

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合し
た材料開発の革新」
研究課題「データ駆動型材料探索に立脚した
新規半導体・誘電体の加速的開拓」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2023年3月

研究代表者：大場 史康
(東京工業大学科学技術創成研究
院、教授)

§1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、高精度・高速第一原理計算と機械学習の統合により、信頼性の高い *in silico* (計算機中)ハイスループットスクリーニングを実現すること、そして高度な実験技術を基盤とした合成・評価・デバイス化とのインタープレイにより、半導体と誘電体のケーススタディを通じて新材料開発の加速をデモンストレーションすることを構想した。さらに、得られた大規模データに基づいて物質の再分類、材料設計・探索指針の再構築を行い、材料科学並びに材料研究・開発の発展に広く貢献することを目指した。得られた成果の概要は以下の通りである。

材料探索グループとデータ科学グループの連携により、第一原理計算による種々の基礎物性・欠陥特性の予測手法の開発、第一原理計算と機械学習の連携による *in silico* スクリーニング手法の開発、大規模第一原理計算データベース構築と目標とする物性値条件に合わせたデータベースの自動拡張手法の確立、無機化合物の各特性に着目したケミカルトレンドの解析手法の開発と応用を行った。これらの手法により、実験を担当する材料創製グループ、太陽電池グループ、誘電体グループがターゲットとする各種半導体・誘電体材料に関して、有望な候補物質を推薦した。

データ科学グループが提案したアクティブラーニングに基づいた相図作成効率化手法については、CALPHAD 法との連携による相境界予測の効率化や並列実験への対応等、手法・プログラムの高度化を着実に進めるとともに、チーム内外の実験グループと連携してその有効性をデモンストレーションした。さらに、相図作成現場において本手法を広く利用できるように web アプリケーションを開発・公開した。また、ベイズ最適化による実験条件の推薦手法の開発も進め、実験系の研究者・技術者が汎用 PC 上で容易に利用可能なアプリケーションを開発・公開した。

材料創製グループと材料探索グループが連携して進めた新規半導体の開拓に関しては、2 元系窒化物を網羅的に合成し、理論計算結果も踏まえて俯瞰的な理解を進めることで、多元系窒化物の探索指針や合成方法に関する有益な知見を得た。これをもとに多元系窒化物の検討を進めた結果、有望な新規窒化物半導体合金と予測された $\text{CaZn}_2\text{N}_2\text{-CaMg}_2\text{N}_2$ 全率固溶体を高压合成法により作製し、可視光ほぼ全域をカバーしたバンドギャップ制御とバンド端発光を確認した。また、MBE による CaZn_2N_2 薄膜のエピタキシャル成長に成功した。さらに、新規ワイドギャップ半導体の候補としてオキシカルコゲナイドの探索を行ったところ、無機結晶構造データベース(ICSD)に未登録の 2 種類の新物質の合成に成功した。

太陽電池グループと材料探索グループが連携して進めた新規光吸収層・バッファ層材料としてのリン化物半導体の開拓については、新物質を含む複数の有望な 3 元系リン化物を見出し、それらの合成手法を確立するとともに電気的・光学的特性を明らかにした。また、コンタクト層挿入による ZnSnP_2 セルの変換効率の更新や関連物質 CdSnP_2 の製膜と成長メカニズム解明に関する成果が得られた。 $\text{Mg/Zn}_3\text{P}_2$ セルについては、界面反応層を含んだ接合により太陽電池として機能していることを明らかにした。

誘電体グループと材料探索グループが連携して進めた新規誘電体の開拓と特性発現メカニズムの解明においては、新規強誘電体 $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ を発見するとともに、その置換系の相転移挙動を実験・理論計算の両面から考察することで本物質系の誘電特性制御に関する知見を得た。また、異価数元素置換を施した TiO_2 について、高誘電率と高抵抗を両立する新しいプロセスを開発した。さらに、多元系酸化物の異種元素置換により、高い誘電率と広い温度領域にわたる優れた温度安定性を兼ね備え、さらにはバイアス電場印加下で誘電率が増強する優れた非強誘電体物質系を見出した。

