

能動的機械学習とハイスループット第一原理計算による
データ駆動型非線形強誘電物性のひずみ最適化見波 将^{*1}, 丸山 泰明^{*2}, 阿部 能將^{*2}, 仲山 智裕^{*2}, 嶋田 隆広^{*1}

First-principles based data-driven strain engineering for ferroelectrics via active machine learning: A nonlinear piezoelectric constitutive equation

Susumu MINAMI^{*1}, Yasuaki MARUYAMA^{*2}, Yoshimasa ABE^{*2}, Tomohiro NAKAYAMA^{*2}
and Takahiro SHIMADA^{*1}^{*1,*2}Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University
Kyoto-daigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8540, Japan

Received: 16 August 2024; Revised: 9 October 2024; Accepted: 17 December 2024

Abstract

Strain engineering is a crucial approach in the engineering field to optimize various physical properties of materials by applying mechanical strain loading. However, it is extremely challenging to find out the best conditions of strain with unprecedented physical properties in the vast strain space consisting of six components. Here, we developed a technical framework that enables efficient exploration of physical properties in the vast strain space based on machine learning (i.e., artificial neural networks), active learning, and high-throughput first-principles calculation. We demonstrated the active learning technique to successfully and efficiently construct an accurate machine learning model for ferroelectric PbTiO_3 with minimal first-principles datasets (only 3.7% of the vast strain-space). Our machine learning model can accurately predict the nonlinear mechanical deformation and electromechanical response in the three components of normal strain loading. We also carried out strain optimization of piezoelectric response using the machine learning model and found that a large piezoelectric response is five times larger than without strain loading. We showed that the physical property explorer framework constructed in this study makes it possible to optimize strain for various material properties in a vast strain space by calculating only a small number of data points. These results suggest paving the way for constructing nonlinear piezoelectric constitutive equations for novel piezoelectric devices via strain engineering.

Keywords : Ferroelectrics, Machine learning, Piezoelectric properties, First-principles calculation, High-throughput computing, Strain engineering

1. 緒 言

PbTiO_3 や BaTiO_3 に代表される強誘電体は、室温下で非中心対称な結晶構造を持つ強誘電相となり、結晶内の陽イオン・陰イオンの自発的な相対変位により自発的な分極を示す(Acosta et al., 2017; Cohen, 1992; Cohen and Krakauer, 1990; Haertling, 1999). 強誘電体は引張り、圧縮、せん断等の機械的負荷によって分極が変化する圧電性など、強誘電体固有の機械-電気応答特性を示し、機械的エネルギーと電気的エネルギーを相互に変換することができる。機械的/電気的エネルギーの相互変換は古典的にはモーターなどを用いて行われるが、強誘電体はそれらに比べ、小型化できる点、化学的に安定である点、様々な形に加工が可能である点、エネルギーロスが少ない点などにおいて優れている(Chen et al., 2022). これらの特性を活かすことによって、強誘電体はセンサ(Gruverman and Kholkin, 2006), MEMS のアクチュエータ(Scott, 2007)など電子デバイスに利用されてきた他、近年では、医療分野で応用される圧電ポンプ(Li et al., 2021)や人工筋肉(Mirvakili and Hunter, 2018), 船舶に用いられる

No.24-00184 [DOI:10.1299/transjsme.24-00184], J-STAGE Advance Publication date : 8 January, 2025

^{*1} 正員, 京都大学大学院工学研究科 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂)^{*2} 京都大学大学院工学研究科

E-mail of corresponding author: minami.susumu.4f@kyoto-u.ac.jp, shimada.takahiro.8u@kyoto-u.ac.jp

ソナー(Tressler, 2008), 宇宙工学分野で利用される超音波モーター(Uchino, 1998)やエネルギーハーベスティング技術(Briscoe and Dunn, 2015; Li et al., 2014)など幅広い分野にて工学応用がなされてきた。加えて船舶や宇宙工学の分野では今まで工学利用されてきた線形領域の小さな応答特性を示すものに比べ非線形領域におけるより大きな応答を示す強誘電体が応用されており(Chen et al., 2022), 巨大応答を発現する強誘電体が必要とされている。従って, 強誘電体の機械-電気応答特性の向上は工学応用上必要不可欠である。

一般に材料が巨大な応答を発現するためには, 巨大な負荷をかける必要がある。ここで, 非線形変形領域に達する大きなひずみを PbTiO_3 に負荷した理論的研究(Duan et al., 2008; Minami et al., 2023; Minami et al., 2024)において, 単軸引張りに対する PbTiO_3 の超弾性的な非線形変形特性および機械-電気応答特性が示されている。非線形変形特性については, 強誘電体の応力-ひずみ関係は巨大なひずみの負荷された非線形領域にて他の一般的なゼー性材料には見られない特異な非線形変形特性が示されている。強誘電体に実際に大きな変形負荷を加えた際の力学挙動を正確に解析するために有限要素法などの手法を用いるには, このようなひずみ負荷によって現れる未知の変形特性を詳細に理解し, 応力とひずみに関する構成式として定式化する必要がある。また, 機械-電気応答特性においても, その代表例である圧電特性について, 非線形変形領域のひずみの負荷によって無負荷時よりも大きな圧電係数を得ることができていることが示されている。ひずみの負荷によって強誘電体の機械-電気応答特性を制御し, より大きな応答を得るためには, 機械-電気応答特性をより線形近似の範囲を超えて正確に知ることが必要である。以上より, 巨大な負荷下の強誘電体の更なる工学応用のためには, 非線形変形領域のひずみの負荷によって現れる力学的変形特性および機械-電気応答特性を明らかにする必要がある。

このような, ひずみ負荷によって現れる様々な物性の変化を, 引張り・圧縮・せん断ひずみやそれらが複合した様々なひずみ条件下で調べ, 取り出し, 工学利用する考え方をひずみエンジニアリング (Strain Engineering) といい, 近年盛んに研究が行われている(Chi et al., 2018; Lu et al., 2012; Schlom et al., 2014; Shi et al., 2019; Shimada et al., 2021; Yildiz, 2014)。例えば, 代表的な半導体材料である Si に対して, 独立なひずみ 6 成分を様々に負荷した際に, 重要な特性であるバンドギャップが負荷モードに対して多様に, かつ大きく変化する(Shi et al., 2019)。強誘電体においても, 機械的負荷によって電氣的応答を取り出すことができる固有の特性である圧電性がよく知られている他, 例えば, BiFeO_3 に対する平面圧縮ひずみ負荷によって大きな変形を伴う相転移が発生する(Schlom et al., 2014)。また, BaTiO_3 薄膜に対する局所的な押し込み負荷によって強誘電体の自発分極が局所的に反転する(Lu et al., 2012)。このように, 強誘電体を含めた様々な材料の物性が変形に対して多様に変化する。特に, 近年では BaTiO_3 ナノメンブレンにおいてひずみ 10%を超える巨大な曲げ変形を示した実験例が報告されており(Dong et al., 2019), これによって従来の線形応答範囲を越え, 非線形応答領域に達する巨大な強誘電物性変化を実現できると考えられる。そして, 強誘電体では, 単軸, すなわちひずみ 1 成分の引張り負荷に対して超弾性のような特異な変形特性や大きな機械-電気応答特性が現れることが示されており(Duan et al., 2008; Elangovan et al., 2020; Li et al., 2021; Minami et al., 2024, 2023), 独立な他の 5 成分のひずみを加えた複雑なひずみ制御によって更に多様で巨大な機械-電気応答特性を実現できる可能性がある。このような強誘電体における巨大変形を活用し, フレキシブルセンサーなどの新奇強誘電デバイスの可能性が議論されており, 可逆的な大変形を許容する高い疲労特性も報告されている(Elangovan et al., 2020; Li et al., 2021)。

以上より, 本研究は, 強誘電体に対し多種多様な巨大ひずみを負荷し, その際の非線形電気機械応答を詳細に把握することで, 機械-電気応答特性を最大限引き出す最適ひずみ設計を行うことを目的とする。しかしながら, 本研究目的の達成のためには二点困難な点がある。まず, 強誘電体のようなゼー性材料に対し非線形領域に達する巨大な変形を負荷し, その電気機械応答特性を実験的に評価することは困難である。そのため, 本研究では量子力学に基づく第一原理計算を用い, ひずみ負荷下の強誘電体について原子・電子レベルから詳細に検討することで, 強誘電体の非線形変形特性および機械-電気応答特性を評価する。二点目に, ひずみは独立な 6 成分の自由度を持つため, 高ひずみ域を含めた広大な 6 自由度のひずみ空間での非線形変形特性や機械-電気応答特性を網羅的に評価することは実質的に不可能である。

そこで, 本研究では人工ニューラルネットワークに基づく機械学習およびこれに基づく能動学習と, 指定されたひずみ点における応力・分極等の物性値を自動で高速に計算するハイスループット第一原理計算を組み合わせ

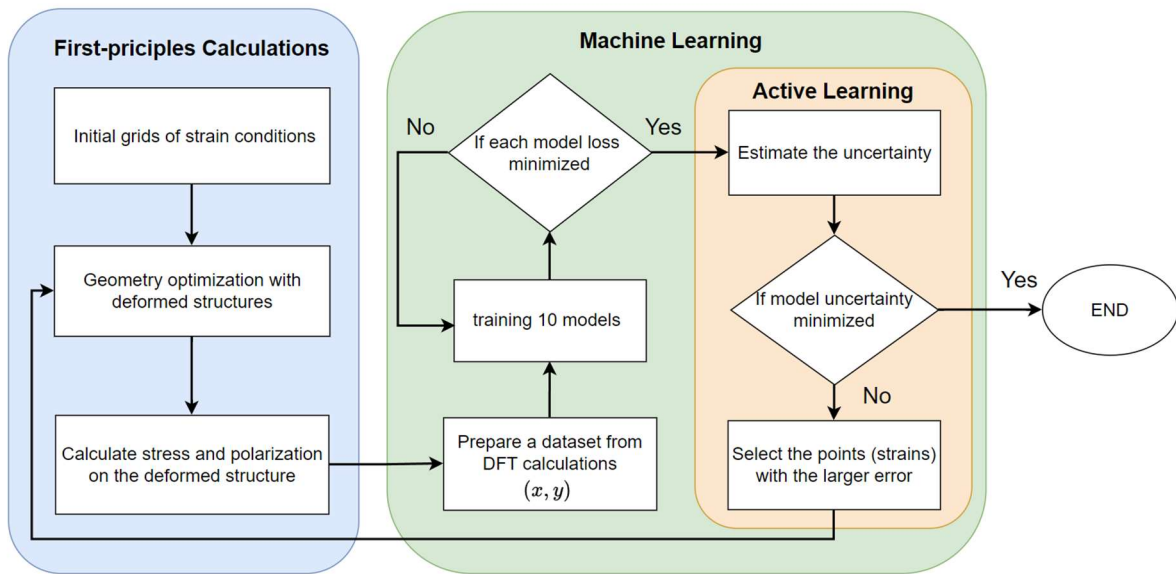


Fig. 1 Flow chart of the processing in high throughput computing and active learning. Initial grids mean increments of 0.05 within the range of $-0.10 \leq \varepsilon_{ij} \leq 0.20$ ($i, j = x, y, z$). x and y represent the independent variable (strain) and dependent variables (stress and polarization), respectively.

