

# Компьютерное материаловедение

Александр Геннадьевич Воронцов,  
Южно-Уральский государственный университет,  
каф. Компьютерного моделирования и нанотехнологий

# План доклада

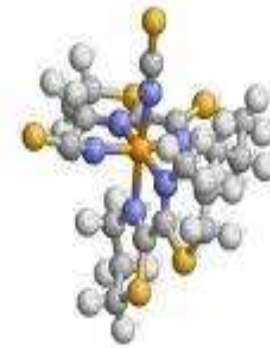
- История компьютерного материаловедения
- Современное состояние
- Развитие компьютеров
- Примеры (формирование наночастиц, материалы для солнечной энергетики, дизайн материалов)

# Развитие атомистики

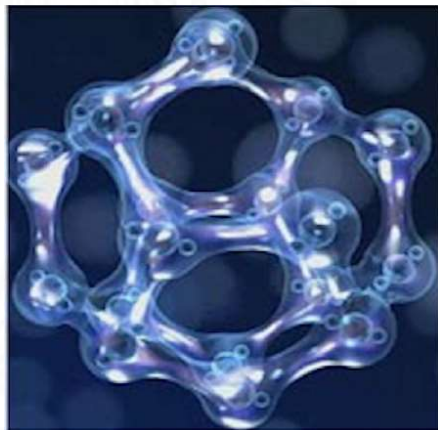
## Алхимия



Роберт Бойль  
1627-1691  
Понятие элемента



Дж. Дж. Томсон  
1856-1940  
Открытие электрона



Эрнест Резерфорд  
1871-1937  
Модель атома



Эрвин Шредингер  
1881-1961  
Движение  $e^-$

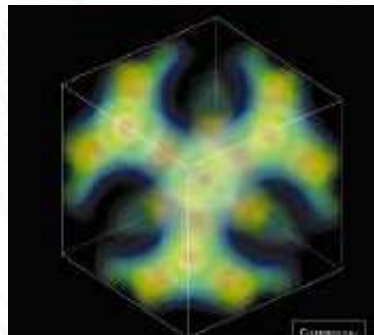
# Современное представление

ИНЖЕНЕРИЯ

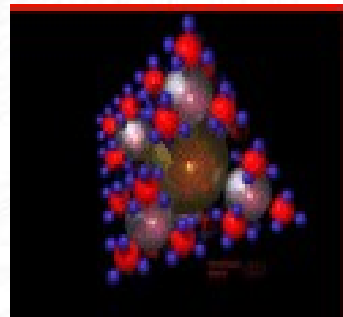
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

ХИМИЯ

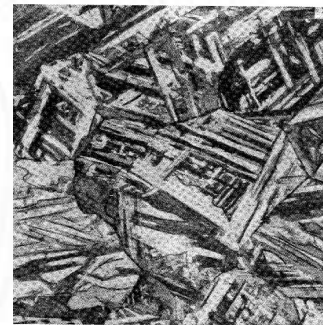
ФИЗИКА



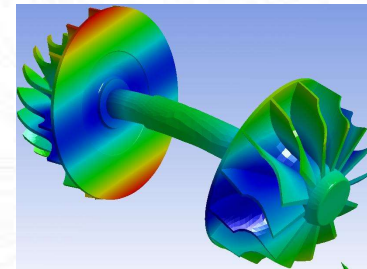
Электронная структура



Атомная структура



Микро структура



Непрерывная среда

$10^{-12}$ м

$10^{-9}$ м

$10^{-6}$ м

$10^{-3}$ м

1м

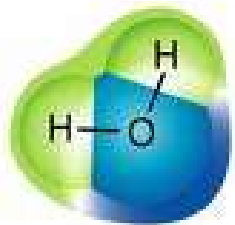
ЭЛЕКТРОННЫЙ ОТКЛИК

АТОМНЫЙ ОТКЛИК

КОЛЛЕКТИВНОЕ ДВИЖЕНИЕ ДЕФЕКТОВ

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

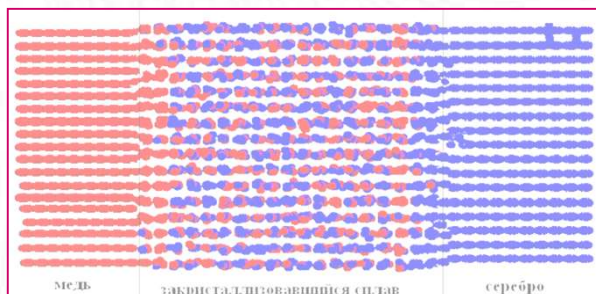
# Микроскопическое моделирование



## Электронная структура

Нобелевская премия по химии 1998 год

- В. Кон (теория функционала плотности 1965)
- Д.Попл (вычислительные методы в квант. химии)



## Движение атомов

МД метод - 1957 год  
B.J. Alder and T.E. Wainwright  
"Phase transition for a hardsphere system", J. Chem. Phys. **27** (1957)



## Электроны-атомы-группы

Нобелевская премия по химии 2013 год  
(за развитие многомасштабных моделей для сложных химических систем)

- Мартин Карплус, Майкл Левитт, Арье Варшель



# Молекулярная динамика

(движение атомов)

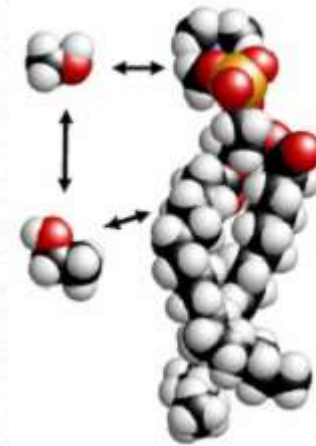
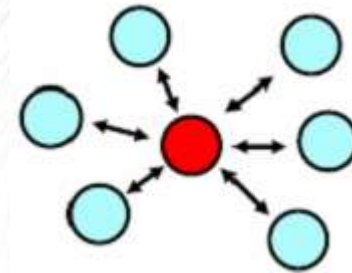
Силы между частицами определяются из аналитических моделей системы

$$\mathbf{F} = -\nabla V(r) \quad \mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{ij}$$

Уравнения движения интегрируются методом конечных разностей

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\delta t^2$$

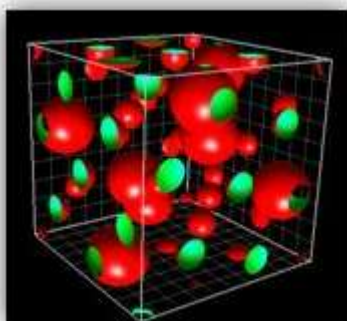
Молекулярная динамика- наиболее широко распространенный метод моделирования веществ



# Где находятся электроны?

Walter Kohn, Нобелевская премия 1998г

$N$  электронов  $\longrightarrow$  плотность электронов  $n(r)$



$n(r)$  входит в потенциал и является решением УШ



самосогласование

**Полная энергия** определяется  $n(r)$  и одночастичными собственными значениями

# Какие силы действуют на атомы?

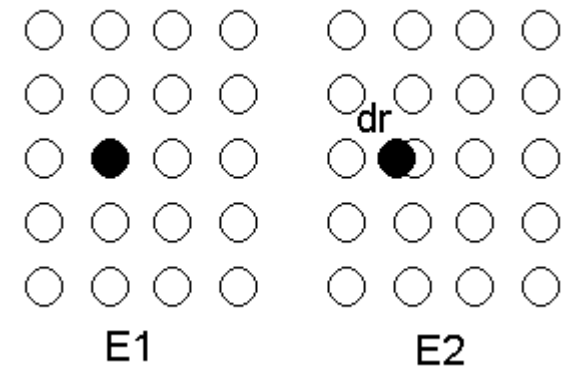
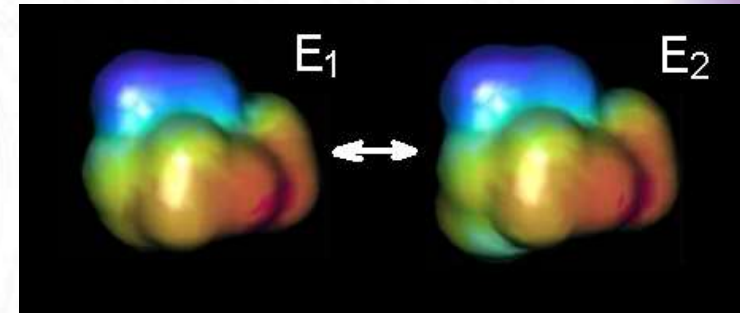
(*Ab-initio* молекулярная динамика)

- Формула Гельмана-Фейнмана

$$F_I(\{\vec{R}_i\}) = -\langle \Psi_0 | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \vec{R}_I} | \Psi_0 \rangle$$

- Метод Кара-Паринелло – дополнительная релаксационная «динамика» для электронов, высокая скорость, но неадиабатичность