以上の成果は、計 61 回のチーム全体・個別ミーティングでの議論により、各サブテーマの中心となったグループ外からの意見や計算・実験技術も取り入れ、チーム全体が一丸となって研究を推進したことで得られたものであり、43 編の学術論文の他、国内外の様々な学術会議において公表した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. アクティブラーニングに基づいた相図作成効率化手法の開発と応用

概要: アクティブラーニングに基づいた相図作成効率化手法を提案し、CALPHAD 法との連携による相境界予測の効率化や並列実験への対応等、手法・プログラムの高度化を進めるとともに、チーム内外の実験グループと連携してその有効性をデモンストレーションした。[Phys. Rev. Mater. 2019, ACS Mater. Lett. 2020, Scr. Mater. 2022, Mater. Des. 2022 他]。さらに、相図作成現場において本手法を広く利用できるような web アプリケーションを開発・公開した [https://aiphad.org/]

2. 光電子機能性半導体の開拓

概要: 有望な新規窒化物半導体合金と理論予測された CaZn_2N_2 と CaMg_2N_2 との全率固溶体を高圧合成法により作製し、可視光ほぼ全域をカバーしたバンドギャップ制御とバンド端発光を確認した [Inorg. Chem. 2019]。そして、MBE による CaZn_2N_2 薄膜のエピタキシャル成長に成功した [ACS Appl. Electron. Mater. 2019]。また、新規ワイドギャップ半導体の候補としてオキシカルコゲナイドの探索を行ったところ、無機結晶構造データベース(ICSD)に未登録の 2 種類の新物質の合成に成功した。

3. 新規強誘電体の開拓と特性発現メカニズムの解明

概要: 新規強誘電体 $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ を発見するとともに、その置換系の相転移挙動を実験・理論計算の両面から考察することで強誘電性発現メカニズムを明らかにし、本物質系の誘電特性制御に関する指針を得た [Chem. Mater. 2019, Chem. Mater. 2020, Chem. Mater. 2021, Phys. Rev. Mater. 2022]。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 新規光吸収材料としてのリン化物半導体の開拓と太陽電池セル構造の最適化

概要: 新規リン化物光吸収層・バッファ層材料の合成と物性評価を、理論計算結果を踏まえて進めた結果、新物質を含む複数の有望な 3 元系リン化物を見出した [High Temp. Mater. Process. 2022]。また、コンタクト層挿入による ZnSnP_2 セルの変換効率の更新 [Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2021] や関連物質 CdSnP_2 の製膜と成長メカニズム解明に関する成果が得られた [ACS Appl. Energy Mater. 2018]。Mg/ Zn_3P_2 セルについては、界面反応層を含んだ接合により太陽電池として機能していることを明らかにした [ACS Appl. Mater. Interfaces 2018]。

2. TiO_2 系高誘電率高絶縁性常誘電体作製プロセスの開発

概要: 異価数元素置換を施した TiO_2 について、高誘電率と高抵抗を両立する新しいプロセスを見出し、セラミックスキャパシタへの応用研究へと展開している [J. Mater. Chem. C 2020, 特開 2021-147247]。

3. 逆バイアス効果を示す新規高誘電率誘電体の開発

概要: 多元系酸化物の異種元素置換により、高い誘電率と広い温度領域にわたる優れた温度安定性を兼ね備え、さらにはバイアス電場印加下で誘電率が増強する優れた非強誘電体物質系を見出し、セラミックスキャパシタへの応用研究へと展開している。

<代表的な論文>

1. Ryoji Katsube, Kei Terayama, Ryo Tamura, and Yoshitaro Nose, “Experimental establishment of phase diagrams guided by uncertainty sampling: An application to the deposition of Zn–Sn–P films by molecular beam epitaxy”, ACS Materials Letters, Vol. 2, No. 6, pp.571-575, 2020.

