

博士論文

第一原理計算と機械学習に基づく
ペロブスカイト型酸（窒）化物の構造と
電子状態に関する研究

平成 30 年度
東京大学大学院
工学系研究科化学システム工学専攻

37-167139 金子 正徳
KANEKO, Masanori

目次

1. 緒言	1
2. 手法	20
2.1. 固体における第一原理計算	20
2.1.1. シュレディンガー方程式	20
2.1.2. 密度汎関数理論	20
2.1.3. 密度汎関数の分類	24
2.1.4. 結晶における波動関数の表現	25
2.2. 材料設計における機械学習	26
2.2.1. 回帰手法の分類	26
2.2.2. 線形的手法	27
2.2.3. 非線形的手法	27
2.2.4. モデルの妥当性	28
3. ペロブスカイト型酸化物 SrNbO_3 の電子状態と光物性	30
3.1. イントロダクション	30
3.2. 計算手法	32
3.3. 電子状態	37
3.4. 光吸収	39
3.5. 欠陥による電子状態への影響	42
3.6. カチオン置換による光吸収への影響	45
3.7. 結論	49
4. ペロブスカイト型酸化物 SrNbO_3 の表面の電子状態	54
4.1. イントロダクション	54
4.2. 計算手法・モデル	55
4.3. 仕事関数	57
4.4. 電気伝導率・プラズマ振動数	61

4.5.	空間的な電子状態と局所状態密度.....	63
4.6.	結論.....	69
5.	ペロブスカイト型酸窒化物の電子状態と安定構造探索.....	72
5.1.	ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ の電子状態.....	72
5.1.1.	イントロダクション.....	72
5.1.2.	計算手法・モデル.....	72
5.1.3.	O/N 比による電子状態の変化.....	72
5.1.4.	結論.....	73
5.2.	ペロブスカイト型酸窒化物 BaNbO_2N の安定構造探索.....	74
5.2.1.	イントロダクション.....	74
5.2.2.	計算手法・モデル.....	75
5.2.3.	説明変数・データセット.....	76
5.2.4.	データセット分析.....	79
5.2.5.	全エネルギーの回帰モデルの作成・検証.....	81
5.2.6.	安定アニオン配置の取得・検証.....	84
5.2.7.	結論.....	89
6.	結言.....	93

1. 緒言

持続可能な社会

人間社会が発達してきた歴史上、エネルギーは非常に重要な役割を果たしてきた。しかし、近年の人口増加や経済成長により人類のエネルギー消費量が急増しており、エネルギー消費量およびCO₂排出量は年々増加傾向にある。このことから、これまで主要なエネルギー源であった化石燃料の枯渇が心配されると同時に、代替となる新たなエネルギー源が必要とされている。持続可能な社会のためには、この新たなエネルギーは再生可能でクリーンなものであることが望ましい。

太陽光エネルギー

地球に照射されている太陽光のエネルギー 1.3×10^5 TW は、2010年に全人類が消費したエネルギー 1.6×10^4 TW [1] を大幅に超えている。そこで、太陽光のエネルギーを効率的に活用することで、多くのエネルギー問題を解決すると期待される。

クリーンなエネルギーキャリア 水素

水を水素と酸素へ分解することで太陽光のエネルギーを貯蔵する、というアイデアは古くから有望なアイデアと考えられてきた。1874年にすでに Jules Verne は、限りのある石炭資源と水の電気分解から生じる水素の可能性を認識しており、「水は未来の石炭になるだろう」とコメントしている[2]。水素は、酸素と結合する際に、H-H結合が保持していたエネルギーを容易に放出することができ、反応後にのこる生成物はH₂O(水蒸気)のみであるため、クリーンなエネルギーキャリアであると考えられている。

水分解触媒

水分解光触媒反応は、太陽光を利用し水から水素や酸素を生成する化学プロセスであり、人工光合成とも呼ばれることがある。1972年、本多と藤島は、水中でルチル型のTiO₂電極を陽極に、Pt電極を陰極に配置し、紫外線を照射しつつ外部バイアス電圧をかけることで、TiO₂電極から酸素、Pt電極から水素が発生することを発見した[3]。この光電効果は、本多-藤嶋効果と呼ばれている。水

を電気分解するためには理論的には最低でも 1.23 V の電圧をかける必要がある。この TiO₂ は、それよりも低い約 0.5 V 程度のバイアス電圧で水分解できたため、光照射による水素製造技術として脚光を浴びた。水分解光触媒のメカニズムは次のようなものである。まず、光触媒である半導体に光が照射され、その光のエネルギー $h\nu$ がバンドギャップよりも大きいとき、光は吸収され価電子帯の電子を伝導帯に励起する。伝導帯に励起電子 e^- が、価電子帯に正孔 h^+ が生じる [4-6]。これらの励起電子と正孔の内、一部は光を生じ再結合しつつ、拡散していき表面へ到達する。そして、表面において励起電子は H^+ を還元し水素を、正孔は H_2O を酸化し酸素を発生させる [7]。

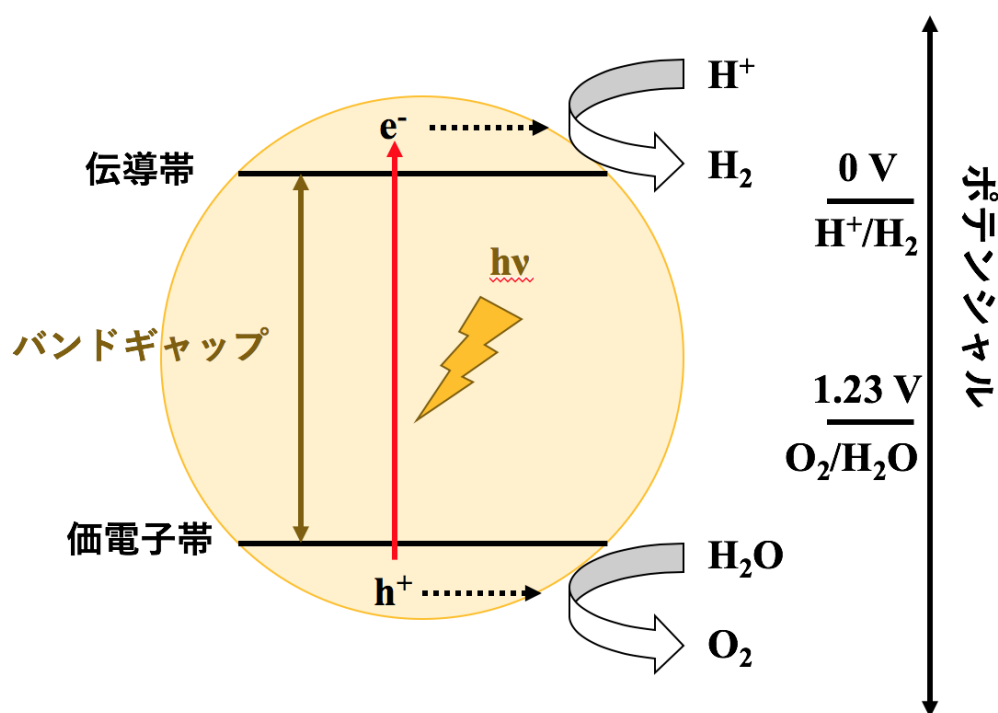
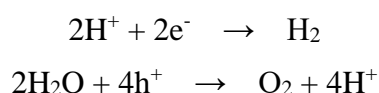


図 1-1 半導体の光触媒における水分解の仕組み

ところで、太陽光のスペクトル AM1.5G (太陽光が地表に垂直に照射するよりも 1.5 倍の距離を通過し、散乱光も考慮する条件。1.5 倍の距離とは斜め約 42° で照射することに相当。) には、紫外線 (UV)、可視光 (Vis)、赤外線 (NIR) の領域があり、それぞれ太陽エネルギーの内、4、53、43% を占めている。つまり、最もエネルギーの高い紫外線領域はほとんど含まれていないことがわかる、太陽光のエネルギーを有効活用するためには、その次にエネルギーの高い可視光まで利用できることが望ましいことがわかる。しかし、TiO₂ のバンドギャップは約 3.0 eV と可視光 (エネルギーレンジ 1.65~3.26 eV) と比べて大きいことから、電子を励起させるには紫外光 (エネルギーレンジ 3.10~ eV) を照射する必要がある、可視光では光触媒反応がほとんど生じないという欠点がある。水分解を目的としない光触媒としては、TiO₂ に N 原子をドーピング (注入) することで光触媒を可視光応答化することができることが報告されている [8]。このような窒素アニオンをドーピングすることによって可視光応答するようになる仕組みは、ドーピングした窒素アニオンの N 2p 軌道からなる準位が TiO₂ の O 2p 軌道からなる価電子帯の上に形成され、バンドギャップが縮小するためである。しかし、このドーピングしたアニオンの N 2p 軌道からなるバンドはバンド分散が小さいため、生じるホールの移動度が低いことから、光触媒活性が低下してしまうといった欠点がある。

加えて、TiO₂ は水素発生における欠点がある。光触媒材料が水分解を行うには価電子帯の上端 (VBM) と伝導帯の下端 (CBM) が、H⁺/H₂ と O₂/H₂O の酸化還元電位を挟んでいる必要がある。つまり、伝導帯の下端は NHE に対して 0V 未満の電位である必要があり、価電子帯の上端は、1.23 V (1008 nm の光に相当) を超える電位にある必要がある。TiO₂ は H⁺/H₂ と O₂/H₂O の酸化還元電位を挟んでいるが、水素発生に対しての励起電子のエネルギーは、辛うじて足りている程度で十分ではない。

遷移金属酸化物光触媒

TiO₂ の発見以降、TiO₂ のような d⁰ 型の電子状態をもつ遷移金属酸化物 (Ti⁴⁺、Nb⁵⁺、Ta⁵⁺等) および d¹⁰ 電子状態をもつ遷移金属酸化物 (Ga³⁺、In³⁺、Ge⁴⁺等) からは多くの光触媒材料が報告されている [9, 10]。遷移金属酸化物において、伝導帯は一般に、d⁰ 電子状態の遷移金属酸化物ではその金属カチオンの空の d 軌道、d¹⁰ 電子状態の金属酸化物ではその金属カチオンの空の sp 混成軌道からできて

いる。価電子帯は一般に、0 2p 軌道からなる。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H																		He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	Se	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	

d^0 -group
 d^{10} -group

図 1-2 水分解を示す $d^0 \cdot d^{10}$ 系遷移金属酸化物光触媒

ペロブスカイト

ペロブスカイト構造の材料からも多数の水分解光触媒 [11-19] が発見されている。例えば、1980 年頃には本研究の対象である SrNbO_3 と同じくペロブスカイト構造の酸化物である SrTiO_3 による水分解反応が報告されている [20, 21]。ペロブスカイト（灰チタン石）は、1839 年に Gustav Rose によってロシアのウラル山脈で発見された化学組成 CaTiO_3 の鉱物で、著名な鉱物学者の Lev Aleksevich von Perovski (1792-1856) にちなんで名づけられた [22]。ペロブスカイトと同じ結晶構造は、ペロブスカイト構造（以降、単にペロブスカイトと表記する）と呼ばれている。ペロブスカイトは組成式 ABX_3 （A と B: カチオン、X: アニオン）で表される（図 1-3）。X には灰チタン石 CaTiO_3 のように酸素が入ることの他に、窒素・硫黄・ハロゲンなどが入ることができる。B サイトカチオンに対して X アニオンは 6 配位しており、B サイトカチオンを中心とし X アニオンを角とする BX_6 八面体を構成している。 BX_6 八面体は頂点を共有することで、3 次元ネットワークを形成しており、その間隙に A サイトカチオンが配置している。一般に A サイトカチオンは B サイトカチオンよりわずかに大きい。 SrTiO_3 の場合は A サイトが Sr^{2+} 、B サイトが Ti^{4+} 、X サイトが O^{2-} となっている。Ti の電子配置は $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$ であるため、 Ti^{4+} の電子配置は $[\text{Ar}]$ となり、 d^0 型の電子状態をとっている。長年、ペロブスカイト化合物は、無機構造とハイブリッド有機-無機構造 [23] の両方で、強誘電特性 [24]、超伝導 [25]、巨大磁気抵抗効果 [26] などにつ

いて調べられてきた。また近年、光起電力としての優れた材料 [27] や水分解光触媒としても研究されている。

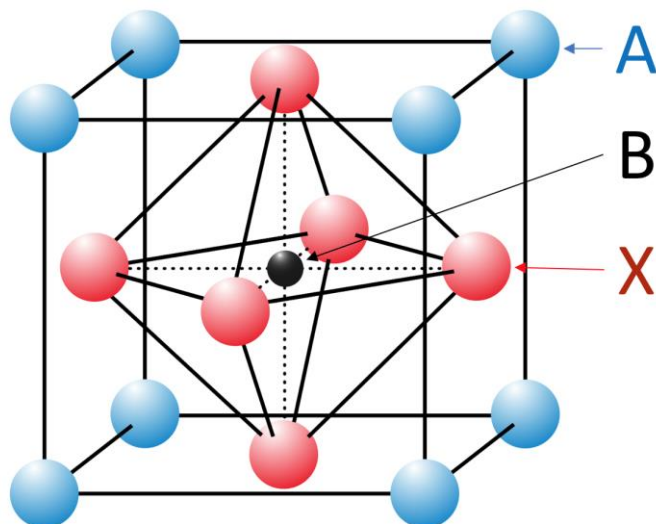


図 1-3 ペロブスカイト型構造 (A, B: カチオン、X: アニオン)
(Pinin [Public domain], from Wikimedia Commons を改変して作成)

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3

周期表上の自然に存在する金属元素の約 90 %が、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 として安定に存在できることが知られている。電子構造および結晶構造の柔軟性と多様性から、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は様々な材料設計に利用できると考えられており、多くの実験的および理論的研究がなされてきた。ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は、強誘電性 [28-30]、巨大磁気抵抗 [31]、酸素イオン拡散 [32]、超伝導 [33]、金属絶縁体転移 [34]、イオン伝導 [35]、熱電 [36]、焦電 [37]、誘電 [38] および光学特性 [39] などの興味深い多様な物理および化学的性質をもつことが報告されている。これらの性質から、ランダムアクセスメモリ、コンデンサ、ディスプレイ、圧電デバイス、アクチュエータなどのアプリケーションでの利用が考えられている。

理想的なペロブスカイト構造ではすべての B-O-B の角度が 180 度となる。しかし材料によっては、ペロブスカイトの構造歪みは、A と B のイオンの大きさの比と金属イオンの電子配置によって、B イオンのずれや八面体回転 (チルト) が生じている構造も多い [40]。

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の安定性を予測基準として、Goldschmidt によ

ってトレランスファクタ (t) という指標が提案されており、酸化物ペロブスカイト構造と八面体の構造予測の基準として広く受け入れられている。

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

$R_A \cdot R_B \cdot R_O$ はそれぞれ A サイトカチオン・B サイトカチオン・ O^{2-} のイオン半径である。理想的には $t > 1$ のとき六方晶、 $0.9 < t < 1$ のとき立方晶、 $0.71 < t < 0.9$ のとき斜方晶や菱面体晶をとる。理想的なペロブスカイトの場合、トレランスファクタは 1.0 となるが、ほとんどの立方晶系ペロブスカイト型酸化物のトレランスファクタは 0.8~0.9 の範囲であり、室温で単純な立方晶構造を有するペロブスカイト型酸化物は少ないことがわかったが、多くは高温でこの理想的な構造をとると考えられている。理想的なペロブスカイト型酸化物は空間群 $Pm\bar{3}m$ の立方体である。

ペロブスカイト型酸窒化物 $AB(O, N)_3$

ペロブスカイト型酸化物は、性能の高さや伝導帯のエネルギー準位が適切なこと、光・化学的な安定性から光触媒材料として注目されていた [41-46]。しかし、ペロブスカイト型酸化物水分解光触媒の欠点は、 TiO_2 と同様に、バンドギャップが大きく紫外線照射下でなければ活性化されないことである。先程説明したように、地表に届く太陽光には、紫外線が数%しか含まれていないため、太陽光を変換するにはあまり効果が期待できない。

酸化物の TiO_2 を可視光応答化する際に N 原子をドープしたのと同様に、ペロブスカイト型酸化物よりもペロブスカイト型酸窒化物の方が可視光吸収に適したバンドギャップをもつことは容易に推測できる。ペロブスカイト型酸窒化物 $AB(O, N)_3$ は、ペロブスカイト型酸化物の O 原子が一部 N 原子になり、B サイトカチオン中心に酸素原子および窒素原子が配位している構造である。窒化原子を導入した事により O 2p と N 2p 軌道または N 2p 軌道のみで価電子帯が構成され、価電子帯のエネルギー準位が高くなることでバンドギャップが縮み、可視光吸収に適切なバンドギャップをもつようになる。また、 H_2 を生成するための適切なエネルギー準位、硫化物や窒化物よりも安定であるといった好ましい特徴を持つ [47]。それゆえ、近年、ペロブスカイト型酸窒化物は、太陽光 (特に可視光) 照射下で動作すると期待される水分解光触媒として有望視されている [48-50]。

ペロブスカイト型酸窒化物のアニオン配置

ペロブスカイト型酸窒化物において、アニオン配置はランダムではなく部分的に何らかの規則性があることがわかっている。一般に、ペロブスカイトの物性は、 BX_6 八面体の傾斜や変形などから生じる小さな構造歪みに敏感であるため [51]、酸窒化物のアニオン配置は、それらの特性に関して極めて重要であると考えられる。このような特異的なアニオン配置は、圧電性 [52] および強誘電性 [53] の原因であると考えられている [54]。誘電体材料において、 O/N アニオン配置は B カチオンの変位の方向を決める重要な因子であると予想されている [51]。

ペロブスカイト型酸窒化物において、 N^{3-} がシス配置で B サイトカチオンに配位することはよく知られている。さらに、中性子回折 [55–58] および電子回折 [59] は、いくつかのペロブスカイト型酸窒化物の結晶中に特定のアニオン配置があることが示されている。

$SrMO_2N$ ($M=Nb, Ta$) のアニオン配置は中性子回折と電子線回折を用いて研究されており、局所アニオン配置は二次元での無秩序なジグザグ MN 鎖の形成として説明できることを明らかにされている [51, 60]。しかしながら、ペロブスカイト型酸窒化物におけるアニオンの秩序化の原理は未だ議論されている。ただ、特定のアニオン配置を有するペロブスカイト型酸窒化物を合成して分析することも困難な課題であり、アニオン配置を実験的に調査することは依然として難しい。

近年、理論的な研究により、アニオン配置を予測することが試されている。例えば、ポーリングの第二の規則が、酸窒化物などの多様な組成と構造タイプを持つ酸化物・アニオン混合系中のアニオン配置をよく推定することが示された [61]。また、第一原理電子構造計算と分子動力学シミュレーションによって、 ABO_2N ($A=Ca, Sr, Ba; B=Ta, Nb$) の全エネルギー計算によるアニオン配置が研究されている [62]。短い $Ta-N$ 結合およびより長い $Ta-O$ 結合の配置が優位であることが結論付けられた。 $BaTaO_2N$ および $SrTaO_2N$ においても第一原理計算を用いて研究が行われている [63]。

機械学習・マテリアルズインフォマティクス

過去、実験やシミュレーションをベースとした新規材料探索が行われてきた。しかし、機械学習アプローチの発達に伴い、機械学習を化学へ適応する試みが行われるようになってきた。機械学習は、与えられたデータから対象となる値を予測すること、類似したデータをクラスタリングすること、隠れた規則を見つける

ことができる。また、手法によっては、一度機械学習モデルを学習させることで、与えられたデータに対して、対象となる値の予測などを非常に高速に行うことができる。そのため、機械学習などを化学に用いたマテリアルズインフォマティクスアプローチによるデータ駆動型の高効率な材料探索が期待されている。対象となる物性の予測モデルやクラス分類モデルを作るデータ駆動型機械学習アプローチは、膨大な数の候補材料や構造の探査によく利用されている [64, 65]。他には、依存化学データからの未知の規則の抽出（発見）にも利用されている [66-71]。このとき問題となるのが、物質を特徴づける説明変数（記述子、特徴量）をどのように作成するかというものである。この説明変数が、物性の予測に適切なものでなければ、得られる機械学習モデルの予測精度は非常に低くなってしまう。説明変数には、大きく分けて2つの種類がある。一つは、その分野に詳しい研究者が作成した説明変数 [72-75]、他方は、物質の特徴を理論的に計算式へ落とし込み作成した説明変数である。前者は、1960年代から様々なものが考案されており現在も利用されている。後者は、前者とは異なり、構造などから自動的に計算されるもので、直接物性値と相関があるとは限らないが特定の問題へ最適化されていないため様々な物性の予測へ適応できるという長所がある。このような計算式から得られる説明変数としては、クーロンポテンシャルを行列表示したクーロン行列や動径対称関数 [76-78]、などが提案されている。これらの説明変数は、物質の対称操作に対して値が変わらないことを仮定することが多い。例えば、原子の動径分布関数を用いた説明変数は、回転操作に対して不変性がある [79]。しかし、この場合には、角度に関する成分を含んでいないため、角度情報が重要な物質では適切ではないことがある。分子であっても説明変数の作成にはこのような難しさがあるが、固体の場合はさらに難しい。例えば、固体の説明変数の場合は、どのようなユニットセル選択を選択しても同様の値が得られるべきだが [80]、これは単純ではない。そのため、固体で多種の元素を用いる事のできる説明変数として Smooth Overlap of Atomic Positions (SOAP) やクーロン行列があるが、未だ種類は少ない。

本研究の目的

本論文は「第一原理計算と機械学習に基づくペロブスカイト型酸（窒）化物の構造と電子状態に関する研究」と題し、全6章からなる。上述の背景から、ペロブスカイト型化合物は様々なアプリケーションのために研究されているが、ペロブスカイト型酸化物はバンドギャップが大きいために可視光応答の水分解光触媒に適さないこと、ペロブスカイト型酸窒化物はアニオン配置がほとんど分かっていないことが課題となっている。そこで本論文では、ペロブスカイト型酸化物および酸窒化物材料（特に、可視光を吸収可能なペロブスカイト型化合物 SrNbO_3 および BaNbO_2N ）に焦点を当て第一原理計算を用いて、原子の配置や化学組成、欠陥、表面構造と電氣的・光学的な物性に関わる電子状態を関連付ける事により、電氣的・光学的な材料設計の指針を提示した。酸窒化物材料において、機械学習を用いて密度汎関数法では実現が困難なサイズの安定なアニオン配置候補を高速に探索しバンドギャップを予測する手法を提案し、巨大な系における原子配置の最適化手法を提示した。

第1章は緒言であり、ペロブスカイト材料について述べ、この物質が電氣的・磁氣的に様々な物性を取りうることを説明した。特に、光触媒や光電極などとして研究されているペロブスカイト型酸化物および酸窒化物について焦点を当てて、光触媒などのアプリケーションとして有用な化合物を説明した。ペロブスカイト型化合物は、原子の配置や化学組成が柔軟にとれるため、多様であり物性を幅広く制御できるが、多様ゆえに複数の因子が絡み合い、実験的な測定での物性との関連づけが難しく、これに対して第一原理計算を用いた研究が有効であった。しかし、ペロブスカイト型酸窒化物においては、 $0/\text{N}$ アニオン配置（トランス型、シス型など）が無数に存在するが、安定なアニオン配置がほとんどわかっていないという課題についても言及した。

第2章では、固体の電子状態の第一原理計算に関する理論と、機械学習の手法の解説をした。第一原理計算について、多体の電子状態の方程式であるシュレディンガー方程式、第一原理計算に利用した密度汎関数理論 (DFT) を説明した。次に、この密度汎関数理論の結晶へ適応について説明した。機械学習については、与えられたデータセットから物性などの値を予測する際に利用する教師あり学習について解説した。機械学習モデルのうち線形回帰および非線形回帰モ

デルについて解説し、過学習せず妥当なモデルが得られていることを検証するために利用する手法を説明した。

第 3 章では、ペロブスカイト型酸化物のうち、導電性をもちつつ赤色に呈色している水分解光触媒の SrNbO_3 に着目し、電子状態や光の吸収について計算することで、この光触媒の光吸収のメカニズムについて検討した。また、欠陥構造・カチオン置換による光の吸収の制御について検討した。

第 4 章では、水分解光触媒のペロブスカイト型酸化物 SrNbO_3 および B サイトカチオンの異なる SrVO_3 について計算を行うことで、d 系電子状態のペロブスカイト型酸化物における表面構造と電気的物性・電子状態との関係を明らかにすることを目指した。

第 5 章では、光電極 $\text{SrNbO}_{2-x}\text{N}_x$ および光触媒 $\text{BaNbO}_{2-x}\text{N}_x$ について着目し、ペロブスカイト型酸窒化物の電子状態と安定構造探索について述べた。 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) を用いて O/N アニオン比による物性の幅広い調節性を説明した。ペロブスカイト型酸窒化物は O/N の配置が無数に存在し、どのようなアニオン配置が安定か分からないため、密度汎関数法により網羅的に構造最適化するのは困難である。これを解決するために、 $\text{BaNbO}_{2-x}\text{N}_x$ についてランダムに作成したアニオン配置について DFT 計算を行い、機械学習により全エネルギーおよびバンドギャップを予測する手法を提案した。

第 6 章は結言であり、総括として本論文の結果をまとめ、更なる理論的研究の展望を述べた。

以上のように本論文は、ペロブスカイト型酸化物・酸窒化物材料における原子の配置や化学組成、欠陥、表面構造と電気的・光学的な物性に関わる電子状態とを関連付ける事により、電気的・光学的な材料設計の指針を提示した。加えて、ペロブスカイト型酸窒化物材料において DFT 計算と機械学習を組み合わせることで、標準的な DFT 計算で困難な大きなサイズのスーパーセルのアニオン配置を予測できることを示し、巨大な系における原子配置の最適化手法を提示した。

参考文献

- [1] BP Statistical Review of World Energy June 2013, BP Statistical Review of World Energy, BP p.l.c, 1 St James' s Square, London, SW1Y 4PD, UK.
- [2] Osterloh, F. E., & Parkinson, B. A. (2011). Recent developments in solar water-splitting photocatalysis. *MRS bulletin*, 36(1), 17-22.
- [3] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Photolysis-decomposition of water at the surface of an irradiated semiconductor. *Nature*, 238(5385), 37-38.
- [4] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.
- [5] Bard, A. J., & Fox, M. A. (1995). Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts of Chemical Research*, 28(3), 141-145.
- [6] Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341-357.
- [7] Yang, L., Zhou, H., Fan, T., & Zhang, D. (2014). Semiconductor photocatalysts for water oxidation: current status and challenges. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(15), 6810-6826.
- [8] Asahi, R. Y. O. J. I., Morikawa, T. A. K. E. S. H. I., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *science*, 293(5528), 269-271.
- [9] Maeda, K., & Domen, K. (2007). New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(22), 7851-7861.
- [10] Tee, S. Y., Win, K. Y., Teo, W. S., Koh, L. D., Liu, S., Teng, C. P., & Han, M. Y. (2017). Recent Progress in Energy - Driven Water Splitting. *Advanced Science*, 4(5), 1600337.
- [11] Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278.

