

GW space-timeコードの大規模な有機-金属 界面への適用のための高効率化

jh190062-NAH

柳澤 将 (琉球大学・代表)

江川 隆輔 (東北大学・副代表)

- 緒言: 研究背景、有機材料物質の基礎電子物性
- 今年度の成果
 - A) コードの大規模な応用
 - B) 表面・界面系への適用に向けた実装(クーロンカットオフ):
2018年度時よりも、計算の収束性を改善
 - C) プログラムコードの性能評価・考察
- 結言、今後の展望、成果

謝辞: 東北大学サイバーサイエンスセンター

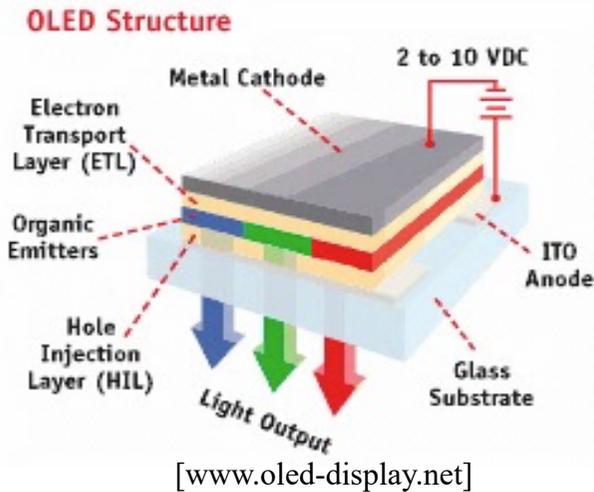
緒言

有機物からなる半導体を使った電子材料

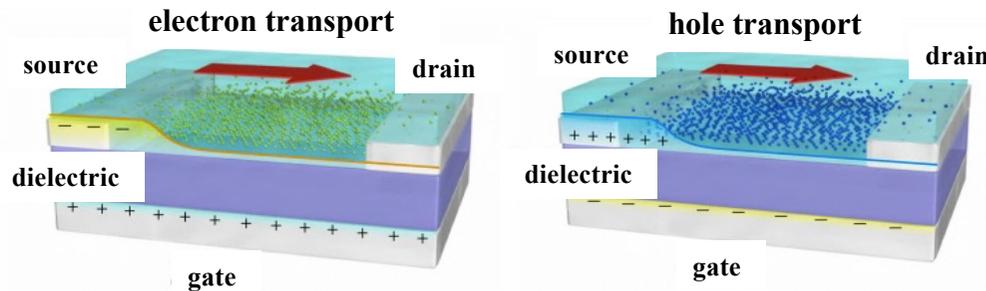
- ・材料が安価、
- ・印刷工程で製造、
- ・材料がフレキシブル

.....

有機電界発光(EL)素子



有機電界効果トランジスタ(FET)



[<http://www.cstf.kyushu-u.ac.jp/~adachilab>]

キャリア(正孔・電子)の注入・移動機構の基礎理解。
シリコンベースの無機半導体と異なる。

- ・ 結晶に内在するパイ電子の役割
- ・ 界面(有機-金属電極界面)

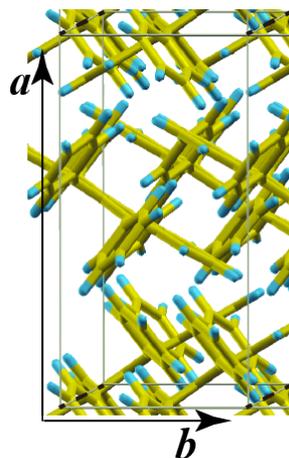


有機電子材料物質の基礎電子物性

第一原理計算による電子準位の精密予測 (GW 近似)

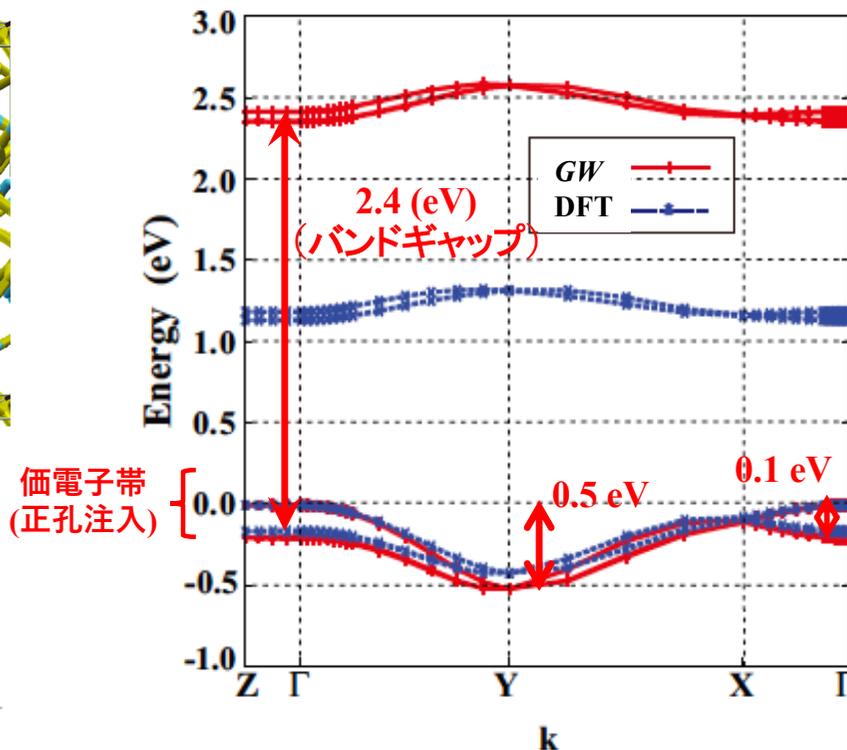
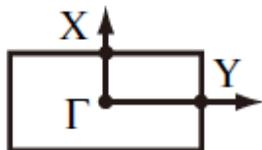
有機単結晶のバンド構造 [ルブレン: $(C_{42}H_{28})_4$]

SY, Y. Morikawa, and A. Schindlmayr, Phys. Rev. B **88**, 115438 (2013).



$$Y = 1/2 b^*$$

$$X = 1/2 a^*$$



価電子帯
(正孔注入)

有効正孔質量 (m_h^*/m_e)

m_h/m_e	$[\Gamma-Y]$	$[\Gamma-X]$
GW	0.90	1.65
Exp.^a	0.65 ± 0.1	
Exp.^b	0.8 ± 0.1	1.9 ± 0.3

^a角度分解光電子分光:
S. Machida *et al.*, PRL **104**, 156401 (2010)

^b光学伝導度測定:
Z. Q. Li *et al.*, PRL. **99**, 016403 (2007).

