



ハイスループット技術と機械学習を活用した機能性材料探索

藤本憲次郎¹・相見晃久¹・康本航洋¹・北嶋友樹¹・
山本信雄²・下西裕太²・吉田周平²・大木島俊²
1 東京理科大学・2 株式会社デンソー

キーワード：コンビナトリアル技術，ハイスループット合成・評価，Materials Informatics

1. 測定実施日

2018年8月22日 BL5S2 (1シフト)
2018年8月22日 BL11S2 (1シフト)
2018年11月29日 BL5S1 (1シフト)
2018年11月29日 BL5S2 (1シフト)

2. 概要

2016年度より、粉末 X 線回折および X 線吸収微細構造のデータ収集の高速・高効率化、そしてその活用を目指して治具開発をすすめてきた。既存の手法であれば測定前準備に時間を要するプロセスを短縮し、かつ、回収されたデータの解析をも高速化し、測定を実施した日に結晶学データを回収できるレベルまでに発展させることができた。今後の Materials informatics での活用が期待できる。

3. 背景と研究目的

様々な分野で、材料創製や素材の機能予測における AI による予測がなされるようになってきた。膨大な実験データを基に、創出可能な材料を予測してから合成実験と物性検証をすることで、効率的に材料研究をすすめるケースが報告されている。一方、その材料予測をするうえで、ばらつきのある実験パラメータではなく、合成プロセスにある一部の条件を統一化させた一連の実験データの生成も材料予測の精度向上のために求められている。Materials Genome Initiative (MGI)における、ツールの3本柱である「Computational tool」「Digital data」そして「Experimental tool」のなかの「Experimental tool」は、研究者の求める方向性（「合成」なのか、「評価」なのか、また、評価の中でも「構造」なのか、「物性」なのか）によって、必要なハイスループット装置の規格は異なる。そのため、ニーズによってすべて一から開発しなければならない。X 線回折では俗に「バンザイ」のように動くゴニオメータがあるが、この測定時間を短縮すべく、2000 年前後に位置敏感形比例検出器 (PSPC; Position Sensitive Proportional Counter) を搭載した高速粉末 X 線回折装置がハイスループット研究で開発され、その後は高感度高速検出器が開発され搭載されるようになった。我々は、材料探索するなかで結晶構造と物性の相関性を求めようと、一般的には実験室系 X 線回折装置を用いる。そこでリートベルト法などで構造精密化して単一相だと思い込み、さらに放射光施設で測定をすると実は混相であったという展開があるかもしれない。限られたマシンタイムの中で、多くの試料をキャピラリーに充填し、X 線回折データをひとつひとつ解析するのでは、「Computational tool」および「Digital data」を扱う研究者との間で扱うデータ数に雲泥の差がついてしまう。その差を少しでも埋めるために、本課題では 2016 年度の課題から継続して効率的な準備・測定が可能な治具の開発を進めてきた。2017 年度では開発治具を回折系に設置し、測定方法を工夫（具体的には治具を試料位置を中心に $\pm 5^\circ$ の揺動）することで、キャピラリーでの測定結果には及ばないものの配向性を持たない強度比からなる回折パターンを得られること、そして今までは所定量の窒化ホウ素 (BN) を混合してペレットを作製しなければならなかった XAFS 測定でも、その準備の手間を省いて、ある程度の測定することができることを確認した。そこで、今年度は、最適な治具の利用方法を模索するとともに、並行して開発を進めている自動リートベルト解析ソフ

トリと組み合わせて粉体試料の測定・解析の高速化を試みた。

4. 実験および結果

Fig.1 は、昨年度課題の成果報告書【2017P0202】でも掲載したキャピラリーおよび開発治具を用いた場合の $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$ の回折イメージと粉末 X 線回折パターンを示す。今回は同型置換体の $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ について従来のキャピラリーによる測定、実験室系 X 線回折装置による同粉末の測定、そして開発治具の揺動角度範囲を変えた同粉末の測定を実施し、自動リートベルト解析ソフトによる構造精密化を行った。

