

# 研究報告書

## 「第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓」

研究期間：2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者：大久保 勇男

### 1. 研究のねらい(公開項目 1000 文字未満)

所望の特性を示す物質・材料を任意に設計し、合成することは、物質・材料研究に携わる研究者の夢の一つです。新物質開発の研究は、常に時間と労力を必要とします。「物質設計・物質選択」→「合成」→「特性評価」の一連の研究プロセスは、どれも欠かすことができないプロセスで、それぞれのプロセスで困難が存在しています。1990 年代後半から開発が始まった「コンビナトリアル手法」は、パラレル合成と一括評価により新物質開発研究における「合成」→「特性評価」プロセスの高速化と高効率化を実現しました。しかし、研究の出発点である、「物質設計・物質選択」プロセスの高速化・高効率化には至っておりません。

近年、目覚ましい発展を遂げている第一原理計算と、莫大な量の第一原理計算の計算結果を収録したデータベースの出現は、新物質開発における「物質設計・物質選択」プロセスの強力な手段となりつつあります。第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスは、これまでの経験と勘に基づく物質選択から、科学的根拠に基づく、より確かな「物質設計・物質選択」を可能にしてくれます。実験的研究に強い動機を与えてくれるため、実験研究者には非常に魅力的です。

本研究では、第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスによる「物質設計・物質選択」と、合成パラメーターの最適化に機会学習を用いた高効率合成技術を組み合わせて、「未開拓物質群」の新物質開拓を目指します。第一原理計算とマテリアルズインフォマティクスは、合成と結晶構造の報告はあるものの、物性が未解明な「未開拓物質」の物性予測に効果的です。現在、エネルギーマテリアル(特に熱電変換物質)を目指した「未開拓物質群」の新物質開拓の研究を行っています。特に、優れた熱電輸送特性が期待できる「層状物質」に着目しており、さまざまな層状構造が報告されている「層状窒化物」に着目しています。この層状窒化物は、合成と結晶構造に関してのみ報告されており、物性が未解明な「未開拓物質群」の 1 つです。この層状窒化物の新物質開拓の研究に、「第一原理計算」・「インフォマティクス」・「機械学習」を導入します。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

層状酸化物は、高い超伝導転移温度を示す銅酸化物超伝導体や  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  等の高性能熱電変換物質を含んだ機能性物質群の一つです。酸化物は多様な化学結合と電子状態を形成することから、すべての物性を発現する物性の宝庫であります。このため、酸化物の合成や物性とその理解は、他の物質群に比べて著しく進んでいます。このような状況下で、本研究では、新たな物性の発現と可能性を追求するために「未開拓物質群」である「層状窒化物」に着目します。窒化物は、酸化物に次いで電子状態と化学結合の多様性が期待される物質群で

あり、種々の物性・機能を発現する物質群としての可能性を秘めています。特に、 $AMN_2$ (A・Mは金属イオン)で記述される層状窒化物は、合成と結晶構造に関してのみ報告されている、物性が未解明な「未開拓物質群」の一つです。この、「未開拓物質群」である層状窒化物は、本研究で行った第一原理計算により、さまざまな物性を発現する機能性物質群である可能性が明らかになりました。

この研究では、「未開拓物質群」の新物質開拓の高効率化を目指しました(図 1)。「物質選定」を目的とした第一原理計算を行い、候補物質を実際に合成することを目的とした研究(新しい薄膜合成装置と、機械学習と組み合わせた薄膜合成パラメーターの最適化手法の開発)を行いました。

