

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2021

課題番号：17K06783

研究課題名(和文)原子環境タイプに基づく結晶構造の規則性の探索

研究課題名(英文) Search for regularity of crystal structure based on atomic environment type

研究代表者

陳 迎 (Chen, Ying)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：40372403

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、二元系無機化合物群を対象にして、第一原理電子構造計算、クラスター展開法(CEM)と格子振動のフォノン計算の組み合わせにより、従来の群論に基づく結晶構造分類を一般化された原子配置タイプ(AET: Atomic Environment Type)に対して、AETと組成元素との相関、AETと従来の結晶構造タイプとの相関に着目して系統的な解析を行い、AETと組成元素との間の規則性を探索し、AET分類の物理意味を明らかにした。さらに、計算結果を整理して、理論計算AET予測マップの構築を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

AETに基づくデータ群の分類とそのデータに潜む規則性の理論的な検証は、従来の俯瞰的な物質・材料データベースに対して物理的な基盤を与える意義がある。本研究の成果としての理論計算AET予測マップは、Materials informatics研究や、機械学習、進化的アルゴリズムによる構造予測コアトを応用する際の的確な初期値を与えるツールとなされることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the generalized crystal structure classification so called Atomic Environment Type (AET) which extracts the common feature of the crystal structures group from the group theory based conventional crystal structure types. An integrated approach combining the First-principles electronic structures, phonon of the lattice vibration and the cluster expansion(CEM) has been applied to the inorganic binary compound groups in order to investigate the regularities between the AET and the compositional elements, the correlation between the AET and the conventional crystal structure type. The systematic calculation revealed the physical meaning of the AET classification. Using the calculation results, a kind of theoretic AET prediction map was constructed.

研究分野：Computational materials science

キーワード：Crystal structure Atomic Environment Type General classification Elemental properties Regularity First-principles

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

材料の構造・物性と組成元素との間の相関を明らかにするのは材料設計科学の中心的なテーマであり、組成元素から形成された材料の結晶構造を予測するという昔からの難問にそれぞれのチャレンジを行っているが、それを完全に実現するのはまた研究者の夢である。この問題の難しさの起源は組成元素の特性と結晶構造の多様性とその間の非線形相関にあるため、理論的な直接解析より収集された大規模なデータ群を分析して共通の構造をもつ物質群・化合物群を分類・分離し、結晶構造を支配する元素特性を抽出することが1つ有効な手法となっている。しかし、ハンドブックやデータベースにある原子質量、サイズ、電子配置など50種類以上元素特性と従来の空間群に基づく結晶構造分類(Prototype)による20,000を越える膨大な結晶構造タイプの間に規則性を探索するのが至難の業となる。大きな傾向をつかむ為にはこの分類は精緻に過ぎ、実際のデータ解析に活用するのは困難である。これに対し、原子配置パターン(AET: Atomic Environment Type)と称される原子の局所環境に基づいた分類法が提唱されてきた[J. Less-common Metals **132**, 289, 1987]。実際に二元化合物に頻繁に出現するAETは31種類に限定されており(図1)、物質データ群を包括的・俯瞰的に捉えるには極めて効果的な分類手段である。さらに、AETに基づいて化合物群を分類すると、構成元素の原子番号あるいは元素周期表に各元素が縦方向での並び番号である「PN, Periodic Number」や元素価電子数、原子半径など数種類の特性との間に強い相関があること、さらには、化合物形成系と非形成系の明瞭な分類が可能であること等が見いだされてきた[Comp. Science & Discovery **5**, 015004, 2012]。このようなAETの規則性が新材料開発の指針になるし、今注目されている人工知能や進化的アルゴリズムによる構造予測コードの初期値として大変重要な意義がある。しかしAETに関して3つの問題が残されている。(1) AET構造マップにデータがない点からなる「白空間」。原則的に白空間のAETは近隣のAETから予測されているが、的確な境界が決まらず実際に応用できない；(2) AETと従来の結晶構造との対応が観察されていたが、AETの分類の物理的な意味は明らかにされていない；(3) AETの圧力・温度依存性に関する研究がなされてなかった。これらの問題を解決するのが本研究の目的としている。申請者は博士課程時代からAETとの結晶構造の分類法と出会い、データの規則性に関する研究に興味があり、AETの提案者であるDr. Pierre Villarsと種々の組成比に対する二元、三元、多元化合物のAETの分布を現象論的な手法で調べる共同研究をしてきた。組成元素とAETの規則性を観察したが、これまでのデータベースに物理意味の希薄なこと、現象論の域を出ないことに対して問題意識を持ってきた。今回、電子論計算手法と大規模の結晶構造・物性データベースを用いて、系統的なAET群、化合物群に対して系統的な電子構造計算に基づいてAETをエネルギーパラメーター化に向けて経験的なデータベースにAETを介して物理意味を付与し、さらに、既存データのAET構造マップから理論計算AET予測マップを構築する着想に至った。

