

結晶界面インフォマティクス: 構造決定と構造機能相関

大谷龍剣*,** 清原 慎2**,*** 溝口照康3*

1. 緒 言

近年情報科学を物質科学に組み合わせた「マテリアルズイ ンフォマティクス」に関する研究が盛んに行われており,す でに公開されている Materials Project⁽¹⁾や NOMAD⁽²⁾, Mat Navi⁽³⁾などのデータベースを活用することで,原子構 造,形成エネルギーやバンドギャップなどの諸物性,さらに 拡散の活性化エネルギーや,XANES スペクトル等の情報を web 経由で容易に取得することができる.

一方で,それらデータベースが与えてくれるのは完全結晶 の情報のみである.工業的に使用されている結晶材料の多く は、多結晶体であり、界面や表面,転位や空孔など無数の格 子欠陥がその内部に存在しており、格子欠陥は材料組織や材 料機能に決定的な役割を果たしている.つまり、多結晶材料 機能を包括的に理解するためには、そのような格子欠陥の構 造を系統的に決定し、その機能と構造の相関性を理解して機 能の設計指針を確立する必要がある.

本研究で主に対象としている結晶粒界は,2つの相対する 結晶から構成され,それらの相対方位に応じて多彩な物性を 示すため材料設計の重要な要素となっている.一方で,粒界 を記述する幾何的な自由度は巨視的なもの,微視的なものを 合わせて9つあり,1つの粒界構造の決定についても膨大な 計算が必要となる.界面の基礎研究においては,9つの自由 度をすべて決めることは困難なため,モデル化された対応格 子(CSL: Coincidence site lattice)理論に基づくCSL 粒界が 粒界の基礎研究で良く用いられる⁽⁴⁾. CSL 粒界は粒界を構 成する結晶粒の相対的な方位差から決まる幾何学的な数値を 有しており、シグマ(Σ)と数値を用いて Σ 3 や Σ 5 などとあら される. CSL 粒界はモデル化されているものの、結晶の回 転軸や粒界面の違いによって多様な構造を示す.

このモデル化された CSL 粒界は方位関係が決まっている ものの,残る微視的自由度の一部である剛体ずれ変位を決定 する必要がある.その決定プロセスにおいてもまだ数百~数 万個の候補構造が存在し,それらすべてに対して構造緩和計 算を行い,最も粒界エネルギーが低い最安定構造を決定する 必要がある.さらに,粒界物性の設計指針を確立するために は,最安定界面における各原子サイトの物性を計算もしくは 計測し,構造と物性との相関性(構造機能相関)を理解する必 要がある.

っまり,界面の機能設計を実現するためには,結晶界面の 構造を決定するためのプロセスを加速することが不可欠であ る.これまでに,遺伝的アルゴリズム⁽⁵⁾や Random Structure Searching⁽⁶⁾などの効率的手法の提案がなされているも のの,それらの手法においても数百回の試行計算が必要にな る.

当研究グループでは仮想スクリーニングやベイズ最適化を 用いたクリギング,転移学習といった機械学習に基づいた効 率的な結晶界面構造の決定手法を提案してきた⁽⁷⁾⁻⁽¹⁰⁾.本稿 ではそのような粒界構造決定に関する手法の紹介をしたのち に,界面における構造機能相関を調べた研究成果について紹 介する.

2. 仮想スクリーニングによる界面構造決定

まず, CSL 粒界の構造決定における具体的なプロセスを

*** 東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 Interface Informatics: Structure Determination and Structure-property Relationship; Ryuken Otani, Shin Kiyohara and Teruyasu Mizoguchi(*The University of Tokyo, Tokyo. **Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo. ***Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology, Yokohama) Keywords: machine learning, interface, structure-property relationships, materials infromatics, grain boundary 2019年11月15日受理[doi:10.2320/materia.59.134]

^{*} 東京大学大学院工学系研究科;大学院生

^{**} 東京大学生産技術研究所;1)大学院生 2)日本学術振興会特別研究員 3)教授(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1)

説明する.図1に従来行われてきた粒界構造決定法を模式的 に示す.粒界構造を決定するためには結晶の剛体変位(x, y, z 方向)と粒界端面の計4つの自由度が網羅する候補構造の 中から安定な構造を決める必要がある.CSL 粒界の一つの 構造を決定するために、粒界をはさんだ結晶粒の剛体変位を 網羅的に変えた候補構造を作成する.これらの候補構造は構 造緩和前のものであり、これら一つ一つに関して第一原理計 算(DFT)や分子動力学計算(MD)を行う(図1中の縦の矢 印).その結果,緩和構造と、粒界エネルギーが得られる. この粒界エネルギーが最も低いものが最安定粒界となる.こ のDFT/MD計算により粒界エネルギーと緩和構造を得るに



