

大規模計算によるバンド端位置の系統的理解とその予測

東北大学 金属材料研究所 熊谷 悠

Systematic Understanding and Prediction of Band Edge Positions based on Large-scale Computation

Yu Kumagai

Institute for Materials Research, Tohoku University

材料における、触媒や光触媒などの表面化学反応やバンドオフセットなどの界面での電子構造などを理解する上で、真空準位を基準としたバンド端位置は極めて重要である。しかしながら実験において、様々な物質のクリーンな表面を切り出し、バンド端位置を測定することは極めて難しい。そこで本研究では、第一原理計算を用いて系統的に計算するため、種々のプログラム開発を行い、その一例として、酸化物を対象に系統的な計算を行った。その結果、本計算によりバンドギャップが実験値を精度よく再現することが分かった。また同じ酸化物であっても、価電子帯の構成軌道により、価電子帯上端が4eVと幅広い範囲に分布することがわかった。

Band edge positions with respect to the vacuum level are extremely important for understanding surface chemical reactions such as catalytic and photocatalytic reactions and electronic structures at interfaces such as band offsets in materials. However, it is extremely difficult to cut out clean surfaces of various materials and measure the band edge positions in experiments. In this study, we developed various programs for systematic calculations using first-principles calculations, and as an example, we performed systematic calculations for oxides. As a result, it was found that the present calculation reproduced the experimental band gap with good accuracy. The upper end of the valence band is found to be distributed over a wide range of 4eV for the same oxide, depending on the orbital structure of the valence band.

1. はじめに

非金属物質のイオン化ポテンシャルと電子親和力は、触媒や光触媒などの表面反応、ショットキーバリア高やバンドオフセットなどの界面電子構造、更には半導体のドーピング可能性を決定する重要な物理量の1つである(図1)。

だがこれらを表す真空準位から見たバンド端位置は、表面の終端構造

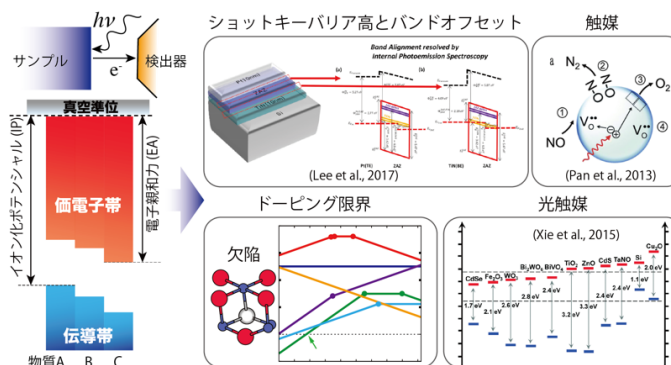


図1. バンド端位置と関係する応用例。

や吸着物質に大きく依存する為、実験報告値は文献により大きく異なる事が多い。一方、近年、計算機性能の向上及び計算手法の発展により、量子力学の基本方程式を解く第一原理計算を用いて、クリーンな終端面におけるバンド端位置を高精度に算出することが可能となってきた。

しかしながらその計算には、後述するように、各物質に対して適切な表面モデルの構築を行う必要があることから、100以上の物質を対象としてバンド端位置を系統的に計算した例は存在しない。このため、バンド端がどのような物理因子により支配・決定され、構成元素や構造を変化させることで、どの程度まで制御可能な物性値であるのかを知るに至っていない。

そこで本研究では、数百物質のバンド端位置を対象に第一原理計算を実行し、得られたデータに基づいた機械学習を行うことで、バンド端を決定する因子を解明することを目的とした。また機械学習を用いて得られた回帰式を公開することで、幅広い研究者が利用できる、簡便且つ高精度なバンド端位置の予測手法を提供する。

2. 自動計算手法の開発

第一原理計算を用いたバンド端位置の算出は、(i)対象とする物質の構造最適化。(ii)誘電率依存のハイブリッド汎関数(nsc-dd hybrid)を用いたバンド構造の算出 [2]。(iii)表面ダイポールを持たない適切な表面スラブモデルの構築。(iv)第一原理計算による、表面スラブモデル中での静電ポテンシャルプロファイルの決定、の順に従って行う [1]。

(iii)において、物質間のバンド端位置を系統的に調べるためには、図2に示すように各表面が電気的に中性である必要がある(type-A表面)

[3]。このような条件を満たす表面方位は結晶構造に依存し、type-Aの表面方位が1つも存在しない物質から複数存在する物質まで多岐に存在する。例えば、岩塩型構造であれば[001]面、[011]面はtype-A表面となるが、[111]面は帯電した表面状態によりモデル全体に電場が生じる。またP1の対称性では全ての方向で中性の表面モデルを構築することはできない。