- Квантовые многочастичные силы в методе сильной связи

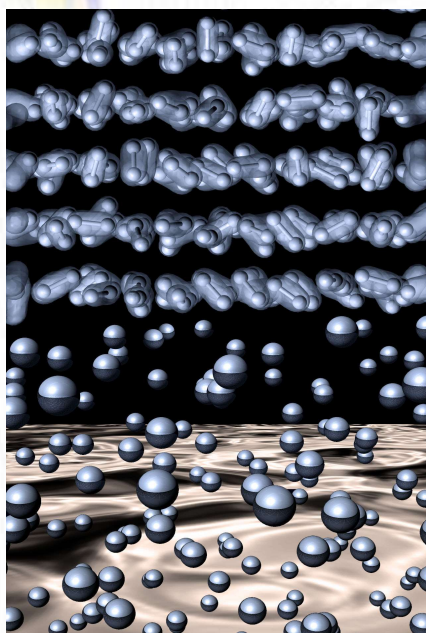


$$f = -\frac{dE}{dr}$$



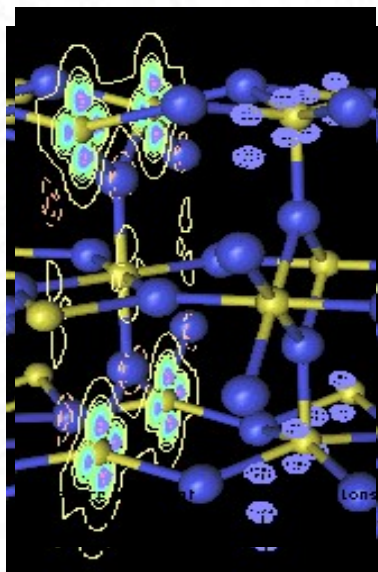
# Моделирование на атомарном уровне

Классическая молекулярная динамика



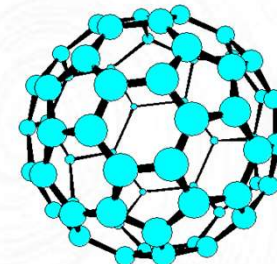
Уравнения Ньютона для ионов

Квантовая (перво-принципная) молекулярная динамика



Уравнения Ньютона и Шредингера для ионов и электронов

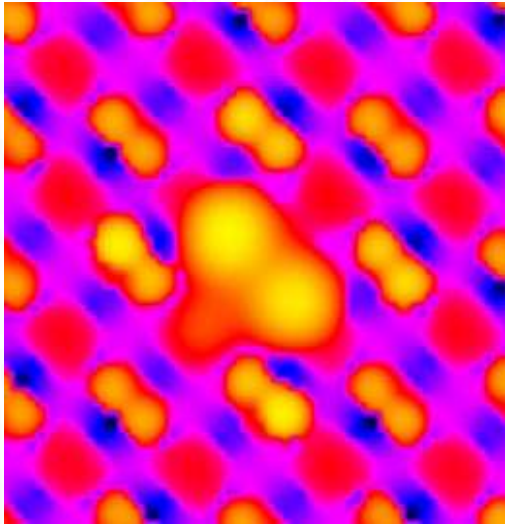
Квантово-химические методы



Уравнение Шредингера для электронов

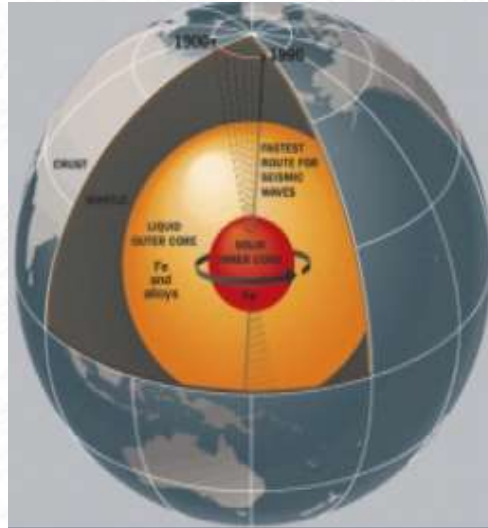
# Эпоха компьютерного материаловедения

Интерпретация  
эксперимента,  
получение  
дополнительной  
информации



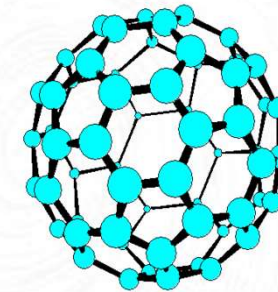
Определение структуры  
поверхности,  
ближнего порядка

Исследование свойств  
вещества в условиях  
труднодостижимых  
экспериментально



Вещество в экстремаль  
ных условиях

Предсказание  
физических свойств  
вещества



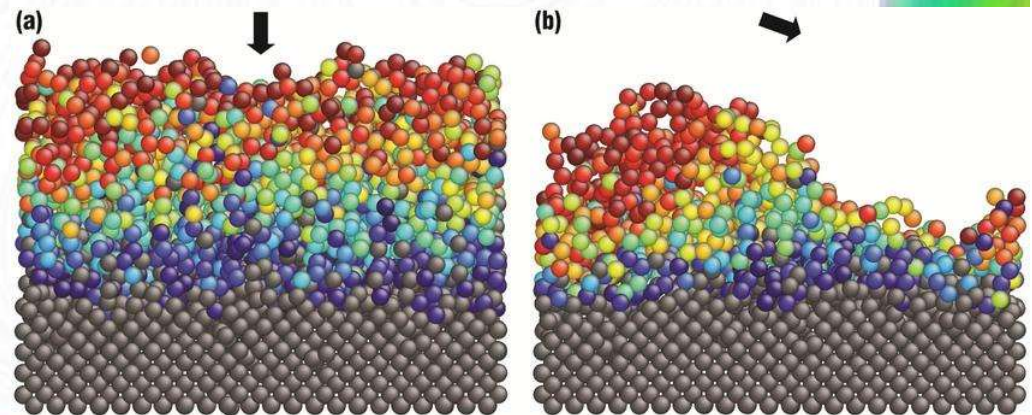
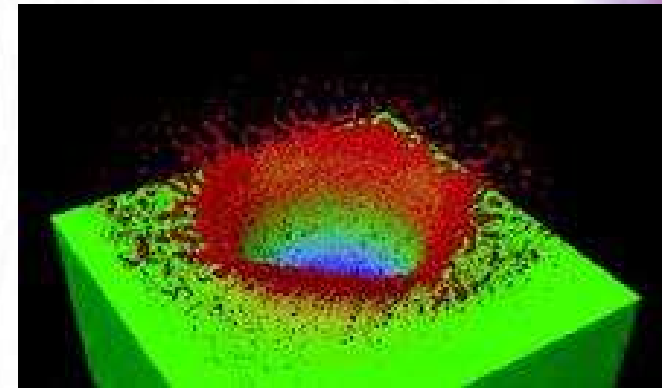
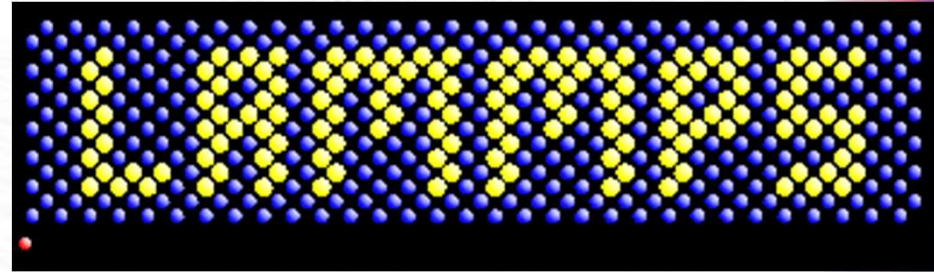
Создание новых  
веществ с заданными  
свойствами

Предсказание свойств вещества на основе квантовомеханических законов

# LAMMPS

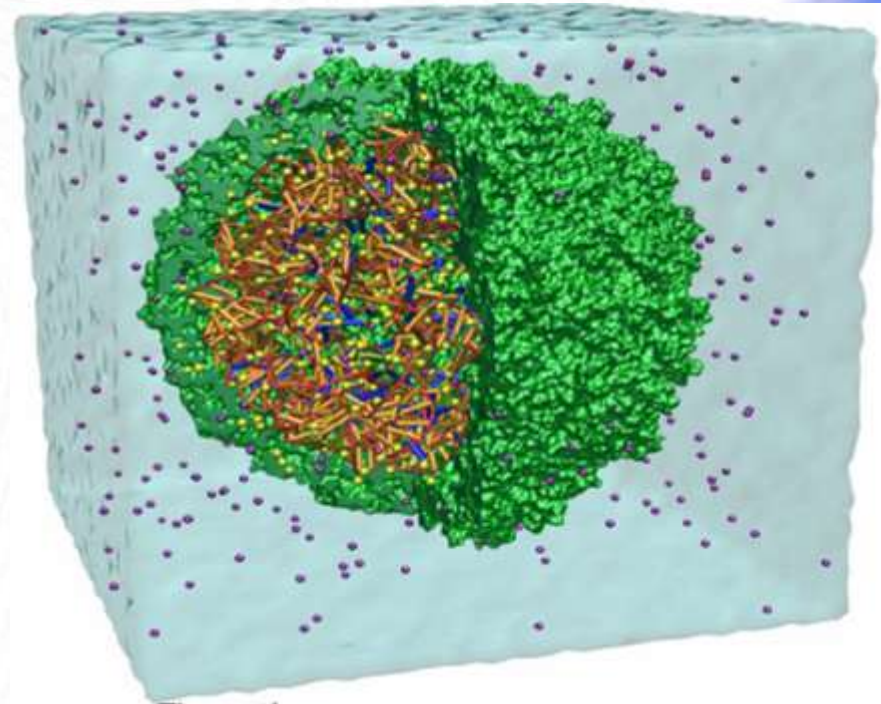
Эффективный  
параллельный код для  
нахождения движение  
классических частиц под  
действием сил (до  $10^9$   
частиц,  $10^7$  шагов)

- атомы
- электроны
- микрочастицы
- гранулы



# Современные методы

- **Высокоточный расчет**  
~ 500 атомов + электроны  
энергетический спектр (0,01 эв)
- **Движение атомов и электронов**  
~ 500 атомов + электроны  
энергетический спектр (0,1 эв)
- **Движение атомов**
- ~  $10^7$ - $10^9$  атомов



Мозаичный табачный вирус

~  $10^6$  атомов

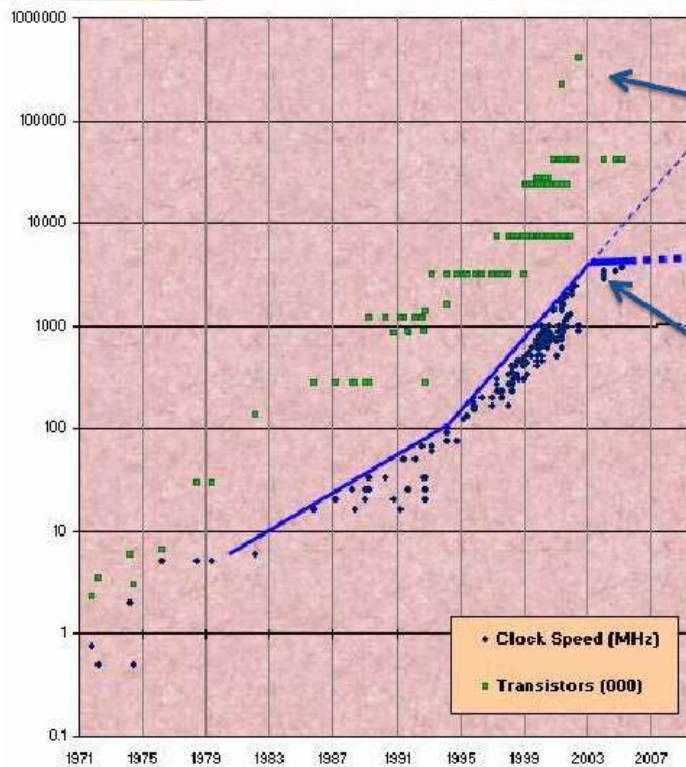
Время моделирования ~ 10 нс

[Freddolino et al., Structure 14 (2006) 437]



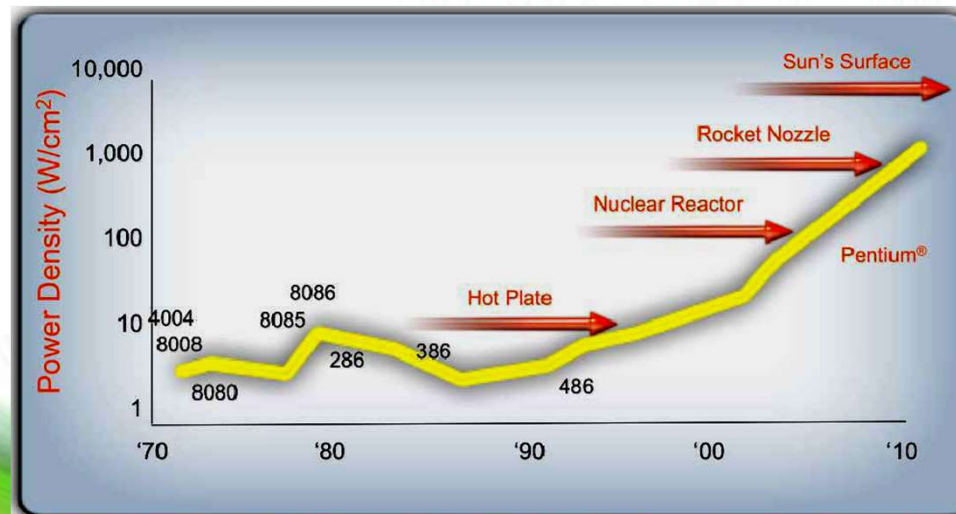
# Компьютеры пессимизм

$10^{23}$  атомов еще далеко



Число транзисторов увеличивается...