- [12] Sørensen, B. (1991). Renewable energy: a technical overview. *Energy Policy*, 19(4), 386–391.
- [13] Nakamura, A., Ota, Y., Koike, K., Hidaka, Y., Nishioka, K., Sugiyama, M., & Fujii, K. (2015). A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells. *Applied Physics Express*, 8(10), 107101.
- [14] Wang, Q., Hisatomi, T., Jia, Q., Tokudome, H., Zhong, M., Wang, C., Pan, Z., Takata, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Li, Y., Sharp, I. D., Kudo, A., Yamada, T & Domen, K. (2016). Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency exceeding 1%. *Nature materials*, 15(6), 611.
- [15] Kaneko, H., Minegishi, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Kuang, Y., Yamada, T., & Domen, K. (2016). A novel photocathode material for sunlight - driven overall water splitting: solid solution of ZnSe and Cu(In, Ga)Se₂. *Advanced Functional Materials*, 26(25), 4570–4577.
- [16] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37.
- [17] Sato, S., & White, J. (1980). Photodecomposition of water over platinum/titanium dioxide catalysts., *Chemical Physics Letters*, 72, 83–86.
- [18] Domen, K., Naito, S., Soma, M., Onishi, T., & Tamaru, K. (1980). Photocatalytic decomposition of water vapour on an NiO-SrTiO₃ catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (12), 543–544.
- [19] Kudo, A., Tanaka, A., Domen, K., Maruya, K. I., Aika, K. I., & Onishi, T. (1988). Photocatalytic decomposition of water over NiO-K₄Nb₆O₁₇ catalyst. *Journal of catalysis*, 111(1), 67–76.
- [20] Osterloh, F. E. (2007). Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chemistry of Materials*, 20(1), 35–54.
- [21] Kudo, A., & Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst

- materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 38(1), 253-278.
- [22] Cheng, Z., & Lin, J. (2010). Layered organic-inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrystEngComm*, 12(10), 2646-2662.
- [23] Weber, D. (1978). $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, ein Pb (II)-System mit kubischer Perowskitstruktur/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, a Pb (II)-system with cubic perovskite structure. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 33(12), 1443-1445.
- [24] Kim, Y. I., Woodward, P. M., Baba-Kishi, K. Z., & Tai, C. W. (2004). Characterization of the structural, optical, and dielectric properties of oxynitride perovskites AMO_2N (A=Ba, Sr, Ca; M=Ta, Nb). *Chemistry of materials*, 16(7), 1267-1276.
- [25] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G., & Lichtenberg, F. (1994). Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, 372(6506), 532.
- [26] Uehara, M., Mori, S., Chen, C. H., & Cheong, S. W. (1999). Percolative phase separation underlies colossal magnetoresistance in mixed-valent manganites. *nature*, 399(6736), 560.
- [27] Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y., & Miyasaka, T. (2009). Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17), 6050-6051.
- [28] Samara, G. A. (1971). Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: PbTiO_3 and BaTiO_3 . *Ferroelectrics*, 2(1), 277-289.
- [29] Cohen, R. E. (1992). Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382), 136.
- [30] Choi, K. J., Biegalski, M., Li, Y. L., Sharan, A., Schubert, J., Uecker, R., Reiche, P., Chen, Y. B., Pan, X. Q., Gopalan, V., Chen, L.-Q., Schlom, D. G., Eom, C. B. (2004). Enhancement of ferroelectricity in strained BaTiO_3 thin films. *Science*, 306(5698),

1005-1009.

- [31] Jin, S., Tiefel, T. H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., & Chen, L. H. (1994). Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 264(5157), 413-415.
- [32] Huang, K., Tichy, R. S., & Goodenough, J. B. (1998). Superior perovskite oxide - ion conductor; strontium - and magnesium - doped LaGaO₃: I, phase relationships and electrical properties. *Journal of the American ceramic society*, 81(10), 2565-2575.
- [33] Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G., & Lichtenberg, F. (1994). Superconductivity in a layered perovskite without copper. *Nature*, 372(6506), 532.
- [34] Torrance, J. B., Lacorre, P., Nazzari, A. I., Ansaldo, E. J., & Niedermayer, C. (1992). Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites RNiO₃(R=Pr, Nd, Sm, Eu) due to closing of charge-transfer gap. *Physical Review B*, 45(14), 8209.
- [35] Bohnke, O., Bohnke, C., & Fourquet, J. L. (1996). Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*, 91(1-2), 21-31.
- [36] Obara, H., Yamamoto, A., Lee, C. H., Kobayashi, K., Matsumoto, A., & Funahashi, R. (2004). Thermoelectric properties of Y-doped polycrystalline SrTiO₃. *Japanese journal of applied physics*, 43(4B), L540.
- [37] Chan, W. H., Xu, Z., Zhai, J., & Chen, H. (2005). Uncooled tunable pyroelectric response of antiferroelectric Pb_{0.97}La_{0.02}(Zr_{0.65}Sn_{0.22}Ti_{0.13})O₃ perovskite. *Applied Physics Letters*, 87(19), 192904.
- [38] Arlt, G., Hennings, D., & De With, G. (1985). Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Journal of applied physics*, 58(4), 1619-1625.
- [39] Kamalasanan, M. N., Chandra, S., Joshi, P. C., & Mansingh, A. (1991). Structural and optical properties of sol-gel-processed BaTiO₃ ferroelectric thin films. *Applied physics letters*, 59(27), 3547-

3549.

- [40] Ramadass, N. (1978). ABO_3 -type oxides—Their structure and properties—A bird's eye view. *Materials Science and Engineering*, 36(2), 231-239.
- [41] Zheng, Z., Huang, B., Qin, X., Zhang, X., & Dai, Y. (2011). Facile synthesis of $SrTiO_3$ hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*, 358(1), 68-72.
- [42] Kapoor, P. N., Uma, S., Rodriguez, S., & Klabunde, K. J. (2005). Aerogel processing of MTi_2O_5 (M=Mg, Mn, Fe, Co, Zn, Sn) compositions using single source precursors: synthesis, characterization and photocatalytic behavior. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 229(1-2), 145-150.
- [43] Chen, Z. X., Derking, A., Koot, W., & Van Dijk, M. P. (1996). Dehydrogenation of isobutane over zinc titanate thin film catalysts. *Journal of Catalysis*, 161(2), 730-741.
- [44] Ni, Y., Wang, X., & Hong, J. (2009). Nickel titanate microtubes constructed by nearly spherical nanoparticles: Preparation, characterization and properties. *Materials Research Bulletin*, 44(8), 1797-1801.
- [45] Kato, H., & Kudo, A. (1998). New tantalate photocatalysts for water decomposition into H_2 and O_2 . *Chemical Physics Letters*, 295(5-6), 487-492.
- [46] Kato, H., Asakura, K., & Kudo, A. (2003). Highly efficient water splitting into H_2 and O_2 over lanthanum-doped $NaTaO_3$ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*, 125(10), 3082-3089.
- [47] Higashi, M., Abe, R., Takata, T., & Domen, K. (2009). Photocatalytic overall water splitting under visible light using $ATaO_2N$ (A=Ca, Sr, Ba) and WO_3 in a IO_3^-/I^- shuttle redox mediated system. *Chemistry of Materials*, 21(8), 1543-1549.
- [48] Fuertes, A. (2012). Chemistry and applications of oxynitride

- perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3293–3299.
- [49] Ebbinghaus, S. G., Abicht, H. P., Dronskowski, R., Müller, T., Reller, A., & Weidenkaff, A. (2009). Perovskite-related oxynitrides-recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 37(2–3), 173–205.
- [50] Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: a review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 85–101.
- [51] Yang, M., Oró-Solé, J., Rodgers, J. A., Jorge, A. B., Fuertes, A., & Attfield, J. P. (2011). Anion order in perovskite oxynitrides. *Nature chemistry*, 3(1), 47.
- [52] Caracas, R., & Cohen, R. E. (2007). Prediction of polar ordered oxynitride perovskites. *Applied Physics Letters*, 91(9), 092902.
- [53] Hinuma, Y., Moriwake, H., Zhang, Y. R., Motohashi, T., Kikkawa, S., & Tanaka, I. (2012). First-principles study on relaxor-type ferroelectric behavior without chemical inhomogeneity in BaTaO₂N and SrTaO₂N. *Chemistry of Materials*, 24(22), 4343–4349.
- [54] Fuertes, A. (2012). Chemistry and applications of oxynitride perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3293–3299.
- [55] Günther, E., Hagenmayer, R., & Jansen, M. (2000). Structural Investigations on the Oxidenitrides SrTaO₂N, CaTaO₂N, and LaTaON₂ by Neutron and X - Ray Powder Diffraction. *ChemInform*, 31(46).
- [56] Logvinovich, D., Bocher, L., Sheptyakov, D., Figi, R., Ebbinghaus, S. G., Aguiar, R., Aguirre, M. H., Reller, A., Weidenkaff, A. (2009). Microstructure, surface composition and chemical stability of partly ordered LaTiO₂N. *Solid state sciences*, 11(8), 1513–1519.
- [57] Clark, L., Oró-Solé, J., Knight, K. S., Fuertes, A., & Attfield, J. P. (2013). Thermally robust anion-chain order in oxynitride perovskites. *Chemistry of Materials*, 25(24), 5004–5011.
- [58] Yang, M., Oró-Solé, J., Rodgers, J. A., Jorge, A. B., Fuertes, A., & Attfield, J. P. (2011). Anion order in perovskite

- oxynitrides. *Nature chemistry*, 3(1), 47.
- [59] Porter, S. H., Huang, Z., Cheng, Z., Avdeev, M., Chen, Z., Dou, S., & Woodward, P. M. (2015). Structural and magnetic properties of RTiNO_2 (R=Ce, Pr, Nd) perovskite nitride oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 226, 279–285.
- [60] Ebbinghaus, S. G., Weidenkaff, A., Rachel, A., & Reller, A. (2004). Powder neutron diffraction of SrNbO_2N at room temperature and 1.5 K. *Acta Crystallographica Section C*, 60(9), i91–i93.
- [61] Fuertes, A. (2006). Prediction of anion distributions using Pauling's second rule. *Inorganic chemistry*, 45(24), 9640–9642.
- [62] Wolff, H., & Dronskowski, R. (2008). First - principles and molecular - dynamics study of structure and bonding in perovskite - type oxynitrides ABO_2N (A=Ca, Sr, Ba; B=Ta, Nb). *Journal of computational chemistry*, 29(13), 2260–2267.
- [63] Hinuma, Y., Moriwake, H., Zhang, Y. R., Motohashi, T., Kikkawa, S., & Tanaka, I. (2012). First-principles study on relaxor-type ferroelectric behavior without chemical inhomogeneity in BaTaO_2N and SrTaO_2N . *Chemistry of Materials*, 24(22), 4343–4349.
- [64] Fischer, C. C., Tibbetts, K. J., Morgan, D., & Ceder, G. (2006). Predicting crystal structure by merging data mining with quantum mechanics. *Nature materials*, 5(8), 641.
- [65] Xue, D., Balachandran, P. V., Hogden, J., Theiler, J., Xue, D., & Lookman, T. (2016). Accelerated search for materials with targeted properties by adaptive design. *Nature communications*, 7, 11241.
- [66] Seko, A., Takahashi, A., & Tanaka, I. (2014). Sparse representation for a potential energy surface. *Physical Review B*, 90(2), 024101.
- [67] Balachandran, P. V., Theiler, J., Rondinelli, J. M., & Lookman, T. (2015). Materials prediction via classification learning. *Scientific reports*, 5, 13285.
- [68] Mueller, T., Johlin, E., & Grossman, J. C. (2014). Origins of hole traps in hydrogenated nanocrystalline and amorphous silicon revealed through machine learning. *Physical Review B*, 89(11),

115202.

- [69] Lee, J., Seko, A., Shitara, K., Nakayama, K., & Tanaka, I. (2016). Prediction model of band gap for inorganic compounds by combination of density functional theory calculations and machine learning techniques. *Physical Review B*, 93(11), 115104.
- [70] Nelson, L. J., Hart, G. L., Zhou, F., & Ozoliņš, V. (2013). Compressive sensing as a paradigm for building physics models. *Physical Review B*, 87(3), 035125.
- [71] Tadano, T., & Tsuneyuki, S. (2015). Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubic SrTiO₃ with first-principles anharmonic force constants. *Physical Review B*, 92(5), 054301.
- [72] Van Vechten, J. A. (1969). Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. II. Ionization potentials and interband transition energies. *Physical Review*, 187(3), 1007.
- [73] Zunger, A. (1980). Systematization of the stable crystal structure of all AB-type binary compounds: A pseudopotential orbital-radii approach. *Physical Review B*, 22(12), 5839.
- [74] Villars, P., Brandenburg, K., Berndt, M., LeClair, S., Jackson, A., Pao, Y. H., Igel'nik, B., Oxley, M., Bakshi, B., Chen, P., & Iwata, S. (2001). Binary, ternary and quaternary compound former/nonformer prediction via Mendeleev number. *Journal of alloys and compounds*, 317, 26-38.
- [75] Villars, P., Cen'zual, K., Daams, J., Chen, Y., & Iwata, S. (2004). Data-driven atomic environment prediction for binaries using the Mendeleev number: Part 1. Composition AB. *Journal of alloys and compounds*, 367(1-2), 167-175.
- [76] Behler, J., & Parrinello, M. (2007). Generalized neural-network representation of high-dimensional potential-energy surfaces. *Physical review letters*, 98(14), 146401.
- [77] Behler, J. (2015). Constructing high - dimensional neural network potentials: A tutorial review. *International Journal of Quantum*

- Chemistry*, 115(16), 1032–1050.
- [78] Artrith, N., & Urban, A. (2016). An implementation of artificial neural-network potentials for atomistic materials simulations: Performance for TiO₂. *Computational Materials Science*, 114, 135–150.
- [79] von Lilienfeld, O. A., Ramakrishnan, R., Rupp, M., & Knoll, A. (2015). Fourier series of atomic radial distribution functions: A molecular fingerprint for machine learning models of quantum chemical properties. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115(16), 1084–1093.
- [80] Kajita, S., Ohba, N., Jinnouchi, R., & Asahi, R. (2017). A Universal 3D Voxel Descriptor for Solid-State Material Informatics with Deep Convolutional Neural Networks. *Scientific reports*, 7(1), 16991.

2. 手法

2.1. 固体における第一原理計算

2.1.1. シュレディンガー方程式

量子力学において多体系の状態を表す方程式であるシュレディンガー方程式は

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

と書ける。ここで \hat{H} 、 E 、 $|\Psi\rangle$ はそれぞれハミルトニアン、固有値（エネルギー）、固有状態である。通常、化学分野においては、電子と原子核の系に興味があるが、核はボーン・オッペンハイマー近似の中で古典的に扱い、固有状態は電子座標のみに依存する波動関数として $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ のように書ける。このときハミルトニアンは、

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{ext} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{n=1}^N \nabla_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|} + \sum_{n=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_n)$$

と書ける。ここで、 $\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \nabla_n^2$ は運動エネルギー、 $\hat{W} = \sum_{n > m}^N \frac{1}{|\vec{r}_n - \vec{r}_m|}$ は電子間のクーロンポテンシャル、 $\hat{V}_{ext} = \sum_{n=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_n)$ は外場を表す。

2.1.2. 密度汎関数理論

密度汎関数理論は、多電子系の性質を基底状態の電子密度である $n_0(\mathbf{r})$ の汎関数として考えることが出来るというものである。密度汎関数理論は Hohenberg-Kohn [1]が証明した2つの定理に基づいている。まず、この2つの定理を示す。証明はいくつかの書籍で行われているため割愛する[2-4]。

定理 I

外部ポテンシャル $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ 中で相互作用している粒子系に対しては、ポテンシャル $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ は定数を除いて、基底状態の粒子密度 $n_0(\mathbf{r})$ によって一意に決まる。

定理 II

どのような外部ポテンシャル $V_{ext}(\mathbf{r})$ に対しても成り立つ電子密度の不変汎関数としてエネルギー $E[n]$ を定義することができる。どのような $V_{ext}(\mathbf{r})$ に対しても系の厳密な基底状態のエネルギーはこの汎関数の大局的な極値であり、汎関数を最小にする密度 $n(\mathbf{r})$ は厳密に基底状態の密度 $n_0(\mathbf{r})$ である。

多体系の問題を補助的な独立粒子系の問題に置き換える Kohn-Sham の方法というものがある。相互作用のある系の基底状態の密度は、ある相互作用のない系の密度と等しいと仮定し、相互作用のない系の独立粒子系を扱う。このとき、多体による寄与を交換相関数に繰り込む。この独立粒子系の方程式を解くことで、実際の相互作用のある系の基底状態の密度を得ることができる。Kohn-Sham の補助系は次の 2 つの仮定に基づく。

仮定 1

厳密な基底状態の密度は相互作用のない粒子でできた補助系の基底状態の密度で表すことができる。

仮定 2

補助系のハミルトニアンは通常の運動エネルギー演算子と位置 \mathbf{r} にある電子に作用する有効局所ポテンシャル $V_{eff}(\mathbf{r})$ を持つように選ばれる。

補助的な独立粒子系のハミルトニアン、補助系の電子密度、独立粒子運動エネルギーはそれぞれ、

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$$
$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$
$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^N \int d^3r |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2$$

で与えられる。

電子間のクーロン相互作用エネルギーを

$$E_{\text{Hartree}}[n] = -\frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

と定義すると、Kohn-Sham の方法は基底状態のエネルギー汎関数に対する Hohnberg-Kohn の式は

$$E_{\text{KS}}[n] = T_s[n] + \int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{\text{xc}}[n]$$

のように書ける。交換と相関に関する多体の効果は交換相関エネルギー E_{xc} に組み込まれている。

$$E_{\text{xc}}[n] = F_{\text{HK}}[n] - (T_s[n] + E_{\text{Hartree}}[n])$$

もし系によらない汎関数 $E_{\text{xc}}[n]$ が分かるならば、多電子問題の厳密な基底状態のエネルギーと密度は Kohn-Sham 方程式を解けば求められる。そして、密度 $n^\sigma(\mathbf{r})$ に関する最小化問題を解くことで、Kohn-Sham の補助系の基底状態に対する解を求めることが出来る。波動関数の変分についての変分方程式は

$$\frac{\delta}{\delta\psi_i(\mathbf{r})} \left[E_{\text{KS}} - \sum_j \varepsilon_j \{ \langle \psi_j | \psi_j \rangle - 1 \} \right] = 0$$

から導かれ、Kohn-Sham 方程式

$$(H_{\text{KS}} - \varepsilon_i)\psi_i(\mathbf{r}) = 0$$

が得られる。有効ハミルトニアン H_{KS} は

$$\begin{aligned}
H_{\text{KS}} &= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \\
&= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r})} \\
&= -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})
\end{aligned}$$

である。

Kohn-Sham 方程式は、独立粒子の運動エネルギーと長距離 Hartree 項を明確にわけることによって、残りの交換相関汎関数 $E_{\text{xc}}[n]$ をほとんど局所的な密度の汎関数として近似できるようになる。

2.1.3. 密度汎関数の分類

厳密な交換相関汎関数 $E_{xc}[n]$ は非常に複雑なものであると考えられる。そこで、幾つかの近似をしたものがよく利用されている。それは局所密度近似 (LDA) や一般化勾配近似 (GGA) といったものである。固体の電子状態は一様電子ガスという極限に近似できることが多く、交換と相関の効果は局所的であることが知られている。そこで、LDA は、交換相関エネルギーが空間の各点で、その密度を持った一様電子ガスにおけるものと同じであると仮定する。すると、交換相関エネルギー $E_{xc}^{LDA}[n^\uparrow, n^\downarrow]$ は交換相関エネルギー密度 $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ を用いて、

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LSDA}[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \left(\epsilon_x^{hom}(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(n(\mathbf{r})) \right) \end{aligned}$$

と書ける。 $E_{xc}[n]$ は系によらないので、これは一様電子ガスの場合にも厳密に同じであるため、一様電子ガスの交換相関エネルギーから $E_{xc}[n]$ は得られる。モンテカルロ法[5]により、一様電子ガスの交換エネルギー・相関エネルギーは非常に正確に計算されている。LDA が局所的な密度から交換相関エネルギー密度を計算していたのに対して、GGA は密度勾配を考慮し補正したものである。

GGA の交換相関エネルギーは

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots)$$

と書ける。一次の密度勾配 $\nabla n(\mathbf{r})$ を考慮した汎関数として、B88[6]、PW91[7]、PBE[8]などが広く利用されている。しかし、LDA や GGA には、遷移金属などの電子が局在化するために、相互作用が強い材料を正しく再現できないといった深刻な問題を抱えている。そこで、物理的視点から重要な相互作用等の効果が研究され、手法が開発されてきた。その一つが LDA (GGA) +U である。LDA (GGA) +U は LDA や GGA といった DFT 計算に、軌道依存の相互作用を追加する方法である[9][10]。この軌道依存の相互作用は Hubbard モデルにおける相互作用 U と同じ形式で、同一サイトの非常に局在化した原子型の軌道間に対してのみ考慮される。これにより、局在化した軌道を他の軌道に対して相対的にずらすことができる。例えば、酸化ニッケルに LDA+U を適応した場合、酸化ニッケルの LDA+U と LDA の電

荷密度の差から、LDA+U の場合は Nb 原子の d 軌道が局在化することが示されている [11]。本研究では、Dudarev らの手法 [11] を用いた。この手法では LDA (GGA)+U は次の式で与えられる。

$$E_{LDA+U} = E_{LDA} + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} \left[\sum_{m_1} n_{m_1, m_1}^{\sigma} - \sum_{m_1} \hat{n}_{m_1, m_2}^{\sigma} \hat{n}_{m_2, m_1}^{\sigma} \right]$$

この式からわかるように、補正項のパラメータは U と J は分割できず、 $U - J$ に依存する。

2.1.4. 結晶における波動関数の表現

周期系において、各々の固有関数はブロッホの定理 [12] から平面波の足し合わせで

$$\psi_{n, \mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n, \mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

と書き表せる。ここで \mathbf{k} は逆格子空間上の第一ブリルアンゾーン内のベクトル、 \mathbf{G} は逆格子ベクトルである。結果、結晶における Kohn-Sham 方程式は、

$$\mathbf{H}^{\text{KS}, \mathbf{k}} \psi_{\mathbf{i}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{i}}^{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{i}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

となり、Kohn-Sham 方程式における各 \mathbf{k} 点のハミルトニアンは、逆格子空間 \mathbf{G} 上の行列と書き表せる。この行列を対角化することで、それぞれの平面波基底の係数を得られる。原理的には、厳密な波動関数を取り扱うためには、 \mathbf{k} 点・逆格子ベクトル \mathbf{G} を無限個とる必要がある。しかし、実際の計算では全ての \mathbf{k} 点・逆格子ベクトル \mathbf{G} をとることはできないため、ブリルアンゾーン内をサンプリングすることになる。そのとき、有限個の \mathbf{k} 点と平面波カットオフエネルギー以下の運動エネルギーを持つ平面波に関する逆格子ベクトル \mathbf{G} から実際の計算を行う。 \mathbf{k} 点の数を増やすほど、波動関数が真のものに収束していくため、できるだけ多くの \mathbf{k} 点をとることが望ましい。そこで、系の対称性を考慮した \mathbf{k} 点の組み合わせ [13] を用いることで、対称性により \mathbf{k} 点の数を減らしつつ正確性の高い計算をすることができる。一般的に電子が強く局在化しない系では、運動エネルギーの小さな平面波基底の係数が重要であることから、逆格子ベクトル \mathbf{G} の数を制限するためには、運動エネルギーの大きな平面波を削減する。そのため、カットオフエネルギーを E_{cut} とすると、

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

を満たす逆格子ベクトル \mathbf{G} のみを計算に用いる。

2. 2. 材料設計における機械学習

2. 2. 1. 回帰手法の分類

機械学習の手法は大きく分けて教師あり学習と教師なし学習に分類される。教師あり学習は、入力と出力のペアのトレーニングセットから、入力（説明変数）から出力（目的変数）を得る関数を学習するというものである（図 2-1）。対して、教師なし学習は出力すべきものが決まっていなものである。教師あり学習によって扱われる問題の多くは、分類問題と回帰問題に分けられる。分類問題は、複数のグループがあるときにデータをそのグループに分けるものである。回帰問題は、連続尺度の目的変数（従属変数） Y と説明変数（独立変数） X の間にモデルを当てはめるものである。回帰問題を解くモデルは、線形的手法（線形分類器）と非線形的手法（非線形分類器）にさらに分けられる。線形的手法は説明変数の線形結合によって目的変数を予測し、非線形的手法は線形ではないものである。

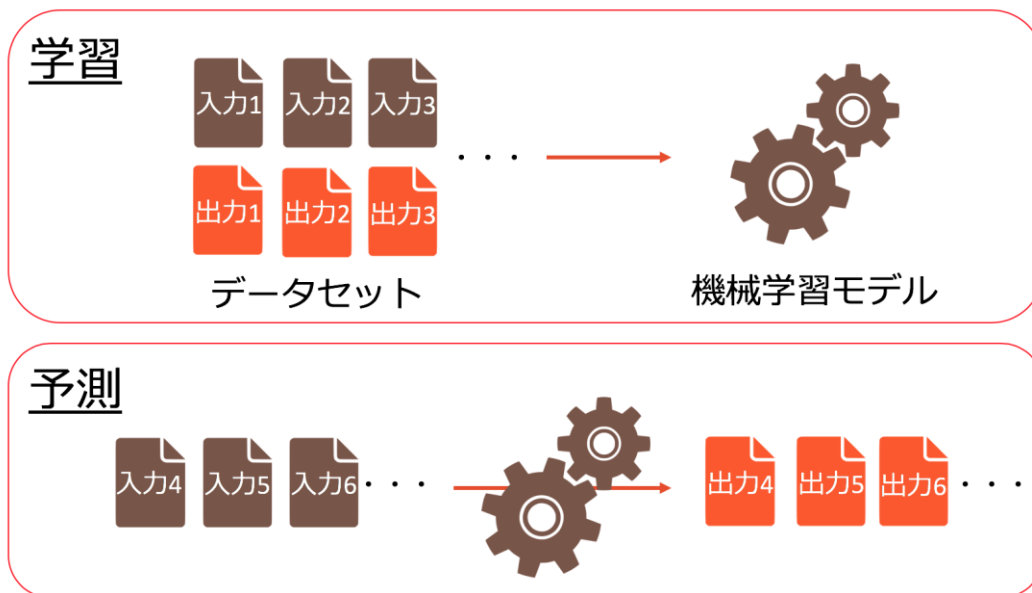


図 2-1 教師あり学習の学習と予測

2.2.2. 線形的手法

線形的手法として、線形回帰、Ridge 回帰[14]、Lasso 回帰[15]を説明する。線形回帰モデルは、

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \dots + \beta_p x_{ip} + \varepsilon_i = \mathbf{x}_i^T \boldsymbol{\beta} + \varepsilon_i \quad (i = 1, \dots, n)$$

n: サンプル数

β : 傾き

x_{ij} : i 番目のサンプルの j 番目の説明変数

ε_i : 擾乱項

と書ける。行列を用いると

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \boldsymbol{\varepsilon}$$

と書ける。このときパラメータ $\boldsymbol{\beta}$ を推定する手法として代表的なものが、最小二乗法である。これは、二乗和誤差

$$E(\boldsymbol{\beta}) = \frac{1}{2} \sum_i (y_i - y'_i)^2$$

を最小化するように傾き (パラメータ) を決定するというものである。しかし、線形回帰はトレーニングセットに対して過学習してしまうことが良くあるため、これを回避するために最小化する関数にペナルティー項をつけることがある。

Ridge 回帰や Lasso 回帰は、線形回帰にペナルティー項をつけたものである。

Ridge 回帰と Lasso 回帰は、それぞれペナルティー項がパラメータ $\boldsymbol{\beta}$ の L2 ノルム $\lambda \sum_{j=1}^p \beta_j^2$ 、L1 ノルム $\lambda \sum_{j=1}^p |\beta_j|$ となっている。Ridge 回帰と Lasso 回帰はどちらも正則化に寄与するが、Lasso 回帰は係数 β_j が 0 になりやすいという特徴がある。

2.2.3. 非線形的手法

非線形的手法として、ランダムフォレスト[16]を説明する。ランダムフォレストは、決定木を弱学習器とする集団学習アルゴリズムである。データセットからランダムサンプリングにより多数のサブサンプルを得て、それぞれ複数の決定

木を作成し、その出力の和がランダムフォレストの出力となる。一つ一つの決定木は予測精度が低い但他们が集まることで複雑な非線形予測を行うことができる。この手法の長所は、説明変数が多い場合も問題なく実行でき、学習が比較的高速であることである。ただ、説明変数に意味の殆ど無いノイズ変数が多いと学習精度が落ちやすい。

2.2.4. モデルの妥当性

機械学習モデルにおいて重要な能力に汎化性能がある。汎化性能とは学習時に与えたデータだけでなく未知のデータに対して目的変数を正しく予測できる能力である。そこで本項目では、機械学習モデルが得られたときに、どのように汎化性能を評価するか説明する。もっともナイーブな方法はホールドアウト法である。これは、すべてのデータセットをトレーニングセットとテストセットに分割し、トレーニングセットで学習し、テストセットに対する予測誤差から汎化性能を確認する手法である。ただ、この検証法には、分割の仕方によってトレーニングセットやテストセットが変わってしまうという問題がある。これを解決するのが、K-分割交差検証である。K-分割交差検証は、すべてのデータセットをK個のサブセットに分割し、K-1個のサブセットに対して学習し残りの1個のサブセットに対する予測誤差の計算を全K通り実行し、それらの予測誤差の平均値から汎化性能を確認する手法である。

参考文献

- [1] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [2] 密度汎関数法の基礎 (KS 物理専門書) | 常田 貴夫 2012年4月20日
- [3] 物質の電子状態 上 R. M. マーチン (著), 寺倉清之 (編集), 寺倉郁子 (編集) 、善甫康成 平成24年11月1日発行 丸善出版株式会社
- [4] 物質の電子状態 下 R. M. マーチン (著), 寺倉清之 (編集), 寺倉郁子 (編集) 平成24年11月1日発行 丸善出版株式会社
- [5] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566.
- [6] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review*

- A*, 38(6), 3098.
- [7] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244.
 - [8] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
 - [9] Anisimov, V. I., Aryasetiawan, F., & Lichtenstein, A. I. (1997). First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(4), 767.
 - [10] Anisimov, V. I., Zaanen, J., & Andersen, O. K. (1991). Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Physical Review B*, 44(3), 943.
 - [11] Dudarev, S. L., Botton, G. A., Savrasov, S. Y., Humphreys, C. J., & Sutton, A. P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+ U study. *Physical Review B*, 57(3), 1505.
 - [12] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*.
 - [13] Chadi, D. J., & Cohen, M. L. (1973). Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, 8(12), 5747.
 - [14] Hoerl, A. E., & Kennard, R. W. (1970). Ridge regression: Biased estimation for nonorthogonal problems. *Technometrics*, 12(1), 55-67.
 - [15] Tibshirani, R. (1996). Regression shrinkage and selection via the lasso. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, 267-288.
 - [16] Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine learning*, 45(1), 5-32.

