

## 第一原理計算の材料科学への応用

2022/9/22 マテリアルズ・インフォマティクスの基礎と応用 オンライン 東北大学 金属材料研究所 熊谷 悠

#### 目次



#### 目次

▶ 研究キャリアの紹介

#### ▶ 研究発表

- ✓計算材料データベースの重要性
- ✓本研究の目的
- ✓酸素空孔の大規模計算とその解析
- ✓ VASPによる自動化の紹介

#### ▶ 研究の展望



専門分野:計算材料学(第一原理計算、マテリアルズインフォマティクス、機能性セラミックス)





5

最安定原子磁気配列の決定手法の開発



## 元素戦略プロジェクトでの研究

#### 元素戦略プロジェクト



### 現在(東北大金研)の研究室体制

複合機能材料学研究部門:セラミックス研究を推進する部門



教授(熊谷)

専門 ハイスループット第一原理計算 セラミックス中の点欠陥計算



専門 助教(清原さん) マテリアルズインフォマティクス 表面、粒界特性の第一原理計算

秘書(木村さん)

✓ 10月より研究生が1人入学(来年4月より博士進学予定)

✓ 10月中旬から1ヶ月間 特別研究生(Seán Kavanaghさん@UCL)

✓ 現在、准教授の公募中

✓ 次年度より、工学系の学生が修士より配属

#### 目次

▶ 研究キャリアの紹介

#### ▶ 研究発表

✓計算材料データベースの重要性

#### ✓本研究の目的

✓酸素空孔の大規模計算とその解析✓VASPによる自動化の紹介

#### ▶ 研究の展望





元素選択の自由度





#### 構造自由度



3<sup># elements</sup>

#### 組み合わせの数

3 元系: 83C3×123×33~109



 $BaTiO_3$ 



 $CuInSe_2$ 

4 元系: <sub>83</sub>C<sub>4</sub>×12<sup>4</sup>×3<sup>4</sup>~10<sup>12</sup>



 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 

5 元系:  ${}_{83}C_5 \times 12^5 \times 3^5 \sim 10^{15}$ 



 $CH_3NH_3PbX_3$  (X= F, CI, Br, I) 11



材料探索空間

材料空間の組み合わせ数 > 10<sup>12</sup> 探索済の空間 既報物質  $(\sim 10^5)$ 実用材料 材料として 研究された物質

#### <u>材料探索のアプローチ</u>

既報物質群からの探索	
1	未だ有望な材料が隠れている
1	既に合成方法が報告されている
仮想物質群からの探索	
1	多くの有望材料が隠れている

╃ 未知の物質を発見することは極めて困難

双方のアプローチにおいて、 計算材料データベース が重要な役割を担う



材料の特性は全て電子の動きで支配されている

電子の動きを予測する量子力学の方程式を解くと、 原子の並びから材料の性質を予測できる  $\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i} \nabla_{i}^{2} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}}$ 

第一原理計算

(「もっとも基本的な原理に基づく計算」という意味)







### 計算材料データベースを用いた材料探索



## マテリアルズプロジェクト

#### ・ 130,000以上の物質の計算結果が掲載 (Jain et al., 2013; 2018)



優れたグラフィックユーザーインターフェース(GUI)により現在までに40,000人以上が利用



既存の計算材料DBが必ずしも十分なものではない



## セラミックスにおける点欠陥計算の重要性







# 機能性セラミック材料探索に有用な 新たな計算材料DBの開発

・誘電定数
 ・光吸収係数

- 点欠陥

nsc-dd hybrid functional法 [Hinuma, Kumagai, et al., PRB, 2017] Non-self-consistent (nsc) dielectric-dependent (dd) hybrid functional法





# 機能性セラミック材料探索に有用な 新たな計算材料DBの開発

・誘電定数
 ・光吸収係数

- 高精度バンドギャップ ← ─── nsc-dd hybrid functional法 [Hinuma, Kumagai, et al., PRB, 2017]
- 点欠陥

▶ 点欠陥形成エネルギーの高精度計算手法の開発

### 欠陥形成エネルギー計算の高精度化



モデルに起因する静電相互作用を取り除く補正が必要

#### 拡張型FNV法



1. 完全結晶と欠陥を含むモデルの静電ポテンシャル 差を計算するため、原子位置の最適化ができない

原子サイトポテンシャル

2. 等方的な誘電定数を利用しているため、 立方晶系にしか適用できない

誘電テンソル

任意の物質/点欠陥での 補正エネルギーを自動的に算出

## 欠陥形成エネルギー計算の高精度化

拡張型FNV法



### 垂直遷移エネルギーの高精度計算



MgO中酸素空孔の+1から中性への 遷移エネルギーのセルサイズ依存性

Gake, Kumagai\*, Freysoldt, and Oba, PRB(R) (2020)

### 垂直遷移エネルギーの高精度計算



Gake, Kumagai\*, Freysoldt, and Oba, PRB(R) (2020)



# 機能性セラミック材料探索に有用な 新たな計算材料DBの開発

・誘電定数
 ・光吸収係数

- 高精度バンドギャップ ← ──── nsc-dd hybrid functional法 [Hinuma, Kumagai, et al., PRB, 2017]
- 点欠陥

