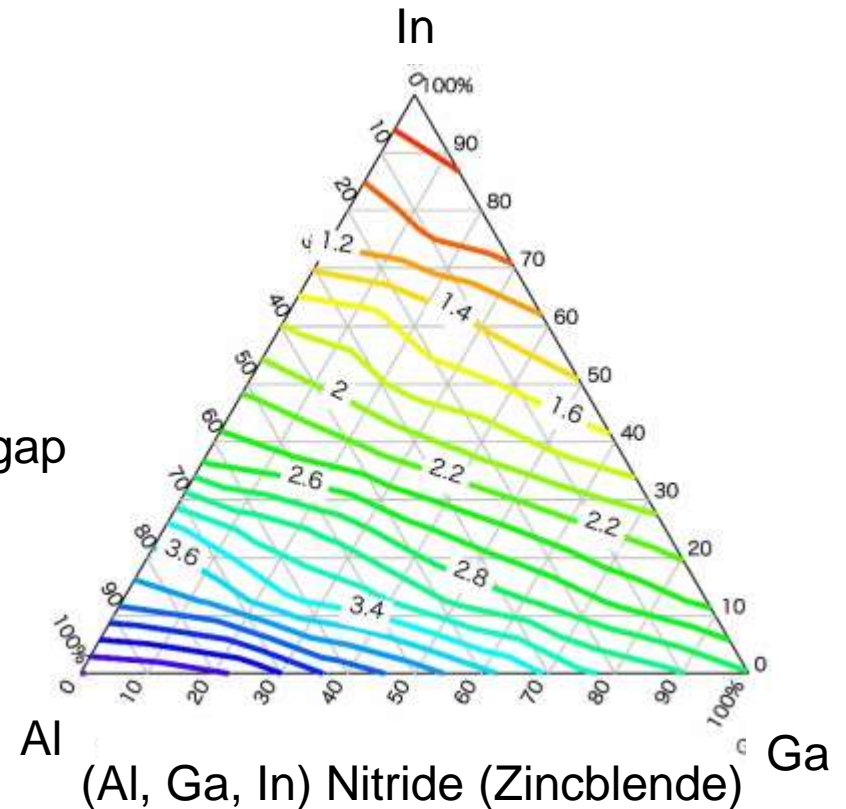
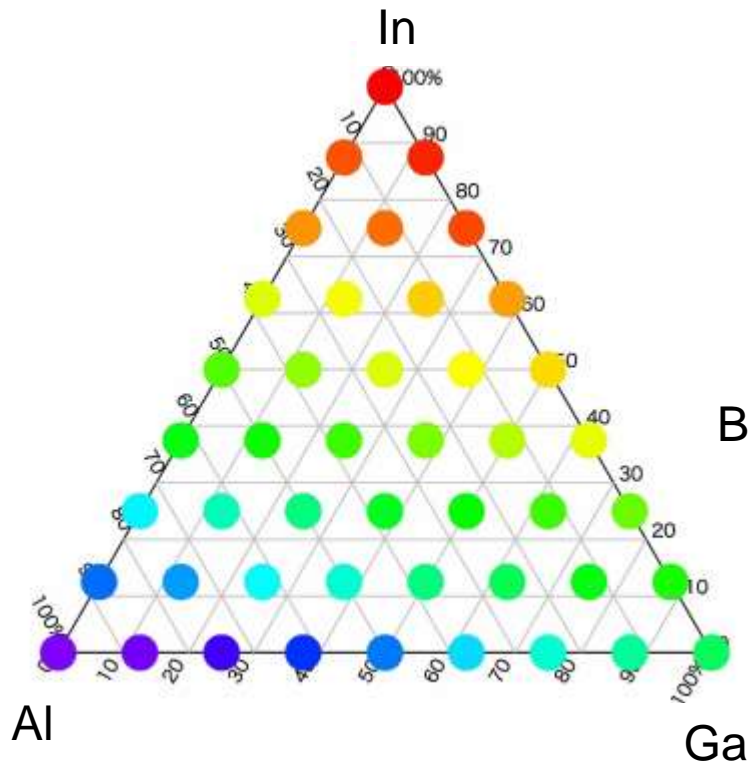
ZB or WZ
 Composition,
 Element (III-V)

Output data
 = **Predicted data**
 Band gap (III-V)

“Property prediction” by Neural Network (NN)

バンドギャップ値

- Supercell, 2 x 2 x 2 for ZB, 2 x 2 x 1 for WZ
- 8 atoms(sites) (for Group III) + 8 atoms(sites) (for Group V)
- e.g. Al, Ga, In (Group III) + N (Group V)
- $3^8 = 6561$ combinations
- 6561 combinations -> 45 compositions