3. ペロブスカイト型酸化物 SrNbO₃ の電子状態と光物性

3.1. イントロダクション

2012年に、水分解光触媒として赤く呈色した金属酸化物の Sr_{1-x}NbO₃ が報告された[1] (図 3-1)。この物質は、犠牲剤の存在下で H₂ または O₂ の生成が可能である。SrNbO₃ は B サイトカチオン Nb⁴⁺ が d¹ 電子状態をとり、今までの一般的な d⁰ 型、d¹⁰ 型の電子状態をもつ光触媒と異なる。そのため、フェルミ準位が伝導帯のバンド内に存在するという金属的な性質をもち、一般の半導体と比べ高い導電性をもつ。このことから、高いキャリア移動度が期待されている。

SrNbO₃ を立方晶として量論比どおりに合成することは難しいことが知られているが[2]、量論比通りではない Sr_{1-x}NbO_{3-δ} (0.1 < x < 0.25) は立方晶として容易に合成することが出来る[3, 4]。実験の光の吸収スペクトル[1]から約 1.9 eV に光学ギャップが存在することが分かっており、d⁰ 型の電子状態をもつ SrTiO₃ のバンドギャップ約 3.2 eV と比べると小さい。そのため、一般的な酸化物の光触媒におけるバンドギャップが大きすぎるという問題は Sr_{1-x}NbO₃ では生じていない。Sr_{1-x}NbO₃ は高い導電性をもつことからドーピングを用いずに高いキャリア移動度が期待できること、また光学ギャップの大きさが水分解光触媒として適切であることから水分解光触媒として注目されている。SrNbO₃ について、既に DFT を用いた第一原理計算が行われており [1, 5]、これらの結果、特徴的な 3 つのバンド群 B₋₁・CB・B₁ が存在することが示唆されている (図 3-2)。B₋₁・CB・B₁ はそれぞれ電子が完全に占有するバンド群・フェルミエネルギー上に存在し電子が部分占有するバンド群・電子が占有していない空のバンド群である。実験で得られた光学ギャップの約 1.9 eV と比較して、CB→B₁ のバンド間のギャップが近いことから、CB→B₁ が光学ギャップであると考えられている。しかし、同じく DFT を用いた第一原理計算によって Sr_{1-x}NbO₃ を計算したところ、Sr 欠陥を作成することで B₋₁→CB のギャップが縮小し、光学ギャップの 1.9 eV に近づくことが示唆された[6]。また、実験から可視光吸収が大きなキャリア密度から生じるプラズモン共鳴によって生じていることが示唆されている[7]。このような理由から光学ギャップの 1.9 eV がどのバンド間の光励起によるのか、それともプラズモンによるのか未だ議論されている。これは、バンド構造以上の議論が必要であり、Sr 欠陥も考慮に置いて、光の吸収スペクトルの計算の比較が必要であると考えられる。本章では、d¹ 型ペロブスカイト SrNbO₃ の光吸収を電子状態の観点から明らかにする。また、Sr 欠陥・O 空孔や A サイトカチオン置換により、光吸収が向上

するか明らかにする。

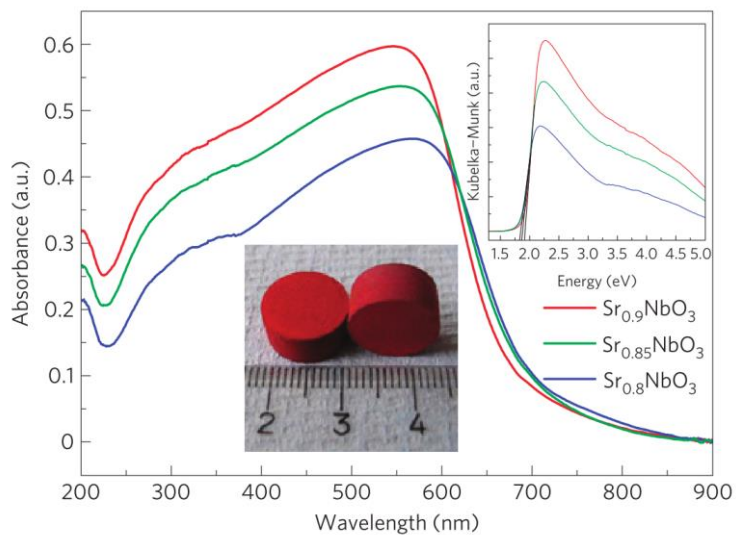


図 3-1 Sr_{1-x}NbO₃ の光の吸収スペクトル (図は Springer Nature の許可の元に文

献[1]より転載)

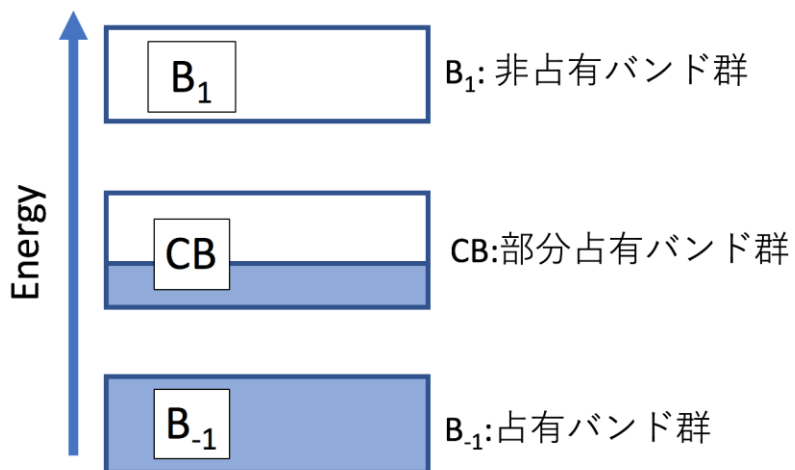


図 3-2 SrNbO₃ のバンド構造の模式図

3. 2. 計算手法

モデル

量論比通りの SrNbO_3 を立方晶として合成することは難しいが、実験で光触媒活性がみられている $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$ は立方晶であるため、比較検討できるよう立方晶の SrNbO_3 のモデルを作成した (図 3-3)。

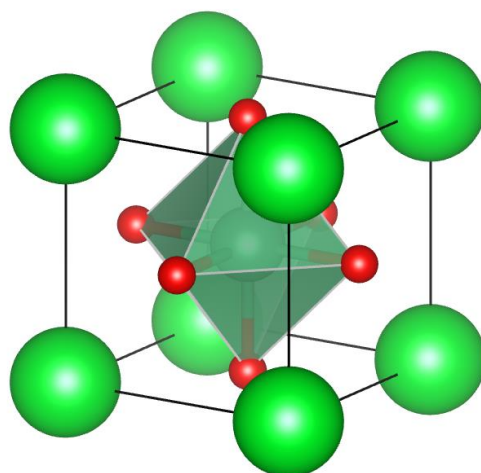


図 3-3 SrNbO_3 のバルクモデルの構造

実験による Sr 欠陥の量と光学ギャップの関係 [8] (図 3-4) から、 $\text{Sr}_{0.97}\text{NbO}_3$ から $\text{Sr}_{0.8}\text{NbO}_3$ にかけて Sr 欠陥の量が増加した場合でも、バンドギャップの変化が 1 eV 未満であることから、 $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$ の光学ギャップは Sr 欠陥の量にほとんど依存しないことがわかる。このことから、 SrNbO_3 の光学ギャップも $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_3$ と類似していると考えられ、 SrNbO_3 でも十分に実験で得られた光学ギャップを解析できると考えた。

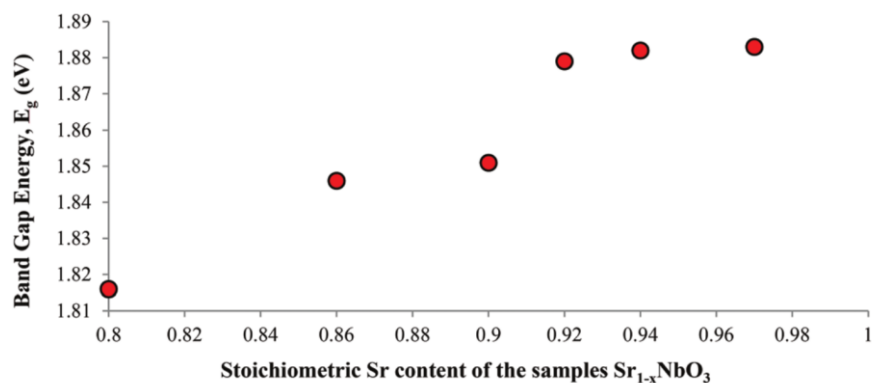


図 3-4 $Sr_{1-x}NbO_3$ における Sr 欠陥の量とバンドギャップの関係
(図は The Royal Society of Chemistry の許可の元に文献[8]より転載)

次に、Sr 欠陥を含むことによる影響を調べることを考えた。実験において $Sr_{1-x}NbO_3$ は $0.1 < x < 0.2$ の範囲をとっているため、その範囲内の $x=0.125$ である $Sr_{0.875}NbO_3$ についてモデルを作成した。

$2 \times 2 \times 2$ のスーパーセルを作成し、Sr 原子を一つ削除することで、 $Sr_{0.875}NbO_3$ のバルクモデルを作成した。

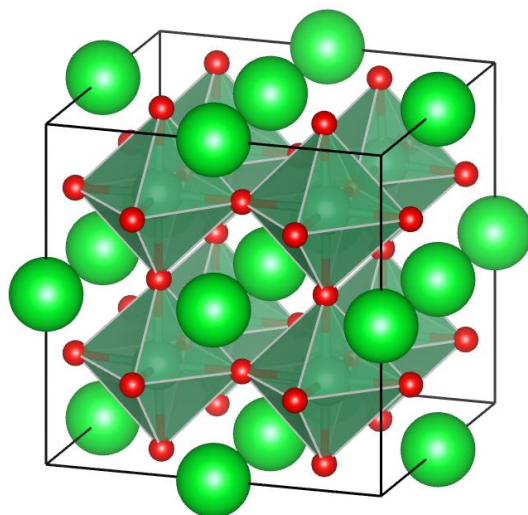


図 3-5 $Sr_{0.875}NbO_3$ のバルクモデルの構造

$Sr_{1-x}NbO_3$ について熱重量分析 (Thermogravimetric Analysis: TGA) が行われており、空気中で 900°C まで温度を上昇させ質量の変化を確認すると、重量が増加することが示されている [8]。もし 0 空孔を含まない $Sr_{1-x}NbO_3$ のような物質であるのであれば、このような結果にはならない。この時、 $Sr_{1-x}NbO_{3-\delta}$ ($x=0.10$) は 0

空孔を $\delta = 0.12$ 程度含んでいることが示されている [8]。そこで、今回モデル化の際、 $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_{3-x}$ とすることで Sr 欠陥と O 空孔が同量含まれていると仮定しモデルを作成した。2×2×2 のスーパーセルから Sr 原子および O 原子を一つずつ削除することでモデルを作成した。

次に、A サイトカチオンを置換したペロブスカイト構造の酸化物のモデルを作成し計算を行った。 SrNbO_3 の A サイトカチオンを置換した化合物のバルクモデルを作成するにあたり、 SrNbO_3 と非常に異なる構造を排除するため、Goldschmidt のトレランスファクタ [9] を計算した。トレランスファクタ t は

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

と計算され、この値からどのようなペロブスカイト構造が安定か推測することができる。 $R_A \cdot R_B \cdot R_O$ はそれぞれ A サイトカチオン・B サイトカチオン・ O^{2-} のイオン半径である。理想的には $t > 1$ のとき六方晶、 $0.9 < t < 1$ のとき立方晶、 $0.71 < t < 0.9$ のとき斜方晶や菱面体晶をとる。

表 3-1 は、A サイトカチオンを変えた場合のトレランスファクタである。今回イオン半径は Shannon のものを用いた [10]。

表 3-1 許容因子 (A サイトカチオンは 12 配位、B サイトカチオンは 6 配位、O は 6 配位のイオン半径から計算、但し、 Mg^{2+} のみ 13 配位の値を使った) [10]

許容因子 t	
MgNbO_3	0.78
CaNbO_3	0.93
SrNbO_3	0.97
BaNbO_3	1.02

その結果、 $\text{SrNbO}_3 \cdot \text{CaNbO}_3 \cdot \text{BaNbO}_3$ は許容因子 t が約 1 程度となりおおよそ立方晶と似た構造をとると予想される。しかし、 MgNbO_3 の許容因子は SrNbO_3 等と比較し非常に小さな値となったため、本研究では利用せず、 SrNbO_3 の比較対象として CaNbO_3 と BaNbO_3 を用いることとした。 BaNbO_3 は SrNbO_3 と同様に、空間群 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ で立方晶のペロブスカイト構造をとっている [11]。対して、 CaNbO_3 は SrNbO_3 とは異なり、空間群は Pnma で GeFeO_3 型のペロブスカイト構造をとるため [12]、

SrNbO₃とは異なる図 3-6 のようなモデルを用いた。

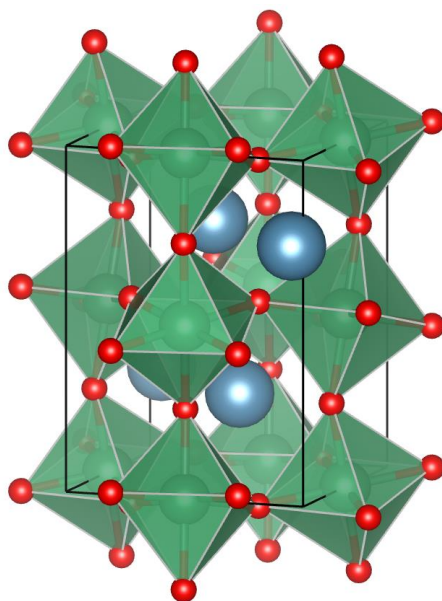


図 3-6 CaNbO₃の構造

計算手法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算パッケージである VASP 5.3.2[13-16] を利用した。PAW 法[17, 18]を利用し、平面波基底のカットオフエネルギーを 500 eV とした。k 点サンプリングとしては、A サイトカチオンが Sr、Ba の系については、構造最適化および電子状態計算に Γ 点中心の $8 \times 8 \times 8/f.u.$ の k 点メッシュを用い、誘電関数の計算には Γ 点中心の $20 \times 20 \times 20/f.u.$ の k 点メッシュを用いた。k 点サンプリングとして、CaNbO₃ については、構造最適化および電子状態計算に Γ 点中心の $8 \times 8 \times 8/f.u.$ の k 点メッシュを用い、誘電関数の計算には Γ 点中心の $14 \times 14 \times 10/f.u.$ の k 点メッシュを用いた。全ての構造は、各原子にかかる力が 0.01 eV/\AA 以下になるように格子定数および原子位置の最適化を行っている。

PBE 汎関数[19, 20]を利用して誘電関数および吸光係数の計算を行うと、求められた光学ギャップは実験の値の 1.9 eV より大きく過大評価してしまった。これは、Nb 原子を用いた化合物は強相関電子系となりやすいのにもかかわらず、強電子相関を表現しきれていないからだと考えられる。そこで、強相関電子系を

扱うことのできる GGA+U を利用することとした。PBE+U の U パラメータ U(Nb d) を 0.0~5.0 eV まで変化させ、吸光係数の依存性を確認した (図 3-7)。この結果から、SrNbO₃ の光学ギャップが実験の光学ギャップを再現するように Nb 原子の d 軌道について U(Nb, d)=4.0 eV と決定した。この Nb 原子を含む系に対する LDA(GGA)+U では同様の値がよく使われている [21, 22] ことから、この値を採用するのは妥当だと考えられる。

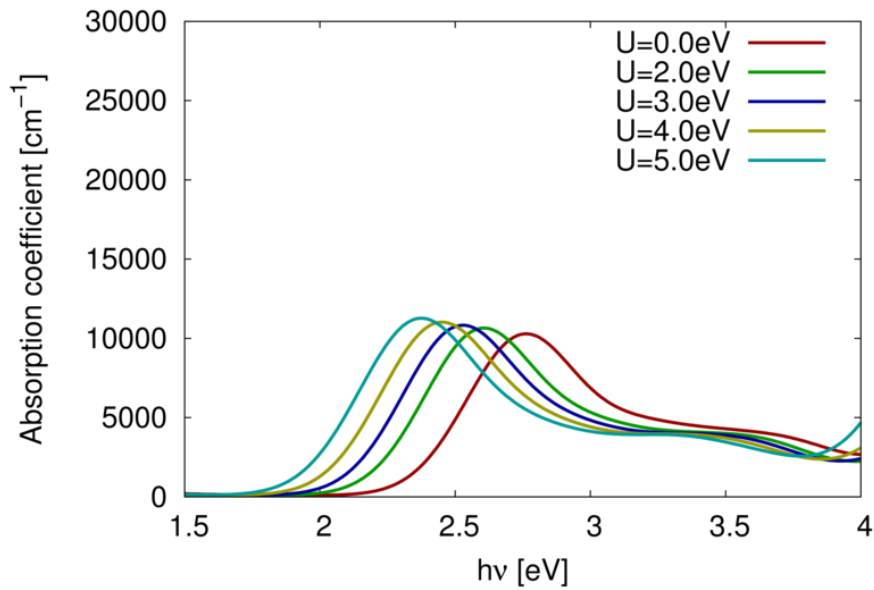


図 3-7 SrNbO₃ の U(Nb, d) 毎の吸光係数

光の吸収スペクトル

光の吸収に相当する誘電行列の虚部は、空の軌道の和を取ることで

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2W_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+c_{\alpha}q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+c_{\beta}q} | u_{vk} \rangle^*$$

と書き表せる。ここで c は伝導帯の番号、 v は価電子帯の番号、 ϵ は軌道のエネルギー、 u_{ck} は k 点 \mathbf{k} におけるセルの周期部分の軌道である。

誘電行列の実部は、誘電行列の虚部を Kramers-Kronig 変換することで

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2 + i\eta} d\omega'$$

として得られる [23]。 P はコーシーの主値を示す。

誘電関数を分析するために、誘電関数をバンドおよび k 点の寄与に分解する場合について考える。誘電関数は

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v,k} 2w_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+c_{\alpha}q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+c_{\beta}q} | u_{vk} \rangle^*$$

と計算できることから、あるバンド c 、 v の間による寄与は単純に

$$\varepsilon_{\alpha\beta,cv}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_k 2w_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+c_{\alpha}q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+c_{\beta}q} | u_{vk} \rangle^*$$

と書ける。また、 k 点による寄与も同様に

$$\varepsilon_{\alpha\beta,k}^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{q^2} \sum_{c,v} 2w_k \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega) \times \langle u_{ck+c_{\alpha}q} | u_{vk} \rangle \langle u_{ck+c_{\beta}q} | u_{vk} \rangle^*$$

と書ける。このとき、これらの関数はそれぞれ全バンド、全 k 点で和をとることで、全体の誘電関数を再現する。

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{(2)}(\omega) = \sum_{c,v} \varepsilon_{\alpha\beta,cv}^{(2)}(\omega) = \sum_k \varepsilon_{\alpha\beta,k}^{(2)}(\omega)$$

3.3. 電子状態

SrNbO₃ について、バンド構造がどの原子の軌道に帰属されるか確認するため、バンド図と PDOS (Projected Density of States) を計算した (図 3-8)。PDOS から約 -4 eV 以下および -2 eV 以上に大きな状態密度があることが確認できる。既往の研究と比較するとこの -4 eV 以下の状態が B₋₁ であることが分かる。また、フェルミ準位付近のバンドは特に Sr (d)・Nb (d)・O (p) 軌道により構成されていることが分かった。特に、B₋₁ は O (p) 軌道により構成される。しかし、これでは CB と B₁ の区別が難しいため、それを明確にするため SrNbO₃ のバンド構造を計算した。

SrNbO₃ の対称性は Pm $\bar{3}$ m であり、既往の研究[1]で用いられている Γ -X-M-R- Γ

の k 点を採用し、SrNbO₃ についてバンド構造を計算した (図 3-8)。PDOS から Sr (d)・Nb (d)・O (p)により主なバンドが構成されていることが示されているため、バンド構造をそれらの原子軌道に帰属し、それぞれ赤色・緑色・青色で表した。それらの原子軌道に帰属できなかったものは黒色で表される。図 3-8 は既往の研究により得られたバンド図[1]と比べて R 点の CB と B₁ が接触している。しかし、原子軌道の寄与を確認すると、フェルミ準位に掛かる 3 本のバンドは全て Nb (d) 軌道に帰属されるため、これらはその上のバンドと区別でき CB であると考えられる。CB バンドは Nb 原子へ O 原子が 6 配位したことでできた八面体による結晶場分裂であり、Nb の原子軌道の d_{xy}・d_{xz}・d_{yz} に相当すると考えられる (図 3-9)。結局、B₋₁・CB・B₁ は、それぞれ O(p)・Nb(d)・Sr(d)/Nb(d) により主に構成されることが分かった。

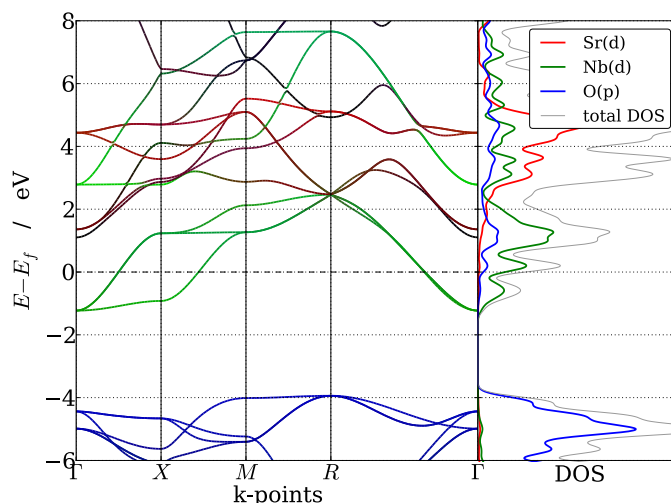


図 3-8 SrNbO₃ のバンド構造および PDOS

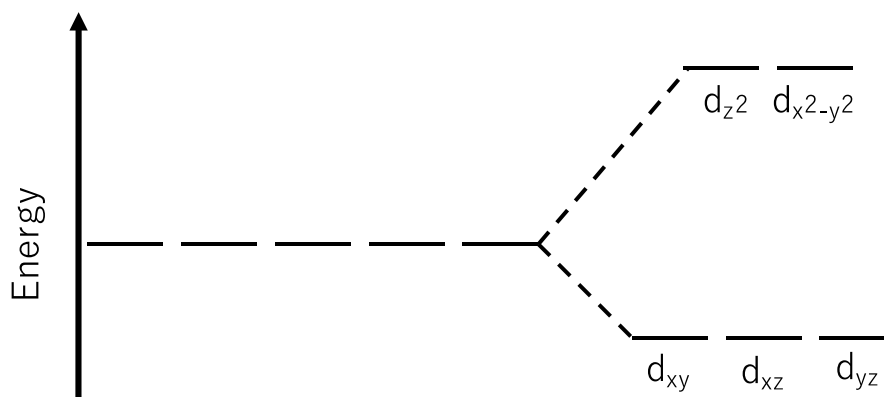


図 3-9 八面体による d 軌道の分裂

3. 4. 光吸収

ここまでの結果から、 $B_{-1} \cdot CB \cdot B_1$ に属するバンドを確認した。そこで、それらの間の遷移によって誘電関数の虚部を分解し、この2 eV 付近の立ち上がりをもつ光学ギャップがどのバンドに帰属されるか確認した (図 3-10)。

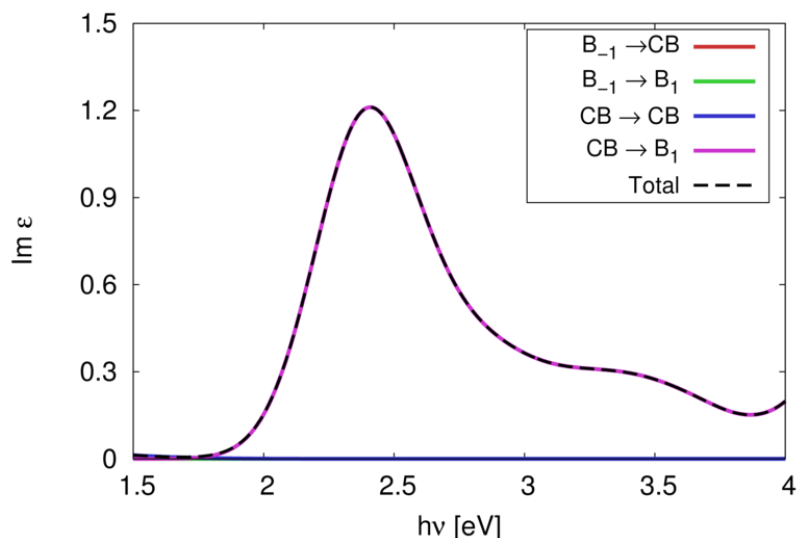


図 3-10 SrNbO₃ のバンド毎の誘電関数の虚部

この結果、光学ギャップ付近の誘電関数の虚部は、 $CB \rightarrow B_1$ の遷移に帰属されることがわかった。また、それぞれのバンドを構成する原子軌道から光学ギャップはNb (d) \rightarrow Sr (d)/Nb (d)への遷移である考えられる。そのため、A サイトカチオンである Sr 原子やB サイトカチオンである Nb 原子を置換することで、励起先のバンドを変更でき、光の吸収スペクトルの形状や光学ギャップを変更することが可能ではないかと考えた。