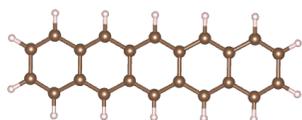
バンド構造の曲率大(小) ==>
軽い(重い)キャリア有効質量

装置の分解能や、実験中の試料の帯電・損傷の問題で、解釈の難しい実験結果の理解を助ける。

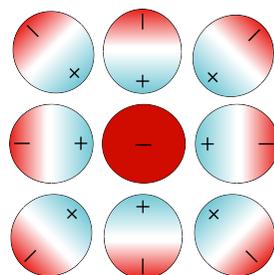
有機電子材料物質の基礎電子物性

注入されるキャリア(正孔・電子)のエネルギー準位

気相

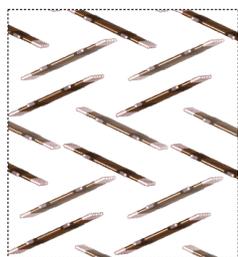


誘起分極

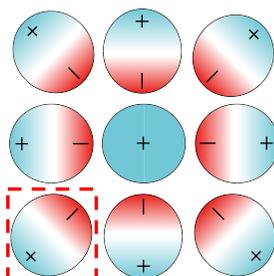


電子注入

結晶相



分子

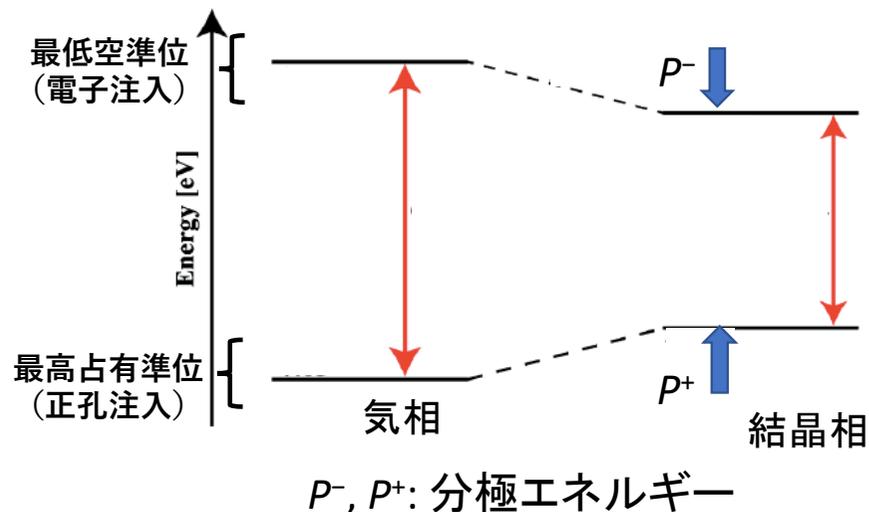


正孔注入

気相と結晶とで、エネルギーギャップの差は、同一分子種でも1 eV以上。

N. Sato, K. Seki, and H. Inokuchi, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **2**, 1621 (1981).

真空準位



分極エネルギー

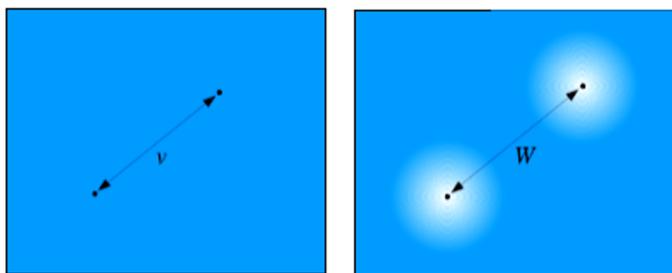
- 注入される電荷の安定化(誘起分極)。物質内部(バルク)の性質による。
- $P^- = P^+$ とは限らない。表面の構造に依存。

K. Yamada, SY et al., Phys. Rev. B **97**, 245206 (2018).

有機電子材料物質の基礎電子物性: 表面、界面

- バンドエネルギーの予測の精密化

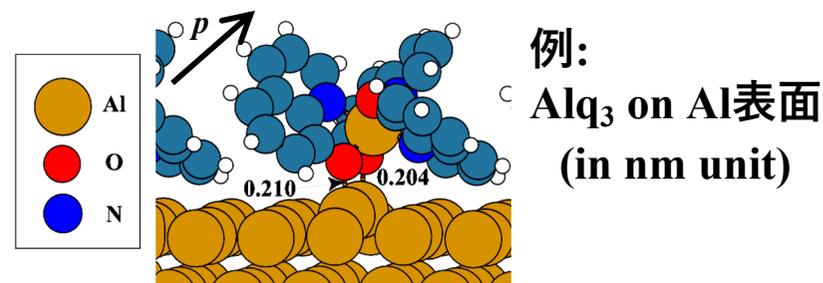
GW 近似 (GW space-time)



(裸の)クーロン相互作用 v

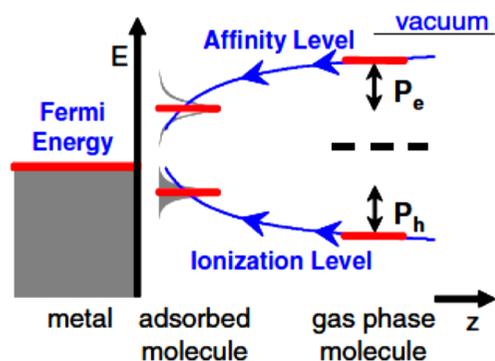
遮蔽相互作用 W

- 有機層と電極金属の界面
原子・分子スケールの界面の性質



SY, K. Lee, and Y. Morikawa, J. Chem. Phys. **128**, 244704 (2008).