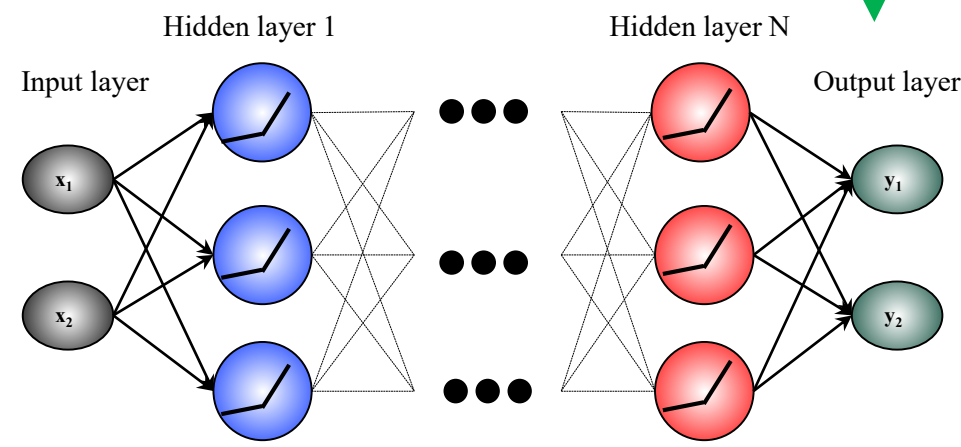
Input data, Supervised data for NN

0.793733
0
0
1
7
8
0
0
0
1.030930
0
1
1
6
8
0
0
0
0
0
1.390473
0
1
2
5
8
0
0
0
...
...
...

Band gap (eV)
or
Energy Difference (eV) between ZB and WZ

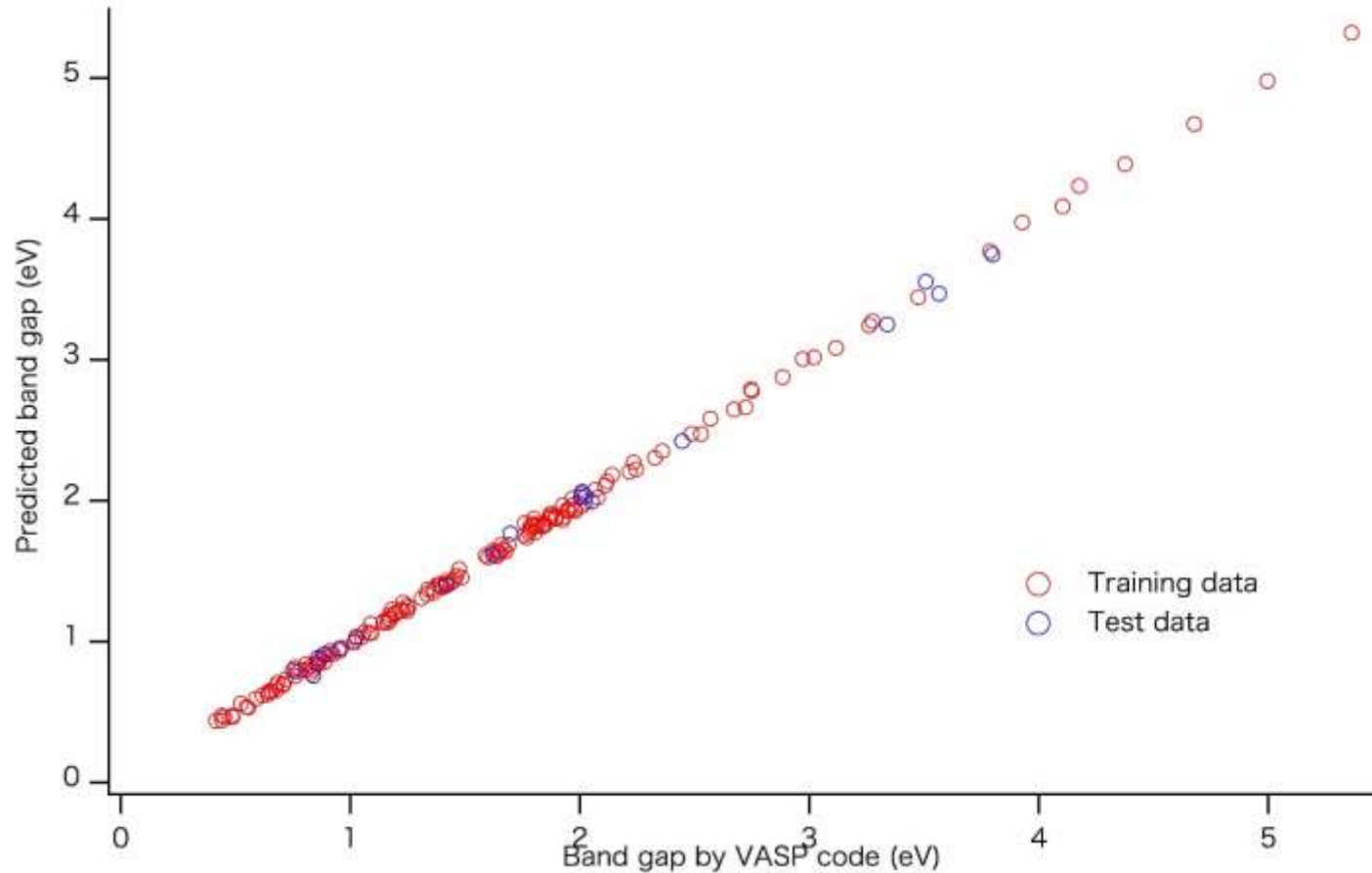
of B
of Al
of Ga
of In
of N
of P
of As
of Sb

Supervised data
(Band gap, Total Energy by VASP)



of Training data: 162
of Test data: 18

Predicted Band gap (Wurtzite)

