周辺選択パーコレーション

田中　守
mamoru.tanaka@wpi-aimr.tohoku.ac.jp
東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 数学連携グループ

1　研究の背景

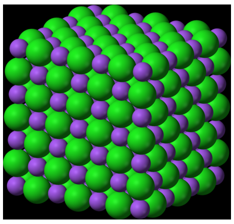
擬二元系化合物 GeTe-Sb_2Te_3 (GST) は相変化記録材料である。この材料は Na-Cl 結晶相とアモルファス相（つまり秩序が無いような構造の相）のように異なった原子配置を準安定相として持っており、レーザーを当てる強さと時間の違いにより、それぞれの相に変化させることができる。これを用いて記録媒体に応用できる。

これまでの研究では、GST のアモルファス中の Ge 原子は四面体構造を取っていて、NaCl 結晶とはまったく異なっていると思われていた [1]。しかし、その後のいくつかの実験と理論計算によりアモルファス中の NaCl 結晶のような局所構造が提案されてきた。それに加えて最近のオングストロームビーム電子線回折法 ([2]) により、アモルファス中の NaCl のような局所構造の存在の明らかな証拠が与えられた。

そこで、AIMR の平田 秋彦氏との共同研究として、このアモルファスの数学的モデルを与え、その性質について研究を始めた。その過程で、新しく定義したのが周辺選択パーコレーションである。

2　GST の特徴

GST は NaCl 結晶相のとき、Cl-サイトには Te があり、Na-サイトには Ge, Sb, または Vac (空孔) がランダムに配置されている。

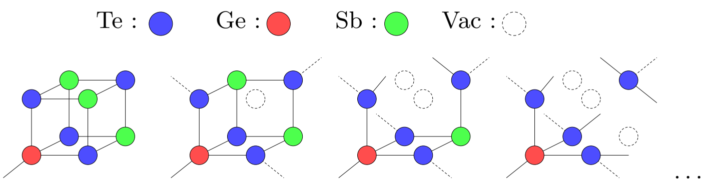


左図は NaCl 結晶
Wiki Pedia より引用
(https://ja.wikipedia.org/wiki/塩化ナトリウム)

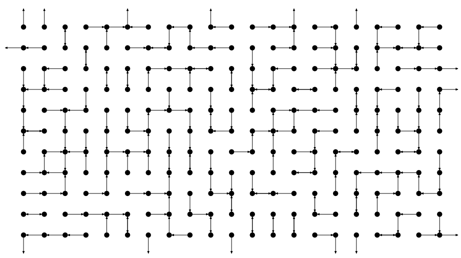
GST がアモルファス相のとき、局所的には NaCl 結晶と近い構造を取り、また多数の原子が比較的強固な共有結合により繋がった構造を取っていると考えられている。さらに、Ge, Sb, Te それぞれの共有結合の腕は 4, 3, 2.5 (2 または 3) であり、局所的に分子 $GeTe_4$ と $SbTe_3$ の組合せにより構成されていると考えられている。また、結合は Ge-Te と Sb-Te がそのほとんどであり、特に Ge-Te が強く結合している。そこで、次のようなモデルを考えた。

3　モデル

まず、「4 つの Te」と「合わせて 4 つの Ge, Sb, Vac」を用いて下のようなユニットを、組成比が合うようにランダムに与え、無限に並べる（ここでは、単純立方格子構造の各サイトに、これらを並べる）。次に、共有結合を、それらのユニット中の Ge の数だけ他のユニットの Te に繋がるようにランダムに与える。最後に、ユニット内がすべて繋がるような共有結合を決める。実際には、共有結合により歪んでいて立方体ではないが、ここでは結合のみに注目しモデルを与えている。



