

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	第一原理計算による金属酸化物中の水素不純物に関する研究
Title(English)	First-principles study of hydrogen impurities in metal oxides
著者(和文)	角田直樹
Author(English)	Naoki Tsunoda
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12408号, 授与年月日:2023年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大場 史康,神谷 利夫,片瀬 貴義,松石 聡,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12408号, Conferred date:2023/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Chapter 1. “General introduction” (緒言)

酸化物材料における点欠陥の役割およびその理論計算の重要性を述べた。また水素不純物の電荷遷移準位を定義し、材料特性への影響や過去の研究における重要な発見について説明した。

Chapter 2. “Interstitial positions of hydrogen impurities in metal oxides” (金属酸化物における水素不純物の格子間位置)

水素不純物のハイスループット計算を実現するには、格子間位置を自動的に定める方法が必要である。本章では、20種類の金属酸化物中の水素不純物の最も安定な格子間位置を求め、静電ポテンシャル、電子局在関数及び電荷密度との関係を調べた。その結果、静電ポテンシャルの極小値と電子局在関数の極大値がプロトンの格子間位置の予測に有効であり、電荷密度の極小値がヒドリドイオンの格子間位置の予測に利用できることが分かった。また、20種類の金属酸化物における電荷遷移準位(+/-)についても議論した。

Chapter 3. “High-throughput calculations of hydrogen impurities in metal oxides” (金属酸化物における水素不純物のハイスループット計算)

約900種類の酸化物中の水素不純物について、格子間での3つの電荷状態(H_i^+ 、 H_i^0 及び H_i^-)に加え、酸素サイトのヒドリドイオン(Ho^+)の形成エネルギーを一般化勾配近似(GGA)を用いて計算した。また、 H_i^+ と H_i^- の形成エネルギーから格子間水素の電荷遷移準位(+/-)を算出した。対象とした酸化物は、Materials Project データベースから、非磁性、非金属、競合相に対して安定である等のいくつかの条件を満たすものから選択した。その結果、様々な酸化物の水素不純物形成エネルギー及び電荷遷移準位(+/-)の違いは、酸素サイトの静電ポテンシャルや最高占有軌道と最低非占有軌道の平均エネルギー等のホストの電子構造によって概ね説明できることがわかった。

また、 H_i^+ の形成エネルギーを基に、p型半導体の候補となる酸化物の探索をし、有望と思われる3元系酸化物の規則・不規則相について詳細な検討を行った。その酸化物の規則相のバンドギャップは、HSE06 ハイブリッド汎関数による計算では1.7 eVから3.3 eVの範囲にあり、カチオンの配置に大きく依存する事が分かった。そこで疑似的な不規則相のモデルを作り、カチオン空孔、酸素空孔、アクセプタドーパント及び水素不純物の形成エネルギーを計算した。その結果、電子を補償するカチオン空孔の形成エネルギーが高いため、n型ドーピングは比較的容易であることが分かった。一方、正孔を補償する酸素空孔の形成エネルギーは比較的高いものの、フェルミレベルの下限を価電子帯上端(VBM)より約0.2 eV上の位置に制限するためp型ドーピングは難しいことが示唆された。

また、GGA レベルでの水素不純物の形成エネルギーと誘電率依存型ハイブリッド汎関数を用いて定めたバンド端位置を基に、対象酸化物の約20%で水素不純物が浅いドナー準位を示すことを見いだした。このような酸化物の多くは、周期表右側の原子番号の大きな陽イオンであるCd、In、Sb、Pb及びBi等を含んでいる事が分かった。

Chapter 4. “Regression models of hydrogen formation energies and charge transition levels” (水素不純物の形成エネルギー及び電荷遷移準位の回帰モデル)

H_i^+ 、 H_i^- 及び Ho^+ の形成エネルギーと電荷遷移準位(+/-)の線形回帰モデル及びランダムフォレスト回帰モデルを構築した。線形回帰にはラッソ回帰を用いた。 H_i^+ 形成エネルギーの回帰モデルは第一原理計算で得られた値を最も正確に再現し、その平均絶対誤差(MAE)、平均平方二乗誤差(RMSE)、決定係数(R^2)はそれぞれ0.14~0.17 eV、0.20~0.23 eV及び0.95~0.96であった。一方、 H_i^- 形成エネルギーの回帰モデルの精度は最も悪く、MAE、RMSE、 R^2 はそれぞれ0.40~0.43 eV、0.55~0.57 eV及び0.85~0.86であった。この違いは、 H_i^+ と H_i^- の大きさの違いと、陽イオンと陰イオンの多様性の違いに起因すると考えられる。実際、 H_i^+ の多くはOH⁻の局所構造をとるのに対し、 H_i^- は酸化物を構成するカチオン種に依って多様な状態を取りうる。また、 Ho^+ 形成エネルギーの回帰モデルのMAE、RMSE及び R^2 はそれぞれ0.24~0.26 eV、0.34~0.35 eV及び0.85~0.86であり、決定係数は

H_i^- と同程度だが、MAE と RMSE は H_i^- よりも良い結果となった。電荷遷移準位(+/-)の回帰モデルの MAE、RMSE 及び R^2 はそれぞれ 0.23~0.24 eV、0.31~0.33 eV、及び 0.93~0.94 であった。

また、得られたモデルの記述子の解析を行った。その結果、酸素サイト静電ポテンシャルのセル平均や格子間サイト静電ポテンシャルが H_i^+ 形成エネルギーを主に決定していることが明らかになった。一方、 H_i^- 形成エネルギーでは、最高占有軌道と最低非占有軌道の平均エネルギーや体積あたりの酸素濃度が重要で、 H_o^+ 形成エネルギーでは、酸素サイト静電ポテンシャルのセル平均や電気陰性度のセル平均が重要であった。電荷遷移準位(+/-)については、回帰手法に依って同程度の精度のモデルがいくつか提案されたが、ラッソ回帰によるモデルの一つが直感的で合理的であった。このモデルでは、酸素サイト静電ポテンシャルのセル平均、体積あたりの酸素濃度及び格子間サイト静電ポテンシャルが重要な記述子であり、 H_i^+ 形成エネルギーと H_i^- 形成エネルギーの両モデルの重要な記述子で表現されている。

Chapter 5. “General conclusion” (結論)

本研究における結果を総括した。