金属の電子準位と有機層の電子準位の相互関係



金属表面の鏡像ポテンシャルの効果

J. B. Neaton *et al.*, Phys. Rev. Lett **97**, 216405 (2006).

計算コスト大。適用例少ない。

プログラムコードの開発・改善

- 表面・界面などの大規模な計算に向け、並列化効率向上を進める。MPI並列とOpenMP並列のハイブリッド並列を実装する。

[2019年度]

- A) コードの大規模な応用: p/n型有機半導体の混合膜における電荷注入準位の決定要因
- B) 表面・界面系への適用に向けた実装(クーロンカットオフ): 2018年度よりも、計算の収束性を改善
- C) プログラムコードの性能評価・考察

計算方法・プログラムの現状

GW space-timeプログラム

M. M. Rieger et al., Comput. Phys. Commun. **117**, 211 (1999); L. Steinbeck et al., *ibid.* **125**, 105 (2000); C. Freysoldt et al., *ibid.* **176**, 1 (2007).

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = iG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) \quad \text{自己エネルギー}$$

- 非局所な量の計算のため、一般に使用メモリが大きい。
- これまで、フラットMPI並列で並列計算。

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau) = -2iG(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\tau)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; -i\tau)$$

$$\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} P_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega)$$

$$W_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega) = \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}||\mathbf{k} + \mathbf{G}'|} \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^{-1}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'; i\omega)$$

複素誘電行列 ϵ の逆行列化が
ボトルネックの一つ。

- MPI/OpenMPハイブリッド並列の実装、コードの総合的解析

A) コードの大規模な応用: p/n型有機半導体の混合膜における電荷注入準位の決定要因

p型特性をもつ金属フタロシアニン (ZnPc) と、分子周囲のすべての水素原子をフッ素原子に置換してn型特性を持たせたF₁₆ZnPcとを混合。有機薄膜太陽電池で見られるバルクヘテロ接合の構造と電子状態の関係について知見を得ることを試みた。

電子・正孔注入に要するエネルギー準位が薄膜での分子配置により、どう変わるか?

計算方法

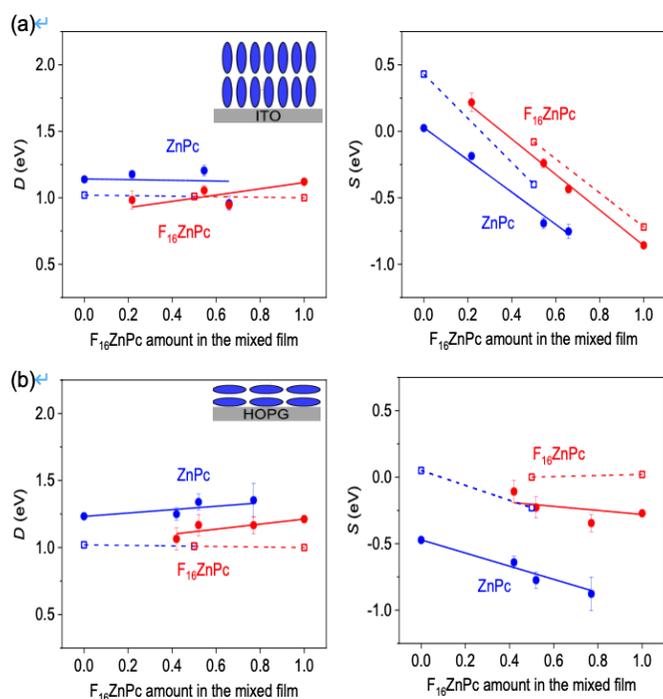
- 誘起分極 (D): GW 近似 (GWST) により正確に再現。複数の分子種の存在により、比較的大きなサイズの単位胞 (200-300原子) を扱った。
- 静電エネルギー (S): 表面での分子配向に依存。適度な計算精度・コストの方法 (DFT-GGA) で再現。

K. Yamada, SY et al., Phys. Rev. B **97**, 245206 (2018).

A)コードの大規模な応用: p/n型有機半導体の混合膜における電荷注入準位の決定要因

計算結果・考察

左図 (a): 薄膜の表面に対して分子が立ち上がった場合
(b): 表面に対し分子が寝ている場合



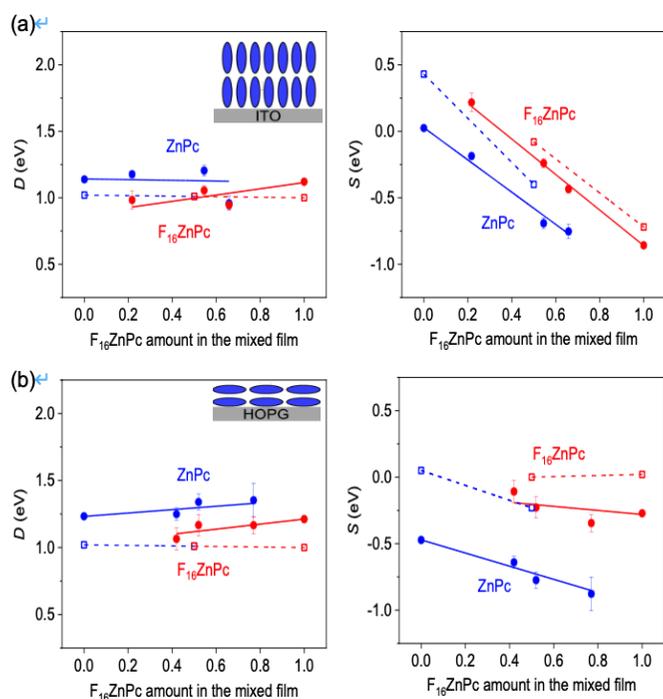
- 誘起分極 (D) の効果 (図(a,b)の左パネル) は、 GW 近似によって、精巧な実験の結果 (点線) に非常に近く再現される。