Однако тактовая частота имеет теоретический предел!





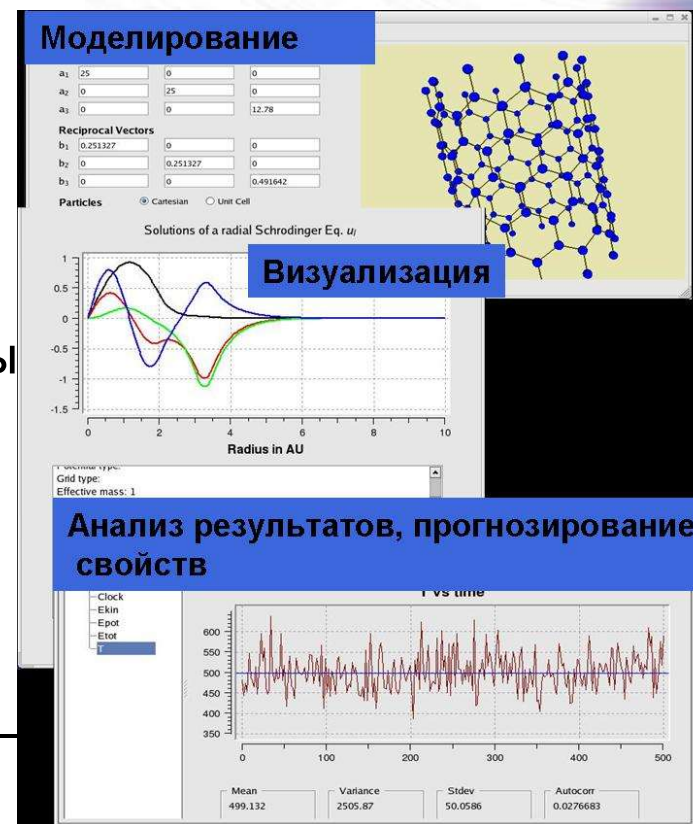
## Суперкомпьютер



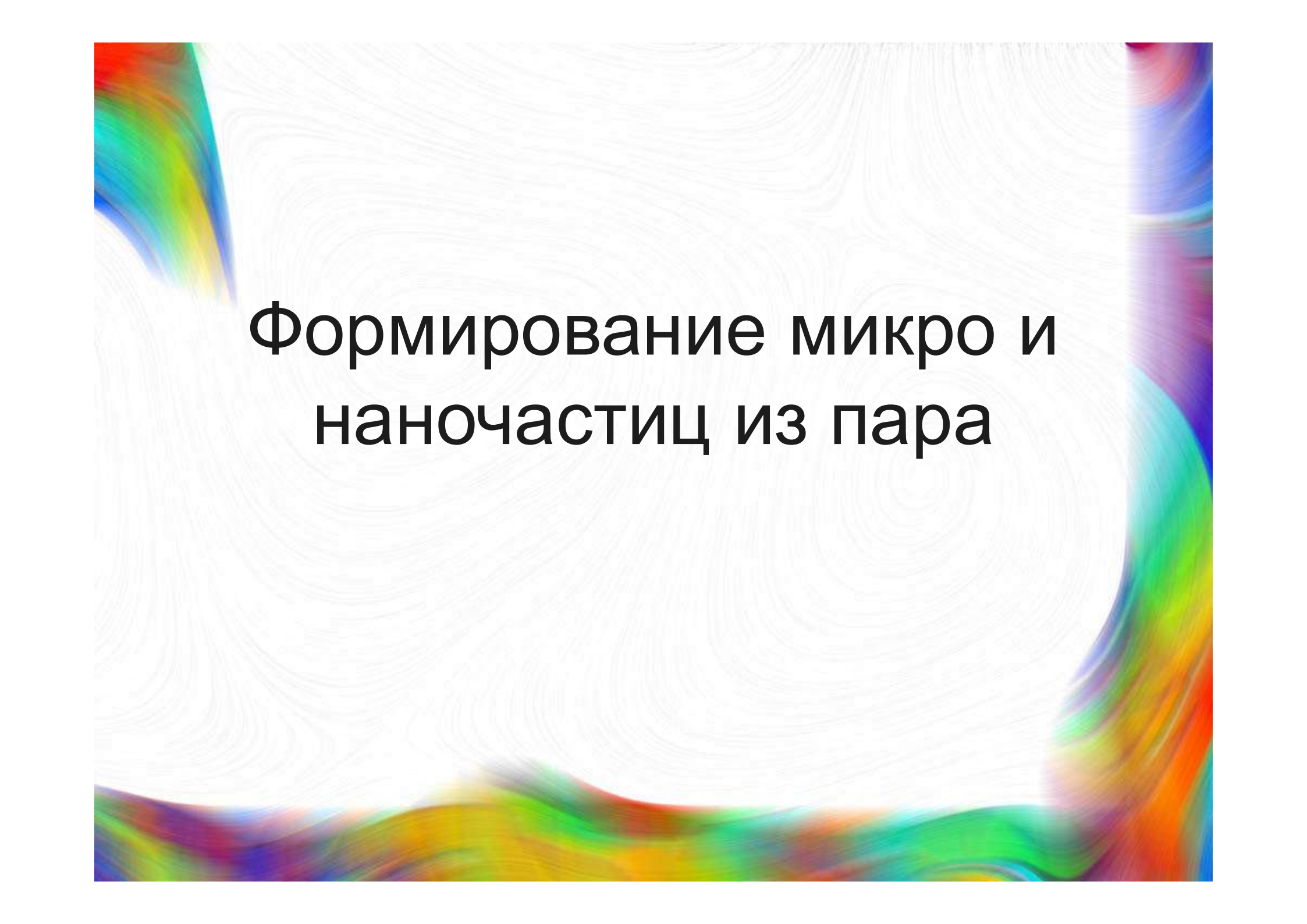
- «Торнадо ЮУрГУ»
- 190 место в мировом рейтинге TOP500
- 6 место в рейтинге СНГ TOP50
- 473.6 Терафлопс
- 480 процессорных узлов
- 960 процессоров Intel Xeon X5680 (6x3.33 GHz)
- 384 сопроцессора Intel Xeon Phi
- 29 184 вычислительных ядер

# Рабочие инструменты

- ОС: MS-Windows, Linux
- Языки программирования: Python, Fortan, C, C++
- Пакеты: Расчет электронной структуры  
LMTO, WIEN-2k, SIESTA, LAMMPS,  
RECURSION,  
Молекулярная динамика –  
LAMMPS, MOLDY, GROMACS  
Первопринципная молекулярная динамика –  
SIESTA, CPMD
- Сети, параллельные программы...



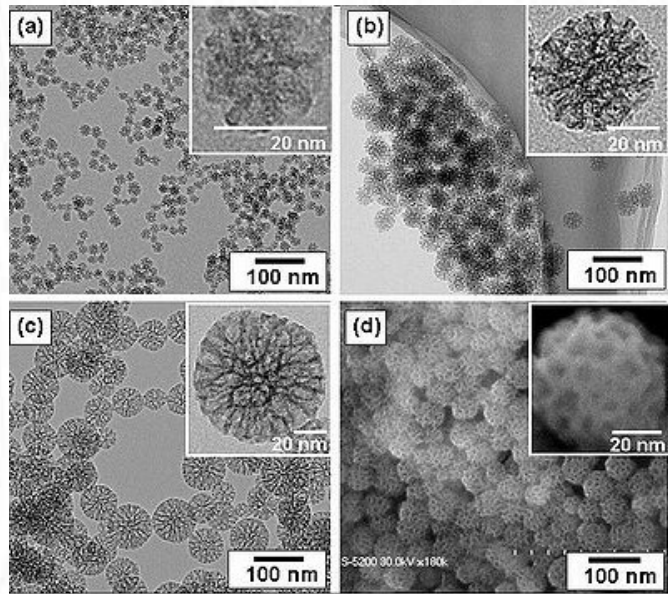


The background features a white field with fine, wavy, concentric lines that create a textured, organic appearance. This central area is framed by vibrant, multi-colored borders in shades of red, orange, yellow, green, blue, and purple, which appear to flow and blend into each other.

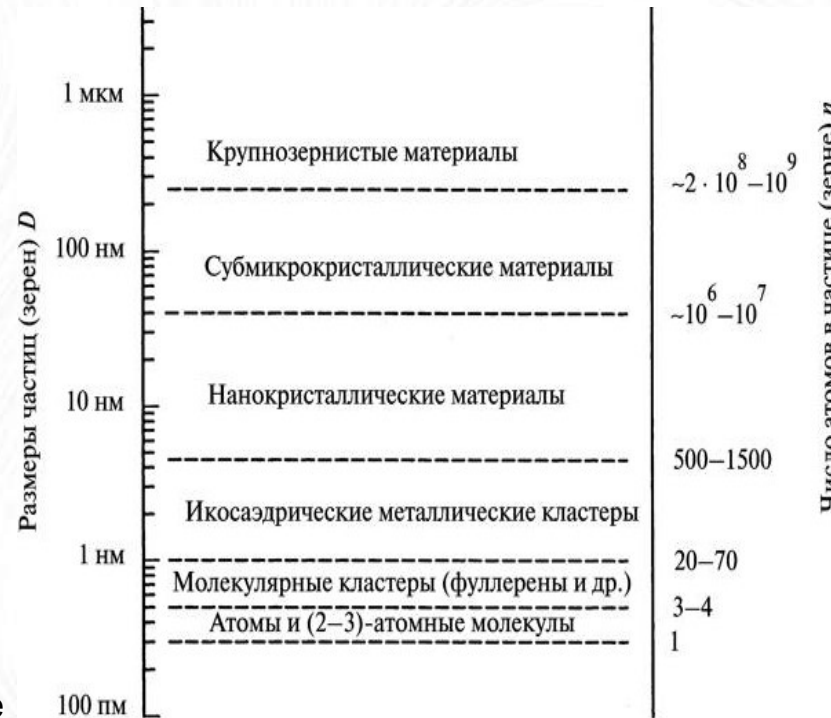
# Формирование микро и наночастиц из пара

# Наночастицы

- Частицы размерами от 1 до 100 нанометров обычно называют **«наночастицами»**.



Пористый кремний, состоящий из наночастиц с диаметром: (a) 20 нм, (b) 45 нм, (c) 80 нм. (d) тоже что (b), но на сканирующем эл. микроскопе.