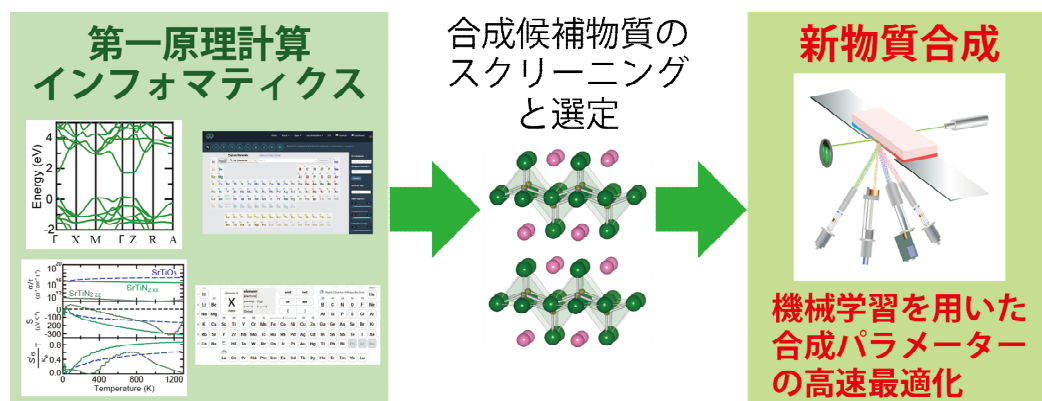


図 1: 第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓の概念図。

## (2) 詳細

### 研究テーマ A: 第一原理計算とインフォマティクスを用いた「物質設計・物質選択」

これまで合成報告例のある26種類すべての $AMN_2$ 層状窒化物の第一原理計算と電子輸送特性計算を行いました(図2)。金属、半金属、半導体をはじめとする種々の電子状態が計算結果から得られました。 $SrTiN_2$ 等の $d^0$ 電子系 $KCoO_2$ 型 $AMN_2$ では、Ti 3d軌道で構成される強い2次元的な電子状態(円筒状のフェルミ面)と、異方性の大きな輸送特性が予想されています。この2次元性の強い電子状態により、高いゼーベック係数(熱起電力)が得られ、熱電変換物質である3次元ペロブスカイト型酸化物である $SrTiO_3$ を超える熱電輸送特性が示唆されています。この $SrTiN_2$ を含む4種類の $AMN_2$ 層状窒化物が、比較対象である $SrTiO_3$ と $KTaO_3$ を超える高い熱電輸送特性が計算結果として得られました。 $\alpha$ - $NaFeO_2$ 型結晶構造の $AMN_2$ 層状窒化物( $SrZrN_2$ ,  $SrHfN_2$ ,  $NaNbN_2$ ,  $NaTaN_2$ )では、結晶構造の異方性とAサイト(Na, Sr)の最外殻電子軌道の違いが原因の、電子状態と電子輸送特性の異常な異方性が予測されました(5. 主な研究成果リスト, (1)論文(原著論文)発表, 1)。 $デラフォサイト$ 型 $AMN_2$ 層状窒化物( $CuNbN_2$ ,  $CuTaN_2$ )は、同じ結晶構造の $デラフォサイト$ 型酸化物である $CuMeO_2$ ( $Me=Al, Ga, In$ )同様に、価電子帯上端でCu 3d軌道とN 2p軌道が混成した電子状態を示し、p型半導体の可能性が示されました。また、遷移金属イオン( $d^n: n \neq 0$ )を含んだ $AMN_2$ 層状窒化物においては、ハーフメタル強磁性や反強磁性等の、興味深い磁気特性を示す可能性が第一原理計算から得られています。これらは合成報告例のある既知物質ではありますが、物性が未解明であり、第一原

理計算を行うことによって、 $\text{AMN}_2$ 層状窒化物が酸化物等と比較しても見劣りしない機能性物質群である可能性を見出しています。

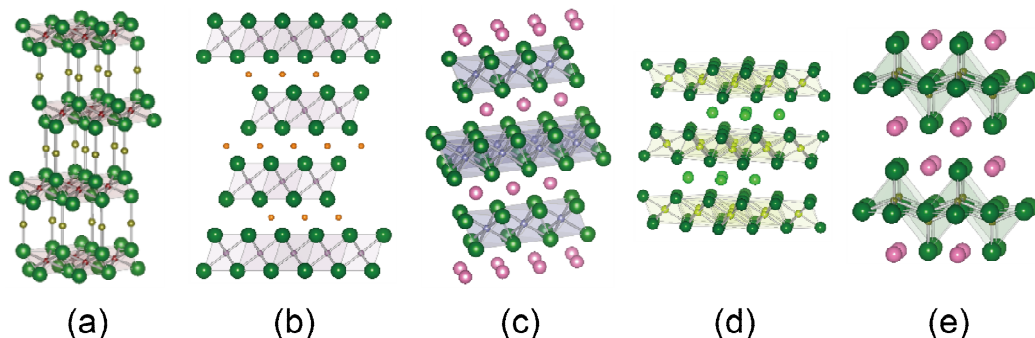


図2:「未開拓物質群」である種々の層状窒化物. (a)デラフォサイト型( $\text{CuTaN}_2$ 等), (b)P3型( $\text{LiMoN}_2$ 等), (c)  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 型( $\text{SrZrN}_2$ 等), (d) $\text{RbCeO}_2$ 型( $\text{BaCeN}_2$ 等), (e) $\text{KCoO}_2$ 型( $\text{SrTiN}_2$ 等).