2. 研究の目的

結晶構造のデータを分析して共通の構造をもつ化合物群を分類し、構造を支配する元素特性を抽出することが有効な手法である。本研究では、従来の群論に基づく結晶構造分類に一般化された原子配置タイプ(AET)と称される分類法に着目して、電子構造計算、フォノン振動とクラスター展開法の組み合わせにより原子番号52までの元素(17G, 18Gを除く)からなる二元系化合物群を対象に、AETの組成元素との相関、従来の結晶構造との相関を電子論に基づく解析し、AET分類の物理的な意味を明らかにして、AETの理論予測構造マップの構築を目的とした。

3. 研究の方法

原子番号52までの元素(17G, 18Gを除く)からなる二元系無機化合物群を対象として、電子構造計算とクラスター展開法(CEM)、フォノン振動解析、もしくはDebye近似を組み合わせ手法により、AETの電子論解析を行い、二元系におけるAETの系統的な情報を取得する。具体的に、二元系無機化合物群の計算と共に、特徴がある系に対して詳細な解析も行い、研究は広さと深さを両方に展開した。具体的な計算・解析は、3段階で行う。

(1) 電子論に基づく基底状態におけるAETのエネルギー的な階層構造に関する計算によりAETタイプと従来の結晶構造タイプのエネルギーの相関に基づいてAETの物理意味を解明する。

