

TSUBAME 共同利用 平成 25 年度 産業利用 成果報告書

利用課題名 電子デバイス材料の計算機設計
英文: Computer design of materials for electronic devices岩崎 誉志紀、渥美照夫
Yoshiki Iwazaki, Teruo Atsumi太陽誘電株式会社
Taiyo Yuden Co., Ltd.
<http://www.yuden.co.jp/jp/>

本報告では、電子デバイス用途材料として多用される遷移金属酸化物中の欠陥に関する第一原理計算について、ペロブスカイト型構造酸化物を例に報告する。遷移金属中の不純物レベルを正確に見積もるためには、局所密度近似(local density approximation: LDA)を越える交換相関エネルギーの取り扱いが重要になるが、本報告ではこれらの問題に対するハートリーフォック法-密度汎関数法の Hybrid 汎関数の効果について報告する。さらに、電子デバイス用途・有機電解液の大規模計算に向けて、GPGPU(General-purpose computing on graphics processing units)を活用した古典 MD の検討結果についても報告する。

We report our study about defects in material used for electric devices. Perovskite-type oxide that shows various physical properties changes its character depending on the defect species. However, the defect states are difficult to be treated with conventional exchange-correlation functionals, such as LDA and GGA. We will show the effects of HF-DFT hybrid functional (HSE) on the electronic structure calculation of defects in perovskite-type oxide. Furthermore, we also present our study on GPGPU calculation of classical MD simulations aiming the clarification of physical and chemical properties observed in electrolytic solutions used for energy storage devices.

Keywords: First-principles calculation, perovskite, defect, GPGPU, electrolytic solution

背景と目的

電子デバイスに用いられる無機材料、有機材料には様々な機能の発現が求められている。半導体や酸化物等の無機材料においてはごくわずかな欠陥や不純物に起因する材料内部のナノレベルの構造変化によってその電子物性が大きく変化する事が知られており、これらの理解と制御が材料開発における鍵となる。また、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ等のエネルギーデバイス開発では、使用される電解液の物性予測に対し古典分子動力学(Molecular dynamics: MD)シミュレーションによる大規模計算が有効である事が知られているが、GPGPU(General-purpose computing on graphics processing units)の活用によりMDシミュレーションの高速化や大規模化が期待される。本利用課題では、実験のみのアプローチでは理解が困難なこれらの課題に対する原子レベルでの計算機シミュレーションを念頭に、そのベースとなる基礎技術(固体不純物状態に対する

ハイブリッド汎関数法の効果、並びに電解液 MD 計算における GPGPU の効果の検証)について検討を行った結果について報告する。

概要

1) 固体不純物レベルの検討ではペロブスカイト型酸化物のプロトタイプであるチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)を例に酸素欠陥と水素が及ぼす相互作用について検討を行った。酸素欠陥中にトラップされた水素が形成する特徴的な in-gap 状態に着目し、この状態にハイブリッド汎関数(HSE)が与える効果を検討した。また、2) GPGPU を利用した電解液 MD シミュレーションでは、プロピレンカーボネート(PC)溶媒に対する 100 万分子シミュレーションを実行し、GPGPU により計算速度が約 2.5 倍高速化する事を確認した。また、典型的な単一溶媒の 10 万分子シミュレーションを実行し、その軌跡から密度および粘度を求めて実験結果と比較した。

結果および考察

1) 固体中の不純物レベルに与える汎関数の影響

SrTiO₃ 中の典型的な欠陥である酸素欠損は一般的には2個の電子を放出する2価に帯電(V_O²⁺)した欠陥であると考えられているが、我々の検討では水素強還元雰囲気下では負に帯電した水素(ヒドリド H⁻)が安定に酸素欠陥位置を専有する事が示された[1]。また、酸素位置のヒドリドはもうひとつの水素を弱く引きつけ、二個の水素が酸素欠陥サイトに専有した図1に示す構造(2H)_Oが存在しうる可能性が示唆された[1]。この(2H)_Oの構造で特徴的な点はTiのダングリングボンドが二つの水素で終端されることによりギャップ中に深い水素不純物レベルを形成し、全てのキャリアが不純物レベルにトラップされる事である(図1)。

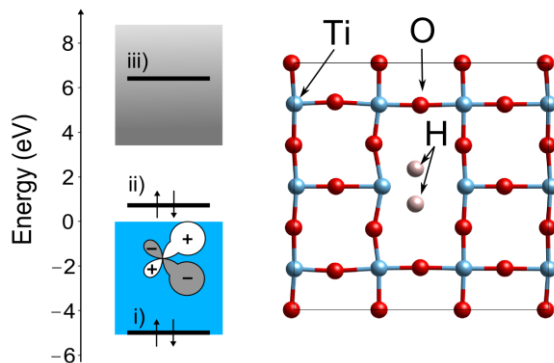


図1 酸素欠陥にトラップされた SrTiO₃ 中の二つの水素(ヒドリド)と不純物レベルの模式図

これら深い欠陥レベルを一般的な交換相関汎関数(LDA, GGA)で取り扱うことは難しく、ハイブリッド汎関数等のより精度の高い交換相関エネルギーの取り扱いが必要とされる。しかしながら、平面波基底でのハートリーフォック Exchange の計算は計算負荷が高く、特に欠陥を含む大規模なスーパーセル計算ではその計算負荷の増加が問題になる。我々はこの問題を解決するために TSUBAME の計算機資源を利用し 136 原子を含むスーパーセル(Sr₂₇Ti₂₇O₈₀H₂)に対する複数のハイブリッド計算(HSE)を実行し、その結果を GGA(PBE)の計算結果と比較した。計算コードは VASP(PAW 法)を用いた。図 1 に示した結晶構造に対する水素の部分状態密度(Partial density of states: PDOS)の計算結果を図 2 に示す。この結果から、PBE 計算では過小評価されていたバンドギャップ(~2.1eV)が HSE 計算