たデータ駆動型物性予測の技術的枠組みを構築する。デバイス設計における多様なひずみ負荷条件かつ先行研究で報告されている非線形な強誘電応答に対応するために、物性値の網羅的な計算が可能な機械学習モデルを構築する。本手法を適用する例として強誘電体 PbTiO_3 における独立な 3 成分の単軸ひずみ負荷条件を想定し、電気-機械応答特性の機械学習モデルを構築し、圧電係数を最大化する PbTiO_3 のひずみ設計の提案をする。

2. データ駆動型物性予測フレームワークの構築

本研究では機械学習物性予測モデルを構築するためにハイスループット第一原理計算により高負荷領域を含む様々なひずみ負荷条件での応力と自発分極を求める。ここで、引張り、圧縮、およびせん断ひずみの 6 つの独立な成分で構成されるひずみ空間を 1 つの成分について N 点で離散化して計算する場合、データ数は N^6 となる。本研究では高ひずみ領域までを含めて計算することを目的としているため、データ数は非常に大きくなる。例えば、前述のように PbTiO_3 では 10%を超える巨大な弾性ひずみを許容することが実験的に明らかにされている (Dong et al., 2019) ことや、 PbTiO_3 の非線形超弾性挙動が引張りひずみ 20%までの領域で特に顕著に見られる (Minami et al., 2023; Minami et al., 2024) ことを考慮し、各ひずみ成分について垂直ひずみ ε_{ii} ($i = 1, 2, 3$) は $-0.1 \sim 0.2$ 、せん断ひずみ ε_{ij} ($i = 1, 2, 3$) は $-0.05 \sim 0.05$ のひずみ領域を 0.01 毎にサンプリングした場合、このひずみデータ空間において必要なデータ総数は $N^6 = 39651821$ 点となる。一般に、第一原理計算は計算コストが非常に高く、これらを組み合わせて広大なひずみ空間を網羅的に計算することは実質的に不可能である。そこで、学習アルゴリズムが既存のデータから効率的にデータ選択する機械学習の手法の 1 つである能動学習 (Tuia et al., 2009) を導入する。この手法によって、全データを網羅的に計算することと比較して少数のデータ点の第一原理計算によって物性回帰モデル作成する手法を開発する。つまり、能動学習を用いることによって物性をひずみ空間において回帰する際に重要なデータ点を効率的に抽出し、第一原理計算を行う。これを繰り返すことによってより少数のデータ点の計算によって、精度の高い物性回帰モデルを作成する。よって、この能動学習とハイスループット第一原理計算を組み合わせ、能動学習で効果的に選ばれたひずみ点に対する応力と自発分極のデータを第一原理計算によって求めて、機械学習モデルにデータを渡す技術的枠組みを構築する。図 1 に構築した技術的枠組みの手順をフローチャートとして示す。まず少数のひずみ点における応力、自発分極の値を第一原理計算で求め、これら

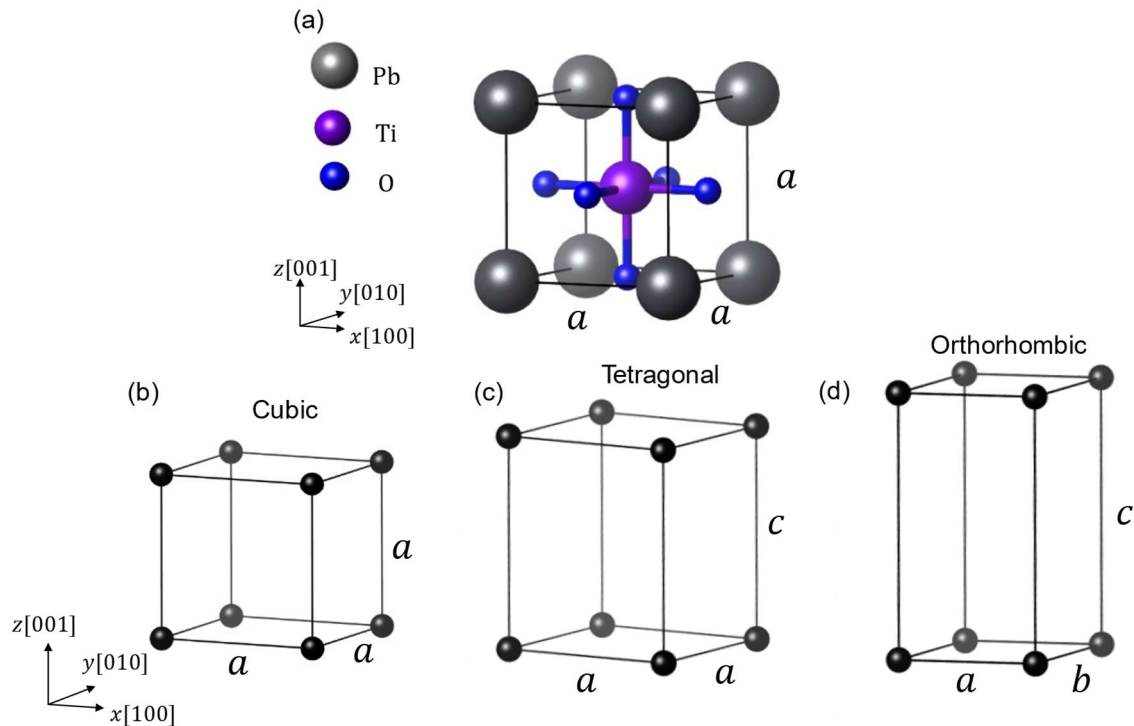


Fig. 2 (a) Crystal structure of PbTiO_3 . Gray, purple, and blue spheres represent Pb, Ti, and O atoms. The reference crystal structure is defined as the paraelectric phase of PbTiO_3 . The lattice constant of a is set to the experimental value of 3.97 Å (Shirane et al., 1956). Schematic diagram of three types of crystal structures of PbTiO_3 among strain loading conditions: (b) cubic, (c) tetragonal, and (d) orthorhombic.

を学習データとして人工ニューラルネットワークに基づく機械学習を用いてひずみに対する応力と自発分極の回帰モデルを作成する。回帰モデルの精度が求める精度に収束するまで能動学習を行い最適な機械学習モデルを作成し、機械-電気応答特性を最大限発揮させる最適なひずみ設計を行う。上記のデータ駆動型物性予測技術を構築するための各要素技術の詳細について次節に示す。

2・1 ハイスループットひずみ負荷第一原理計算

図 2(a)に、立方晶 (Cubic) の常誘電相 PbTiO_3 の構造を示す。本解析は立方晶の常誘電相 PbTiO_3 の構造をすべてのひずみ成分が 0 の基準構造とする。本研究では図 2 に示す結晶構造に対し引張り、圧縮、およびせん断のひずみを負荷し、多様な結晶系に分類される構造を解析セルとして第一原理計算を行う。図 2(b)-(d)に、立方晶の基準構造に対して垂直 3 成分の引張り、圧縮を与えた時の結晶構造を示す。基準構造の立方晶への垂直ひずみの負荷によって現れる結晶構造は、立方晶、正方晶 (Tetragonal)、直方晶 (Orthorhombic) の 3 つの結晶系に区分される。本研究では垂直 3 成分によるひずみ付加を考慮するため実装したハイスループットひずみ負荷第一原理計算ではひずみ負荷の定義と結晶系の対称性を考慮することで大幅に計算点の削減が可能となる。なお、本研究では垂直ひずみに限定した 3 成分の独立なひずみを考慮した負荷条件について変形特性および電気機械特性を評価するが、本節では垂直ひずみ 3 成分を考慮した条件と、構成式を構築する際に必要となるせん断の 6 成分のひずみも考慮した一般的なひずみ負荷条件下でのひずみ負荷方法および結晶系の対称性による計算点の削減方法についても示す。

2・1・1 ひずみ負荷方法

本解析では、ペロブスカイト型酸化物 PbTiO_3 の変形特性および電気機械特性を評価することを目的としてひずみ負荷に対する応力、分極を解析する。本解析では応力や分極などの変形応答が非線形な応答に達する巨大な変形領域を解析するため、有限変形をよく評価する Green-Lagrange ひずみ ϵ (De Jong et al., 2017; Wang et al., 1995) を

用いる．ここで，連続体が時刻 $t = 0$ から $t = t$ にかけて別の状態に変形する場合を考える．この時， $t = 0$ における状態を基準配置と呼び， $\mathbf{X}$ で表す．一方で， $t = t$ における状態を現在配置と呼び， $\mathbf{x}$ で表す．ここで，同図に示す点 $\mathbf{X}$ とその近傍の点 $\mathbf{X} + d\mathbf{X}$ が，それぞれ $\mathbf{x}$ ， $\mathbf{x} + d\mathbf{x}$ に移動したとき，次式が成り立つ．

$$d\mathbf{x} = \mathbf{F}d\mathbf{X} \quad (1)$$

ここで， $\mathbf{F}$ は変形勾配テンソルであり，次式で定義される．

$$\mathbf{F} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} \quad (2)$$

ここで，完全結晶に対し変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ に対応する変形を加えるとき，式(1)の $d\mathbf{X}$ に変形前のユニットセルのセルベクトル $\mathbf{A}_i$ ($i = 1, 2, 3$) を， $d\mathbf{x}$ に変形後のユニットセルのセルベクトル $\mathbf{a}_i$ ($i = 1, 2, 3$) を代入して，変形が式(3)のように表される．

$$[\mathbf{a}_1^T, \mathbf{a}_2^T, \mathbf{a}_3^T] = \mathbf{F}[\mathbf{A}_1^T, \mathbf{A}_2^T, \mathbf{A}_3^T] \quad (3)$$

Green-Lagrange のひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ はこの変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ を用いて，

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^T \mathbf{F} - \mathbf{I}) \quad (4)$$

と表される．ここで， $\mathbf{I}$ は単位行列である．Green-Lagrange のひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ は独立な 6 成分をもつ対称行列として表される，

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (5)$$

このとき，一般的な変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ は独立な 9 成分をもつため，ひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ に対する変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ を一意に定めることはできない．しかしながら，第一原理解析や原子系のシミュレーションにおいては変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ が対称行列となるように拘束条件をかけることで， $\mathbf{F}$ を一意に決定することができる (Wang et al., 1995; Parrinello and Rahman, 1981)．この拘束条件は変形勾配テンソルを $\mathbf{F} = \mathbf{R}\mathbf{U}$ と右極分解した際に，剛体回転テンソルを $\mathbf{R} = \mathbf{I}$ として取り扱うことと同値である．上記の拘束条件と式(4)から，

$$\mathbf{F}^2 = 2\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{I} \quad (6)$$

となり， $\mathbf{A} = 2\boldsymbol{\varepsilon} + \mathbf{I}$ とする実対称行列 $\mathbf{A}$ の主平方根行列が変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ となる．このとき，既知の実対称行列 $\mathbf{A}$ は対角化可能であり，

$$\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P} = \boldsymbol{\Lambda} \quad (7)$$

を満たす，直交行列 $\mathbf{P}$ と $\mathbf{A}$ の固有値 λ_i から構成される対角行列 $\boldsymbol{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_1, \dots)$ が存在する．変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ の物理的な要請から，変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ の固有値 λ_F が $\lambda_F > 0$ である条件を課すと， $\sqrt{\boldsymbol{\Lambda}} = \text{diag}(\sqrt{\lambda_1}, \dots)$ となる対角行列を用いて変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ は，

$$\mathbf{F} = \mathbf{P}\sqrt{\Lambda}\mathbf{P}^{-1} \quad (8)$$

を計算することで、一意に求めることができる。ここで、一般的な特異性のない変形や本研究で取り扱うひずみ負荷条件の範囲では実対称行列 $\mathbf{A}$ の正定値性は保証されている。

3成分の垂直ひずみ負荷条件では、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ は式(5)における垂直ひずみを表す対角成分のみを取る。

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (9)$$

このとき、 $\mathbf{A}$ は対角行列であり $\mathbf{P} = \mathbf{I}$ となるので、変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ は独立な成分を3つのみもち、式(6)、(9)より $\mathbf{F}$ が Green-Lagrange ひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ から式(10)のように求められる。

