

第一原理計算を用いた強誘電体材料の物性予測

電子デバイス技術課 坂井雄一

1. 緒言

電子材料開発は、長年、実験や経験に基づいて行われてきたが、量子力学の理論に基づいて電子状態を計算する第一原理計算や古典力学を用いて原子位置やエネルギー位置の変化を予測する分子動力学(以下、MD)などが、PCの高性能化と実績の蓄積が進んだことで物性予測や実験結果の説明に用いられることが増えてきた。密度汎関数理論に基づく第一原理計算(以下、DFT)、MD、比較として Computer-aided-engineering(CAE)の計算スケール外観を図1に示す。一般に MD 計算は、DFT 計算よりも計算コストが低く、スケールを大きくすることが可能であるが、物質ごとに原子間ポテンシャルのタイプやそれぞれのポテンシャル関数に含まれる多くのパラメータを設定する必要がある。そこでモデル関数を使う必要がない機械学習によるポテンシャルの形成も検討されている。

強誘電体材料はコンデンサ等の電子部品に利用される電子材料であり、代表的な材料としてチタン酸バリウム(BaTiO_3)が知られている。 BaTiO_3 は、室温では図2(a)のようなペロブスカイト構造をしており、 -270°C 付近から高温になるにつれて、 -85°C 付近で菱面晶から斜方晶、 10°C 付近で正方晶、 130°C 付近で立方晶へと変化する。

今回、MD 法で BaTiO_3 の結晶相の変化を再現することを念頭に、コアシェルモデルを用いたポテンシャルと DFT を利用した機械学習ポテンシャルについて検討した。

2. 実験方法

2.1 コアシェルモデルによる計算

MD 計算には LAMMPS²⁾を使用した。イオン性の1原子をコアとシェルの2粒子と仮定、3つのポテンシャル関数で表されるコアシェルモデル^{3,4)}を用いたポテンシャルを用いた。図2(b)に示す $12 \times 12 \times 12$ のスーパーセルで表1に示すパラメータを用いて計算を行った。

2.2 機械学習ポテンシャルによる計算

機械学習ポテンシャルの作成には dp^{gen}⁵⁾を使用した。これは、学習→MD 計算→DFT 計算→学習→…というループを回すことによって MD 計算用の原子間ポテンシ

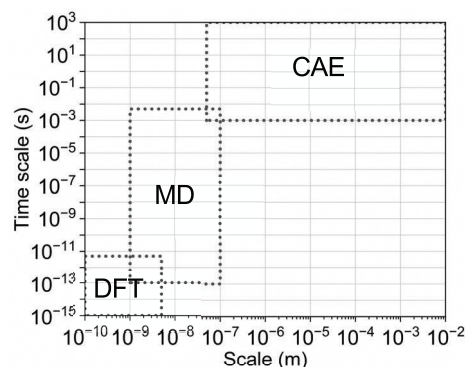


Fig. 1 Schematic of molecular dynamics (MD), first-principles calculation (DFT), and computer aided engineering (CAE)

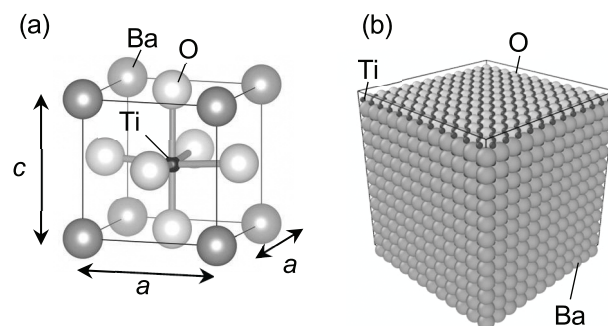


Fig. 2 Schematic of (a) tetragonal BaTiO_3 unit cell and (b) $12 \times 12 \times 12$ supercell produced by VESTA¹⁾ and OVITO²⁾, respectively

ルを形成する。このときの MD 計算は LAMMPS、DFT 計算には Quantum Espresso⁶⁾を使用した。すべての計算に一般的なデスクトップ PC を用いたため、機械学習ポテンシャルの作成と計算については計算コストの低減のためスーパーセルではなく単セルを用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 コアシェルモデルによる計算

図3に格子定数及び角度の温度変化結果を示す。 -200°C から高温になるにつれて、菱面晶から -80°C 付近で斜方晶、 5°C 付近で正方晶、 110°C 付近で立方晶へと変化しており、実際の現象をよく再現した。本手法は文献等でパラメータがある程度わかっている場合は有用であるが、パラメータが不明の場合は材料が変わるたびに多数のパラメータを最適化する必要がある。

Table 1 Core-shell model parameters based on Ref. 3

Atom	Core charge	Shell charge	k_2 (eV/Å ²)	k_4 (eV/Å ⁴)	bond	A (eV)	ρ (Å)	C (eV/Å ⁶)
Ba	5.042	-2.870	298.51	0	Ba-O	7149.81	0.3019	0
Ti	4.616	-1.544	306.14	500	Ti-O	7200.27	0.2303	0
O	0.970	-2.718	36.93	5000	O-O	3719.60	0.3408	597.17

