

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K21155

研究課題名(和文) オーダーN遮蔽KKRグリーン関数法による局所エネルギー解析

研究課題名(英文) Local energy analysts by order-N screened KKR Green's function method

研究代表者

福島 鉄也 (Fukushima, Tetsuya)

大阪大学・ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任准教授(常勤)

研究者番号：00506892

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：オーダーN・全電子・フルポテンシャル遮蔽KKRグリーン関数法に基づいた電子状態計算パッケージKKRnanoに局所構造解析プログラムを組み込み、ユーリッヒ研究センターのBlue Gene/Qと理化学研究所の「京」上でプログラムの最適化チューニングを行った。実際に開発したKKRnanoプログラムを、世界で初めて高エントロピー合金、熱電物質、太陽電池材料、永久磁石材料等に適用し、局所環境効果が電子状態や磁気特性等の物性に与える影響をミクロな立場から理論的に解明した。

研究成果の概要(英文)：We developed the KKRnano program package, where the full potential screened Korringa-Kohn-Rostoker Green's function method is optimized by a massively parallel linear scaling (order-N) all electron algorithm. The KKR nano program package was optimized on supercomputer K and Blue gene/Q in Juelich research center. We also presented a new method to calculate "local energies" of all atoms. This is based on the partitioning of the whole space into Voronoi cells and allows to calculate the energetic contribution of each atomic cell to the total energy of the supercell.

Our local energy analysis method was applied to high entropy alloys, thermoelectric materials, photovoltaic cells, and permanent magnets. We theoretically clarified the influence of the local environmental effect on physical properties in these materials, such as electronic structure and magnetic properties.

研究分野：物性理論

キーワード：第一原理計算 KKRグリーン関数法 局所エネルギー

1. 研究開始当初の背景

マテリアルデザインは物質構造が与えられ物性機能を解明する一般的なシミュレーションの逆問題であるため極めて困難であるが、現在ではデザイン・数値計算手法とコンピューター資源の発展により、量子力学と統計力学に基づいて第一原理的に既存材料の物性解析だけでなく新機能を持つ新物質のデザインが可能になってきている。それゆえ、第一原理計算はナノ超構造体を扱うナノテクノロジーの分野においても期待は大きい。

しかしながら、下記2つの要因から、現状においてナノ超構造体のマテリアルデザインはそう単純ではないことが認識されている。(i) 現在使用されている第一原理計算は単位胞に含まれる原子数が数百個を超えると必要となるメモリと計算時間が急激に増大するために、計算は容易に実行できなくなる。これは通常の第一原理計算手法が原子数 N の3乗 (オーダー N^3) に比例して計算量が増えることに起因している。(ii) 現実のナノ超構造材料やデバイスを高精度にデザインするには、不純物欠陥や粒界相等を含めたモデル化が必要となる。不純物欠陥や粒界相周辺では局所構造由来の特異な電子状態が実現され材料の物性に大きな影響を与えるため、このような効果を高速度・高精度に解析する手法が必要とされる。

2. 研究の目的

第一原理計算によるデザイン主導のもと大容量・省エネルギー・環境調和性といった新機能を満たすナノ超構造材料を円滑に創成するためには、ナノスケールサイズの大規模系を高精度・高速度で取り扱えるデザインツール、そして不純物欠陥や粒界相等における局所環境効果が誘起する特異な物性を解析する手法 (局所エネルギー解析) が必要不可欠である。本研究の目的は大規模電子状態計算を可能にするオーダー N 法の一つである **Screened Korringa-Kohn-Rostoker Green's function** (遮蔽 KKR グリーン関数) 法と局所エネルギー解析手法の開発・拡張を行い、配置・構造不規則性や結晶粒界を含むナノ超構造体に対して計算機マテリアルデザインを応用し、長期的には実験者によるデザインの実証を要請することである。

3. 研究の方法

代表者である福島はドイツ・ユーリッヒ研究所の Peter. H. Dederichs 教授、Rudolf Zeller 博士と共同研究を通して全電子・フルポテンシャル・オーダー N 法の一つである遮蔽 KKR 法グリーン関数法 (R. Zeller *et al.*, Phys. Rev. B 52 8807 (1995)) に基づいたプログラムパッケージ **KKRnano** の拡張・整備を行った。**KKRnano** はスーパーコンピューターを利用した大規模並列計算により、数万、数十万原子の全電子・電子状態計算が可能である。また、現在、密度行列やワニエ関数のような局