(2) 現象論的な構造マップの

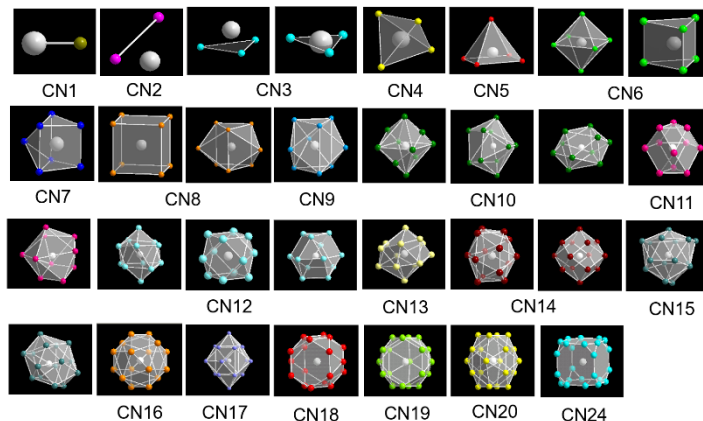


図1 二元系における代表的な31種類のAETタイプ。

元素パラメーターに対応して、理論的な構造安定性モデルを考案し、二元系化合物群の計算構造マップを作成する。

(3)典型的な多種類の結晶構造を持つ二元系に対して基底状態、温度、圧力下の結晶構造の原子配置タイプを解析した。 圧力、温度の変化に伴う AET の解析を試みる。

4. 研究成果

(1)基底状態における AET 分類によるエネルギー的な階層構造の解析。

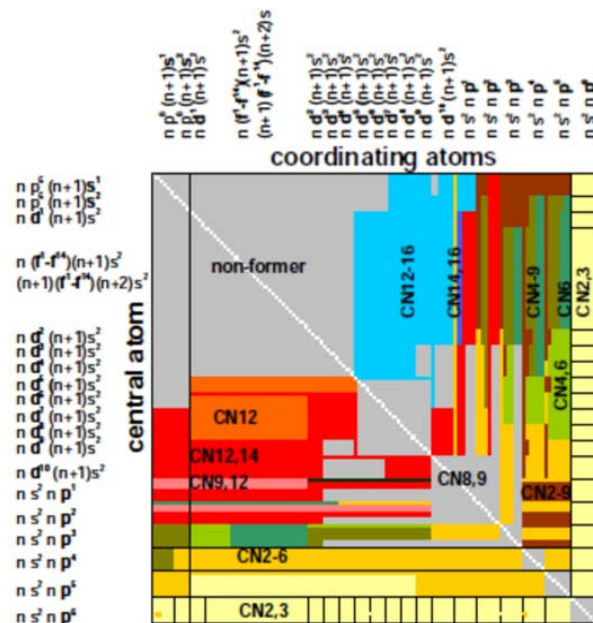
図 1 にある二元系の代表的な 31 種類の AET タイプの中に出現頻度が高い 19 種類 AET (CN4-CN14) を対象とする。表 1 には最も出現頻度が高い 4 種類 AET グループ (CN4, CN6, CN12 と CN14) に属する典型的な結晶構造をリストされている。原子番号 52 までの元素 (17G, 18G を除く) から構成される A-B 化合物群に対して、各 AET における典型的な結晶構造タイプを有する物質系の形成エネルギーを算出し、同じ構成元素による同じ AET グループに分類された二元系化合物の間の形成エネルギーと、異なる AET グループの構造の形成エネルギーの分布を観察した。Al と Ni を例として、表 1 にある 4 種類 AET の場合は、同じ AET グループの異種構造の間の形成エネルギーの差は 0.0001-0.003(eV/atom)であるのに対して、異なる AET グループ間の形成エネルギーの差は 0.0007-0.04(eV/atom)である。これは計算された~600 系の結果の共通的な傾向であり、明らかに AET グループことでエネルギー的な階層構造があり、AET が原子の位置により結晶構造の対称性は少し離れても似たような特性を持つグループであることは AET 分類の物理意味と考えられる。そのような階層構造の存在は大規模、系統的な計算に基づいて AET 分類のエネルギーパラメーター化の可能性を示された。

(2) 理論的な AET 構造安定性のモデル、AET 構造マップ。

元素周期表のグループを沿ってアサインされた順番 (PN, Periodic Number) を用いて、PN (A) vs. PN (B) の二元系 A-B に対する現象論的な AET 構造マップ[Journal of Alloys and Compounds, 367, 167, 2004)] に対応して、計算結果をまとめて図 2 のような 2 次元の計算 AET マップを作成して、計算がなされてなかった系の AET を近接な系と同じ AET をアサインして理論的な AET 構造予測マップを構築した (図 2)。PN<54 の低 PN 元素間の二元系化合物は形成しない、化合物の AET が PN>54 の高 PN 元素から決められることが明らかになり、現象論的な AET 構造マップに観察された規則性を確認できた。また、各 AET 領域の PN 値は元素の価電子軌道と直接に対応していることで、*d*-価電子軌道の元素の間に形成された化合物は CN12, CN14 のような高対称性の AET であり、*p*-価電子軌道の元素の間に形成された化合物は CN4, CN6 のような四面体中心の AET になる、*d*-軌道と *p*-軌道の元素の間に形成された化合物は複雑な AET になっている傾向を理解できる。更に、現象論的 3 次元 AET の構造マップ[Journal of the Less-common Metals 132, 289, 1987] に使われている 3 つの元素特性 (価電子数、原子半径、電子陰性度) と対応して、二元系の場合は、平均価電子数 \bar{n} 、結晶構造における原子間結合長 d (2 種類の原子半径の差と対応する)、二元系の組成元素の 2 種類原子の価電子エネルギー準位の差 ΔE との 3 つの特性をパラメーターとして計算モデルを設定し、19 種類 CN に対して系統的な計算をおこない、AET 計算マップを作成した。図 3(a)は計算モデル; (b)は計算の 1 例: 平均価電子数に

