

第一原理計算に基づく大規模自己組織化ナノ構造における熱電特性 の計算

新屋ひかり

横浜国立大学大学院工学研究院

大阪大学大学院基礎工学研究科附属スピントロニクス学術連携研究教育センター

福島鉄也

大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター

吉田博

東京大学スピントロニクス学術連携研究教育センター

1. はじめに

熱電材料は高いゼーベック係数と電気伝導度、低い熱伝導率によって効率化される。これら3つの物理量は全てトレードオフの関係にあるため通常のバルク材料での最適化は困難である。近年ではキャリアとフォノンの平均自由行程の違いを考慮した界面や不純物クラスターの形状・サイズ制御により、「ガラスのように低い熱伝導率を持つが電子はよく通す」、いわゆるフォノンガラスの実現に向けた研究が進められている。ここで不純物クラスターの低次元化を行うと、状態密度が急峻となりゼーベック係数の向上も期待されるので、まさに「一度で三度美味しい」手法である。

本稿では $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ (以下、TAGS と記載する)を対象物質として扱った。TAGS はGeTe とAgSbTe₂に相分離する傾向にあり、さらにAgSbTe₂中で不純物クラスター $[2V_{\text{Ag}}+\text{Sb}_{\text{Ag}}]$ が自発的に析出することが第一原理計算に基づく先行研究で得られている[1-3]。TAGS を用いて上記で述べたフォノンガラスを実現させるためには不純物クラスターの形状やサイズ制御が必須となる。第一原理計算に基づく形状・サイズ制御のシミュレーションはいくつかの例で成功を収めている[4]。このようなシミュレーションを行う際には個々の原子間の相互作用を知る必要がある。TAGS は四元合金であるため局所環境効果を獲得するためのモデルは煩雑となり、従来の電子状態計算手法ではオーダー N^3 程度の計算量になるため現実的ではない。

そこで、本稿ではオーダー N 遮蔽Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) グリーン関数法のパッケージであるKKRnanoをOakforest-PACS スーパーコンピュータシステム上で最適化を施し、TAGSの大規模全電子計算を行なった。KKRnanoは一般的な電子状態計算手法では困難とされているナノスケールサイズの配置・構造・スピン不規則系の電子状態計算をオーダー $N(N^2)$ レベルで計算可能である。以下、KKRnanoプログラムの簡単な説明と局所環境効果が与える電子状態計算結果について述べる。

2. オーダー N 遮蔽Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) グリーン関数法

KKR法はKorringa, Kohn, Rostokerによって考案された固体中の電子の状態を計算する手法の一つである[5, 6]。一般的な固有値問題を解くような電子状態計算手法とは異なり、電子系を多重散乱理論により記述する。当初は結晶のグリーン関数の極から電子の固有値計算を行なっていたため、計算量の大きさから実用上困難を伴うことが指摘されていた。しかし、計算機性能の向上や数値計算手法の発展により密度汎関数理論[7, 8]と組み合わせることでコーン・シャム方程式に対する一電子グリーン関数を直接計算することが可能となり、KKRグリーン関数法として近年盛んに利用されている。KKRグリーン関数法は全電子計算であるため擬ポテンシャルを選択する必要もなく、Shape function を利用し異方的なポテンシャル部分をボルン近似により球対称部分

からの摂動として取り扱うことで、フルポテンシャルへの拡張も可能である。また、得られた一電子グリーン関数から線型応答理論を用いることで輸送現象、磁気光学効果、フォノン励起等が比較的容易に議論することができるのも KKR グリーン関数法の注目すべき長所の一つと言える。

フルポテンシャル KKR グリーン関数法では結晶に対して図1のようにポロノイ分割を行う。

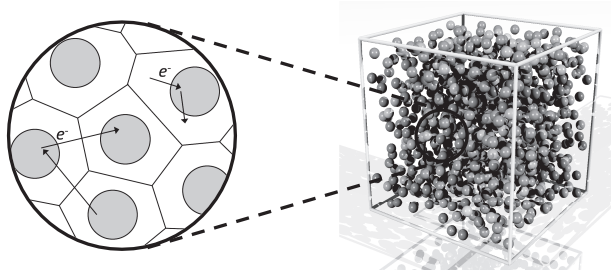


図1：結晶のポロノイ分割

左図は結晶中に存在する原子の拡大図であり、 e^- と黒矢印は電子が結晶ポテンシャルによって散乱されている様子を表している。

分割された各ポロノイセルに対して、次のようにグリーン関数が定義される。

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{R}^n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}^{n'}; E) = \delta^{nn'} G_s^n(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) + \sum_{LL'} R_L^n(\mathbf{r}; E) G_{LL'}^{nn'}(E) R_L^{n'}(\mathbf{r}'; E)$$

