

令和 5 年 5 月 4 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02167

研究課題名(和文) AIを導入したマテリアルズインフォマティクスによる巨大光吸収半導体の開発

研究課題名(英文) Development of semiconductors with extraordinary strong light absorption based on Materials Informatics incorporating AI

研究代表者

藤原 裕之 (Fujiwara, Hiroyuki)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：40344444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：機械学習および第一原理計算により巨大光吸収を示す半導体材料を見つけることを目的として、高スループットで光学吸収スペクトルを計算できる新たな手法(PHS法)を開発した。この場合には、高精度の第一原理計算(HSE06法)によるバンドギャップ計算がボトルネックとなるが、さらにこれを解消するため、機械学習(サポートベクター回帰)によりバンドギャップを0.2eV程度の精度で簡易計算できる手法も開発した。未知材料によりAI教師データを構築することを目的として、I-II-V族系化合物(合計250結晶)の大規模計算を行い、新たな太陽電池材料としてCaNaAs, BaNaP, BaKP, BaKAsを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マテリアルズインフォマティクスによる材料探索は、今後ますます多用されて行くと考えられる。但し、マテリアルズインフォマティクスによる大規模光学材料探索においては、限られた時間で多くの材料の光学物性を高いスループットで計算することが本質的に重要となる。本研究では、光学材料(特に太陽電池材料)の材料探索に特に必要となる第一原理計算手法および機械学習法を提案し、短時間で材料の光吸収係数を高精度で計算できる手法を確立した。さらに、太陽電池に適切なバンドギャップおよび光吸収係数を有し、資源的な制約の少ない新しい光学材料(CaNaAs, BaKP, BaKAs)を見出した。

研究成果の概要(英文)：To find semiconductors exhibiting extraordinary strong light absorption by using machine learning and density function theory, we have developed a new optical-spectra calculation scheme (PHS method). In this case, the high-precision band gap calculation based on HSE06 approach becomes a limitation step. To achieve high throughput calculation within PHS, we have further developed a machine learning method (support vector regression analysis) that allows the fast and simple prediction of the band gap with the accuracy of  $\sim 0.2$  eV. To generate AI training data incorporating various new materials, we performed a large scale first-principles calculations for I-II-V group semiconductors (a total of 250 crystals) and find promising solar cell materials of CaNaAs, BaKP, BaKAs.

研究分野：半導体(太陽電池)

キーワード：巨大光吸収

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1)過去に開発された太陽電池用途の半導体材料は、全て比較的小さい  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  程度の光吸収係数を示す。しかし、太陽電池の高効率・低コスト化には、極めて大きい光吸収係数 ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) を持つ材料の開発が極めて有効であることがデバイスシミュレーションから明らかになっている。そのため、 $10^5 \text{ cm}^{-1}$  程度の非常に高い光吸収係数を有する材料が見つければ、デバイス開発に大きな革新が起こると期待されるが、現状ではそのような材料は見つかっていない。

(2)光吸収係数は、材料作製後に光学評価を行って決定するのが理想であるが、この場合には多くの異なる試料を作製・評価するのに多大な時間がかかる。そのため、光吸収係数の評価には、第一原理計算による評価が極めて有効である。これに、近年大きく発展した人工知能(AI)を活用することにより、大規模探索が可能になると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、新たな光デバイス用半導体材料を開発することを主目的として、機械学習を活用したマテリアルズインフォマティクスにより、これまでの常識を覆す巨大光吸収係数 ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) を有する半導体を開発する。特に太陽電池応用を視野に入れ、資源が豊富に存在する元素を中心に材料探索を行う。検討を要する材料の組み合わせは膨大になるため、AI を積極的に活用して、材料探索を大幅に効率化する。

### 3. 研究の方法

本研究の開発は、多層プロセスを用いて段階的に行う。まず初めに資源豊富な元素を地殻存在度より選定し、次に第一原理計算により各元素の組み合わせに最適な結晶構造を推定する。そして、計算より得られた結晶構造に第一原理計算をさらに適用して材料の光吸収係数を算出する。原子組成・結晶構造と対応する吸収係数から得られるデータをAIのいわゆる教師データとして活用することにより、組み合わせとして可能な膨大な原子組成の中から、巨大光吸収を示す半導体材料を効率的に発見する。

### 4. 研究成果

(1)本研究を進めるため、まずAIに適用できるデータベースの構築を目指した。具体的には、地殻中に1000 ppm以上存在する高存在度元素により構成される結晶化合物に焦点を当てて材料探索を実行した。しかしこの場合には、データベースとして活用できる化合物数は少なく、350 ppmまで閾値を低下させて検討した。光学データベースの構築に際しては、まず汎用データベースにより初期スクリーニングを行い、目標元素だけで構成される化合物12万個の中から半導体材料であることおよび単位格子の原子数が20個以下であることを選定理由として72個の化合物を選択し、さらに、第一原理計算のバンドギャップ計算から、直接遷移型材料39個を選択した。太陽電池として適用可能なバンドギャップ領域であることを考慮すると材料は8個にまで低下する。上記のスクリーニングの結果から、既存材料に材料探索範囲を限定した場合には、太陽電池に利用可能な化合物が極めて少ないことが示された。

