

# 機械学習ポテンシャルを用いた金属-固体酸化物の界面構造と

## イオン伝導特性の大規模解析

清水 康司

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

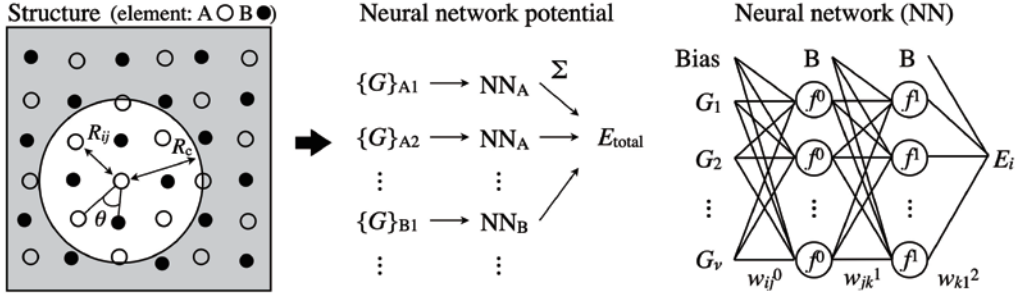
### 1. はじめに

金 (Au) 電極/非晶質リン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) 固体電解質/リチウム (Li) 電極を積層した構造は新規の不揮発性メモリとしての応用が検討されている[1, 2]。この素子では、電極間への電圧の印加によって可逆的に異なる 2 値の電圧状態を制御できるため、これらの情報を記憶することでメモリとして動作する。また、Au 電極の代わりにニッケル (Ni) 電極を用いた素子では 3 値のメモリとなる[3]。これらの新規不揮発性メモリでは、電圧印加にともなう固体電解質内部あるいは固体電解質と電極の界面近傍における Li イオン分布の変化が重要であると指摘されており、動作原理の理解には原子スケールでのシミュレーションによる解析が必要である。

密度汎関数理論 (Density functional theory; DFT) に基づく第一原理計算は、実験データに合わせて決めるようなパラメータを用いることなく材料の様々な性質をうまく予測することが多くの場合に可能である。例えば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  中の Li 拡散の活性化障壁[4, 5]や、Ni 電極の開回路電圧の Li 吸着量依存性[3]は実験結果とよく一致している。しかし、構造探索や原子・イオンの挙動の解析、非晶質材料や界面を含む構造の解析などの目的に対しては計算量が膨大になるため、上記の素子の動作原理理解に向けて十分な解析を幅広く実施することは現在の計算機性能を考慮しても困難である。以上のような背景から、材料の性質予測において、第一原理計算と同等の精度でなおかつ計算コストの低い手法の開発が近年進められており、その代表的なものに機械学習ポテンシャルがある。最近開発が進められている機械学習ポテンシャルとして著名なものに、high-dimensional neural network potential (NNP) [6]、Gaussian approximation potential (GAP) [7]、spectral neighbor analysis potential (SNAP) [8]などがある。筆者らは、その機械学習ポテンシャルの中でも、ニューラルネットワークを用いた原子間ポテンシャルに着目し、金属と固体電解質の界面系への適用を進めてきた。特に、金属として Au を用いた場合には、界面近傍での Li の堆積量に応じて Au との合金化が起こる可能性がある。そこで著者らは、Au-Li 合金系の安定相の探索および合金化の動的過程の解析に適用可能な NNP を作成した。また、その過程で、NNP の作成を効率化する方法を提案した。本稿では、Au-Li 合金系の NNP の作成方法と、作成した NNP での解析結果を中心に報告する。

### 2. 計算方法

本研究では、高次元ニューラルネットワークポテンシャル (以降単に NNP と記す) [6]を用いて、原子間ポテンシャルを作成した。本手法ではまず、ある構造 (原子配置) が与えられたときに、各原子の周囲の原子環境を対称性関数 (symmetry functions; SFs) で数値化する。ここでは、Behler と Parrinello の方法[6]に倣い、SFs として動径成分 (2 体,  $G^2$ ) によるものと角度成分 (3 体,  $G^3$ ) を含むものを使用した。具体的な SFs の表式を以下に示す。