ではほぼ実験値と等しくなる(~3.4eV)と同時に、バンドギャップの改善により電子で占有されたギャップ中の不純物レベルの位置が相対的に深い位置に現れる事が分かる。また、生成エネルギーを計算した結果、HSE 計算ではバンドギャップの改善に伴って欠陥の安定性が高まり、GGA の計算で不安定とされていた図 1 の欠陥構造が HSE では安定となる事が示された[1]。

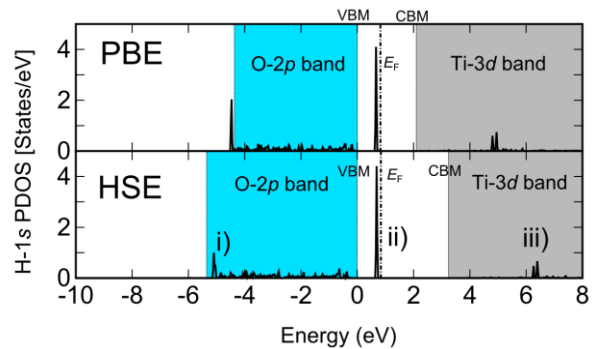


図2 SrTiO₃ 中の深い不純物レベル位置の汎関数(GGA-PBE, HSE)依存性

2) GPGPU を利用した電解液 MD シミュレーション

有機溶媒の MD シミュレーションに対する GPGPU の効果検証のため、GROMACS (Gromacs4.6.1) を用いてベンチマーク計算を実行した。まずベンチマークとしてプロピレンカーボネート(PC)100 万分子をランダムに配置した構造を初期値とした冷却過程温度における熱平衡状態のシミュレーションを行った。同条件(Total 1ps, 2000step, 時間刻み 0.5fs, 温度 300K, 圧力 1atm, general AMBER 力場)のシミュレーションを、1つの Thin 計算ノード(CPU Xeon X5670 12Core/node, GPU NVIDIA Tesla K20X 3GPU/node)上で、CPU Core 数と GPU 数を変えて実行し、その速度を比較した。結果を図 3 に示す。この結果から、GPU の利用により CPU のみの場合よりも 2.5 倍程度高速化することが確認出来た。また、GPU を 1 から 2, 3 へと増やしても速度上昇効果が小さい事も確認されたが、これは CPU と GPU 間の通信帯域の狭さが原因ではないかと予測している。また、実際の電解液の特性予測計算では ns オーダーのシミュレーションが必要になるが、10 万原子程度の計算であれば数日で計算終了するために、これが実用的な計算規模と判断した。

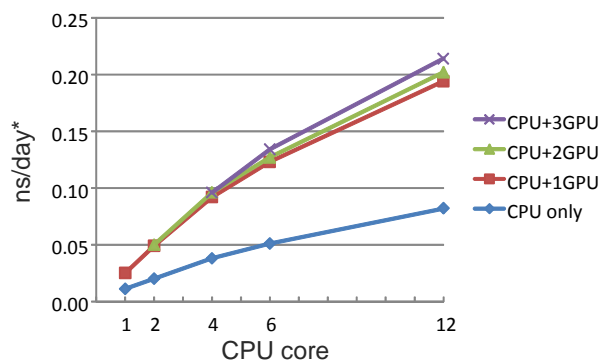


図3 PC100万原子のMDシミュレーションのベンチマーク。ns/day* は1日で計算できるシミュレーション時間。

表1に単一溶媒のPC, アセトニトリル(AN), エチレンカーボネート(EC), γ -ブチロラクトン(GBL), ジメチルカーボネート(DMC), エチルメチルカーボネート(EMC)の10万分子のシミュレーション(1ns, 2,000,000step)を実行し、その軌跡から密度および粘度を求めて実験値と比較した結果を示す。

表 1. 溶媒の密度と粘度の実験値と計算値

	Density (g/L)		Viscosity (cP)	
	calc.	exp.	calc.	exp.
AN	759.9	786	0.33	0.35
EC	1314.9	1320	2.55	1.9
PC	1202.0	1200	3.82	2.5
GBL	1084.4	1129	1.88	1.5
DMC	1063.6	1070	0.60	0.6
EMC	1013.7	1010	0.84	0.7

これらの結果から、AMBER 力場を用いた古典MDシミュレーションにより溶媒の密度については十分高精度な予測が行える事が示された。また、粘度については十分な定量性の確保は難しいものの、定性的なレベルでの予測は可能であることが分かった。

まとめ、今後の課題

今回の検討により、TSUBAMEの計算資源を使うと、多くの計算資源を有するハイブリッド汎関数計算でも複数ジョブが速やかに実行可能であり、生成エネルギーの計算など複数の計算結果を必要とする解析にも効果的であることが示された。また、GPGPUを用いたMD

計算では、GPGPUの効果として2.5倍の計算速度の向上が確認され、実際の電解液予測に必要な十分な規模の計算がTSUBAME上で実行可能であることが分かった。今度は、実際のデバイスで用いられている混合溶媒や、電解質・添加剤を加えた溶媒のシミュレーションを行う事を計画している。

参考文献

[1] Y. Iwazaki, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, APL Mat. 2, 012103 (2014).