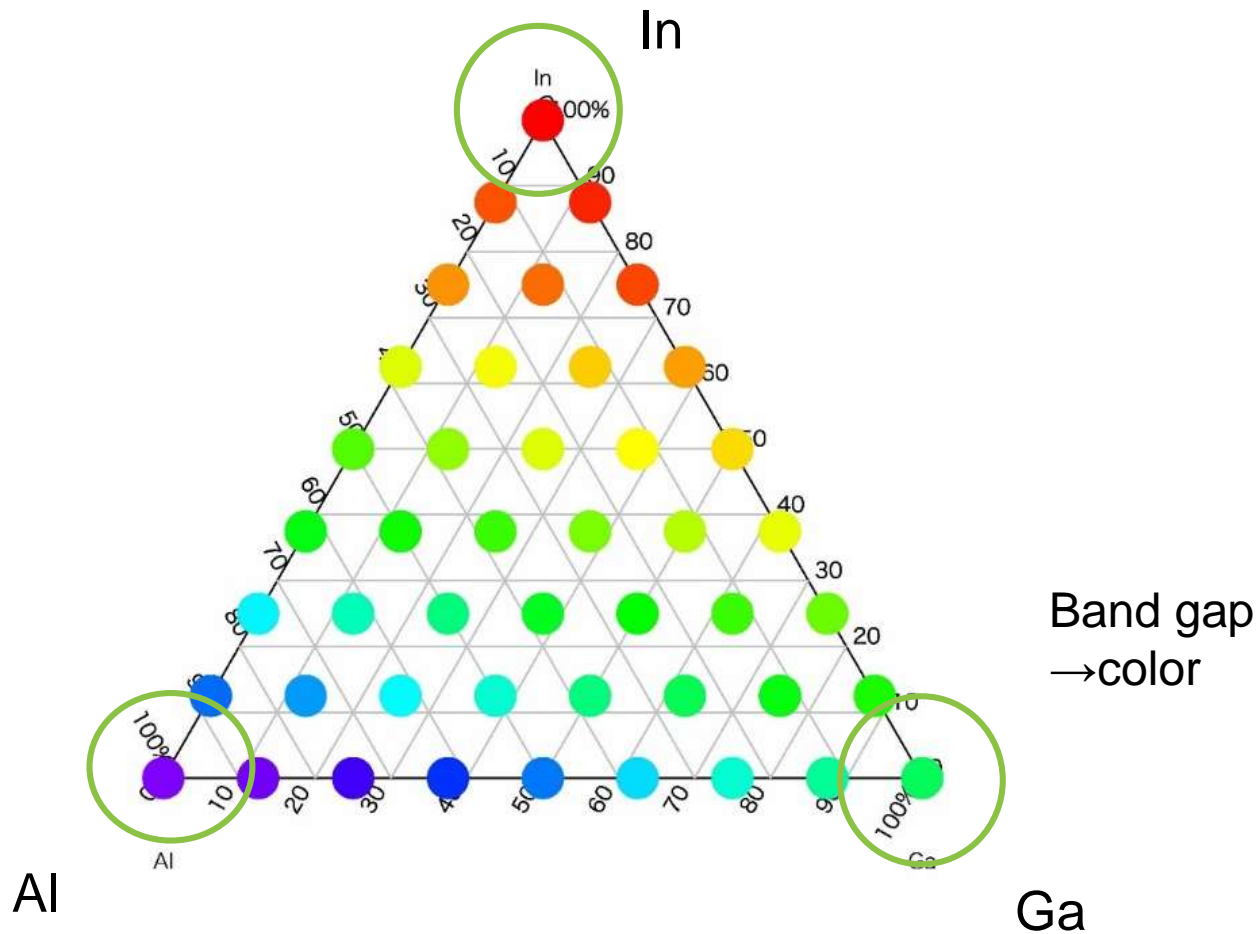


Band gap by mBJ functional (Structure optimized by PBEsol)

$\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{N}$, $\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{P}$, $\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{As}$, $\text{Al}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{In}_y\text{Sb}$