# Применение

- Медицина, косметология
- Конструкционные материалы
- Фотоприемники и источники света
- Химия (катализаторы)
- Электроника



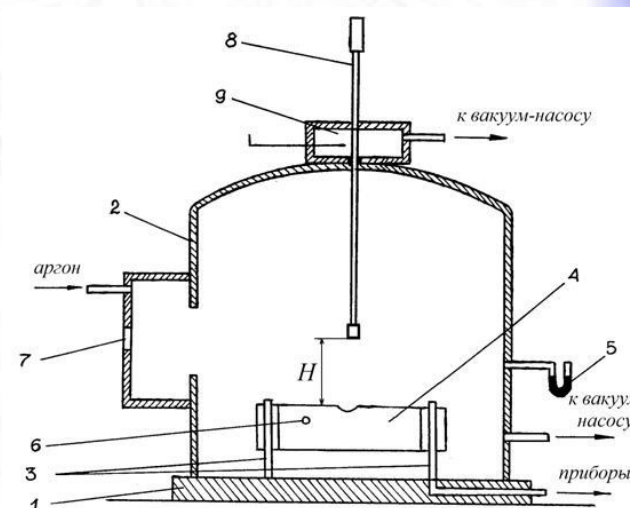
# Методы получения

- Механический
- Химический
- Испарение – конденсация

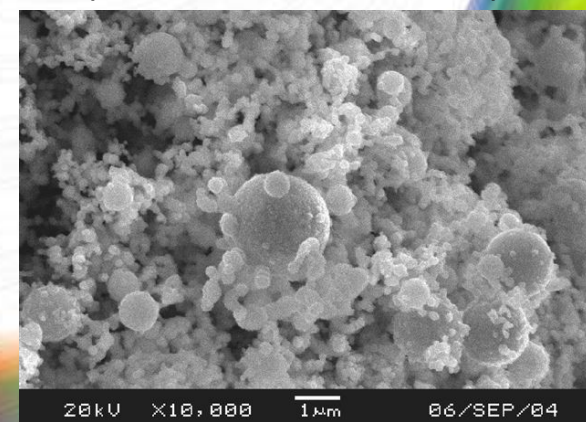
NASA  
© 2006-08



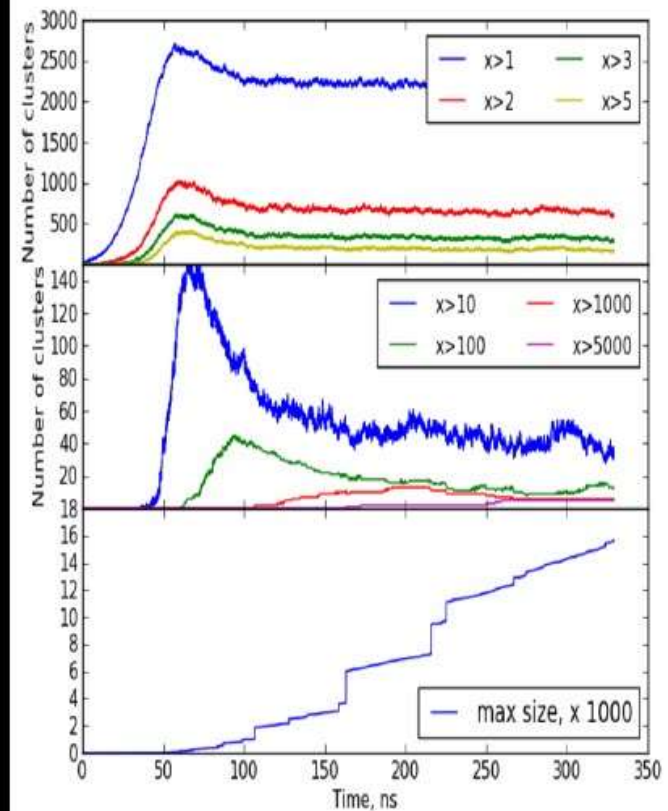
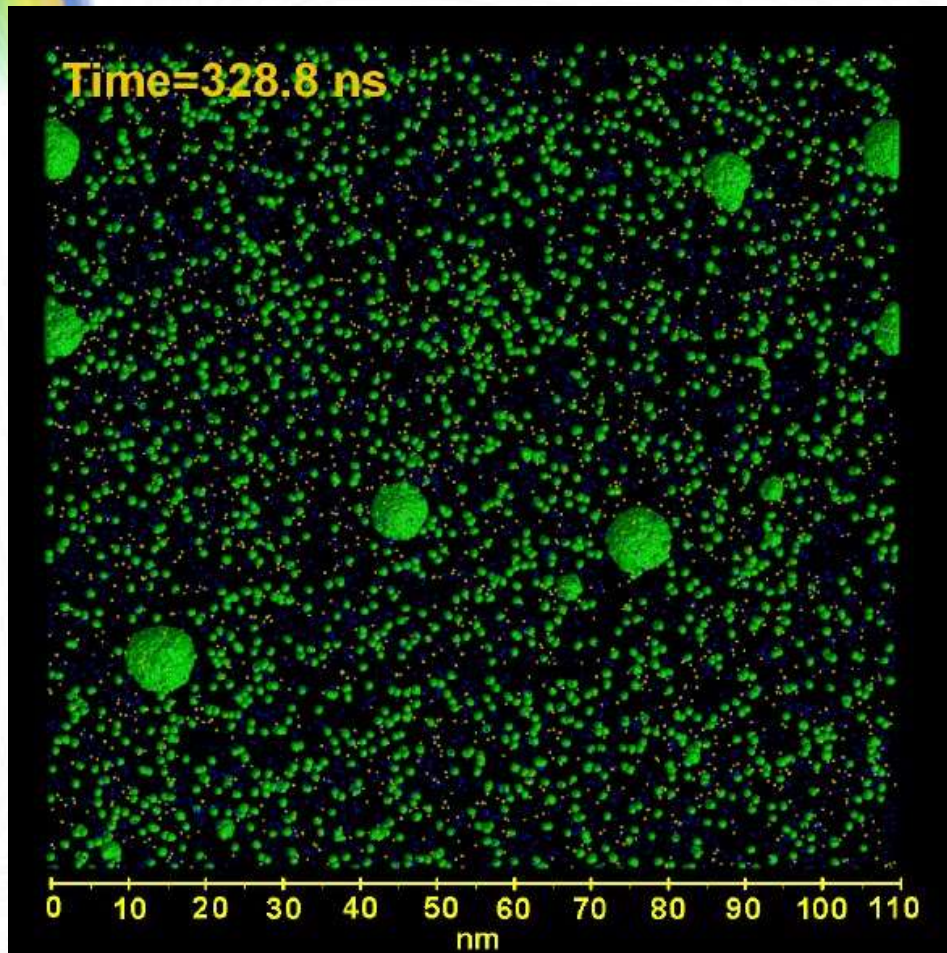
National Aeronautics and Space Administration  
John H. Glenn Research Center at Lewis Field



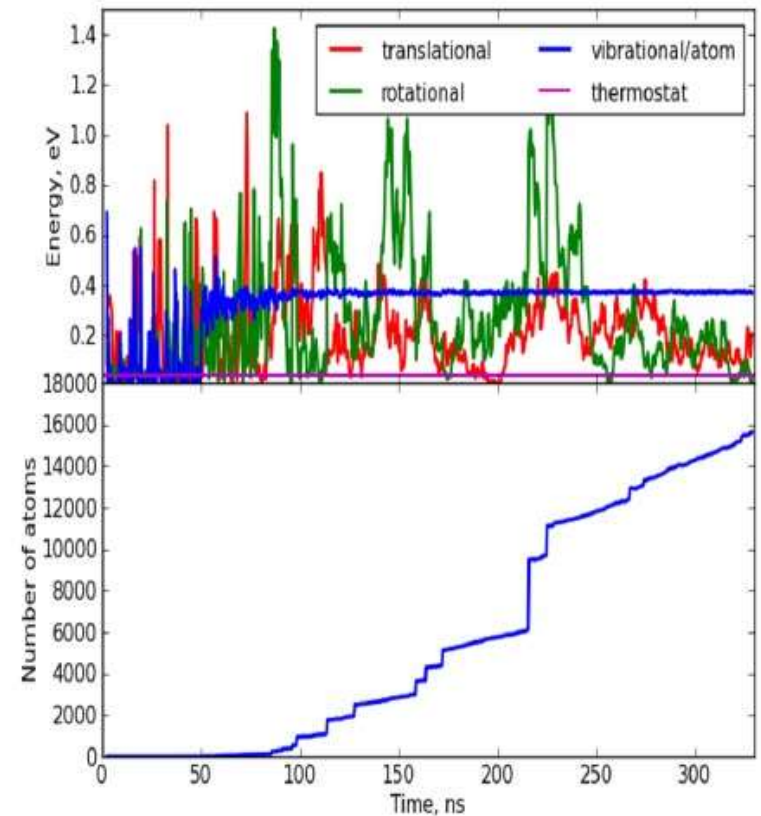
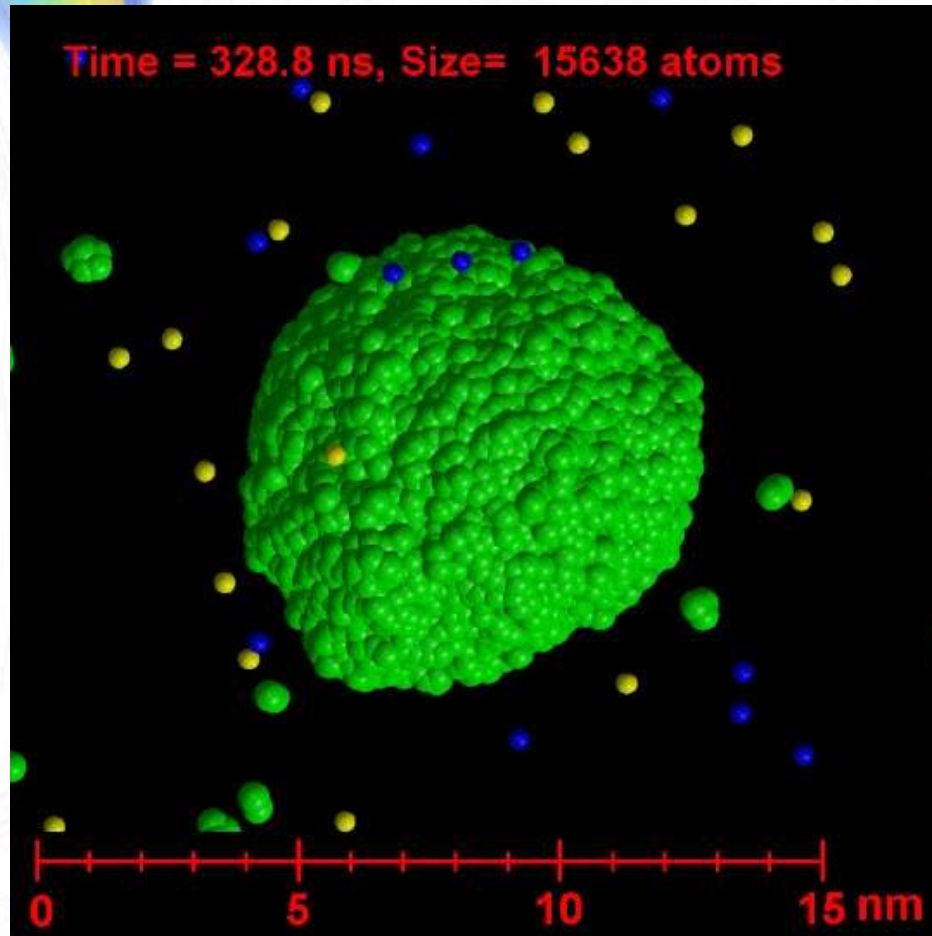
1 - основание рабочей камеры; 2 - колпак; 3 - токоподводы; 4 - испаритель; 5 - ртутный манометр; 6 - место ввода термопары в испаритель; 7 - смотровое окно; 8 - пробоотборник; 9 - шлюзовая камера



