

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	角田 直樹	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	大場 史康		教授	山本 隆文	准教授
	審査員	神谷 利夫		教授		
		片瀬 貴義		准教授		
	松石 聡		准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“First-principles study of hydrogen impurities in metal oxides (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)”と題して Chapter 1 から Chapter 5 の全 5 章から構成され、英文で執筆されている。

Chapter 1. “General introduction”では、酸化物材料における点欠陥の役割及びその理論計算の重要性を述べている。また、水素不純物の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ている。

Chapter 2. “Interstitial positions of hydrogen impurities in metal oxides”では、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ことを示している。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ている。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有効利用できることを明らかにしている。また、20 種類の金属酸化物を対象にして電荷遷移準位の傾向について議論している。

Chapter 3. “High-throughput calculations of hydrogen impurities in metal oxides”では、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 つの荷電状態(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を用いて計算している。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ている。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を示している。また、 H_i^+ の形成エネルギーの観点から p 型半導体の候補として有望と考えられる 3 元系酸化物を選定し、その規則・不規則相について詳細な検討を行った結果、この物質では酸素空孔の形成エネルギーが比較的高く、 p 型ドーピングの阻害要因であるホールの補償を比較的抑えられることを提案している。さらに、一般化勾配近似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に基づいて、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出している。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を含む傾向があることを示している。

Chapter 4. “Regression models of hydrogen formation energies and charge transition levels”では、 H_i^+ 、 H_i^- 及び Ho^+ の形成エネルギーと電荷遷移準位のラッソ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ている。その結果、 H_i^+ の形成エネルギーの回帰モデルが第一原理計算で得られた値を最も正確に再現している。一方、 H_i^- の形成エネルギーの回帰モデルの精度は最も悪く、その要因として、 H_i^+ と H_i^- の大きさの違い、 H_i^+ の多くは OH 様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ることを挙げている。また、 Ho^+ の形成エネルギーの回帰モデルの予測精度は H_i^- よりも良い結果となっている。さらに、得られたモデルの記述子の解析を行った結果、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^+ の形成エネルギーを主に決定していることを明らかにしている。一方、 H_i^- の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、 Ho^+ の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ることを示している。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かつ合理的であると考察している。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^+ の形成エネルギーと H_i^- の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”では、本研究における結果及び考察を総括している。

以上を要するに、本論文では酸化物中の水素不純物の形成エネルギー及び電子準位について系統的な理論的研究を行い、その傾向を明らかにするとともに、水素不純物に起因した材料機能の設計・探索の指針構築に関する重要な知見を得ている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。