#### 研究テーマ B: 第一原理計算とインフォマティクスを用いて選定した候補物質の合成装置と機械学習を導入した高効率薄膜作製手法の開発

$\text{AMN}_2$ 等の多成分系金属窒化物は、合成上さまざまな問題が存在し、酸化物等の他の無機化合物に比べて合成が困難な化合物群です。これまでに、エピタキシャル薄膜化技術を用いることで、多成分系金属窒化物合成上の問題点の一つである単純窒化物の異相生成の抑制が報告されており、エピタキシャル薄膜化手法が多成分系窒化物の優れた合成手段であることが示されています。本研究では「層状窒化物」の合成に仕様を特化した、新しいタイプの有機金属分子線エピタキシー(Metal organic-molecular beam epitaxy, MO-MBE)装置の開発を行いました。高融点・低蒸気圧が原因で、安定した原料供給が困難な遷移金属の原料ソースとして、有機金属を用いることで、安定した遷移金属原料の供給を実現しました。また、超高真空中で単結晶基板表面の周期的な原子配列を利用した結晶成長(エピタキシャル成長)が可能であるため、異相や不純物の少ない高品質エピタキシャル窒化物薄膜が可能です。

通常、薄膜作製のみならず、試料合成の合成条件最適化には、時間と労力を必要とします。特に、分子線エピタキシー法を用いた薄膜合成では、最適化すべきパラメーターが数多く存在し、最適な合成パラメーターの組み合わせを決定するために、非常に多くの回数

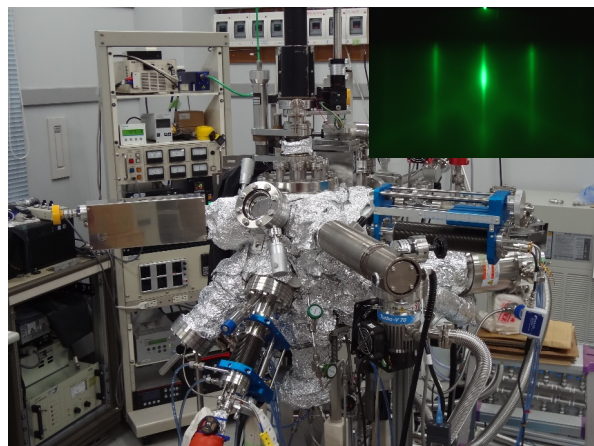


図3: 開発した層状窒化物合成に仕様を特化した新しい有機金属分子線エピタキシー装置. 右上図は作製した窒化物薄膜の反射高速電子線回折パターン.



の実験が必要となります。合成手法が確立された「既知物質」の薄膜作製では、既報やバルク合成条件を参考に薄膜作製パラメーターの最適化が可能ですが、「未合成物質」や作製報告例の無い新物質の薄膜作製においては、合成パラメーター最適化の負担が増加します。このプロセスの高効率化は、新物質開拓研究の時間短縮を図る上で非常に重要となります。そこで本研究では、開発した有機金属分子線エピタキシー装置を用いた薄膜作製実験で、機械学習を活用した高効率薄膜作製パラメーターの最適化手法の開発を試みました。通常、分子線エピタキシー法では、最適な合成パラメーターの組み合わせの決定に数十回から数百回の合成実験を必要としますが、機械学習を用いることで、より少ない実験回数で最適な合成パラメーターの組み合わせを見出すことに成功しました。

開発した有機金属分子線エピタキシー装置と機械学習を用いた薄膜合成実験を通して、第一原理計算とインフォマティクスで選定した合成候補物質の薄膜合成に着手しております。これまでの実験で、作製した薄膜中に合成候補物質の結晶相が含まれていることを確認しており、今後も引き続き、合成条件の最適化を進め、候補物質の合成を目指した実験を継続して行います。

### 3. 今後の展開

本さがけ研究で、第一原理計算・インフォマティクスで選定した候補物質を合成する新しい薄膜作製装置の開発を行うことができました。合成報告例がある物質ではありますが、物性研究に耐えうる異相を含まない単相の試料は得られておりません。開発した新しい薄膜作製装置は、合成候補物質である層状窒化物の単相でかつ結晶性の高い試料の合成が可能な装置です。これまでに、第一原理計算・インフォマティクスで選定した候補物質合成の予備実験の結果が得られており、今後は、候補物質合成実験に、機械学習を組み合わせを行い、効率の高い新物質探索研究を展開し、物性研究へと発展させたいと思います。