在軌道を利用した数々のオーダー N 法が開発されており、実際に数万から数百万原子の電子状態計算が実行されている。しかし、配置・構造不規則性を持ち、さらに複雑なスピン構造を有するナノ超構造体への全電子計算の応用例は少ない。

本プロジェクトで用いる全電子・フルポテンシャル・遮蔽 KKR グリーン関数法はオーダー N 法の中で上記のようなナノ磁性超構造体を効率よく扱える計算手法である。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もできる。また、一般的な平面波基底法とは異なり、**KKRnano** では各ポロノイセル内で局所エネルギーを直接計算するので、効率の良い局所エネルギー解析を実行することが可能である。

4. 研究成果

独自に考案した局所エネルギー解析手法を **KKRnano** プログラムパッケージに実装し、高エントロピー合金、希薄磁性半導体、熱電物質等の配置・構造・スピン不規則系に適用することで局所環境効果が電子状態や磁気特性にどのように影響を与えるか理論的に解析を行った。

フルポテンシャル遮蔽 KKR グリーン関数法では、結晶全体をポロノイセルで分割する。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、複雑な結晶構造を有する系に対しても高精度で適用可能である。一般的に KKR 法では、各ポロノイセル内で独立に一電子グリーン関数を計算し、KKR 構造定数による各グリーン関数の接続により、結晶のグリーン関数・電子密度・電子状態を計算する。この時、系の全エネルギーは各ポロノイセル内のエネルギーの和により定義することができ、我々はこれを局所エネルギーと呼ぶ。局所エネルギーを利用することで、不規則系の局所環境効果を効率よく調べることが可能になる。

以下では、局所構造解析を高エントロピー合金 **CrFeCoNi** に適用した例を報告する (T.

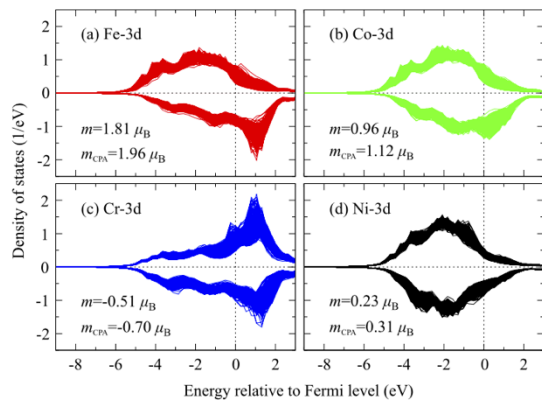


図 1: CrFeCoNi の部分状態密度

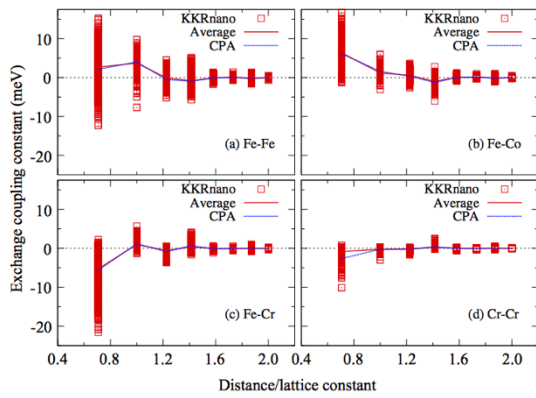


図2: CrFeCoNi の磁氣的交換相互作用

Fukushima et al, J. Phys. Soc. of Jpn **86**, 114704 (2017)). 高エントロピー合金 CrFeCoNi は各原子が面心立方格子上にランダムに分布した不規則構造を形成している。我々は、このような原子の不規則分布を再現するため、1,372原子のスーパーセルを用いて、KKRnanoによる大規模並列計算(16,464コアを利用)をユーリッヒ研究センター所属のBlue Gene/Qで実行した。図1はKKRnanoによって計算された部分状態密度(LDOS)である。各原子のLDOSは局所構造を反映して微妙な差異が生じているのが見取れる。Feでは、多数スピン状態は電子によってほぼ占有されており、強い交換分裂により少数スピン状態はフェルミ準位より上に押出されている。Coの多数スピン状態はFeと類似しており、少数スピン状態は弱められた交換分裂のせいで、占有電子数が増加している。CrのLDOSは他の原子とは様子が異なる。相対的に原子核電荷が少ないため、斥力ポテンシャルのせいで多数スピン状態が押し上げられ、フェルミ準位より上の領域で、仮想束縛状態を形成する。その結果、FeとCoとは異なり逆向きにスピン分裂する。Niはスピン分裂せず局所磁気モーメントの値も少ない。

