

論文の内容の要旨

論文題目 第一原理計算と機械学習に基づくペロブスカイト型
酸（窒）化物の構造と電子状態に関する研究

氏 名 金子 正徳

人間社会が発達してきた歴史上、エネルギーは非常に重要な役割を果たしてきた。しかし、近年の人口増加や経済成長により人類のエネルギー消費量が急増しており、エネルギー消費量およびCO₂排出量は年々増加傾向にある。このことから、これまで主要なエネルギー源であった化石燃料の枯渇が心配されると同時に、代替となる新たなエネルギー源が必要とされている。そこで、地球に照射されている太陽光のエネルギーが新たなエネルギー源として期待されている。太陽光のエネルギーにより水素を生成する化学プロセスとして有望視されているものに水分解光触媒反応がある。水分解光触媒反応は、太陽光を利用し水から水素や酸素を生成する化学プロセスであり、人工光合成とも呼ばれる。1972年、本多と藤島は、水中でルチル型のTiO₂電極を陽極に、Pt電極を陰極に配置し、紫外線を照射しつつ外部バイアス電圧をかけることで、TiO₂電極から酸素、Pt電極から水素が発生することを発見し、この水分解光触媒反応は光照射による水素製造技術として脚光を浴びた。しかし、TiO₂光触媒はバンドギャップが大きく、太陽光のエネルギーの大部分を占める可視光のエネルギーを利用できないという欠点があった。そこで、TiO₂の発見以降、様々な水分解光触媒が研究・報告され、ペロブスカイト構造の材料からも多数の水分解光触媒が発見された。ペロブスカイト型酸化物は、性能の高さや伝導帯のエネルギー準位が適切なこと、光・化学的な安定性から光触媒材料として注目された。しかし、ペロブスカイト型酸化物は、TiO₂と同様に、バンドギャップが大きく紫外線照射下でなければ活性化されないという欠点があった。一方で、ペロブスカイト型酸窒化物はバンドギャップが小さく、可視光吸

収に適しており、近年、可視光照射下で動作する水分解光触媒として有望視されている。ペロブスカイト型酸窒化物のアニオン配置はランダムではなく部分的に何らかの規則性があることがわかっている。一般に、ペロブスカイトの物性は構造歪みに敏感であることから、アニオン配置は極めて重要であると考えられる。しかしながら、特定のアニオン配置を有するペロブスカイト型酸窒化物を合成して分析することが困難であり、アニオン配置を実験的に調査することは依然として難しいことから、ペロブスカイト型酸窒化物におけるアニオン配置は未だ議論されている。このような背景から、ペロブスカイト型酸窒化物はバンドギャップが大きいために可視光応答の水分解光触媒に適さないこと、ペロブスカイト型酸窒化物はアニオン配置についてほとんど分かっていないことが課題となっている。そこで本論文では、ペロブスカイト型酸窒化物および酸窒化物材料（特に、可視光を吸収可能な SrNbO_3 および BaNbO_2N ）に焦点を当て第一原理計算を用いて、原子の配置や化学組成、欠陥、表面構造と電気的・光学的な物性に関わる電子状態を関連付ける事により、電気的・光学的な材料設計の指針を提示した。酸窒化物材料において、機械学習を用いて密度汎関数法では実現が困難なサイズの安定なアニオン配置候補を高速に探索しバンドギャップを予測する手法を提案し、巨大な系における原子配置の最適化手法を提示した。本論文は全6章からなる。

第1章は緒言であり、ペロブスカイト材料について述べ、この物質が電気的・磁氣的に様々な物性を取りうることを説明した。特に、光触媒や光電極などとして研究されているペロブスカイト型酸窒化物および酸窒化物について焦点を当て、光触媒などのアプリケーションとして有用な化合物を説明した。ペロブスカイト型化合物は、原子の配置や化学組成が柔軟にとれるため、多様であり物性を幅広く制御できるが、多様ゆえに複数の因子が絡み合い、実験的な測定での物性との関連づけが難しく、これに対して第一原理計算を用いた研究が有効であった。しかし、ペロブスカイト型酸窒化物においては、O/N アニオン配置（トランス型、シス型など）が無数に存在するが、安定なアニオン配置がほとんどわかっていないという課題についても言及した。

第2章では、固体の電子状態の第一原理計算に関する理論と、機械学習の手法の解説をした。第一原理計算について、多体の電子状態の方程式であるシュレディンガー方程式、第一原理計算に利用した密度汎関数理論(DFT)を説明した。次に、この密度汎関数理論の結晶へ適応について説明した。機械学習については、与えられたデータセットから物性などの値を予測する際に利用する教師あり学習について解説した。機械学習モデルのうち線形回帰および非線形回帰モデルについて解説し、過学習せず妥当なモデルが得られていることを検証するために利用する手法を説明した。

第3章では、ペロブスカイト型酸窒化物のうち、導電性もちつつ赤色に呈色している水分解光触媒の SrNbO_3 に着目し、電子状態や光の吸収について計算することで、この光触媒の光吸収のメカニズムについて検討した。また、欠陥構造・カチオン置換による光の吸収の制御について検討した。光の吸収に相当する誘電関数の虚部の計算から、フェルミ準位

