

半導体粒界における局所物性の解析に向けた機械学習型原子間ポテンシャル

横井 達 矢*

1. はじめに

多結晶材料は多数の結晶粒から構成されるため、結晶粒どうしの界面である結晶粒界が存在する。そして粒界から数ナノメートル範囲内の化学組成や原子配列の変化に起因し、多結晶の材料特性は著しく変化する。またバイクリスタルを用いた実験や理論計算による先行研究では、結晶粒どうしの結晶方位差や粒界面の格子面といった結晶学的性質に応じ、粒界の原子配列や特性は様々であることが示されている。よって粒界特性を精緻に制御して高機能な多結晶材料を創成するためには、粒界の結晶学的性質、原子構造、粒界特性の有機的な理解が求められる。

多結晶シリコンをはじめとする半導体多結晶は、太陽電池材料や熱電変換材料として広く研究・開発が行われている。これらの材料でも、粒界の特異な原子構造は電気伝導性や熱伝導率に影響を及ぼすことが示されている。半導体の粒界構造とその特性を原子・電子レベルで明らかにするため、先行研究では Density functional theory (DFT) 計算により解析が行われてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし粒界の原子レベルモデリングには、完全結晶に比べて多数の原子を要するため、DFT 計算では莫大な計算時間・計算機資源が必要となる。そのため、先行研究では単純な原子構造をもつ低 Σ 値の傾角粒界に限定されており、その知見が実多結晶中の一般粒界に適用できるかは未だ不明である。他方、経験的原子間ポテンシャルによる大規模かつ系統的な計算も行われているが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、その調整パラメータは一般に粒界の原子環境を考慮せずフィッティングされる。そのため、粒界では計算精度が著しく低下することが多々ある。このように既存の計算手法では、粒界に対

し計算時間と計算精度の維持が困難な場合が多い。

上記に対し著者は、近年盛んに研究されている DFT 計算データを学習させた機械学習型原子間ポテンシャル⁽⁶⁾⁽⁷⁾に着目し、粒界に対しても精度を維持する原子間ポテンシャルの構築を行ってきた。特に人工ニューラルネットワーク (Artificial Neural Network: ANN) を用いた原子間ポテンシャルを構築し、構造緩和や分子動力学法といった分子シミュレーションと統合した。その結果、学習データに含まれない粒界に対しても精度を維持することを示した。また計算時間は、通常の DFT 計算に比べて少なくとも 3 桁程度高速であることを示した。本稿ではシリコン (Si) に対して行った研究⁽⁸⁾について述べる。

2. ANN 原子間ポテンシャル

(1) ANN 原子間ポテンシャルの構成と学習条件

図 1 は Behler の構成⁽⁹⁾にもとづき実装した ANN 原子間ポテンシャルの概略図である。この ANN は、入力層、2 層の隠れ層、出力層で構成されるフィードフォワード型ネットワークである。入力層は結晶構造データを用いる。しかし原子の座標や格子定数を入力層に直接与えるのではなく、各原子周りの原子環境を反映し、並進、回転、同種元素の交換に対して不変である記述子を用いて入力値に変換する。本研究では Behler により提案された対称関数⁽⁹⁾を用いている。原子 i に対する二体間、三体間の対称関数 G_i^2 と G_i^3 は、それぞれ以下の関数で与えられる。

$$G_i^2 = \sum_{j=1} e^{-n_2(R_{ij}-R_s)^2} \cdot f_c(R_{ij}) \quad (1)$$

$$G_i^3 = 2^{1-\zeta} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \{1 + \cos(\theta_{ijk} - \theta)\}^\zeta \cdot e^{-n_3(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} \cdot f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \cdot f_c(R_{jk}) \quad (2)$$

* 名古屋大学大学院工学研究科 物質科学専攻；助教(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)
Machine-learning Interatomic Potential for Predicting Grain Boundary Properties in Semiconductors; Tatusya Yokoi (Department of Materials Physics, Nagoya University, Nagoya)
Keywords: machine-learning interatomic potential, grain boundary, semiconductor
2021年3月1日受理 [doi:10.2320/materia.60.416]

