

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15181

研究課題名（和文）表面再構成インフォマティクスによる大規模周期構造の探索

研究課題名（英文）Exploration of Large-Scale Semiconductor Surface Reconstruction Using Informatics Technology

研究代表者

草場 彰（Kusaba, Akira）

九州大学・応用力学研究所・准教授

研究者番号：70868926

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：約4.7百万もの膨大な数の候補構造を有する表面系を対象とし、第一原理計算とベイズ最適化によるサンプリングから、従来よりも安定な構造を見出した。サンプルされた構造の解析から、エレクトロン・カウンティング則の概念をIsingモデルに落とし込む着想を得た。そのモデルパラメータを上記のサンプルされたデータから学習することで、探索空間の全貌を明らかにすることに成功した。また、学習済みモデルを利用して、分配関数を計算し、熱力学量を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、従来、小規模表面セルで研究されてきた表面再構成から、それらの混合物を考え、大規模（ナノスケール）表面セルで表現するという、リアリスティックな表面構造モデリングのための新たな着眼点を示した。マテリアルズ・インフォマティクスの分野では、機械学習ポテンシャルによる材料開発が注目を集めているが、本研究で提案した手法は、その離散構造バージョンとしての発展の可能性を有しており、結晶材料開発と相性の良い汎用手法になることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Targeting a surface system with a huge number of candidate structures (about 4.7 million), a more stable structure than the conventional model was found from first-principles calculations and sampling by Bayesian optimization. The analysis of the sampled structures inspired me to express the concept of the electron counting rule using the Ising model. By learning the model parameters from the above sampled data, the full picture of the search space was successfully revealed. In addition, using the learned model, a partition function can be calculated to obtain the thermodynamic quantities.

研究分野：結晶成長

キーワード：窒化ガリウム 表面再構成 第一原理計算 ベイズ最適化 イジング模型 エレクトロン・カウンティング則

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

窒化物半導体の結晶薄膜は、工業的には化学気相成長法で作製される。この成長プロセス中のリアクター内の状態と成長後の結晶品質の相関関係を明らかにしながら、より適した成長条件を探索することが、窒化物半導体の更なる高品質・低コスト化に向けて望まれている。近年、情報学分野の手法を材料開発における成長条件探索(プロセス設計)のフェーズに適用する結晶成長プロセス・インフォマティクス(PI)が検討され始めている。結晶成長PIでは、上記の相関解析と最適化問題に機械学習の手法を用いるが、その前提として、プロセス中の正確な状態の把握が不可欠である。本研究課題では、成長中の表面状態、すなわち、表面再構成に着目する。気相成長では基板表面に到達した各種分子は、吸着脱離・表面拡散・表面反応といった結晶成長素過程を経て結晶に取り込まれていく。このとき素過程は、その舞台である表面の状態に依存するため、表面再構成の正確な同定が必要となる。

2. 研究の目的

これまで、窒化物半導体における表面再構成の第一原理研究では、 2×2 という小さい周期構造を仮定することが、ほとんどであった。その理由は、大きい周期構造を考慮に入れると、1つの構造の計算コストが高くなることに加えて、成長プロセス中を想定するので、表面化学修飾のコンフィギュレーション数が爆発的に増加することにある。しかし、「多様な化学種の表面修飾がつくる大規模周期構造は存在しないのだろうか?」という問いは、窒化物半導体化学気相成長法の理論研究の根幹に関わる。本研究では、結晶成長PIを推進する上での理論的基礎固めに資するべく、「機械学習の探索手法を用いて、成長プロセス中の真の表面状態を探求する」ことを目的とする。そのためには、大規模周期構造の探索に適用可能な、効率的な探索アプローチを確立する必要がある。本研究課題の成否は、「これまで最安定と思われていた構造よりも安定な構造を発見できたか」によって判断される。