図1 CSL 粒界構造を決定するための従来方法. 剛体変 位を変えた候補構造を網羅的に作成し, DFT/ MD計算により緩和構造と粒界エネルギーを得 る.(オンラインカラー)

は、一つの候補構造当たり数分~数時間を要する.著者ら も、これまでセラミックスや半導体の界面の構造を決定する ために、数百~数万個の候補構造に対してDFT/MD計算を 網羅的に行い、数週間から数か月かけて一つの物質の一つの CSL 粒界の構造を決定する研究を行ってきた⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾.

情報科学的視点から見れば同手法は、3次元の剛体変位から構成される3次元空間における最適値(最安定値)探索問題と見なすことができる.情報科学ではこのような膨大な自由度の組み合わせから最小・最大値を探索する手法が種々存在する.

ここで紹介する仮想スクリーニング(Virtual Screening)で は、まず現在手元にあるデータベースから予測モデルを構築 し、その予測モデルをもとに探索空間全体の数値や物性を予 測する.観測データがない領域に関しても予測モデルをもと に「仮想的」に物性値や性能を知ることができる.つまりす べての計算・実験を行わなくとも所望の値を持つ点を予測す ることが可能となり、大幅な計算コストの削減を実現でき る.我々はこの手法を粒界構造決定に利用した⁽⁷⁾.

仮想スクリーニングを図2で模式的に説明している.図1 の手法では、すべてのCSL粒界に対して、DFT/MD計算 を実施する必要があるが、その代わりに予測モデルを構築す ることができれば、効率的な粒界構造決定が実現できるはず である.

予測モデル構築のために、いくつかの粒界(図2の Σ GB₁, Σ GB₂)に関してはこれまでと同様にDFT/MD計算による 網羅的計算を行い、計算前の原子配置情報(原子間距離や密 度など)と粒界エネルギー($E_{1,1} \sim E_{1,i}, E_{2,1} \sim E_{2,j}$)の関係を機 械学習によりモデル化(=回帰)した.

本手法の鍵となるのが,本来は DFT/MD 計算後に得られ る粒界エネルギーを,候補構造(計算前)から予測するための 記述子の選択である.そこには著者らの研究グループがこれ



図2 仮想スクリーニングの模式図.一部の CSL 粒界に対して網羅的手法を実施し,予測モデルを構築する.他の 粒界は予測モデルを用いて候補構造から粒界エネルギーを予測する.(オンラインカラー)

まで行ってきた界面研究の経験が生かされている.具体的に は、候補構造における粒界近傍の第一・第二近接原子間距離 や、原子密度、最長原子間距離や最短原子間距離など数十種 類を用いた.予測モデルの構築には非線形回帰法の一種であ るサポートベクトル回帰を用いた.機械学習の分野では、サ ポートベクトル回帰の他にニューラルネットワークやランダ ムフォレストなど、様々な回帰手法が用いられており、手法 の詳細や原理は専門書や web 等の解説を参考にしていただ きたい.ここでは「複雑なデータをうまく回帰してくれる手 法」という理解で十分である.

計算前の原子配列情報のみから粒界エネルギーを予測する ことができるため,最安定と予測された候補構造のみに対し てのみ DFT/MD 計算を行えばよい.つまり膨大な数の候補 構造から,最安定構造を与えると予測される有力候補を予測 モデルが提案してくれるため,シミュレーションによる計算 コストを大幅に削減することができる.

ここでは、面心立方構造を有する Cu の CSL 粒界を対象 とした. 粒界を形成する二つの結晶の回転軸により、多様な 構造が形成される. 今回は最もシンプルに、両結晶とも [001]軸を回転軸とし、さらに対称的に結晶を回転させた粒 界([001]軸対称傾角粒界)に対して本手法の適用を試みた. 訓練データとしてΣ値や粒界面が異なる4つの粒界を選択 し、予測モデルを構築した. 同予測モデルをテストした後 に、訓練にもテストにも用いなかった計12種類の CSL 粒界 に適用した. 図3(a)に予測したエネルギーを示す. 同図の 横軸は各粒界をつくるための回転角を用いており、各角度に おいて異なる CSL 粒界が現れる. 縦軸は粒界エネルギーで ある. 回転角に対して上に凸な関係であり、粒界エネルギー が急峻に低下する点(cusp)の位置など、過去の報告と一致 していることが分かる⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

たとえば,Σ37粒界に関して安定構造と予測された構造を 図3(b)に示す.予測された安定構造は六員環構造がジグザ グに配列している特徴的な構造であった.これを実際に網羅 的計算により決定した安定構造(図中白丸)と比べてみると, 良く一致していることがわかる.つまり,仮想スクリーニン グを用いることで,界面エネルギーと界面構造の両方を非常 に高精度かつ効率的に決定できることが分かる⁽⁷⁾.