$CB \rightarrow B_1$ の励起では、ホールがフェルミ準位付近に生じると考えられる。理想的な金属では、フェルミ準位に生じたホールは全体 (表面) に均等に拡散し、水分解には利用できなくなる可能性があるが、SrNbO₃の場合は、Nb の d 軌道は局在化しやすいため、ホールは d 軌道に局在化されると考えられ、水分解に活用できる可能性はある。

ここまでの結果から、光学ギャップに関わるバンドはCBおよびB₁であることが分かった。次に、光学ギャップに関わるk点について調べるため、誘電関数の虚部を対称性の高いk点およびその間のk点による寄与に分解した(図 3-11)。

この結果、光学ギャップ付近の値は Γ -X の間の k 点によるものであることが分かった。

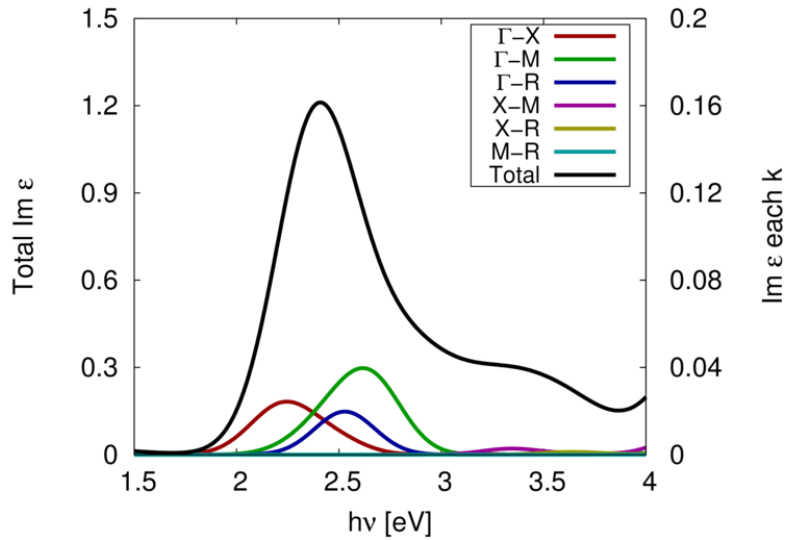


図 3-11 SrNbO₃ の k 点毎の誘電関数の虚部

更に詳細に検証するため、 Γ -X のうち大きな吸収を持つ k 点およびそれらの付近に存在する k 点による寄与を求めた (図 3-12)。ここから、 Γ 点および X 点といった対称性の高い点は、光学ギャップ付近に全く寄与していないことが分かった。 Γ -X の間の k (Γ -X) は光学ギャップに寄与していたが、それ以上にバンド図上には表現されない対称性の低い k 点 (図 3-13 中の K_1 や K_2) の方がより大きな値を示した。一般的に、半導体のバンドギャップは直接遷移・間接遷移に関わらず、対称性の高い k 点のバンド間で起こるため、一般的なバンド図の描き方が適切である。しかし、SrNbO₃ のような d¹ 型の光触媒については、バンド図上には現れない対称性の低い k 点における寄与が大きい場合があることが分かった。そのため、このような物質ではバンド図上のバンドギャップの議論では不十分である可能性がある。したがって、d¹ 型の電子状態をとる光触媒を研究する際はバンド図を超えた議論の必要があると推察される。

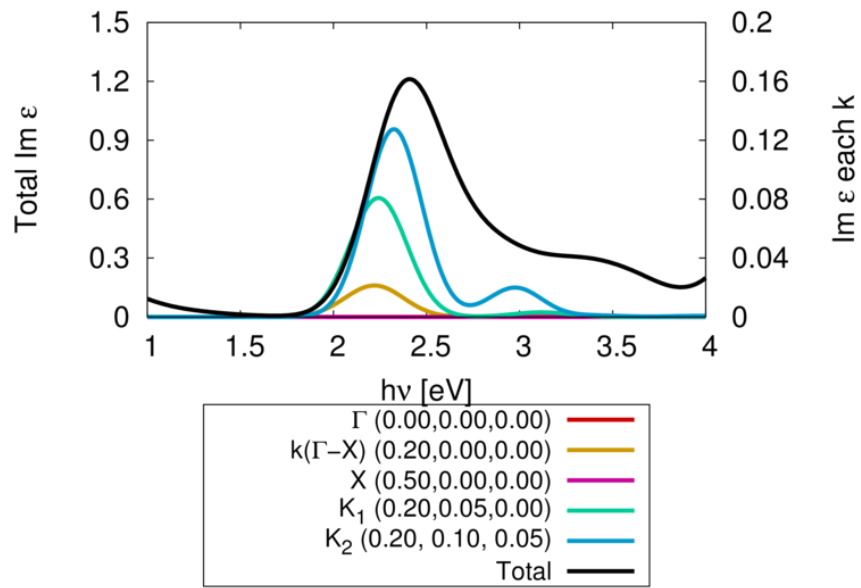


図 3-12 SrNbO₃における Γ 点付近の k 点での誘電関数の虚部

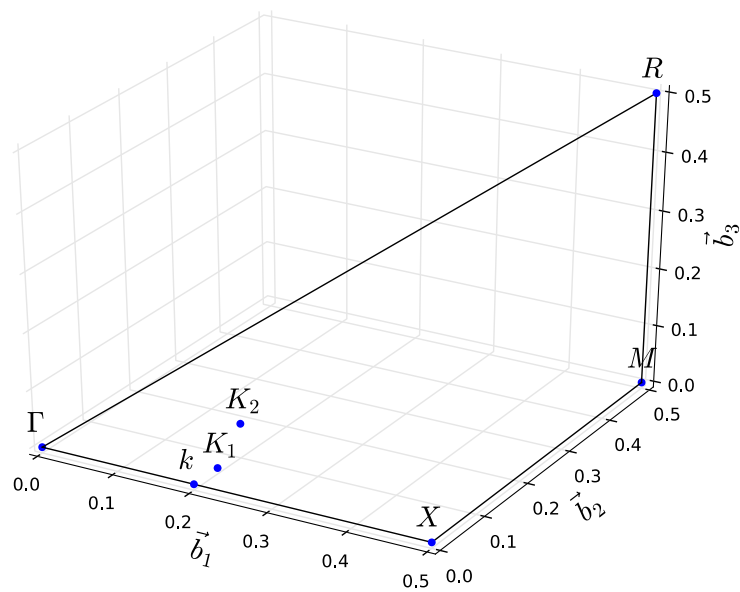


図 3-13 逆格子空間上の k 点の位置.

図 3-8 のバンド図から、ユニットセルにおいて CB を 3 つのバンドが構成している。その 3 本のバンドのフェルミ面をユニットセルの逆格子空間上に描画したものが図 3-14 である。図 3-12 や 図 3-13 中の光学ギャップに関わる主要な k 点とフェルミ面の関係から、どのような k 点が強く光学ギャップに関わっているのかがわかる。まず、光学ギャップに強く関わっている k 点である k 、 K_1 、 K_2 は全て、フェルミ面に隣接して存在することがわかる。また、 K_1 や K_2 ではそれぞれのフェルミ面が少しずれており、縮退が解消されていることがわかる。一般的に、半導体の光吸収はバンド図上の対称性の高い k 点で起きるが、このような金属様のバンド構造の物質では、 k 点の対称性の高さよりもフェルミ面が重要な因子となることがわかる。

k 点 k と K_1 ・ K_2 の光の吸収の大きさがここまで異なる原因は、フェルミの黄金律から、光学遷移モーメントの大きさではないかと推測される。したがって、このような金属様のバンド構造での光の励起を研究する際は、フェルミ面上の光学遷移モーメントが大きいバンド・ k 点を見つけることが重要だと考えられる。

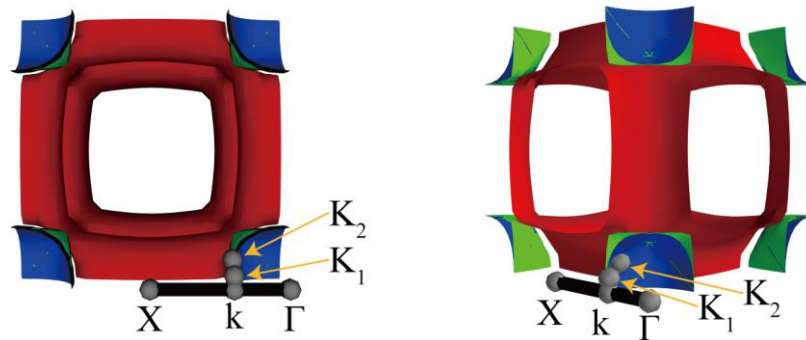


図 3-14 逆格子空間における、CB を構成する 3 つのバンドのフェルミ面と主要な k 点（エネルギーが低いバンドから順に赤、緑、青）

3. 5. 欠陥による電子状態への影響

次に、Sr 欠陥を含むことによる影響を調べることを考えた。まず、欠陥を含まない理想的な SrNbO_3 の吸光係数を計算した (図 3-15)。欠陥を入れた場合に、この吸光係数がどのように変化するか確認した。

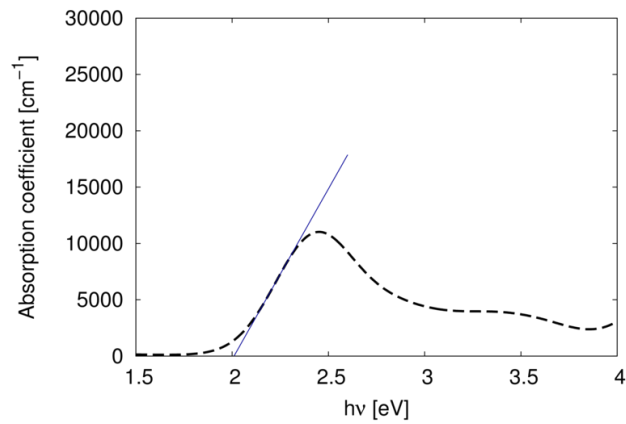


図 3-15 SrNbO₃ の吸光係数

光学ギャップを評価するため、Sr_{0.875}NbO₃の吸光係数を計算した（図 3-16）。これによると CB→B₁とみられる光学ギャップは約 2.3 eV となり、SrNbO₃の光学ギャップと比べて大きくなってしまった。これは、Nb 原子が 5 価になったことによりフェルミ準位が下にシフトした影響であると考えられる。しかし、実験において Sr 欠陥の量により、光学ギャップのシフトは生じないため、これは実験における Sr_{1-x}NbO₃の構造として不適切である可能性がある。

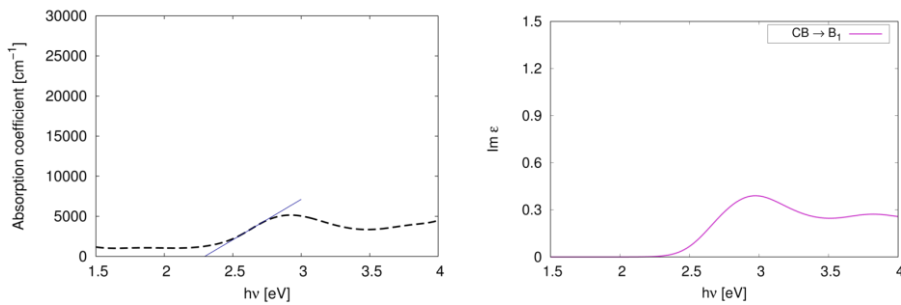


図 3-16 Sr_{0.875}NbO₃の吸光係数・誘電関数の虚部

また、Sr_{1-x}NbO₃の吸光係数が、SrNbO₃の吸光係数よりも小さくなっていることから、SrNbO₃よりも Sr_{1-x}NbO₃の方が光の吸収が弱くなっていると考えられ、水分解光触媒として不利であると考えられる。

Sr 欠陥と 0 空孔が同時に生じている可能性があるので、光学ギャップが Sr 欠陥と 0 空孔が同時に生じた場合に光の吸収がどのように変化するか確認するため、吸光係数を確認した (図 3-17)。 $2 \times 2 \times 2$ のスーパーセルの場合は、Sr 欠陥と 0 空孔の配置に 2 つのパターンがあるため、A、B タイプとしてそれぞれ計算した。吸光係数から A タイプの光学ギャップは約 2.1 eV、B タイプの光学ギャップは約 1.9 eV であることがわかる。 $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_3$ と比較すると、A タイプと B タイプのどちらにおいても光学ギャップが縮小していることが分かる。また、 SrNbO_3 と比較して光学ギャップがほとんど変わらないことが分かる。この結果は実験における光学ギャップが Sr 欠陥の量にほとんど依存しないことを再現している。したがって、光学ギャップの視点から、実験における光触媒は $\text{Sr}_{1-x}\text{NbO}_{3-x}$ の組成をとっている可能性が示唆される。

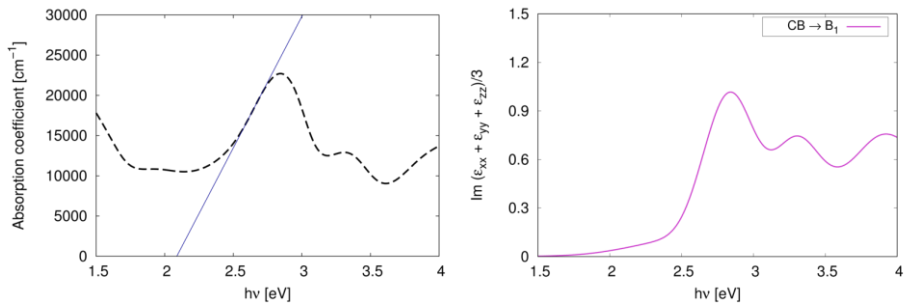


図 3-17 $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_{2.875}$ (A タイプ) の吸光係数・誘電関数の虚部

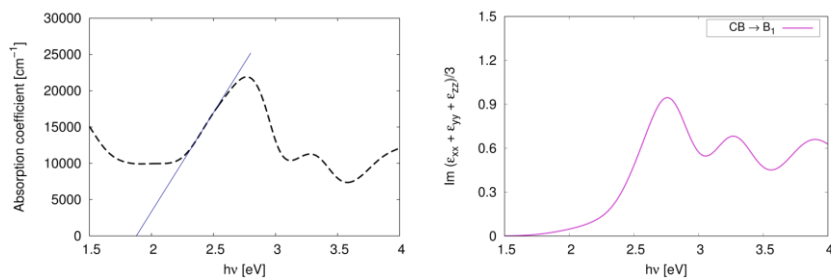


図 3-18 $\text{Sr}_{0.875}\text{NbO}_{2.875}$ (B タイプ) の吸光係数・誘電関数の虚部

表 3-2 に、本研究で用いた構造および既往の実験[1, 24]で報告された構造を示す。格子定数の計算値は実験値を 2%未満の誤差で再現している。加えて、Sr 欠陥が導入されると格子定数が低下するという実験結果を計算でも再現できていることがわかる。

表 3-2 本研究の計算および既往の実験[1, 24]で用いた構造の格子定数

	結晶系	a [Å]	b [Å]	c [Å]
SrNbO ₃ (本研究)	立方晶	4.084		
Sr _{0.875} NbO ₃ (本研究)	立方晶	4.063		
Sr _{0.875} NbO _{2.875} A-type (本研究)	直方 (斜方) 晶	4.062	4.057	4.062
Sr _{0.875} NbO _{2.875} B-type (本研究)	直方 (斜方) 晶	4.062	4.062	4.053
SrNbO ₃ (実験) 文献[24]	立方晶	4.024		
Sr _{0.95} NbO ₃ (実験) 文献[24]	立方晶	4.016		
Sr _{0.820} NbO _{2.96} (実験) 文献[24]	立方晶	4.009		
Sr _{0.9} NbO ₃ (実験) 文献[1]	立方晶	4.027		
Sr _{0.85} NbO ₃ (実験) 文献[1]	立方晶	4.024		
Sr _{0.8} NbO ₃ (実験) 文献[1]	立方晶	4.019		

3.6. カチオン置換による光吸収への影響

CaNbO₃

まず、A サイトカチオンを Ca 原子へ置換した CaNbO₃ について考察する。図 3-19 に CaNbO₃ のバンド構造と PDOS を示す。SrNbO₃ と同様に B₋₁・CB・B₁ バンドが存在することが分かる。B₋₁・CB・B₁ はそれぞれ、O(p)・Nb(d)・Ca(d) によって主に構成されているため、これも SrNbO₃ の場合と全く同様であることが分かった。Total DOS を確認すると、B₁ 上の Ca(d) の寄与の大きいバンドと CB 上の Nb(d) の寄与の大きいバンドが約 2.1 eV においてよく分離していることが分かった。電子とホールがバンド内を移動しても再結合しにくいと考えられる。

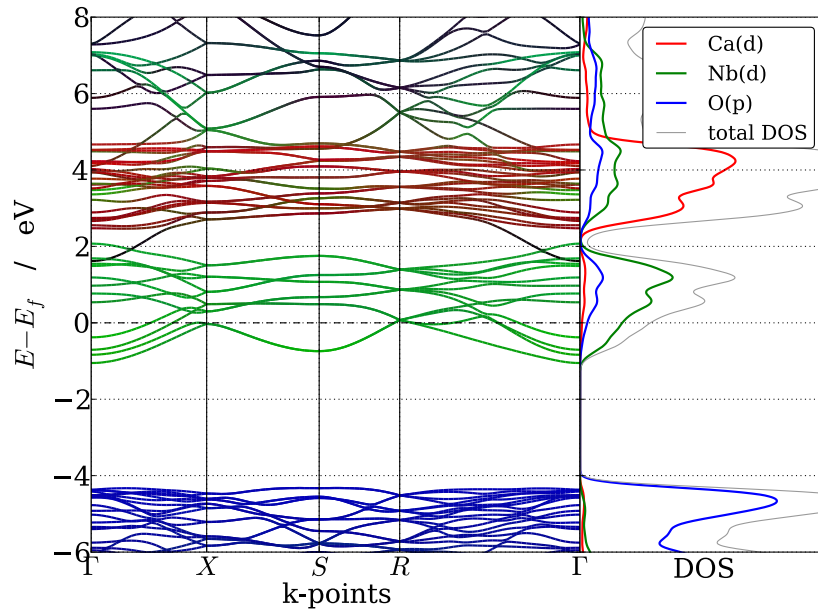


図 3-19 CaNbO₃ のバンド構造

光学ギャップがどのバンドの寄与によるものか確認するため、CaNbO₃ のバンド毎の誘電関数の虚部を計算した (図 3-20)。約 2.1~2.5 eV に光学ギャップがあると考えられる。Sr_{1-x}NbO₃ と異なり、光学ギャップが 2 段階になっていることが分かる。このことから、Sr_{1-x}NbO₃ とはメカニズムの異なる励起が余分にあらわれているのではないかと考える。しかし、B₋₁→CB の励起による光学吸収は SrNbO₃ と類似しているため、CaNbO₃ も SrNbO₃ と同様に光吸収する光触媒になる可能性がある。

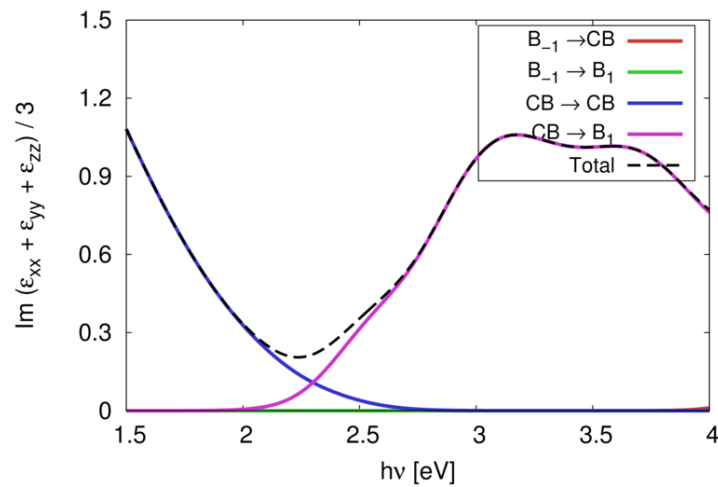


図 3-20 CaNbO₃ におけるバンド毎の誘電関数の虚部

BaNbO₃

次に A サイトカチオンを Ba 原子へ置換した BaNbO₃ について考察する。BaNbO₃ は実験によって得られた DRS スペクトルから、SrNbO₃ と同様に 650 nm 付近に光の吸収端があり、赤色に呈色している金属酸化物であることが報告されている [25]。

図 3-21 に BaNbO₃ のバンド構造と PDOS を示す。SrNbO₃ と同様に B₋₁・CB・B₁ バンドが存在することが分かる。B₋₁・CB・B₁ はそれぞれ、O(p)・Nb(d)・Ba(d) によって主に構成されているため、これも SrNbO₃ の場合と全く同様であることが分かった。バンド構造および DOS は SrNbO₃ のものと非常に似た形状をとっていることが分かる。

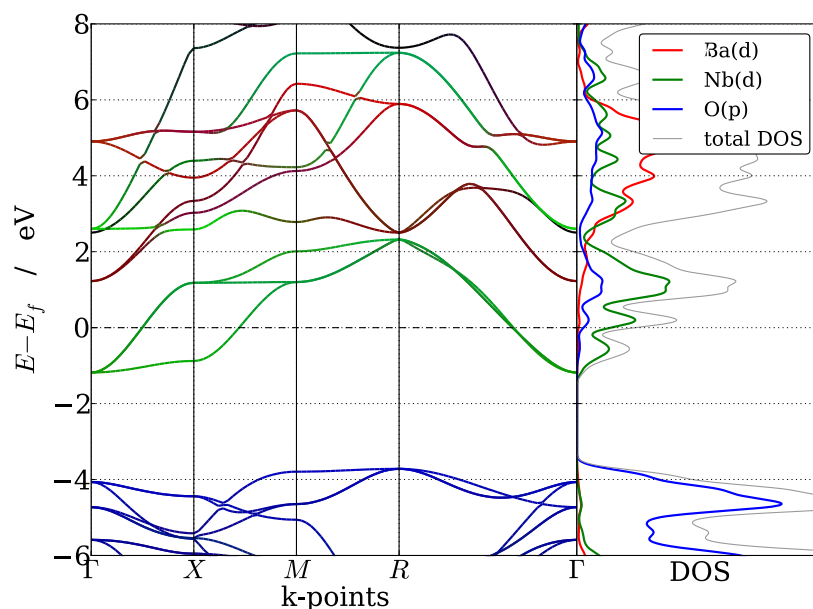


図 3-21 BaNbO₃ のバンド構造

光学ギャップがどのバンドの寄与によるものか確認するため、BaNbO₃ のバンド毎の誘電関数の虚部を計算した (図 3-22)。このとき、SrNbO₃ の CB 上のバンドが 1 個の Nb 原子あたり 3 本だったため、同様に 1 個の Nb 原子あたり 3 本とし、主に Nb(d) によって構成されるバンド群の下から 3 本を CB と定義した。やはり、CB→B₁ の遷移が光学ギャップを構成していることが確認できた。

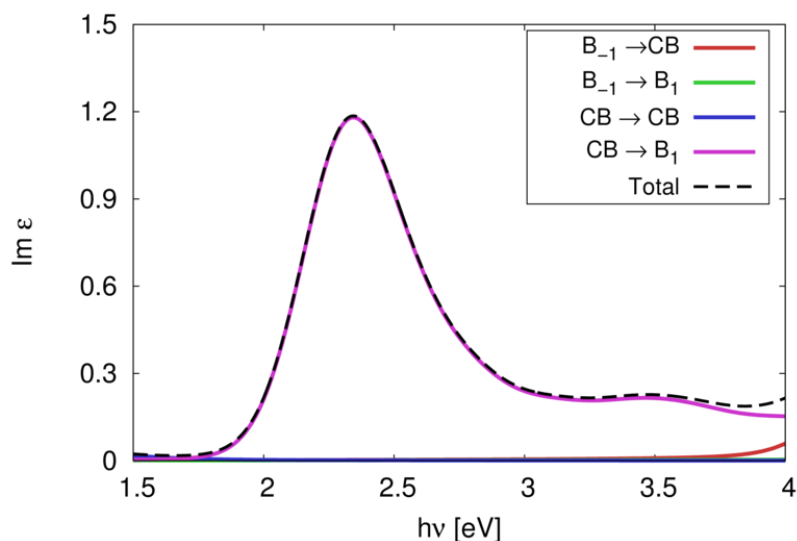


図 3-22 BaNbO₃ のバンド毎の誘電関数の虚部

BaNbO₃ は、SrNbO₃ と同様の空間群をとり、バンド構造および光学ギャップも SrNbO₃ とほとんど同様であることがわかった。したがって、BaNbO₃ も d¹ 型の水分解光触媒となる可能性があると考えられる。ただ、スペクトルの変化がないことから、光の吸収を改善するという面では、あまり効果はない可能性がある。

CaNbO₃ と BaNbO₃ は、どちらも SrNbO₃ の A サイトカチオンを置換したものであるが、光学ギャップや光の吸収に関するスペクトルが異なる。この差異は格子が変化したことに起因するのではないかと推測される。結晶格子を変更することで、光学ギャップを制御できる可能性がある。

プラズモン共鳴

近年、実験により得られた SrNbO₃ の反射スペクトルを Drude-Lorentz Model でフィッティングするとプラズマ振動数が 1.65 eV (750 nm) のとき反射スペクトルをよく再現することと、損失関数スペクトルが 1.5-2.1eV に大きなピークを示していることから、この 2.0 eV 付近の吸収はプラズモン共鳴による吸収だとする主張されている[7]。しかし、バルクプラズモンと表面プラズモンどちらかなのかは未だ明らかではない[7]。そこで、DFT 計算によりバルクのプラズマ振動数を計算し、比較することを行った。DFT 計算によって得られたバルクのプラズマ振動数は、4.62 eV であった。実験で主張されているプラズマ振動数を再現できなかった。これは、実験で得られたプラズマ振動数が、バルク中のプラ

ズマ振動数ではないからだと推測される。

SrNbO₃ の水分解光触媒活性は低く、プラズモン吸収と光吸収によるバンド間遷移のどちらが水分解光触媒反応に寄与しているかは結論できない。今後、表面プラズモンを考慮したクラスターモデルを用いた時間依存 DFT 計算などを行うことで、SrNbO₃ のプラズモンの状態を詳細に解析することができると思う。また、水分子が吸着したクラスターモデルを利用することで、水分解反応がどのように生じるか結論できると考える。

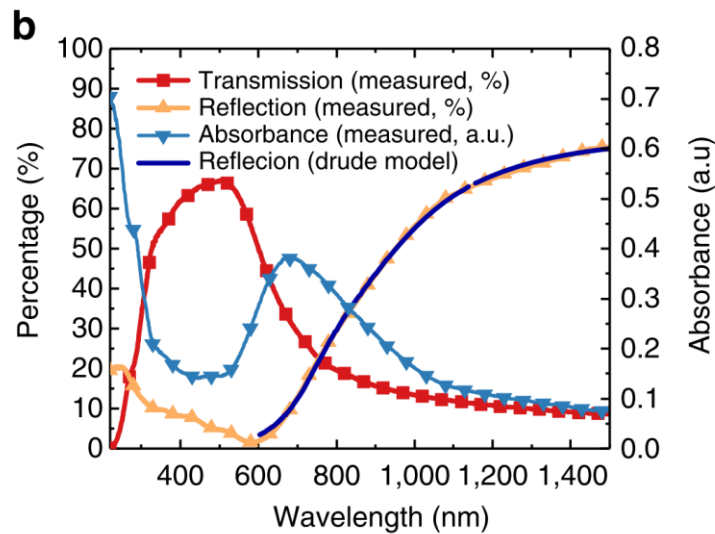


図 3-23 SrNbO₃ の透過・反射・吸収スペクトル (図は文献[7]の The optical properties of SrNbO_{3+δ} films. © D. Y. Wan *et al.* をクリエイティブ・コモンズ・ライセンス (表示 4.0 国際) の許可の元に改変して作成)

3.7. 結論

SrNbO₃ の光学ギャップを構成している可能性のあるバンドおよび k 点を計算した。誘電関数の虚部をバンド毎に分解したところ、約 1.9eV の光学ギャップは Γ 点付近の k 点上の CB \rightarrow B₁ の遷移であることが推察された。k 点は Γ 点や X 点では無く Γ 点付近の対称性の低い k 点による寄与が最も大きい。また、その k 点は、フェルミ面の解析から、フェルミ面上の縮退が解けた k 点であることがわかった。このことから、このような金属様のバンド構造での光の励起を研究する際は、対称性の高い k 点上の固有値を表す一般的なバンド図よりも、フェルミ面上の光学遷移モーメントが大きいバンド・k 点を調べるのが重要だと考え

られる。原子軌道の寄与から Nb(d)→Nb(d)/Sr(d)の遷移であると考えられた。

A サイトカチオン置換の影響に関して、BaNbO₃ は SrNbO₃ とほとんど同様のバンド構造および光学ギャップをもつことが計算によって示された。これは、光吸収に関わるバンドにほとんど関与しない A サイトカチオンであり、価数も同様だからだと考えられる。したがって、BaNbO₃ も d¹ 型の水分解光触媒となる可能性があると考えられる。対して、CaNbO₃ は、SrNbO₃ と異なり GdFeO₃ 型のペロブスカイト構造をとるにも関わらず、SrNbO₃ と同様に B₋₁・CB・B₁ とみられるバンド群があらわれた。SrNbO₃ と同様に、光学ギャップは CB→B₁ により生じたことから、SrNbO₃ と異なる構造であっても d¹ 型の水分解光触媒になる可能性があると考えられる。また、光学ギャップは SrNbO₃ よりも大きく 2.1~2.5 eV であり、A サイトカチオンを置換することで結晶構造が変化し、光学ギャップを制御できる可能性を示唆している。

Sr 欠陥をもつ Sr_{0.875}NbO₃ の光学ギャップは約 2.3eV となり、実験値の約 1.9 eV と比べて拡大してしまった。対して、Sr 欠陥と 0 空孔をもつ Sr_{0.875}NbO_{2.875} の光学ギャップは約 1.9~2.1 eV となり、欠陥量によって光学ギャップがほとんど変化しないという実験結果を再現した。したがって、SrNbO₃ は Sr 欠陥のみでは無く同時に 0 空孔も生成されている可能性がある。ただ、もし Sr 欠陥・0 空孔をどちらかのみ選択的に作成することができれば、フェルミ準位やフェルミ面が変化し、光学ギャップや吸収スペクトルを調整できると考えられる。

参考文献

- [1] Xu, X., Randorn, C., Efstathiou, P., & Irvine, J. T. (2012). A red metallic oxide photocatalyst. *Nature materials*, 11(7), 595.
- [2] Peng, N., Irvine, J. T., & Fitzgerald, A. G. (1998). Synthesis and crystal structure of the distorted perovskite Sr_{0.97}NbO₃ determined by high resolution powder neutron diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 8(4), 1033-1038.
- [3] Ridgley, D., & Ward, R. (1955). The Preparation of a Strontium-Niobium Bronze with the Perovskite Structure¹. *Journal of the American Chemical Society*, 77(23), 6132-6136.
- [4] Isawa, K., Sugiyama, J., Matsuura, K., Nozaki, A., & Yamauchi, H.

