

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14405

研究課題名（和文）第一原理粒界熱力学によるセラミックス粒界の原子構造・特性の精密設計

研究課題名（英文）First-principles thermodynamics for optimal design of atomic structure and properties of grain boundaries in ceramic materials

研究代表者

横井 達矢 (Yokoi, Tatsuya)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：70791581

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化物セラミックス粒界の熱力学的安定性を原子レベルで解明するため、第一原理計算と機械学習を統合し、高精度・高速で粒界構造および自由エネルギー計算が可能な第一原理粒界熱力学計算法の確立を試みた。まず、第一原理計算データを学習させた人工ニューラルネットワーク（ANN）原子間ポテンシャルを構築し、格子動力学法と分子動力学計算に組み込んだ。そして予測能力を検証するため、まずAlをモデル系として、格子振動モードや高温下でのエネルギーや原子にかかる力の予測能力を検証した。その結果、完全結晶だけでなく粒界原子の格子振動モードも、第一原理計算に近い精度で予測することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粒界の熱力学的安定性の微視的理解は、有限温度における多結晶材料の材料組織や巨視的特性を緻密制御する上で必須である。しかし理論解析では莫大な計算コストを要するため、系統的な知見は無く、有効な解析手法も確立されていなかった。本研究では第一原理計算と機械学習を組み合わせ、粒界特性を予測する機械学習型原子間ポテンシャルを構築し、その有用性を実証した。これにより、粒界の熱力学的安定性を高効率かつ高精度で予測する技術基盤が確立できた。今後、この手法を酸化物セラミックスを含む種々の材料に展開していくことで、粒界研究の発展に大きく貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）： This work attempted to integrate density-functional-theory (DFT) calculations and machine-learning models and to efficiently determine free energies of grain boundaries, in order to understand their thermodynamic stability in ceramics materials. For this purpose, artificial-neural-network potentials were implemented and then combined with lattice dynamics and molecular dynamics simulations. In order to evaluate the predictive power, grain boundaries of Al were chosen as model systems, and their lattice vibrational modes and energetics were predicted by the ANN potential. As a result, our ANN potential was found to accurately predict the finite-temperature properties with the DFT level and practical computational cost, even for grain boundaries absent in training datasets.

研究分野：材料科学

キーワード：粒界 第一原理計算 機械学習 熱力学

## 1. 研究開始当初の背景

セラミックス材料は一般に多結晶体であり、結晶粒どうしの界面『結晶粒界』が存在する。そして、粒界から数 nm 範囲内での特異な化学組成や原子配列により、バルクとは異なる特性が発現する。セラミックス粒界の原子構造と粒界自由エネルギーは、粒成長や粒界偏析に影響するだけでなく、粒界すべりやクリープなど、高温下のセラミックス諸特性を決定づける。よって、粒界原子構造とその熱力学的安定性に対する精密な設計指針の確立が望まれている。粒界構造と粒界エネルギーの精密な解析には、電子・原子レベルの第一原理計算が強力な研究ツールとなる。しかし第一原理計算による粒界構造研究は、絶対零度の粒界エネルギーに限定されており、その結果からセラミックスの高温粒界特性が推論されている現状がある。

これに対し申請者は、第一原理計算による格子振動解析を用いて、有限温度における粒界自由エネルギーの高精度解析に取り組んできた。代表的なセラミックスである MgO を対象とした研究では、粒界自由エネルギーの温度依存性は個々の粒界構造によって様々であり、その起源は、粒界局所の原子配列に由来する振動エントロピーの効果であることを明らかにした。しかし上記の研究では、格子振動をバネモデルで表現する調和近似を用いた。調和近似には、高温域で顕著になる、調和振動から逸脱した非調和的な格子振動や体積膨張の寄与は含まれていない。セラミックス粒界で問題となる高温条件を考えると、非調和的な格子振動を如何に高精度かつ効率的に計算解析するかがキーとなる。

## 2. 研究の目的

第一原理計算と機械学習、情報科学の手法を融合させ、高温域も包括した有限温度の粒界自由エネルギーを高精度・高速で解析する手法を確立する。そして、粒界の原子配列の観点から、粒界の熱力学的安定性の決定因子を特定する。