# Моделирование



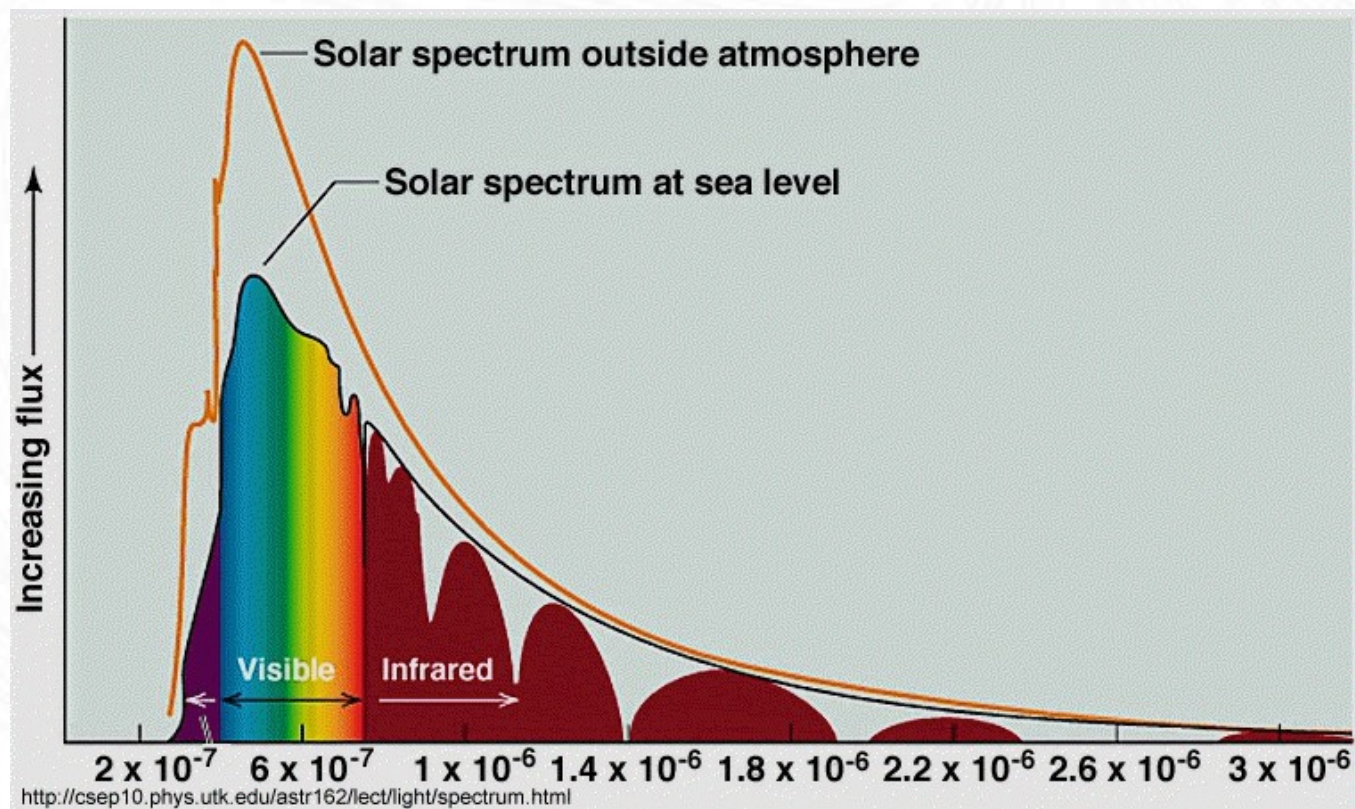
# Моделирование



The background features a white field with intricate, wavy, concentric patterns. This central area is framed by vibrant, multi-colored borders in shades of red, orange, yellow, green, and blue, which appear to be part of a larger, abstract design.

# Фотоника (солнечная энергетика)

# Солнечная энергетика



- КПД преобразования 9-24 %
- Цена 1—3 долл. за Ватт
- Лаборатор. КПД 44 - 54 %, (высокая себестоимость)



# Эффективность ФЭП

Потери	Методы преодоления
1. отражение от поверхности преобразователя	<ul style="list-style-type: none"><li>• оптимизация конструктивных параметров ФЭП</li><li>• применение многофункциональных оптических покрытий, обеспечивающих просветление</li></ul>
2. прохождение света без поглощения	<ul style="list-style-type: none"><li>• оптимальная шириной запрещённой зоны (мультизонные полупроводники)</li><li>• переход от гомогенных к гетерогенным и варизонным полупроводниковым структурам</li><li>• создание каскадных ФЭП (разная ширина запрещённой зоны)</li><li>• применения переизлучающих структур</li><li>• предварительного разложения солнечного спектра</li></ul>
3. рассеянием на тепловых колебаниях решётки избыточной энергии фотонов -> перегрев	<ul style="list-style-type: none"><li>• разработка ФЭП, прозрачных в длинноволновой области солнечного спектра за краем основной полосы поглощения</li></ul>
4. рекомбинацией образовавшихся фото-пар	<ul style="list-style-type: none"><li>• оптимального легирования и создания встроенных электрических полей</li></ul>

# Компьютерные методы

- оптимизация конструктивных параметров ФЭП
  - компьютерное моделирование
- оптимальная шириной запрещённой зоны (мультизонные полупроводники)
  - изучение зависимости ширины ЗЗ от наличия примесей, создание дополнительного электронного уровня в ЗЗ
- переход от гомогенных к гетерогенным и варизонным полупроводниковым структурам
  - стабилизация структур с различными параметрами решетки, механизмы получения
- создание каскадных ФЭП (разная ширина запрещённой зоны)
  - оптимизация полосы поглощения и пропускания
- разработка ФЭП, прозрачных в длинноволновой области солнечного спектра за краем основной полосы поглощения
  - Изучение зависимости спектра поглощения от наличия примесей и структуры ПП
- оптимального легирования и создания встроенных электрических полей
  - Без комментариев

# Полупроводники

ТОЧНОСТЬ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Ширина запрещенной зоны

GaAs

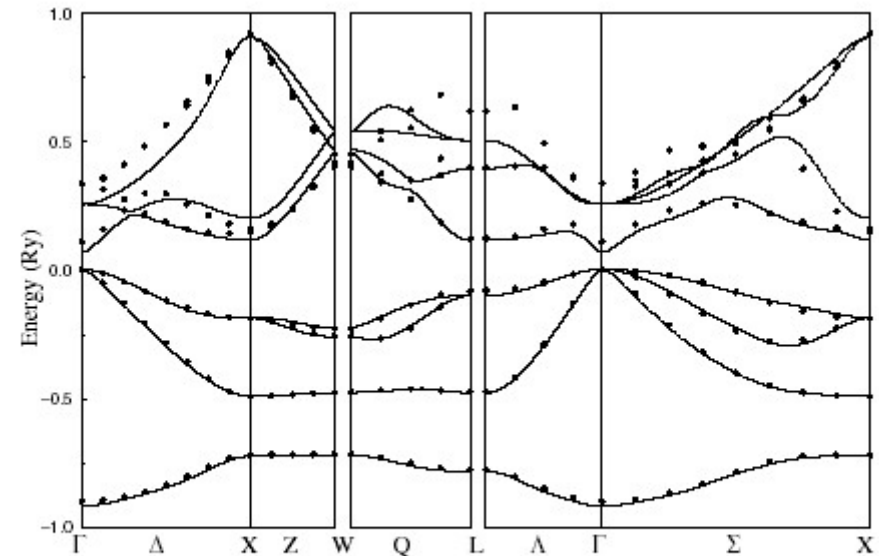
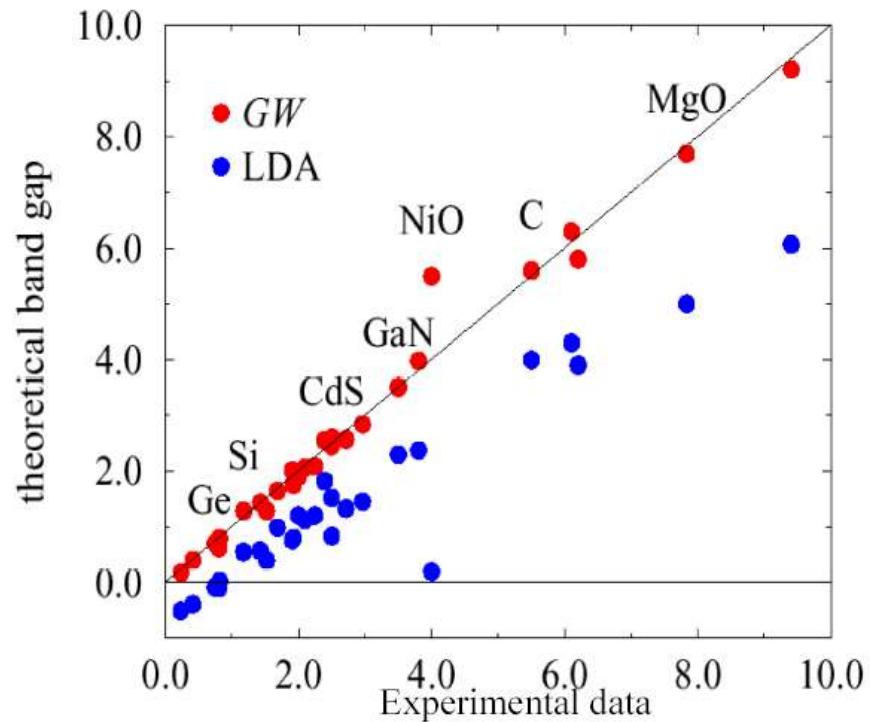


Figure 3. Comparison of an empirical pseudopotential band structure of GaAs (dots) to the band structure obtained by SK parametrization (solid curve).

# Кристаллический кремний

плавление - кристаллизация

допирование

Buta, Asta, and Hoyt J. Chem. Phys. 127, 074703 (2007)



FIG. 4. Example of interface roughening occurring during crystal growth at the (13,12,11) interface for an undercooling of 40 K.

F. Küwen,\* R. Leitsmann, and F. Bechstedt  
PHYSICAL REVIEW B 80, 045203 (2009)

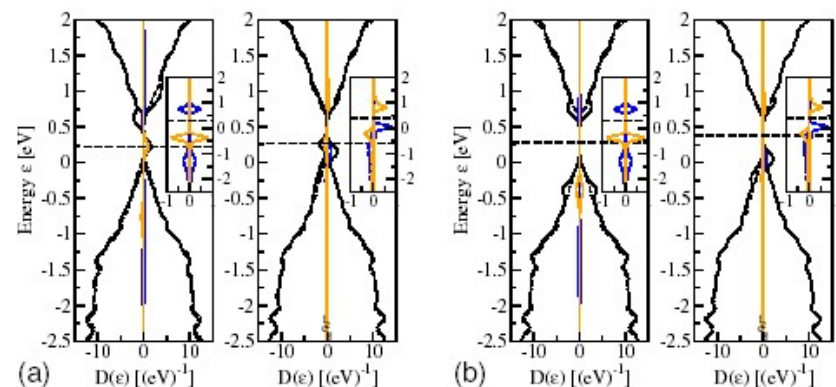
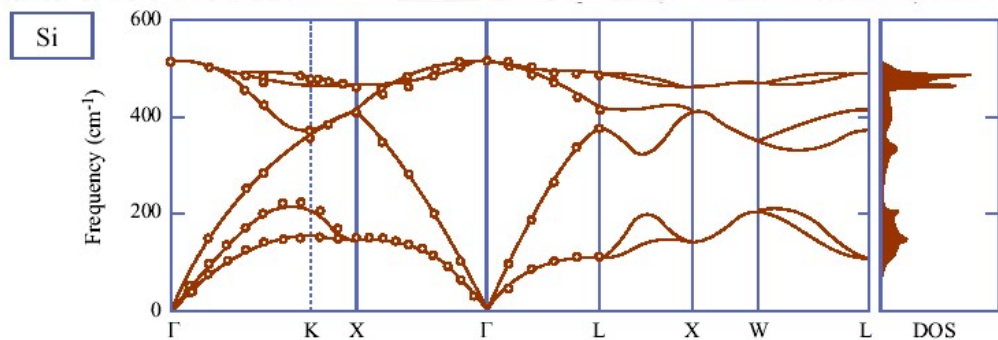


FIG. 2. (Color online) DOS of Si doped with (a) Mn or (b) Fe atoms at substitutional (left panel) or interstitial (right panel) site for low concentration  $x \approx 0.005$  (solid line). For comparison DOS of pure Si is also given (dashed line). The  $t_{2g}$  ( $e_g$ )-projected DOS is plotted as dark blue (light orange) line. The horizontal dashed line indicates the Fermi level. The left (right) part describes the majority (minority)-spin channel. The top of the bulk valence band is taken as energy zero. The insets show the TM 3d orbital contribution to the DOS.