図3(a)のすべてのCSL 粒界の候補構造は85万個ほどある. それらをすべて計算することなく,各粒界あたり数回の DFT/MD計算のみで安定粒界構造を決定することができる 仮想スクリーニングは,粒界構造決定のプロセスを飛躍的に 加速することができる.

一方で、仮想スクリーニングでは予測モデルを構築するために網羅的な計算を少数ながら実施する必要があり、さらに 予測モデル構築に用いる界面によって予測精度も変化するこ とがわかっている⁽¹⁷⁾.そのような予測モデルを構築する必 要のない別の手法も提案している.それが、ガウス過程回帰 とベイズ最適化を組み合わせたクリギング(Kriging)による 界面構造決定である⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.クリギングは仮想スクリーニン グと比較して計算効率は劣るものの、導入や自動化も容易な ため実際の界面構造決定には非常に有効と考えている.ま た、転移学習という機械学習の手法をクリギングに組み合わ



図3 (a) 仮想スクリーニングで得られた各 CSL 粒界の粒界エネルギーと過去の文献値との比較.(b) 仮想スクリーニングで得られた Σ37粒界の構造と 網羅的計算で得られた構造(白点)との比較.(オン ラインカラー)

せることで構造決定の効率が向上することも確認している(8).

3. 界面における構造機能相関の理解

以上のように、機械学習を用いることで結晶界面の構造を 高速かつ高精度に決定することができ、結晶界面構造のデー タベースを効率的に構築することができる.さらに、データ ベース内の粒界構造をもとに種々の粒界物性を計算すること で、界面の計算物性データベースを構築することも出来る. そのような界面のデータベースを解析することで、構造と物 性との相関性(構造機能相関)を調べることも可能となる.こ こでは、上述の Cu 粒界における点空孔の偏析エネルギーを 網羅的に計算した.計算においては、粒界とバルク粒内の点 空孔形成エネルギー差を空孔の偏析エネルギー(*E*_v)とし た.粒界における空孔偏析は粒成長や粒界移動など、材料組 織形成の素過程において重要な役割を果たす.

Cu[001]軸対称傾角粒界と[011]軸対称傾角粒界の66種類 の粒界に対して,界面近傍の約11763サイトの E_v を網羅的 に計算した.さらに,その E_v を目的変数,空孔サイト近傍 の幾何学的な情報(最近接距離,第二近接距離,短/長結合本 数,結合欠損数など計41個)を説明変数として,回帰分析を 行った.回帰にはランダムフォレスト回帰を用いた.ランダ ムフォレスト回帰も複雑なデータを回帰できる手法の一種で あり,後述のように説明変数の相対的な重要度を調べること ができる.

図4(a)に、[001]軸対称傾角粒界における E_v で学習(train)した予測モデルを、[001]軸対称傾角粒界の(学習で用いなかった)別のサイトの E_v を予測(test)した結果を示す. Train および test ともに対角線上に点が分布しており、学習と予測がうまくいっていることがわかる.次に、同じ[001]軸対称傾角粒界で構築した予測モデルを、[011]軸対称傾角粒界の E_v を予測するために利用した結果を図4(b)に示す. 予測結果(Test:青点)が、対角線から大きく外れており、予測精度が悪いことがわかる.

同様に、[011]軸対称傾角粒界の E_v で構築した予測モデルは、[011]軸対称傾角粒界の E_v の予測はうまくいくが(図4(c))、[001]軸対称傾角粒界の E_v を予測することはできないことがわかる(図4(d)). これらの結果は、各回転軸で構築された予測モデルは、別の回転軸の粒界に利用することが



図4 空孔の界面への偏析エネルギー(E_v)の予測値(縦 軸)と計算値(横軸).青および赤点がそれぞれ学 習(Training)とテスト(Test).学習を[001]軸粒 界で行い得られた予測モデルを(a)[001]軸粒界 の E_v および(b)[011]軸粒界の E_v を予測するた めに使用.(c,d)予測モデルの構築を[011]軸粒 界を用いて行い,[011]および[001]軸粒界の E_v を予測した結果.(e,f)[001]軸と[011]軸粒界の 両方のデータを用いて予測モデルを構築した際の 予測結果.また,回帰を行う関係上, E_v の数値 は平均=0,分散1になるように規格化してお り,実際の E_v と異なる.($x \vee j = 7 \vee j = 5$)

できず,汎用的でないことを表している.