表 1 最も出現頻度が高い 4 種類 AET グループに属する典型的な結晶構造

Prototype Structure	Peason Symbol	Space Group
CN4		
SZn	cP8	F-43m
SZn	hP4	P63mc
BiO	hR2	R3m
BeO	tP8	p42/mmm
CdP2	tP24	P432122
BeP2	tI12	I41/amd
PbO	oP8	Pbcm
CN6		
CINa	cF8	Fm-3m
C2La	cF36	Fm-3m
CoO	tI4	I4/mmm
CrN	oP4	Pmmn
CN12		
AsNb	tI8	I41md
AuCd	oP4	Pmma
NbP	tI8	I41/amd
AuCu3	cP4	Pm-3m
AuCu	tP4	P4/mmm
CN14		
ClCs	cP2	Pm-3m
NaI	cF16	Dd-3m
CW	hP2	P-6m2
BiF3	cF16	Fm-3m



対する 4 種類 AET のエネルギーの比較 ($\Delta E=0.1\text{Ry}$, $d=6.0\text{a.u.}$) ; (c) は平均価電子数 $\bar{N}=2.0, 2.5, 3.0$ の AET 計算構造マップのプロジェクトンである。計算 AET マップに現れた各 AET タイプの安定性領域の傾向は従来の現象論的な AET 構造マップと一致して、観察された規則性を確認できた。さらに、従来の AET 構造マップにデータがない点からなる「白空間」の安定性の予測ができた。

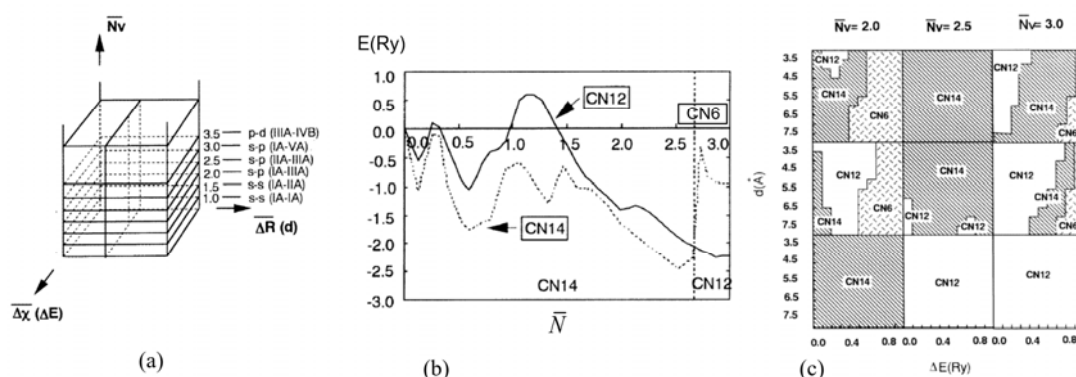


図3 3次元 AET 計算構造マップ一例(CN4, CN6, CN12, CN14)。(a) AET 計算構造マップモデル。(b)平均価電子数に対する 4 種類 AET のエネルギーの比較 ($\Delta E=0.1\text{Ry}$, $d=6.0\text{a.u.}$)。(c) 平均価電子数 $\bar{N}=2.0, 2.5, 3.0$ の AET 計算構造マップのプロジェクトン。

モデル計算より、価電子因子（平均価電子数）、サイズ因子（結合長）及び電気因子（電気陰性度）は AET タイプを決定する上で非常に重要であることが分かった。さらに、元素の原子特性と形成される AET の相関を調べた。平均価電子数が低い AB 化合物の場合、原子エネルギー準位の差が大きく原子サイズの差が大きい系は CN6 タイプになり、原子エネルギー準位の差が小さく原子サイズの差も小さい系は CN12 または CN14 タイプなりやすい。また、CN4 タイプは、低平均価電子数系に形成する可能性はるかに低いと予測されています。