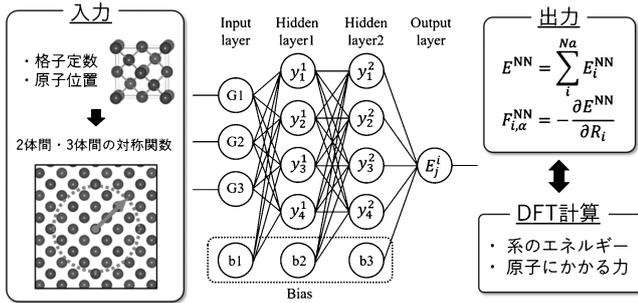


図1 本研究で実装したANN原子間ポテンシャルの構成。

ここで η_2 , R_s , ζ , θ , η_3 は関数形を決めるハイパーパラメータである。これらの値の異なる対称関数を複数用いることで、異なる原子環境を区別することが可能となる。 R_{ij} , R_{ik} , R_{jk} はそれぞれ原子 ij , ik , jk の原子間距離, θ_{ijk} は原子 ij と jk の結合間の角度である。対称関数の合計の数は入力層のノード数と同じである。Siの場合、32個の対称関数を用いた。 f_c はカットオフ関数であり、下記の関数を用いた。

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos\left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}\right) + 1 \right] & (R_{ij} \leq R_c) \\ 0 & (R_{ij} > R_c) \end{cases} \quad (3)$$

R_c はカットオフ半径であり、本研究では 6 \AA (0.6 nm) に設定した。

学習データとして、DFT計算から得られる系のエネルギーと原子にかかる力を使用した。それらの値をANNの出力値と原子位置に対する出力値の微分にそれぞれ対応させ、教師あり学習を行った。学習アルゴリズムにはLevenberg-Marquardt法によるバッチ学習を用いた。多様な原子環境を学習データに含めるため、完全結晶だけでなく、点欠陥(Si空孔や侵入型Si)、表面も考慮した。さらに[001]および $[\bar{1}10]$ 回転軸の対称傾角粒界5種類も考慮した。学習データは、ある計算セルの原子位置やセル形状をランダムに変化させて、それを一点計算および構造緩和した結果や、MD計算の結果を用いて作製した。このような操作により系のエネルギーは21440データ、原子にかかる力は1030080データを収集してANNに学習させた。

DFT計算は、VASP⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に実装された平面波基底PAW法⁽¹²⁾⁽¹³⁾を用いて行った。平面波のエネルギーカットオフは500 eVに設定し、ダイヤモンド構造に対する k 点メッシュ数は $6 \times 6 \times 6$ に設定した。交換相関エネルギーはGGA-PBESol⁽¹⁴⁾を用いて評価した。また系のエネルギーの収束条件は 10^{-6} eV に設定した。

ここで、ANN原子間ポテンシャルによる分子シミュレーションの計算速度について、DFT計算と比較して説明する。例えば、構造緩和計算や分子動力学計算を行う際に系のエネルギーや原子にかかる力といった値が必要となる。これらの値を得るために、DFT計算ではある原子配置に対し、その都度コーンシャム方程式を数値的に解く必要がある。一方、ANNでは、従来の経験的原子間ポテンシャルと同様