r, R はそれぞれ原子と電子の位置、 E は虚数を含むエネルギー、 $R_L^n(\mathbf{r}; E)$ は動径方向のシュレディンガー方程式の原点で正則な解である。右辺第1項は単一ポテンシャルによる散乱を表し、多重散乱の効果は第2項に含まれている。単一ポテンシャルによる散乱項はオーダー N レベルで計算可能であるので、大規模系においても計算コストの観点からは問題にはならない。しかし、多重散乱項の取り扱いには単純ではなく、係数 $G_{LL'}^{nn'}(E)$ (KKRの構造定数と呼ばれる)を得るためには、下記のダイソン方程式を解く必要がある。

$$G_{LL'}^{nn'}(E) = G_{LL'}^{r,nn'}(E) + \sum_{n''L''L'''} G_{LL''}^{r,nn''}(E) t_{L''L'''}^{n''}(E) G_{L''L'}^{n''n'}(E)$$

ここで、 $L = (l, m)$ 、 $G_{LL'}^{r,nn'}(E)$ は参照系のグリーン関数、 $t_{L''L'''}^{n''}(E)$ はシングルサイトの t 行列である。KKRグリーン関数法はコーン・シヤム方程式を解くわけではなく、あらわに基底関数を必要としないためカットオフエネルギー等のパラメーターを必要としないが、グリーン関数の部分波展開を行う際の L (L_{max})がパラメーターとなる。実際の計算では有限の L_{max} を用いるため、グリーン関数の虚数部分から導かれる電子密度にずれが生じるが、Lloyd公式により求められる状態密度を利用し電子密度の補正を行う。

ダイソン方程式を解く部分がKKRグリーン関数法において最も計算コストが必要な箇所となる。一般的なKKRグリーン関数法の場合は、参照系として解析的に解くことができる自由空間のグリーン関数を利用する。この場合、上記方程式を解くためには逆行列の計算が必要となり、計算コストがオーダー N^3 となる。遮蔽KKRグリーン関数法ではオーダー N (またはオーダー N^2)を実現するために、参照系として斥力ポテンシャルが周期的に並べられた系を使用する。この参照系のグリーン関数は距離に対して指数関数的に減衰するため、疎行列を扱うことになり計算コストが大幅に減少することとなる。この遮蔽化に加えて逆行列をあらわに計算することなく逐次的にダイソン方程式を解くことで大規模並列計算の実現が可能である。ダイソン方程式を形式的に書き下すと

$$G = -(\Delta t)^{-1} + (\Delta t)^{-1} X (\Delta t)^{-1}$$

となる。 $(\Delta t)^{-1}$ はサイト対角な量で簡単に計算可能なので、ボトルネックとなる箇所は $X = [(\Delta t)^{-1} - G^r]^{-1}$ で定義される量 (KKR 行列もしくは散乱積分演算子と呼ばれることもある) である。これは、 $X^{(i+1)} = \Delta t + \Delta t G^r X^{(i)}$ のように逐次方程式に変換し、下記の線型連立方程式を解く問題へと帰着できる。

$$(\Delta t G^r - 1)X = -\Delta t$$

通常の電子状態計算で扱う固有値問題とは異なり、このような線型連立方程式は行列 X の L 列成分をMPIにより各プロセスに分配することでプロセス間のコミュニケーションなく独立で逐次処理を実行でき、高効率の原子数 N に対する並列計算が可能である。KKRnano パッケージでは上記の線型連立方程式をクリノフ部分空間法の一つである擬似的最小残差法 (TFQMR 法) を上記の線型連立方程式に適用しており、さらにブロック巡回行列を用いた前処理により収束性を高めている [9-11]。

図2にKKRnanoのフローチャートを示す。密度汎関数理論に基づきセルフコンシステント計算を行うが、平面波法や他の手法で見られるコーン・シャム方程式の固有値問題を扱うことはしない。まず、参照系ポテンシャルを設置し、単一ポテンシャルによる散乱問題を解く。得られた原点正則な解 $R_L^t(r; E)$ と t 行列を用いてダイソン方程式からグリーン関数を求め、その虚部から電子密度を算出する。最終的に次のステップのための有効ポテンシャルを構築し、セルフコンシステントループを回すことで基底状態の探索を行う。KKRnanoは上記で述べた原子数並列に加えて、エネルギー並列とスピン分極をしている系にはスピン並列の計3段階のMPI並列に対応している。エネルギー並列に関してはフェルミ準位付近のダイソン方程式の収束性が遅く、計算時間的に支配的になるため3~4の並列数で頭打ちになる。これらに加え、疎行列計算の取り扱いにおいてOpenMPに対応しているので、合計4段階の大規模並列計算が可能となっている。KKRnanoの並列化効率等の情報はホームページ (http://www.fz-juelich.de/ias/jsc/EN/Expertise/High-Q-Club/_node.html) で知ることが可能である。またKKRnanoは既に希薄磁性半導体、強磁性相変化物質、高エントロピー合金等の構造・配置・スピン不規則性を含む大規模系にも応用されているので、興味がある方は参考文献を参照して頂きたい [12-15]。