- (1993). Synthesis and transport properties of Sr_xNbO_3 ($0.75 \leq x \leq 0.90$). *Physical Review B*, 47(5), 2849.
- [5] Zhu, Y., Dai, Y., Lai, K., Li, Z., & Huang, B. (2013). Optical transition and photocatalytic performance of d^1 metallic perovskites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(11), 5593–5598.
- [6] Sun, C., & Searles, D. J. (2014). Electronics, Vacancies, Optical Properties, and Band Engineering of Red Photocatalyst SrNbO_3 : A Computational Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(21), 11267–11270.
- [7] Wan, D. Y., Zhao, Y. L., Cai, Y., Asmara, T. C., Huang, Z., Chen, J. Q., Hong, J., Yin, S.M., Nelson, C.T., Motapothula, M.R., Yan, B.X., Xiang, D., Chi, X., Zheng, H., Chen, W., Xu, R., Ariando, Rusydi, A., Minor, A.M., Breese, M.B.H., Sherburne, M., Asta, M., Xu, Q.H., & Venkatesan, T. (2017). Electron transport and visible light absorption in a plasmonic photocatalyst based on strontium niobate. *Nature communications*, 8, 15070.
- [8] Efstathiou, P., Xu, X., Ménard, H., & Irvine, J. T. (2013). An investigation of crystal structure, surface area and surface chemistry of strontium niobate and their influence on photocatalytic performance. *Dalton Transactions*, 42(22), 7880–7887.
- [9] Goldschmidt, V. M. (1926). The laws of crystal chemistry. *Naturwissenschaften*, 14(21), 477–485.
- [10] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii in halides and chalcogenides, and systematic studies of interatomic distances. *Acta Crystallogr. A*, 32, 751–767.
- [11] Kreiser, R. R., & Ward, R. (1970). The preparation of a barium niobium bronze. *Journal of Solid State Chemistry*, 1(3–4), 368–371.
- [12] Istomin, S. Y., Svensson, G., D'yachenko, O. G., Holm, W., & Antipov, E. V. (1998). Perovskite-Type $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) Phases: a synthesis, structure, and electron microscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, 141(2), 514–521.

- [13] Kresse, G., & Hafner, J. (1993). *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical review B*, 47(1), 558.
- [14] Kresse, G. (1994). G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 49, 14251 (1994). *Physical review B*, 49, 14251.
- [15] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational materials science*, 6(1), 15-50.
- [16] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54, 11169.
- [17] Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- [18] Kresse, G., & Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3), 1758.
- [19] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [20] Burke, K., Perdew, J. P., & Ernzerhof, M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*, 78, 1396.
- [21] Nahm, H. H., & Park, C. H. (2008). First-principles study of microscopic properties of the Nb antisite in LiNbO_3 : Comparison to phenomenological polaron theory. *Physical Review B*, 78(18), 184108.
- [22] Ren, D., Cheng, J., & Cheng, X. (2016). Ab initio studies of Nb-N-S tri-doped TiO_2 with enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 238, 83-87.
- [23] Gavrilenko, V. I., & Bechstedt, F. (1997). Optical functions of semiconductors beyond density-functional theory and random-phase approximation. *Physical Review B*, 55(7), 4343.
- [24] Ridgley, D., & Ward, R. (1955). The Preparation of a Strontium-Niobium Bronze with the Perovskite Structure¹, *Journal of the*

American Chemical Society, 77, 6132–6136.

- [25] Seo, J., Moriya, Y., Kodera, M., Hisatomi, T., Minegishi, T., Katayama, M., & Domen, K. (2016). Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate ANbO_2N (A=Ba, Sr) Photoanodes Prepared from Perovskite-Type ANbO_3 . *Chemistry of Materials*, 28(19), 6869–6876.

4. ペロブスカイト型酸化物 SrNbO₃ の表面の電子状態

4.1. イントロダクション

SrNbO₃ は水分解光触媒として報告されているが[1]、光触媒が水分解を行うためには、H⁺/H₂ および O₂/H₂O の酸化還元電位を挟んで電子とホールが形成される必要がある。これを確認するために、仕事関数を計算することで、真空準位からのバンドのエネルギー準位を求める必要がある。また、SrNbO₃ は高い電気伝導性を持つことから高いキャリア移動度が期待されている。そこで、表面の終端構造を変更することで電気伝導率を制御し、キャリア移動度の向上が見込めるのではないかと考えた。これまで第一原理計算によって研究されてきた表面終端構造は、SrO 終端と NbO₂ 終端がほとんどである。しかし、これらの仕事関数は非常に小さいことが DFT 計算から知られている。そこで、あまりに仕事関数が小さいため、瞬時に酸化してしまい不安定なのではないかという疑問が生じる。そこで、NbO₂ 終端は表面の Nb 原子が 5 配位となっていることから、これにより表面が不安定になっている可能性を考え、表面の Nb 原子を 6 配位にした終端構造においても考慮し DFT に基づく第一原理計算により物性を評価した。また、この終端面は表面から飛び出した O 原子がダングリングボンドを作ってしまうため、その O 原子に H 原子を結合し終端した構造についても考慮した。

そこで、本章では、DFT 計算により、SrNbO₃ の表面とその物性の関係を明らかにする。また、表面構造による電氣的物性の制御および向上の指針を得る。

4. 2. 計算手法・モデル

モデル

表面について計算するため、ユニットセルを数層重ねた表面層と真空層が交互に続くモデルであるスラブモデルを構築した。例えば、 SrNbO_3 における(100)面の NbO_2 終端スラブモデルは図 4-1 のようになる。ペロブスカイト構造の酸化物は表面として(100)面を取ることが多いため、 SrNbO_3 でもこの表面をとっていると仮定してスラブモデルを作成した。この場合、クリーンな終端は SrO 終端または NbO_2 終端をとる。

SrO または NbO_2 で構成される層を 1 層と定義すると、スラブモデルの厚さが計 15 層のときエネルギーが十分収束したため、本研究では 15 層モデルを利用する。

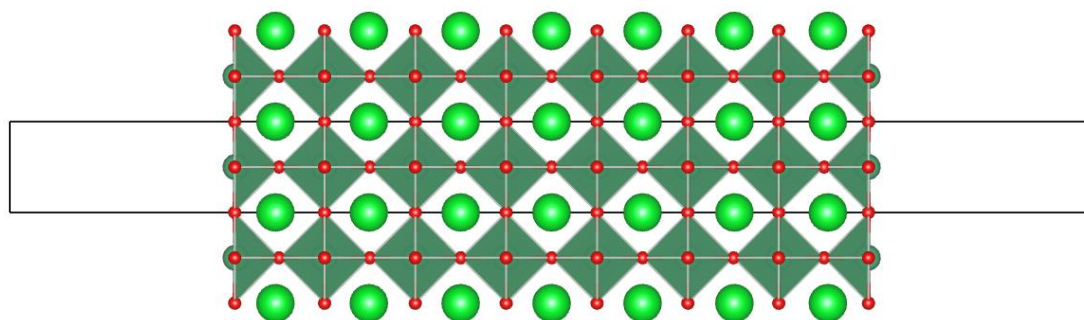


図 4-1 SrNbO_3 の NbO_2 終端スラブモデル

実際に仕事関数を計算すると、 SrO 終端と NbO_2 終端のどちらも仕事関数が非常に小さな値となり非現実的なため、クリーンな表面 SrO_2 や NbO_2 の他に図 4-2 のような 6 つの終端構造を用意し、合計 8 つの終端構造を用いた。図 4-2 に示しているすべての構造は構造最適化後の構造であり、安定な構造である。Nb 原子は固体では 6 配位となっているが、 NbO_2 終端の構造は表面に露出している Nb 原子が 5 配位となっており不安定であることが予想される。そのため、 NbO_2 -O 終端のように表面の Nb 原子を O 原子で更に終端することで、Nb が 6 配位となり安定化することが示唆される。また、 NbO_2 -O 終端では表面の O 原子の結合手が余っていることから、更に H 原子を終端させた NbO_2 -OH 終端とすることで安定するのではないかと考え採用した。

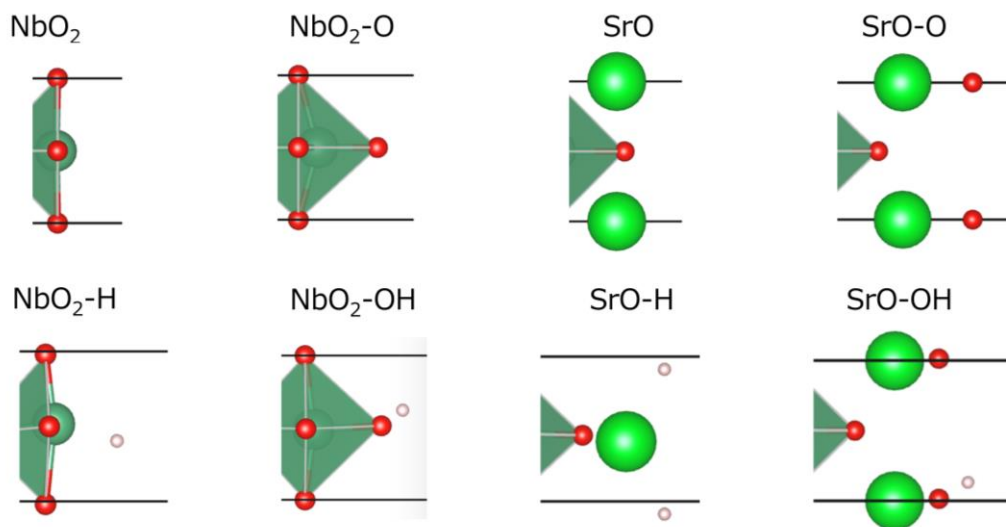


図 4-2 計算に利用した 8 つの表面終端構造

また、同じく d^1 型ペロブスカイト型酸化物の SrVO_3 について同様に表面モデルを作成し、B サイトカチオン種による表面物性の変化を調べた。

計算手法

密度汎関数理論に基づく第一原理計算パッケージである VASP を利用した。PAW 法を利用し、平面波基底のカットオフエネルギーを 520 eV とした。PBE 汎関数を利用した。k 点サンプリングとしては、構造最適化および電子状態計算に Γ 点中心の $8 \times 8 \times 1$ の k 点メッシュを用い、電子状態計算には Γ 点中心の $20 \times 20 \times 1$ の k 点メッシュを用いた。全ての構造は、各原子にかかる力が $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ 以下になるように原子位置の最適化を行っている。

スラブモデルの真空層のポテンシャルエネルギーとフェルミエネルギーの差から仕事関数を計算した。

また、クリーンな表面 (SrO 終端、 NbO_2 終端) に O 原子や H 原子がついた表面モデルが安定であるか確認するため、H 原子や O 原子が結合した際のエネルギー変化を

$$\Delta G_{\text{SrO-OH}} = E_{\text{Sr-OH}} - (E_{\text{SrO}} + \mu_{\text{O}_2} + \mu_{\text{H}_2})$$

$$\Delta G_{\text{SrO-O}} = E_{\text{SrO-O}} - (E_{\text{SrO}} + \mu_{\text{H}_2})$$

$$\Delta G_{\text{SrO-H}} = E_{\text{SrO-H}} - (E_{\text{SrO}} + \mu_{\text{O}_2})$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2\text{-OH}} = E_{\text{NbO}_2\text{-OH}} - (E_{\text{NbO}_2} + \mu_{\text{O}_2} + \mu_{\text{H}_2})$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2\text{-O}} = E_{\text{NbO}_2\text{-O}} - (E_{\text{NbO}_2} + \mu_{\text{H}_2})$$

$$\Delta G_{\text{NbO}_2\text{-H}} = E_{\text{NbO}_2\text{-H}} - (E_{\text{NbO}_2} + \mu_{\text{O}_2})$$

$$\mu_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2} + ZPE_{\text{O}_2} + \Delta\mu_{\text{O}_2}, \quad \mu_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2} + ZPE_{\text{H}_2}$$

として計算した。

4.3. 仕事関数

図 4-3 は、NbO₂ 終端、SrO 終端、NbO₂-O 終端スラブモデルについて、バルクの電子状態密度をそれぞれの仕事関数分ずらし、真空準位基準のバンド位置を表したものである。クリーンな NbO₂ 終端、SrO 終端表面では、フェルミ準位が真空準位に対して -2 eV 程度となっており、アルカリ金属よりも低いため、非現実的である。SrO 終端・NbO₂ 終端のどちらも仕事関数は約 2 eV 程度となった。この値は酸化物としては非常に小さい。例えば、SrNbO₃ と同じくペロブスカイト構造の酸化物である SrTiO₃ について、TiO₂ 終端 SrTiO₃(100) の仕事関数は 4.2~4.3 eV と報告されている [2, 3]。これは、SrTiO₃ は d⁰ 型電子状態であるのに対して SrNbO₃ が d¹ 型電子状態を持つことから、フェルミ準位がバンドギャップをまたいで上昇することで、仕事関数が小さくなったと考えられる。

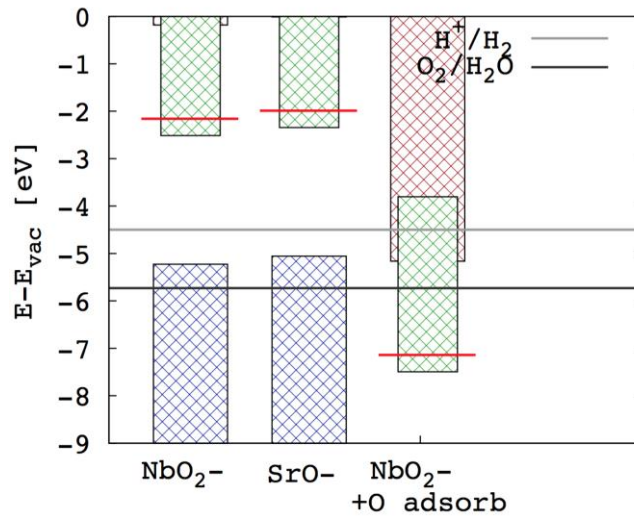


図 4-3 NbO₂ 終端、 SrO 終端、 NbO₂-O 終端スラブモデルの真空準位基準のバンド位置 (赤線: フェルミ準位、 青パターン: B₁、 緑パターン: CB、 赤パターン: B₂)

NbO₂ 終端、 SrO 終端の場合、CB バンドから B₁ バンドへ電子が励起したとしても、O₂、H₂ の酸化還元電位を挟んでいないため、水分解光触媒としては不十分である。対して、NbO₂-O 終端表面などは、仕事関数が約 7 eV となっており、少々大きすぎるが、これであれば、CB バンドから B₁ バンドへ電子が励起することで O₂、H₂ の酸化還元電位を挟んでおり水分解できる可能性がある。

図 4-4 は終端表面とその安定性を表したものである。これによれば、SrO-OH 終端、NbO₂-O 終端、NbO₂-OH 終端が安定で有ることがわかる。やはり、クリーンな表面は不安定なため、実際には、O 原子や一部 H 原子が終端していると考えられる。この SrNbO₃ の結果とは異なり、既往の研究で SrTiO₃ では表面に O 原子が顕著には吸着しないことが報告されている[11]。これは、SrTiO₃ が d⁰ 型の電子状態をとり、SrNbO₃ が d¹ 型の電子状態をとるという差異から生じているのではないかと推測する。SrNbO₃ の方が SrTiO₃ よりも、余剰に電子が存在しているため、電気陰性度の高い酸素原子を引きつけやすいのだろうと考えられる。

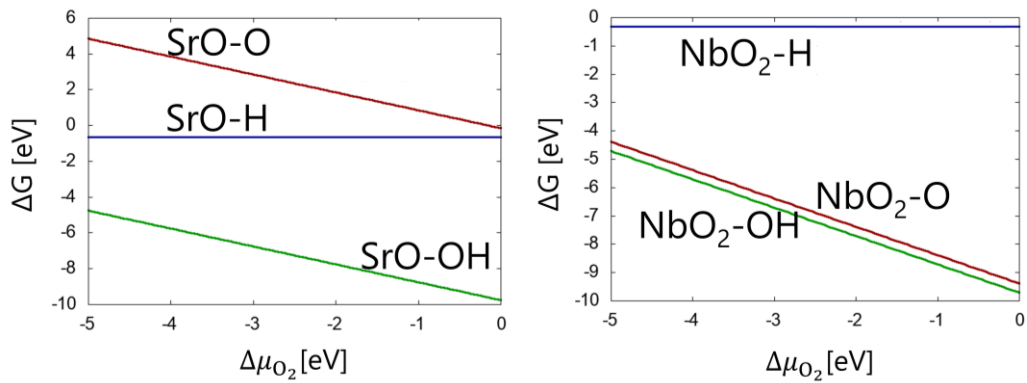
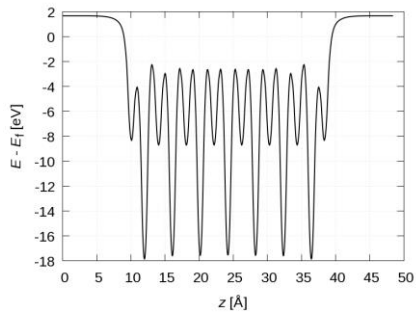


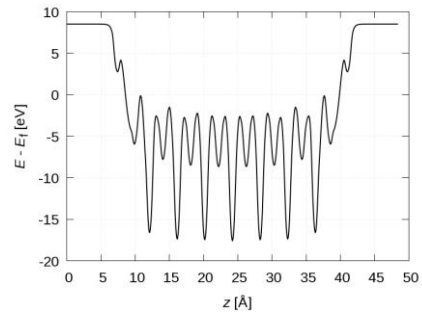
図 4-4 終端構造の安定性

図 4-5 は各表面終端におけるポテンシャルエネルギーを表している。 $z=0$ Å 付近が真空、 $z=24$ Å 付近がバルクである。この図の真空のポテンシャルエネルギーとバルクのポテンシャルエネルギーの差から仕事関数を計算したものが図 4-6 である。 NbO_2 層と SrO 層が交互に重なっているため、波のような形になっている。どの終端構造においても、スラブの中心付近のポテンシャルエネルギーをユニットセルだけ厚さ方向にずらしてもほとんど一致しているため、バルクの表面の影響を受けておらず、スラブの中央付近が十分にバルクを再現できていることがわかる。

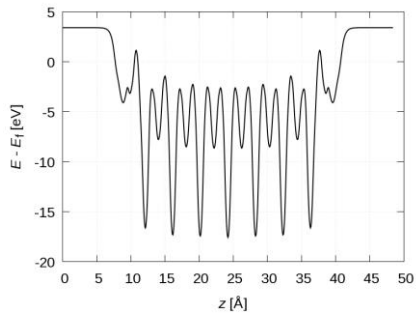
(SrO)



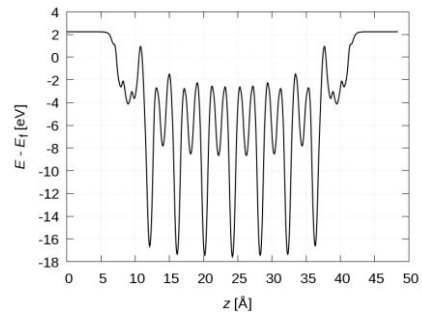
(SrO-O)



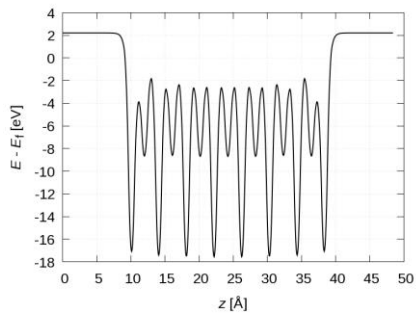
(SrO-H)



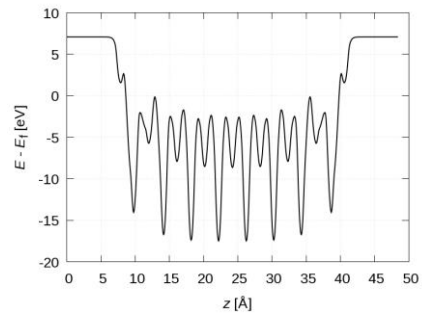
(SrO-OH)



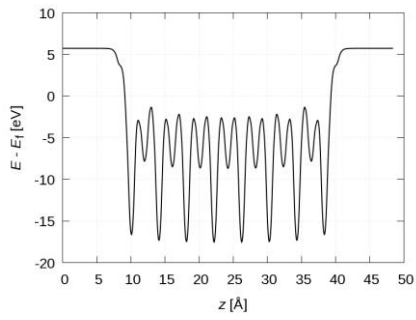
(NbO₂)



(NbO₂-O)



(NbO₂-H)



(NbO₂-OH)

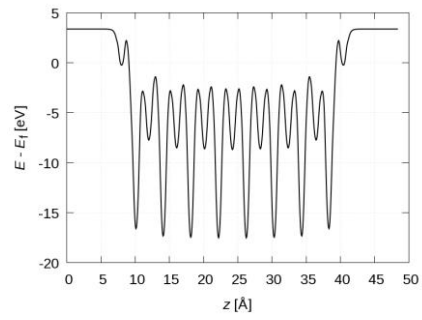


図 4-5 表面終端とポテンシャルエネルギーの関係。横軸：スラブモデルの厚さ方向、縦軸：ポテンシャルエネルギー

各終端構造の仕事関数を、スラブモデルを用いて DFT 計算で求めたものが図 4-6 である。これを見ると、クリーンな表面では仕事関数が約 2 eV 程度で非常に小さいことがわかる。アルカリ金属の Li、Na、K の仕事関数がそれぞれ 2.9、2.75、2.30 eV[4]ということからも、この仕事関数がいかに小さいかということがわかる。このことから、仕事関数が比較的大きな SrO-O 終端、SrO-H 終端、NbO₂-O 終端、NbO₂-H 終端、NbO₂-OH 終端が比較的現実的な値となることがわかる。したがって、これらの表面はクリーンな SrO 終端・NbO₂ 終端以外の表面の物性にも着目する必要があることがわかる。

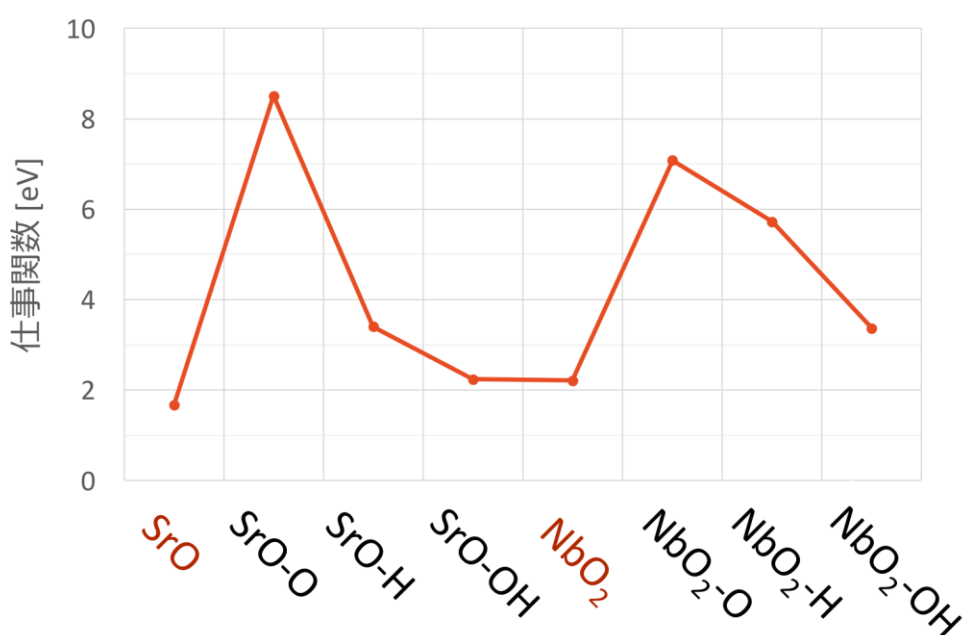


図 4-6 表面終端と仕事関数の関係

4. 4. 電気伝導率・プラズマ振動数

図 4-7 は表面終端と表面に平行方向の電気伝導率を表している。この値は、スラブモデルに対する値なので、バルク分の電気伝導率を含んでおり、絶対値にはあまり意味がない。また、電子の散乱緩和時間を、0.1 fs と仮定し計算したため、相対値にも意味がない。しかし、相対比は表面終端による影響を表していると考えられる。この図を確認すると、クリーンな表面である SrO・NbO₂ 終端は他のクリーンでない表面と比べて、大きな電気伝導率をもつことがわかる。また、NbO₂ 終端と NbO₂-O 終端の電気伝導率と仕事関数はトレードオフの関係になっている。これらについては、後ほど、局所状態密度をみながら議論する。