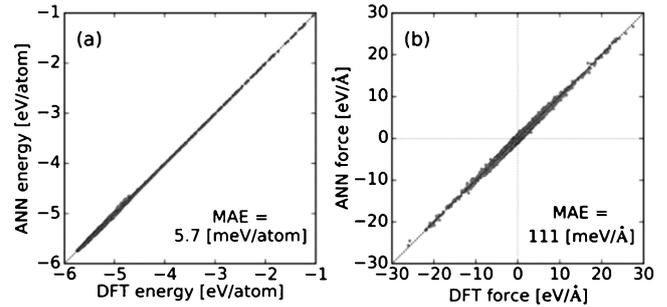


図2 学習データに対するANNの誤差。(a)系のエネルギー、(b)原子にかかる力。

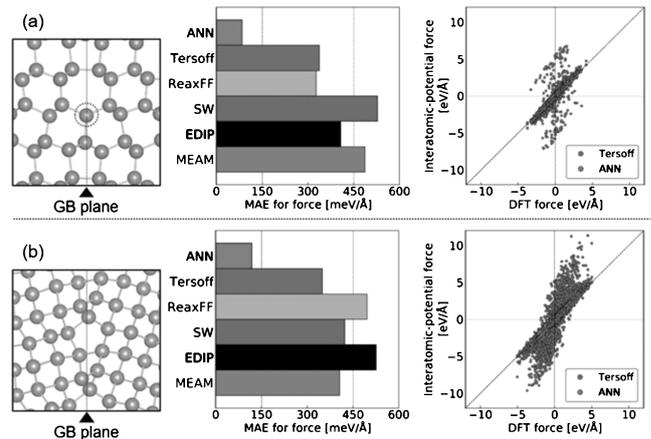


図3 学習データに対するANNと経験的原子間ポテンシャルの比較。(a) $\Sigma 3(112)/[\bar{1}10]$ 粒界, (b) $\Sigma 5(210)/[001]$ 。

に、ANN自体がポテンシャルエネルギー表面を近似した解析的な関数となる。よって、ある入力(ここでは結晶構造データ)に対し、関数の値として直ちに系のエネルギーや原子にかかる力が得られる。結果としてANNを用いた分子シミュレーションの計算時間は、通常のDFT計算に比べて数桁高速となることが期待される。

(2) 学習データおよびテストデータに対する誤差

まず図2に学習データに対する誤差を示す。横軸がDFT計算結果、縦軸がANNの出力であり、データ点が対角線に近い程、DFT計算に対するANNの誤差が小さいことを示している。系のエネルギー(図2(a))と原子にかかる力(図2(b))ともに、全ての学習データで致命的な誤差は見られず、対角線付近にデータ点が分布していることが分かる。また学習データ全体に対する平均絶対誤差(Mean absolute error, MAE)は、系のエネルギーが 5.7 meV/atom 、原子にかかる力が 111 meV/\AA であった。この結果より、通常分子シミュレーションが可能な程度まで誤差は低下していることが分かる。

図3は学習データに対し、ANNと経験的原子間ポテンシャル⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾の誤差を比較した結果である。図3(a)の学習データは、粒界近傍にダングリングボンドを含む $\Sigma 3(112)/[\bar{1}10]$ 対称傾角粒界をもとに、一点計算および構造緩和する

ことで作製した。この図より ANN の MAE は学習全体の MAE と同程度であるのに対し、経験的原子間ポテンシャルの MAE は ANN に比べて 4 倍以上大きいことが分かる。一番右の図は、 Tersoff ポテンシャルと ANN について DFT 計算との原子にかかる力の誤差を示している。ANN では全てのデータ点が対角線付近に分布しているが、 Tersoff ポテンシャルでは DFT 計算の値を大きく過大評価している。また図 3(b) は、 $\Sigma 5(210)/[001]$ 対称傾角粒界における DFT-MD 計算 (1400 K) から作製した学習データの誤差である。ANN の MAE は学習データ全体の値に対してやや大きい値をとるが、このような高温下の MD 計算結果も十分学習可能であることが分かる。一方、経験的原子間ポテンシャルの MAE は ANN より 4 倍以上大きく、最も MAE の小さい Tersoff ポテンシャルでも DFT 計算結果を大きく過大評価している。以上のように従来の経験的原子間ポテンシャルでは精度が低下する粒界計算においても、適切な学習データがあれば ANN では学習可能であることがわかる。

図 4 は、学習後の ANN を用いて評価したテストデータに対する系のエネルギーの誤差である。テストデータの作製には、学習データに含まれていない対称傾角粒界とねじり粒界を用いた。これらの粒界に対し、上記 2(2) で述べた操作によりデータを収集した。その結果、 $\Sigma 11(113)/[\bar{1}10]$ 粒界 (図 4 (d)) 以外の粒界では、全てのデータ点は対角線付近に分布しており、MAE も学習データと同程度である。よって学習後の ANN は、学習データに含まれない粒界に対しても高い予測能力を維持することが分かる。 $\Sigma 11(113)/[\bar{1}10]$ 粒界についても対角線から大きく逸脱した点は見られないが、全体的に過小評価する傾向があり、MAE はテストデータの 2 倍程度であった。今回は 5 種類の対称傾角粒界のみを学習データに用いたが、より複雑な原子構造をもつ粒界に対しても予測能力を維持するためには、学習データの原子環境を更に充実させる必要があると予想される。それが実現できれば、一般粒界の原子構造およびエネルギー的安定性の高精度予測