- DFT-GGAでの静電エネルギー (S) の見積もり(図(a,b)の右パネル)は、実験値 (点線) の定性的トレンドをよく再現する。

A) コードの大規模な応用: p/n型有機半導体の混合膜における電荷注入準位の決定要因

計算結果・考察

左図 (a): 薄膜の表面に対して分子が立ち上がった場合
(b): 表面に対し分子が寝ている場合

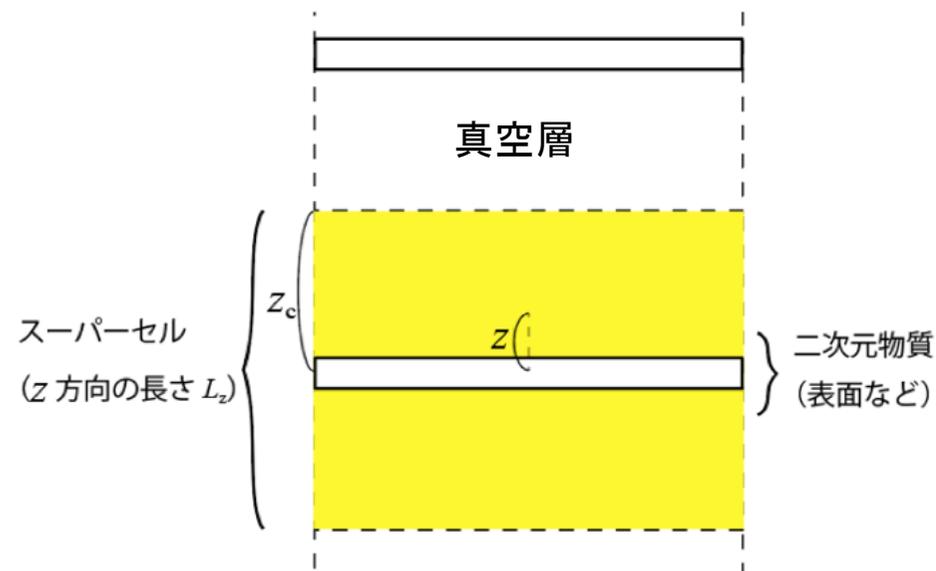


- 分子が立ち上がるほど、 S の、分子混合比 (横軸) の影響が大きく、電荷注入準位に著しい影響があると予想される。
- DFT-GGAで再現される S の傾向から、表面での分子配向の制御によって、混合膜でも電荷注入準位を連続的に変化できることがわかる。

本計算と実験値との比較から、電荷注入準位を制御するための、薄膜の構造制御に関するヒントと、それを支配する物理的な要因が明らかになった。

B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

- 本来、表面など二次元周期系では、表面垂直方向に周期性がない。
- 固体・結晶の理論計算では、3次元全方向に周期的境界条件を課す。
- ユニットセルを、表面垂直方向に沿って大きめに取り、隣接セル間の人為的相互作用を除去。(スーパーセルの方法: 右図)