平面で、各ユニット中の Ge の数だけ矢印を他のユニットに出したものを模したのが以下の図である。

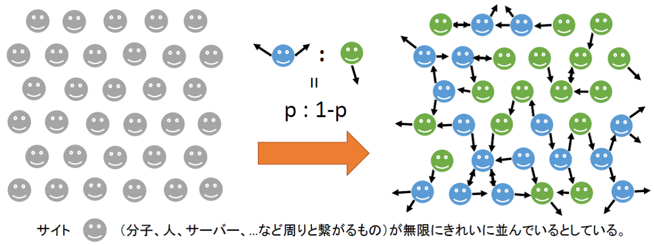


このとき、ユニットの大域的な並べ方をいろいろ変えつつ、それらが繋がった構造はどうなっているのか考察したいと考えたのが、次に紹介する周辺選択パーコレーションである。

4　周辺選択パーコレーション

パーコレーションとは、無限にサイトが並んでいるときに、それらの間に結合が存在する確率を変え、無限に大きいクラスターが存在するかしないか（相変化）の境目の確率を計算（または評価）する研究分野である。([3] を参照)

ここでは、各サイトが周りのサイトをいくつかランダムに選ぶパーコレーションを与えて、その性質について分かったことを見ていきたい。(GST では、GeTe と Sb_2Te_3 の組成比が、ここでの確率に対応している。)



V を結晶格子、E を結合できるサイトの組の集合、d を周りの結合できるサイトの個数とする。(一般には、$G = (V, E)$ を、無限有向頂点推移的 d-正則グラフで、$(u, v) \in E \Leftrightarrow (v, u) \in E$ としてよい。)

p_k を各サイトが周りのサイトを k 個だけ選ぶ確率とし、さらにどのサイトを選ぶかの確率を $1/\binom{d}{k}$ とする。(一般には、$p_0, p_1, \ldots, p_d$ を非負実数で $p_0 + p_1 + \cdots + p_d = 1$ を満たすものとする。) すべてのサイト $v \in V$ が周りの k 個のサイト $v_{i_1}, \ldots, v_{i_k}$ に腕を伸ばす確率が $p_k/\binom{d}{k}$ である。

この $G = (V, E)$ と確率パラメーター $\mathbf{p} = (p_0, p_1, \ldots, p_d)$ の組から決まる連結性についての研究を周辺選択パーコレーションと言う。

5　結果

どちらか片方から腕を伸ばした時に繋がっているとしたクラスター（繋がったものの集合の一つ）を弱クラスターと言い、互いに腕を伸ばしあっているときに繋がっているとしたクラスターを強クラスターと言う。ここでは、腕の数を変えたときに、無限に繋がる弱クラスターや強クラスターが（確率 1 で）有る、または無いのは腕の数がどのような時かを考えたい。

定理 1 ([4]).

- $p_0 + p_1$ が十分 1 に近いなら（つまり、腕の数がほとんど 0 個か 1 個なら）、無限個のサイトが繋がったの弱クラスターは存在しない。
- $k(k+1) < d$ である k に対し、$p_0 + p_1 + \cdots + p_k$ が十分 1 に近いなら（つまり、腕の数がほとんど k 個以下なら）、無限個のサイトが繋がったの強クラスターは存在しない。

無限に繋がるクラスターが存在するための条件を考えるのは一般の G では難しいので、ここでは、平面結晶格子である立方格子、三角格子、六方格子のみ考える。

定理 2 ([4]). G を立方格子、三角格子、または六方格子とする。

- $p_2 + \cdots + p_d$ が十分 1 に近いなら（つまり、腕の数がほとんど 2 個以上なら）、無限個のサイトが繋がったの弱クラスターが存在する。
- $p_3 + \cdots + p_d$ が十分 1 に近いなら（つまり、腕の数がほとんど 3 個以上なら）、無限個のサイトが繋がったの強クラスターが存在する。

References

[1] A.V. Kolobov and J. Tominaga, Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena (Springer Series in Materials Science), (Springer, Berlin, 2012).

[2] A. Hirata et al., Nature Mater. 10, 28 (2011).

[3] G. Grimmett, Percolation, Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften, vol. 321, Springer-Verlag, Berlin, 1999.

[4] M. Tanaka, arXiv:1604.00371.