of Training data: 162
of Test data: 18

1種類でRGBを出せる系



InAlGa系のみでRGB発光可能

課題

- TOMBOのGW計算が完了せず
- 通常のExcでのフィッティング結果を教師データとしている。
- 今後、改善

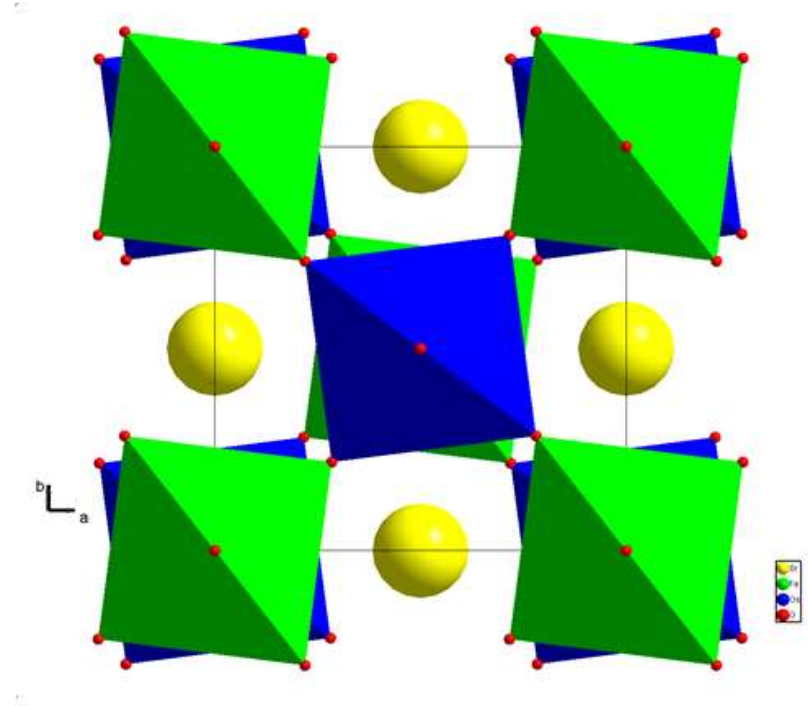
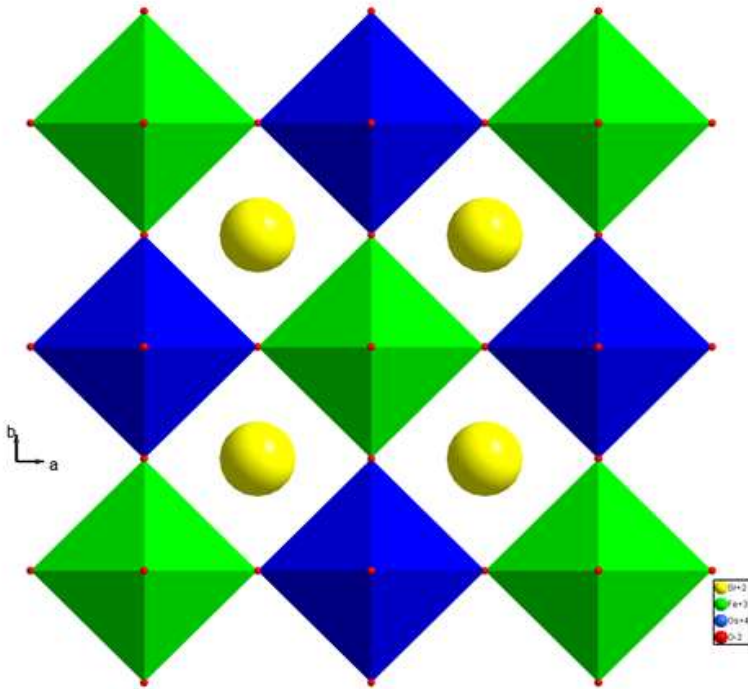
Wurtziteを仮定：これで十分か？

- これまでの単位胞で十分か？
- 実験的に、より複雑な構造が見られる。
(プリング効果 = 微小要素は一様分布せず、
近くに寄る！)

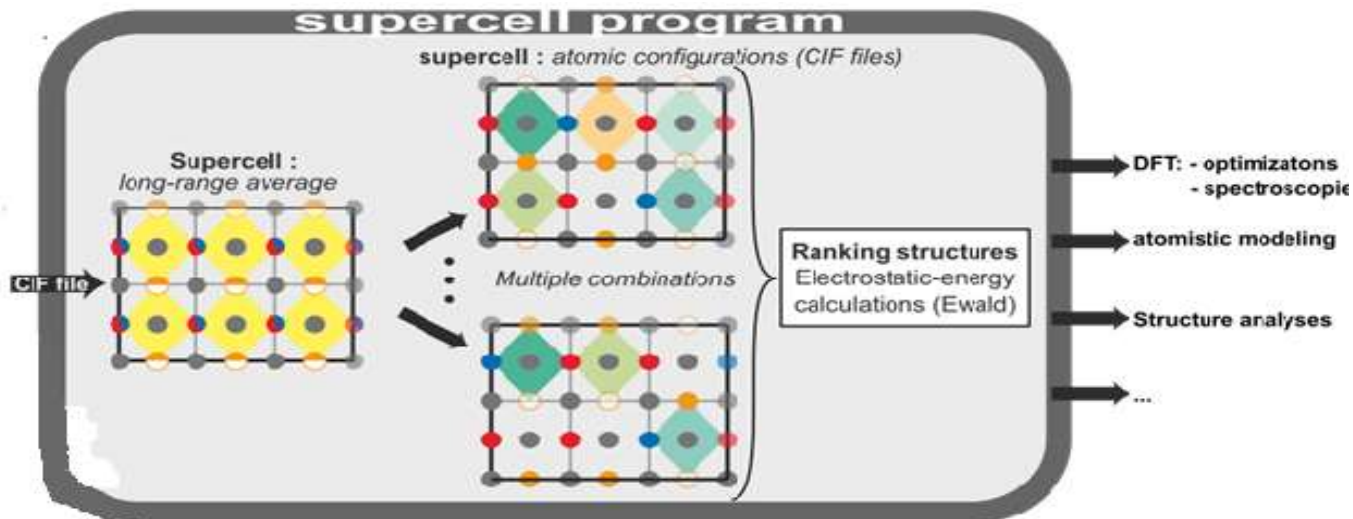
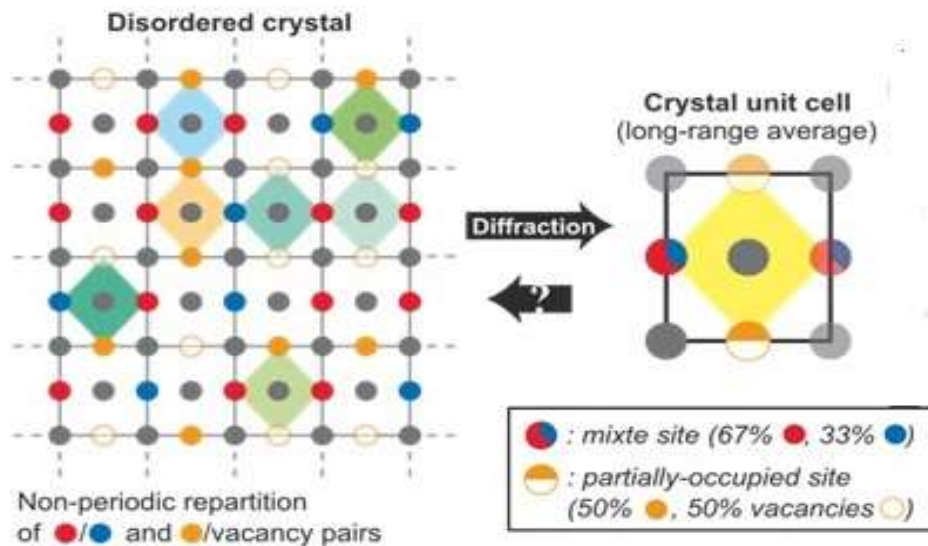
長周期構造の方が得な例