回転軸によらない汎用的な予測モデルを構築できれば、よ り多くの粒界物性を包括的に予測できるはずである.そこ で、[001]軸と[011]軸の両方からランダムに選択した E_v を 用いて新たな予測モデル([001]+[011])を構築した.この 際の学習データの数は、上記の各粒界での学習と同数であ る.予測結果を図4(e)(f)に示す.新たに構築した[001]+ [011]の予測モデルを用いることで、[001]と[011]の両方の E_v を高精度に予測できていることがわかる.このような結 果から、汎用的な予測モデルを構築するための指針を得るこ とが出来た.

また、ランダムフォレストでは、各説明変数の重要度を調べることができる。今回の予測モデルの重要度を比較した結果、最接原子間距離が E_v を決定する重要な因子であることが明らかとなった⁽¹⁷⁾.

一方で、材料科学的な観点からみると、[001]軸対称傾角 粒界で構築した予測モデルを使って、[011]軸対称傾角粒界 の E_v を予測できなかったこと(その逆も)は非常に興味深 い.回転軸が異なるために、粒界構造が異なることは容易に 想像できるが、[001]軸対称傾角粒界と[011]軸対称傾角粒 界はともに多様な構造を有しており、その多様性が類似して いれば、異なる回転軸の粒界の E_v も予測できたはずであ る、今回の予測できなかったということは、[001]軸対称傾 角粒界と[011]軸対称傾角粒界の"構造の多様性"が異なる ことを示唆している、具体的には、粒界における結合距離 (ひずみ)の分布や、平均的な結合本数などが異なることが予 想される.

そこで、[001]軸と[011]軸対称傾角粒界で得られたすべ ての E_v を調べた.図5には、[001]軸と[011]軸粒界におけ るすべてのサイトの E_v をプロットしている.同図の横軸は サイトの index であり、[011]軸粒界において多くの粒界近 傍サイトで偏析エネルギーを計算している.また、縦軸は E_v の値であり、多くの粒界近傍サイトがマイナスの E_v を示 しており、界面に空孔が偏析しやすいことがわかる.一方 で、[001]軸粒界(赤点)と[011]軸粒界(青点)の縦軸方向の



図5 [001]および[011]軸粒界の*E*vの値.(オンラインカ ラー)

分布を比較すると、[001]軸粒界では 0 eV~-1.3 eV 付近 まで幅広く分布しているのに対し、[011]軸粒界では一部を 除いて E_v が-0.4 eV ぐらいまでに集中的に分布しているこ とがわかる. このことは、[011]軸粒界と比較して[011]軸 粒界では、一部を除いて空孔偏析が生じにくいことを示して いる.

さらに,そのような[001]軸粒界と[011]軸粒界の違い を,定量的に解析するために,回帰に用いた説明変数を比較 した.説明変数は記述子とも称され,界面における構造の "特徴を記述する"値であるため,上記のような空孔偏析挙 動の違いが,どのような構造的な特徴から生じているか解析 できるはずである.その結果,構造のひずみ(バルクよりも 短い結合や長い結合,さらに結合欠損数など)が,[011]軸 粒界と比較して[001]軸粒界のほうが有意に大きいことが明 らかとなった.つまり,[001]軸粒界のほうが[011]軸粒界 よりも多くの構造的なひずみ(上述の短い結合や長い結合, さらに結合欠損数など)を有しているために,多様な空孔形 成挙動をしめしたと理解することができる.

そのような回転軸による物性の違いや、構造の特徴的な違いは、粒界構造の見た目だけで発見することは困難である. 今回の機械学習を利用した研究により「気づき」が与えられ、 その原因を特定することができた.

4. まとめ

本稿では,機械学習を活用した界面構造探索決定について 紹介した.粒界では結晶内部と異なるドーパントの偏析現象 が生じることが知られており,そのようなドーパントの界面 偏析構造を決定する上でも機械学習は非常に有効であ る⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾.

また,著者らはシミュレーションに加えて,透過型電子顕 微鏡を用いた原子分解能計測も得意分野としており,結晶界 面に加えて,アモルファス⁽²⁰⁾⁽²¹⁾や液体⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾の中の単一原 子動的観察や,気体の振動解析⁽²⁵⁾も行っている.最近で は,内殻電子励起スペクトル(ELNES/XANES)の解析に機 械学習を利用しており,スペクトルの予測やスペクトルの解 釈,さらにはスペクトルから原子配列や物性を直接決定する ための手法も開発している⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾.