図2はLiechtensteinの方法によって、計算された原子間の磁氣的相互作用の結果を示している。横軸は原子間の距離であり、正(負)の J_{ij} の値は強磁性(反強磁性)相互作用を示す。KKRnanoの結果(四角)から見てとれるように、同じ原子間距離の相互作用で J_{ij} の値が幅広く分布しているのがわかる。これは、局所環境効果が磁気特性に対して大きな影響を与えることを示しており、シングルサイト近似であるコヒーレントポテンシャル(CPA)近似等ではこのような議論は不可能である。それにも関わらず、KKRnanoの結果をすべての配置に対して平均をとった値(赤線)は、CPA法の結果(緑線)とよく一致している。このことから構造モデルとして採用したスーパーセルが配置の不均一性を十分考慮できるほど大きく、人工的な電子間相互作用も排除できていることを示している。図からわかるようにFe-Fe間、Fe-Co間では強磁性相互作用が働き、Fe-Cr間、Cr-Cr間では反強磁性相互作用が支配的にな

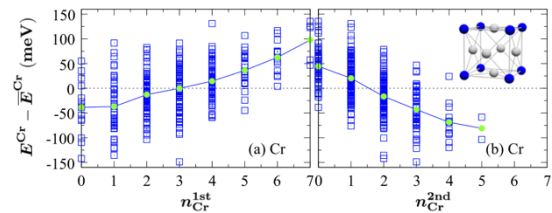


図3: CrFeCoNi の局所エネルギー揺らぎ

る。この磁気相互作用は高エントロピー合金の局所構造安定性に大きく寄与する。

図3はCrFeCoNiにおけるCr原子の局所エネルギーである。横軸は注目しているCrの第1,2近接のCr原子の数をそれぞれ表している。縦軸は局所エネルギー揺らぎで正(負)の値は局所構造が不安定(安定)であることを示している。第1近接Cr原子の数が少ない局所構造の時は安定であるが、第1近接Cr原子の数が増えていくと徐々にその局所構造が不安定になっていく。これは磁氣的なフラストレーションが原因であると考えられる。Cr原子は他の第1近接原子と反強磁性的にカップリングするので、第1近接のCr原子が増加するとエネルギー的に損をする。逆に第2近接原子とは反強磁性的にカップリングしないので、第2近接原子の数が増えると、その局所構造が安定化する。以上の議論から、我々は高エントロピー合金CrFeCoNiは原子が完全ランダムに分布した不規則相を形成するのではなく、Crが部分的に整列した $L1_2$ 構造を有すると推測できる。このように我々が独自に開発した局所構造解析手法を用いると、たった1回の大規模電子状態計算で不規則系の局所構造安定性を精査することが可能である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① K. Takase, T. Fukushima, K. Sato, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, "Charge density study of layered oxyarsenides (LaO)MAs (M = Mn, Fe, Ni, Zn)", *Applied Physics Express* **10**, 123001/1-4 (2017).
- ② T. Fukushima, H. Katayama-Yoshida, K. Sato, M. Ogura, R. Zeller, and P. H. Dederichs, "Local Energies and Energy Fluctuations - Applied to the High Entropy Alloy CrFeCoNi", *Journal of Physical Society of Japan* **86**, 114704/1-7 (2017).
- ③ H. Shinya, T. Fukushima, A. Masago, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, "First-principles calculations on the origin of ferromagnetism in

transition-metal doped Ge”, Physical Review B **96**, 104415/1-8 (2017).