ペロブスカイト→ダブルペロブスカイト

倍周期の方が安定。 Φ^4 ポテンシャルミニマム



微小要素は無秩序分布？



<https://doi.org/10.1186/s13321-016-0129-3>

<https://github.com/orex/supercell>

置換、格子間 . . .

- 結晶構造内での原子位置
- 置換原子間の相互作用は？
- 最隣接原子間よりは弱いが . . . 原子配置を変えるか？
- それが新たな原子構造を構成する = 長周期で

III属-窒化物半導体を広く対象とする



5 B	7 N
13 Al	15 P
31 Ga	33 As
49 In	51 Sb

バンドギャップの実験値
BN 6.22 eV (Zincblende)
AlN 6.13 eV
GaN 3.5 eV
InN 0.69 eV

2015年の中村、天野、赤崎へのノーベル賞[Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L8 (1993)]以来、III属-窒化物半導体が半導体光源 (SSL)として期待されている。

構成原子引っ張り効果(compositional pulling effect)

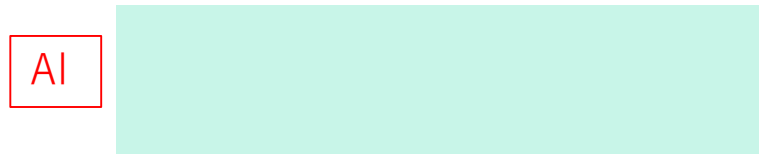
混入率は格子不整合に依存



エネルギー差が大きい場合



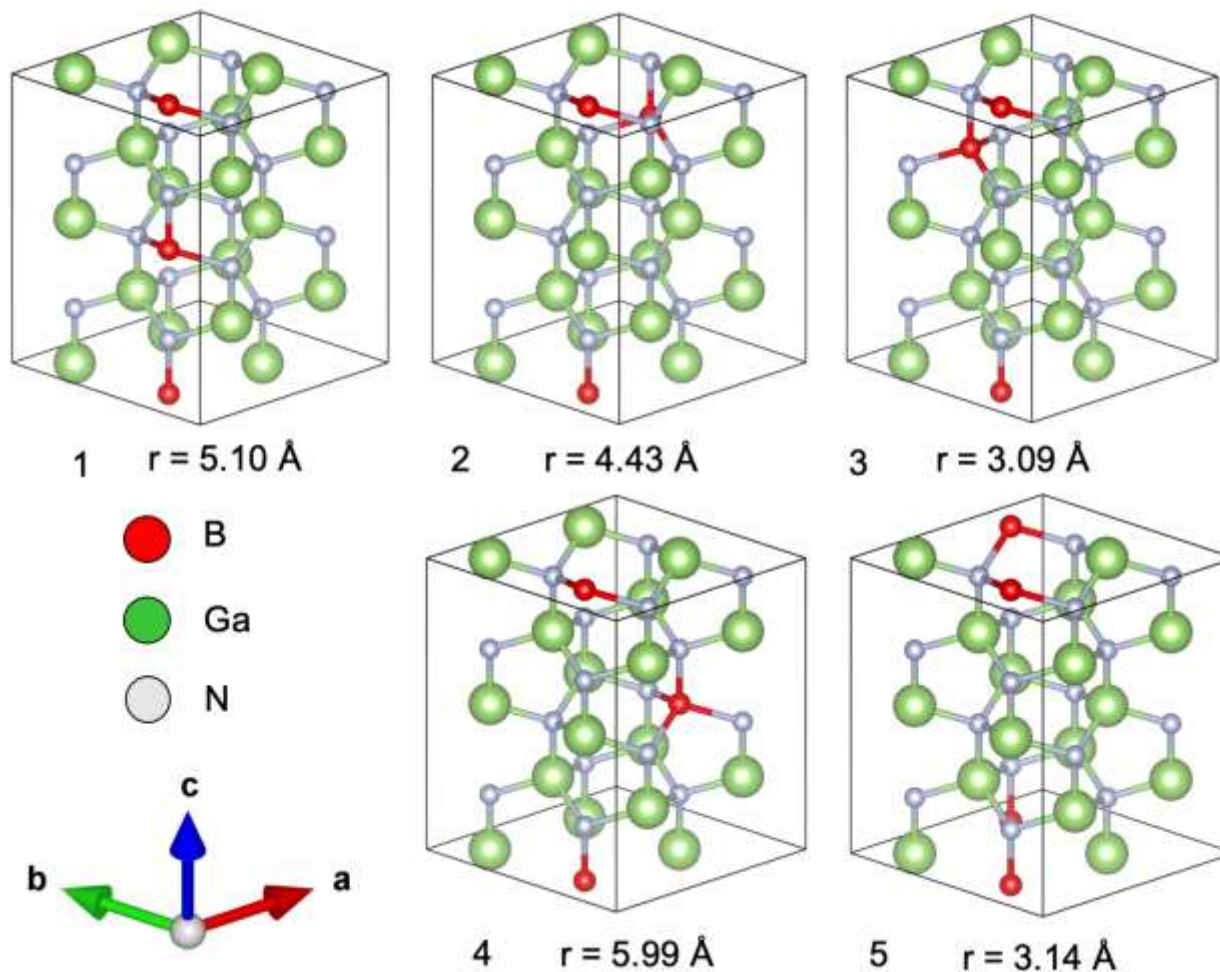
エネルギー差が中程度



エネルギー差が小さい場合

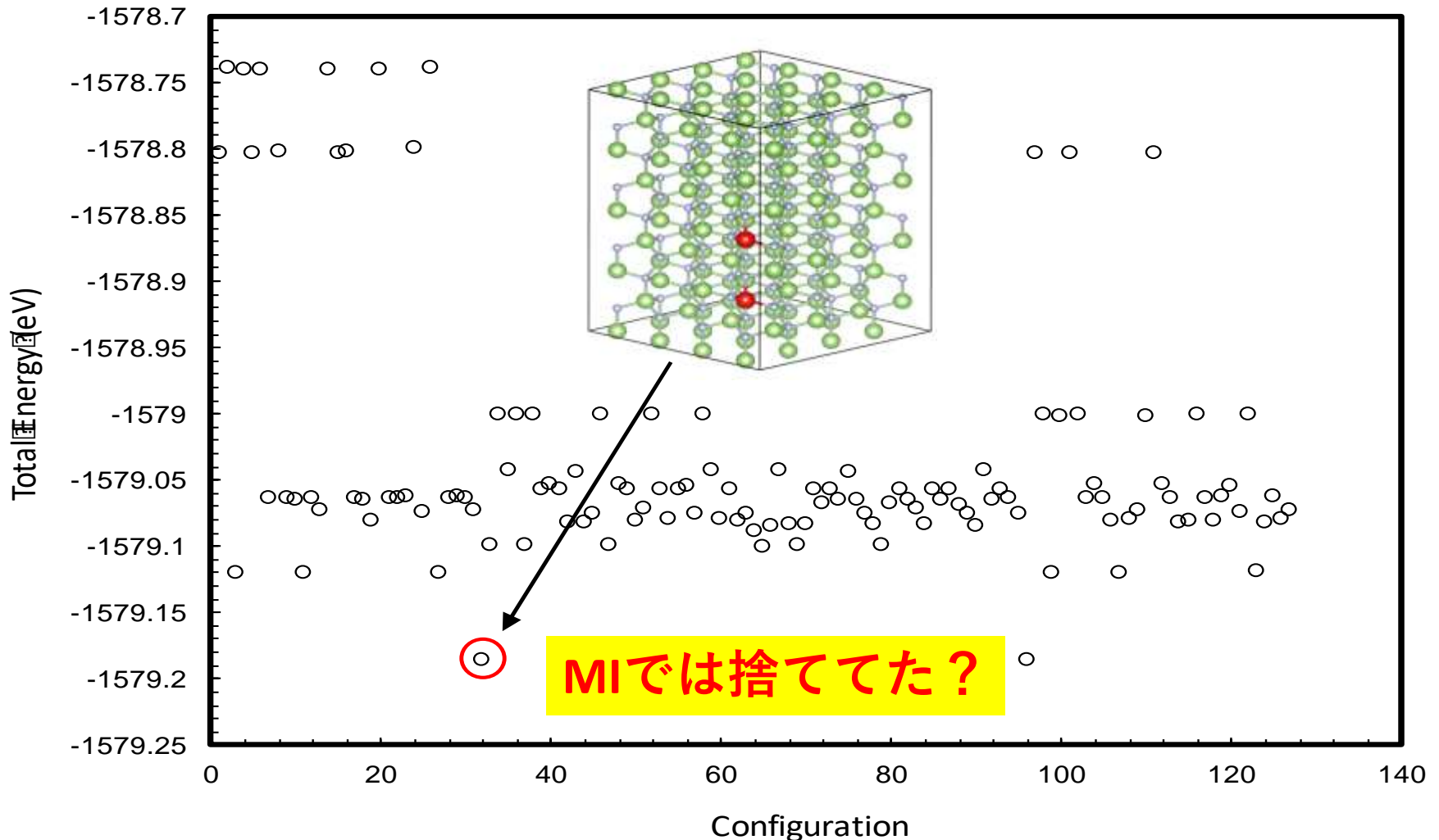
- エピタキシャル成長過程で構造的歪が compositional pulling effect を引き起こす。
- 第一原理計算による説明はなされていない。