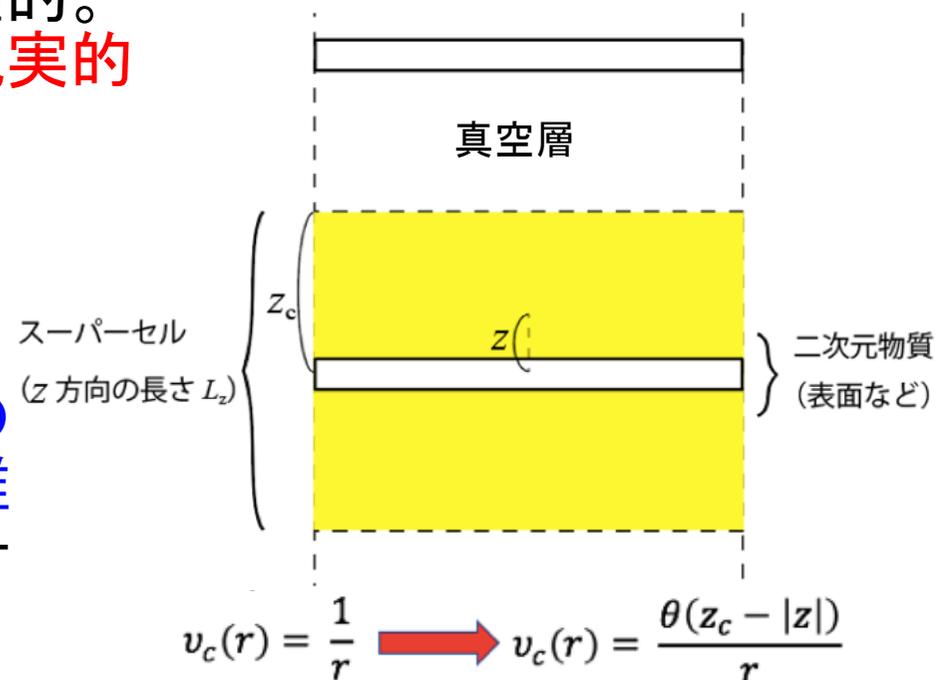


B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

- 遮蔽クーロンポテンシャルは長距離的。
100Å程度のスーパーセルが必要。現実的には計算不可。



- 本来は相互作用すべきでない方向のクーロンポテンシャルを適当な距離（カットオフ）で打ち切る。必要計算コストを大幅減。



C. A. Rozzi et al., Phys. Rev. B **73**, 205119 (2006)
S. Ismail-Beigi, *ibid.* **73**, 233103 (2006)

B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

C. A. Rozzi et al., Phys. Rev. B **73**, 205119 (2006)
S. Ismail-Beigi, *ibid.* **73**, 233103 (2006)

• 二次元のクーロンカットオフ

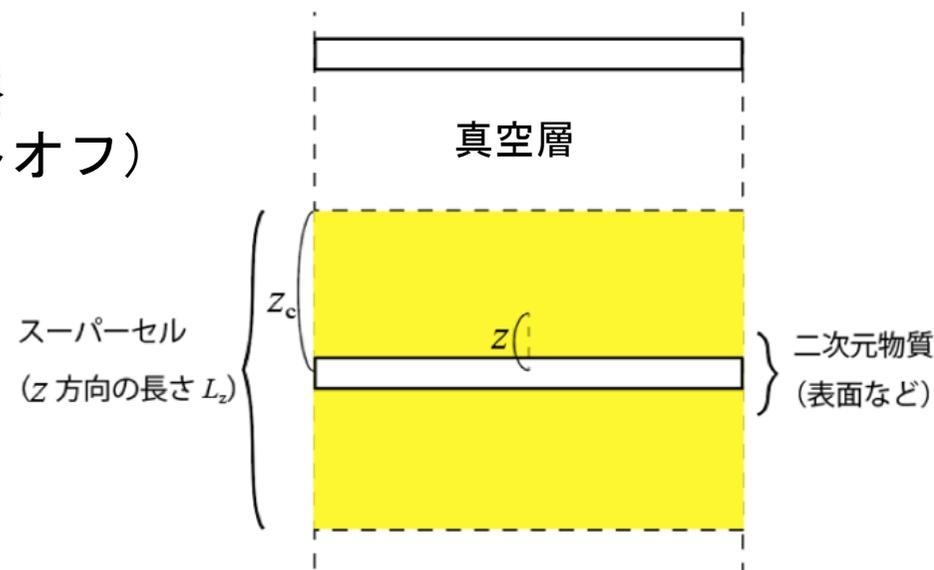
$$v_c(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2} \left\{ 1 - e^{-|\mathbf{k}_{xy} + \mathbf{G}_{xy}|z_c} \cos[(k + G)_z z_c] \right\}$$

(z_c : カットオフ)

→
$$\frac{4\pi}{\{|\mathbf{k}_{xy} + \mathbf{G}_{xy}|^2 + G_z^2\}} \left\{ 1 - e^{-|\mathbf{k}_{xy} + \mathbf{G}_{xy}|z_c} (-1)^{n_z} \right\}$$

$L_z = 2z_c$, $k_z = 0$ としてよい。

\mathbf{G} は逆格子ベクトル。 $G_z = (2\pi/L_z)n_z$



$$v_c(r) = \frac{1}{r} \quad \rightarrow \quad v_c(r) = \frac{\theta(z_c - |z|)}{r}$$

- GW 近似との併用は、あまり行われていない。
- $\mathbf{k} = \mathbf{G} = \mathbf{0}$ での発散への処置が必要：本年度はこの点を修正。

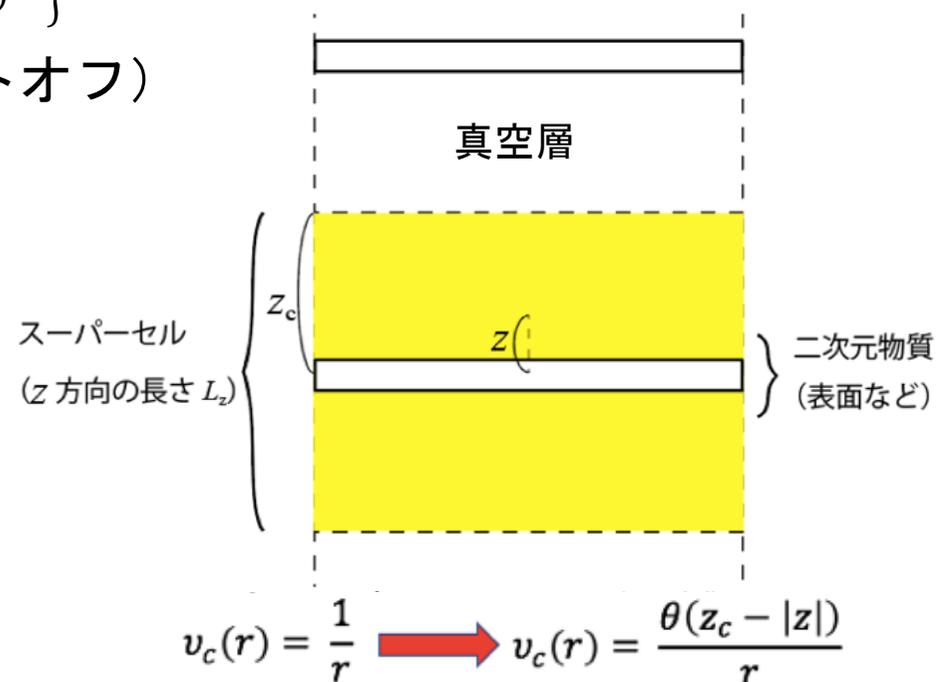
B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

C. A. Rozzi et al., Phys. Rev. B **73**, 205119 (2006)
S. Ismail-Beigi, *ibid.* **73**, 233103 (2006)

$$v_c(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\{|\mathbf{k}_{xy} + \mathbf{G}_{xy}|^2 + G_z^2\}} \left\{ 1 - e^{-|\mathbf{k}_{xy} + \mathbf{G}_{xy}|z_c} (-1)^{n_z} \right\}$$

(z_c : カットオフ)

- クーロンポテンシャル $v_c(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ のカットオフにより、誘電関数や遮蔽ポテンシャルも改変される。
- 特に、 $\mathbf{k} \sim 0$ 、 $\mathbf{G} = \mathbf{G}' = 0$ の行列要素において、波数 \mathbf{k} のゼロ極限を取る際の、方向依存性が重要。