фононные спектры



# Аморфный кремний

E. B. HALAC AND E. BURGOS  
 PHYSICAL REVIEW B 80, 045426 (2009)

MURAT DURANDURDU AND D. A. DRABOLD  
 PHYSICAL REVIEW B 66, 155205 (2002)

спектры колебаний  
 (устойчивость структуры)

механические,  
 теплофизические  
 свойства

поверхность

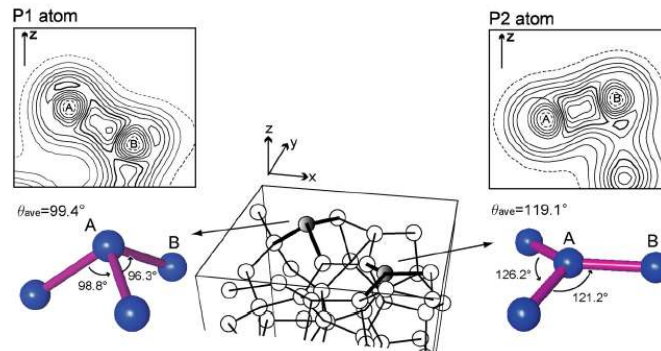


Fig. 1: Detailed diagram of two characteristic threefold-coordinated atoms (P1) with  $p^2$ -like bonding and (P2) with  $sp^2$ -like bonding. The corresponding contour plots of the valence electronic charge density on a plane, which is perpendicular to the surface and contains both A and B atoms, are also shown.

S. Hara, T. Kumagai, S. Izumi and S. Sakai

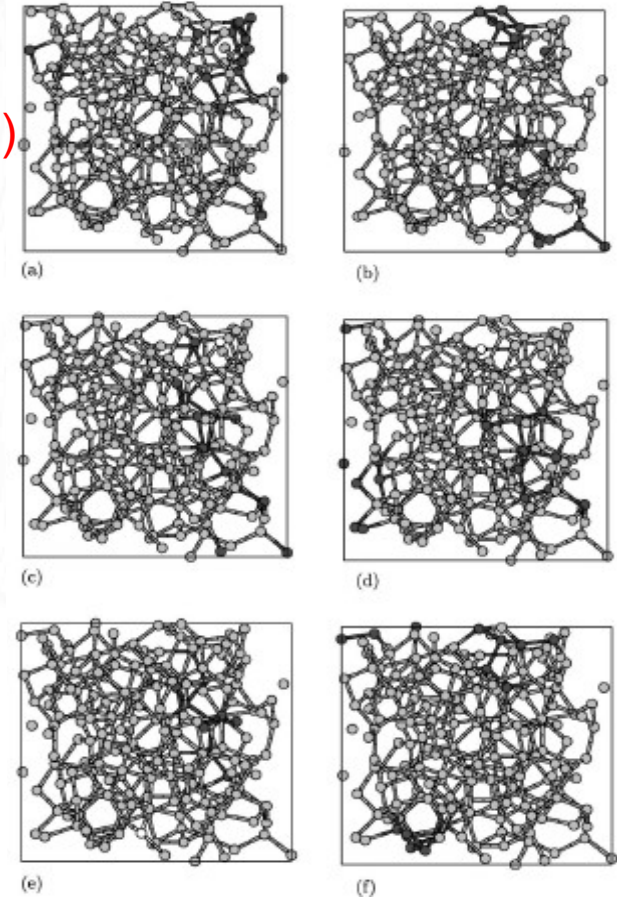
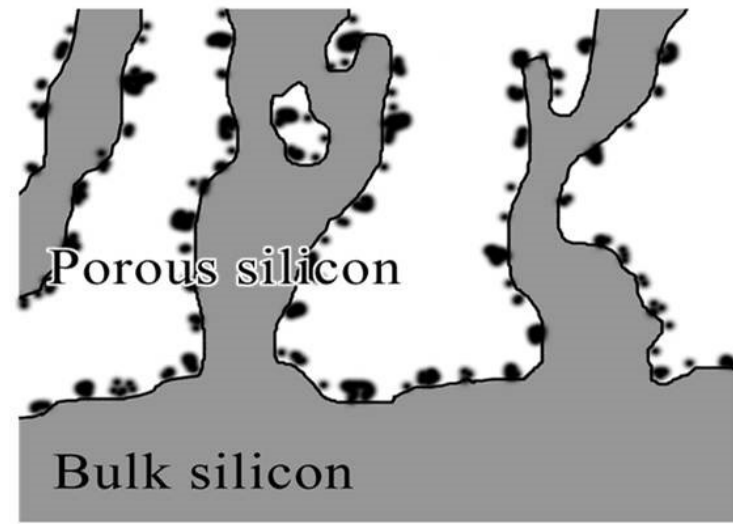
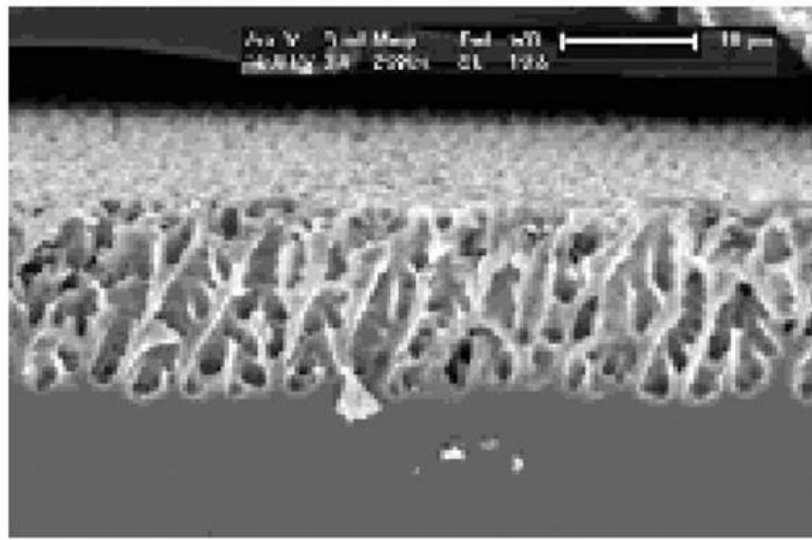


FIG. 5. The black, gray, and white atoms correspond to  $\cong 10\%$ ,  $\cong 5\%$ , and  $\leq 5\%$  of the total excitation, respectively. (a)  $\omega = 37.63 \text{ cm}^{-1}$  at 8 GPa, (b)  $\omega = 31.47 \text{ cm}^{-1}$  at 12 GPa, (c)  $i\omega = -23.0 \text{ cm}^{-1}$  at 14 GPa, (d)  $\omega = 26.57 \text{ cm}^{-1}$  at 14 GPa, (e)  $i\omega = -49.26 \text{ cm}^{-1}$  at 15 GPa, and (f)  $i\omega = -32.22 \text{ cm}^{-1}$  at 15 GPa. These modes with high IPR's at the low-energy regime are extended since the excitation is rather uniformly distributed.

# Пористый кремний

- Фотолюминисценция
- Изменение ширины запрещенной зоны от пористости
- Условия получения
- Атомы газа на поверхности



**ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ БУФЕРНЫЙ СЛОЙ В  
ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ**

Бондаренко В.П.<sup>\*</sup>, Троянова Г.Н.<sup>\*</sup>, Левченко В.И.<sup>\*\*</sup>, Постнова Л.И.<sup>\*\*</sup>

# Дизайн материалов

Boris KOZINSKY

(Bosch Research and Technology Center, Cambridge, MA, U.S.A.)

report on College on Multiscale Computational Modeling of

Materials for Energy Applications,

July, 2016, Trieste, Italy



**Ионный проводник  
для ЛИТИЕВЫХ  
ЭЛЕМЕНТОВ**



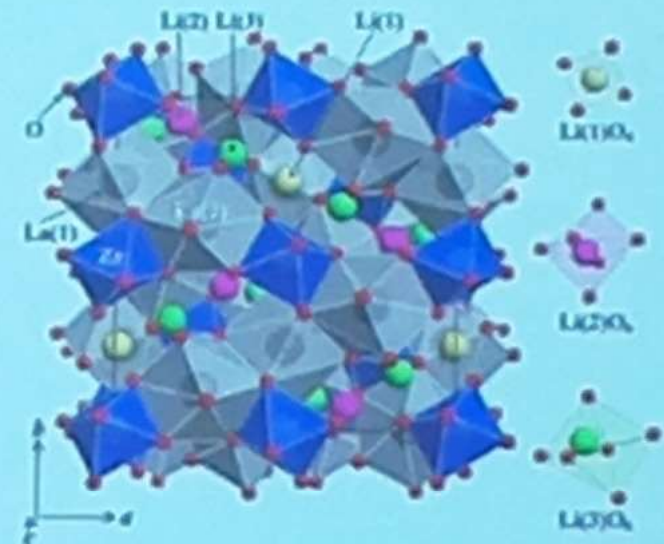
# Structure of Li-garnet ceramics

## Complex tunable crystal structure

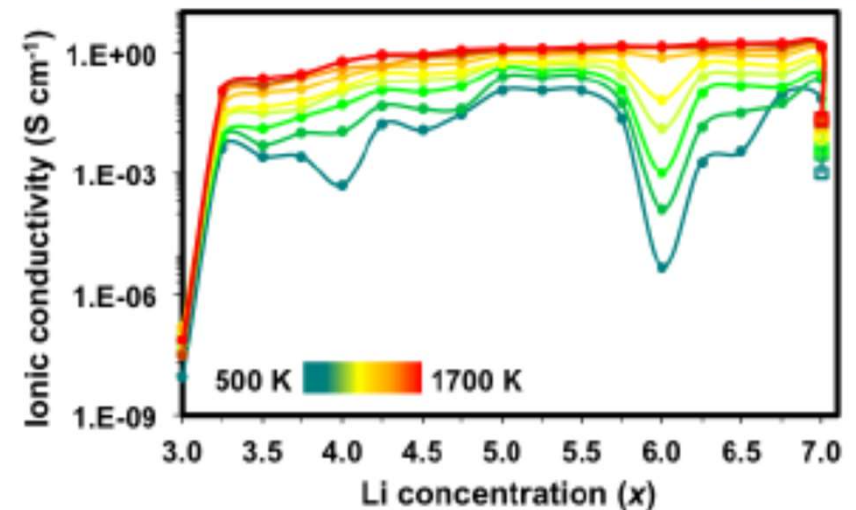
- Complex unit cell ~200 atoms
- $\text{Li}_x\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$  where  $x=3\text{--}7$ 
  - A= La, Y, Ba, Sr, Ca, Mg, K, ...
  - B= Zr, Ta, Nb, Bi, Sb, Te, ...
- 3D-connected network of LI sites

## Li arrangement

- 24 tetrahedral and 48 octahedral sites
- Concentration of LI 24..56 per cell
- $10^{20}$  possible arrangements!
  