## 3. 研究の方法

大規模な計算セルを要する粒界に対し、系の全エネルギーや原子にかかる力を高精度・高速で予測する手法として、第一原理計算データを学習させた人工ニューラルネットワーク (ANN) 原子ポテンシャルを構築した。さらに多元系に適用するため、入力層で 2・3 体間の元素種の重複組み合わせを評価し、各組み合わせで記述子のハイパーパラメータに違いを付けて元素種を判別する構成を実装した。次に、粒界自由エネルギーを定量評価するため、ANN ポテンシャルを格子動力学法と分子動力学計算に組み込んだ。まず、この手法の予測能力の検証として、単純な系である FCC 構造をもつ Al を対象に、ANN ポテンシャルの格子振動モードや高温下でのエネルギーや原子にかかる力の予測能力を検証した。

## 4. 研究成果

まず代表的な酸化物である  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の粒界を対象に、ANN ポテンシャルを用いた分子動力学法にもとづく焼きなまし法により、エネルギー的に安定な原子構造を予測した。この計算では、結晶学的に同じ粒界であっても、準安定状態に相当する複数の原子構造が得られるため、それらの原子構造の粒界エネルギーを DFT 計算で評価した。そして、それらの値をもとに ANN ポテンシャルの予測能力を検証した。その結果、DFT 計算で粒界エネルギーが低い原子構造は、ANN ポテンシャルでも粒界エネルギーの低い原子構造であり、両者の値も違いも 10<sup>-2</sup>J/m<sup>2</sup> のオーダー以内であった。また、この予測能力は、ANN ポテンシャル構築の際の学習データに含まれていない粒界に対しても維持されていた。よって、ANN ポテンシャルで粒界エネルギーの低い原子構造を絞りこみ、最終的に候補構造の粒界エネルギーを DFT 計算で評価することで、粒界原子構造を決定するための計算コストを大幅に削減できることを実証した。また、学習データに含まれていない  $\Sigma$ 7 および  $\Sigma$ 31 対称傾角粒界について、ANN ポテンシャルと DFT 計算で最安定構造を予測し、共同研究の電顕グループから得られた観察像と比較した。その結果、Al カラムだけでなく、O カラムの位置も正確に一致していた。これにより、3 次元的な粒界原子構造が正確に決定することが可能となった。今後、同様の方法を種々の粒界に適用することで、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒界の原子構造が系統的に解明できると期待できる。

また、0K における粒界原子構造の予測だけでなく、格子振動挙動や自由エネルギーの予測能力も検証した。まず初めのステップとして、単純な結晶構造をもち単成分系である Al を対象として、ANN ポテンシャルにより粒界構造、格子振動モード、有限温度の粒界エネルギーを予測し、DFT 計算結果と比較した。その結果、本研究で構築した ANN ポテンシャルは、粒界近傍のバルクから逸脱した配位環境をもつ原子に対しても格子振動モードを正確に予測できることを示した。また調和近似の範囲ではあるものの、有限温度の粒界エネルギーも、DFT 計算に比べて十分小さい誤差で予測できていた。よって、これまで DFT 計算では系統的な解析が困難であった粒界の熱力学的安定性について、ANN ポテンシャルを用いることで低い計算コストで高精度な予測が行えるようになった。今後この手法を非対称粒界や混合粒界といったより複雑な粒界に展開していく

ことで、多結晶の一般粒界に通じる体系的知見が確立できると期待される。また今回は単元系の範囲までの解析となったが、同様のアプローチを酸化物にも展開することで、高温下における酸化物粒界の熱力学的安定の理解が進むと期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Yokoi, K. Adachi, S. Iwase, K. Matsunaga	4. 巻 24
2. 論文標題 Accurate prediction of grain boundary structures and energetics in CdTe: a machine-learning potential approach	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical physics	6. 最初と最後の頁 1620,1629
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP04329C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Ushiro, T. Yokoi, Y. Noda, E. Kamiyama, M. Ohbitsu, H. Nagakura, K. Sueoka, K. Matsunaga	4. 巻 125
2. 論文標題 Preferential Growth Mode of Large-Sized Vacancy Clusters in Silicon: A Neural-Network Potential and First-Principles Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26869,26882
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c07973	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Ohbitsu, T. Yokoi, Y. Noda, E. Kamiyama, T. Ushiro, H. Nagakura, K. Sueoka, K. Matsunaga	4. 巻 214
2. 論文標題 Atomic structures and stability of finite-size extended interstitial defects in silicon: Large-scale molecular simulations with a neural-network potential	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114650
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2022.114650	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------