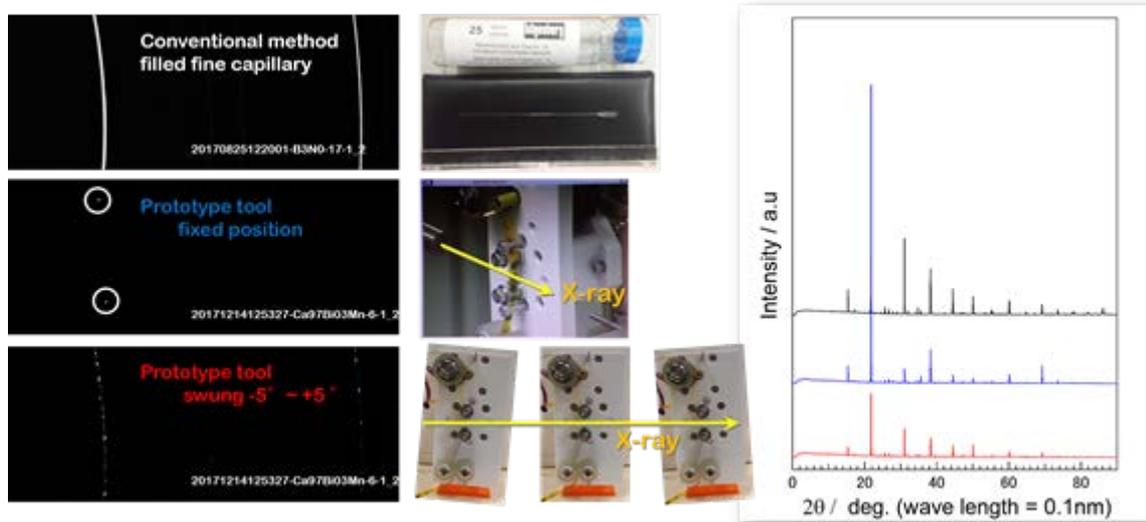


Fig.1 Diffraction image and powder X-ray diffraction patterns of $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-\delta}$

Table.1 は、それぞれのツール・条件で測定した $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3-d}$ の X 線回折測定パターンから算出した格子定数および信頼度因子等を示したものである。治具の揺動を昨年度の $\pm 5^\circ$ からより広角にすることで R 値の低下がみられた。

Table.1 Lattice parameter of $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3-d}$ using Rietveld refinement

	swing	a / nm	b / nm	c / nm	R_{wp}	S
Capillary		0.531435(3)	0.749138(5)	0.529366(4)	4.858	0.3508
LabXRD		0.53133(2)	0.74908(4)	0.52920(3)	8.687	1.0254
Tool	0°	0.53115(2)	0.74868(4)	0.52959(3)	16.492	1.6187
Tool	5°	0.53132(2)	0.74865(3)	0.52929(2)	7.941	0.7814
Tool	7°	0.53124(1)	0.74897(2)	0.52917(2)	6.25	0.6084
Tool	10°	0.53121(1)	0.74897(2)	0.52921(2)	6.896	0.6722

また、Fig.2 はそれぞれのツール・条件で測定した $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3-d}$ の Ca、Mn および O の分率座標をまとめたものである。Ca_z および O1_y の結果を除いた座標では $\pm 10^\circ$ までの揺動により従来のキャピラリーによる測定に近く、かつ今後の改善により実験室系 X 線回折測定から得られるデータよりも妥当な結果が得られる可能性が示された。