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \sqrt{2\varepsilon_{11} + 1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2\varepsilon_{22} + 1} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2\varepsilon_{33} + 1} \end{bmatrix} \quad (10)$$

以上のように、指定した3成分および6成分の負荷ひずみテンソルに対応する変形勾配テンソル $\mathbf{F}$ を式(8)より求め、これを式(3)に代入することで変形後の格子構造をそれぞれ与えることができる。基準状態である常誘電相（立方晶）からの変形後の構造（結晶系）に対して、セルベクトルを固定して内部原子構造の緩和計算を行い、ひずみ負荷下における局所安定構造（安定原子配置）を求める。

2・1・2 ひずみ負荷の対称性

立方晶のような対称性の高い構造に対してあるひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}$ を負荷した構造に対し、その構造の回転操作や鏡映操作を行うと、異なるひずみ $\boldsymbol{\varepsilon}'$ によって表される合同な構造が考えられる。このような回転操作や鏡映操作は、直交座標系の3つの軸に対する、等価な軸の交換と対称な軸の反転およびそれらの組み合わせによって表現できる。最も対称性の高い立方晶構造においては、軸の交換によって次の6つのひずみで表される構造が全て合同となる。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon} &= (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_A &= (\varepsilon_{22}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{31}, \varepsilon_{23}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_B &= (\varepsilon_{33}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{31}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_C &= (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{31}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{12}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_D &= (\varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}, \varepsilon_{12}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_E &= (\varepsilon_{33}, \varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{31}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{23}) \end{aligned} \quad (11)$$

例えば、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ と $\boldsymbol{\varepsilon}_A$ では1軸と2軸の交換を考えている。また、軸の反転によって次の4つのひずみで表される構造が全て合同となる。

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\varepsilon} &= (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_I &= (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, -\varepsilon_{12}, \varepsilon_{23}, -\varepsilon_{31}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{II} &= (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, -\varepsilon_{12}, -\varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{III} &= (\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}, \varepsilon_{12}, -\varepsilon_{23}, -\varepsilon_{31}) \end{aligned} \quad (12)$$

例えば、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ から $\boldsymbol{\varepsilon}_I$ への変換では、1軸の反転を考えている。以上のような軸の交換と反転およびその組み合わせを考えることによって、最大24通りのひずみがすべて一つの合同な構造を表す。すなわち、これらの対称性を

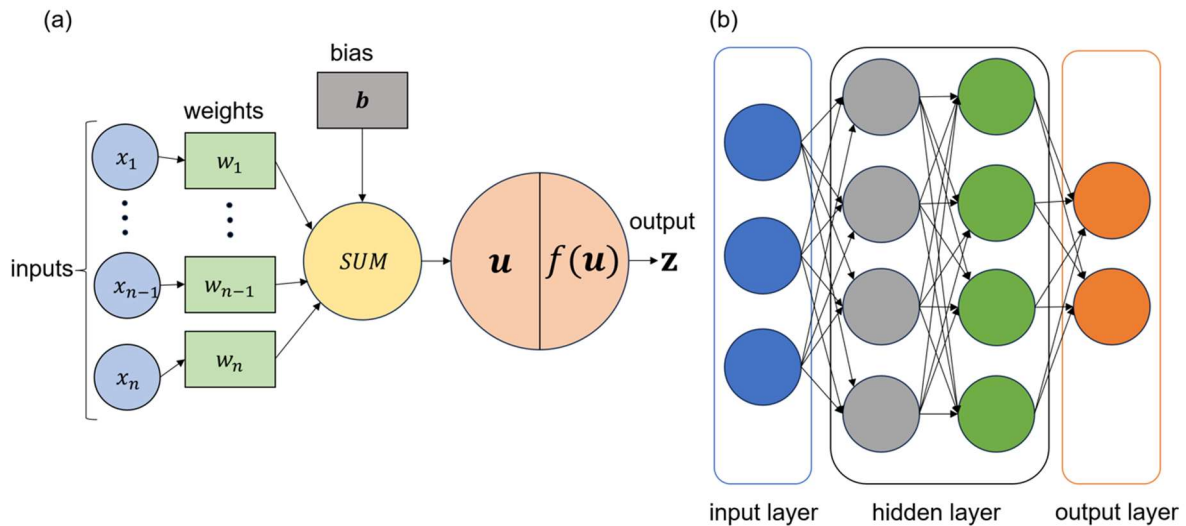


Fig. 3 (a) Basic architecture of a perceptron. (b) Schematic illustration of a standard neural network. Each circle represents a perceptron.

考慮すると、ある1つのひずみ ε 負荷条件下の計算によって最大24個のひずみ負荷条件下における物性が評価できる。本項で述べた対称性の考慮によって、合同でない独立な構造のみ計算し、第一原理計算で解析するデータ点を削減することで、広大なひずみ空間における物性を効率的に計算することができる。

2・1・3 第一原理計算の条件

本解析は立方晶の常誘電相 PbTiO_3 の構造をすべてのひずみ成分が0の基準構造とする。格子定数は実験値の $a = 3.97 \text{ \AA}$ (Shirane et al., 1956)を用いる。本研究では図2に示す結晶構造に対し引張り、圧縮、およびせん断のひずみを負荷し、多様な結晶系に分類される構造を解析セルとして第一原理計算を行う。本解析では、図2(b)-(d)に示す結晶構造をはじめとする多様な結晶系に区分される構造を解析セルとして、3次元周期境界条件を適用する。なお、原子構造緩和において得られた構造が準安定原子構造になることを防ぐため、原子構造緩和の初期原子座標として、対称性をわずかに低下させた初期構造から原子構造緩和を行う。また、得られた結晶構造の対称性から分極が $[111]$ 方向に近い結晶構造を選択している。

本研究では、密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT) (Kohn and Sham, 1965)、に基づく第一原理解析を行う。各電子の波動関数は平面波基底を用いて表す。平面波のカットオフエネルギーは、すべての計算において550 eVとする。原子核と内核の電子の影響を Projector-augmented wave 法 (Blöchl, 1994)によって表し、各原子の価電子について解析を行う。本解析において解析対象とした PbTiO_3 の3種類の原子において、Pb原子では $6p$, $6s$, $5d$ 軌道の計14個の価電子について、Ti原子では $4s$, $3d$, $3p$, $3s$ 軌道の計12個の価電子について、O原子では $2p$, $2s$ 軌道の計6個の価電子について解析を行う。ブリルアンゾーン内の k 点の分割については、Monkhorst-Packの方法(Monkhorst and Pack, 1976)を用い、 $4 \times 4 \times 4$ の分割をする。付録Aに代表的な交換相関項である局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) (Ceperley and Alder, 1980), Perdew-Burke-Ernzerhofによる一般化勾配近似 (Generalized gradient approximation; GGA-PBE) (Perdew et al., 1996)によって計算した強誘電相 PbTiO_3 の格子定数と弾性定数と分極に関する予備検討を示す。本研究では、これらの機械的特性、電気的特性についてよりよく評価するLDAを用いる。また、分極の評価について、解析セル全体の分極 $\mathbf{P}_{\text{tot}}$ は、核の分極への寄与 $\mathbf{P}_i$ と電子の分極への寄与 $\mathbf{P}_e$ の和で表される。無分極構造からの分極の変化分に着目して、核の分極への寄与 $\mathbf{P}_i$ を求める。さらにBerry位相(Resta, 2000)を用いて、電子の分極への寄与 $\mathbf{P}_e$ を求める。なお、解析には第一原理計算汎用ソフトのVASP(Kresse and Hafner, 1993)を用いる。

原子構造緩和には共役勾配法を用い、原子に働く力の最大値が $1.0 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ 以下となった時点で安定構造が得られたと判断し、計算を終了する。また、3成分のひずみの負荷範囲は、 $\{-0.10 \leq \varepsilon_{ii} \leq 0.20, \varepsilon_{ij} = 0.00, (i, j = 1, 2, 3)\}$ とし、ひずみ領域は1%毎に離散化する。

2・2 機械学習モデル（人工ニューラルネットワーク）

機械学習モデルとして、人工ニューラルネットワーク（Artificial Neural Network; ANN）（Chen et al., 2019）を用いる。ANN は入力層、隠れ層、出力層から構成されるネットワークであり、線形変換と非線形変換を組み合わせたパーセプトロンを基本構成要素として、それらをネットワーク状に結合することにより、複雑な非線形関係を表現可能にした機械学習モデルである。図 3(a)に基本構成要素であるパーセプトロンの構造を示す。パーセプトロンは入力変数 $\mathbf{x}$ に対してまず、式(13)で示されるようなアフィン変換を行う。

$$\mathbf{u} = \mathbf{W}\mathbf{x} + \mathbf{b} \quad (13)$$

ここで、 $\mathbf{x} (x_1, x_2 \dots x_n)$ はパーセプトロンへの入力を、 $\mathbf{W}$ と $\mathbf{b}$ はそれぞれ入力に対する重みとバイアスを表す。次に、 $\mathbf{u}$ に対して活性化関数 $f(\mathbf{u})$ を用いて非線形変換を行い、出力 $\mathbf{z}$ を求める。

$$\mathbf{z} = f(\mathbf{u}) \quad (14)$$

本解析では活性化関数 $f(\mathbf{u})$ は式(15)で表される Rectified Linear Unit（ReLU）（Agarap, 2019）とする。

$$f_{\text{ReLU}}(\mathbf{u}) = \max(0, \mathbf{u}) \quad (15)$$

図 3(b)に ANN の基本構造を示す。ANN は、パーセプトロンを層状かつネットワーク状に複数組み合わせたモデルである。モデルには大きく分けて 3 つの層があり、それぞれ入力層、複数の中間層（隠れ層）、出力層と呼ばれる。図中青色で示した入力層はモデルに対する入力（説明変数 $\mathbf{x}$ ）を受け取る層であり、入力変数の次元と同数のパーセプトロンで構成される。また、図中橙色で示した出力層はモデルによる予測値 $\hat{\mathbf{y}}$ を出力する層であり、出力変数の次元（数）と同数のパーセプトロンで構成される。ANN を用いた回帰では、この出力変数を 1 変数以上設定出来る点が特徴である。つまり、出力変数をベクトルや複数の物性とする事が可能である。また、図中灰色および緑色で示した中間層（隠れ層）は入力層や前の層の出力を入力とするパーセプトロンで構成される。これらの中間層を用いることによって、モデルは入力から特徴量を抽出することや、モデルの複雑さを大きくすることが可能になる。ANN はこのような構造によって、入力から階層的に高次の表現を学習し、複雑な非線形関係をモデル化することが可能になる。

モデルの入力は 6 つの独立な成分を持つ Green-Lagrange のひずみテンソルとし、入力層のパーセプトロン数は 6 つとする。また、モデルの出力は分極ベクトル（3 成分）と応力テンソル（6 成分）の合計 9 成分とし、出力層のパーセプトロン数は 9 つとする。本研究で解析の対象とする 3 成分のひずみモデルでは 6 層の隠れ層からなるモデルであり、中間層のパーセプトロン数が 512 のモデルを採用する。また、応力テンソルと分極ベクトルの誤差の評価にはそれぞれ式(16), (17)で表される Mean Squared Error（MSE）を用いる。さらに異なる物理量である応力と分極の誤差を等価に評価するために式(18)のように w_p および w_s によって重み付けを行うことで損失関数 $\mathcal{L}(w_p, w_s)$ とする。

$$MSE_p = \frac{1}{3n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (16)$$

$$MSE_s = \frac{1}{6n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^6 (y_{ij} - \hat{y}_{ij})^2 \quad (17)$$

$$\mathcal{L}(w_p, w_s) = w_p \times MSE_p + w_s \times MSE_s \quad (18)$$

ここで、それぞれの重みは $w_p = 100 \text{ (C/m}^2\text{)}^{-2}$, $w_s = 1 \text{ (GPa)}^{-2}$ とした. ここで、学習データである本第一原理解析計算の誤差は、予備検討から、応力で $\pm 0.1 \text{ (GPa)}$, 分極で $\pm 0.01 \text{ (C/m}^2\text{)}$ である. この学習データ自体の誤差を超えた高い精度での学習には物理的に意味がないことを考慮し、機械学習モデルの訓練は損失関数 $\mathcal{L}(w_p, w_s)$ の値が第一原理計算誤差精度である 0.02 以下に収束するまで行った. また、ネットワークの重みの最適化には Adaptive Moment Estimation (Adam) (Kingma and Ba, 2017) の中でも誤った局所解に陥りにくい Rectified Adam (RAdam) (Liu et al., 2021) を用いた. 複数の教師データの損失関数の値を平均してモデルの学習を行うミニバッチ学習を用いミニバッチサイズは 64 とした. さらに、ネットワークの実装及び学習には Pytorch (Paszke et al., 2019) を用いた.