第1図: ニューラルネットワークポテンシャル (NNP) の概略図。

ある構造における各原子の対称性関数を計算し (左図), NNの入力とする。構成原子全てについて NN の出力  $E_i$  を足し合わせたものを, その構造の全エネルギー  $E_{total}$  とする (中央図)。右図は隠れ層 2 層の場合の NN の構造をあらわしている。

$$G_i^2 = \sum_{j \neq i}^{\text{all}} e^{-\eta(R_{ij}-R_c)^2} f_c(R_{ij}),$$

$$G_i^3 = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i}^{\text{all}} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(R_{ij}^2+R_{ik}^2)} f_c(R_{ij}) f_c(R_{ik}).$$

ここで,  $G_i$  の添字  $i$  は原子の番号をあらわしており,  $R_{ij}$  ( $R_{ik}$ ) は原子  $i$  と  $j$  ( $k$ ) の距離,  $\theta_{ijk}$  は原子  $i$  とその周囲の原子  $j$  と  $k$  で構成される角度をあらわしている。 $f_c$  はカットオフ関数と呼ばれ, ここでは以下の表式を用いた。

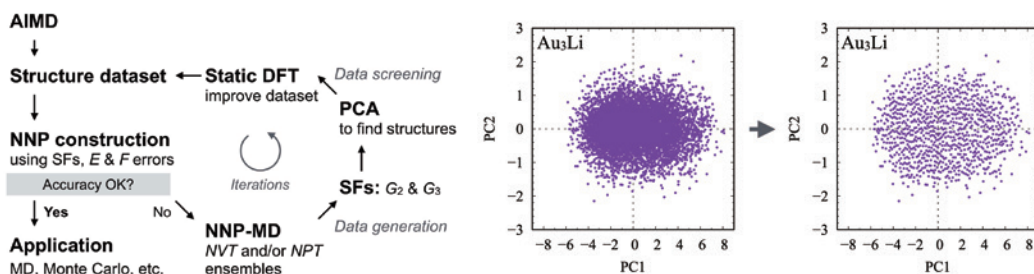
$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} 0.5 \times \left[ \cos\left(\frac{\pi R_i}{R_c}\right) + 1 \right] & R_i < R_c \\ 0 & R_i > R_c \end{cases}$$

次に, 上述の SFs をニューラルネットワーク (NN) の入力とし, その出力を原子のエネルギー  $E_i$  と考える。本研究で使用した隠れ層 2 層の NN の表式は以下になる。

$$E_i = f^2 \left[ w_{01}^2 + \sum_k w_{k1}^2 f^1 \left\{ w_{0k}^1 + \sum_j w_{jk}^1 f^0 \left( w_{0j}^0 + \sum_i w_{ij}^0 G_i \right) \right\} \right]$$

$w$  は各層間のノードを結ぶ重みパラメータ,  $f$  は活性化関数である。そして, 構成原子のエネルギーをすべて足し合わせたものを系の全エネルギー  $E_{total}$  と考える。

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N E_i.$$



第2図: ニューラルネットワークポテンシャル (NNP) 作成のためのワークフロー図 [10]。

左図は本研究で開発した高精度な NNP を効率的に作成するためのワークフローをあらわしている。右図は Au<sub>3</sub>Li のデータセットに対して、対称性関数 (SFs) に基づく主成分分析 (PCA) を用いて構造の類似性を評価し、データの多様性を保ちつつデータ数を削減した様子をあらわしている。

また、各原子にかかる力は以下の解析的な形で求めることができる。

$$F_{\alpha_i} = -\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial \alpha_i} = -\sum_{\nu} \frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial G_{\nu}} \frac{\partial G_{\nu}}{\partial \alpha_i}, (\alpha = x, y, z).$$