機械学習は材料探索のほかに、本稿で紹介したような材料 解析、さらにプロセスにも非常に有効である.機械学習を有 効活用することで、多大な労力と時間を費やしてきた作業を 飛躍的に効率化することができる.本稿が「マテリアルズイ ンフォマティクス」のさらなる発展の一助となれば幸いであ る.

本稿で紹介した結果は,東京大学院生(当時)の小田尋美氏 と菊池駿氏との共同研究成果である.また,本研究はJST さきがけおよび科研費のサポートによって実施された.ここ に謝意を表する.

文 献

- (1) https://www.materialsproject.org/
- (2) https://nomad-coe.eu/
- (3) https://mits.nims.go.jp/
- (4) A. Sutton and R. Balluffi: Interfaces in Crystalline Materials, Oxford University Press, n.d.
- (5) A. L.-S. Chua, N. A. Benedek, L. Chen, M. W. Finnis and A. P. Sutton: Nat. Mater., 9(2010) 418–422.
- (6) G. Schusteritsch and C. J. Pickard: Phys. Rev. B, **90**(2014), 035424.
- (7) S. Kiyohara, H. Oda, T. Miyata and T. Mizoguchi: Sci. Adv., 2 (2016), e1600746–e1600746.
- (8) H. Oda, S. Kiyohara, K. Tsuda and T. Mizoguchi: J. Phys. Soc. Japan, 86 (2017), 123601.
- (9) S. Kiyohara, H. Oda, K. Tsuda and T. Mizoguchi, Jpn. J. Appl. Phys, 55 (2016), 045502.
- (10) S. Kikuchi, H. Oda, S. Kiyohara and T. Mizoguchi: Phys. B Condens. Matter, 532(2018), 24–28.
- (11) M. Imaeda, T. Mizoguchi, Y. Sato, H.-S. Lee, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: Phys. Rev. B, 78 (2008), 245320.
- (12) H.-S. Lee, T. Mizoguchi, J. Mistui, T. Yamamoto, S.-J. L. Kang and Y. Ikuhara: Phys. Rev. B, 83(2011), 104110.
- (13) H. S. Lee, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, S. J. L. Kang and Y. Ikuhara: Phys. Rev. B, 84 (2011), 000.
- (14) H. Yamaguchi, H. Hiramatsu, H. Hosono and T. Mizoguchi: Appl. Phys. Lett., **104**(2014), 153904.
- (15) D. Wolf: Acta Metall. Mater., **38**(1990), 781–790.
- (16) G. Hasson, J.-Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi and C. Goux: Surf. Sci., **31**(1972), 115–137.
- (17) H. Oda, S. Kiyohara and T. Mizoguchi, J. Phys. Mater., 2 (2019), 034005.
- (18) S. Kiyohara and T. Mizoguchi: Phys. B Condens. Matter, 532 (2018), 9–14.
- (19) S. Kiyohara and T. Mizoguchi: J. Chem. Phys., 148(2018), 241741.
- (20) T. Mizoguchi, S. D. Findlay, A. Masuno, Y. Saito, K. Yamaguchi, H. Inoue and Y. Ikuhara: ACS Nano, 7(2013), 5058–5063.
- (21) G. A. Rosales–Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato and Y. Watanabe: Sci. Rep., 5(2015), 15233.
- (22) T. Miyata and T. Mizoguchi: Ultramicroscopy, **178**(2017), 81– 87.
- (23) T. Miyata, F. Uesugi and T. Mizoguchi: Sci. Adv., 3(2017), e1701546.
- (24) Y. Sugimori, T. Miyata, H. Hashiguchi, E. Okunishi and T. Mizoguchi: RSC Adv., 9(2019), 10520–10527.
- (25) H. Katsukura, T. Miyata, M. Shirai, H. Matsumoto and T. Mizoguchi: Sci. Rep., 7(2017), 16434.
- (26) S. Kiyohara, M. Tsubaki, K. Liao and T. Mizoguchi, J. Phys. Mater., 2(2019), 024003.
- (27) S. Kiyohara, T. Miyata, K. Tsuda and T. Mizoguchi: Sci. Rep., 8(2018), 13548.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 大谷龍剣

- 2018年3月 京都大学工学部物理工学科卒業
- 2018年4月-東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 在籍中
- 専門分野:材料データ科学,結晶粒界 ◎界面における構造機能相関を理解することを目的とし,機械学習を用いた
- 界面物性解析手法の開発に従事.





清原 慎

溝口照康