計算用原子位置模型: 2 x 2 x 2 supercell



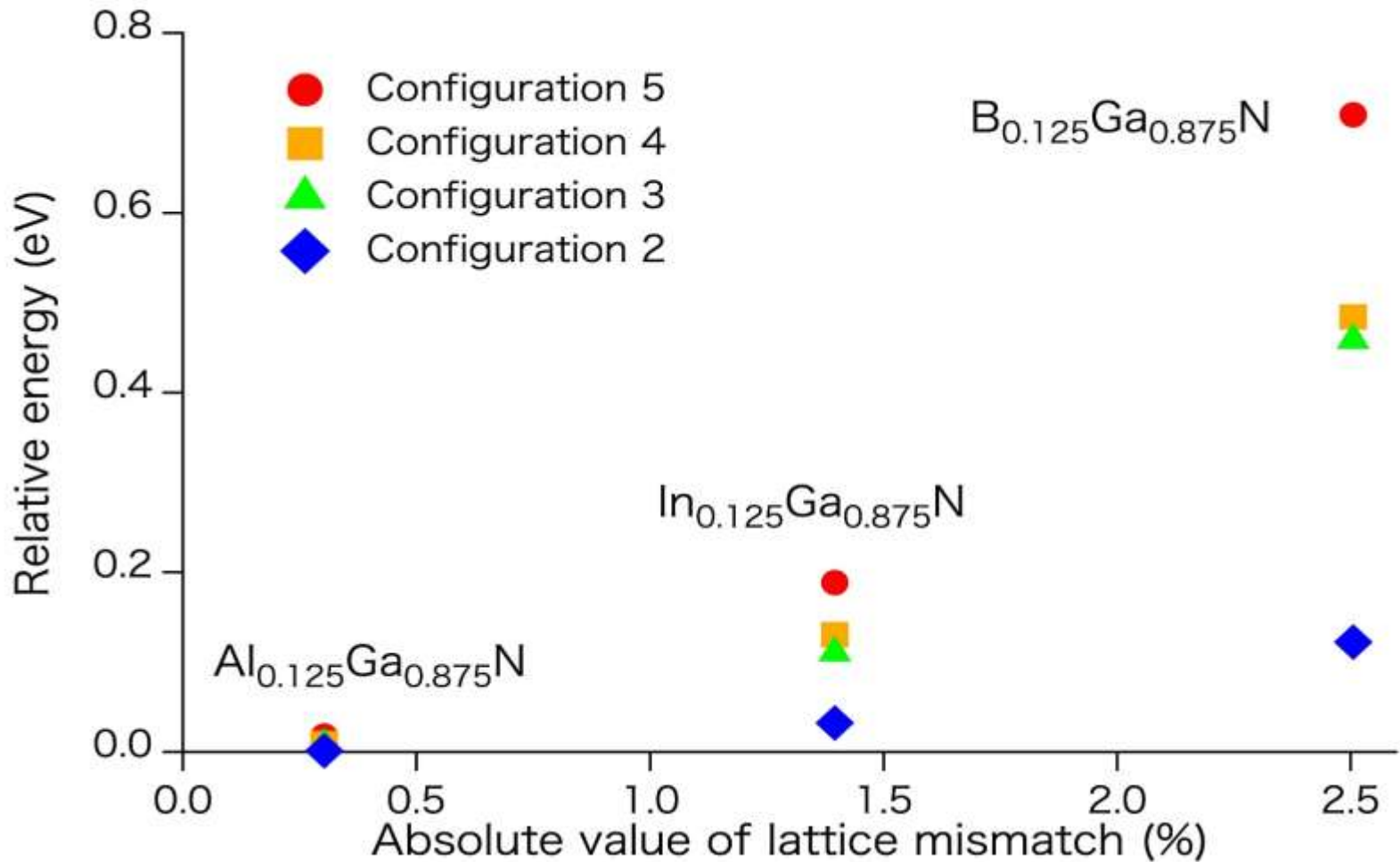
- 2 x 2 x 2 中の $B_{0.125}Ga_{0.875}N$ 系。2個のB 14個の Ga 16個の N。
- **GaN系でBがGaを置換して行く場合、c軸方向に並ぶ (図1) が最安定。**