そして、第一原理計算で得られるエネルギーと力の情報をもとに、以下に示す誤差関数  $\Gamma$  を最小化するように  $\mathbf{w}$  を更新することで原子間ポテンシャルを作成する。

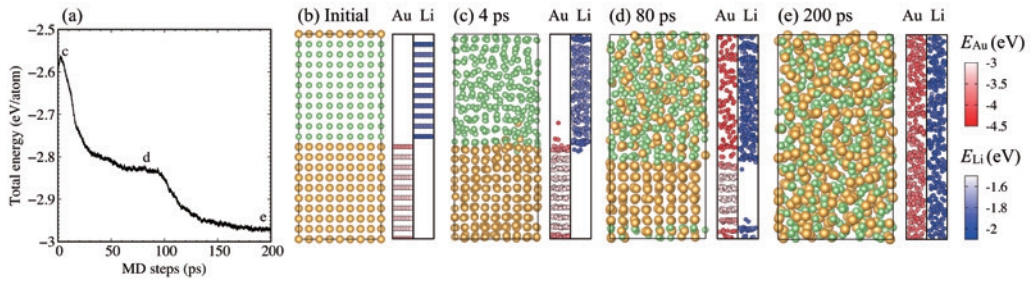
$$\Gamma(\mathbf{w}) = \frac{\alpha}{N_{\text{train}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{train}}} \left( \frac{E_i^{\text{NNP}} - E_i^{\text{DFT}}}{n_i} \right)^2 + \frac{\beta}{N_{\text{train}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{train}}} \left\{ \sum_{j=1}^{3n_i} \frac{|F_j^{i,\text{NNP}} - F_j^{i,\text{DFT}}|^2}{3n_i} \right\}$$

なお、本研究ではL-BFGS法[9]により重みパラメータを最適化した。以上のNNPの概略を第1図に示す。

### 3. 結果

本章ではまず、本研究で開発した効率的な NNP 作成のための構造データセットの作成方法[10, 11]について概説する。Au と Li の合金化過程の解析に適応可能な NNP を作成することを念頭に、Au と Li に加えて、規則合金の Au<sub>3</sub>Li, AuLi, AuLi<sub>3</sub>, および Au/Li の超格子構造を訓練データに含む基本構造とした。そして、これらの基本構造に対して第一原理分子動力学計算 (ab initio molecular dynamics; AIMD) を短時間 (1 ps) 実施し、そこで得られたデータセットを用いて NNP を作成した。通常、ここでの一時的な NNP は実用的な精度を期待できないが、訓練データを拡充する用途として使用することは可能である。そこで、NNP を用いた MD 計算を行うために、原子シミュレーションソフトウェアとして著名な LAMMPS[12, 13]のインターフェースを作成した。NNP は AIMD よりも 3~4 桁程度高速であることを活用し、様々な条件での MD 計算を比較的長時間 (10~100 ps) 行い、多様な構造データを作成した。

次に、比較的少数の訓練データで多様な構造の特徴を機械学習できるようにすることを目的に、上述の NNP による MD 計算の軌跡から得られた構造に対して、SFs を用いた主成分分析 (principal component analysis; PCA) [14, 15]を行った。ここでは、一つの構造に含まれる SFs のパラメータ数  $\times N$  原子の次元を



第3図: Au/Li 超格子構造の合金化過程の図 [10]。

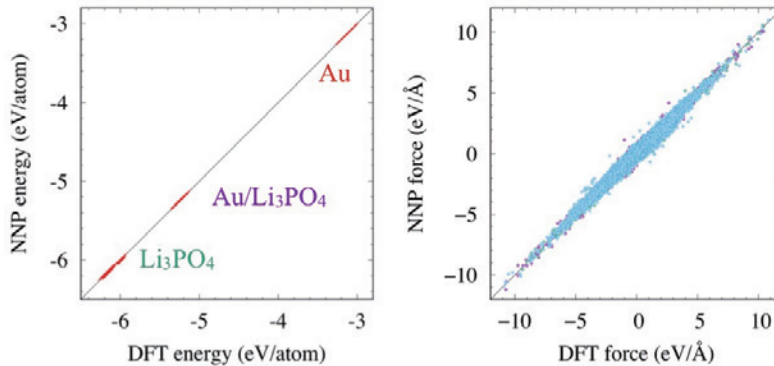
ニューラルネットワークポテンシャルを用いた分子動力学計算による (a) エネルギープロファイル, および (b-e) 各シミュレーション時間における構造のスナップショット。また, Au と Li の原子エネルギーを各原子の相対位置に対してカラーマップで示している。