▶ 点欠陥形成エネルギーの高精度計算手法の開発

煩雑な計算プロセスの自動化プログラムの開発  $\succ$ 



#### 点欠陥計算に必要なプログラム開発

- Vasp Integrated Simulation Environment (VISE)
  - VASP入力ファイルの自動生成
  - VASP出力結果の解析

https://github.com/kumagai-group/vise

- ➢ Pydefectパッケージ
  - 欠陥モデルの自動構築
  - 拡張型FNV法による補正
  - 化学ポテンシャル図の作成
  - 格子間サイトの推薦
  - 計算結果の自動解析と描画
     13,444 lines

https://github.com/kumagai-group/pydefect

シ 数々のオープンソースパッケージを利用
pymatgen (Ong *et al.*, Comp. Mater. Sci., 2013), spglib (Togo and Tanaka, 2018), seekpath (Hinuma *et al.*, 2017)

13,419 lines up/vise





### モダンなプログラム開発手法

プログラムの複雑さは、おおよそコード長さの2乗に比例 ▶ 10,000行では1,000行のプログラムの100倍複雑

効率よくバグなくプログラムを書くため手法が、IT業界で継続的に開発されてきた

テスト駆動開発

オブジェクト指向 プログラミング





リファクタリング

(コード改善手法)



https://service.shiftinc.jpより



自動テスト

Qiitaより



ペアプログラミング

wikipediaより

IT業界の最先端の開発手法を、計算材料学に取り入れるのは極めて稀

コロナ禍で学生と 2人で1ヶ月行った



#### スーパーセルの推薦:拡張するセル



### スーパーセルの推薦:等方的なスーパーセル



#### <u>正方格子では、45度回転したスーパーセルが許容される。</u>





### 自動的に推薦される欠陥セット

#### ◆ 空孔:

- デフォルトでは、すべての非等価サイト
- ◆ 置換型不純物及びアンチサイト
  - アンチサイトはデフォルトで考慮
  - 不純物はドーピング元素を指定した場合のみ考慮
  - ・置換サイトは電気陰性度の差から決定される
     (デフォルトでは電気陰性度の差が2.0未満)
- ◆ 格子間 (オプション)
  - 格子間サイトはユーザーによる指定、もしくは pymatgen (Ong. *et al.*, Comp. Mater. Sci., 2013)
     を用いて電荷密度などの体積データから推奨する ことが可能
- <u>例</u> MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: <sub>XMg</sub>=1.2, <sub>XAI</sub>=1.5, <sub>XO</sub>=3.5 ➤ この時Mg<sub>AI</sub> と Al<sub>Mg</sub>アンチサイトが許される ➤ F 元素 (<sub>XF</sub>=4)は2つの非等価な酸素サイトに のみ挿入される。



- ▶ 欠陥の電荷状態は、各元素の酸化数から決定
  例: V<sub>Mg</sub> → q = 0, -1, -2
- ▶ 隣接する原子はランダムに変位(デフォルト:最大0.2Å)。



# 機能性セラミック材料探索に有用な 新たな計算材料DBの開発

├ 標準的DFTコードに実装

- 誘電定数• 光吸収係数
- 高精度バンドギャップ ← ー nsc-dd hybrid functional法
  - [Hinuma, Kumagai, et al., PRB, 2017]

- 点欠陥
  - ▶ 点欠陥形成エネルギーの高精度計算手法の開発
  - ▶ 煩雑な計算プロセスの自動化プログラムの開発
  - ▶ 多様なセラミックス材料中の点欠陥へと応用

### セラミックス材料を対象とした点欠陥計算





Tsunoda, Kumagai\*, (共同第一著者), et al., Phys. Rev. Mater., Rapid commun. (2019)

#### セラミックス材料を対象とした点欠陥計算(実験家との共同研究)





窒化物

Hinuma, Hatakeyama, Kumagai, et al., Nat. Comm. (2016)



Kikuchi, Nakamura, Kurabuchi, Kaneko, Kumagai, and Oba, Chem. Mater., in-press



Wang, Ohsawa, Kumagai, et al., Appl. Phys. Rev. (2019)



(2019)

### HMFのFDCAへの好気的酸化における結晶構造の影響



 $\beta$  -MnO2 >  $\lambda$  -MnO2 >  $\gamma$  -MnO2  $\approx \alpha$  -MnO2 >  $\delta$  -MnO2 >  $\epsilon$  -MnO2

更なる実験から、 結晶内の酸素が反応に 関与していることが判明





 $3.44 (O_B \text{ atom})$ 

 $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  MnO<sub>2-x</sub> + x/2 O<sub>2</sub>

実験と同様、空孔のできやすさが、  $\beta$ -MnO2 >  $\lambda$ -MnO2 >  $\gamma$ -MnO2  $\approx \alpha$ -MnO2 となることがわかった

> Hayashi, Yamaguchi, Kamata, Tsunoda, <u>Kumagai</u>, Oba, and Hara (原 • 鎌田研) *J. Am. Chem. Soc.*, **141** (2019) 890–900.

> > トップ1%論文

## 銅化合物のp型ドーピング



https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/periodic-table/



Matsuzaki\*, Tsunoda, Kumagai\*, et al., JACS (2022).

## 銅化合物のp型ドーピング



 同価数のカチオンでも、サイズが大きいものを導入 すると複合欠陥が安定となり、ホールが導入される
 配位数が少ない銅化合物で可能なドーピング手法!





Matsuzaki\*, Tsunoda, Kumagai\*, et al., JACS (2022).