c-軸方向での関係pulling effect



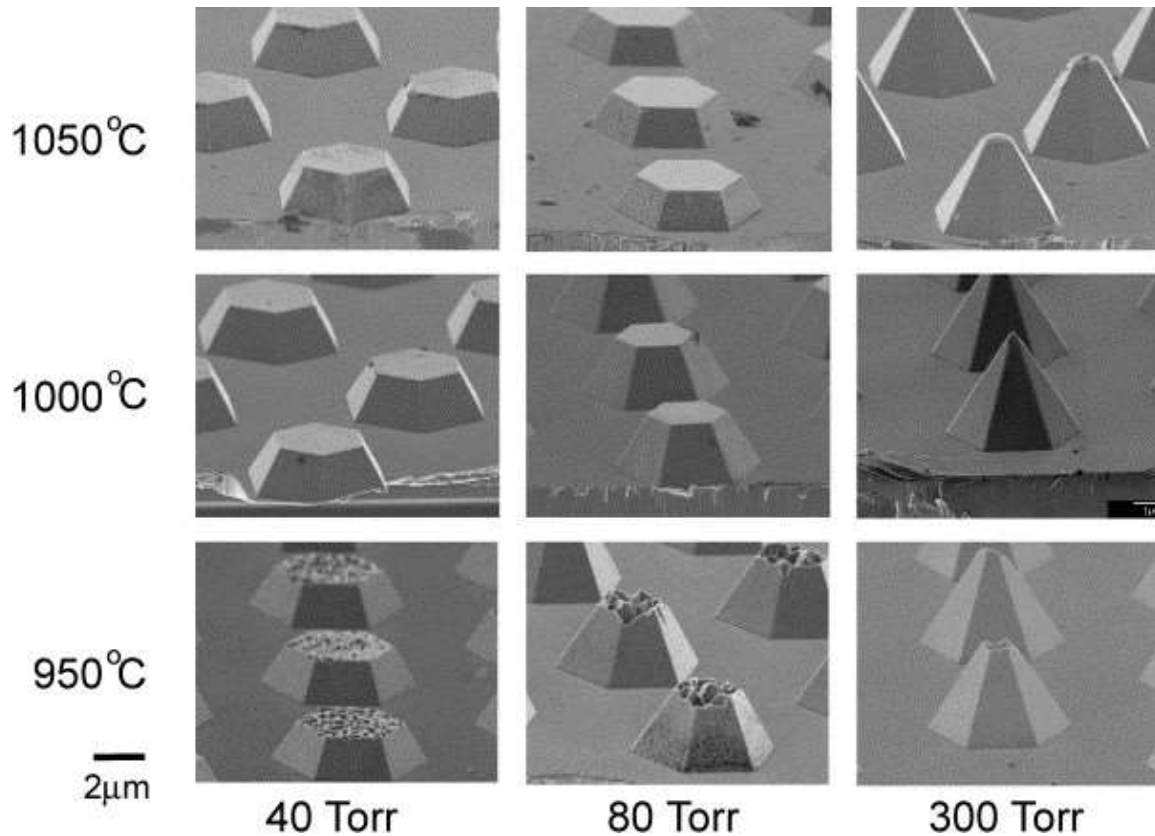
2個のBを含む $4 \times 4 \times 4$ スーパーセルでの可能な127種（完全に対称性を押さえた訳ではない）の $B_{0.03}Ga_{0.97}N$ の全エネルギー。最安定状態は図に示すc軸方向にボロンが揃った場合。

相対エネルギー比較

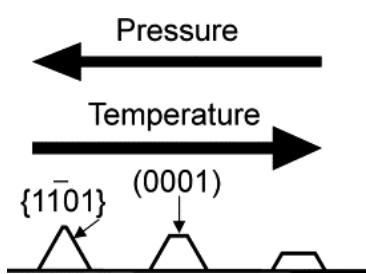
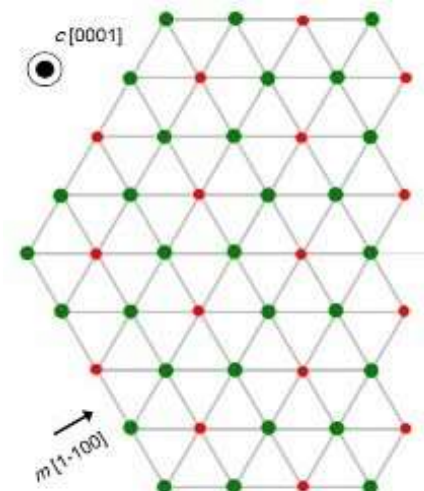


$\text{B}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, $\text{Al}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$, and $\text{In}_{0.125}\text{Ga}_{0.875}\text{N}$ 系に対する相対エネルギー
(GaNとの格子不整合の関数として表示)

現在の課題：エピタキシャル成長実験結果



GaNがc-軸と垂直な方向には**6回対称**で成長している。
AlGaNは？



J. Cryst. Growth **221**, 316 (2000)

まとめ

1. **TOMBO**及び**VASP**による第一原理計算を実施
2. 第一原理計算とニューラルネットワークで**1種類でRGB**の高強度発光が可能な系を見出した。
3. 第一原理計算により **composition pulling effect**を解明した。

謝辞

This work was supported by the Korea Institute of Science and Technology (Grant Nos. 2Z05840 and 2E31201), the Joint Usage/Research Center for Interdisciplinary Large-scale Information Infrastructures (JHPCN) (Project ID jh190019), the High-Performance Computing Infrastructure (HPCI) (Project IDs hp190014, hp190111, hp200040, jhp210045-NAH), the GIMRT Program of the Institute for Materials Research, Tohoku University (Proposal No. 20S0508), and the Japanese Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) through the Program for Creation of Research Platforms and Sharing of Advanced Research Facilities (Photon Beam Platform).