- ④ H. Shinya, A. Masago, T. Fukushima, and H. Katayama-Yoshida, “Theoretical investigation of phase separation in thermoelectric AgSbTe₂”, Japanese Journal of Applied Physics **56**, 081201/1-6 (2017).
- ⑤ M. Ogura, T. Fukushima, R. Zeller, and P. H. Dederichs, “Structure of the High-Entropy Alloy Al_xCrFeCoNi: Fcc versus Bcc”, Journal of Alloys and Compounds **715**, 454-459 (2017).
- ⑥ A. Masago, M. Uemoto, T. Fukushima, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, “Computational materials design for efficient red luminescence: InGaN codoped Eu along with the donor-acceptor pair of Mg and O”, Japanese Journal of Applied Physics **56**, 021001/1-5 (2017).
- ⑦ A. Masago, T. Fukushima, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida, “Computational nano-materials design of self-organized nanostructures by spinodal nano-decomposition in Eu-doped GaN”, Japanese Journal of Applied Physics **55**, 070302/1-3 (2016).
- ⑧ H. Shinya, A. Masago, T. Fukushima, and H. Katayama-Yoshida, “Inherent instability by antibonding coupling in AgSbTe₂” Japanese Journal of Applied Physics **55**, 041801/1-6 (2016).

[学会発表] (計 15 件)

- ① T. Fukushima, Large-scale first-principles calculations for high entropy alloys, American Physical Society March Meeting 2018, Los Angeles, 2018
- ② 福島鉄也、Ge ベース強磁性半導体の第一原理計算、第一回 CSRN-Tokyo Workshop 2017、東京大学、2017
- ③ 福島鉄也、高エントロピー合金の大規模電子状態計算、日本金属学会、北海道大学、2017
- ④ T. Fukushima, First-principles study of magnetic interactions in 3d transition metal-doped phase-change materials, 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」平成 29 年度第 2 回公開シンポジウ

ム、京都大学、2017

- ⑤ T. Fukushima, Local Energies and Energy Fluctuations - applied to the High Entropy Alloy CrFeCoNi, Junjiro Kanamori Memorial International Symposium, Koshiba-Hall, 2017
- ⑥ T. Fukushima, First principles studies of high entropy alloys by order-N screened Korringa-Kohn-Rostoker Green's function method, 29th International Conference on Defects in Semiconductors, Kunibiki Messe Shimane, 2017
- ⑦ T. Fukushima, Large scale density functional calculations for high entropy alloys by order-N all-electron screened KKR Green's function method, Spin TECH IX, Fukuoka International Congress Center, 2017
- ⑧ T. Fukushima, Materials Design of Magnetic Phase Change Materials by Order-N Screened KKR-Green Function Method, SPINTRONICS AND CORE-TO-CORE WORKSHOP 2017, Senri Hankyu Hotel, 2017
- ⑨ 福島鉄也、オーダーN 遮蔽 KKR グリーン関数法による高エントロピー合金の電子状態と磁気特性の評価、日本物理学会第 72 回年次大会、大阪大学、2017
- ⑩ T. Fukushima, First principles design for spintronics materials by order-N screened KKR Green's function method, CDMSI International Workshop on "Scale bridging for the atomistic design of high performance materials, STATION CONFERENCE TOKYO, 2017
- ⑪ T. Fukushima, Materials Design of Magnetic Phase Change Materials by Order-N Screened KKR-Green Function Method, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, 2016
- ⑫ T. Fukushima, First-principles study of magnetic interactions in 3d transition metal-doped phase-change materials, Phase Change Oriented Science 2016, KKR Hotel Atami, 2016
- ⑬ 福島鉄也、大規模電子状態計算手法の開発とスピントロニクス材料への応用、PCoMS シンポジウム & 計算物質科学スパコン共用事業報告会、東北大学、

2016

- ⑭ T. Fukushima, Theoretical study of transition metal-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ by screened Korringa-Kohn-Rostoker Green's function method, EU-JAPAN Workshop 2016, Forschungszentrum Jülich, 2016
- ⑮ T. Fukushima, Materials design of magnetic phase change materials, 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids, Kobe International Conference Center, 2016

[図書] (計 1 件)

- ① 福島 鉄也 他、情報機構、人工知能・機械学習・ディープラーニング：関連技術とその活用、2016、296

[その他]

ホームページ等

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=7285&sm=affiliation&sl=en&sp=8>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福島 鉄也 (FUKUSHIMA, Tetsuya)

大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター・特任准教授

研究者番号：00506892