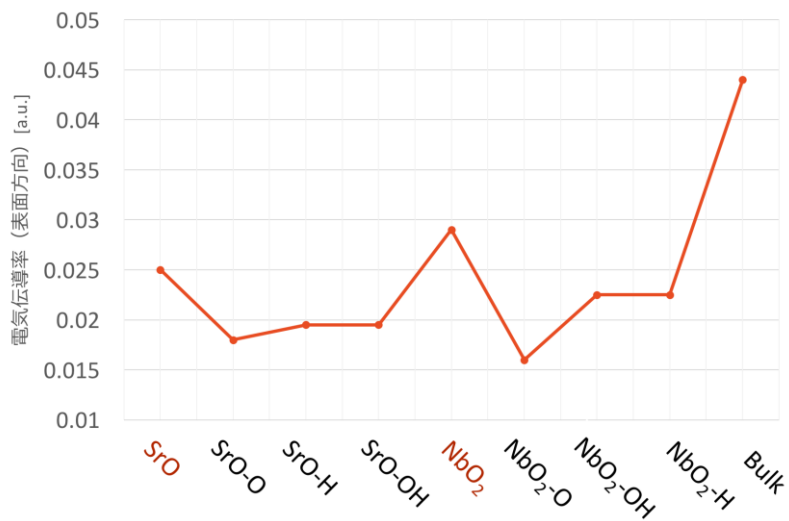


図 4-7 表面終端と表面方向の電気伝導率の関係 (Bulk はバルクの表面方向の電気伝導率)

図 4-8 は、表面終端と表面方向のプラズマ振動数の関係を表したものである。表面方向のプラズマ振動数は表面方向の電気伝導率と同様の傾向を示した。これは、式からも明らかである。

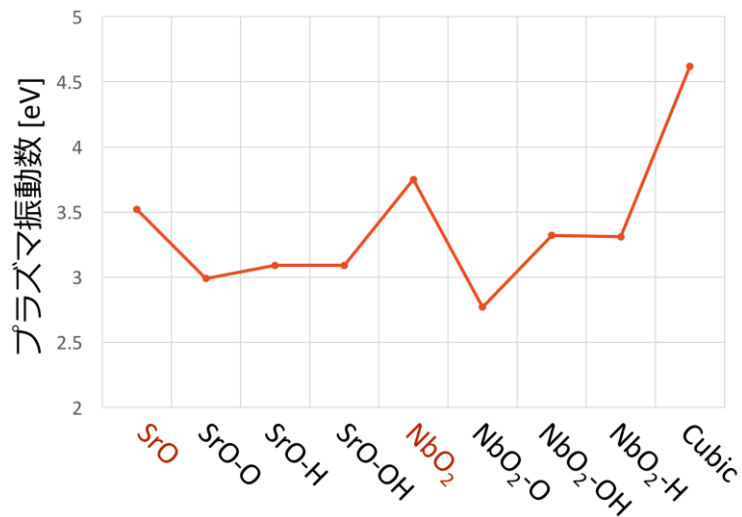


図 4-8 表面終端と表面方向のプラズマ振動数の関係 (Cubic はバルクの表面方向のプラズマ振動数)

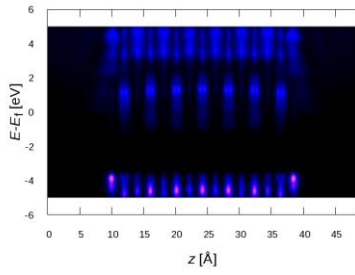
4. 5. 空間的な電子状態と局所状態密度

図 4-9 は各表面終端と、局所状態密度(local density of states)を確認したものである。-4 eV 付近、0 eV、4 eV 付近に見えるバンド群がそれぞれ B_1 、CB、 B_1 バンド群であることがわかる。CB バンド群は B_1 バンド群と比べて電子状態密度が局在化しているため、CB バンド中のキャリアは移動しづらく、 B_1 バンド中のキャリアは移動しやすい。CB バンド群から B_1 バンド群へ電子が励起した場合は、CB バンド中のキャリアが移動しにくいことが予想されるため、CB バンドを構成する Nb 原子の d 軌道を局在化しやすい他の原子種へ変更することで、キャリア分離が促進される可能性がある。

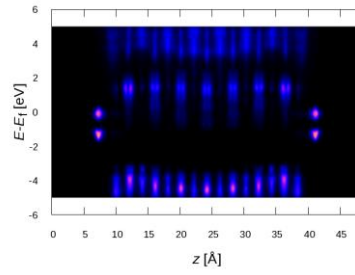
クリーンな終端ではバンドが曲がることがほとんどなかったが、 NbO_2-0 終端などでは表面付近で電子のエネルギーが高くなることがわかる。これは、表面に O 原子を終端させたことで、電荷の偏りからダイポールが生じたことが推測される。 NbO_2-0 終端では、表面付近の電子状態のエネルギーが高くなったことから、この表面付近の金属としての側面が弱くなり半導体の側面が強くなるのではないかと考えられる。

NbO_2 終端と NbO_2-0 終端の電気伝導率と仕事関数はトレードオフの関係になっていることも、 NbO_2 終端と NbO_2-0 終端の局所状態密度を比較することで理解できる。 NbO_2-0 終端の局所状態密度を確認すると、表面付近のエネルギー準位が上昇し、導電性に寄与する Nb d の電子数が減っていることがわかる。ポテンシャルエネルギーを確認すると、これは、表面の Nb と吸着した O 原子の間にダイポールが生じているためだということがわかる。したがって、このダイポールにより仕事関数が上昇したのだと考えられる。

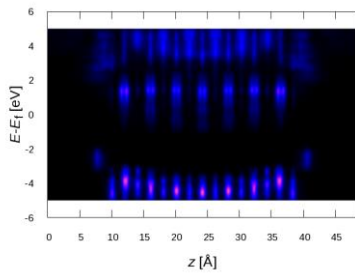
(SrO)



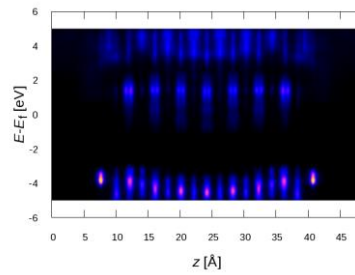
(SrO-0)



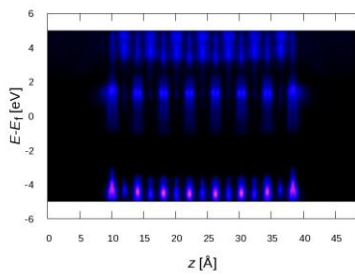
(SrO-H)



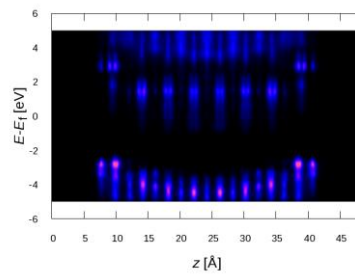
(SrO-OH)



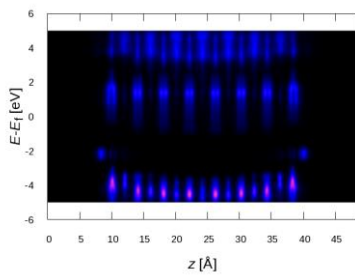
(NbO₂)



(NbO₂-0)



(NbO₂-H)



(NbO₂-OH)

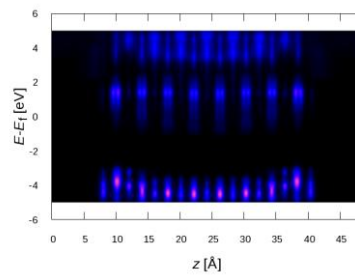
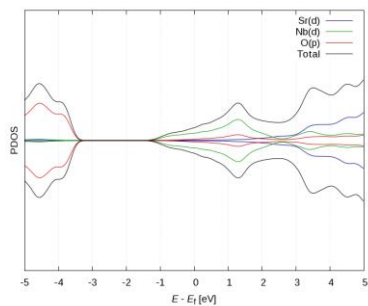


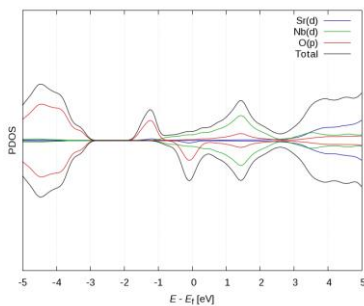
図 4-9 表面終端と局所状態密度（横軸はスラブの厚さ、縦軸は電子のもつエネルギー、明るさは電子状態密度の大きさに対応している）

図 4-10 は、表面終端と射影状態密度を表したものである。この図からも B_{-1} 、CB、 B_1 バンドが存在することがわかる。例外的に SrO-0 終端は O(p) 軌道に局在化した電子が分極しているが、他の構造はすべて分極していない。これは、スラブモデルを対称に作成したために左右についている O 原子がそれぞれ別の状態をとってしまったからだと推測される。また、 NbO_2 -H 終端では B_{-1} と CB の間に局在化した不純物準位が確認できる。これは、H 原子が他の原子と結合せず、単一で存在しているからだと推測する。 NbO_2 -0 終端では B_{-1} と CB のギャップが縮小していることがわかる。これは、図 4-9 の局所状態密度から表面ダイポールによって表面の B_{-1} の準位が引き上げられたためである。表面終端によって、表面付近の電子状態が変化することで、バンドギャップや厚さ方向へのキャリアの移動しやすさが変化することがわかる。

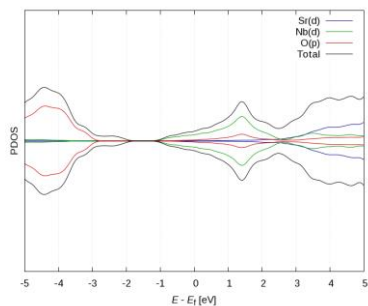
(SrO)



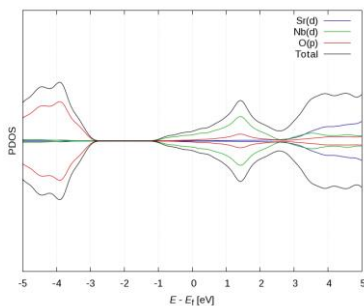
(SrO-0)



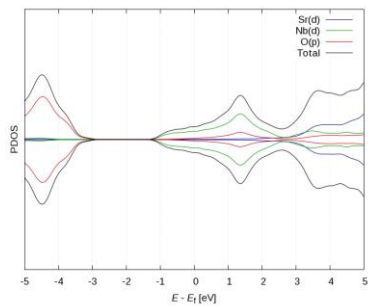
(SrO-H)



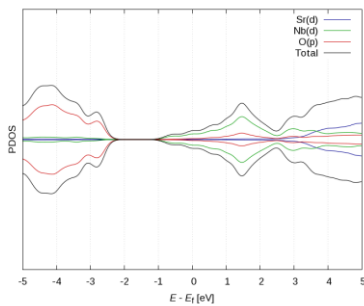
(SrO-OH)



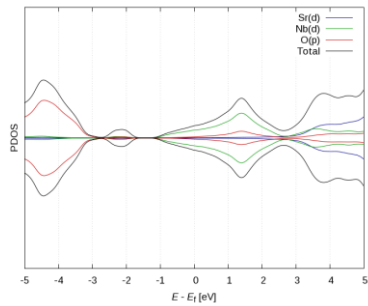
(NbO₂)



(NbO₂-0)



(NbO₂-H)



(NbO₂-OH)

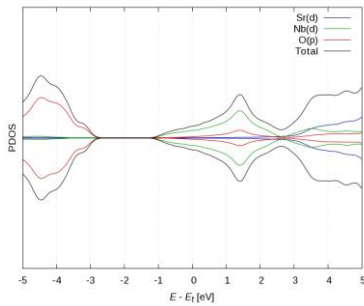


図 4-10 表面終端と射影状態密度

図 4-11 は、表面終端とバンド構造を表したものである。SrO-0、SrO-H、NbO₂-H 終端で k 点にほとんど依存しないエネルギー準位が現れているが、図 4-10 で同様のエネルギー準位の軌道を確認すると、局在化した O 原子や H 原子の軌道であることがわかる。すべての終端構造で同様の形状のバンドはバルクによるもの、異なる形状のバンドは終端によるものであると考えられる。局在化してしまっている軌道を除けば、NbO₂-0 終端のみが -3 eV 以上のエネルギーをもつ B₁ バンドが存在している。これは、図 4-9 から表面ダイポールによって電子状態のエネルギーが上がっているためである。

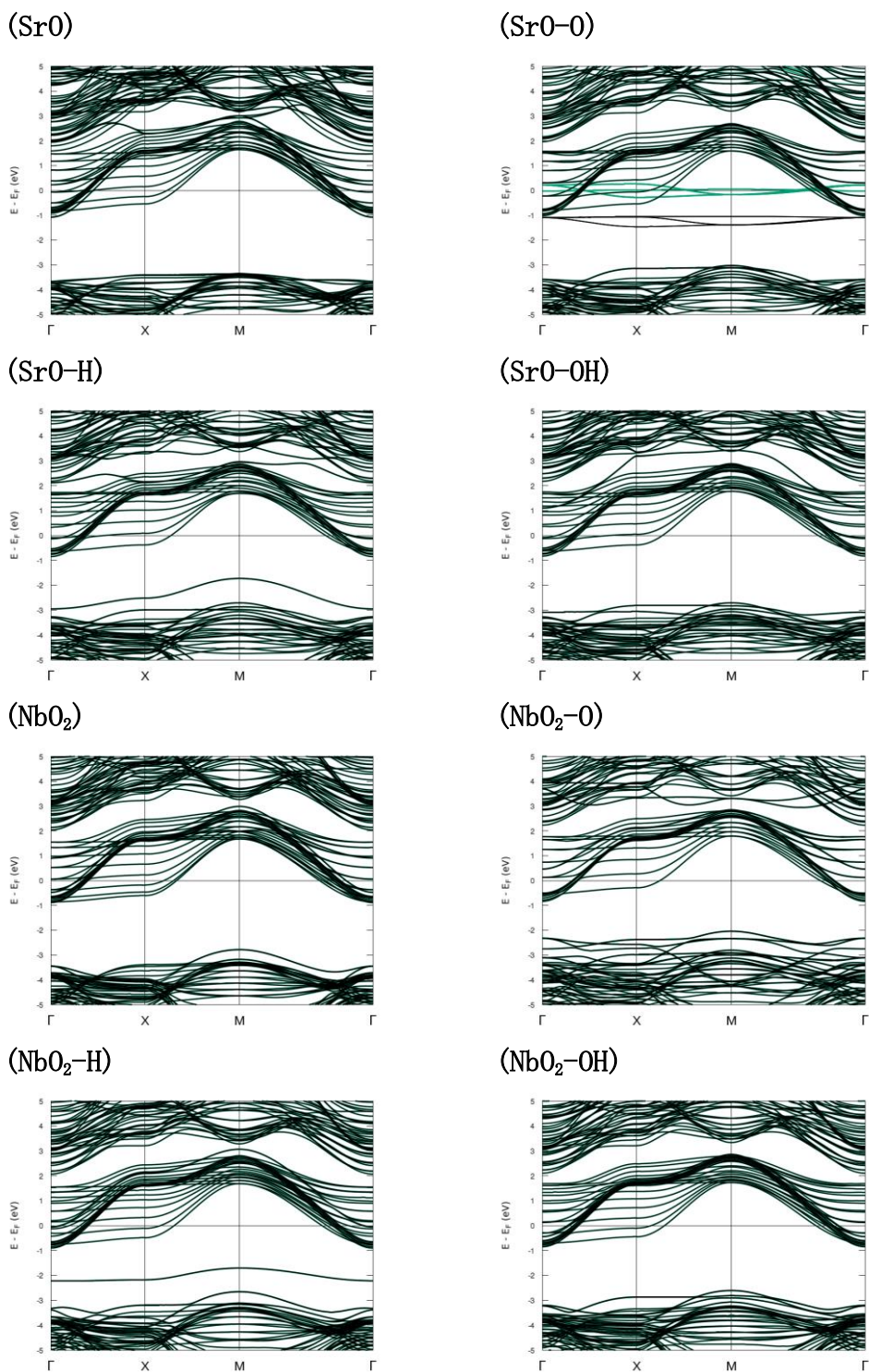


図 4-11 表面終端とバンド構造

表 4-1 は、 SrNbO_3 および SrVO_3 における仕事関数と電気伝導率を表したものである。電気伝導率を計算する際、緩和時間は SrNbO_3 と SrVO_3 で等しいと仮定し

ている。SrO 終端や NbO₂ 終端の仕事関数が非常に小さいという結果は、既往の DFT 計算で述べられていることと一致している [5][6]。

SrNbO₃ と同じく d¹ 型電子状態の SrVO₃ も SrNbO₃ と同様に、O 原子が吸着することで、仕事関数・電気伝導率が上昇することがわかり、同様の性質を示すことがわかる。どの表面においても SrVO₃ の方が、SrNbO₃ よりも電気伝導率が低いことがわかる。SrVO₃ [7][8][9][10] はモット絶縁体として知られていることから、電子が局在化しやすいことが示唆される。この結果はこれまでの議論で推測していた、電気伝導度を上昇させるには、CB を構成する B サイトカチオン(Nb) を、d 軌道に局在化しづらいカチオンに変えると良い、という説を支持している。SrNbO₃ と SrVO₃ は共に B サイトカチオンが d¹ 電子配置のため、この電気伝導度の差は、キャリア密度というよりむしろキャリア移動度の差である可能性がある。

表 4-1 SrNbO₃ および SrVO₃ における仕事関数と電気伝導率

化合物	終端	仕事関数 [eV]	電気伝導率 [a. u.]
SrNbO ₃	SrO	1.67	0.025
SrNbO ₃	SrO-O	8.51	0.018
SrNbO ₃	NbO ₂	2.21	0.029
SrNbO ₃	NbO ₂ -O	7.08	0.016
SrVO ₃	SrO	1.79	0.018
SrVO ₃	SrO-O	8.19	0.017
SrVO ₃	VO ₂	4.37	0.022
SrVO ₃	VO ₂ -O	7.34	0.012

4.6. 結論

(100) 面の NbO₂ 終端・SrO 終端のバンドの位置は、水分解光触媒として不適切であった。しかし、NbO₂ 終端に O 原子を吸着した場合、CB 上のフェルミ準位と B₁ 上のバンドが、H⁺/H₂ と O₂/H₂O の酸化還元電位を挟むことが可能なため、CB→B₁ 遷移による水分解光触媒として適切であると考えられる。また吸着エネルギーからも、O 原子を吸着させたモデルの方が安定であり適切であると考えられた。しかし、電気伝導率は低下するため、仕事関数と電気伝導率はほとんどトレード

オフの関係にある。これは、表面の Nb と吸着した O 原子の間にダイポールが生じたため、表面付近のエネルギー準位を上昇し、導電性に寄与する Nb d の電子数が減ったため電気伝導率が低下し、このダイポールにより仕事関数が上昇したためだと考えられる。表面候補の中では、NbO₂-OH 終端が水分解可能性をもちつつ電気伝導率はそれほど低下しなかった。

実空間における状態密度のつながりから、表面と垂直方向の電気伝導率を改善するには CB を構成する B サイトカチオン(Nb)を、d 軌道に局在化しづらいカチオンに変えると良いと推測された。

参考文献

- [1] Xu, X., Randorn, C., Efsthathiou, P., & Irvine, J. T. (2012). A red metallic oxide photocatalyst. *Nature materials*, 11(7), 595.
- [2] Chung, Y. W., & Weissbard, W. B. (1979). Surface spectroscopy studies of the SrTiO₃ (100) surface and the platinum-SrTiO₃ (100) interface. *Physical Review B*, 20(8), 3456.
- [3] Zagonel, L. F., Bäurer, M., Bailly, A., Renault, O., Hoffmann, M., Shih, S. J., Cockayne, D., & Barrett, N. (2009). Orientation-dependent work function of in situ annealed strontium titanate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(31), 314013.
- [4] Michaelson, H. B. (1977). The work function of the elements and its periodicity. *Journal of applied physics*, 48(11), 4729-4733.
- [5] Zhong, Z., & Hansmann, P. (2016). Tuning the work function in transition metal oxides and their heterostructures. *Physical Review B*, 93(23), 235116.
- [6] Jacobs, R., Morgan, D., & Booske, J. (2017, April). High-throughput computational screening for low work function perovskite electron emitters. In Vacuum Electronics Conference (IVEC), 2017 Eighteenth International (pp. 1-2). IEEE.
- [7] Moyer, J. A., Eaton, C., Engel-Herbert, R. (2013). Highly Conductive SrVO₃ as a Bottom Electrode for Functional Perovskite Oxides, *Advanced Materials*, 25, 3578-3582.

- [8] Fujimori, A., Hase, I., Namatame, H., Fujishima, Y., Tokura, Y., Eisaki, H., Uchida, S., Takegahara, K., & de Groot, F. M. F. (1992). Evolution of the spectral function in Mott-Hubbard systems with d^1 configuration. *Physical Review Letters*, 69, 1796.
- [9] Yoshida, T., Tanaka, K., Yagi, H., Ino, A., Eisaki, H., Fujimori, A., & Shen, Z.X. (2005). Direct Observation of the Mass Renormalization in SrVO_3 by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 95, 146404.
- [10] Jacobs, R. M., Morgan, D., & Booske, J. H. (2015, April). Strontium vanadate: An ultra-low work function electron emission material. In Vacuum Electronics Conference (IVEC), 2015 IEEE International (pp. 1-2). IEEE.
- [11] Guhl, H., Miller, W., & Reuter, K. (2010). Oxygen adatoms at SrTiO_3 (0 0 1): a density-functional theory study. *Surface Science*, 604(3-4), 372-376.

5. ペロブスカイト型酸窒化物の電子状態と安定構造探索

5.1. ペロブスカイト型酸窒化物 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ の電子状態

5.1.1. イントロダクション

ペロブスカイト型酸窒化物は巨大磁気抵抗や高い光触媒活性など様々な機能を持つことで知られている。加えて、O/N 比による物性の幅広い調節性があり、光学材料および電気材料として有望だと考えられている。Nb は様々な価数を柔軟にとり、 Nb^{4+} および Nb^{5+} の状態でペロブスカイト格子構造をとることができる。電気伝導性をもつ SrNbO_3 (Nb^{4+}) は可視光応答の光触媒活性、高い電子移動度が主張されており、半導体の SrNbO_2N (Nb^{5+}) は光アノードとして知られている。そこで、O/N 比がその中間の $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ にすることで、光吸収やキャリア移動度を調整でき、優れた光触媒性能を示す可能性が考えられる。しかし、バンド構造の組成依存的な変化は、まだ十分に理解されていない。本項目の目的は、ペロブスカイト型酸窒化物における、O/N 比の変化によるバンド構造の組成依存性を明らかにすることである。

5.1.2. 計算手法・モデル

DFT に基づく第一原理計算パッケージである VASP を用いて計算を行った。交換相関汎関数は GGA-PBE を用いた。平面波基底のエネルギーカットオフは 500 eV とした。 Γ 中心の $12 \times 12 \times 12$ / f. u. の k 点を用いた。

$\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) について、 SrNbO_3 の $2 \times 2 \times 2$ スーパーセルから O アニオンをランダムに N アニオンへ置換し作成した 20 構造のうち最もエネルギーの低い構造を利用した。 $x=1.0$ は既往の文献で報告された CIS 構造を利用した。

5.1.3. O/N 比による電子状態の変化

図 5-1 は各 x についての $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ の PDOS を表したものである。これによると、N 原子の割合が減ると、リジッドバンド状のフェルミ準位のシフトが生じた。 $x=0.25$ ですでに N(p) 軌道が形成されていることがわかる。

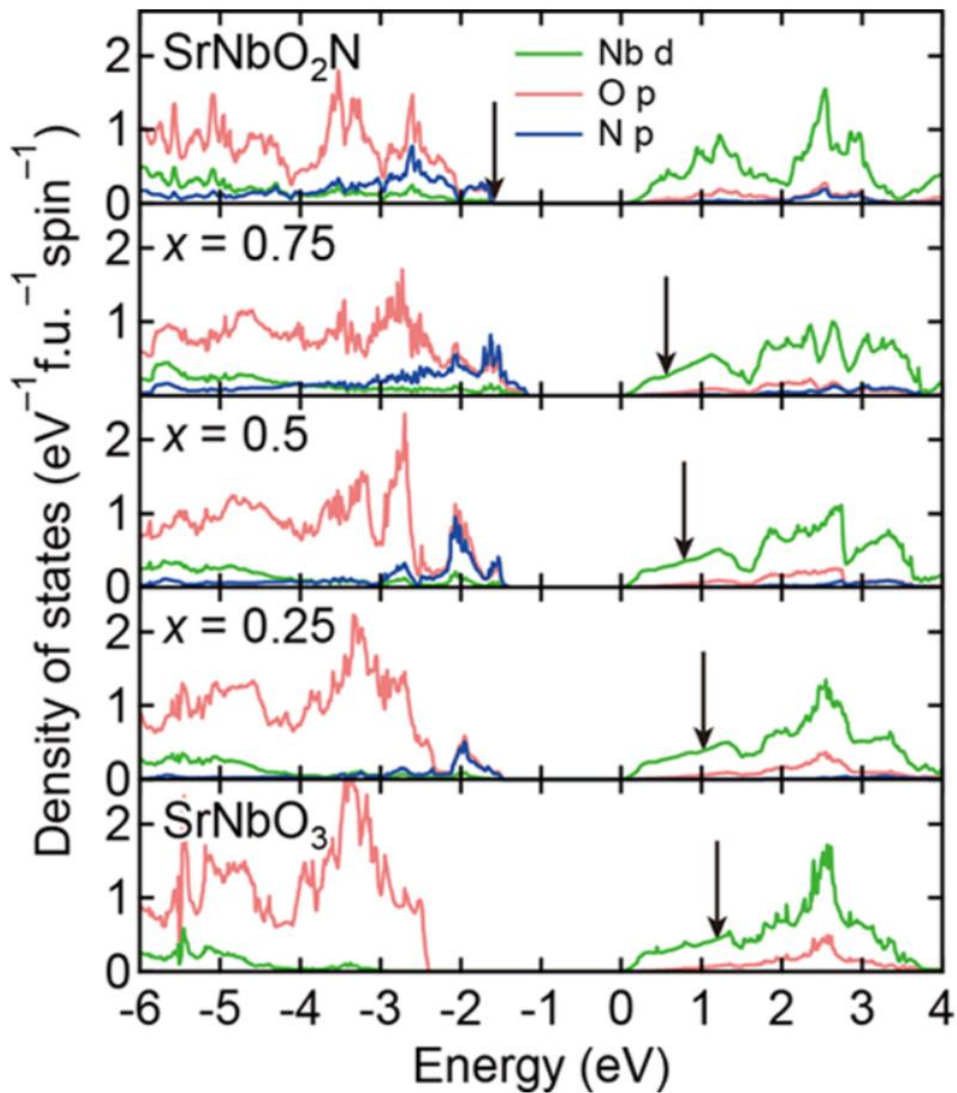


図 5-1 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ の PDOS (図は American Chemical Society の許可の元に

文献[2]より転載)

5.1.4. 結論

N 原子が少量入るだけでも N(p) 軌道が形成され、 $B_{-1} \rightarrow \text{CB}$ 遷移のギャップが SrNbO_3 よりも大きく縮むことが示唆された。 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ は $x=0.25$ 程度でも、 SrNbO_3 の導電性を保ちつつ、 SrNbO_2N のような半導体的なギャップをもつことが分かった。このことから、少量の N 原子ドーピングでもバンドギャップなどの物性に大きな影響を与える可能性が示唆された。