2・3 能動学習

能動学習 (Active Learning) とは、機械学習の学習手法の一種であり、学習アルゴリズムが能動的に学習に有用なデータを選択する手法である. 独立な 6 成分のひずみ負荷による分極や応力などの物理量を第一原理計算から求める場合、1 つのひずみ成分に対して N 点のデータ点を計算すると仮定すると、計算する必要があるデータ点は N^6 点になる. 前述のとおり第一原理計算は非常に計算コストが高いため、データ空間内の全てのひずみ点におけるデータを計算することは実質的に不可能である. そこで、計算する必要があるデータ点を削減することを目的として能動学習を用いる. まず、少ないデータ点からモデルの学習を行い、不確実性の高いデータ点を能動学習によって抽出する. 次に不確実性の高いデータ点に対して追加で第一原理計算を行う. 追加のデータ点を含めて再度モデルの学習を行い能動学習によってデータ点の抽出を行うことを繰り返すことで、より少ないデータ点の計算によって、予測精度の高いモデルを作成する. 能動学習においては主にアンサンブル法 (Kittler and Roli, 2000) が用いられる. アンサンブル法による能動学習は、初期値の異なる複数のモデルに対して、同一の教師データを学習させ、それぞれのモデルが異なる観点でデータを捉えることによってモデルの予測値を分布として取り扱う. これによって、予測値の不確かさを評価することが可能になり、それを指標として追加で第一原理計算を行うデータ点を抽出する.

アンサンブル法による学習手順を示す. まず、2・1 節で示した 3 成分のひずみ範囲において 0.05 毎に離散化したひずみ点を初期の教師データとする (343 点). 次に、アンサンブル法で用いる初期値の異なる、2・2 節で示した同一サイズの人工ニューラルネットワークモデルを 10 個作成し、各モデルに対して初期の教師データで学習を行う. 得られた学習済みモデルに対して、ひずみ空間をひずみ 0.01 で離散化したグリッドにおける分極 (3 成分) と応力 (6 成分) の予測値を取得する. これを 10 個のモデルに対して各ひずみ点 ϵ の物性値 i (i は分極および応力) 予測値の平均 $\mu_{\epsilon,i}$ と標準偏差 $\sigma_{\epsilon,i}$ を求める. 次に、各ひずみ点におけるモデルの出力に対して、式 (19) で表される正規分布を仮定し、各ひずみ点のエントロピー $H_{\epsilon,i}$ を式 (20) のように求める.

$$p_{\epsilon,i}(\hat{y}|\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{\epsilon,i}^2}} \exp\left(-\frac{(\hat{y} - \mu_{\epsilon,i})^2}{2\sigma_{\epsilon,i}^2}\right) \quad (19)$$

$$H_{\epsilon,i}[\hat{y}|\epsilon] = -\int_{-\infty}^{\infty} p_{\epsilon,i}(\hat{y}|\epsilon) \ln\{p_{\epsilon,i}(\hat{y}|\epsilon)\} d\hat{y} = \frac{1}{2}\{1 + \ln(2\pi\sigma_{\epsilon,i}^2)\} \quad (20)$$

次に、エントロピー $H_{\epsilon,i}$ を各ひずみ点の不確かさとして、エントロピーの総和 $\sum_i H_{\epsilon,i}$ の大きい順にひずみの対称性を考慮した独立なひずみ点を 15 点選びそれらを新たに教師データに追加する点とする. ただし、新たに追加する点は既に教師データに含まれている点以外の点とする. この新たに教師データに追加するひずみ点の条件で第一原理計算を行い、その計算結果の分極および応力を教師データに追加する. この新たな教師データを用いて同様に学習を行い能動学習によってデータ点を抽出する手順を繰り返す.

第一原理計算誤差と機械学習モデルの許容誤差を鑑み足し合わせた応力 $\pm 0.2 \text{ (GPa)}$, 分極 $\pm 0.02 \text{ (C/m}^2\text{)}$ を誤差基準とし、アンサンブル法による 10 個それぞれの機械学習モデルの予測値がこの誤差基準範囲に 95% の確率

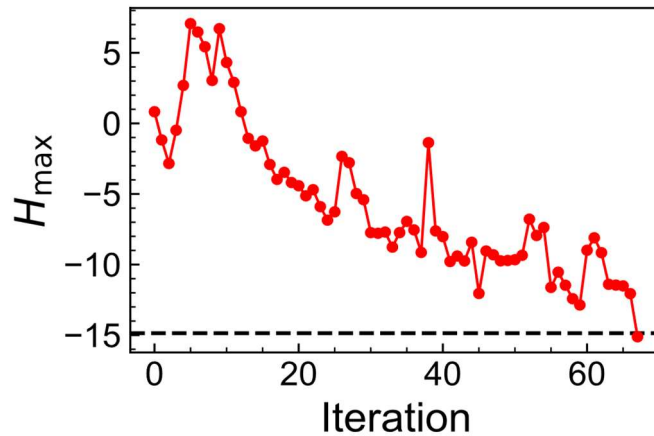


Fig. 4 Maximum entropy value of all strain points at each step of active learning. Iteration represents the number of active learning steps. The black dashed line is the entropy threshold.

(正規分布で 2σ の範囲)で収まっている状態を学習が完了した状態として設定する. すなわち, あるひずみ ε の応力と分極の成分ごとの標準偏差をそれぞれ $\sigma_{\varepsilon, \text{stress}}, \sigma_{\varepsilon, \text{polarization}}$ とおくと, $2\sigma_{\varepsilon, \text{stress}} = 0.2$ (GPa), $2\sigma_{\varepsilon, \text{polarization}} = 0.02$ (C/m²)の条件を満たした際に学習が完了した状態となる. これより, 各ひずみ点におけるエントロピーの閾値 H_{th} は応力 6 成分と分極 3 成分ごとに計算したエントロピーの総和 $\sum_i H_{\varepsilon, i}$ から, 式(21)を用いて

$$\begin{aligned}
 H_{\text{th}} &= \sum_{\text{stress}} H_{\varepsilon, \text{stress}} + \sum_{\text{polarization}} H_{\varepsilon, \text{polarization}} \\
 &= \frac{6}{2} \{1 + \ln(2\pi\sigma_{\varepsilon, \text{stress}}^2)\} + \frac{3}{2} \{1 + \ln(2\pi\sigma_{\varepsilon, \text{polarization}}^2)\} \\
 &= -14.86
 \end{aligned} \tag{21}$$

と求まる. よって, 能動学習の過程において, すべてのひずみ点におけるエントロピーがこの閾値 H_{th} 以下になると能動学習を終了する.

以上のように, 本研究では, ハイスループット第一原理計算と能動学習をひずみの対称性を考慮したうえで組み合わせ, 6 自由度のひずみ空間における機械学習物性予測モデルを構築するための方法論を開発した. 次章では本方法論の妥当性・有効性を検証するため, ひずみ負荷に対する強誘電体 PbTiO_3 の非線形力学応答ならびに電気機械応答特性へ適用し, これらの物性予測機械学習モデルを作成する.

3. 解析結果と考察

3・1 機械学習を用いた 3 成分のひずみモデルの構築

ハイスループットひずみ負荷第一原理計算と能動学習を組み合わせた方法論を用いて, 高ひずみ範囲を含むひずみ空間において, PbTiO_3 の非線形電気機械応答を含むひずみに対する応答が効率的に学習できることを検証する. 本節ではまず, 垂直ひずみ 3 成分に対するひずみデータ空間を対象とし, 本手法によってこれを十分に再現できる有効な機械学習モデルを作成できるかを検証する. さらに, 工学的に重要な負荷状態であるポアソン収縮を考慮した単軸引張り負荷(Minami et al., 2023; Minami et al., 2024), ならびに, エピタキシャル成長を利用した面内等方ひずみ負荷でのそれぞれの電気機械応答をテストデータとし, 本手法により得られた機械学習モデルの予測精度について検証を行う. なお, 本章におけるベクトルおよびテンソルの指標は図 2 に示す直交座標系に統一し結果を示す.

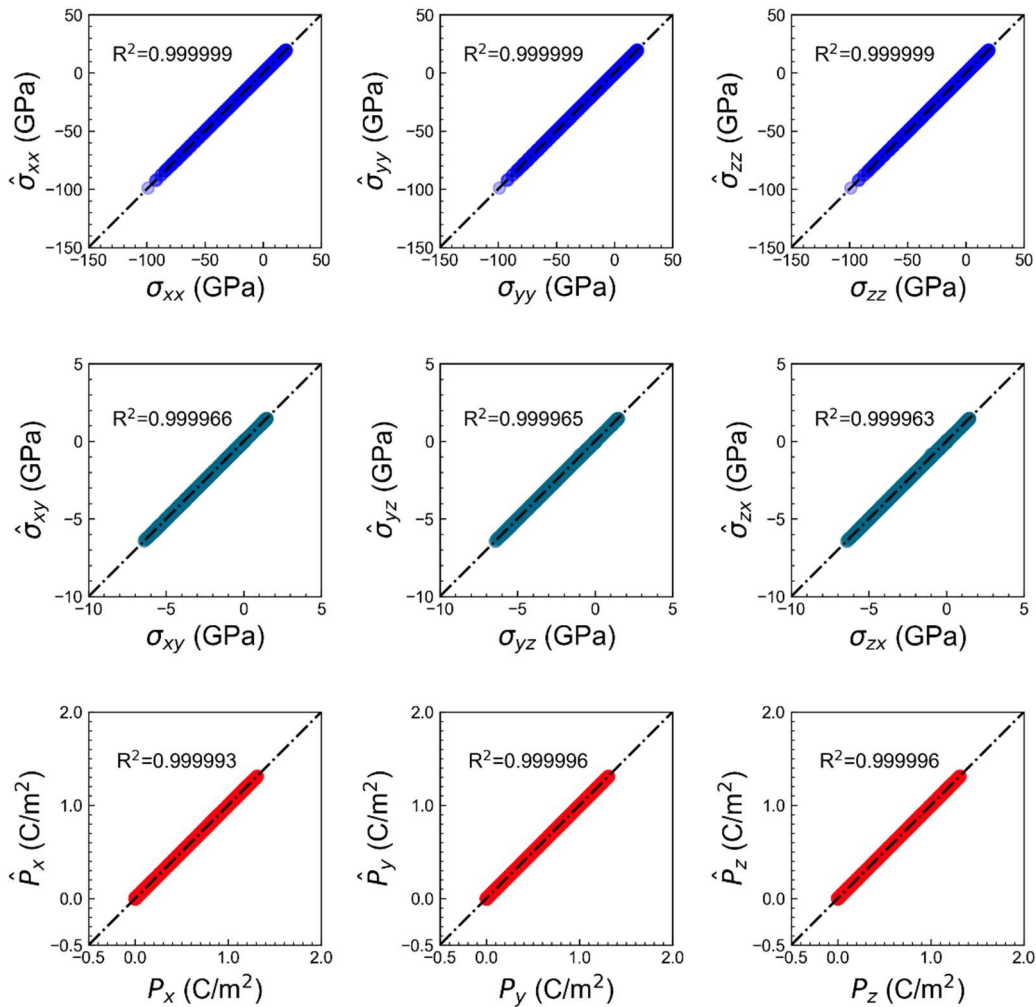


Fig. 5 Predicted values for all samples plotted against their true values. Predict value $\hat{\sigma}_{ij}$, and $\hat{P}_i$ are evaluated from the machine learning model. Small deviations from the ideal model (black dash-dot line) are observed, indicating that the machine learning model fits very well to the dataset. R^2 represents the coefficient of determination.