一方、第一原理計算により半導体材料の光吸収係数を非常に少ない計算コストで計算する手法(PHS法)を新たに開発することに成功した(図1)。この手法では、計算コストの低い一般化勾配近似(PBE法)により計算される光学スペクトルを、総和則を利用し、ハイブリッド汎関数(HSE06)により計算される正しいバンドギャップで補正する方法である。HSE06により光学吸収スペクトルを計算するのが理想ではあるが、この場合は計算負荷が決めて高く、計算に

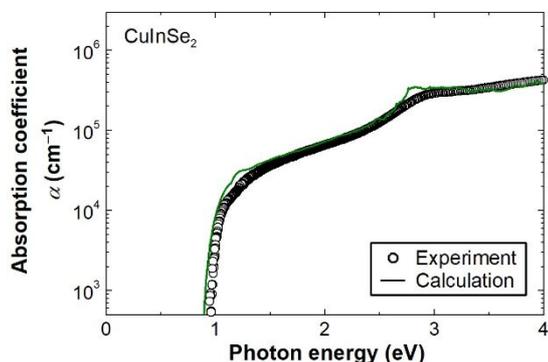


図1. 実験(丸)およびPHS法による第一原理計算(実線)から得られるCuInSe<sub>2</sub>結晶の光吸収係数の比較

長い時間がかかる欠点がある。確立した PHS 法では、HSE06 により計算されたバンドギャップだけを利用することにより、全体の計算負荷を低下させている。さらに、この手法により高い光吸収係数を示す新しい材料(BaZrS<sub>3</sub>系:カルコゲナイドペロブスカイト)の計算を実施し、非常に高い精度で実験値を再現できることを確認した。しかし、既存材料のデータベースを適用して半導体の光学的性質(バンドギャップおよび光吸収係数)を第一原理計算により計算する場合、正確な評価にはハイブリッド汎関数を使用した厳密計算が必要であり、これには1材料当たりの計算時間が2~7日と非常に長いことが示された。そのため、半導体材料を効率的に見つけ、さらに高スループットの計算を実施する必要があることが判明した。

(2)第一原理計算において高スループット計算を実行することを目的とし、機械学習を使用した半導体バンドギャップの予測技術を確立した。具体的には、機械学習法としてサポートベクター回帰(SVR)を適用し、第一原理計算の低コスト計算法であるPBEより決定した半導体バンドギャップから、高精度計算法であるHSE06のバンドギャップを機械学習により算出できるようにした。SVR解析には、まず様々な結晶構造より得られたPBEとHSE06のバンドギャップ値を学習データとして適用し、さらに元素の基本的な特性等を説明変数として適用することにより、バンドギャップ値を機械学習により0.2 eV程度の誤差で計算できるようにした(図2)。SVR解析では、線形・非線形および様々な説明変数の組み合わせにより予測精度の向上を試みたが、現状では、半導体のバンドギャップに関する説明変数の精度が十分でなく、より高い精度での計算が困難である結果が示された。但し、上記の計算プロセスは、これまでに確立した未知探索材料の光学特性計算手法(PHS法)と組み合わせることが可能であり、さらに同一プラットフォームのプログラミングによる計算の完全自動化が実現可能である。

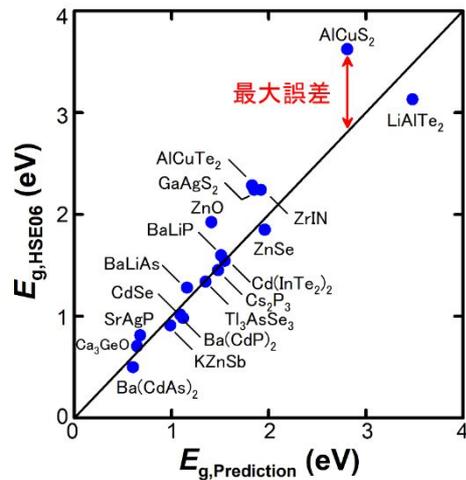


図2 .SVRの機械学習により予測されるバンドギャップ( $E_{g,Prediction}$ )と高精度第一原理計算(HSE06)により得られるバンドギャップ( $E_{g,HSE06}$ )の比較。