B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

C. A. Rozzi et al., Phys. Rev. B **73**, 205119 (2006)
S. Ismail-Beigi, *ibid.* **73**, 233103 (2006)

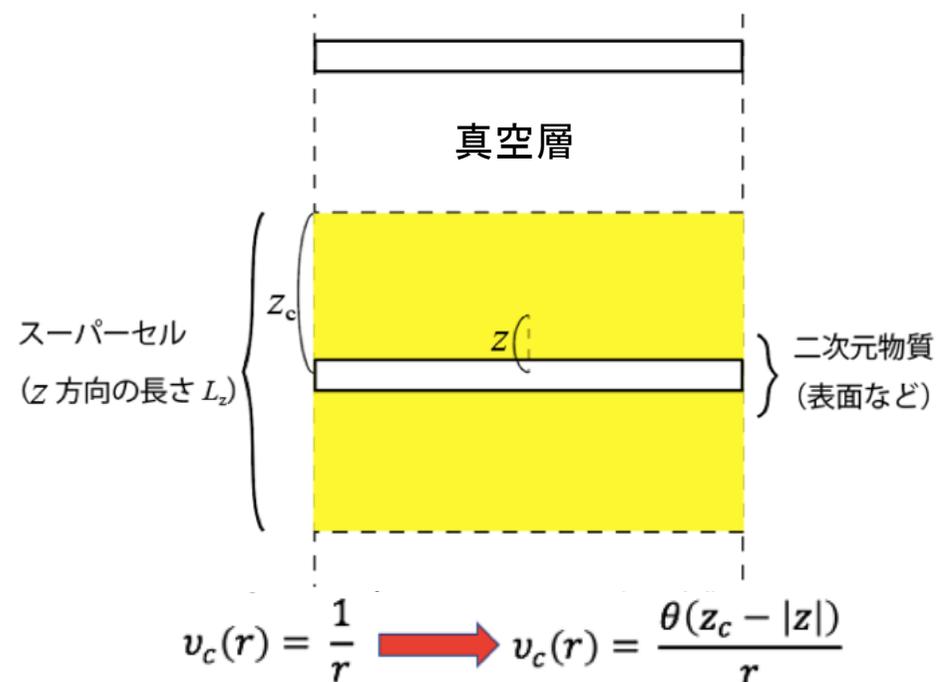
- 誘電関数（逆行列）： \mathbf{k} のノルムがゼロの極限では巨視的誘電定数が1となり、妥当。

$$\tilde{\epsilon}_{00}^{-1}(\mathbf{k}_{\parallel}) \sim \frac{1}{1 + |\mathbf{k}_{\parallel}| \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}^T L \hat{\mathbf{k}}_{\parallel}}$$

- 遮蔽ポテンシャル：昨年度まで、巨視的誘電定数を1としてクーロンカットオフを適用したのを、波数 \mathbf{k} のゼロ極限を取る際の方向依存性も考慮。

$$W_{00}(\mathbf{k}_{\parallel}) \sim v_0(\mathbf{k}_{\parallel}) - 4\pi R \hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \cdot L \hat{\mathbf{k}}_{\parallel} \quad (\mathbf{k}_{\parallel} \sim 0)$$

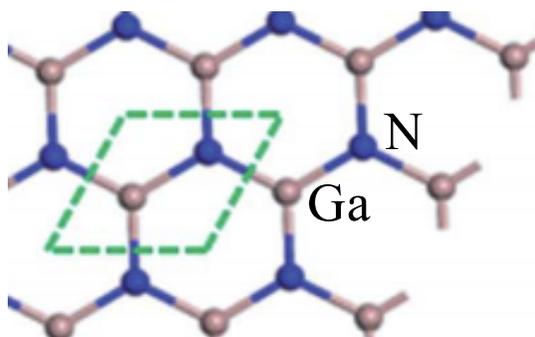
$\hat{\mathbf{k}}_{\parallel}$: 波数 \mathbf{k} のゼロ極限を取る際の、二次元面内の角度依存性を考慮。



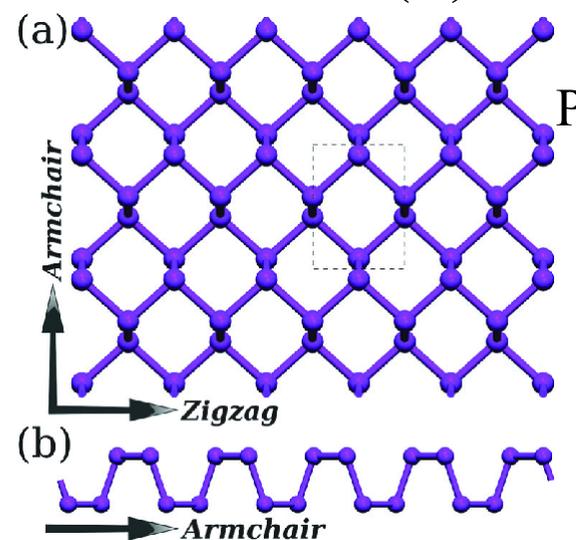
B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

C. A. Rozzi et al., Phys. Rev. B **73**, 205119 (2006)
S. Ismail-Beigi, *ibid.* **73**, 233103 (2006)

二次元系のテスト: GaNシート、ホスホレン (P) シート



GaNシート (10 Å)



ホスホレン (15 Å)

- スーパーセルの長さ L_z は10-20 Å程度にとった。
- SX-ACE上で200~600程度の並列度で計算を行った。

B) 表面・界面系への適用に向けた実装: クーロンカットオフの方法

ホスホレンの直接バンドギャップの計算結果

	This work	Previous work	文献値
Band gap (eV) 40 × 54 × 1 k -points	1.85	1.92	~1.8
Band gap (eV) 30 × 42 × 1 k -points	1.81	1.95	~1.8
Band gap (eV) 22 × 30 × 1 k -points	1.77	1.95	~1.8
Band gap (eV) 10 × 14 × 1 k -points	1.79	2.22	~1.8

文献値: F. A. Rasmussen et al., Phys. Rev. B **94**, 155406 (2016)

- 遮蔽クーロンポテンシャル W の $k \sim 0$ 近傍での異方性の扱いにより、**k**点数への依存性が改善。少ない**k**点数でも十分に収束。

C)プログラムコードの性能評価・考察

東北大サイバーサイエンスセンターの共同研究者による全体的な解析結果:

32-64コア程度使用の小・中規模程度のテストでの解析において、

- MPI_ALLTOALLV通信が、経過時間の上位（全経過時間の50%近く）を占める。
- ベクトル化率（上記テストでは98 %程度）でも、ALLTOALLV通信のコードでのベクトル化の寄与が大きく、それ以外の箇所でベクトル化を行う余地が少なくない。

