平成 26 年度 TSUBAME 産業利用トライアルユース 成果報告書

利用課題名 無機材料開発への第一原理計算の活用

英文: First principles calculations for development of inorganic material

松成 秀一

Shuichi Matsunari

(株)ニコン

Nikon

固体酸化物の第一原理的電子状態計算は、密度汎関数理論の発展により、数百原子程度のセルにおいても適 用可能となってきている。しかし、一般的な交換相関相互作用近似ではバンドギャップが小さめに計算される傾向に ある。本課題では、40原子イットリア(Y2O3)のバンドギャップ計算にG0W0近似を適用し、その近似の有効性および、 並列計算の有効性を検証した。まず GW 計算による補正効果を検証した結果、一般的な汎関数(GGA)では実験値 に対し 70%程度の計算値になったのに対し、GW 計算では実験値に近い計算結果が得られた。今回計算に用いた 条件では、36core 並列まで直線的なスピードアップが見られ、並列計算が十分有効であることが分かった。

In this report, we discuss band gap calculations of a 40-atom yttria (Y_2O_3) crystal within the G_0W_0 approximation and the parallelization efficiency of those calculations. The calculated band gap is confirmed to be improved by the approximation. When four hundred bands are used, a linear decrease in the total calculation time is observed for parallelization with up to 36 cores (3 nodes). This improved efficiency is important for larger systems.

Keywords: 電子構造, バンドギャップ, GW 近似, 第一原理計算

背景と目的

第一原理電子状態計算は方法論の発展と計算機の 高性能化により、欠陥の形成・ダイナミクスから光吸収 スペクトルなどの光学特性まで幅広く、応用へ向けた研 究が活発に進んでいる。電子系の交換相関相互作用 に対し、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似 (GGA)は第一近似として広く用いられ、結晶の格子定 数・結合距離等の構造的物性や化学反応過程におけ るエネルギー変化、相安定性などの算出について、信 頼性の程度も調べられており、実験だけからはわから ない状態の検証・予測に応用することも可能となってき ている。しかし、電気伝導特性・光学特性にとって重要 な物性値であるバンドギャップは実験値に対し大きく過 小評価されるという問題がよく知られている。実験値が わかっている系であれば、それを用いて経験的に補正 をすることも可能であるが、実験的な観測結果がない 系や不純物や結晶性の影響で材料本来の値と異なっ ている実験例もある。よって、第一原理計算を無機材 料開発に活用する上で、バンドギャップを高精度に予 測することは重要な課題である。LDA, GGA による限 界を乗り越えるため、交換項にHF近似を混合したハイ ブリッド汎関数を用いる方法など高精度な計算手法が 開発されている。その中で、本研究では多体量子論に 基づく摂動補正を加える GW 近似に注目し、 TSUBAMEを用いてその有用性を検討した。

GW計算は一般的なGGA計算よりも負荷が大きく、 数 10 原子規模の計算でも並列計算を有効に使う必要 がある。本プロジェクトでは、無機材料における GW 計 算、及び GW 計算並列化の有効性を検証することを目 的とし、40 原子の酸化イットリウムを例として実施した。

概要

本研究では、図1に示さている酸化イットリウムY₂O₃ について、GGA 及びG₀W₀計算によりバンドギャップを 調べた。バンドギャップの GGA 計算値は実験値の 70%程度であるが、GW 計算による値は実験値に近く、 高精度計算による改善が見られた。今回用いた G₀W₀ 計算は無機材料におけるバンドギャップの予測に利用 できる。

また、今回検証した条件では 36 コア並列までスピー

ドは直線的に上昇した。この結果によりTSUBAMEの ようなスパコンを用いれば、今回検証したより大きなサ イズの結晶セル(より多くのバンド数が必要となる系)の 計算も可能であることがわかった。



図1.酸化イットリウム(Y₂O₃; Bixbiyte,希土類C型蛍石)の結晶構造 (conventional cell, 80 原子)。緑色の 球がイットリウム、赤色が酸素を表す。

計算方法

ABINIT コードを用いて計算を行った[1,2]。交換相 関汎関数には GGA を用い、内殻電子はノルム保存擬 ポテンシャルを用い明示的には扱わない[3]。GW 計算 では DFT 計算から直接得られるグリーン関数 Go と、 分極関数、誘電関数の計算を介して得られる遮蔽クー ロン相互作用 Woを用いた GoWo 計算を使用した。その 際、GoWo 計算に使用するバンド数を少なくする手法を 一貫して用いた[4]。Y2O3 結晶の格子定数には GGA で緩和した値 10.878Å を用いた。これは実験値 10.60Å[5]に対して 2.6%程度の相対誤差である。 GoWo 計算では、同じ格子定数をもつ 40 原子の primitive cell を用いた。GoWo 計算における逆格子空 間 Brillouin zone 内の平均には、4×4×4のk点メッ シュを用いたが、計算時間ベンチマークでは 2×2×2 のk点メッシュを用いた。