(3) 典型的な多種類の結晶構造を持ち系に対して基底状態、温度、圧力下の結晶構造の原子配置タイプを解析した。基底状態より圧力、温度の変化に伴う AET の解析を試みる。

多形構造を有する化合物に対して、構造間の関連性、AET タイプの関連性を調べた。ZrO₂ は 3 種類の構造（基底構造 m-ZrO₂-mP12、中温相 t-ZrO₂-tP6 及び高温相 c-ZrO₂-cF12）があり、2650K 以上で安定な高温相である立方晶は強い動力学的な不安定性があるため、フォノン振動スペクトルに虚数の振動頻度が現れて熱力学安定性の計算に大きな困難がある。関与する原子の波動ベクトル（体対角線方向）に沿って小さな変位を与えることで虚数の振動モードの消去に成功した。原子変位後の結晶構造は無変位の螢石構造に離れたが、AET タイプは同じであることが分かった。つまり、原子配置の AET タイプは各結晶構造の本質的な特徴を抽出して構造をグループして、同じ AET グループである異なる結晶構造間の繋がりを反映できる結晶構造分類法と理解できた。元素周期表に Zr と同じグループに所属する元素から構成される化合物のシリーズ TiO₂, ZrO₂, HfO₂, CeO₂ に対して、構造間関連性を着目して計算を行い検討した。

多種類の結晶構造を持ち SiO₂ に対して基底状態、温度、圧力下の 7 種類の結晶構造の原子配置タイプの解析も行い、温度、圧力下の AET の変化と SiO₂ 温度-圧力状態図と比較して、AET の温度-圧力状態図を作成中である。

本研究課題の対象である二元系から多元系への展開を試みた。2つの 5 元系ハイエントロピー合金 (FeCoNiCrMn, FeCoNiCrPd) におけるすべての 2 元系、3 元系、4 元系のサブシステム 200 以上系に対して、CN14(fcc)と CN12(bcc)構造における AET タイプの構造安定性を調べた。FeCoNiCrMn とその Mn を意図的にほかの構成元素と大きく異なる原子サイズと電気陰性度を持ち 4d 元素である Pd で置換することにより合成された FeCoNiCrPd との比較により、固溶体の AET タイプの概念に展開した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nguyen-Dung Tran, Arkapol Saengdeejing, Ken Suzuki, Hideo Miura, Ying Chen	4. 巻 42
2. 論文標題 Stability and Thermodynamics Properties of CrFeNiCoMn/Pd High Entropy Alloys from First Principles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phase Equilib. Diffus.	6. 最初と最後の頁 606-616
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11669-021-00900-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Theresa Davey, Ying Chen	4. 巻 12
2. 論文標題 The effect of oxygen impurities on the stability and structural properties of vacancy-ordered and -disordered ZrCx	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Adv.	6. 最初と最後の頁 3198-3215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1RA07768F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Ying Chen, Hubin Luo, Lei Wang, Tetsuo Mohri
2. 発表標題 Full first-principles calculation of oxygen self-diffusion in ceramic oxides
3. 学会等名 IMAT2021 (St. Louis, USA, Sep. 13-16, 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ying Chen, Nguyen-Dung Tran, Hao Wang, Masanori Kohyama, Satoshi Kitaoka, Tetsuo Mohri
2. 発表標題 Stability and phase transition of Cristobalite in SiO ₂
3. 学会等名 TMS 2021 (virtual, Mar. 15-19, 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ying Chen
2. 発表標題 Exploring regularity of crystal structure based on atomic environment type
3. 学会等名 3rd International Forum on Recent Progress of Materials Informatics (Beijing, China, April 4-5, 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ying Chen
2. 発表標題 Integrated Computational Approach for Materials Genome
3. 学会等名 MGI Seminar at Materials Genome Institute (Shanghai University, China, Mar. 20, 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ying Chen, A. Saengdeejing, T. Mohri and S. Iwata
2. 発表標題 First-principles Modeling of Several Functional Oxides (Invited)
3. 学会等名 TOE0 10 (Waseda, Tokyo, July 3-5, 2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔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
---------	---------