概要:本研究により開発したアクティブラーニングに基づいた相図作成効率化手法を製膜実験へ応用した。光吸収半導体 ZnSnP_2 の MBE による製膜をモデルケースとした結果、専門知識を有していない技術補佐員でも少ない実験回数で ZnSnP_2 単相膜が得られる条件を決定できた。さらに、当初は予見できなかった相を、たった 4 回の製膜実験で見出すなど、本手法の有効性をデモンストレーションした。

2. Yasuhide Mochizuki, Takayuki Nagai, Hirokazu Shirakuni, Akitoshi Nakano, Fumiyasu Oba, Ichiro Terasaki, and Hiroki Taniguchi, “Coexisting mechanisms for the ferroelectric phase transition in $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ ”, Chemistry of Materials, Vol. 33, No. 4, pp.1257-1264, 2021.

概要:本研究で見出した擬 Ruddlesden-Popper 型化合物 $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ は、強誘電性と反強誘電性が競合した弱強誘電性というユニークな物性を示す。その強誘電性の発現メカニズム解明と物性制御指針の確立を目的として、実験と理論計算の相補的利用により調べた結果、本系の強誘電性において構成元素の共有結合性と酸素八面体回転の競合が重要な役割を担うことを明らかにした。

3. Guillaume Deffrennes, Kei Terayama, Taichi Abe, and Ryo Tamura, “A machine learning-based classification approach for phase diagram prediction”, Materials & Design, Vol. 215, pp.110497-1-9, 2022.

概要:既知の状態図を収集し学習することで、未知の状態図が予測できれば、材料研究の加速が期待できる。本研究では、計算状態図データを収集し、熱力学的性質と CALPHAD 法を利用した状態図予測に有効な記述子を導入することで、精度の高い予測モデルを作成した。Al、Cu、Mg、Si、Zn のうち3つを成分とした3元系等温状態図を対象とした単相、2相、3相共存を区別する予測モデルは、平均 84%の正答率を示した。本研究で導入した状態図予測用記述子は GitHub で公開している[<https://github.com/GuillaumeDeffrennes/DesPD>]。

§2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「材料探索」グループ

研究代表者: 大場 史康 (東京工業大学科学技術創成研究院 教授)

研究項目

・計算科学・データ科学に立脚したインシリコスクリーニング

② 「データ科学」グループ

主たる共同研究者: 田村 亮 (物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主幹研究員)

研究項目

・材料探索のためのデータ科学手法の開発と応用

③ 「材料創製」グループ

主たる共同研究者: 平松 秀典 (東京工業大学科学技術創成研究院 教授)

研究項目

・有望物質の合成・物性評価・モデルデバイス化

④ 「太陽電池」グループ

主たる共同研究者: 野瀬 嘉太郎 (京都大学大学院工学研究科 准教授)

研究項目

・新規光吸収半導体の創製と太陽電池セル化

⑤ 「誘電体」グループ

主たる共同研究者: 谷口 博基 (名古屋大学大学院理学研究科 准教授)

研究項目

・新規誘電体材料の創製

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

1. リン化合物光吸収半導体に関する米国 NREL との連携体制の構築

JST 国際強化支援により、博士課程学生を米国再生可能エネルギー研究所 (NREL) の Adele Tamboli 博士のグループへ 4 か月間派遣し、共同研究を行った。彼女らのグループが用いているコンビナトリアル合成による半導体製膜手法は機械学習との相性が良く、これを 3 元系リン化合物光吸収半導体に応用することで材料探索のハイスループット化のための基礎研究を行った。この研究については、その後も継続的に議論を行っている。

2. 相図作成効率化手法開発の加速のための連携体制の構築

機械学習による相図作成効率化手法の開発に際して、本 CREST チーム外のデータ科学手法の専門家との密接な連携体制を構築している。また、本手法の応用のため、NIMS 内の相図の専門家との連携を強化している。さらに、本プロジェクトで雇用していた博士研究員が国外に異動したことに伴い、国際的な連携を視野に入れた取り組みを開始した。

また、Windows で実行できる機械学習アプリケーションを一般公開しており、本チーム内に加えて、NIMS 内のいくつかの実験グループで既に本アプリケーションを使用した材料探索が行われており、手法改善に向けたフィードバックを得ている。本ソフトウェアは産業界においても複数の民間企業で利用されていると聞いている。さらに、web アプリケーションを一般公開し、産学官におけるユーザ獲得を進めている。