3. 研究の方法

窒化ガリウム(GaN)(0001)面有機金属気相成長(MOVPE)の典型的な実験条件域は、Gaが吸着した表面再構成Ga_{ad}(2×2)とHが吸着した表面再構成3Ga-H(2×2)の相境界付近に対応することが、第一原理計算と統計力学に基づく表面相図から予測されている。つまり、それらは互いに自由エネルギーが接近した最安定・準安定構造であるので、混合自由エネルギーによって、より大きい周期をもって混合し得る。本研究では、これら2種の(2×2)表面再構成構造の混合物を、「多様な化学種の表面修飾がつくる大規模周期構造」の一例として、(6×6)のスーパーセルで取り扱う。安定な混合構造(adatomの配置パターン)を探索するための方法には、第一原理計算により取得される混合エンタルピーを最小化するようにベイズ最適化によって逐次最適化する方法を採用した。しかし、今回の探索空間には、約4.7百万もの膨大な数の候補構造が存在する。そこで、構造制約に基づき約49万通りの候補構造からなる部分空間を設定し、上記のベイズサンプリングを実施した。そののち、サンプルされた構造を詳細に解析することで、混合構造の安定性に関する特徴・法則を得て、その知見を全探索空間にも適用し、約4.7百万の候補構造の中から最安定構造を予測、第一原理計算で確認するとともに、系の全貌を明らかにするという戦略をとった。

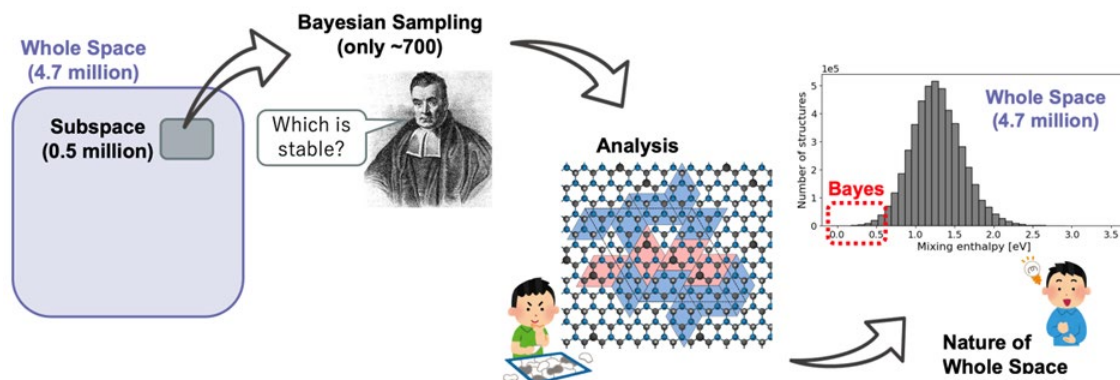


図1. 研究方法の概略

4. 研究成果

(1) 探索アプローチの開発

本研究で対象とする上記の表面系は、試行計算のコストが高く、取得可能なデータ数・探索回数は限られる。ここでは、大規模系の並列計算性能に優れた実空間法による密度汎関数理論コードRSDFTをスーパーコンピュータ上でベイズ最適化ライブラリと組み合わせた。ここで、表面構造 (adatom の配置パターン) 間の類似度をどう設計するかが、効率的な探索を行う上で重要となる。まず、Ga adatom の配置を固定し、H の吸着サイトに対する adatom の有無を 1/0 とした単純な特徴量ベクトルを考えた。このような多次元 2 値ベクトル間の類似度をガウスクERNELで表してベイズサンプリングした結果、近傍にある構造が必ずしも同等の安定性を有していないことが示唆された。次に、サンプルされた構造を最適輸送距離と MDS を用いて x-y 平面にマッピングし、z 軸にエネルギーを取った (図 2)。そのプロットは下に凸のすり鉢状に分布しており、より適切な (最適輸送距離などの) 距離に基づいてベイズ最適化におけるKERNELを設計することで、さらに効率的な探索が可能になることが示唆された。一方で、そのような改善されたKERNELの完成を待たずに進めたサンプリングからも、以下のような興味深い成果が得られている。