上のバンドからエネルギーの高い空軌道へ遷移する光吸収により、実験で得られる光学ギャップと類似した光学ギャップが生じると予測した。また、通常の半導体光触媒とは異なりバンド図上には存在しないフェルミ面上の k 点からの光学遷移が光学ギャップに最も重要であることを示した。欠陥をもつ構造の光学ギャップの計算から、Sr 欠陥や O 空孔によりフェルミ準位がシフトすることで光学ギャップを調整できることを提案した。また、カチオン置換をした場合にも同様に光学ギャップが存在することから、カチオン置換した化合物についても類似した光学的性質を示すと予測した。

第4章では、水分解光触媒のペロブスカイト型酸化物 $SrNbO_3$ および B サイトカチオンの異なる $SrVO_3$ について計算を行うことで、 d^1 系電子状態のペロブスカイト型酸化物における表面構造と電気的物性・電子状態との関係を明らかにすることを目指した。DFT 計算による既往の研究で $SrNbO_3$ や $SrVO_3$ の仕事関数が非常に小さいと予想されていることについて言及し、スラブモデルと呼ばれる表面モデルを用いた DFT 計算により、 $NbO_2(VO_2)$ 終端において酸素が吸着した方が安定化し、仕事関数が上昇することを示した。このような表面の酸化により、 $SrNbO_3$ は光学遷移により水分解が可能になると予測した。 $SrNbO_3$ は高い電気伝導性をもつが、酸素が吸着した場合には、電気伝導度が低下してしまうことが推察された。仕事関数が低すぎることなく電気伝導度の低下を抑えるには、 NbO_2-OH 終端とすることが好ましいと予測した。また、実空間における電子密度を表す局所電子密度からスラブの厚さ方向への電子の移動しやすさを確認し、励起した電子は電子移動しやすいが、CB 上に生じるホールは移動しづらいことを示し、電気伝導率を改善するには、B サイトカチオンを d 軌道が局在化しづらいカチオンに変えると良いと推察した。

第5章では、光電極 $SrNbO_2N$ および光触媒 $BaNbO_2N$ について着目し、ペロブスカイト型酸窒化物の電子状態と安定構造探索について述べた。 O/N アニオン比による物性の幅広い調節性について、 $SrNbO_{3-x}N_x$ ($0 \leq x \leq 1$) を用いて異なるアニオン比における電子状態を計算し、 $x=0$ の $SrNbO_3$ では金属的なバンド構造をとるのに対して、 N 原子を $x=0.25$ 程度含むだけでも $SrNbO_3$ の導電性を保ちつつ $SrNbO_2N$ のような半導体的なギャップをもつから、 N 原子の量により光吸収や電気伝導度が調整できると予測した。ペロブスカイト型酸窒化物は O/N の配置が無数に存在し、どのようなアニオン配置が安定か分からないため、密度汎関数法により網羅的に構造最適化するのは困難である。これを解決するために、 $BaNbO_2N$ についてランダムに作成したアニオン配置について DFT 計算を行い、機械学習により全エネルギーおよびバンドギャップを予測する手法を提案した。機械学習で得られた全エネルギーの予測モデルにより DFT 計算では困難な $5 \times 5 \times 5$ スーパーセル (625 原子系) についてアニオン配置を予測し、 $BaNbO_2N$ におけるアニオン配置はシス型 3 次元構造をとることを示した。これは、他のペロブスカイト型酸窒化物においてシス型をとるという実験事実と一致していた。また、バンドギャップについて高い精度で予測できたことから、本手法では物性の予測もできると結論した。

以上のように本論文は、ペロブスカイト型酸化物・酸窒化物材料における原子の配置や

化学組成、欠陥、表面構造と電氣的・光学的な物性に関わる電子状態とを関連付ける事により、電氣的・光学的な材料設計の指針を提示している。加えて、ペロブスカイト型酸窒化物材料において DFT 計算と機械学習を組み合わせることで、標準的な DFT 計算で困難な大きなサイズのスーパーセルのアニオン配置を予測できることを示した。

また、カチオン置換、欠陥構造、表面構造を取り扱い、電子状態に重要な影響を与えることを明らかにしたが、これらは一部のドーピング濃度、欠陥量、表面構造に過ぎない。これは第一原理計算の計算コストが高く、取り扱える原子数が制限されるためである。また、実験では第一原理計算では取り扱うことの難しい低濃度欠陥・ドーパントを含む材料がよく利用されている。本研究の第 5 章で示した機械学習と第一原理計算を組み合わせた手法は、各構造に対する計算コストを大幅に削減でき、欠陥構造、ドーピングにも容易に拡張可能である。それゆえ、今後本手法を用いて単純な DFT 計算では議論することが難しかったこのような低濃度欠陥・ドーピングの系を取り扱うことは、低濃度欠陥・ドーピングの影響を議論する際に有益だと考えられる。