3・1・1 能動学習プロセスと学習結果

図 4 に能動学習の各ステップにおける学習モデルの全ひずみ点 (29791 点) のエントロピーの最大値を示す。なお、図中の黒破線は能動学習を終了する閾値 H_{th} である。エントロピーの最大値は能動学習ステップが進むにつれて減少し、67 回目の能動学習で閾値を下回ったため学習を終了した。これらの結果はそれぞれ、能動学習が正常に行われたこと、設定した精度の機械学習モデルが得られたことを示している。

図 5 に能動学習の最終ステップで得られた機械学習モデルにおける、学習に用いた教師データと機械学習モデルによる予測値との関係を示す。なお、各物性値の真値 y に対する機械学習モデルの予測値を $\hat{y}$ とし、予測値と真値が一致する場合図中の傾き 1 の一点鎖線上にプロットされる。同図より各物性値において、真値と機械学習モデルによる予測値のデータはほとんど一点鎖線上に位置している。さらに、図中には式(22)で表される決定係数 R^2 を示している。

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{\epsilon} (y_{\epsilon,i} - \hat{y}_{\epsilon,i})^2}{\sum_{\epsilon} (y_{\epsilon,i} - \bar{y}_i)^2} \quad (22)$$

ただし、 $y_{\epsilon,i}$, $\hat{y}_{\epsilon,i}$ はそれぞれ各ひずみ点 ϵ における物性値 i (i は応力および分極の各成分) の真値と予測値、 $\bar{y}_i$ は物性値 i ごとの全ひずみ点における真値の平均値を表す。この決定係数 R^2 は、教師データに対する予測モデ

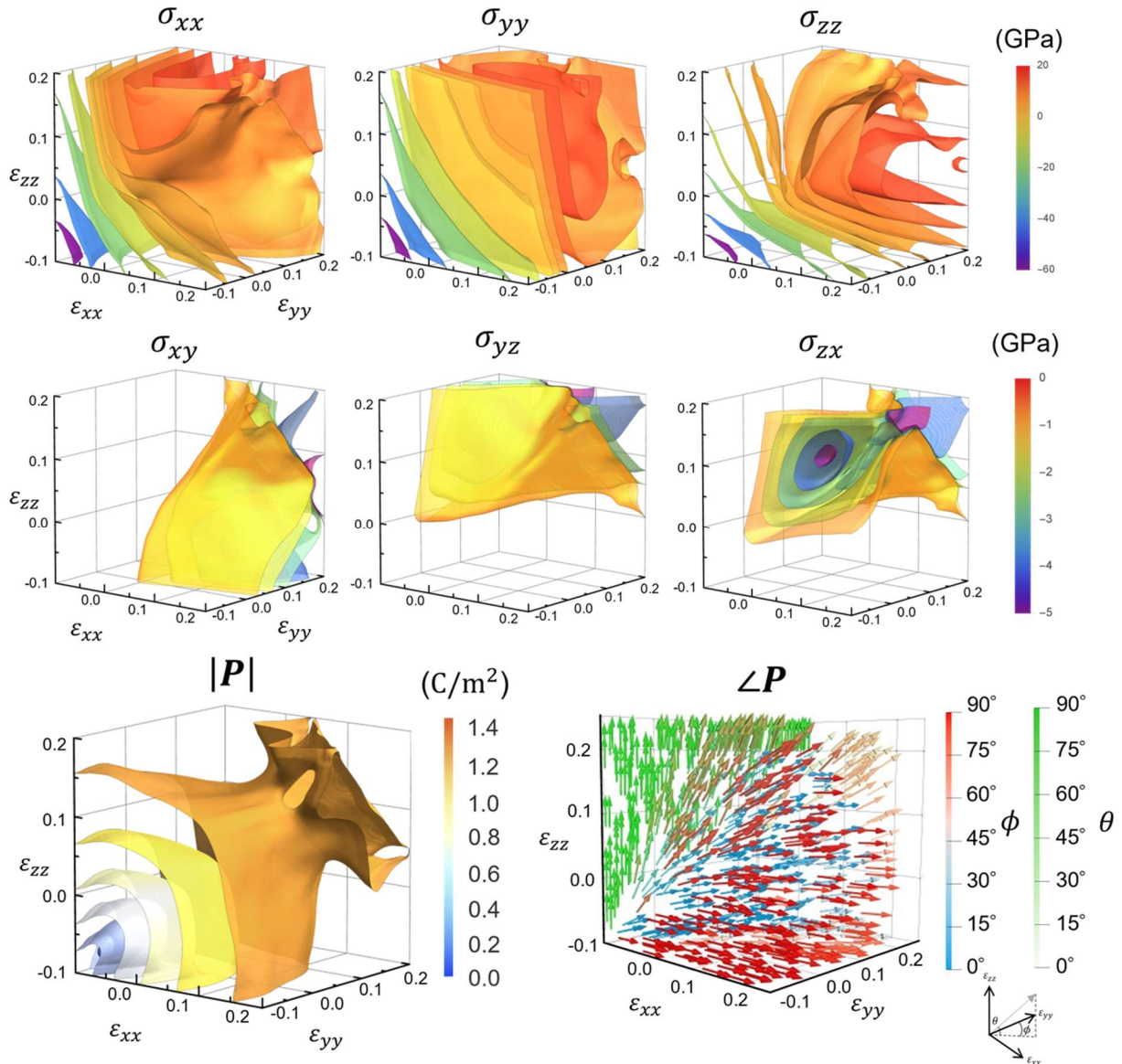


Fig. 6 Isosurface and distribution of predicted stress and polarization in three-dimensional strain space. Upper and middle line represents stress σ_{ij} . Lower line represents the magnitude of the polarization $|P|$ and its direction $\angle P$. θ and ϕ are the polar angle and azimuthal angle in the three-dimensional strain space.

ルの回帰線の適合度を表す指標であり、1に近いほど回帰の精度が良いことを表す。同図より、決定係数は応力および分極において1に十分近い値を示しており、すべての教師データに対して機械学習モデルが十分に学習を行っていることを示す。また、本研究で構築した機械学習モデルでは、垂直ひずみ3成分のひずみ領域を1%で離散化した際の全ひずみ29791点に対して能動学習の終了時点で学習に用いたデータの個数は5465点であり、能動学習を用いることで少数（全ひずみ空間データの約18%）の限られたデータの計算で広大なひずみ空間に対して物性を十分回帰できる機械学習モデルを構築できることが確認できた。なお、上記はひずみ対称性を考慮した総データ数であり、実際に第一原理計算を行ったのは1089点である（全ひずみ空間データの約3.7%）。すなわち、能動学習と対称性操作の両者により、実質的には僅か3.7%の計算回数によって全ひずみ空間の予測モデル構築が行えている。一方で、能動学習による計算回数の削減は、機械学習モデルで表現する物性の計算精度に依存したものであり、全空間のサンプリング数は一意に定まらない点は留意する必要がある。次項からは本項で得られた機械学習モデルについて検討を行う。

3・1・2 機械学習モデルが表す3成分のひずみデータ空間における電気機械応答構成則

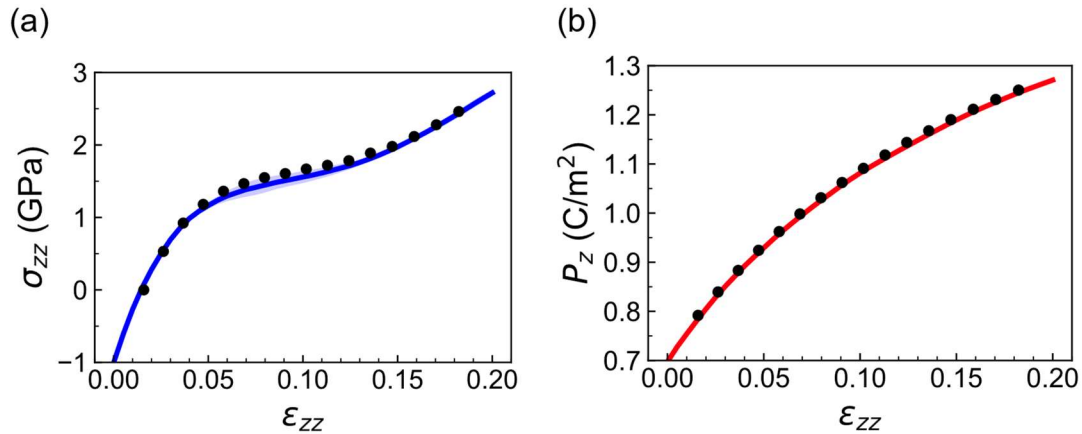


Fig. 7 Predicted (a) stress-strain curve and (b) polarization by the machine learning model for PbTiO₃. Blue and red lines are evaluated in the machine learning model. The shaded region represents its standard deviation. Black solid circle represents the calculation results obtained by DFT calculation for each point. The machine learning model reproduces DFT calculation results well.

図 6 に前節にて構築した機械学習モデルによる 3 成分の垂直ひずみ入力に対する垂直応力 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , せん断応力 σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{zx} および分極ベクトル $\mathbf{P}(= (P_x, P_y, P_z))$ の大きさ $|\mathbf{P}|$ を等値面として示し, そして分極ベクトル $\mathbf{P}$ の ε_{xx} - ε_{yy} 面における ε_{yy} 軸との角度を ϕ , ε_{xx} - ε_{yy} 面との角度を θ として, 分極ベクトルの方向 $\angle \mathbf{P}$ について, ϕ および θ の大きさを色で向きを矢印として示す. なお, 垂直応力は $-60 \sim 0$ (GPa)の範囲で10 (GPa)毎に, $0 \sim 20$ (GPa)の範囲で4 (GPa)毎の等値面を示し, せん断応力は $-5 \sim 0$ (GPa)の範囲で4 (GPa)毎の等値面を示す. また, 分極ベクトルの大きさは $0 \sim 1.4$ (C/m²)の範囲で0.2 (C/m²)の等値面を示す. まず垂直応力 σ_{xx} に着目すると, 等値面の空間形状から主として垂直ひずみ ε_{xx} に対して強く依存していることが確認できる. 他の垂直応力成分 σ_{yy} , σ_{zz} についても同様に, 主として ε_{yy} , ε_{zz} に強く依存していることが確認できる. 一般に, 引張負荷時には応力荷方向に変形が生じる (負荷に対応する垂直ひずみが主として増加する) ため, 本機械学習モデルによる予測力学応答特性は本対象材料のそれと良く対応するものである. また, 垂直応力の等値面が全ひずみ空間において連続的となっていることから, 機械学習モデルが応力-ひずみ応答における連続性を保証できていることも確認できる. なお, せん断応力 σ_{xy} , σ_{yz} , σ_{zx} については, 垂直ひずみに対するせん断応力の応答が垂直応力に比べて非常に小さいことが確認できる. 分極ベクトルの大きさ $|\mathbf{P}|$ に着目すると, 引張ひずみ領域において分極の応答が大きくなることが確認できる. これは, 引張ひずみ (体積増加) によって分極が増大する一般的な圧電応答の特徴と一致している. また, 分極ベクトルの方向 $\angle \mathbf{P}$ において P_x に着目すると, 垂直ひずみ ε_{xx} の負荷方向に強く依存していることが確認できる. 他の分極成分 P_y , P_z についても同様に, ε_{yy} , ε_{zz} に強く依存していることが確認できる. 一般に, 強誘電体結晶は自発分極に自発的にひずむ傾向があり, 引張負荷による格子形状の異方性により長軸方向に分極を示し易い. 上記のひずみに対する分極方向の依存性は, この物理的特徴とよく一致している. 以上のように, 機械学習モデルにより予測した応力, 分極はいずれも強誘電体 that 示す力学的, 電気機械的応答の一般的性質を良く表したものであることから, 機械学習モデルが物理的に正しい電気機械応答モデルとなり得ることを示している. 以降では本項で示した 3 成分の垂直ひずみによる物性予測機械学習モデルについてさらに検証を行う.