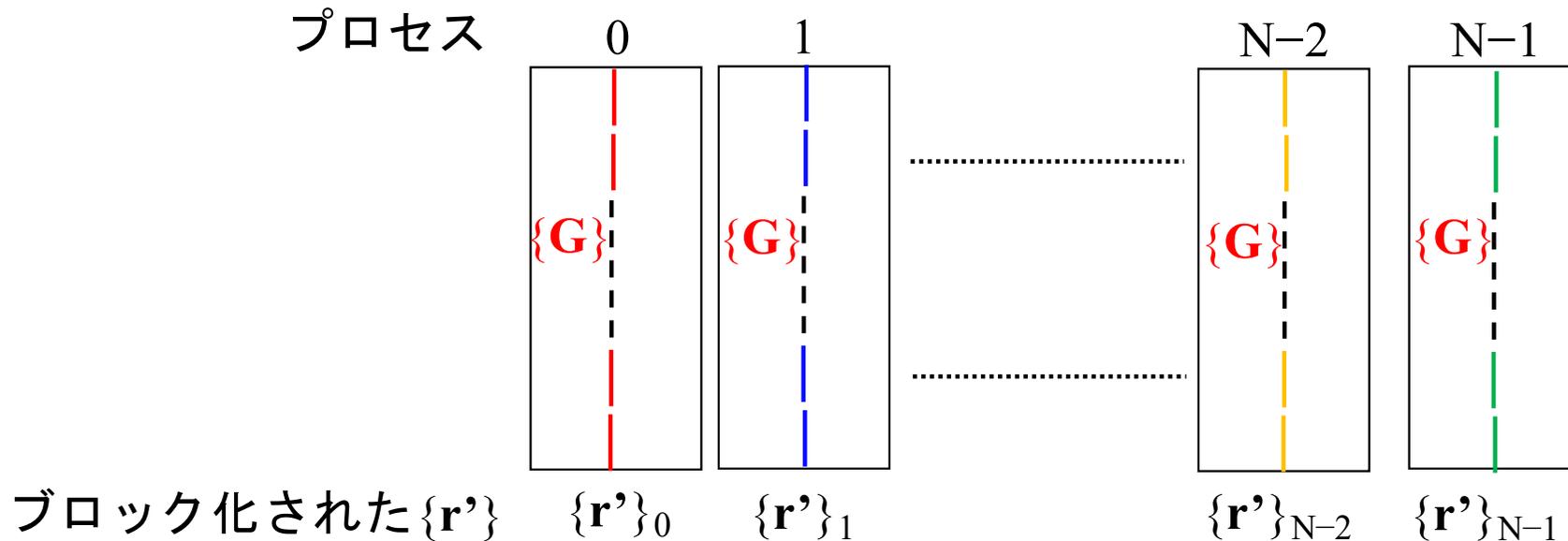
C) プログラムコードの性能評価・考察

GWSTプログラムコードでのMPI_ALLTOALLV通信の例:

二次元配列でのFast Fourier Transform (FFT): $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{G}$; $\mathbf{r}' \Rightarrow \mathbf{G}'$

複素物理量 $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Rightarrow P(\mathbf{G}, \mathbf{r}') \Rightarrow P(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$

- 変数 $\{\mathbf{r}'\}$ について各プロセスにブロック分割し、 $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{G}$ を実行。



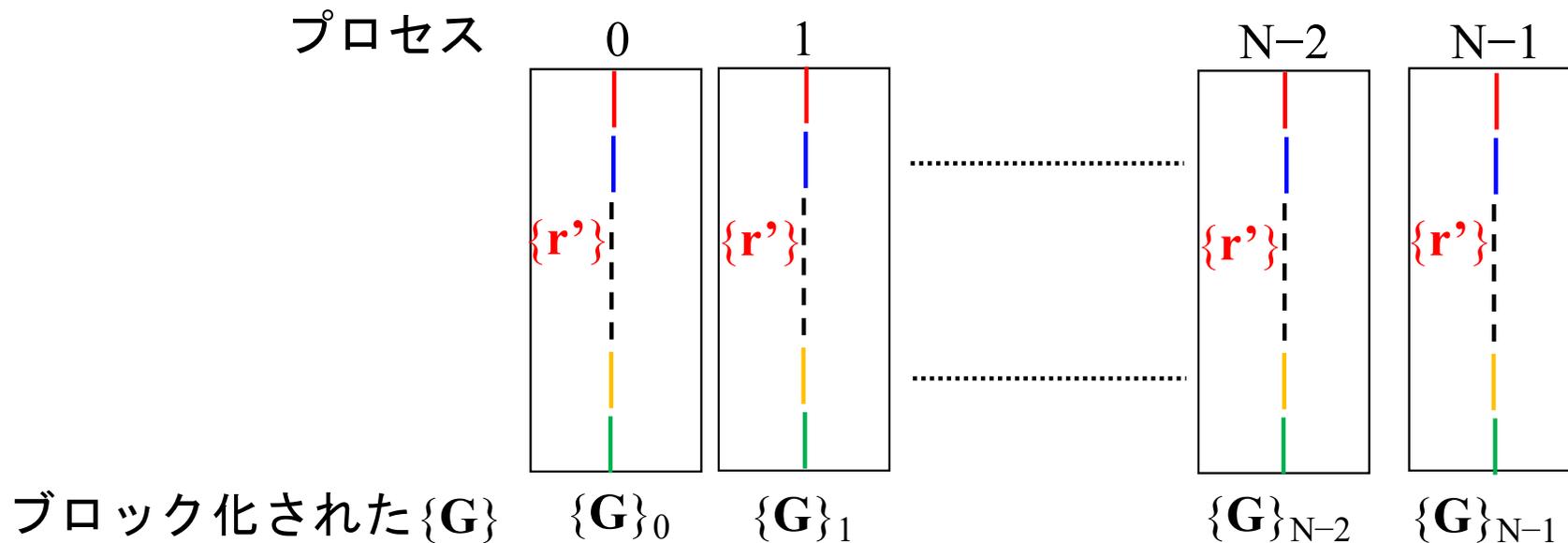
C)プログラムコードの性能評価・考察

GWSTプログラムコードでのMPI_ALLTOALLV通信の例:

二次元配列でのFast Fourier Transform (FFT): $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{G}; \mathbf{r}' \Rightarrow \mathbf{G}'$

複素物理量 $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Rightarrow P(\mathbf{G}, \mathbf{r}') \Rightarrow P(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$