2次元 (PC1 および PC2) に削減した。そして, 主成分空間において近接するデータは類似性の高い構造とみなし, この空間内での各データ間の距離を指標に類似構造の選別を行った。図2に  $\text{Au}_x\text{Li}_x$  でのデータ数削減前後の主成分分布を示しており, データ選別後は多様な構造的特徴を均一にサンプルできていることがわかる。次に, データ選別後の構造のみに対して DFT 計算を行い, これらを訓練データに追加する。その後, NNP を再度作成し, 必要な精度に達するまでこのサイクルを繰り返した。この方法により, 計算コストの高い DFT 計算を少なく抑えることができ, NNP 作成の効率化に成功した。以上の NNP 作成のためのワークフローを第2図に示す。

上述の方法で作成した NNP を用いて, Au-Li 合金系の安定相の探索を行った[10]。固溶系材料の安定層探索は多くの組成比や結晶構造, 原子配置について網羅的な調査が必要であり, 膨大な計算コストがかかるとともに, 二相間の自由エネルギー差が僅かである場合には高い計算精度が求められる。そこで本研究ではまず, Alloy Theoretic Automated Toolkit (ATAT) ソフトウェア[16]を用いて様々な合金構造を生成した。そして, そこで得られた約 77 万構造に対して NNP による構造最適化計算および混合エネルギー計算を行うことで,  $\text{Au}_{1-x}\text{Li}_x$  における安定相を得た。また, 各組成  $x$  において NNP での予測エネルギーが低い 5 つの構造に対して DFT 計算を行った。その結果, 両者の安定相にはいくつかの相違がみられるが, 各組成での混合エネルギーの最小値はよく一致しており, NNP の予測精度の高さを示すことができた。なお, DFT と NNP の計算時間については, 640 原子モデルの 1 つの構造のエネルギーと力を得るために Reedbush-U (MPI 144 並列) では約 24 分を要したが, NNP では約 0.2 秒と大幅に短縮することができた。

次に, 先ほどと同じ NNP を用いて, Au と Li の合金化過程を調査した。ここでは, 第3図(b)に示すように Au と Li が相分離した超格子構造を初期状態とし, MD 計算 (圧力一定条件,  $N = 640$  原子,  $P = 0$  GPa,  $T = 500$  K) による構造の変遷を調べた。その結果, シミュレーション開始早々 (4 ピコ秒, 第3図(c)) に Au 原子が Li へと固溶し, その後 80 ピコ秒まで断続的に Au 原子の固溶が進行し, リチウム全体が合金化している (第3図(d))。この時点ではまだ固溶していない Au の領域が残っているが, 200 ピコ秒では全域で合金化していることがわかる。さらに, 2560 原子を含むモデルを用いた MD 計算では, 合金化の描像をより明確にとらえることができた[10]。

最後に,  $\text{Au}/\text{Li}_3\text{PO}_4$  界面系モデルに対する NNP の作成について報告する。4 元素系 (Au-Li-P-O) の NNP 作成には, Au と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  のバルク構造と表面構造,  $\text{Au}(111)/\text{Li}_3\text{PO}_4$  界面構造を訓練データとして使用した。また,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  中の Li イオン分布の変化を考慮するために欠陥を含む構造の考慮が必要となる。そこ



第4図: NNPとDFTのエネルギーと力の比較図 [18].