3・1・3 単軸引張り負荷下における機械学習ひずみモデルの検証

無負荷時の強誘電相 PbTiO₃ に対して, ボアソン収縮を考慮して z 方向に単軸引張りひずみを負荷した理論的研究(Minami et al., 2023; Minami et al., 2024)において, PbTiO₃ の特異な非線形超弾性変形特性, および非線形機械-電気応答特性が示されている. 本節ではこの応力ひずみ関係の非線形超弾性変形特性という特徴について, 作成した機械学習モデルでの再現性を検証する. 機械学習モデルにおいて, まず $\varepsilon_{zz} = 0.00$ の条件において $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\text{Poisson}}$ かつ $\varepsilon_{ij} = 0.00$ ($i \neq j$) の条件のもとで $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0.0$ (GPa) となる $\varepsilon_{\text{Poisson}}$ を求める. なお, $\varepsilon_{\text{Poisson}}$ は z 方向引張り負荷に対する垂直方向の Poisson ひずみである. つぎに, この構造における応力テン

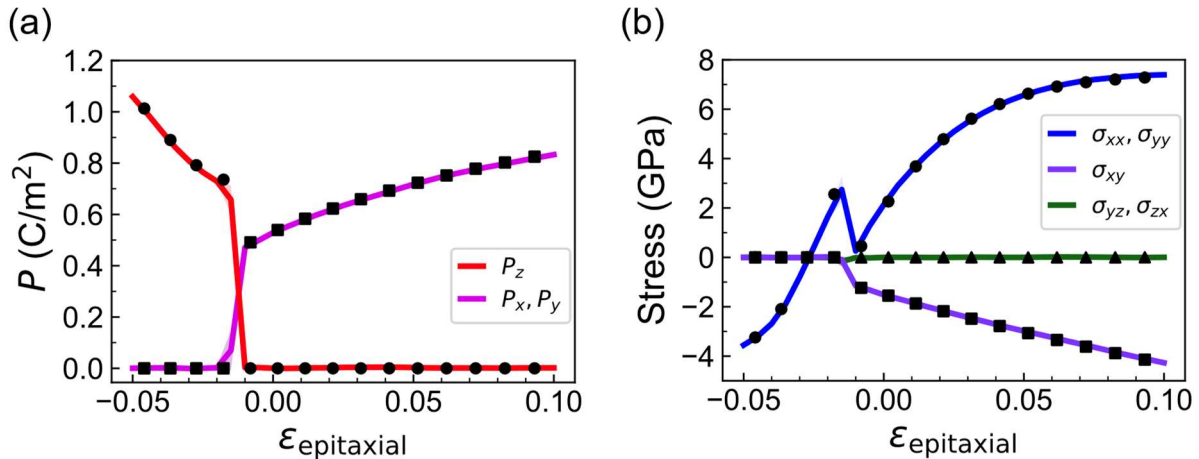


Fig. 8 Predicted (a) stress-strain curve and (b) polarization by the machine learning model for PbTiO₃. Red, magenta, blue, purple, and green lines are evaluated in the machine learning model. The shaded region represents its standard deviation. Black solid points represent the calculation results obtained by DFT calculation for each point. The machine learning model reproduces DFT calculation results well.

ソル σ , および分極ベクトル $\mathbf{P}$ を求める. これらの物理量を $0.00 \leq \varepsilon_{zz} \leq 0.20$ の範囲でひずみ 0.005ごとに求めることによって, 機械学習モデルにおける応力ひずみ関係および分極ひずみ関係を求める. これをテストデータである先行研究結果(Minami et al., 2023; Minami et al., 2024)と比較することで, 機械学習モデルの妥当性を検討する. なお, 本解析では常誘電相 PbTiO₃を基準構造として Green-Lagrange ひずみを負荷している一方, 先行研究では強誘電相 PbTiO₃を基準構造として微小ひずみを負荷している. そのため, 先行研究の微小ひずみを常誘電相 PbTiO₃基準の Green-Lagrange ひずみに変換して比較を行った.

図 7(a)に先行研究(Minami et al., 2023; Minami et al., 2024)と同様に第一原理計算により得られた結果と機械学習モデルにおける応力ひずみ関係を示す. なお, 図中の青線は学習モデルによる応力ひずみ関係の回帰線, 薄青色領域は予測値の標準偏差 $\sigma_{\varepsilon, \text{stress}}$, 黒点は第一原理解析を用いたテストデータ点(真値)を表す. 同図より, 機械学習モデルによって求めた応力ひずみ関係は先行研究の応力ひずみ関係とよく一致している. これは, 機械学習モデルにおいても PbTiO₃の特異な非線形超弾性変形特性を捉えることができていることを示す. また, 図中薄青色で示した標準偏差は, 第一原理テストデータとの誤差をわずかに残す点でほかの領域よりも大きい値を示しており, モデルの予測値の不確かさを評価することができる. 図 7(b)に先行研究と同じ解析条件で行った予備計算と機械学習モデルにおける分極ひずみ関係を示す. なお, 図中の赤線は学習モデルによる分極ひずみ関係の回帰線, 黒点は第一原理テストデータ点, 薄赤色領域は予測値の標準偏差 $\sigma_{\varepsilon, \text{polarization}}$ を表す. 同図より, 機械学習モデルによって求めた分極ひずみ関係は先行研究の分極ひずみ関係とよく一致している. また, 図中薄赤色で示す標準偏差は全領域にわたって十分小さく予測値の精度が十分良いことが示された. これらのことは, 本研究で作成した機械学習モデルにおいても先行研究で指摘されていた引張りひずみ負荷に対する非線形超弾性応答や分極の非線形応答を精度よく予測・評価できることを示している.

3・1・4 エピタキシャルひずみ負荷下における機械学習ひずみモデルの検証

強誘電相 PbTiO₃において, 基板材料上にエピタキシャル成長を模擬した面内等方ひずみの負荷によって, 分極ベクトルの方向が(100)方向から(110)方向に切り替わることが知られている(Angsten et al., 2017). なお, エピタキシャル成長とは, 特定の基板上に薄膜を成長させ, 薄膜と基板との界面での格子不整合により, 薄膜に面内で引張りや圧縮ひずみ負荷を生じさせる実験的方法であり, これにより面内ひずみを実現する. 本節ではこの分極ベクトル $\mathbf{P}$ の切り替わりと応力 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}$ の変化の再現可能性に焦点を置き, 構築した機械学習モデルと第一原理解析の結果と比較を行いその妥当性を検証する.

機械学習モデルにおいて, まず $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = 0.00$, $\varepsilon_{ij} = 0.00 (i \neq j)$ の条件のもとで $\sigma_{zz} = 0.0$ (GPa) となる $\varepsilon_{zz}(= \varepsilon_{\text{Poisson}})$ を求める. つぎに, この構造における分極ベクトル $\mathbf{P}$, および応力テンソル σ を求める. これら

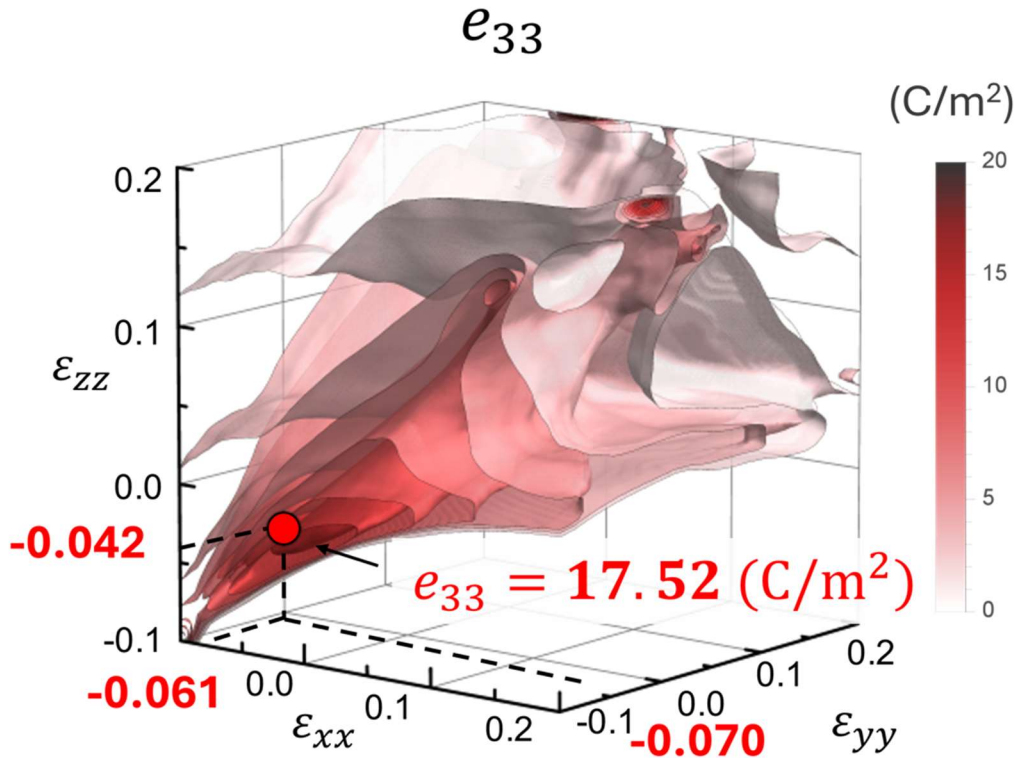


Fig. 9 Predicted piezoelectric coefficient e_{33} distribution in the three-dimensional strain space. The three-dimensional strain machine learning model evaluates each piezoelectric coefficient. Red circle represents the maximum value of e_{33} in the strain space.

