

# 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<sup>\*1)</sup> 清原 慎<sup>\*\*2)</sup>,<sup>\*\*\*</sup> 溝口照康<sup>\*3)</sup>

## 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<sup>(1)</sup> や NOMAD<sup>(2)</sup>, Mat Navi<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup>。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( $\Sigma$ )と数値を用いて  $\Sigma 3$  や  $\Sigma 5$  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。

つまり、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<sup>(5)</sup> や Random Structure Searching<sup>(6)</sup> 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<sup>(7)-(10)</sup>。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)

\*\*\* 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 informatics, grain boundary

2019年11月15日受理[doi:10.2320/materia.59.134]

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

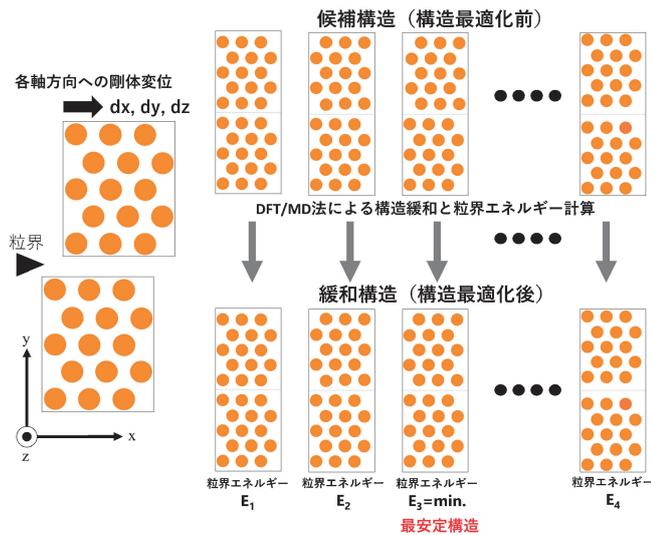


図1 CSL粒界構造を決定するための従来方法。剛体変位を変えた候補構造を網羅的に作成し、DFT/MD計算により緩和構造と粒界エネルギーを得る。(オンラインカラー)

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つい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 $\Sigma GB_1$ ,  $\Sigma GB_2$ )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

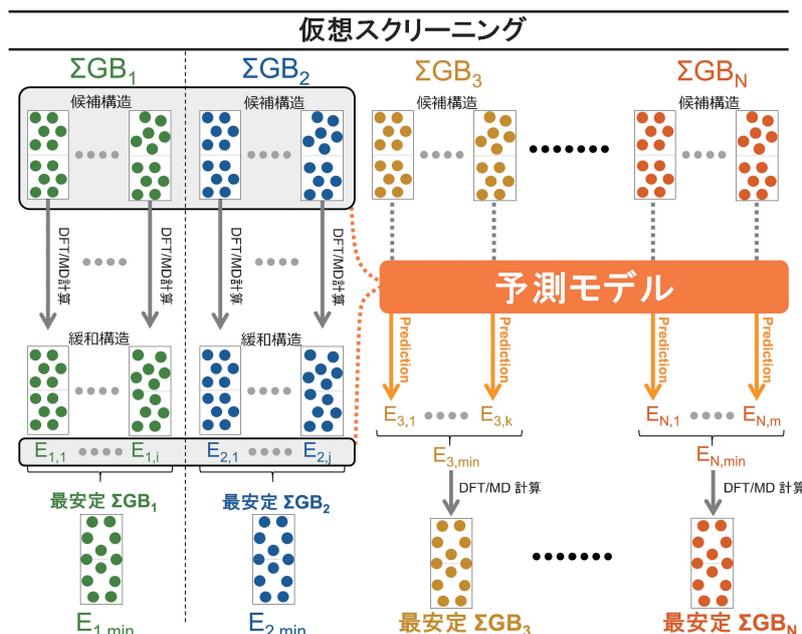


図2 仮想スクリーニングの模式図。一部のCSL粒界に対して網羅的手法を実施し、予測モデルを構築する。他の粒界は予測モデルを用いて候補構造から粒界エネルギーを予測する。(オンラインカラー)

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つ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等の解説を参考にさせていただきたい。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 $\Sigma$ 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、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<sup>(15)(16)</sup>。

たとえば、 $\Sigma 37$ 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<sup>(7)</sup>。

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<sup>(17)</sup>。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<sup>(9)(10)</sup>。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