このような電気的に中性なtype-A表面を系統的に生成するため、matsurfコードを開発した。本プログラムではユニットセルの構造情報を入力として、type-A表面スラブモデルを系統的に生成することが可能となる。

またバンド端位置の計算を、数100物質を対象に行う際、累計で数千回程度の第一原理計算を行う必要がある。この規模の第一原理計算を手動で行うことは多大な人的コストを必要とするのみならず、ヒューマンエラーの混入などが想定される。そこで、これら一連の計算を自動化するために、2つのプログラムを開発した。

1つ目が、第一原理計算パッケージVASP[4]をサポートするためのviseコードである。本プログラムにより、本来手動で生成していた入力ファイルを全自動で生成することが可能となる。またバンド端位置の算出に必要な、バンド図計算の出力解析を行うこともできる。尚、本プログラムに関しては材料科学分野の研究を促進するため、オープンソースと

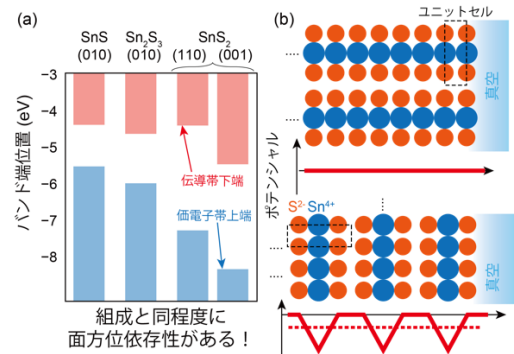


図2. (a) 硫化スズにおけるバンド端位置の組成と面方位の依存性。(b) SnS₂の面方位に依存する内部電位の模式図。

して公開している [5]。

2つ目が、第一原理計算を、エラーハンドリングを含め、全自動化するためのプログラムである。本プログラムでは、得られた計算結果を、視覚的にかつ対話的に確認するためのグラフィックユーザーインターフェースも含まれている [6]。

3. 酸化物のバンド端位置計算への応用

2.で紹介した一連のプログラムを酸化物のバンド端位置の算出へと適用した。

まず 1000 酸化物を対象に 2. で示した (i) 構造最適化及び (ii) バンド構造の計算を行った。図 3 に本計算で得られたバンドギャップ値の実験値との比較結果を示す。このように、よく用いられている一般化勾配近似である PBEsol 汎関数の結果と比較して、本計算で採用されている nsc-dd hybrid 法による計算が、実験値をよく再現していることがわかる [7]。

次に、matsurf を用いて、100 酸化物の表面スラブモデルの生成を行い、それらの第一原理計算を行った。さらに得られた静電ポテンシャルからスラブ中心と真空位置のポテンシャル差を算出した。図 4 に、一例として Ba_2HfO_4 の静電ポテンシャルプロファイルを示す。この真空とスラブ中心のポテンシャル差とバンド構造を組み合わせることで、真空位置を基準としたバンド端位置を計算することが可能となる。

図 5 に計算結果の一例として 21 酸化物で計算されたバンド端位置を示す。これを見ると同じ酸化物であっても価電子帯上端位置 (VBM) が 4eV 程度と幅広く分布していることがわかる。またホウ素酸化物において VBM が低い位置にある一方、Cu-3d 軌道や As, Sb の孤立電子対の軌道が VBM を構成する場合に値が大きくなっていることがわかる。

今後はこのような系統的な計算をさらに進めるとともに、得られた大規模計算結果を用いた機械学習を行っていく予定である。

4. 表面近傍での酸素空孔計算

触媒などで生じる表面での化学反応においては、表面近傍での酸素空孔が重要な役割を果たすことから、その性質を理解する事が重要であ

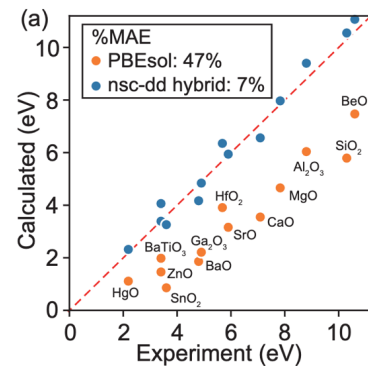


図 3. (a) PBEsol (+U) と nsc-dd ハイブリッド関数計算によるバンドギャップ値の実験値との比較。

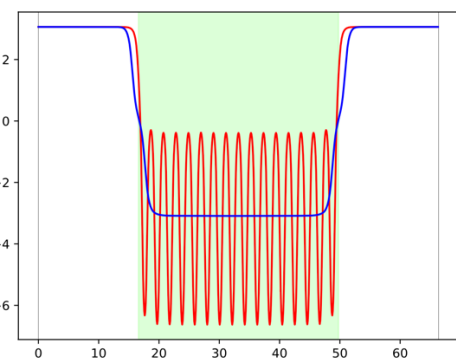


図 4. Ba_2HfO_4 [100] 面のスラブモデルにおける、(赤)面平均をとった静電ポテンシャルプロファイルと(青)ユニットセル単位での平均値プロファイル(単位: V)。緑の領域はスラブ領域を示す。