結果および考察

GGA 計算によって得られた Y₂O₃ (conventional cell)のエネルギーバンド図を図2に示す。伝導帯の底 はガンマ点にある。一方で、価電子帯の頂上は詳細に 見るとガンマ点からわずかにずれている。しかし、ガン マ点付近ではかなりなだらかになっており、エネルギー 的にはほとんどガンマ点と変わらないため、本研究の GW 近似ではガンマ点でのギャップを計算し比較する。 GGA 計算によって得られたバンドギャップの値は 4.08 eV であり実験値 5.8 eV[6]に対して、70%程度過小評 価されている。



図2. Y₂O₃エネルギーバンド構造。

GW 計算では摂動計算のための非占有軌道の数に 対する収束性が問題となる。近年、Bruneval らが開 発した手法により、バンド数に対する収束性が著しく 向上することがわかっている[4]。ABINITではこの手 法を実装しており、GW 計算の実用を後押ししている。 図3に Y₂O₃ の系でバンド数に対するバンドギャップ値 の収束性を検討した結果を示す。占有軌道のバンド数 は 96 であるので、4 から 5 倍程度のバンド数で収束し ていることがわかる。

バンド数 500 での G_0W_0 計算によるバンドギャップ値 は 5.76 eV となり、実験値(5.8eV[6])と近い値が得ら れた。その他の半導体・酸化物系でも系統的に、 G_0W_0 計算により約 10%以内の誤差に収まることが知られて おり、今回検証した Y_2O_3 の系でも、妥当な計算が可能 であることが確認できた。



図3. Y₂O₃ におけるバンドギャップ値のバンド数に対す る収束性。

以上の結果を踏まえ、並列計算の有効性の検証を 行った。バンド数は400とし、2×2×2のk点メッシュを 用いた。ベンチマーク計算を行った結果を図4に示す。 ノード数(並列コア数)としては 1(12), 2(24), 3(36), 4(48), 6(72)で計算を行い、DFT 波動関数を求める部 分も含めた GoWo 計算全体の計算時間をまとめた。図 4(b)から、今回用いた条件では36コア(3ノード)並列程 度までスピードは直線的に上昇し、それ以上で並列効 率が著しく下がることがわかる。12 コアより小さな並列 数では4日以内で計算が終わらない可能性があるため 検証を行っていないが、GW 計算において並列計算が 有効に利用できることがわかった。より大きなセル(バ ンド数)の計算では、今回よりも優れた並列効率が期待 できる。

まとめ、今後の課題

無機材料のバンドギャップ値の予測に関して、GGA 計算では不十分であるが、G₀W₀計算を用いることで、 GGA 計算より信頼性の高い結果が得られ、40 原子程 度のセルでも実用的な時間内で計算が可能である。よ り大きなセルでの並列効率は今回よりも優れているた め、TSUBAME のような 100 コア並列も可能なスパコ ンを使えば、GW 計算を材料開発へ活用することが十 分可能であると考えられる。100 原子程度の GW 計算 は荷電点欠陥の形成エネルギー計算にも適用可能で ある。 今回、摂動補正の最低次である GoWo計算を用いた が、より高精度にバンドギャップを計算するためには、 セルフコンシステントに計算する方法や vertex 項を加 える方法などを検討することが必要である。また、今回 は価電子帯頂上と伝導帯の底の DFT 一電子エネルギ ー(固有値)への補正を計算し、バンドギャップのみに 注目したが、バンド図を計算する場合はワニエ関数を 使用するなどの工夫が必要になる。



図4. G₀W₀ 計算ベンチマーク結果。(a)計算コア数と全体の計算時間。 (b)ノード数と(1 ノード計算に対する)ス ピードアップ。

参考文献

- [1] X. Gonze et al., Z. Kristallogr. 220, 558-562 (2005).
- [2] X. Gonze et al., Phys. Comm. 180, 2582-2615 (2009).
- [3] M. Fuchs and M. Scheffler, Comput. Phys. Commun. 119, 67 (1999).
- [4] F. Bruneval and X. Gonze, Phys. Rev. B 78, 085125 (2008).
- [5] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel et al. Physica B, 208—209 (1995).
- [6] J. Robertson, J. Vac. Sci. Tech. B, 18(3), 1785-1791 (2000).