(2) 安定構造の発見

サンプルされた構造のエネルギーは振動しながらも、減少傾向を示し、傾向が一定となった 171 構造までで、一度サンプリングを終了した。サンプルされた構造の安定性を評価するための比較対象として、(2×2) 表面再構成に対応するモチーフをパッチワーク状に並べた (6×6) のスーパーセルを用意した。つまり、このパッチワークモデルは従来研究の延長線上にある構造である。その混合エンタルピーは 0.54eV であった。サンプルされた 171 構造のうち、パッチワークモデルよりも安定な構造は、23 構造も発見された。この時点で、研究開始当初の研究目的で示した「これまで最安定と思われていた構造よりも安定な構造を発見できたか」の項目はクリアされた。その中で最も安定であった構造を図 3 に示す。この構造は対称性を有さず、一見複雑な構造に見えるが、図のように青タイルと赤タイルを隙間なく敷き詰めることができる。ここで、赤タイルは Ga_{ad}(2×2) に対応しており、青タイルは 3Ga-H(2×2) に対応している。また、それぞれの青タイル内の H adatom 配置は異なっている。このことは、この安定構造はエレクトロン・カウンティング (EC) 則を局所的に満たしており、タイル間相互作用を緩和するように、タイル内で再配列が生じていることを示している。このようなナノスケール GaN 表面の安定化メカニズムは、本研究で得られた新たな知見である。

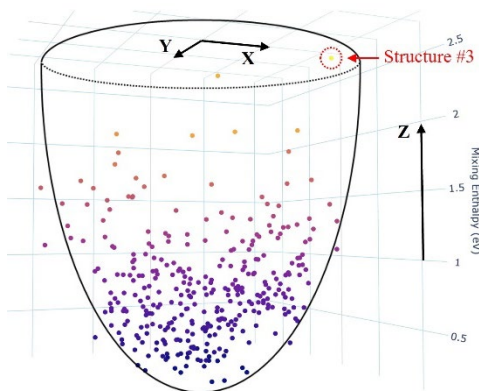


図 2. サンプルされた構造の最適輸送距離と MDS による可視化

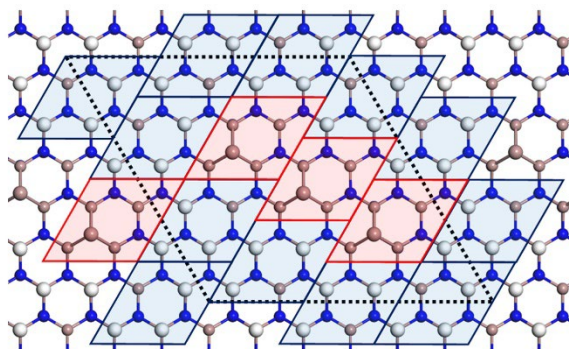


図 3. 安定構造の一例

(3) タイリング操作による安定性解析手法の開発

上述の隙間ないタイリングの可否 (局所 EC 則を満たすか否か) と安定性の関係を調べるためにデータ数を増やすべく、追加のサンプリングを実施し、合計で 326 構造を得た。全構造についてタイリングの可否を調べたところ、比較的安定な構造は局所 EC 則を満足し易い傾向にあるが、常にではない。安定な構造でも時折局所 EC 則を満足せず、比較的不安定な構造でもまれに満足する。一方で、複数のタイリング配置 (以下、解釈数とよぶ) によって局所 EC 則の満足判定が可能な構造も見出された。そこで、サンプルを解釈数ごとにグループ分けし、グループごとに混合エンタルピーについてヒストグラムを作成すると、解釈数が多いグループほど、分布が安定側へシフトした。このように局所 EC 則と安定性の間には、統計的な関係が見いだされた。つまり、タイリング操作は安定性解析手法として役立つことができる。

(4) エレクトロン・カウンティング則インスパイアード Ising 模型

一方で、分布の安定端は解釈数により変化しないなど、局所 EC 則の解釈数は、混合された表面再構成の安定性を完全に記述できている訳ではなく、より明確な記述方式が必要である。タイリング操作による解析の問題点は「局所 EC 則は、タイル内配置に依存するタイル間相互作用を評価できていない」ことにあると考えられる。このことは、タイリング操作のフレームワークにおいて、あるタイル配置におけるタイル間相互作用は、同時に満たされる別のタイル配置によって評価され得るという、また、局所 EC 則が完全に満たされなくともタイル間相互作用を十分に緩和した構造はあり得るという直感とも矛盾しない。以上のタイル間相互作用の全方位的な緩和の表現方法として Ising 模型が想起される。これは、H の吸着の無いサイト (empty site) 同士が反発し、H adatom と empty site が引き合うように、また、Ga adatom が H adatom を反発し、empty site を引き寄せるように設定される。Ising 模型のパラメータは、上記の 326 構造を学習データとして決定される。この学習されたモデルの予測性能を評価するために、追加でベイズサンプルを実施し、新たに 357 構造を得た。これらをテストデータとして、モデルが混合エンタルピーを十分に予測可能であることを確かめた。いま、学習データとテストデータは部分空間からのサンプルであった。さらに、約 4.7 百万の候補構造からなる全探索空間に対しても予測能力があることを、第一原理計算より確かめた。これにより、全探索空間の全貌を明らかにすることが可能になった。