- Cannot see LI In XRD



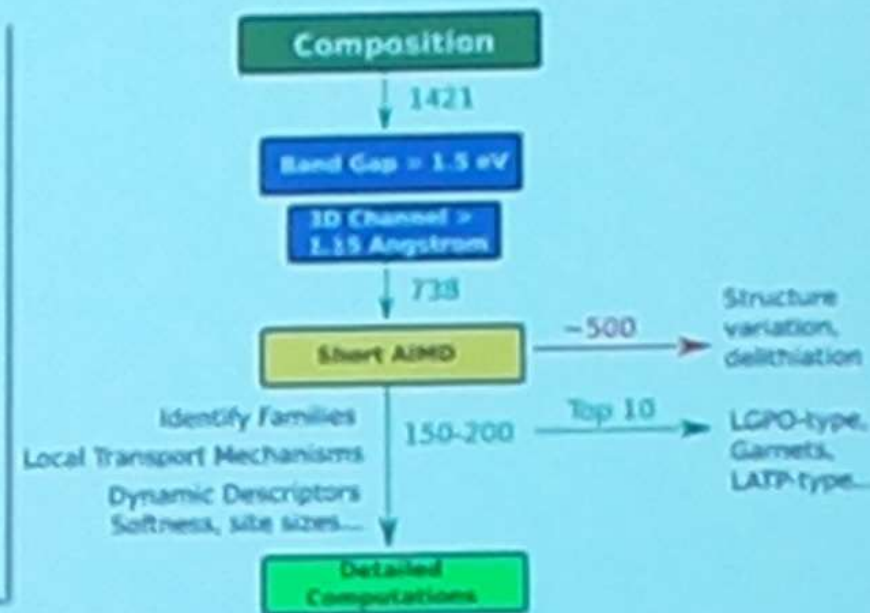
- Групповой анализ симметрии решетки
- Ионный транспорт
- Коэффициент диффузии
- Электрическая проводимость (электронная)
- Анализ траекторий движения ионов Li (исключение ловушек)
- Топология и размеры каналов
- Плавление материала
- ...



B. Kozinski, et.al., PRL 116, 055901 (2016)

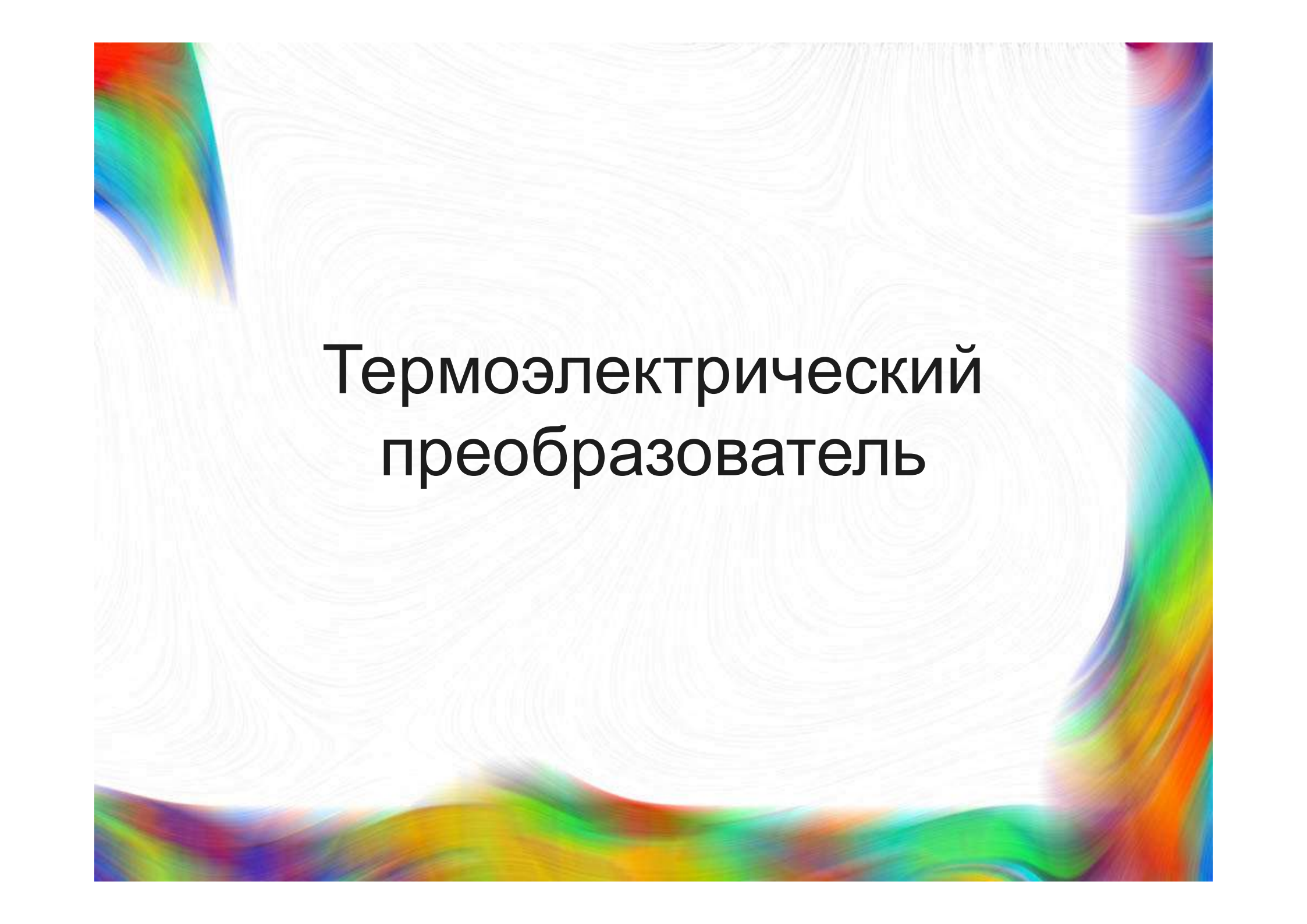
# Screening Outlook

- Screening of solid electrolyte space
  - Minimum channel size can reduce the dataset by ~50 % before running a simulation
- Short ab-initio MD
  - (Re)discovery of known top conductors
  - New dynamic descriptors



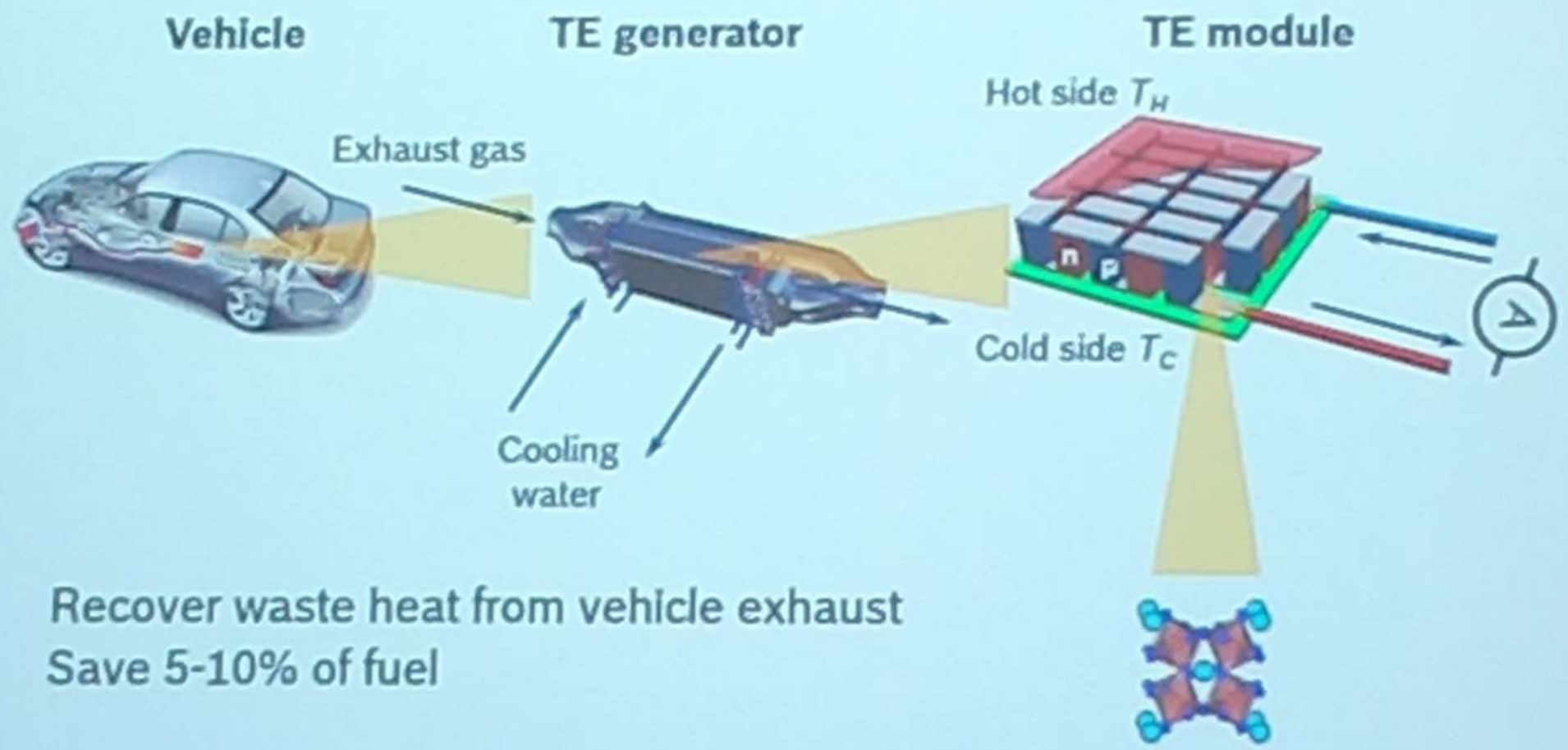
## Future Work

- Why are some structures sensitive to volume/concentration change?
- Statistical learning approaches to analyze dynamic data
- Identify non-intuitive descriptors

The background features a white field with fine, wavy, concentric lines that create a textured, organic appearance. This central area is framed by vibrant, multi-colored borders in shades of red, orange, yellow, green, blue, and purple, which appear to be part of a larger, abstract design.

