九州大学情報基盤研究開発センター

民間利用成果報告書

提出日：令和元年　12　月　5　日

利用課題名		Random structure searching による新規誘電体・圧電体・固体電解質の第一原理的探索				
課題責任者	企業名	株式会社　村田製作所				
	フリガナ 氏名	ヒライ　ダイスケ 平井　大介　印	部署名	技術・事業開発本部 新規技術センター 先端技術研究開発部 開発１課	職位	なし
	連絡先	住　所：〒520-2393 滋賀県野洲市大篠原 2288 E-mail：daisuke.hirai@murata.com		TEL 077-586-8778 FAX		
利用期間		2019　年　4　月　1　日　～　2019　年　11　月　30　日				
利用成果公開延期希望の有無		■ 即時公開　・　□ 公開延期（成果公開予定：　　年　　月）				

※利用成果報告書は原則公開ですが、課題終了後最大２年間公開を延期することが可能です。

- 本様式の変更はできません。
- 補足資料を付加することは可能です。

受付番号	1	受付日 2020年 6 月 19 日	受付印	情報基盤研究開発センター 九州大学 20.6.19 承認

■利用計画全体の概略（申込書と同じ内容を記述してください）

1） 利用目的

村田製作所では、新規誘電体・圧電体・固体電解質材料の開発に向けた研究を行っている。組成を振りながら材料物性の調査および最適化をするのが材料探索手法としてオーソドックスであるが、その構造の同定が実験的に困難であるため、設計指針を立てることができないことが課題となっている。

そこで本課題では、第一原理計算に基づく random structure searching により、任意の組成における結晶構造の推定を行う。任意の組成における構造が明らかとなれば、その物性計算が可能となり、新規誘電体・圧電体・固体電解質の設計指針を理論的提案することができる。

2） 利用意義

単純な組成を持つ典型的な物質の第一原理計算はこれまでに多くの成果を残してきたが、実際に使われている材料の組成は複雑であり、その複雑な組成が豊かな機能を生み出していることは、これまで数多くの実験が示してきたが、このような材料の構造の実験的な同定は難しい。この解決策として、第一原理計算に基づく構造推定が考えられるが、組成の複雑さゆえに計算に用いるセルに 100 以上の原子が含まれること、そして、そもそも結晶構造が未知であることが、この問題を難しくしている。

第一原理計算を用いてこのような物質の構造を実際に推定するためには、多くの構造をサンプリングし、そのエネルギーを比較することが一つの方法である。しかし、そのためには、100~1000 程度のサンプル構造の第一原理計算を必要とすることが常である。大きな計算コストが要求される課題であるが、実験パラメータを用いない第一原理計算に基づいて構造推定ができれば、新たな材料設計指針の導出につながることが期待される。

このような背景から、本課題は大規模計算に分類されるが、現実的な材料設計に向けた本テーマの第一原理計算は、貴学の有する計算機を利用する意義が大きいと考える。

3） 必要性

複雑な組成を持つ物質のポテンシャルは大きいが、そのユニットセルは 100 原子以上を含むことが普通であり、random structure searching によりこれをサンプリングするためには、豊富な計算リソースが必須である。新規誘電体・圧電体・固体電解質材料の探索を効率的に実施するためには、大型計算機が必要であり、本課題申請に至った。

■成果の概要

1） 本課題で得られた具体的な成果

前年度から今年度の課題において、AIRSS という random structure searching のソフトウェアを使い、構造探索を試みた。結果として、構成元素が少なく、かつ、primitive cell に含まれる原子数が少ないものに対しては比較的容易に最安定構造を見つけることができることが分かった。一方、構成元素が多く primitive cell に含まれる原子数が多い場合には、この方法は構造探索に対して本質的に不向きであることも明らかとなった。この理由としては、探索空間が広すぎること、そして、原子をランダムに配置して構造最適化を行うことを繰り返して最安定構造を見つけるプロセスが非効率であることが挙げられる。

一方、固溶体のように考察すべき母構造があらかじめ決まっているような場合では、特定の原子座標に原子や空孔をランダムに配置して構造最適化計算をすることになる。この場合は、上記と比べて場合の数は圧倒的に少なくなるため、random structure searching はうまくいくように見える。しかし、基底状態（絶対零度）が仮定されている第一原理計算を用いているため、一般に、歪みを有する低対称相（低温相）が予測されることになる。実際の材料では高対称相（高温相）が観測されているケースも多々あることを考えると、絶対零度における最安定構造を見つける random structure searching は、我々のターゲットとする誘電体や圧電体探索にとって必ずしも適切ではないことも分かってきた。

上記問題に鑑み、配置エントロピーだけに着目した special quasi-random structure（SQS）法を使い、固溶体（欠陥も含む）の構造推定を行った。この方法はエネルギー的な安定性ではなく、配置エントロピーを最大にする構造を見つける方法であるため、構造を推定するのにほとんど時間を要しない。例えば、$(Ba,Sr)TiO_3$ の場合、Ba と Sr の配置エントロピーが最大になるように構造が推定されるが、この構造は構造最適化後も立方晶を保つことが分かった。これは random structure searching で得られる構造が歪みを有する正方晶であることと大きな違いである。実際、現実に使用される温度域において $(Ba,Sr)TiO_3$ は立方晶を示すことから、SQS 法は有意な手法と考える。

SQS 法はランダムドーピングや空孔欠陥を含む物質構造候補を効率的に探索する有用な手法であるが、当然得られるセルに含まれる原子数は多くなり、かつ、得られる構造の対称性は低くなる。その結果、エネルギー計算はできるが、他の物性計算は困難となる。現在、第一原理計算コード VASP に実装された DFPT 計算により誘電特性や圧電特性の計算をしているが、我々の対象としている系に対しては現実的な計算方法ではないことも分かってきた。このような系に対しては、DFPT ではなく、frozen phonon 法による格子振動解析を検討している。物性値の計算は難しいが、実際に構造を推定し、そして、その構造を確認できることは、構造物性という点では非常に有意な情報である。

物質探索という点に鑑み、物性の自動計算の取り組みも進めた。構造物性に対して優れた自動計算コードである AMP[2]

(Automated Ab initio Modeling of Materials Properties Package) を使い、機能性物質探索を進めている。

2) 社会・経済への波及効果の見通し

現在、様々な材料が使われたデバイスが身の回りの製品に使われ、我々の生活を豊かにしている。その一方で、従来の機能を上回り、かつ、実際にデバイスでその性能を発揮できる材料はほとんど見つかっていない。このような背景に対し本取り組みは、より高い機能を持つ材料を見つけるだけにとどまらず、新しい機能を持った材料を見つけることを目的としている。デバイスのもととなるよい材料を見つけるための本取り組みから新しい機能性物質が見いだされれば、社会を豊かにするデバイスの開発につながると考えられる。

3) その他

特にありません。

■利用アンケートにご協力ください

1) 利用に関して有益であった事項

ソフトウェアのアップデートがタイムリーであり、よい環境で計算をすることができ、有意義に計算を行うことができた。

2) 利用に関して生じた問題点など

特にありません。

3) ユーザーサポートとして必要と考えられることについて

現状特にありません。

4) 施設利用に係る感想・改善を希望することについて

メンテナンスを重要視している点は大変うれしいですが、その期間が少し長く感じました。

5) 本事業で得られた成果や公表する予定の成果があれば以降に記述をお願いします

特にありません。