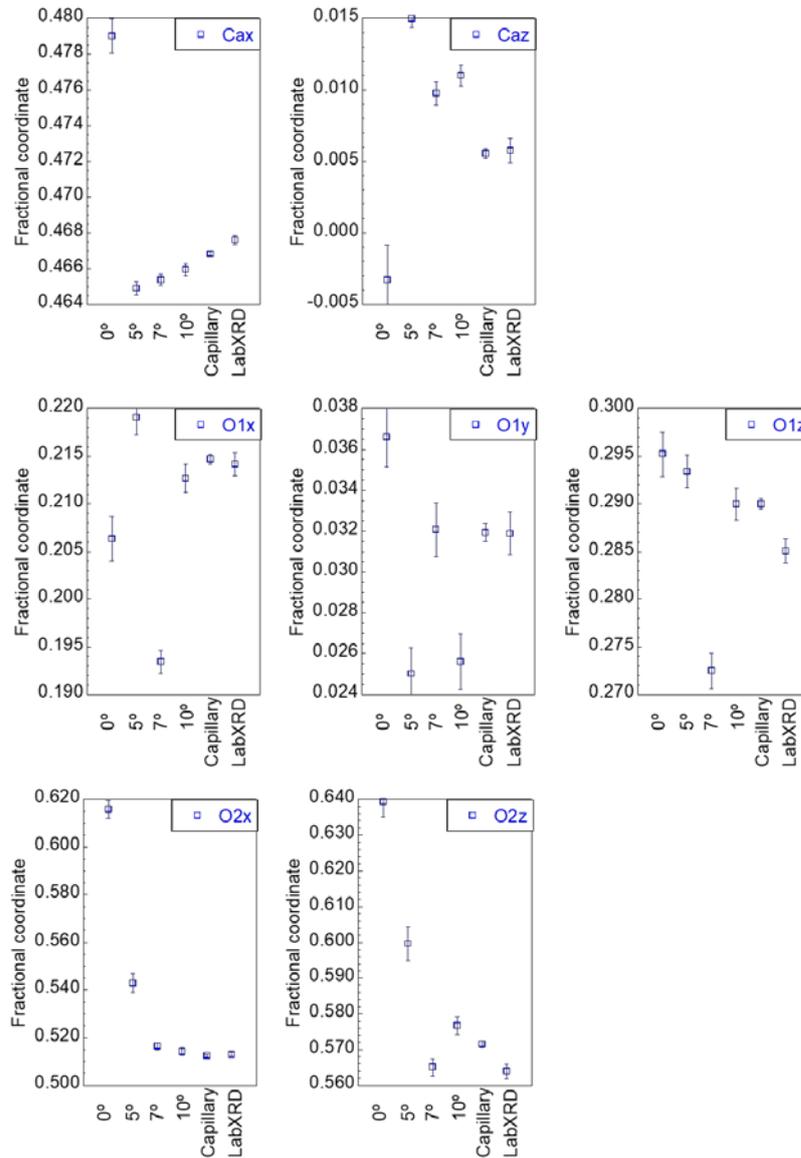


Fig.2 Fractional coordinate of $\text{Ca}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{MnO}_{3-d}$ using Rietveld refinement

Fig.3はBL5S1およびBL11S2でのXAFS測定を当該治具で行うための予備実験である。各試料（黄色のポリイミドテープ上の黒い箇所）にX線が照射されるようにx-y軸を手動で動かし、連続測定を実施した。

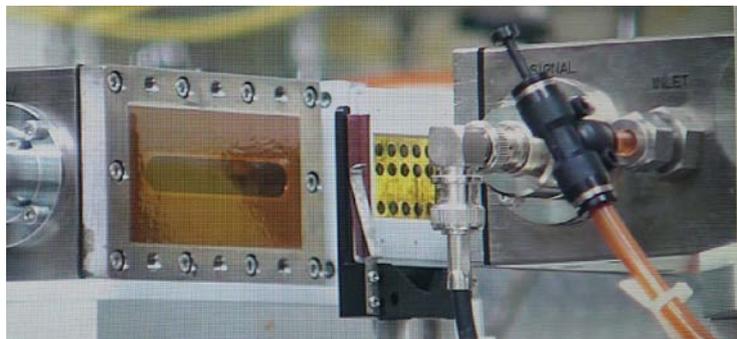


Fig.3 XAFS measurement image with powder library attached to polyimide tape

Fig.4 はそのとき得られたクイックスキャンによる XAFS スペクトルの一部を示す。昨年度は、 $\text{Ca}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}\text{MnO}_{3-d}$ について、従来の BN の希釈ののちにペレット化したものとはほぼ差異がないことを報告していたが、今回 CaMnO_3 の Ca サイトに Bi を置換させた一連の系で測定した場合でも、X 線回折パターンからリートベルト解析された結果から予測される Mn 価数と同じ傾向を観察することができた。

これらの結果に示されるように、改良の課題は残るものの、開発治具の揺動範囲の拡大によりキャピラリーによる測定に近い回折データが得られた。事前のキャピラリー充填作業が不要で測定できること、キャピラリーのセンタリングに要する時間を無くし、その時間を測定に充てられることで、限られた時間内でこれまでより多くの試料の測定が可能になった。また、4時間のシフトタイムでは33~34試料の測定が限界であったが、その倍である70試料前後の測定が可能になる計算となった。

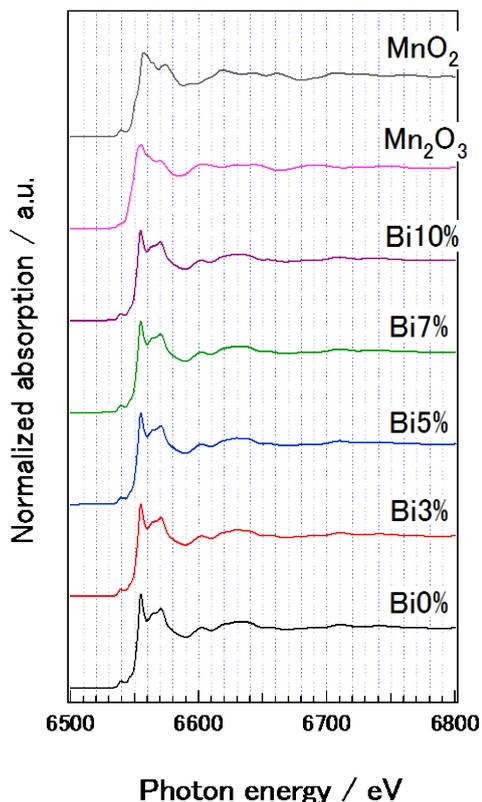


Fig.4 XAFS spectrum of $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_{3-d}$ powder

また、初期構造設定の上で、基本的な結晶学の知識は必要であるものの、1試料あたり10分程度での構造精密化も可能になり、前述の70試料のレベルであれば、測定からデータベース化までの作業が1日以内に収まる可能性を示すことができた。なお、XAFS測定においてもペレット化の作業を排除できる点は大きい。

5. 今後の課題

治具改良とともに様々な材料系でハイスループット合成・評価・解析を実施し、そのデータ群を機械学習へどう生かしていくかの課題を次年度には達成させたい。

参考文献

- 1). A. Aimi, K. Fujimoto, 日本セラミックス協会 第56回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集