の物性をエピタキシャルひずみ $\varepsilon_{\text{epitaxial}} = \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ について, $-0.05 \leq \varepsilon_{\text{epitaxial}} \leq 0.10$ の範囲でひずみ 0.005 ごとに求めることによってエピタキシャルひずみ負荷下での機械学習モデルにおける応力および分極を求める. 先行研究(Minami et al., 2023; Minami et al., 2024)と同様の解析条件で行った第一原理計算結果をテストデータとし, これと機械学習モデルによる予測値を比較することで, 機械学習モデルの妥当性を検討する. 図 8(a)に第一原理テストデータと機械学習モデルにおける分極ひずみ関係を示す. なお, 図中の線は学習モデルによる分極の各成分とひずみ関係の回帰線, 黒点は第一原理テストデータ点, 薄色領域は予測値の標準偏差 $\sigma_{\varepsilon, \text{polarization}}$ を表す. 同図より, 機械学習モデルによって求めた分極ひずみ関係は第一原理テストデータの分極ひずみ関係とよく一致している. これは, 機械学習モデルにおいてもエピタキシャルひずみ負荷による PbTiO_3 の分極の大きさの変化および不連続に切り替わる特性を捉えることできていることを示す. また, 図中薄色で示す標準偏差は全領域にわたって十分小さく予測値の精度が十分良いことが示された. 図 8(b)に第一原理テストデータと機械学習モデルにおける垂直応力 σ_{xx}, σ_{yy} とせん断応力 σ_{xy} とエピタキシャルひずみとの関係を示す. なお, 図中の線は学習モデルによる応力の各成分とひずみの関係の回帰線, 黒点は第一原理テストデータ点, 薄色領域は予測値の標準偏差 $\sigma_{\varepsilon, \text{stress}}$ を表す. 同図より, 機械学習モデルによって求めた応力と面内ひずみの関係はテストデータとよく一致している. さらに, せん断応力 σ_{yz}, σ_{zx} が現れないという特徴について予備計算とモデルの結果が一致している. これは, 機械学習モデルにおいても PbTiO_3 への面内等方ひずみの負荷によって分極方向が切り替わり, 垂直応力 σ_{xx}, σ_{yy} が大きく変化し, せん断応力 σ_{xy} が現れる特徴をすべて精度よく捉えることできていることを示す. また, 図中薄色で示す標準偏差は全領域にわたって十分小さく予測値の精度が十分良いことが示された. これらのことは, 本研究で作成した機械学習モデルにおいても先行研究で指摘されていた分極の切り替わりやそれに伴う応力変化を精度よく評価することを示す.

以上二つの検証によって, 構築した機械学習モデルにおいて, 分極および応力の非線形変化や, 分極の切り替わりの評価, 分極応答の切り替わりによる力学応答の変化が精度良く評価できることが示された. 本機械学習モデルを用いることで, 3成分のひずみにおける多様な力学応答や分極応答を評価することが可能になる.

3・2 機械学習モデルによる3成分のひずみ空間における圧電係数 e_{33} のひずみ最適化

本研究で構築した方法を用いて得た機械学習ひずみモデルを応用することで、広大なひずみ空間における様々な物性について探索および最適化できる。本節では構築した機械学習ひずみモデルを応用して、本研究で着目している強誘電体 PbTiO_3 の機械電気応答特性の中でも、先行研究(Minami et al., 2023; Minami et al., 2024)において PbTiO_3 は z 方向の単軸引張りひずみ負荷によって無負荷下よりも大きな圧電応答を z 方向に示すことから、圧電係数 e_{33} を代表例としてひずみ最適化を行う。圧電係数 e_{33} は式(23)で定義される。

$$e_{33} = \frac{dP_z}{d\varepsilon_{zz}} \quad (23)$$

3成分のひずみモデルを用いると垂直ひずみ3成分の入力に対して応力6成分と分極3成分の予測値が出力される。このモデルを用いてあるひずみ点 $\boldsymbol{\varepsilon} = (\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz})$ において垂直ひずみ ε_{zz} を $\pm\Delta\varepsilon_{zz}$ 、 $2\Delta\varepsilon_{zz}$ だけ微小変化させた点での分極成分 $P_{z, \varepsilon_{zz} \pm i\Delta\varepsilon_{zz}}$ ($i = 1, 2$)をそれぞれ求め、垂直ひずみ ε_{zz} の変化量に対する分極 P_z の変化量、すなわち圧電係数 e_{33} を式(24)で表される差分法から求める。

$$e_{33} = \frac{-\Delta P_{z, \varepsilon_{zz} + 2\Delta\varepsilon_{zz}} + 8\Delta P_{z, \varepsilon_{zz} + \Delta\varepsilon_{zz}} - 8\Delta P_{z, \varepsilon_{zz} - \Delta\varepsilon_{zz}} + \Delta P_{z, \varepsilon_{zz} - 2\Delta\varepsilon_{zz}}}{12\Delta\varepsilon_{zz}} \quad (24)$$

以上の手順で $\Delta\varepsilon_{zz} = 0.001$ として圧電係数を3成分のひずみ空間でひずみ0.001ごとに求めた。

図9に構築した機械学習ひずみモデルによる3成分の垂直ひずみ入力に対する圧電係数 e_{33} を等値面として示す。なお、圧電係数は $0 \sim 18 \text{ (C/m}^2\text{)}$ の範囲で $2 \text{ (C/m}^2\text{)}$ 毎の等値面を示す。図9から垂直ひずみの3成分とも圧縮ひずみ負荷下で特に圧電係数 e_{33} が大きくなることが確認できる。この圧縮領域は図6の分極ベクトルの成す角 $\angle P$ において分極の方向が連続的に切り替わっている領域と合致し、連続的な分極方向の切り替わり領域において圧電応答が大きくなることが分かる。さらに図9の赤点で示しているように、3成分のひずみモデルから $\varepsilon_{xx} = -0.061$, $\varepsilon_{yy} = -0.070$, $\varepsilon_{zz} = -0.042$ のひずみ条件において最大の圧電係数 $e_{33} = 17.52 \text{ (C/m}^2\text{)}$ と予測され、この値は無負荷下での PbTiO_3 の圧電係数の実験値 $e_{33} = 3.35 \text{ (C/m}^2\text{)}$ (Li et al., 1996) に比べて約5倍と非常に大きい値を得られるとモデルによって予測できた。実際に第一原理計算によってそのひずみ点での圧電係数を求めると $e_{33} = 17.96 \text{ (C/m}^2\text{)}$ と機械学習ひずみモデルから得られた数値と同程度の値が得られた。一般にコストの高い実験や第一原理計算で広大なひずみ空間における様々な物性の最適なひずみ負荷条件を探索するのは非常に難しい。しかし今回構築した手法によって得られたモデルを用いることで3成分のひずみ空間におけるひずみ最適化が可能となることが示された。

4. 結言

本研究では、人工ニューラルネットワークに基づく機械学習およびこれに基づく能動学習と、指定されたひずみ点における応力・分極等の物性値を自動で高速に計算するハイスループット第一原理計算を組み合わせ、材料力学とデータ駆動科学の手法を取り入れた物性予測手法の技術的枠組みを構築した。さらに、構築した手法を強誘電体 PbTiO_3 における垂直ひずみ3成分の負荷による力学的変形特性および機械-電気応答特性に適用し機械学習モデルを作成した。そして得たモデルを応用することで、圧電係数のひずみ最適化を行った。以下に得られた結果を示す。

1. 高ひずみ域を含めた広大なひずみ空間での非線形変形特性や機械-電気応答特性を網羅的に評価することを可能にする、人工ニューラルネットワークに基づく機械学習および能動学習とハイスループット第一原理計算を組み合わせる技術的枠組みを構築した。

2. 構築した手法を強誘電体 PbTiO_3 に適用することで、全ひずみ点 (29791 点) を網羅的に計算することと比較して実質的には僅か 3.7% の計算回数によって全ひずみ空間の予測モデル構築が行える. これにより、手法の有効性を示した.
3. 構築したモデルは強誘電体が示す力学的、電気機械的応答の一般的な物理性質を良く表したものであり、さらに工学的に重要な負荷状態であるポアソン収縮を考慮した単軸引張り負荷、ならびに、エピタキシャル成長を利用した面内等方ひずみ負荷での応力及び分極の応答がテストデータと一致しており、機械学習モデルの妥当性を示した.
4. 構築したモデルを垂直ひずみ 3 成分のデータ空間における圧電係数のひずみ最適化に応用することで、最大で無負荷時の約 5 倍の大きな圧電応答を得られる最適なひずみ負荷条件を予測することができ、実際の解析においても無負荷時の約 5 倍という巨大な電気機械応答という工学的に有用な特性を引き出すことができる.

これらのことから、人工ニューラルネットワークを用いた機械学習および能動学習と第一原理解析を用いた物性解析を自動かつ高速で行うハイスループット計算を組み合わせた技術的枠組みの構築に成功した. そして、構築した手法を強誘電体 PbTiO_3 における垂直ひずみ 3 成分の負荷による力学的変形特性および機械－電気応答特性に適用することで、限定された少数のひずみ点の計算のみで 3 成分のひずみにおける多様な力学応答や分極応答を精度良く評価できる機械学習モデルの作成に成功した. さらに作成したモデルを応用することで、工学応用上必要不可欠な巨大な圧電応答を引き出すことに成功した. 一般にコストの高い実験や第一原理計算で広大なひずみ空間における様々な物性の構成式の作成および最適なひずみ負荷条件を探索するのは非常に難しい. しかしながら、本研究で構築したデータ駆動型物性予測技術のフレームワークを活用することで広大なひずみ空間における様々な材料での様々な物性について、少数のデータ点での計算のみでひずみ最適化が可能となる. 今後の非線形強誘電物性応答の更なる発展に向けて、デバイス設計へ応用可能な非線形応答を含む構成式の構築が求められる. 本研究で構築した非線形強誘電物性機械学習モデルは構成式を構築する上でひずみに対する網羅的な応答を記述することが可能である. しかしながら、一般的な構成式の構築には、6 成分のひずみ負荷に基づく機械学習モデルの構築、仕事に関して共役なひずみ、応力テンソルによる記述などが今後の課題として挙げられる.

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 (JP23H00159, JP23K17720, JP24K00758, JP24H00032), JST 創発的研究支援事業 (JPMJFR222H) の支援を受けたものである.

References

- Acosta, M., Novak, N., Rojas, V., Patel, S., Vaish, R., Koruza, J., Rossetti, G.A., Rödel, J., BaTiO₃-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives, *Applied Physics Reviews* Vol.4, No.4 (2017), pp.041305.
- Agarap, A.F., Deep Learning using Rectified Linear Units (ReLU), arXiv preprint arXiv:1803.08375 (2019), DOI: 10.48550/arXiv.1803.08375.
- Angsten, T., Martin, L.W., Asta, M., Orientation-dependent properties of epitaxially strained perovskite oxide thin films: Insights from first-principles calculations, *Physical Review B* Vol.95, No.17 (2017), pp.174110.
- Bilc, D.I., Orlando, R., Shaltaf, R., Rignanese, G.-M., Íñiguez, J., Ghosez, Ph., Hybrid exchange-correlation functional for accurate prediction of the electronic and structural properties of ferroelectric oxides, *Physical Review B* Vol.77, No.16 (2008), pp.165107.
- Blöchl, P.E., Projector augmented-wave method, *Physical Review B* Vol.50, No.24 (1994), pp.17953–17979.
- Briscoe, J., Dunn, S., Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters, *Nano Energy* Vol.14 (2015), pp.15–29.