も期待できる。

(3) ANN による分子シミュレーション

前節では、ANN は学習データに含まれない粒界に対してもエネルギー的安定性を予測可能であることを示した。しかし DFT 計算に先んじて ANN のみで粒界の安定構造を予測するためには、ANN から得られた粒界構造のエネルギーの大小関係が、DFT 計算でも保たれている必要がある。

上記を検証するため、学習後の ANN を構造緩和計算に組み込んだ。本稿ではテスト計算として選択した $\Sigma 5(310)/[001]$ 対称傾角粒界の結果を述べる。まず剛体変位を考慮して複数の初期構造を作製し、それらを ANN で構造緩和して、緩和後の粒界構造をもとに DFT 計算により一点計算と構造緩和計算を行った。その結果を図 5 に示す。この図は ANN から得られた $\Sigma 5(310)/[001]$ の粒界を、粒界エネルギーが低い順に並べた結果である。これより 4 番目の構造以外は、ANN と DFT 計算でエネルギーの大小関係が同じであり、さらに DFT 計算で構造緩和した結果も ANN と近いことが分かる。つまり ANN で予め構造緩和した時点で、DFT 計算における緩和構造に近い構造が得られているといえる。よって今回構築した ANN を用いることで、DFT 計算に先んじてエネルギー的に安定な粒界構造を絞り込めることが示された。

一方で、4 番目の構造は ANN と DFT の誤差は大きく、また DFT 計算で構造緩和した結果は、ANN の緩和構造と異なる原子配列であった。これは ANN では局所解に対応する構造が DFT では局所解とはならないことを示している。このような誤差は、学習データを単純に大規模化するだけでは恐らく回避できないと予想される。なぜなら ANN のエネルギー表面に沿った構造緩和の結果得られた局所解であり、そのような構造は DFT 計算ベースで収集した学習データには含まれない可能性が高いためである。今回のような誤差を無くし、ANN の予測能力を高めるためには、予め ANN で

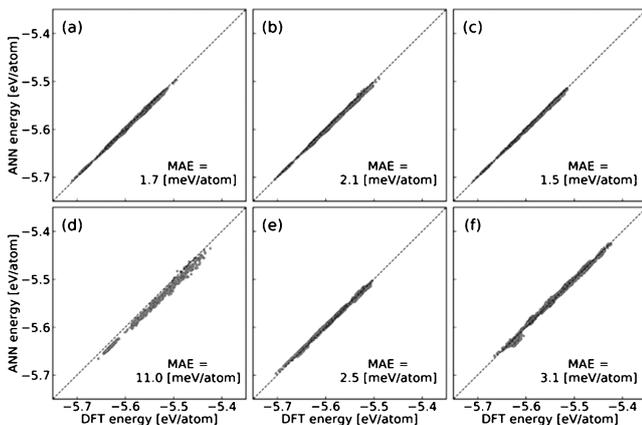


図 4 テストデータに対する ANN の誤差。(a) $\Sigma 13(320)/[001]$, (b) $\Sigma 25(430)/[001]$, (c) $\Sigma 41(540)/[001]$, (d) $\Sigma 11(113)/[\bar{1}10]$, (e) $\Sigma 21(154)/[111]$ 対称傾角粒界, (f) $\Sigma 5$ ねじり粒界。

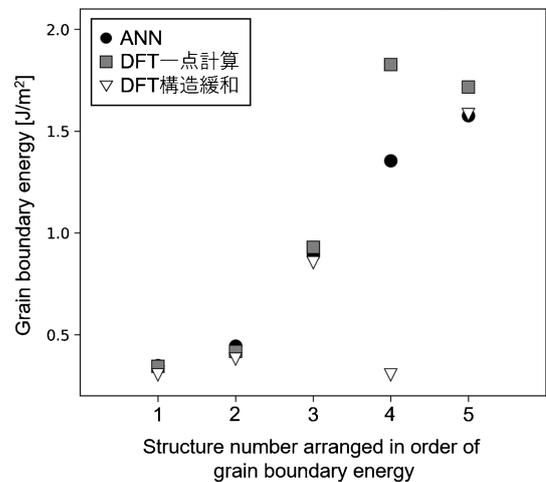


図 5 $\Sigma 5(310)/[001]$ 対称傾角粒界を対象に、ANN により構造緩和し、得られた構造を DFT 計算で一点計算および構造緩和した結果。