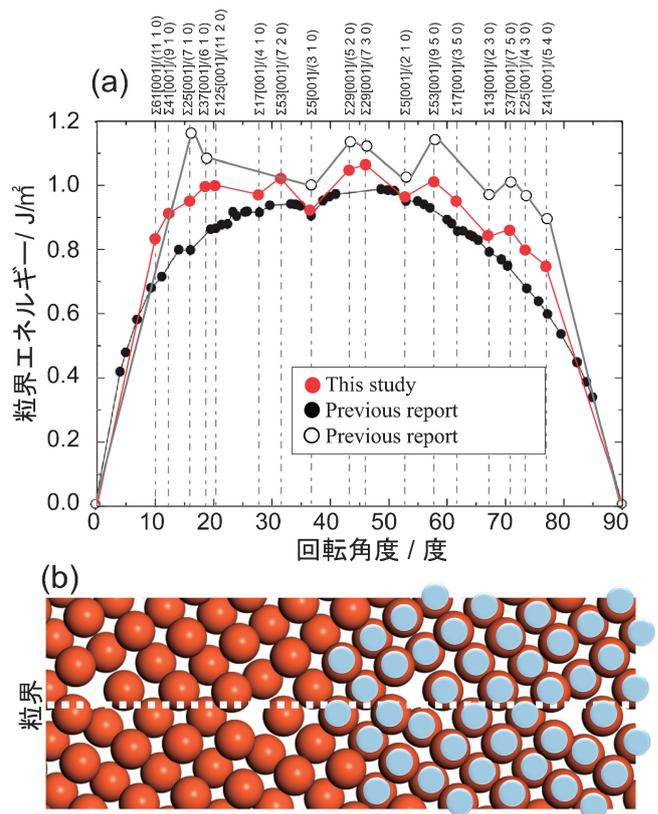


図3 (a) 仮想スクリーニングで得られた各CSL粒界の粒界エネルギーと過去の文献値との比較。(b) 仮想スクリーニングで得られた $\Sigma 37$ 粒界の構造と網羅的計算で得られた構造(白点)との比較。(オンラインカラー)

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<sup>(8)</sup>。

### 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つで

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

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<sup>(17)</sup>。

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

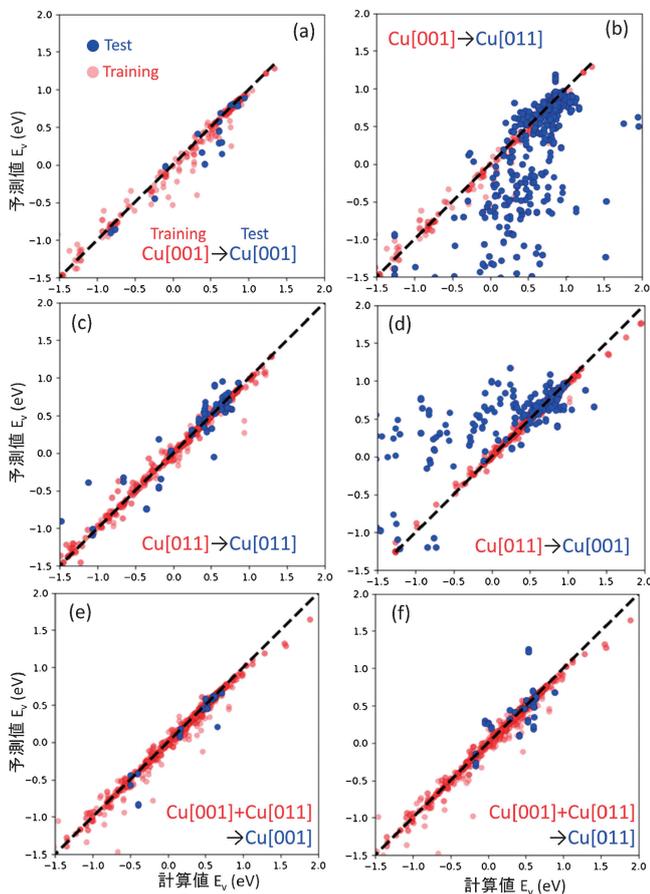


図4 空孔の界面への偏析エネルギー( $E_v$ )の予測値(縦軸)と計算値(横軸)。青および赤点がそれぞれ学習(Training)とテスト(Test)。学習を[001]軸粒界で行い得られた予測モデルを(a) [001]軸粒界の $E_v$ および(b) [011]軸粒界の $E_v$ を予測するために使用。(c, d)予測モデルの構築を[011]軸粒界を用いて行い、[011]および[001]軸粒界の $E_v$ を予測した結果。(e, f) [001]軸と[011]軸粒界の両方のデータを用いて予測モデルを構築した際の予測結果。また、回帰を行う関係上、 $E_v$ の数値は平均=0, 分散1に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

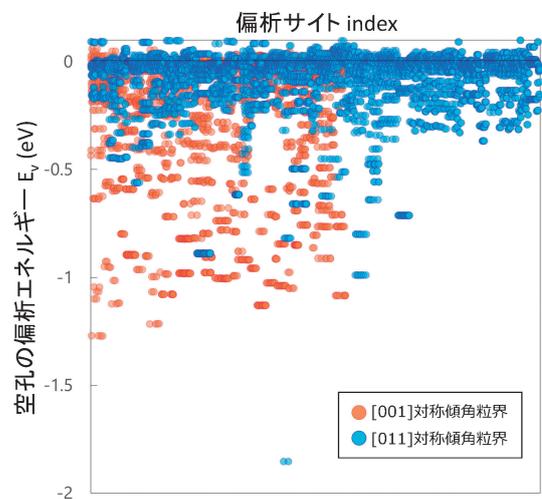


図5 [001]および[011]軸粒界の $E_v$ の値。(オンラインカラー)