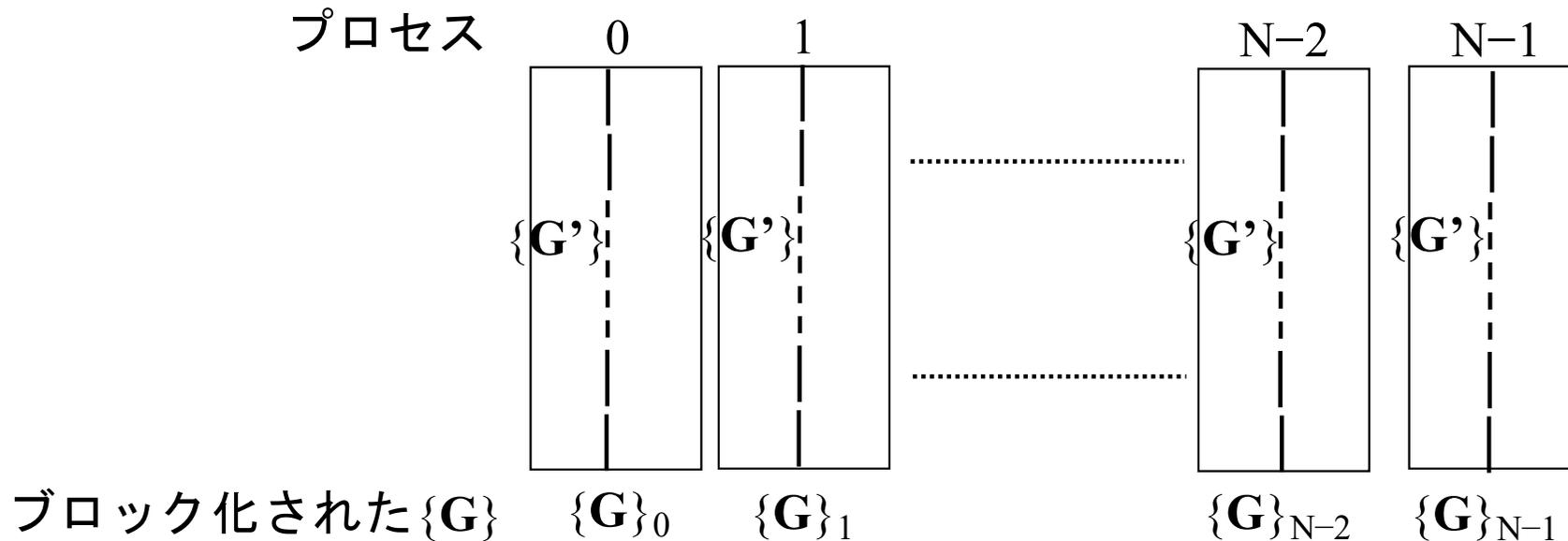
- ・ MPI_ALLTOALLV通信が行われ、変数 $\{\mathbf{G}\}$ についてブロック化



C)プログラムコードの性能評価・考察

GWSTプログラムコードでのMPI_ALLTOALLV通信の例:
二次元配列でのFast Fourier Transform (FFT): $\mathbf{r} \Rightarrow \mathbf{G}$; $\mathbf{r}' \Rightarrow \mathbf{G}'$
複素物理量 $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Rightarrow P(\mathbf{G}, \mathbf{r}') \Rightarrow P(\mathbf{G}, \mathbf{G}')$

- ・ $\mathbf{r}' \Rightarrow \mathbf{G}'$ を実行。



C)プログラムコードの性能評価・考察

- 親プロセス (RANK0) でALLTOALLVによる通信のコストがほとんどなく、RANK0以外でコストが顕在化していたため、解析結果が出るまで気付くことができなかった。
- 今後は、通信処理の最適化のためのコンパイルオプションの検証や、MPI_PUT/MPI_GETによる代替などの可能性を検討するが、2020年度以降に使用できる可能性のあるSX-Aurora TSUBASA上での使用も見据え、選択肢を慎重に検討していきたい。

結言

- GWSTプログラムコードの特長と、大規模な計算リソースを活かすことで、比較的単位胞の大きい、p/n型有機半導体混合膜の電荷注入準位について洞察を得ることが可能になった。
- クーロンカットオフの実装の改変により、計算値の収束がよくなり、有機分子薄膜などの現実的な計算シミュレーションの実現に近づいた。
- コードでのMPI_ALLTOALLV通信の使用の最適化や、それ以外のパートのベクトル化率の向上というコードの課題が明らかになった。

今後の課題

- MPI_ALLTOALLVの通信コストの問題や、他の箇所のベクトル化率向上を、東北大学サイバーサイエンスセンターの共同研究者と連携して進める。
- *GW*近似のみで、有機分子薄膜の表面・スラブモデルへの適用を進め、電荷注入準位の膜厚依存性などを検証する。
- 典型的な金属表面への物理吸着における有機-金属界面での電子準位接続の再現を、古典的な鏡像電荷模型によって試みる。

成果

- 学術論文

S. Yanagisawa, “Determination of the ionization energy and the electron affinity of organic molecular crystals from first-principles: dependence on the molecular orientation at the surface”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 031002 (2020).

- 国際会議プロシーディングス

S. Yanagisawa, *T. Yamashita*, and R. Egawa, “Enhancement of the *GW* space-time program code for accurate prediction of the electronic properties of organic electronics materials”, the proceeding book “Sustained Simulation Performance 2018 and 2019”, pp. 225-234 (Springer 2020).

- 国際会議発表

S. Yanagisawa and *I. Hamada*, “Role of the molecular configuration on the electronic structure of organic crystals: A combined DFT and GW study”, The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Osaka University Hall, Osaka, October 28-30, 2019 (poster).

- 国内会議発表

- その他

Y. Uemura, *S. A. A. Rahman*, *S. Yanagisawa*, and *H. Yoshida*, “Impact of the molecular quadrupole moment in the molecularly mixed film of organic semiconductors”, *submitted to Phys. Rev. B*.

S. Yanagisawa and *A. Schindlmayr*, *to be submitted*.