

第一原理計算による無機材料の欠陥特性計算

小川 幹太

京都大学大学院理学研究科 化学専攻

無機材料の欠陥は、その電子構造と光機能を左右する。本研究では京都大学のスーパーコンピュータを活用し、層状ペロブスカイト材料の電子構造と物質安定性を中心に、ハイブリッド汎関数を用いた第一原理計算を行った。欠陥計算は計算条件の整備と一部の予備的検討にとどまったが、層間相互作用と安定性の関係を明らかにし、多カチオン設計による新規材料探索へつなげた。

1 研究の背景と目的

結晶中の欠陥は、わずかな濃度であっても材料の構造や電子物性を大きく変える。光触媒や太陽電池では、欠陥がバンドギャップ内に準位を形成し、光励起キャリアの再結合中心となることでエネルギー変換効率を低下させる場合がある。一方、欠陥が存在しても性能を失いにくい「欠陥耐性」を示す材料も知られており、その起源を理解できれば新しい光機能材料の探索に有用な設計指針となる。

しかし、実材料中に低濃度で存在する欠陥の種類、位置、電荷状態を実験のみで特定することは容易ではない。第一原理計算は、候補となる欠陥構造の安定性と電子状態を原子・電子レベルで比較できる有力な手段である。本研究では、複雑な層状構造をもつ無機材料を主な対象として、欠陥が生成しやすい条件と欠陥準位の成因を明らかにし、個別物質にとどまらない材料設計の考え方へつなげることを目的とした。

2 スーパーコンピュータを用いた計算

欠陥を周期境界条件のもとで扱うには、完全結晶を拡張したスーパーセルに空孔などを導入し、構造緩和、全エネルギー、電子状態を欠陥配置ごとに計算する必要がある。さらに、バンドギャップや軌道準位を適切に記述するためハイブリッド汎関数を用いると、計算量は大幅に増加する。本研究でも当初は 100~200 原子規模のスーパーセ

ルを用いた系統的な欠陥計算を計画していた。

一方、実際の研究期間では、欠陥計算に先立って完全結晶の電子構造を再現するための計算条件を検討し、複数の組成・構造について物質安定性と軌道特性を比較する作業に多くの時間を要した。本制度で GPU を利用できたことにより、計算コストの高いハイブリッド汎関数による検討を進められたが、欠陥配置を網羅的に比較する段階までは到達しなかった。

3 欠陥計算の検討状況

層状ペロブスカイト酸化物については、酸素空孔を導入した一部のモデルを作成し、欠陥形成に伴う構造変化とエネルギーを予備的に検討した。結晶学的に異なる酸素サイトの間でエネルギーに差が生じる可能性は確認したものの、対象としたサイト数や計算条件は限定的であり、欠陥生成エネルギーのサイト依存性を系統的に結論づけるには至っていない。

また、層状有機無機ペロブスカイトについても、ハイブリッド汎関数のパラメータ調整と完全結晶の電子構造計算を優先したため、欠陥計算そのものは十分に実施できなかった。したがって、本研究期間に得られた成果の中心は欠陥特性の解明ではなく、将来の欠陥計算に必要な計算条件の整理と、完全結晶における軌道相互作用・物質安定性の理解である。

4 層状有機無機ペロブスカイトへの展開

層状有機無機ペロブスカイトでは、電子構造を信頼性高く記述するため、ハイブリッド汎関数の計算条件を検討した。条件調整に時間を要したため当初予定した欠陥計算には至らなかったが、得られた計算結果から層間相互作用と物質安定性の関係を明らかにし、新規材料探索の指針を得た。計画どおりに進まなかった点も含め、電子状態計算の精度を確保したことは、今後の欠陥計算を進めるための重要な基盤となった。

関連する成果として、擬ハロゲン SCN⁻を導入した層状 Ag-Bi 二重ペロブスカイトを創製し、軌道特性に基づく多カチオン設計によって構造安定性と組成自由度を拡張できることを示した。さらに、組成によるバンドギャップの制御と高い環境安定性を確認した。本成果は ChemRxiv に投稿済みである [1]。

5 電子構造計算から得られた知見

本研究で得られた主要な知見は、層状材料の安定性が単純なイオン半径や配位数だけではなく、層内・層間の軌道相互作用によって大きく変化することである。完全結晶のバンド端を構成する軌道を比較することで、構成イオンの置換が結合状態と構造安定性に及ぼす影響を整理できた。この知見を基に、擬ハロゲンと複数の金属カチオンを組み合わせる材料設計へ展開した。

欠陥耐性との関係については、現段階では仮説を提示できるにとどまる。欠陥が生じた際に深い局在準位を形成しにくいかどうかを判断するには、欠陥を含むスーパーセルについて、複数のサイト、電荷状態、化学ポテンシャルをそろえた計算が必要である。今回得た完全結晶の電子構造はその出発点となるが、欠陥耐性を実証したものではない。

スーパーコンピュータは、複数の組成と構造を同一の計算精度で比較し、実験で合成・評価する候補を絞り込むうえで有効であった。一方で、ハイブリッド汎関数を用いた欠陥計算には依然として大きな計算コストが必要であることも明確になった。今後は、予備計算で対象サイトを絞ったうえで高精度計算を行うなど、段階的な計算手順を整備する必要がある。

6 まとめと今後の展望

本研究では、申請時に掲げた系統的な欠陥特性計算を十分に完了することはできなかった。欠陥計算は一部の予備的検討にとどまり、欠陥生成のサイト選択性や欠陥耐性について一般的な結論を得る段階には達していない。一方、層状有機無機ペロブスカイトの電子構造と物質安定性を詳しく検討し、層間相互作用と多カチオン化に基づく新規材料設計へ展開できたことは、本研究の具体的な成果である。

今後は、今回整備した計算条件を用い、まず代表的な酸素空孔についてサイトと電荷状態を限定した計算から着手する。その後、化学ポテンシャルを考慮した生成エネルギーや欠陥準位を系統的に比較し、実験による組成分析・分光測定・光機能評価と照合する。欠陥計算の実施範囲と不確実性を明示しながら、伝導帯を含む欠陥耐性の理解へ段階的に進めたい。

7 参考文献

[1] Bhawna, K. Ogawa, K. Matsushima, T. Ohmi, and T. Yamamoto, “Multi-Cation Engineering in Stable Thiocyanate-Templated Layered Double Perovskite Halides,” ChemRxiv (2026 年 2 月 24 日 投稿) .

8 謝辞

本研究は、京都大学学術情報メディアセンターのスーパーコンピュータ共同研究制度（若手・女性研究者奨励枠）の支援を受けて実施した。

This research partly used computational resources under Collaborative Research Program for Young・Women Scientists provided by Academic Center for Computing and Media Studies, Kyoto University.