# Термоэлектрический преобразователь

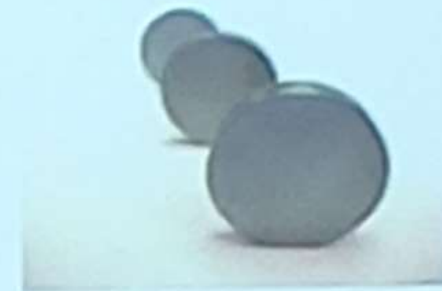
# Thermoelectric waste heat recovery



Recover waste heat from vehicle exhaust  
Save 5-10% of fuel

# Thermoelectrics materials

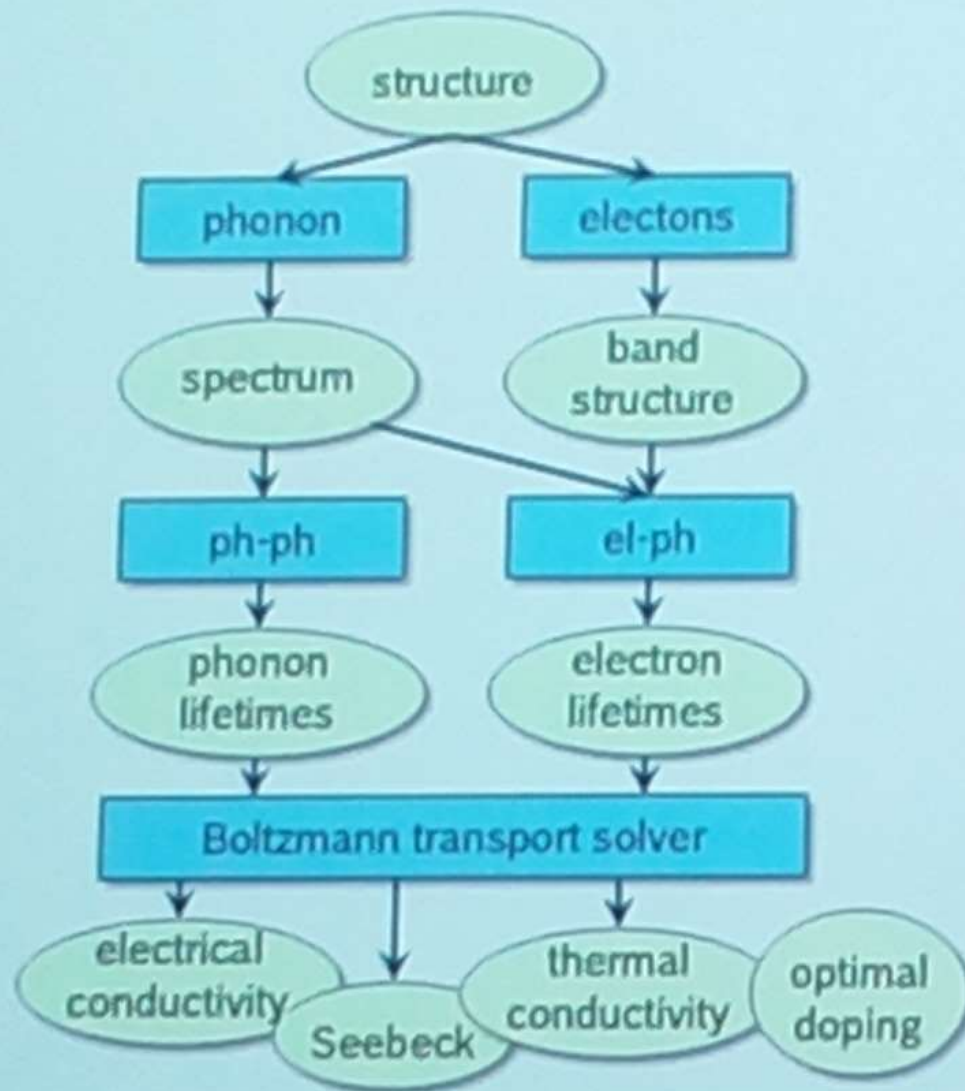
Material class	Performance	Stability	Cost
Chalcogenides (PbTe, SnSe)	ZT - 1.4		
Silicides (MnSi <sub>x</sub> , Mg <sub>2</sub> Si)			
Skutterudites (MCoSb <sub>3</sub> )			
Si <sub>x</sub> Ge <sub>1-x</sub>			
Half-Heusler (HfNiSn)	ZT - 1.0		350/kg



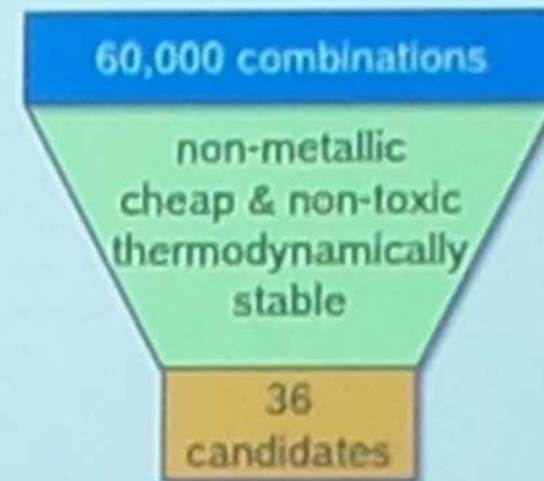
n-type  $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$

p-type  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$

# Transport computation workflow



Explore chemical space



# Half-Heusler alloy selection

→ Ternary compounds ABX, A and B are transition metals, X is a p-block element

**p-type**  $\text{Hf}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$



ZT = 1.0 @ T = 800°C

**n-type**  $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$



ZT = 1.0 @ T = 600–700°C

- Start with all possible element combinations in HH structure (thousands)
- Semiconductors (18 valence electrons per formula unit)
  - Cheap abundant elements (Hf is expensive)
  - Thermodynamic stability using convex hull phase computations
- Identified 28 candidate compounds, including  $\text{TzNiSn}$  and  $\text{TzCoSb}$  (Tz = Ti, Zr, Hf)



# Computational design 10x faster, 10x cheaper

1999  
ZT = 0.25

2007  
ZT = 0.4

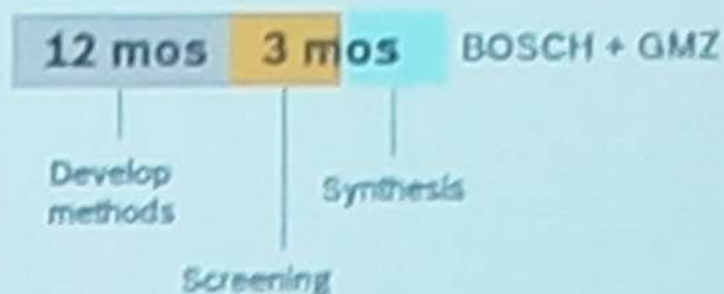
15 years

2008  
ZT = 0.5

2012  
ZT = 0.9

State of art

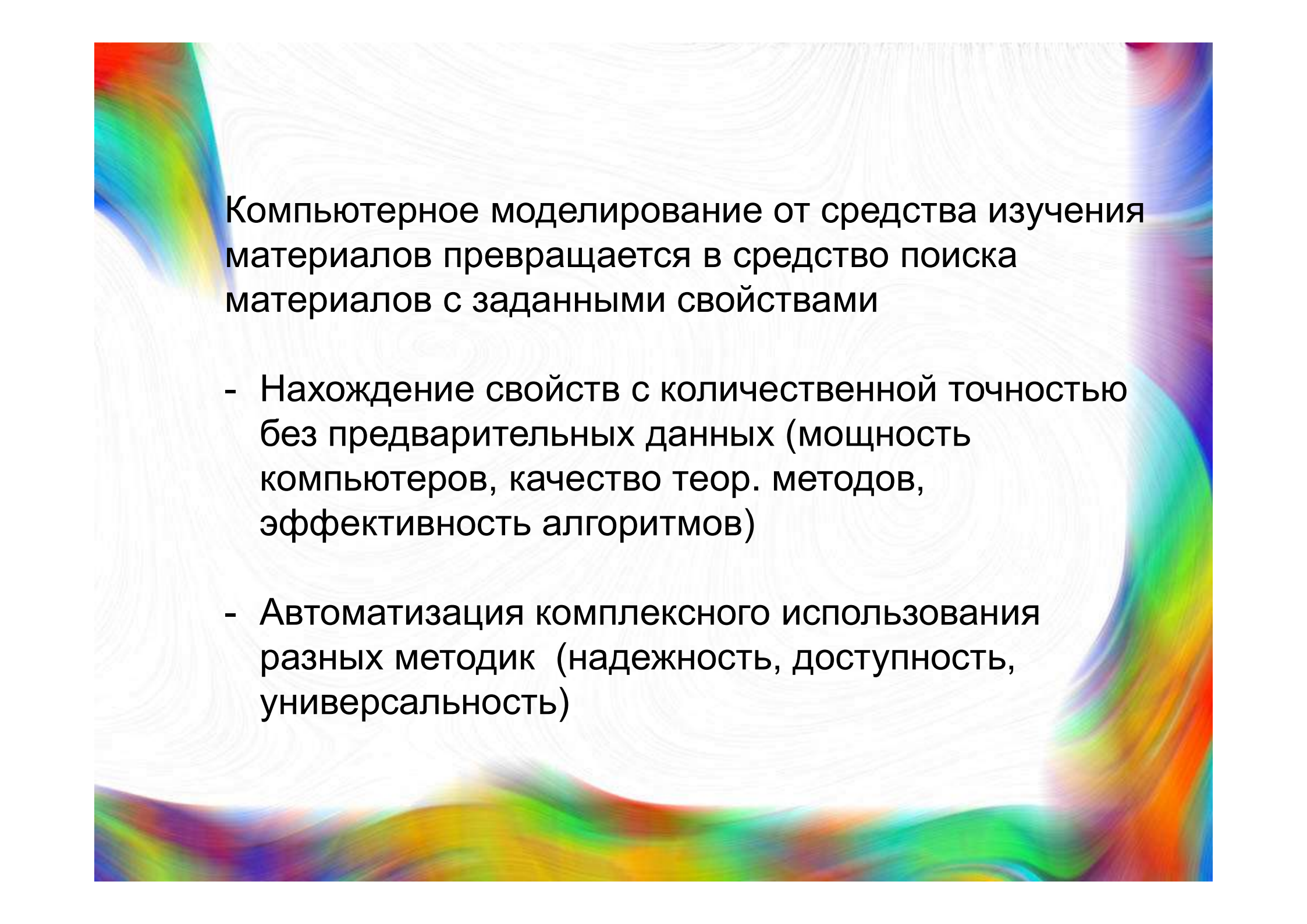
	cost	time	performance
conventional	\$350/kg	15 years	ZT = 0.9
computational	\$40/kg	15 months	ZT = 1.1



- 3 months computations + 2 synthesis attempts
- Methods development: computation and synthesis

G. Joshi, et al, *Energy and Env. Sci*, 7, 4070 (2014)

B. Kozinsky et al, Patent Application 2015148493A1 (2015)



Компьютерное моделирование от средства изучения материалов превращается в средство поиска материалов с заданными свойствами

- Нахождение свойств с количественной точностью без предварительных данных (мощность компьютеров, качество теор. методов, эффективность алгоритмов)
- Автоматизация комплексного использования разных методик (надежность, доступность, универсальность)

Проблема остается:

Физическая невозможность прямого  
вычисления  $10^{23}$

- Отсутствие единого универсального подхода
- Сложность комбинирования методик

The background features a white field with intricate, wavy, concentric line patterns. This central area is framed by vibrant, multi-colored borders in shades of red, orange, yellow, green, blue, and purple, which appear to be part of a larger, abstract design.

**Спасибо за внимание!**