3.2 機械学習ポテンシャルによる計算

多数のパラメータ最適化を不要とするため、モデル関数を使用しない機械学習ポテンシャルの作成と適用を検討した。第一原理 MD 計算結果を初期データとして 300K における BaTiO₃ について、学習、MD 計算、DFT 計算を繰り返した。図 4 にエネルギーの DFT による計算値と作成ポテンシャルによる予測値の相関を示した。ほぼ $y=x$ 線にあるがエラー分布では最頻値が 0 から少し離れた位置となった。図 5 に作成したポテンシャル(ML)および 3.1 のコアシェルモデルのポテンシャル(shell)を用いて MD 計算した 300K における動径分布関数(RDF)を示した。コアシェルモデルの場合、理論通りの位置にピークが見られた。機械学習ポテンシャルの場合もピーク幅は広いものの同様の位置となり、機械学習ポテンシャルの可能性を確認することができた。初期データの検討や計算能力の高い設備でスーパーセルの様々な温度に対する学習を積み重ねることで、温度による結晶相の変化等を再現する MD 計算ができるようになるものと期待できる。

4. 結言

BaTiO₃ の温度変化をコアシェルモデルで MD 計算したところ、相転移温度や結晶相を再現した。また、DFT を利用した機械学習ポテンシャルの生成を試みたところ、生成したポテンシャルで RDF は理論値に近いものが得られたが、温度変化等を再現するには、より多くの学習が必要である。

参考文献

- 1) K. Momma *et al.* : *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 1272
- 2) A. Stukowski : *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** (2010) 015012
- 2) A.P. Thompson *et al.* : *Comput. Phys. Commun.* **271** (2022) 108171
- 3) J. M. Vielma *et al.* : *J. Appl. Phys.* **114** (2013) 174108
- 4) K. Tanaka *et al.* : *J. Ceram. Soc. Jpn.* **131** (2023) 252
- 5) Y. Zhang *et al.* : *Comput. Phys. Commun.* **253** (2020) 107206
- 6) P. Giannozzi *et al.* : *J. Phys.: Condens. Matter.* **29** (2017) 465901

キーワード：第一原理計算、分子動力学、チタン酸バリウム、コアシェルモデル、機械学習ポテンシャル

Prediction of Solid-State Properties of Ferroelectrics Using First-principles Calculation

Processing Technology Section; Yuichi SAKAI

Structure changes of BaTiO₃ with increasing temperature was simulated using MD simulation with a core-shell model. The phase transition temperature and crystal phase were reproduced by the calculation. Interatomic potential of BaTiO₃ for MD was produced by using machine learning. While the training energies and the predicted energies showed a correlation, the obtained radial distribution function (RDF) indicated that more learning is needed.

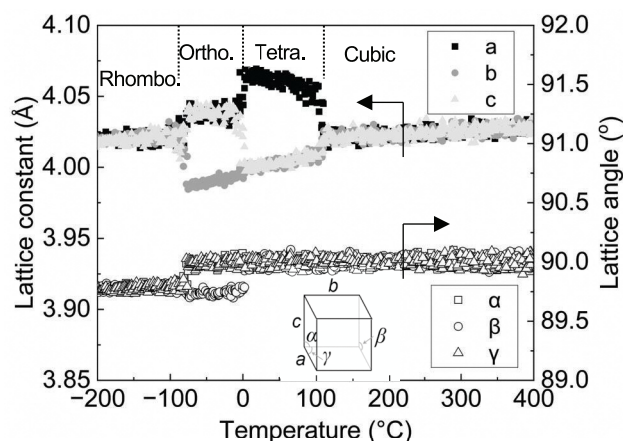


Fig. 3 Temperature dependent lattice constants and lattice angles of BaTiO₃

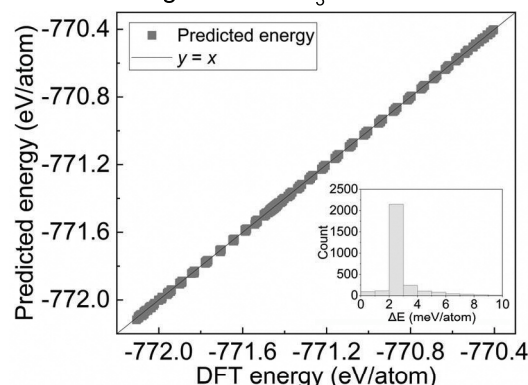


Fig. 4 Relationship between predicted energies of model and reference energies of DFT. Inset shows absolute error of energies

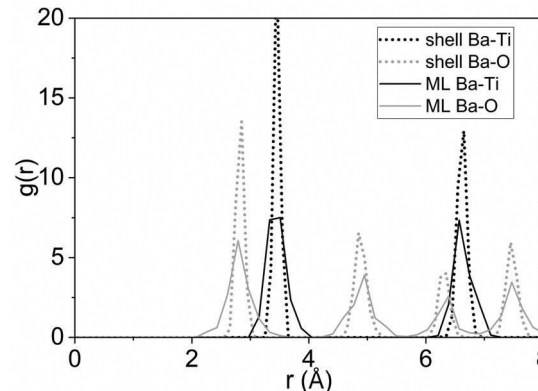


Fig. 5 RDF of Ba-Ti and Ba-O calculated by using (a) core-shell model and (b) machine learning potential