(5) 温度依存性の解析

Ising 模型に約 4.7 百万の候補構造をすべて入力すれば、それらのエネルギーが得られる。すなわち、いま考えている系のエネルギー構造が得られた。(ちなみに、これをエネルギーについてのヒストグラムで表すと、その分布とパッチワークモデルの混合エネルギーの関係から、ベイズ最適化が効率的に安定構造をサンプリングしていたことが、図1のように再確認できた。) エネルギー構造より、分配関数が得られ、熱力学量が計算される。温度に依存する混合エネルギーの期待値、配置エンタルピーを考慮した自由エネルギー、および、各サイトでの H adatom の存在確率、つまり、平均的な吸着コンフィギュレーションを得た。現時点では、Ising 模型には Ga-Ga 相互作用が陽には実装されていない (バイアス項に含まれている) が、将来研究において Ga-Ga 相互作用まで取り入れれば、実験との直接比較が可能になると考えられる。

(6) 成果の位置づけとインパクト、今後の展望

本研究は、従来、小規模表面セルで研究されてきた表面再構成を端成分として、それらの混合物を大規模 (ナノスケール) 表面セルで表現するという、リアリスティックな表面構造モデリングのための新たな着眼点を示した。今後、考慮する表面組成によっては、候補構造数は組み合わせ爆発により急増するが、提案した Ising 模型を用いるアプローチを量子アンニリングによる最適化と組み合わせることで、広範囲の系に適用していくことが可能と期待される。

また、現在、マテリアルズ・インフォマティクス分野では、機械学習ポテンシャルによる材料開発が注目を集めている。本研究で提案した手法は、その離散構造バージョンとして発展していく可能性を有しており、結晶材料開発と相性の良い汎用手法として開発していきたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kusaba A., Kangawa Y., Kuboyama T., Oshiyama A.	4. 巻 120
2. 論文標題 Exploration of a large-scale reconstructed structure on GaN(0001) surface by Bayesian optimization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 021602 ~ 021602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0078660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Karol Kawka, Pawel Kempisty, Konrad Sakowski, Stanislaw Krukowski, Michal Bockowski, David Bowler, Akira Kusaba	4. 巻 -
2. 論文標題 Augmentation of the Electron Counting Rule with Ising Model	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 2402.0614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.48550/arXiv.2402.06140	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 草場彰, 寒川義裕, 久保山哲二, 新田州吾, 白石賢二, 押山淳
2. 発表標題 データ科学による結晶成長モデリングの高度化
3. 学会等名 第2回スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラム研究交流会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場 彰
2. 発表標題 ベイズ最適化による半導体表面混合状態の研究
3. 学会等名 第2回スーパーコンピュータ「富岳」成果創出加速プログラム研究交流会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 草場彰, 久保山哲二, 寒川義裕
2. 発表標題 結晶成長デジタルツイン AI と計算科学からのアプローチ
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Akira Kusaba
2. 発表標題 Application of Machine Learning Methods to More Quantitative GaN MOVPE Modeling
3. 学会等名 2nd International Symposium on Wide Gap Semiconductor Growth, Process and Device Simulation (ISWGPDs 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 草場 彰
2. 発表標題 結晶成長の計算科学と機械学習応用
3. 学会等名 2022年日本結晶成長学会特別講演会『赤崎勇先生追悼講演会～結晶成長が描く夢の継承～』(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akira Kusaba, Yoshihiro Kangawa
2. 発表標題 More quantitative prediction of III-nitride growth: theoretical and data-driven approaches
3. 学会等名 International Symposium on Wide Gap Semiconductor Growth, Process and Device Simulation 2021 (ISWGPDs 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ポーランド	IHPP PAS			
英国	UCL			