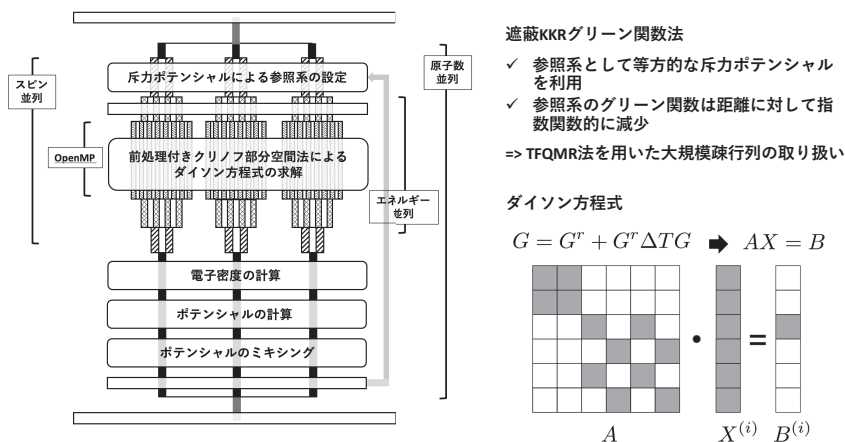


図 2: KKRnano プログラムのフローチャートと MPI/OpenMP ハイブリッド並列の概要

KKRnano では原子数、スピン、エネルギー、OpenMP の4段階でのハイブリッド並列が可能である。また、ダイソン方程式を解く際には計算速度と並列化効率を向上させるために、前処理付きのクリノフ部分間法 (TFQMR 法) を利用する。

3. 大規模全電子計算による $(\text{GeTe})_{0.8}(\text{AgSbTe}_2)_{0.2}$ の電子状態の解析

KKRnano プログラムパッケージを用いた大規模全電子計算により $(\text{GeTe})_{0.8}(\text{AgSbTe}_2)_{0.2}$ の電子状態を調べた。TAGS の結晶構造は2つの FCC 副格子を持つ NaCl 型結晶構造であり、1つの副格子には Ge、Ag、Sb がランダムに分布し、もう一方の副格子を Te が完全に占有していると実験的に報告されている。我々は TAGS の構造モデルとして NaCl 構造を基とした $6 \times 6 \times 6$ の合計 1,728 原子を含んだスーパーセル 1,728 原子を採用した (組成的には $\text{Ge}_{692}\text{Ag}_{36}\text{Sb}_{36}\text{Te}_{864}$ で表される)。このスーパーセルの大きさは陽イオンサイトの原子不規則性を十分に記述できる大きさである。計算には Oakforest-PACS スーパーコンピュータシステムを使用し、Hyper-Threading を用いた合計 13,824 プロセッサ (原子数:1,728 × エネルギー数:4 × OpenMP:2) による OpenMP/MPI ハイブリッド並列計算を行った

図3は $\text{Ge}_{692}\text{Ag}_{36}\text{Sb}_{36}\text{Te}_{864}$ における各原子の部分状態密度を示している。エネルギーの原点はフェルミ準位にとっている。Ge の 4s 状態、Sb と Te 原子の 5s 状態が、それぞれエネルギー的に深い -9 から -8 eV、 -10 から -9 eV、 -12 から -11 eV の位置に形成されている。Ag の 4d 電子が価電子の底に局在した状態を作っており、価電子帯は Te の 5p 状態が支配的である。この価電子状態は Ge の 4s 状態と Sb の 5s 状態が Te の 5p 状態と混成した結果、反結合軌道成分がフェルミ準位付近に押し出されたと解釈すると理解しやすい。各原子の部分状態密度はかなりの幅を持って分布していることが見てとれる。これは Ge、Ag、Sb 原子はランダムに配置されているため原子は異なる局所環境を反映するからであり、同じ原子種であったとしても異なる状態密度を持つ (局所環境効果)。本稿には掲載していないが、KKRnano では局所環境効果を反映した局所エネルギーを効率よく計算可能であるので、一回の大規模なセルフコンシステント計算から局所構造の安定性を議論することも可能である。不規則系を取り扱う他の有名な手法として平均場近似がある。平均場近似では不均一なポテンシャル散乱の効果を有効媒質に置き換えることで問題の簡略化を行う。特にコヒーレントポテンシャル近似 (CPA) は多重散乱理論に基づいた KKR 法と効率よく組み合わせることが可能で KKR-CPA 法として幅広く不純物系・合金等の電子状態や磁気特性の研究に使用されている。計算コストが低く物性のケミカルトレンドを調べるのに最適な手法であるが、シングルサイト近似であるので、このような局所環境効果の議論に応用することはできない。図3には配置平均を取った各原子の部分状態密度 (黒線) も示されているが、これらの値は KKR-CPA 法で計算した部分状態密度と矛盾しないことが確認されている。それゆえ、今回、 $\text{Ge}_{692}\text{Ag}_{36}\text{Sb}_{36}\text{Te}_{864}$ の計算で使用したスーパーセルは原子配置のランダム性を考慮できるほど十分に大きく、スーパーセル法で一般に問題になる周期性から生じる人工的なクローン相互作用の影響を排除できていると結論できる。

