

酸化物セラミックスにおける不純物粒界偏析・拡散ダイナミクスの微視的機構の解明と粒界拡散の原子レベル制御

横井 達矢*

Atomic-level Understanding and Controlling of Grain Boundary Segregation and Diffusion Dynamics in Ceramic Materials

Tatsuya YOKOI*

In polycrystalline oxides, grain boundaries (GB) serve as fast diffusion paths along the GB plane, having important consequences for polycrystalline microstructure and hence macroscopic properties. Although previous studies attempted to control GB diffusion by segregating dopants to GBs, there are still no efficient ways based on the microscopic mechanism of GB diffusion and GB segregation. For this issue, this work combined artificial-neural-network interatomic potentials, first-principles calculations and electron microscopy observation. Our approach was demonstrated to successfully determine atomic structures and energetic of GBs. In addition, dopant configurations were systematically identified by varying dopant concentrations.

1. 背景と目的

酸化物セラミックスは、耐高温・耐環境性材料として現代のインフラ設備や輸送機に不可欠だが、一般に多結晶体であるため、結晶粒どうしの界面『結晶粒界』が存在する。そして粒界に沿った原子の高速移動『粒界拡散』は、結晶粒の粗大化や材料組織の変化を引き起こし、多結晶組織・特性劣化の決定的要因となる。よって、先進材料に求められる超高温や過酷な環境を想定した多結晶の創製には、粒界拡散を精密に制御し、多結晶特性を長期間維持する材料設計が必須である。先行研究では不純物の粒界偏析により、粒界の物理的・化学的性質を変化させることで粒界拡散の制御が試みられてきた。しかし不純物が粒界構造に及ぼす影響や、粒界拡散に対する寄与は不明のまま、経験則のみで制御指針が提案されている現状がある。一方、原子・電子レベルまで踏み込み、粒界偏析や拡散ダイナミクスの微視的機構を解明した研究は未だ無い。

本研究では、人工知能・機械学習技術、量子力学にもとづく密度汎関数理論 (DFT) 計算、電子顕微鏡により上記の課題解決を試みた。科学的・工学的に重要な $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を対象に、DFT 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 (以後、ANN と表記) を構築し、分子シミュレーションに統合した。そして、粒界の原子構造を予測し、DFT 計算および走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 観察と比較した。また ANN 原子間ポテンシャルを 3 元系に拡張し、組み合わせ最適化手法と組み合わせ、粒界近傍の不純物分布を決定した。

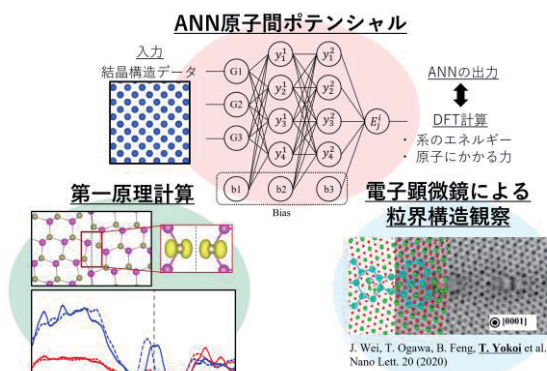


図1 粒界原子構造および不純物偏析構造の決定と粒界拡散への寄与の解明に向けた本研究のアプローチ。

2. 方法

まず、Behlerの構成¹⁾に基づきANNを実装した。これは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。活性化関数にはtanh関数を用いた。各原子周りの原子環境を数値化しANNの入力とする原子記述子として、2体間および3体間の対称関数を用いた。学習データには多様な原子環境を考慮するため、完全結晶だけでなく、点欠陥、表面、そして $[1\bar{2}10]$ 回転軸の対称傾角粒界7種類を考慮した。これらを参照の構造として、DFT計算による構造緩和および分子動力学 (MD) 計算により系の全エネルギーと原子にかかる力を得た。そして、拡張カルマンフィルタを用いてANNを学習させた。

2023年3月17日 受理

* 豊田理研スカラー

名古屋大学大学院工学研究科物質科学専攻

次に学習後の ANN ポテンシャルを構造緩和および分子動力学 (MD) 計算に統合し、まず α - Al_2O_3 における純粋粒界の原子構造を予測した²⁾。なお粒界近傍では原子配置の自由度が高いため局所解が多数存在する。そのような局所解を回避してエネルギー的に最安定な原子構造を得るため、ANN-MD 計算による焼きなまし法を実行した。この手法を学習データに含まれていない粒界に適用して安定構造を絞り込み、最終的に DFT 計算を適用することで全エネルギーを評価した。さらに ANN および DFT 計算による最安定構造を STEM による観察像と比較し、計算結果の妥当性を検証した。

