

【助成 40-24】

酸化物異相界面におけるバンド変調機構の解明と制御に向けた原子・電子レベル解析

研究者 名古屋大学大学院工学研究科 物質科学専攻 講師 横井達矢

〔研究の概要〕

酸化物異相界面の原子・電子構造の根源的な理解と制御指針の獲得に向け、人工ニューラルネットワーク (ANN) 原子間ポテンシャル、第一原理計算、電子顕微鏡観察を有機的に連携させた研究基盤の確立を試みた。本研究では、幅広い用途をもち他の酸化物としばしば異相界面を構成する α - Al_2O_3 を対象とした。まず、様々な格子欠陥の原子構造とエネルギー的安定性を高精度・高速で予測できる ANN ポテンシャルを構築した。そして材料界面の一種である結晶粒界に適用し、原子構造を正確に予測できることを示した。また、計算結果と電子顕微鏡観察像は正確に一致しており、計算と実験の両面から材料界面の 3 次元的な原子構造を決定できた。さらに α - Al_2O_3 中の不純物を想定した 3 元系に拡張し、界面の不純物偏析も予測できることを示した。以上より、本研究により材料界面における原子・電子構造を系統的に解明するための方法が構築できた。

〔研究経過および成果〕

本研究では、まず酸化物の原子構造とエネルギー的安定性を高精度・高速に予測する手法を確立するため、人工ニューラルネットワーク (ANN) 原子間ポテンシャル (図 1) を構築した。ANN の構成は 2 層の隠れ層をもつフィードフォワード型ネットワークである。入力には、各原子周りの原子環境を、並進、回転、同種元素との交換の不変性を満たす構造記述子を用いて数値化した。本研究では、2 体間および 3 体間の対称関数を用いた。また、元素種および元素種の重複組み合わせごとに記述子を評価し、組合せごとに入力層のノードを割り当てることで、元素種の違いを表現した。なお、この構成は任意の多元系に対しても同様に適用できる。

学習データは、Vienna ab initio package (VASP) による DFT 計算を用いて収集した。学習データには、完全結晶だけでなく点欠陥や表面も含めた。また、比較的小さい計算セルでモデル化できる $[12\bar{1}0]$ 軸の対

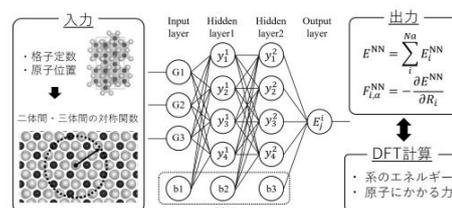


図 1 ANN ポテンシャルの概略図

称傾角粒界 7 種類も考慮した。これらの計算セルを用いて、構造緩和や MD 計算を実行した。構造緩和では、参照となる計算セルをもとに、原子位置や格子定数をランダムに変化させた計算セルを複数作製し、それらを数ステップから数十ステップ構造緩和した。そして緩和途中のスナップショットも含めて学習データに加えた。また、400-2800 K の温度域で MD 計算を行い、スナップショットを学習データに加えた。

学習データに含まれない $[0001]$ 回転軸の $\Sigma 7$ 及び $\Sigma 31$ 対称傾角粒界について、ANN ポテンシャルと Buckingham 経験的ポテンシャルを用い、粒界構造を予測し、DFT 計算との粒界エネルギーの誤差を検証した (図 2)。ANN ポテンシャルの場合、どちらの粒界

についてもデータ点が対角線付近に分布している。また ANN ポテンシャルは、DFT 計算の粒界エネルギーの大小を精度良く予測できている。よって本手法により、DFT 計算に先んじて安定な粒界構造を絞り込み、粒界構造探索にかかる計算コストを大幅に削減できた。他方、Buckingham ポテンシャルの予測値は対角線から大きく逸脱している。また、このポテンシャルから予測された粒界エネルギー最小の粒界構造は 3 J/m^2 を超えており、ANN ポテンシャルの予測より 1 J/m^2 以上高い。よって Buckingham ポテンシャルによる粒界構造の予測は困難といえる。

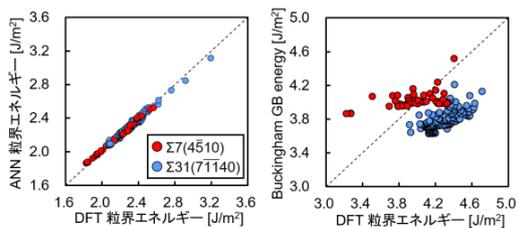


図 2 ANN ポテンシャルと Buckingham ポテンシャルの粒界エネルギー予測。

また ANN ポテンシャルから予測された粒界エネルギー最小の粒界構造と、走査型透過電子顕微鏡による観察像を重ね合わせた結果を図 3 に示す。両者は、 $[0001]$ 軸方向に投影された Al および O カラムとも一致している。また粒界面近傍の観察像において、黒色が薄い Al カラムは、計算において Al の占有率が低下しているカラムと対応している。以上より、本手法により 3 次元的な粒界構造を正確に予測できるようになり、原子・電子構造の定量解析が可能となった。

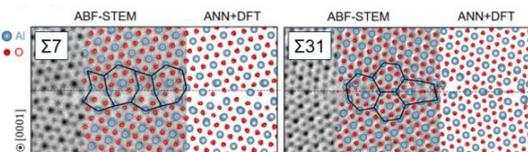


図 3 本計算手法と走査型透過電子顕微鏡観察から得られた粒界構造の比較。

また 3 元系 ANN ポテンシャルを用いて、計算セル中に Y が 1 個存在する場合のエネルギー的に安定な占有サイトを予測できるか検証した(図 4)。 $\Sigma 7$ 粒界について、結晶学的に非等価な Al に Y を置換し、その ANN ポテンシャルにより構造緩和した。それらの緩和構造を用いて DFT 計算で 1 点計算して、ANN ポテンシャルと DFT 計算のポテンシャルエネルギーを比較した。この結果より、ANN ポテンシャルと DFT 計算でエネルギーが低い Y 占有サイトは一致していることが分かる。他方で、図 4 の黒矢印で示されるように、ANN ポテンシャルで最安定と予測された Y 占有サイトは、DFT 計算では 2 番目に安定なサイトであった。このような誤差は、今後の学習データの拡張により改善できると期待している。

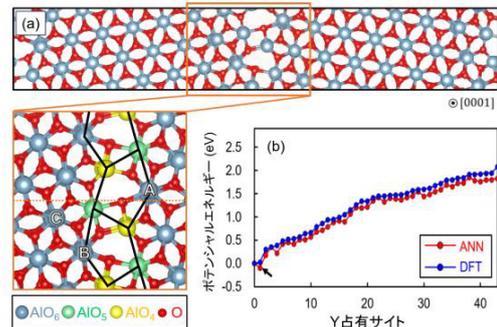


図 4 Y を 1 個置換し、ANN ポテンシャルでエネルギー的に安定な占有サイトを予測。

[発表論文]

1. T. Yokoi, A. Hamajima, Y. Ogura, K. Matsunaga, J. Ceram. Soc. Japan, 131 (2023) 751-761.
2. M. Matsuura, T. Yokoi, Y. Ogura, K. Matsunaga, Scr. Mater. 236 (2023) 115685.