Au/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>界面系に対して作成したNNPによる(左図)エネルギーと(右図)力の予測値とDFT計算で得られた値を比較した図。

で、Li空孔と格子間Liの欠陥を含む構造も訓練データとして作成した。ここでも、第2図で概説した方法を用いて多様な原子配置の構造を作成し、DFT計算で得られたエネルギーと力の情報をもとにNNPを作成した。作成したNNPによるエネルギーと力の予測値とDFT計算で得られた値との比較を第4図に示す。ここでは、訓練に使用したデータ数は2926構造とまだ少ないが、バルクや界面のいずれの構造についてもエネルギーと力をよく予測できていることがわかる。今後、訓練データを追加してNNPの精度を向上させた後、比較的な大きな界面モデルを用いてLiイオン分布の解析を進める予定である[17].

#### 4. 結論

本研究では、金属-固体酸化物の界面構造とイオン伝導特性の大規模解析を行うことを目的に、第一原理計算と同等の計算精度で計算コストを大幅に低減できる機械学習ポテンシャルの作成に取り組んだ。作成したポテンシャルの事例としては、本稿では、Au/Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/Li積層型の新規不揮発性メモリの動作原理の理解に重要となる、Au-Liの合金化過程の解析結果を主に報告した。この過程で考案した効率的なNNPの作成方法などを活用して、界面系のNNP作成とそれを用いた大規模解析を今後さらに進めていきたい。

#### 5. 謝辞

本研究は、東京大学情報基盤センター「若手・女性利用者推薦」平成30年度(前期)の支援を受けたものであり、同センターおよび関係各位に感謝の意を表す。また本稿は、東京大学の渡邊聡教授とElvis F. Arguelles博士、産業技術総合研究所の安藤康伸博士と李文文博士(現Preferred Networks)、分子科学研究所の南谷英美准教授との共同研究の成果をもとに作成されたものであり、ここに感謝する。

#### 参 考 文 献

- [1] I. Sugiyama, R. Shimizu, T. Suzuki, K. Yamamoto, H. Kawasoko, S. Shiraki, and T. Hitosugi, *APL Mater.* **5**, 046105 (2017).
- [2] K. Shimizu, W. Liu, W. Li, Y. Ando, S. Kasamatsu, E. Minamitani, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Matter.* **4**, 015402 (2020).

- [3] Y. Watanabe, S. Kobayashi, I. Sugiyama, K. Nishio, W. Liu, S. Watanabe, R. Shimizu, and T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 45150 (2019).
- [4] Y.A. Du and N.A. Holzwarth, *Phys. Rev. B* **76**, 174302 (2007).
- [5] W. Li, Y. Ando, E. Minamitani, and S. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **147**, 214106 (2017).
- [6] J. Behler and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 146401 (2007).
- [7] A.P. Bartók, M.C. Payne, R. Kondor, and G. Csányi, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136403 (2010).
- [8] A.P. Thompson, L.P. Swiler, C.R. Trott, S.M. Foiles, and G.J. Tucker, *J. Comput. Phys.* **285**, 316 (2015).
- [9] J.L. Morales and J. Nocedal, *ACM Trans. Math. Softw.* **38**, 1 (2011).
- [10] K. Shimizu, E.F. Arguelles, W. Li, Y. Ando, E. Minamitani, and S. Watanabe, *Phys. Rev. B* **103**, 094112 (2021).
- [11] S. Watanabe, W. Li, W. Jeong, D. Lee, K. Shimizu, E. Minamitani, Y. Ando, and S. Han, *J. Phys. Energy* **3**, 012003 (2021).
- [12] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [13] <https://lammps.sandia.gov/>
- [14] B. Onat, E.D. Cubuk, B.D. Malone, and E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **97**, 094106 (2018).
- [15] E.D. Cubuk, B.D. Malone, B. Onat, A. Waterland, and E. Kaxiras, *J. Chem. Phys.* **147**, 024104 (2017).
- [16] A. van de Walle and G. Ceder, *J. Phase Equilibria* **23**, 348 (2002).
- [17] K. Shimizu et al., to be published.