(3)巨大光吸収を示す半導体物質を効率的に探索するためには、AIに適用可能な大規模データベース(半導体バンドギャップおよび光吸収係数)が不可欠である。しかし、既存のデータベースでは、地殻中に350 ppm以上存在する高存在度元素により構成される結晶化合物に焦点を当てると、データベースとして活用できる半導体化合物の数が非常に少ないことが明らかとなった。そのため、教師データの拡充を目的として、これまでに報告されていない新たな化合物材料の探索を行った。具体的には、上記(1)の研究で見つけた高い光吸収を示すことが分かっている新規材料BaNaPに着目し、その元素を同族元素で置換した材料(合計125化合物)の結晶構造、光学特性、バンド構造を計算した。当研究で進めている半導体材料の光学特性計算は、多くの細分化されたステップから構成されていたが、大規模計算を高速で行うための統一プラットフォームでの完全自動プログラムを完成させ、大規模計算を行った。特に、BaNaPの結晶構造(六方格子または底心直方格子)を固定し、I族、II族およびV族元素を自由に入れ替え、これまで合成されていない結晶構造(合計250)を構築した。仮定した結晶構造は、全て構造最適化を行い、第一原理計算によりバンドギャップ(PBE法、 $\gamma$ -sol法およびHSE06法)を計算し、さらにPHS法により光学吸収スペクトルを計算した。その結果、太陽電池等に应用可能な高い光吸収を示し、なおかつ適切なバンドギャップ(0.9~2.0 eV)を示す26の有望な結晶材料を発見した(図3)。今回は教師データを増やすため、LiやSrなどのレアアース金属も候補元素として仮定しており、見つかった有望材料もこれらのレアアースを含む結晶が多い結果となった。但し、BaおよびCa系(CaNaAs, BaKP, BaKAs)に関しては、極めて有望な光学材料を発見した(図4)。

上記材料は今後の光学デバイス応用が期待されるが、光吸収係数に関しては、バンド端付近で一般的な $10^4 \text{ cm}^{-1}$ 程度の値を示しており、従来材料と同程度の値を示した。これまでに様々な材料の光吸収スペクトルを計算により求めて来たが、巨大光吸収を示す材料の発見にはまだ至っていない。

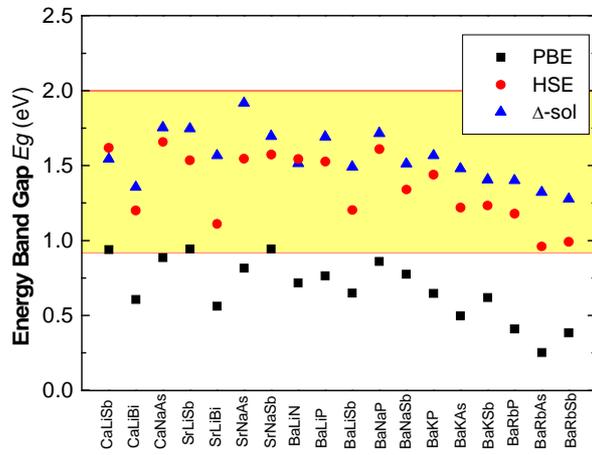


図 3 . I-II-V 族系結晶の第一原理計算 (PBE 法、 $\Delta$ -sol 法、HSE06 法)により得られるバンドギャップ値.図には、太陽電池材料として期待できる 0.9-2.0 eV の領域を黄色で示している.PBE 法のバンドギャップは過小評価されることが知られている.

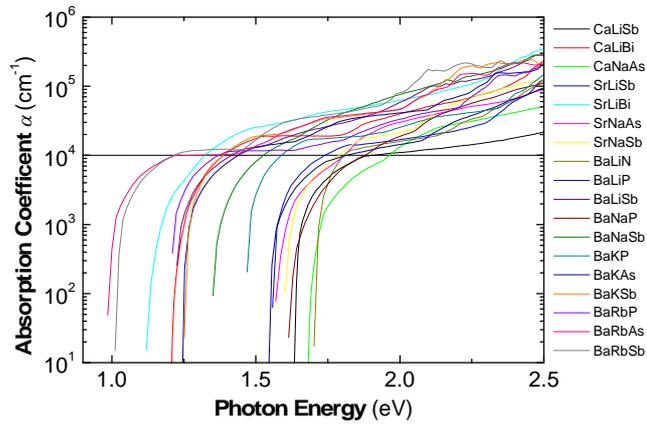


図 4.本研究で見いだされた太陽電池材料として有望な I-II-V 系結晶の光吸収係数.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishiwaki Mitsutoshi、Fujiwara Hiroyuki	4. 巻 172
2. 論文標題 Highly accurate prediction of material optical properties based on density functional theory	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 109315 ~ 109315
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.commatsci.2019.109315	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishigaki Yukinori、Nagai Takayuki、Nishiwaki Mitsutoshi、Aizawa Takuma、Kozawa Masayuki、Hanzawa Kota、Kato Yoshitsune、Sai Hitoshi、Hiramatsu Hidenori、Hosono Hideo、Fujiwara Hiroyuki	4. 巻 4
2. 論文標題 Extraordinary Strong Band Edge Absorption in Distorted Chalcogenide Perovskites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 1900555 ~ 1900555
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/solr.201900555	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西脇 光俊、加藤 義経、小沢 将征、藤原 裕之
2. 発表標題 第一原理計算とデバイスシミュレーションによる新太陽電池材料の限界効率予測
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	志賀 元紀  (Motoki Shiga)  (20437263)	岐阜大学・工学部・准教授     (13701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関