また、粒界近傍の不純物占有サイトを高精度・高速で決定するため、不純物添加 Al_2O_3 系の 3 元系 ANN を構築した。不純物として Y、Hf、Zr を想定した。そして構築した 3 元系 ANN をモンテカルロ (MC) 法に組み込み、各不純物について様々な不純物濃度で、粒界近傍におけるエネルギー的に安定な不純物占有サイトを予測した。MC 法においてイオンの交換が n 回行われると、 n 個の不純物配置が得られる。これら n 個の構造の全エネルギーを DFT 計算で評価した。これにより、ANN-MC 計算の予測能力が高ければ、DFT 計算による試行計算を大幅に削減できる。

3. 結果

図 2 は、2 つの粒界における ANN と DFT 計算の粒界エネルギーの相関を示しており、各データ点は個々の原子構造に対応する。ANN の場合 (図 2(a))、どちらの粒界においても全データ点は対角線付近に分布しており、学習データに含まれていない粒界に対しても高い予測能力をもつことが分かる。他方、経験的原子間ポテンシャルでは (図 2(b))、データ点は対角線から大きく逸脱しており、安定構造のスクリーニングへの使用も困難である。次に ANN および DFT 計算から予測された最安定構造と STEM の観察像とを比較した (図 3)。STEM 像の黒色と灰色のスポットはそれぞれ Al と O の原子カラムに対応する。この図より、計算の原子構造は、粒界近傍においても Al、O ともに STEM 像と正確に重なっている。よって本研究で構築した ANN により、粒界原子構造の正確な決定が可能となった。

次に得られた粒界構造に Y または Hf を置換型不純物として導入し、まず ANN-MC 法により、全エネルギーとイオンの交換回数との関係を得た³⁾。交換回数が増えるほどエネルギーは低下していき、最終的に平衡状態の不純物分布を得た。その過程で得られた各構造のエネルギーを DFT 計算で評価したところ、DFT 計算でも ANN-MC 計算と同様に、イオンの交換回数が増えるごとにエネルギーが低下していた。この結果より、ANN-MC 計算によりエネルギー的に安定な不純物配置を絞りこみ、最終結果だけ DFT 計算で評価すればよく、計算回数を大幅に削減することが可能になった。

4. まとめ

本研究では、酸化物における粒界原子構造および不純物偏析構造を決定するため、ANN、DFT 計算、STEM 観察を駆使した方法を提案した。その結果、 Al_2O_3 における ANN-MD 計算は DFT 計算に匹敵する精度を維持しており、STEM 観察像との比較により正確な粒界原子構造の決定が達成された。さらに 3 元系 ANN による ANN-MC 計算により、エネルギー的に安定な不純物配置を絞り込むことが可能となり、DFT 計算回数の大幅な削減を達成した。今後は得られた不純物偏析構造をもとに、ANN-MD 計算および、ANN による Nudged elastic band 計算を行うことで、不純物偏析が粒界拡散に及ぼす影響を解明する。

REFERENCES

- 1) J. Behler, **115** (2015) 1032-1050.
- 2) T. Yokoi, *et al.*, *Scripta Mater.*, **229** (2023) 115368.
- 3) T. Yokoi, *et al.*, *prepared*.

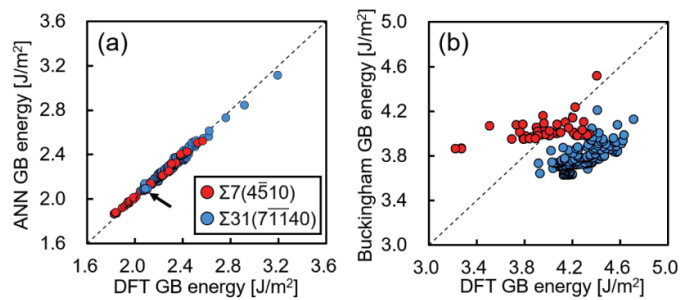


図 2 学習データに含まれない $\Sigma 7$ および $\Sigma 31$ 粒界を対象とした、DFT 計算と原子間ポテンシャルの比較: (a) ANN, (b) 経験的ポテンシャル²⁾。

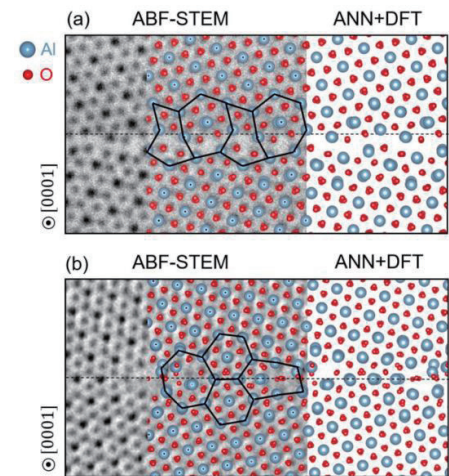


図 3 ANN, DFT 計算による最安定構造と STEM 像の比較: (a) $\Sigma 7$, (b) $\Sigma 31$ ²⁾。