5.2. ペロブスカイト型酸窒化物 BaNbO₂N の安定構造探索

5.2.1. イントロダクション

ペロブスカイト型酸窒化物の物性は、その構造におけるアニオン配置に依存すると考えられる。例えば、DFT 計算によりアニオン配置によって SrTaO₂N の吸収端波長は約 600~720 nm[3]の間で変化し、CaTaO₂N 中のキャリアの有効質量は 3 倍に変化すると予測されている[1]。ペロブスカイト型酸窒化物の場合、安定な原子配置は化学組成および温度の両方に依存するので、このような物質に対して計算を行う場合は、関心のある様々な組成物における熱力学的に安定なアニオン配列を特定することが必要である。しかしながら、可能なアニオン配置が無数に存在するために、従来の一般的な DFT に基づく量子化学計算を使用することは非実用的である。例えば、ABO₂N 系(135 個の原子系)の 3×3×3 個のスーパーセルでは、可能なアニオン配置は概算 10²¹(具体的には ₈₁C₂₇)程度であり、それぞれ構造最適化計算し全エネルギーを計算する必要がある。構造最適化計算は、非常にコストが高いため、全てのアニオン配置について構造最適化計算するのは現実的ではない。このような理由から、これまでの多くのアニオン配置に関する第一原理計算は、小さなスーパーセルを用いて幾つかの原子配置が扱われてきた。このスケールを超えて、複雑な組成を有する材料の特性の詳細な理論的予測を可能にするためには、構造最適化に関連する計算コストを削減することが必要不可欠である。

近年、機械学習は様々な材料をスクリーニングする強力な手段として活用されている[4]。線形回帰、Kernel Ridge 回帰および人工ニューラルネットワークなどに基づく機械学習は、潜在的パターンを識別し予測するために利用されている。従来の DFT 計算よりも非常に高速であることから、適切なモデルが学習できれば、材料の物性を効率的に予測し探索することが実現可能である。最近の研究では、1900 以上のペロブスカイト型酸化物[5]や計算材料リポジトリ[6]の DFT 計算に関する情報を含むデータセットを利用し、ペロブスカイト型酸化物の熱力学的相安定性やダブルペロブスカイトのバンドギャップエネルギーを予測する研究が報告されている。

本章では、大きなスーパーセルを有するペロブスカイト型酸窒化物の最も安定なアニオン配置が、小さなスーパーセルを含む DFT 計算に基づく機械学習を用いて予測できることを示した。多数のスーパーセル構造の全エネルギーや

半導体特性 (バンドギャップ) を DFT 計算によって計算し、その予測モデルを機械学習によって生成した。その後、その予測モデルとメトロポリス法[7]を用いて安定なアニオン配置を予測した。最後に、メトロポリス法で得られたスーパーセル構造の妥当性を、DFT 計算の結果と比較して確認した。本章では、太陽光による水素製造のための光触媒として有望である BaNbO₂N[8-10]におけるアニオン配置に焦点を当てた。この BaNbO₂N は、740 nm までの可視光照射下で水を酸化することができる水分解光触媒である[8]。アニーリングによる BaNbO₂N 粒子の表面付近の結晶化により、擬似太陽光照射下で 5.2 mA cm⁻² の光アノード電流 (水の酸化に起因する) をもたらしることが知られている[10]。

5.2.2. 計算手法・モデル

計算パッケージ

DFT 計算には、VASP 5.4.4 を利用した。機械学習、前処理、後処理、モンテカルロ法は、Numpy[11]、Scipy[12]、Scikit-learn[13]および Atomic Simulation Environment (ASE) [14] ライブラリを組み合わせて実行した。線形回帰、Ridge 回帰、Lasso 回帰およびランダムフォレスト計算は、Scikit-learn プログラムで実行した。Ridge 回帰と Lasso 回帰は、正規化項を適用することによって、過学習の抑制をする線形モデルである。Ridge 回帰は小さい寄与のある因子を考慮するが、Lasso 回帰は小さい寄与のある因子を無視するという違いがある。これらのモデルとは対照的に、ランダムフォレストは非線形の方法であり、変数間の複雑な効果をもつモデルとして採用した。全てのグラフを Gnuplot でプロットし、全ての結晶構造を VESTA[15] を用いて示した。

構造最適化・エネルギーとバンドギャップ計算

構造最適化、全エネルギーおよびバンドギャップ値の計算は、VASP パッケージを用いて行った。PAW 法のもと GGA-PBE 交換相関関数を用いて、平面はカットオフエネルギーを 520eV とした。構造最適化計算において、k 点サンプリングは、スーパーセル 2×2×6、2×3×3、2×3×4、3×3×3 においてそれぞれ、 Γ 点中心の k 点サンプリング 3×3×1、3×2×2、3×2×2、2×2×2 を用いた。構造最適化では、すべての原子にかかる力が 0.05eV/Å 以下になるように原子位置と結晶格子を最適化した。全エネルギーおよびバンドギャップの計算において、k 点サンプリングは、スーパーセル 2×2×6、2×3×3、2×3×4、3×3×3 につ

いて、それぞれ、 Γ -centered k 点サンプリング $6 \times 6 \times 2$ 、 $6 \times 4 \times 4$ 、 $6 \times 4 \times 3$ 、 $4 \times 4 \times 4$ を用いた。

BaNbO₂N モデル

BaNbO₂N と BaNbO₃ は、どちらも似た立方晶構造を有する [16, 17] ので、 $\overline{Pm3mm}$ の BaNbO₃ の結晶構造を構造最適化し、BaNbO₂N スーパーセルを生成するために使用した。これらの 2 つの材料はほぼ等価なユニットセル構造であることから、初期構造の選択は構造最適化の結果に影響を与えないと考えられる。4 つの異なる偶数-奇数周期をもつ BaNbO₃ のスーパーセル ($2 \times 2 \times 6$ 、 $2 \times 3 \times 3$ 、 $2 \times 3 \times 4$ 、 $3 \times 3 \times 3$) の O 原子の 3 分の 1 をランダムに N 原子で置き換えて BaNbO₂N 構造を生成した。

5.2.3. 説明変数・データセット

データセット

それぞれ 4 種の周期性をもつスーパーセルを合計 140 構造ずつ生成した。まず、各 Nb 原子に対して 2 つの N 原子が配位した場合電荷的に安定であると考えられるので、85~100% の Nb 原子に 2 つの N 原子が配位した 20 構造と、Nb 原子の 70~85% に 2 つの N 原子が配位した 20 構造を生成した。メトロポリス法は不安定なアニオン配置に関する情報を必要とするため、完全にランダムな O/N 配置の構造をそれぞれ 100 構造ずつ作成した。したがって、計 560 構造を生成した。機械学習プロセスのために、これらの 560 構造をトレーニングセットとして使用する 420 構造(80%)と、テストセットとして使用する 140 構造(20%)にランダムに分けた。

説明変数と目的変数

説明変数として D_{Coord} 、 D_{Order} 、 D_{exp2} の 3 つの説明変数を利用した。 $D_{\text{Coord}}(n)$ は n 個 ($0 \leq n \leq 6$) の N 原子に配位する Nb 原子の割合であり、材料の電気的安定性と関連している。例えば、各 Nb 原子が 2 つの N 原子 (図 5-2a および図 5-2b) に配位されたスーパーセルでは、 $D_{\text{Coord}}(2)=1$ であり、 $D_{\text{Coord}}(n)$ ($n = 0, 1, 3, 4, 5$ または 6) = 0 となる。

$D_{\text{order}}(n)$ は、 n 個の直線 NbN 鎖 ($0 \leq n \leq 3$) を有する Nb 原子の割合である。この変数は、局所アニオン配置を表し、Nb 4d および N 2p 軌道の重なり方に関連する。局所アニオン配置は、 D_{coord} および D_{order} の値によって区別することができる。図 5-2 は、異なるアニオン配置の 3 つの BaNbO_2N ユニットセルを示す。図 5-2a と図 5-2b のユニットセルは、 D_{coord} の値は同じであるが、 D_{order} の値が異なる (図 5-2a と図 5-2b の $D_{\text{order}}(1)$ はそれぞれ 1 と 0 である)。また、図 5-2b および図 5-2c のユニットセルは、 $n=0$ の場合 $D_{\text{order}}(n)=1$ 、それ以外は $D_{\text{order}}(n)=0$ となり、 D_{order} の値は同じだが、前者は $n=2$ のとき $D_{\text{coord}}(n)=1$ 、後者では $D_{\text{order}}(n)=0$ となり区別できる。

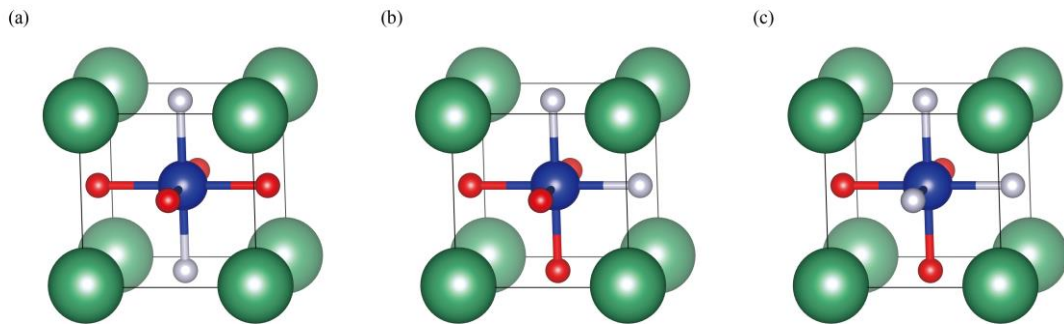


図 5-2 異なるアニオン配置の BaNbO_2N ユニットセル構造
(緑色、青色、赤色および灰色の球はそれぞれ Ba、Nb、O および N 原子)

次に、 $D_{\text{exp2}}(I, J, n_x, n_y, n_z)$ は以下のように定義される。

$$D_{\text{exp2}}(I, J, n_x, n_y, n_z) = \frac{1}{N} \sum_{i \in I, j \in J} \sum_{\mathbf{R}} |x_i - x_j + R_x|^{n_x} |y_i - y_j + R_y|^{n_y} |z_i - z_j + R_z|^{n_z} e^{-|r_i - r_j + \mathbf{R}|^2}$$

$$n_x = 0, 1, 2, 3$$

$$n_y = 0, 1, 2, 3$$

$$n_z = 0, 1, 2, 3$$

I, J : 原子種

N : スーパーセル内の原子数

r_i : 原子 I の位置ベクトル

x_i, y_i, z_i : r_i の x, y, z 成分

\mathbf{R} : スーパーセル格子ベクトル

ここで、変数 $x_i, y_i, z_i, \mathbf{r}_i$ および \mathbf{R} は、 $0.5 \times$ 格子定数が 1 になるように正規化しており無次元量である。 D_{exp2} は、原子軌道の重なりに関連し、第一原理計算でよく利用されているガウス基底関数[18]に類似している。ガウス基底関数は、

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{n}, \mathbf{R}) = (r_x - R_x)^{n_x} (r_y - R_y)^{n_y} (r_z - R_z)^{n_z} \exp[-\xi |\mathbf{r} - \mathbf{R}|^2]$$

のように書き表される。ある原子 i の位置における他の原子 j の原子軌道の基底関数の値は、

$$\phi(\mathbf{r}_i + \mathbf{R}, \mathbf{n}, \mathbf{r}_j) = (x_i - x_j + R_x)^{n_x} (y_i - y_j + R_y)^{n_y} (z_i - z_j + R_z)^{n_z} \exp[-\xi |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{R}|^2]$$

と書くことができ、これは、原子 i と j の化学結合に関する情報を含んでいると考えた。これを各原子種間・スーパーセル間で足し合わせることで原子間の距離・方向の情報を取り入れた説明変数を作成した。そのため、 D_{exp2} は、化学結合および長距離相互作用を表現できることが期待される。すべての説明変数はトレーニングセットを使用して標準化している。本方法を用いることにより、標準的な DFT 法を用いる場合と比べて、10,000 倍以上速く計算することができた。つまり、DFT 計算と同じ CPU 時間で、100 倍のスーパーセルを考慮することができる。目的変数としては、構造中の原子当たりの全エネルギーおよびバンドギャップを利用した。

ハイパーパラメータの最適化

Ridge 回帰、Lasso 回帰およびランダムフォレスト計算に含まれるハイパーパラメータは、5 分割交差検証(CV)によって決定した。つまり、420 構造のトレーニングセットを、フィッティング用の 336 構造(80%)のトレーニングセットと、RMSE(root mean square error)の計算用の 84 構造(20%)の検証セットに分けた。この操作をトレーニングと検証セットを交換しながら 5 回繰り返し、RMSE 値の平均値を予測モデルの推定 RMSE として使用した。この手法で推定された RMSE を最小にするように、ハイパーパラメータを選択した。

安定アニオン配置の探索

機械学習によって得られた全エネルギーの予測モデルを利用し、メトロポリス法を用いて安定なアニオン配置の探索を行った。逆温度 β は $50,000 \text{ eV}^{-1}\text{atom}$ と設定した。0 および N 原子がランダムに配置された 8 個の $3 \times 3 \times 3$ の BaNbO_2N スーパーセル構造を初期構造として使用した。2000 ステップ後に全エネルギーが十分に収束したため、2000 ステップを最終ステップとしてシミュレーションを停止した。

5.2.4. データセット分析

図 5-3 は、 D_{coord} と DFT によって計算された全エネルギー値との間の関係を示す。図 5-3c によると、 $D_{\text{coord}}(2)$ の増加に伴って全エネルギーが減少することから、各 Nb 原子に 2 つの N 原子が配位したときに BaNbO_2N スーパーセルがより安定することがわかる。逆に、 $n \neq 2$ の場合、 $D_{\text{coord}}(n)$ の増加に伴って全エネルギーが増加する傾向にあった。したがって、各 Nb 原子に配位する N 原子の数は、メトロポリス法に用いる最初のアニオン配置にかかわらず、電荷的に安定な 2 に収束していく事がわかる。 $D_{\text{coord}}(n)$ は全エネルギーと相関があったため、説明変数として使用するのに適していると考えられる。

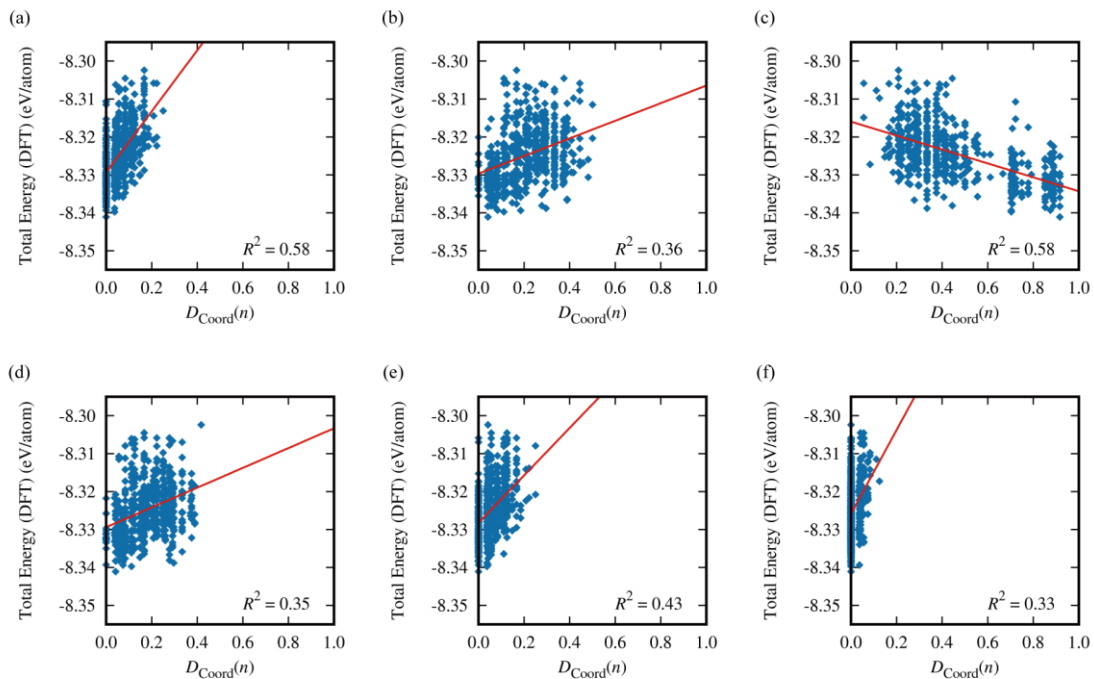


図 5-3 DFT を用いて計算した BaNbO₂N スーパーセルの $D_{Coord}(n)$ と全エネルギー値の関係
(n の値は、(a)0 (b)1 (c)2 (d)3 (e)4 (f)5)

図 5-4 は、 D_{order} と DFT によって計算された全エネルギーとの間の関係を表す。図 5-4 (a) は、トランス NbN 鎖を持たない Nb 原子の割合(すなわち、 $D_{order}(0)$ 値)が大きくなるにつれて全エネルギーが減少することを示している。対照的に、 $D_{order}(1)$ と $D_{order}(2)$ が増加すると、全エネルギーが増加することもわかる。これらの結果は、シス NbN 鎖がトランス NbN 鎖よりも安定であることを示している。既往の DFT 研究では、シス配置における d^0 カチオン-N 結合および d^0 カチオン-0 結合が、トランス配置と比較してより安定であることを示唆されている[19]。本研究で得られた $D_{order}(n)$ の結果は、この既往の DFT 計算と一致し、また全エネルギーと相関するため、この説明変数は全エネルギーを表現するのに適切であることがわかる。

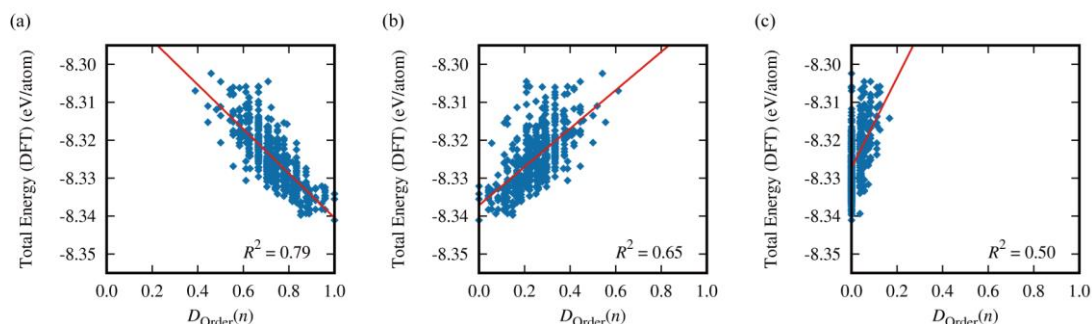


図 5-4 DFT を用いて計算した BaNbO₂N スーパーセルの $D_{Order}(n)$ と全エネルギー値の関係

(n の値は (a) 0、(b) 1、(c) 2)

5.2.5. 全エネルギーの回帰モデルの作成・検証

表 5-1 は、 D_{Order} および D_{Coord} を使用して全エネルギーを予測することによって得られた RMSE 値をまとめたものである。線形、Lasso、Ridge 回帰の場合の、交差検証およびテストセットの RMSE がほぼ等しいことから、これらの説明変数では線形結合モデルで十分だったことがわかる。したがって、原子団寄与法のように、全エネルギーは局所構造の和で表すことができることが示唆される。これらの方法のうち、Ridge 回帰が最も正確であったため、以降は Ridge 回帰を用いた結果を示す。

表 5-1 D_{Coord} , D_{Order} を用いて全エネルギーを予測した場合の RMSE (単位: meV/atom)

	Model			
	線形回帰	Lasso 回帰	Ridge 回帰	ランダム フォレスト
トレーニングセット (5 分割交差検証)	3.6	3.6	3.6	3.7
トレーニングセット (交差検証なし)	3.5	3.5	3.5	2.5
テストセット	3.8	3.8	3.8	3.7

図 5-5 (a)は、 D_{order} と D_{Coord} との Ridge 回帰を用いて予測された BaNbO₂N スーパーセルの全エネルギー値と、DFT によって計算されたエネルギー値との関係をまとめたものである。Ridge 回帰アプローチは、テストセットとトレーニングセットの予測に対して外れ値がなく一貫した傾向を生成することから過学習していないことがわかる。説明変数のうち D_{order} と D_{Coord} のみを使用した場合でも、テストセットに対する R^2 値が 0.84 と高いことから、全エネルギーを良く予測できている、全エネルギーが局所アニオン配置構造に強く依存していることを示している。

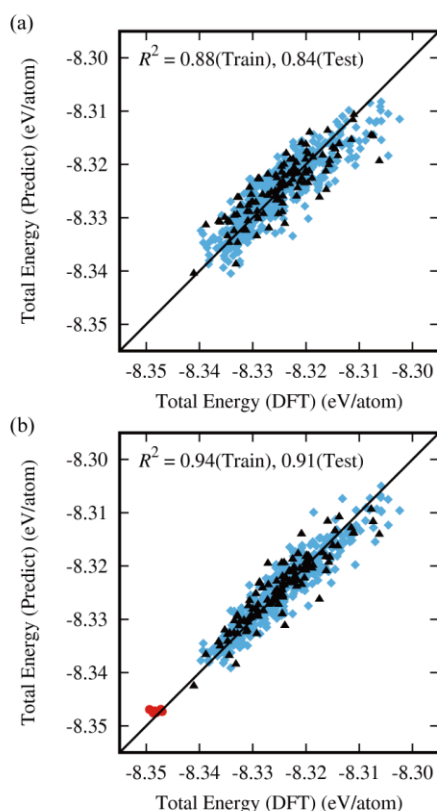


図 5-5 (a) D_{order} と D_{Coord} 、(b) D_{order} 、 D_{Coord} と D_{exp2} を用いて Ridge 回帰により予測したトレーニングセット(菱形)とテストセット(三角形)に含まれる各構造の全エネルギーと DFT で計算された全エネルギーの関係 ((b)の赤丸はメトロポリス法を用いて得られた 8 つの BaNbO₂N スーパーセルの全エネルギー)

長距離の相互作用を組み込むことによって、より正確に全エネルギーが予測されると考えられることから、 D_{exp2} を予測モデルに取り入れて計算を行った。

表 5-2 は、 D_{order} 、 D_{coord} および D_{exp2} を用いて全エネルギーを予測することによって生じた RMSE 値を表している。局所アニオン配置のみを考慮した場合(表 5-1) に得られた結果とは対照的に、CV およびトレーニングセットから得られた RMSE 値は、用いた機械学習手法によって異なることがわかる。具体的には、ランダムフォレストモデルにおいて、トレーニングセットの RMSE が、テストセットの RMSE よりも 1 桁小さく、過学習を示している。これは、比較的寄与の小さな説明変数である D_{exp2} の数が多いことから、 D_{exp2} を過大評価したのだろうと考えられる。ただ、他の回帰モデルにおいては、説明変数 D_{exp2} を含めることによって、全エネルギーの予測精度が向上した。CV による RMSE から、Ridge 回帰が最も正確な回帰法であることがわかる。この Ridge 回帰が Lasso 回帰よりも良い予測精度を出したのは、多くの D_{exp2} 項が全エネルギーに僅かずつ寄与したためだと考えられる。ただ、多重共線性のため、予測精度を向上させる上で重要な貢献をした項を特定することは困難である。

表 5-2 D_{coord} , D_{order} , D_{exp2} を用いて全エネルギーを予測した場合の RMSE (単位は meV/atom)

Data	Method			
	線形回帰	Lasso 回帰	Ridge 回帰	Random Forest
Training (five-fold CV)	3.2	3.5	2.7	3.6
Training (non CV)	2.0	3.3	2.5	0.38
Test	2.7	3.6	2.8	3.9

図 5-5b は、 D_{order} 、 D_{coord} および D_{exp2} を用いた Ridge 回帰によって予測された BaNbO₂N スーパーセルの全エネルギー値と、DFT によって得られたエネルギー値との関係を示す。 D_{order} と D_{coord} による予測(図 5-5a)と比較して、精度が向上し、局所立体構造だけでなく長距離相互作用もアニオン配置の安定性に影響することが示唆された。

5.2.6. 安定アニオン配置の取得・検証

Ridge 回帰モデルは、説明変数として D_{order} 、 D_{Coord} 、 D_{exp2} を使用した際に、最も精度良く全エネルギーを予測することができた。そこで、メトロポリス法と併せてこのモデルを用いることで安定なアニオン配置を予測した。図 5-6 は、ランダムに生成された $3 \times 3 \times 3$ の BaNbO_2N スーパーセルを用いて行ったメトロポリス法の各ステップの全エネルギーを示している。全エネルギーは、初期段階で急激に減少し、2000 ステップ後に十分に収束した。予測された全エネルギー値は、初期構造のものより少なくとも $0.01\text{eV} / \text{atom}$ 低く、予測モデルの RMSE を上回っていた。したがって、6000 ステップ後に得られたスーパーセル構造は少なくとも初期構造よりも安定していると考えられる。図 5-6b~図 5-6d は、メトロポリス法による安定なアニオン配置の探索中の $3 \times 3 \times 3$ の BaNbO_2 スーパーセルにおける NbN 鎖を表している。スーパーセルの安定化後、全ての NbN 鎖はシス型となり、N 原子は局在化せず 3 次元的に分散した。

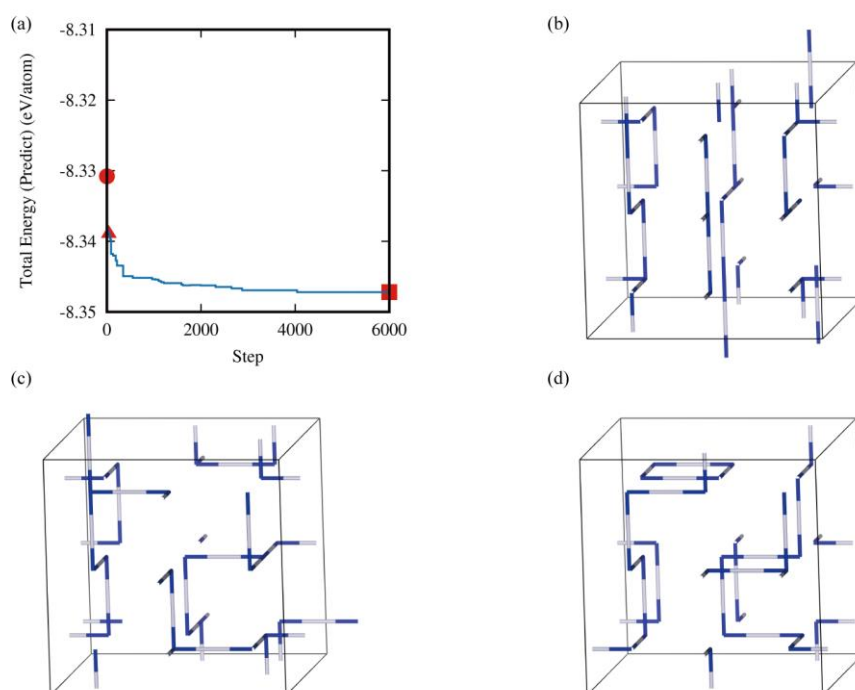


図 5-6 (a)メトロポリス法の各ステップにおける $3 \times 3 \times 3$ の BaNbO_2N スーパーセルの全エネルギーおよび (b)初期、(c)40 ステップ目、(d)最終ステップのスーパーセルにおける NbN 鎖

他の7つのランダムに生成された $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルおよび異なる偶数/奇数周期性を有するものも、N原子の非局在化およびシス立体配置の NbN 鎖という同じ特徴を示した(図 5-7)。短い周期性を含むスーパーセルにおいても、シス立体配置の NbN 鎖が安定であった。シス型 d^0 カチオン-N 鎖を有する 3次元アニオン配置が最もエネルギー的に安定した構造であるという事実は、DFT 計算に基づく ABO_2N 型材料 $CaTaO_2N$ の研究と一致する[1]。これらのデータは、機械学習で DFT 計算の結果を容易に再現する可能性を示している。