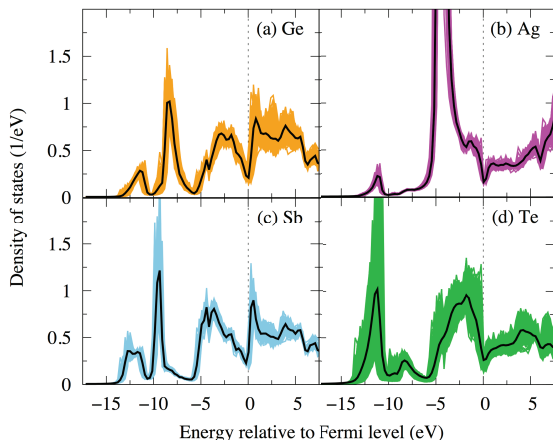


図 3: $\text{Ge}_{692}\text{Ag}_{36}\text{Sb}_{36}\text{Te}_{864}$ の部分状態密度

(a)Ge、(b)Ag、(c)Sb、(d)Te の部分状態密度を示しており横軸はフェルミ準位から測ったエネルギーである。黒線は各原子サイトの平均部分状態密度を表している。

4. まとめ

本稿ではOakforest-PACS スーパーコンピュータシステムを利用した、遮蔽 KKR グリーン関数法による熱電物質 $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$ の大規模電子状態計算について紹介した。今回用いた KKRnano は大規模配置・構造・スピン不規則系の電子状態計算に有効な第一原理計算プログラムパッケージであり、スーパーコンピュータと併用すれば数万原子の全電子計算が可能である。今後は線型応答理論に基づいた伝導特性・格子特性を定量的に評価するアプリケーションを KKRnano に実装することにより、ナノ・サブミクロンスケールレベルで新規熱電変換材料のデザインを行う予定である。

謝 辞

本研究は、東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦」平成 29 年度（前期）の課題によって行われた。また、JST CREST「量子状態の高度な制御に基づく革新的量子技術基盤の創出」強磁性量子ヘテロ構造による物性機能の創出と不揮発・低消費電力スピンドバイスへの応用（Grant No. JPMJCR1777）の支援に感謝する。

参考文献

- [1] H. Shinya, A. Masago, T. Fukushima, H. Funashima, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 111201 (2014).
- [2] H. Shinya, A. Masago, T. Fukushima, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 041801 (2016).
- [3] H. Shinya, A. Masago, T. Fukushima, and H. Katayama-Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys. **56**, 081201 (2017).
- [4] H. Shinya, T. Fukushima, A. Masago, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, Phys. Rev. B **96**, 104415 (2017).
- [5] J. Korringa, Physica, **13**, 392 (1947).
- [6] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [9] R. Zeller, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 294215 (2008).
- [10] A. Thiess, R. Zeller, M. Bolten, P. H. Dederichs, and S. Bluegel, Phys. Rev. B **85**, 235103 (2012).
- [11] M. Bolten, A. Thiess, I. Yavneh, and R. Zeller, Linear Algebra Appl. **436**, 436 (2012).
- [12] A. Thiess, P. H. Dederichs, R. Zeller, S. Bluegel, and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B **86**, 180401(R) (2012).
- [13] T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, H. Fujii, E. Rabel, R. Zeller, P. H. Dederichs, W. Zhang, and R. Mazzarello, Phys. Rev. B **90**, 144417 (2014).
- [14] T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, M. Ogura, R. Zeller, and P. H. Dederichs, J. Phys. Soc. Jpn. **86**, 114704 (2017).
- [15] M. Ogura, T. Fukushima, R. Zeller, and P. H. Dederichs, J. Alloys Compd. **715**, 454 (2017).