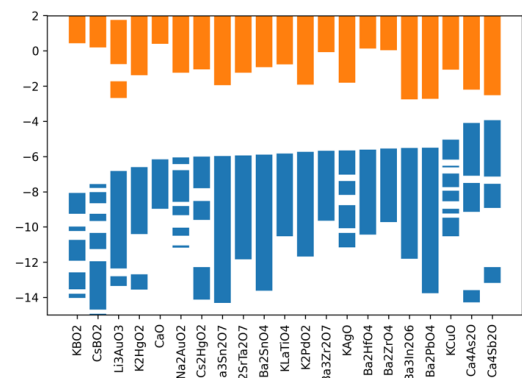


図 5. 21 個の酸化物における(青)価電子帯および(橙)伝導帯の真空準位を基準としたプロファイル(単位: eV)。青の領域の上端が価電子帯上端に対応する。

る。そこで本研究では、単純な結晶構造を有する3つの酸化物を対象に、表面近傍の酸素空孔に関する第一原理計算を行った。

本研究では、空孔形成エネルギーのモデルサイズ依存性を確認し、それらを外挿することで希薄極限における酸素空孔形成エネルギーを見積もった。その結果、3つ全ての酸化物において、結晶内部から表面に近づくにつれて中性酸素空孔形成エネルギーは低下し、特に最表面において-0.4から-0.7eV程度低くなる事がわかった(図6)。これは、最表面における酸素から見たカチオンの配位数の減少によるものと思われる。一方、2価の酸素空孔形成エネルギーでは、MgOとLi₂Oにおいては、最表面において最も低い値を示した。一方BeOは、酸素空孔が、表面から内部に移動するにつれて、空孔形成エネルギーは2.5eVの大きな幅で増減を繰り返しながら結晶内部の値へと収束した。これは、層ごとに異なる原子最配列に伴う新たな化学結合の形成の有無に由来する。

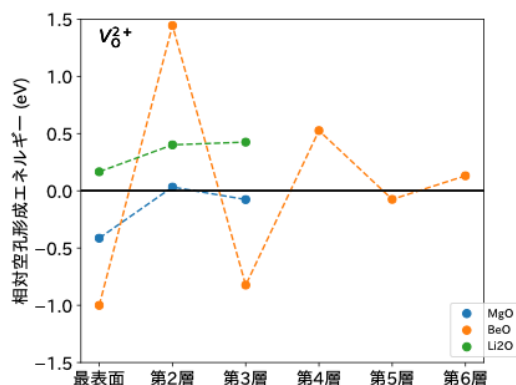


図6. 本研究で考慮した3つの酸化物の、+2価の空孔形成エネルギーの深さ依存性。

5. 結論

本研究では、触媒や光触媒などの表面反応、ショットキーバリア高やバンドオフセットなどの界面電子構造、半導体のドーピング可能性を決定する非金属物質のバンド端位置を系統的に計算するためのプログラム開発とその酸化物への応用を行った。この結果、同じ酸化物であっても価電子帯上端の構成成分により、4eV程度と幅広く分布することがわかった。またMgO、Li₂O、BeO表面近傍における酸素空孔に関する第一原理計算を行い、最表面において空孔形成エネルギーが減少する傾向にあることがわかった。

6. 謝辞

本研究は、令和2年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものです。同助成会に心より感謝致します。

7. 参考文献

- [1] Y. Kumagai, K. T. Butler, A. Walsh, and F. Oba, "Theory of ionization potentials of nonmetallic solids", *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 125309-1-10.
- [2] Y. Hinuma, Y. Kumagai, I. Tanaka, and F. Oba, "Band alignment of semiconductors and insulators using dielectric-dependent hybrid functionals: Toward high-throughput evaluation", *Phys. Rev. B*, **95** (2017) 075302-1-10.
- [3] Y. Hinuma, Y. Kumagai, F. Oba, and I. Tanaka, "Categorization of surface polarity from a crystallographic approach", *Comput. Mater. Sci.*, **113** (2016) 221-230.
- [4] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular dynamics for liquid metals", *Phys. Rev. B* **47** (1993) 558.
- [5] <https://github.com/kumagai-group/vise>

- [6] https://github.com/kumagai-group/oxygen_vacancies_db
- [7] Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi and F. Oba, “Insights into oxygen vacancies from high-throughput first-principles calculations”, *Phys. Rev. Mater.*, 5 (2021), 123803.