「未開拓物質群」の新物質開拓研究は、リスクの高い研究の一つですが、今後も物質・材料に携わる研究者が積極的に取り組む必要のある、普遍性の高い研究テーマです。第一原理計算、インフォマティクス、機械学習の各手法は、この新物質開拓研究を加速させる強力なツールであり、これらの各手法を実験の実験研究にどのように生かしていくかが、今後のマテリアルズインフォマティクスの発展のカギを握ると考えています。引き続き、新物質開拓の実験的研究に、これら3つを取り入れた研究手法の開発と、「未開拓物質群」の新物質開拓研究に取り組んでいきます。

### 4. 自己評価

この「さがけ研究」の支援のお陰で、第一原理計算・インフォマティクスで選定した候補物質を合成する新しい薄膜作製装置の開発に着手することができました。期間中、最も時間を割いたのが、この薄膜作製装置の開発でした。研究を計画した当初より、最も時間と労力を必要とすることは、予測しておりましたが、装置開発以外の研究(特に第一原理計算)が思うように進展させることができませんでした。設計から組み立てまで、すべてを行った薄膜作製装置の開発においては、これまでに無い新しいコンセプトの装置であるが故の、数多くの困難とトラブルがありましたが、当初見込んでいた性能を発揮する装置とすることができました。第一原理計算・インフォマ



ティクスで選定した候補物質合成に至っていないのが残念ですが、これまでの初期実験の結果から、候補物質の合成の見通しが得られおり、引き続き実験を継続して行います。

薄膜作製実験における機械学習の活用は、研究を計画した当初無かった新しい研究テーマで、この「さがけ研究」によって得られました。薄膜作製実験での機械学習の活用が、非常に有望である研究成果が得られており、今後継続して行う研究テーマへと発展しました。

本研究で目指した「第一原理計算、インフォマティクス、機械学習の実験研究への活用」と「未開拓物質群の新物質開拓」の2つは、分野を問わず普遍的な要素を兼ね備えた研究テーマで、科学技術研究のみならず、実用化を意識した研究への波及効果も見込めます。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. I. Ohkubo and T. Mori, "Anisotropic thermoelectric properties in layered complex nitrides with  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-type structure", *APL Mater.* **4**, 104808-1~104808-5 (2016). [招待論文, Supplementary material 4 pages 付]
2. T. Tynell, T. Aizawa, I. Ohkubo, K. Nakamura, and T. Mori, "Deposition of thermoelectric strontium hexaboride thin films by a low pressure CVD method", *J. Cryst. Growth* **449**, 10~14 (2016).
3. I. Ohkubo and T. Mori, "Comparative study of exchange correlation functional and potential for evaluating thermoelectric transport properties in d<sup>0</sup> perovskite oxides", *J. Phys. Soc. Jpn.* **86**, 074705-1~074705-7 (2017). [Supplemental Material 4 pages 付]
4. G. Guélou, M. Martirosyan, K. Ogata, I. Ohkubo, Y. Takefuda, N. Kawamoto, Y. Kitagawa, J. Ueda, S. Tanabe, K. Maeda, K. Nakamura, T. Aizawa, and T. Mori, "Rapid deposition and thermoelectric properties of ytterbium boride thin films using hybrid physical chemical vapor deposition", *Materialia* **1**, 244~248 (2018).
5. I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, I. Ohkubo, N. Satoh, and T. Mori, "Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation", *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19**, 836~862 (2018). [Review Article]

### (主要な学会発表)

1. [依頼講演] 大久保勇男, "第一原理計算・インフォマティクス主導による新窒化物材料の開発", (独)日本学術振興会, 先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会, 平成30年度 第2回研究会, 2018年6月8日, 理化学研究所.
2. [学会発表] Isao Ohkubo and Takao Mori, "Development of unexplored materials accelerated by first-principle calculations and informatics", The 10th International Workshop on Combinatorial Materials Science and Technology (COMBI2018), October

2-5, 2018, Yokohama, Japan.

3. [学会発表] Isao Ohkubo and Takao Mori, "Prediction of thermoelectric transport properties in layered complex nitrides", The Minerals, Metals & Materials Society(TMS) 147<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, March 11-15, Phoenix, Arizona USA.
4. [依頼講演] 大久保勇男, "第一原理計算を用いた未開拓物質群の熱電変換機能開拓", 大久保勇男, 高分子学会 17-1 印刷・情報記録・電子用材料研究会, 2017 年 6 月 7 日, 東京理科大学 森戸記念館.
5. [依頼講演] 大久保勇男, "第一原理計算を用いた物性予測 -新物質開拓の高効率化を目指して-", 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会 第 164 回研究会, 2016 年 5 月 24-25 日, 堀場製作所 東京オフィス.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(受賞)

1. Royal Society of Chemistry (RSC; 英国王立化学会), Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP), 2017 年 Outstanding Reviewer, 2018 年 3 月.