- Ceperley, D.M., Alder, B.J., Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Physical Review Letters* Vol.45, No.7 (1980), pp.566–569.
- Chen, L., Liu, H., Qi, H., Chen, J., High-electromechanical performance for high-power piezoelectric applications: Fundamental, progress, and perspective, *Progress in Materials Science* Vol.127 (2022), pp.100944.
- Chen, M., Challita, U., Saad, W., Yin, C., Debbah, M., Artificial Neural Networks-Based Machine Learning for Wireless Networks: A Tutorial, *IEEE Communications Surveys & Tutorials* Vol.21, No.4 (2019), pp.3039–3071.
- Chi, Y.-T., Youssef, M., Sun, L., Van Vliet, K.J., Yildiz, B., Accessible switching of electronic defect type in SrTiO_3 via biaxial strain, *Physical Review Materials* Vol.2, No.5 (2018), pp.055801.
- Cohen, R.E., Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature* Vol.358, No.6382 (1992), pp.136–138.
- Cohen, R.E., Krakauer, H., Lattice dynamics and origin of ferroelectricity in BaTiO_3 : Linearized-augmented-plane-wave total-energy calculations, *Physical Review B* Vol.42, No.10 (1990), pp.6416–6423.
- De Jong, M., Winter, I., Chrzan, D.C., Asta, M., Ideal strength and ductility in metals from second- and third-order elastic constants, *Physical Review B* Vol.96, No.1 (2017), pp.014105.
- Dong, G., Li, S., Yao, M., Zhou, Z., Zhang, Y.-Q., Han, X., Luo, Z., Yao, J., Peng, B., Hu, Z., Huang, H., Jia, T., Li, Jiangyu, Ren, W., Ye, Z.-G., Ding, X., Sun, J., Nan, C.-W., Chen, L.-Q., Li, Ju, Liu, M., Super-elastic ferroelectric single-crystal membrane with continuous electric dipole rotation, *Science* Vol.366, No.6464 (2019), pp.475–479.
- Duan, Y., Shi, H., Qin, L., Studies of tetragonal PbTiO_3 subjected to uniaxial stress along the c -axis, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol.20, No.17 (2008), pp.175210.
- Elangovan, H., Barzilay, M., Seremi, S., Cohen, N., Jiang, Y., Martin, L.W., Ivry, Y., Giant Superelastic Piezoelectricity in Flexible Ferroelectric BaTiO_3 Membranes, *ACS Nano* Vol.14, No.4 (2020), pp.5053–5060.
- Gruverman, A., Kholkin, A., Nanoscale ferroelectrics: processing, characterization and future trends, *Reports on Progress in Physics* Vol.69, No.8 (2006), pp.2443–2474.
- Gavrilyachenko, V.G., Spinko, R.I., Martynenko, M.A., Fesenko, E.G., Spontaneous polarization and coercive field of lead titanate, *Soviet Physics Solid State* Vol. 12, No.5 (1970), pp.1203.
- Haertling, G.H., Ferroelectric Ceramics: History and Technology, *Journal of the American Ceramic Society* Vol.82, No.4 (1999), pp.797–818.
- Kingma, D.P., Ba, J., Adam: A Method for Stochastic Optimization,
- Kittler, J., Roli, F. (Eds.), Multiple classifier systems: first international workshop, MCS 2000, Cagliari, Italy, June 21–23, 2000: proceedings, Lecture notes in computer science. Presented at the International Workshop on Multiple Classifier Systems, Springer, Berlin ; New York.
- Kohn, W., Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* Vol.140, No.4A (1965), pp.A1133–A1138.
- Kresse, G., Hafner, J., *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Physical Review B* Vol.47, No.1 (1993), pp.558–561.
- Kuroiwa, Y., Aoyagi, S., Sawada, A., Harada, J., Nishibori, E., Takata, M., Sakata, M., Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO_3 , *Physical Review Letters* Vol.87, No.21 (2001), pp.217601.
- Li, H., Liu, J., Li, K., Liu, Y., A review of recent studies on piezoelectric pumps and their applications, *Mechanical Systems and Signal Processing* Vol.151 (2021), pp.107393.
- Li, H., Tian, C., Deng, Z.D., Energy harvesting from low frequency applications using piezoelectric materials, *Applied Physics Reviews* Vol.1, No.4 (2014), pp.041301.
- Li, Y., Chu, K., Liu, C., Jiang, P., Qu, K., Gao, P., Wang, J., Ren, F., Sun, Q., Chen, L., Li, J., Superelastic oxide micropillars enabled by surface tension–modulated 90° domain switching with excellent fatigue resistance, *Proceedings of the National Academy of Sciences* Vol.118, No.24 (2021), pp.e2025255118.
- Li, Z., Grimsditch, M., Foster, C.M., Chan, S.-K., Dielectric and elastic properties of ferroelectric materials at elevated temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol.57, No.10 (1996), pp.1433–1438.
- Liu, L., Jiang, H., He, P., Chen, W., Liu, X., Gao, J., Han, J., On the Variance of the Adaptive Learning Rate and Beyond,

- Liu, Y., Xu, G., Song, C., Ren, Z., Han, G., Zheng, Y., First-principles study of elastic properties in perovskite PbTiO_3 , *Materials Science and Engineering: A* Vol.472, No.1–2 (2008), pp.269–272.
- Lu, H., Bark, C.-W., Esque De Los Ojos, D., Alcalá, J., Eom, C.B., Catalan, G., Gruverman, A., Mechanical Writing of Ferroelectric Polarization, *Science* Vol.336, No.6077 (2012), pp.59–61.
- Minami, S., Nakayama, T., Shimada, T., Superelastic-like nonlinear deformation hidden in ferroelectric ceramics, *Journal of Applied Physics* Vol.134, No.9 (2023), pp.094102.
- Minami, S., Nakayama, T., Shimada, T., Superelastic electromechanical behaviors in ferroelectric PbTiO_3 ceramics under coupled mechanical-electric fields: Higher-order piezoelectric constitutive equations from first-principles, *Acta Materialia*, Vol.278, (2024), pp. 120248.
- Mirvakili, S.M., Hunter, I.W., Artificial Muscles: Mechanisms, Applications, and Challenges, *Advanced Materials* Vol.30, No.6 (2018), pp.1704407.
- Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B* Vol.13, No.12 (1976), pp.5188–5192.
- Paszke, A., Gross, S., Massa, F., Lerer, A., Bradbury, J., Chanan, G., Killeen, T., Lin, Z., Gimelshein, N., Antiga, L., Desmaison, A., Kopf, A., Yang, E., DeVito, Z., Raison, M., Tejani, A., Chilamkurthy, S., Steiner, B., Fang, L., Bai, J., Chintala, S., PyTorch: An Imperative Style, High-Performance Deep Learning Library, *Proceedings of the 33rd International Conference on Neural Information Processing Systems* (2019), pp.12.
- Parrinello, M., Rahman, A., Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *Journal of Applied Physics* Vol.52, No.12 (1981), pp.7182–7190.
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* Vol.77, No.18 (1996), pp.3865–3868.
- Resta, R., Manifestations of Berry's phase in molecules and condensed matter, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol.12, No.9 (2000), pp.R107–R143.
- Schlom, D.G., Chen, L.-Q., Fennie, C.J., Gopalan, V., Muller, D.A., Pan, X., Ramesh, R., Uecker, R., Elastic strain engineering of ferroic oxides, *MRS Bulletin* Vol.39, No.2 (2014), pp.118–130.
- Scott, J.F., Applications of Modern Ferroelectrics, *Science* Vol.315, No.5814 (2007), pp.954–959.
- Shi, Z., Tsymbalov, E., Dao, M., Suresh, S., Shapeev, A., Li, J., Deep elastic strain engineering of bandgap through machine learning, *Proceedings of the National Academy of Sciences* Vol.116, No.10 (2019), pp.4117–4122.
- Shimada, T., Wakahara, K., Umeno, Y., Kitamura, T., Shell model potential for PbTiO_3 and its applicability to surfaces and domain walls, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol.20, No.32 (2008), pp.325225.
- Shimada, T., Wang, Y., Hamaguchi, T., Kasai, K., Masuda, K., Van Lich, L., Xu, T., Wang, J., Hirakata, H., Emergence of non-trivial polar topologies hidden in singular stress field in SrTiO_3 : topological strain-field engineering, *Journal of Physics: Condensed Matter* Vol.33, No.50 (2021), pp.505301.
- Shirane, G., Pepinsky, R., Frazer, B.C., X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_2 , Vol.9, No.2 (1956), pp.131–140.
- Tressler, J.F., Piezoelectric Transducer Designs for Sonar Applications, in: Safari, A., Akdoğan, E.K. (Eds.), *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*. Springer US, Boston, MA, pp. 217–239.
- Tuia, D., Ratle, F., Pacifici, F., Kanevski, M.F., Emery, W.J., Active Learning Methods for Remote Sensing Image Classification, *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* Vol.47, No.7 (2009), pp.2218–2232.
- Uchino, K., Piezoelectric ultrasonic motors: overview, *Smart Materials and Structures* Vol.7, No.3 (1998), pp.273–285.
- Wang, J., Li, J., Yip, S., Phillpot, S., Wolf, D., Mechanical instabilities of homogeneous crystals, *Physical Review B* Vol.52, No.17 (1995), pp.12627–12635.
- Wu, Z., Cohen, R.E., Singh, D.J., Comparing the weighted density approximation with the LDA and GGA for ground-state properties of ferroelectric perovskites, *Physical Review B* Vol.70, No.10 (2004), pp.104112.
- Yildiz, B., “Stretching” the energy landscape of oxides—Effects on electrocatalysis and diffusion, *MRS Bulletin* Vol.39, No.2 (2014), pp.147–156.

Zhang, Y., Sun, J., Perdew, J.P., Wu, X., Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA, Physical Review B Vol.96, No.3 (2017), pp.035143.

付録 A 機械電気応答の交換相関項依存性

表 1 に、第一原理解析の交換相関項のうち、代表的な局所密度近似 (Local Density Approximation; LDA) (Ceperley and Alder, 1980), Perdew-Burke-Enzerhof による一般化勾配近似 (Generalized gradient approximation; GGA-PBE) (Perdew et al., 1996) によって予備的に計算した強誘電相 PbTiO_3 の格子定数 a , c , 比率 c/a と弾性定数 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$, そして自発分極 P を、先行研究における解析値 (Liu et al., 2008; Shimada et al., 2008; Zhang et al., 2017; Wu et al., 2004; Bilec et al., 2008) および実験値 (Kuroiwa et al., 2001; Li et al., 1996) と比較して示す。まず, LDA について、解析値との誤差は格子定数及びその比率で最大 0.5%, 弾性定数で最大 13.6%, 分極で 0.8% であり, 正しく第一原理解析を行うことができています。更に, 実験値との誤差は格子定数およびその比率で最大 3.2%, 弾性定数で最大 25.8%, 分極で 5.6% であり実際の強誘電相の機械的特性および電気的特性を正しく再現できています。一方, GGA-PBE について、解析値との誤差は格子定数およびその比率で最大 0.4% であり材料の基礎的な特性について正しく第一原理解析を行うことができています。しかしながら, 実験値との誤差は格子定数およびその比率で最大 15.7%, 弾性定数では最大で 56%, 分極で 65% であり, どの結果においても実際の強誘電相の機械的特性および電気的特性を正しく再現できない。したがって, 本研究では交換相関項に最も機械的特性および電気的特性をよく評価する LDA を用いる。

Table 1 Comparison of lattice constants a , c , tetragonality c/a , elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , and C_{66} , and polarization P of ferroelectric PbTiO_3 .

	LDA		GGA-PBE		Expt.
	This work	Ref.	This work	Ref.	Ref.
a (Å)	3.864	3.866 ^a	3.841	3.857 ^d	3.904 ^f
c (Å)	4.021	4.040 ^a	4.733	4.744 ^d	4.158 ^f
c/a	1.041	1.045 ^a	1.232	1.23 ^d	1.065 ^f
C_{11} (GPa)	295.7	297.2 ^b	180.0		235 ^g
C_{12} (GPa)	119.6	114.3 ^b	83.1		101 ^g
C_{13} (GPa)	94.5	83.2 ^b	49.0		98.8 ^g
C_{33} (GPa)	106.7	99.7 ^b	46.1		105 ^g
C_{44} (GPa)	66.0	48.0 ^b	36.4		65.1 ^g
C_{66} (GPa)	105.4	115.8 ^b	88.6		104 ^g
P (C/m ²)	0.792	0.798 ^c	1.234	1.29 ^e	0.75 ^h

^a Reference (Liu et al., 2008)

^b Reference (Shimada et al., 2008)

^c Reference (Zhang et al., 2017)

^d Reference (Wu et al., 2004)

^e Reference (Bilec et al., 2008)

^f Reference (Kuroiwa et al., 2001)

^g Reference (Li et al., 1996)

^h Reference (Gavrilyachenko, 1970)