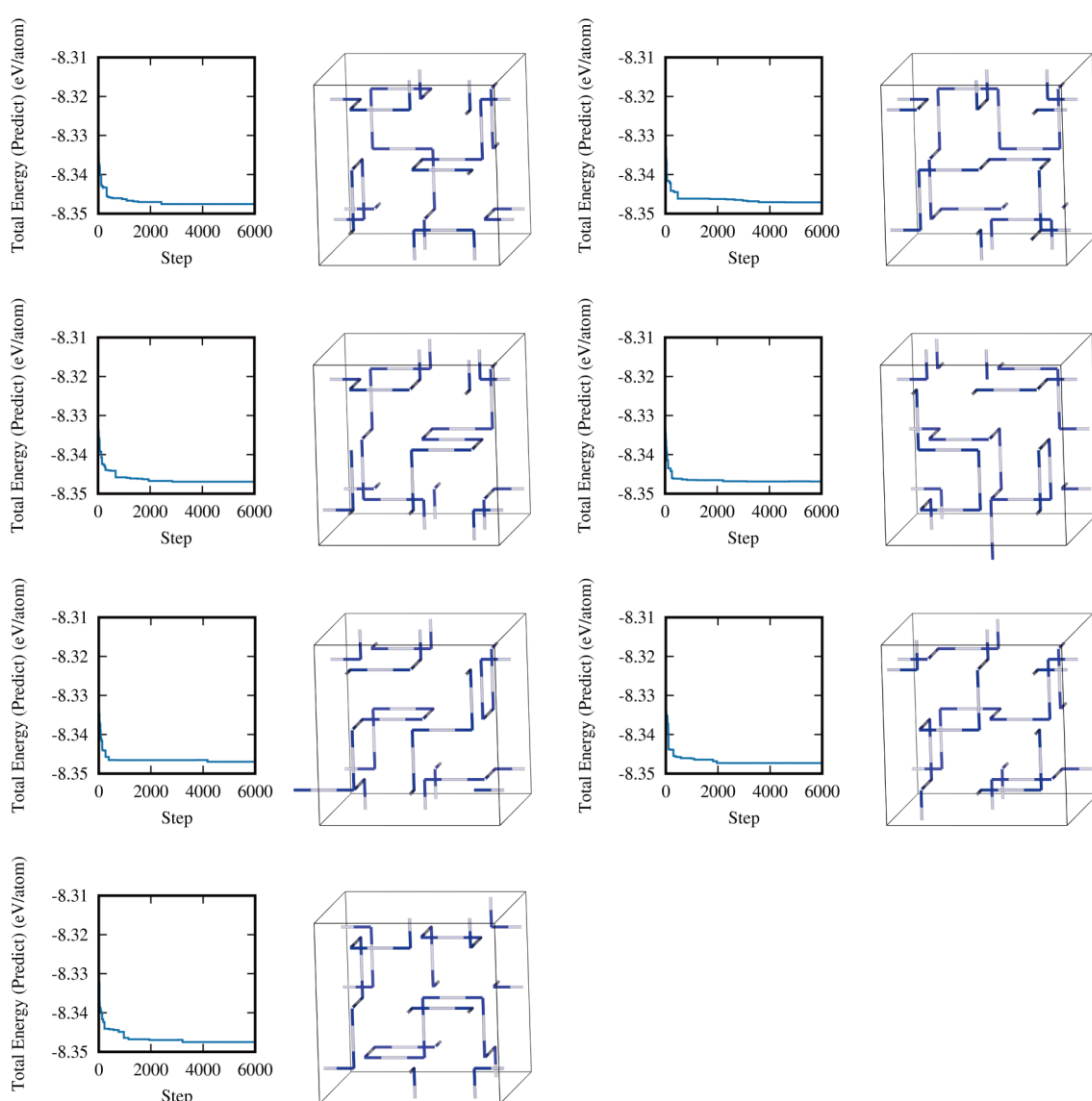


図 5-7 (a) $BaNbO_2N$ の 7 個の $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルにおけるメトロポリス法の各ステップの全エネルギーと 2000 ステップ目の NbN 鎖

メトロポリス法で得られた 8 個の $3 \times 3 \times 3$ BaNbO_2N スーパーセルの全エネルギー値も DFT を用いて計算し、その結果を図 5-5(b) にプロットした。予測された全エネルギーは、ランダムなアニオン配置を有するスーパーセルを初期構造として採用したにもかかわらず、DFT によって計算された全エネルギーと一致した。予測モデルに基づいて安定なアニオン配置を探索したため、メトロポリス法によって得られたアニオン配置はトレーニングとテストセットのいずれにも含まれないものであった。さらに、8 個の BaNbO_2 スーパーセルの合計エネルギーは、トレーニングおよびテストデータセットとして最初に生成した 560 構造のどの BaNbO_2 スーパーセルの全エネルギーよりも低かった。この結果は、予測モデルが DFT 計算に匹敵する安定したアニオン配置を探索する能力を示していると推測される。予測の外挿を成功させることは、過学習が回避され、使用される説明変数が統計的にだけでなく化学的にも有意義であることを示唆している。

図 5-8 に、 $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルを用いて作成した予測モデルとメトロポリス法によって生成された $4 \times 4 \times 4$ および $5 \times 5 \times 5$ の BaNbO_2N スーパーセルにおける NbN 鎖を示す。 $4 \times 4 \times 4$ および $5 \times 5 \times 5$ のスーパーセルは、シス型の NbN 鎖のみを有し、N 原子は均一に分布していた。これらの結果は、 $3 \times 3 \times 3$ スーパーセルについて得られたデータと一致し、より大きなスーパーセルへの予測モデルの適用性を示している。このような予測モデルを利用することで、DFT では難しい大きなスーパーセルを必要とする低濃度のドーパントおよび欠陥生成を含む計算を可能にすることが予想される。

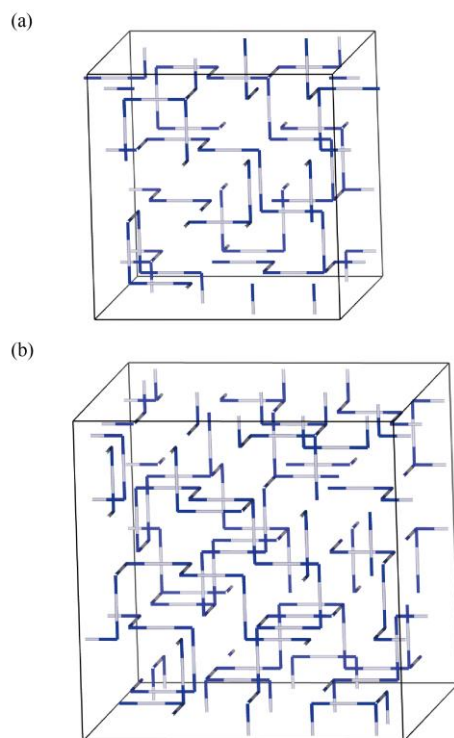


図 5-8 メトロポリス法で予測された(a)4×4×4 および(b)5×5×5 のスーパーセルにおける NbN 鎖 (ステップ数は 3000)

安定したアニオン配置が良く予測されたため、次に、材料の電子状態に関連するバンドギャップについても予測を試みた。図 5-9 は、DFT によって得られた全エネルギーとバンドギャップとの関係をプロットしたものであり、全エネルギーが低くなるほど、バンドギャップが拡大することがわかる。これは、価電子帯を構成する N 2p 及び O 2p 軌道のエネルギーが低下することで、バンドギャップが拡大しつつ、全エネルギーが低下するためであると考えられる。これは、安定したスーパーセル構造が求められると、バンドギャップは全エネルギーからある程度予測することができることを示唆している。

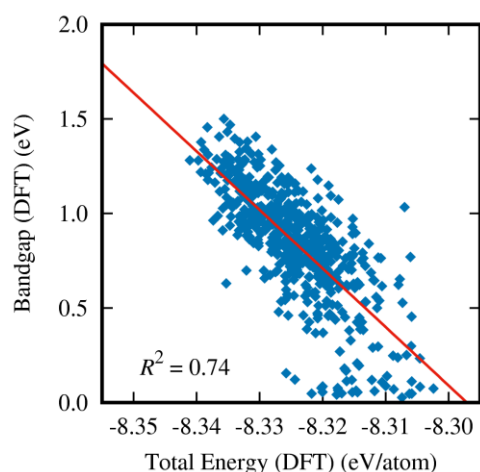


図 5-9 DFT で得られたバンドギャップと全エネルギーの関係

図 5-10(a)は、 D_{order} 、 D_{coord} および D_{exp2} を用いた Ridge 回帰によって予測された BaNbO_2N スーパーセルのバンドギャップと、DFT によって計算されたバンドギャップの関係を示している。説明変数間の比較のため、 D_{order} と D_{coord} のみを使用した予測結果も同時に示す (図 5-10(b))。図 5-10(b)におけるトレーニングおよびテストセットの R^2 値がそれぞれ 0.61 および 0.51 であることから、バンドギャップは、局所アニオン配置のみでは精度良く予測できなかった。これは、結晶中の電子状態を表す波動関数の連続的な広がりによるものであり、アニオン配置のみに関する局所的な情報では、バンドギャップを正しく再現できていないことを示している。長距離相互作用を含む説明変数の D_{exp2} を組み込むことにより、バンドギャップ予測精度が著しく向上した。また、メトロポリス法によって求められたいくつかのスーパーセル構造において、実験に近いバンドギャップが得られた。更に説明変数を改善することや他の研究で利用されている説明変数を加えることで、将来バンドギャップエネルギーのより正確な予測が可能になると期待する。

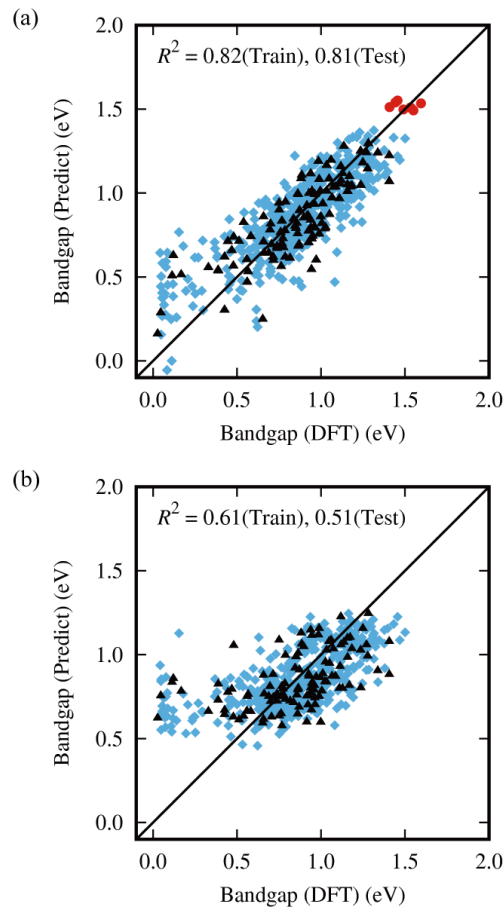


図 5-10 BaNbO₂N スーパーセルについて (a) D_{order} 、 D_{coord} 、 D_{exp2} (b) D_{order} 、 D_{coord} を用いて Ridge 回帰で予測したトレーニングセット (菱形) およびテストセット (三角形) におけるバンドギャップと DFT によって計算されたバンドギャップの比較 ((a) の赤丸はメトロポリス法により得られた 8 つの BaNbO₂ スーパーセル)

5.2.7. 結論

ペロブスカイト型 BaNbO₂ スーパーセルにおける安定なアニオン配置を、DFT 計算結果を用いて機械学習によって作成した回帰モデルとメトロポリス法を組み合わせることで予測できた。説明変数 D_{order} および D_{coord} (局所アニオン配置を反映) および D_{exp2} (化学結合および長距離相互作用に関連) は、全エネルギーの予測に適切であることがわかった。機械学習によって精度良く全エネルギーを予測するには、局所的・化学的な因子が有用だが、長距離・複雑な説明変数を加えることで更に精度の上昇が望めることがわかった。Ridge 回帰に基づく最も精度の高いモデルは、安定なスーパーセルにおいて Nb 原子に 2 つの N 原子で配位し、シス配

置のNbN鎖という実験・計算結果を再現した。

機械学習モデルとメトロポリスモンテカルロ法を組み合わせることにより、安定なアニオン配置に関する知見や高コストな構造最適化をする必要なく、安定したアニオン配置が得られた。機械学習モデルに従ってメトロポリス法によって予測されたスーパーセルは、機械学習で学習したデータセットに含まれるどのスーパーセルよりも安定であり、DFTによって計算された全エネルギーと機械学習モデルによって得られた全エネルギーはおおよそ一致していたことから、機械学習モデルの精度の高さを示している。同じ機械学習モデルを適用することによって、より大きな(例えば、 $4\times 4\times 4$ および $5\times 5\times 5$)スーパーセルにおける安定したアニオン配置を予測することも可能であった。このようにして生成された安定なアニオン配置は、バンドギャップエネルギーなどの電子特性を正確に予測するために使用することができる。この研究は、適切な説明変数の選択と機械学習の使用によって、複雑な組成を有する機能材料の物性を低に計算コストで予測できることを示唆している。

参考文献

- [1] Kubo, A., Giorgi, G., & Yamashita, K. (2017). Anion Ordering in CaTaO_2N : Structural Impact on the Photocatalytic Activity. Insights from First-Principles. *Chemistry of Materials*, 29(2), 539-545.
- [2] Oka, D., Hirose, Y., Kaneko, M., Nakao, S., Fukumura, T., Yamashita, K., & Hasegawa, T. (2018). Anion-Substitution-Induced Nonrigid Variation of Band Structure in $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0\leq x\leq 1$) Epitaxial Thin Films. *ACS applied materials & interfaces*, 10(41), 35008-35015.
- [3] Ziani, A., Le Paven, C., Le Gendre, L., Marlec, F., Benzerga, R., Tessier, F., Cheviré, F., Hedhili, M.N., Garcia-Esparza, A.T., Melissen, S., Sautet, P., Le Bahers, T., & Takanabe, K. (2017). Photophysical properties of SrTaO_2N thin films and influence of anion ordering: a joint theoretical and experimental investigation. *Chemistry of Materials*, 29(9), 3989-3998.
- [4] Liu, Y., Zhao, T., Ju, W., & Shi, S. (2017). Materials discovery and design using machine learning. *Journal of Materiomics*, 3(3), 159-177.

- [5] Li, W., Jacobs, R., & Morgan, D. (2018). Predicting the thermodynamic stability of perovskite oxides using machine learning models. *Computational Materials Science*, 150, 454-463.
- [6] Pilania, G., Mannodi-Kanakkithodi, A., Uberuaga, B. P., Ramprasad, R., Gubernatis, J. E., & Lookman, T. (2016). Machine learning bandgaps of double perovskites. *Scientific reports*, 6, 19375.
- [7] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. (1953). Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6), 1087-1092.
- [8] Hisatomi, T., Katayama, C., Moriya, Y., Minegishi, T., Katayama, M., Nishiyama, H., Yamada, T., & Domen, K. (2013). Photocatalytic oxygen evolution using BaNbO₂N modified with cobalt oxide under photoexcitation up to 740 nm. *Energy & Environmental Science*, 6(12), 3595-3599.
- [9] Yamada, T., Murata, Y., Suzuki, S., Wagata, H., Oishi, S., & Teshima, K. (2018). Template-Assisted Size Control of Polycrystalline BaNbO₂N Particles and Effects of Their Characteristics on Photocatalytic Water Oxidation Performances. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(15), 8037-8044.
- [10] Seo, J., Hisatomi, T., Nakabayashi, M., Shibata, N., Minegishi, T., Katayama, M., & Domen, K. (2018). Efficient Solar-Driven Water Oxidation over Perovskite-Type BaNbO₂N Photoanodes Absorbing Visible Light up to 740 nm. *Advanced Energy Materials*, 8(24), 1800094.
- [11] Oliphant, T. E. (2006). Guide to NumPy. USA.
- [12] Jones, E., Oliphant, T., & Peterson, P. (2014). {SciPy}: open source scientific tools for {Python}.
- [13] Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Dubourg, V., Vanderplas, J., Passos, A., Cournapeau, D., Brucher, M., Perrot, M., & Duchesnay, É. (2011). Scikit-learn: Machine learning in

- Python. *Journal of machine learning research*, 12(Oct), 2825–2830.
- [14] Larsen, A. H., Mortensen, J. J., Blomqvist, J., Castelli, I. E., Christensen, R., Dułak, M., Friis, J., Groves, M. N., Hammer, B., Hargus, C., Hermes, E. D., Jennings, P. C., Jensen, P. B., Kermode, J., Kitchin, J. R., Kolsbjerg, E. L., Kubal, J., Kaasbjerg, K., Lysgaard, S., Maronsson, J. B., Maxson, T., Olsen, T., Pastewka, L., Peterson, A., Rostgaard, C., Schiøtz, J., Schütt, O., Strange, M., Thygesen, K. S., Vegge, T., Vilhelmsen, L., Walter, M., Zeng, Z., & Jacobsen, K. W., (2017). The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(27), 273002.
- [15] Momma, K., & Izumi, F. (2011). VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, 44(6), 1272–1276.
- [16] Casais, M. T., Alonso, J. A., Rasines, I., & Hidalgo, M. A. (1995). Preparation, neutron structural study and characterization of BaNbO₃: A Pauli-like metallic perovskite. *Materials research bulletin*, 30(2), 201–208.
- [17] Seo, J., Moriya, Y., Kodera, M., Hisatomi, T., Minegishi, T., Katayama, M., & Domen, K. (2016). Photoelectrochemical Water Splitting on Particulate ANbO₂N (A=Ba, Sr) Photoanodes Prepared from Perovskite-Type ANbO₃. *Chemistry of Materials*, 28(19), 6869–6876.
- [18] Dupuis, M., Rys, J., & King, H. F. (1976). Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions. *The Journal of Chemical Physics*, 65(1), 111–116.
- [19] Wolff, H., & Dronskowski, R. (2008). First - principles and molecular - dynamics study of structure and bonding in perovskite - type oxynitrides ABO₂N (A=Ca, Sr, Ba; B=Ta, Nb). *Journal of computational chemistry*, 29(13), 2260–2267.

6. 結言

本論文では、ペロブスカイト型酸化物および酸窒化物材料に焦点を当て第一原理計算を用いて、原子の配置や化学組成、欠陥、表面構造と電氣的・光学的な物性に関わる電子状態を関連付ける事により、電氣的・光学的な材料設計の指針を提示した。酸窒化物材料において、機械学習を用いて密度汎関数法では実現が困難なサイズの安定なアニオン配置候補を高速に探索しバンドギャップを予測する手法を提案し、巨大な系における原子配置の最適化手法を提示した。

第 3 章では、ペロブスカイト型酸化物のうち、導電性をもちつつ赤色に呈色している水分解光触媒の SrNbO_3 に着目し、電子状態や光の吸収について計算することで、この光触媒の光吸収のメカニズムについて検討した。また、欠陥構造・カチオン置換による光の吸収の制御について検討した。光の吸収に相当する誘電関数の虚部の計算から、フェルミ準位上のバンドからエネルギーの高い空軌道へ遷移する光吸収により、実験で得られる光学ギャップと類似した光学ギャップが生じると予測した。また、通常の半導体光触媒とは異なりバンド図上には存在しないフェルミ面上の k 点からの光学遷移が光学ギャップに最も重要であることを示した。欠陥をもつ構造の光学ギャップの計算から、 Sr 欠陥や 0 空孔によりフェルミ準位がシフトすることで光学ギャップを調整できることを提案した。また、カチオン置換をした場合にも同様に光学ギャップが存在することから、カチオン置換した化合物についても類似した光学的性質を示すと予測した。

第 4 章では、水分解光触媒のペロブスカイト型酸化物 SrNbO_3 および B サイトカチオンの異なる SrVO_3 について計算を行うことで、 d^1 系電子状態のペロブスカイト型酸化物における表面構造と電氣的物性・電子状態との関係を明らかにすることを旨とした。DFT 計算による既往の研究で SrNbO_3 や SrVO_3 の仕事関数が非常に小さいと予想されていることについて言及し、スラブモデルと呼ばれる表面モデルを用いた DFT 計算により、 NbO_2 (VO_2) 終端において酸素が吸着した方が安定化し、仕事関数が上昇することを示した。このような表面の酸化により、 SrNbO_3 は光学遷移により水分解が可能になると予測した。 SrNbO_3 は高い電気伝導性をもつが、酸素が吸着した場合には、電気伝導度が低下してしまうことが推察された。仕事関数が低すぎることなく電気伝導度の低下を抑えるには、 $\text{NbO}_2\text{-OH}$ 終端とすることが好ましいと予測した。また、実空間における電子密度を表す局

所電子密度からスラブの厚さ方向への電子の移動しやすさを確認し、励起した電子は電子移動しやすいが、CB 上に生じるホールは移動しづらいことを示し、電気伝導率を改善するには、B サイトカチオンを d 軌道が局在化しづらいカチオンに変えると良いと推察した。

第 5 章では、光電極 SrNbO_2N および光触媒 BaNbO_2N について着目し、ペロブスカイト型酸窒化物の電子状態と安定構造探索について述べた。O/N アニオン比による物性の幅広い調節性について、 $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) を用いて異なるアニオン比における電子状態を計算し、 $x=0$ の SrNbO_3 では金属的なバンド構造をとるのに対して、N 原子を $x=0.25$ 程度含むだけでも SrNbO_3 の導電性を保ちつつ SrNbO_2N のような半導体的なギャップをもつから、N 原子の量により光吸収や電気伝導度が調整できると予測した。ペロブスカイト型酸窒化物は O/N の配置が無数に存在し、どのようなアニオン配置が安定か分からないため、密度汎関数法により網羅的に構造最適化するのは困難である。これを解決するために、 BaNbO_2N についてランダムに作成したアニオン配置について DFT 計算を行い、機械学習により全エネルギーおよびバンドギャップを予測する手法を提案した。機械学習で得られた全エネルギーの予測モデルにより DFT 計算では困難な $5 \times 5 \times 5$ スーパーセル (625 原子系) についてアニオン配置を予測し、 BaNbO_2N におけるアニオン配置はシス型 3 次元構造をとることを示した。これは、他のペロブスカイト型酸窒化物においてシス型をとるという実験事実と一致していた。また、バンドギャップについて高い精度で予測できたことから、本手法では物性の予測もできると結論した。

以上のように本論文は、ペロブスカイト型酸化物・酸窒化物材料における原子の配置や化学組成、欠陥、表面構造と電氣的・光学的な物性に関わる電子状態とを関連付ける事により、電氣的・光学的な材料設計の指針を提示している。加えて、ペロブスカイト型酸窒化物材料において DFT 計算と機械学習を組み合わせることで、標準的な DFT 計算で困難な大きなサイズのスーパーセルのアニオン配置を予測できることを示した。

また、カチオン置換、欠陥構造、表面構造を取り扱い、電子状態に重要な影響を与えることを明らかにしたが、これらは一部のドーピング濃度、欠陥量、表面構造に過ぎない。これは第一原理計算の計算コストが高く、取り扱える原子数が制

限されるためである。また、実験では第一原理計算では取り扱うことの難しい低濃度欠陥・ドーパントを含む材料がよく利用されている。本研究の第 5 章で示した機械学習と第一原理計算を組み合わせた手法は、各構造に対する計算コストを大幅に削減でき、欠陥構造、ドーパントにも容易に拡張可能である。そのため、今後本手法を用いて、単純な DFT 計算では議論することが難しかったこのような低濃度欠陥・ドーパントの系を取り扱うことで、低濃度欠陥・ドーパントの影響を議論する際に有益になると考えられる。

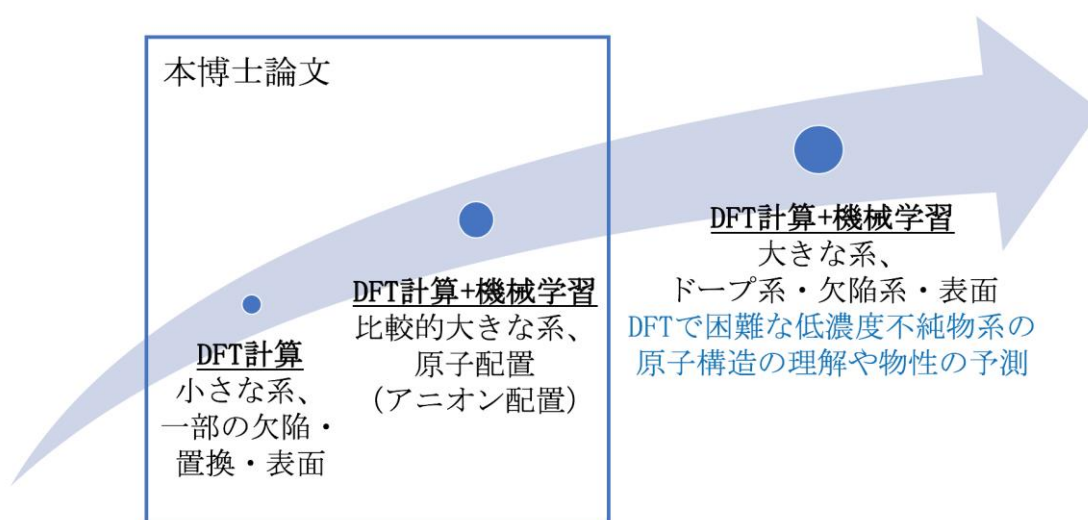


図 6-1 本博士論文で扱った領域と今後の展望

出版物

- [1] Oka, D., Hirose, Y., **Kaneko, M.**, Nakao, S., Fukumura, T., Yamashita, K., & Hasegawa, T. (2018). Anion-Substitution-Induced Nonrigid Variation of Band Structure in $\text{SrNbO}_{3-x}\text{N}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) Epitaxial Thin Films. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(41), 35008–35015. (5章)
- [2] **Kaneko, M.**, Fujii, M., Hisatomi, T., Yamashita, K., & Domen, K. (2019). Regression model for stabilization energies associated with anion ordering in perovskite-type oxynitrides. *Journal of Energy Chemistry*. **Accepted** (5章)
- [3] **Kaneko, M.**, Mishima, K., & Yamashita, K. First-Principles Study on Visible Light Absorption of Defected SrNbO_3 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **Accepted** (3章)
- [4] **Kaneko, M.**, Yamashita, K., & Domen, K. First-principles Study of Atomic Oxygen adsorbed SrMO_3 (M=Nb, V) surfaces. **投稿準備中** (4章)

謝辞

博士課程において私の研究を支援してくださった方々に深く感謝申し上げます。

堂免一成先生には、指導教官として私の研究について多くのご指導と励ましをいただきました。また、実験の立場から現実的な視点でご助言をいただきましたこと、心より感謝いたします。

山田淳夫先生、嶺岸耕先生、脇原徹先生、廣瀬靖先生には、博士論文の審査委員として、多くの有益なアドバイスをいただきましたこと、心より感謝いたします。

久富隆史先生、岡大地先生、中尾祥一郎先生、福村知昭先生、長谷川哲也先生には、共同研究者としてご指導いただきましたこと心より感謝いたします。

山下・牛山研究室において、山下晃一先生には、私の研究について多くのご指導と励ましをいただきました。また、学会、インターンシップ、実験家との共同研究への参加にもご理解とご支援をいただき、幅広い経験を得る機会を提供してくださいましたこと、心より感謝いたします。また、牛山浩先生、藤井幹也先生、三嶋謙二様、Giacomo Giorgi 先生、村岡梓先生、神坂英幸先生、田村宏之先生、城野亮太先生には、計算の立場から多くのアドバイスをいただき、心より感謝いたします。

堂免・嶺岸研究室におきまして、嶺岸耕先生、片山正士先生、東智弘先生には、実験の立場から多くのアドバイスをいただき、心より感謝いたします。

富田美貴様、峯岸由紀様、村上典子様、居山真由美様、三瓶則子様には、博士研究のサポートをしていただいたことを心より感謝いたします。

山下・牛山研究室におきまして、河合宏樹様、国定友隆様、渡部絵里子様、畑智行様、西村亮彦様、久保綾子様、川嶋英佑様、金田一麟平様、品川幾様、宗像亮様、入口広紀様、浦谷浩輝様には、研究に関する多くの情報交換ができましたことを感謝いたします。

最後に、東京大学物性研究所 スーパーコンピュータセンター、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターに対して感謝いたします。本研究のほとんどの計算結果は、これらの施設を利用して得られたものです。

東京 2019 年 2 月

金子 正徳