

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21076

研究課題名（和文）機械学習によるバンド端決定因子の解明とその予測

研究課題名（英文）Understanding and prediction of band-edge energies via machine learning

研究代表者

熊谷 悠（Kumagai, Yu）

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：00722464

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：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。本研究では、100程度の酸化物のバンド端位置を対象に系統的な第一原理計算を実行し、得られたデータに基づいて、バンド端の材料ごとの特性を系統的に理解することを目的とした。その結果、同じ酸化物であっても価電子帯上端位置（VBM）が4 eV程度で幅広く分布していることがわかった。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ることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質のバンド端位置は、触媒や光触媒などの表面反応、や半導体のドーピング可能性を決定する重要な特性です。しかし、バンド端位置を実験から決定することは極めて難しく、その値は文献により異なる事が多いです。一方、近年、計算機性能の向上により、量子力学に基づき、バンド端位置を高精度に算出することが可能となりました。本研究では、数百物質のバンド端位置を対象に理論計算を行い、そのデータに基づいて、バンド端の材料ごとの特性を系統的に理解することを試みました。本研究はバンド端の特性を理解する最初の一步であり、これによりバンド端位置を調整することで材料特性の改善につなげていく糸口になると期待されます。

研究成果の概要（英文）：In recent years, improvements in computer performance and advances in computational methods have made it possible to calculate band edge positions with high precision using first-principles calculations that solve the fundamental equations of quantum mechanics. In this study, we performed systematic first-principles calculations for about 100 oxide band-edge positions and aimed to systematically understand the characteristics of each band-edge material based on the obtained data. The results show that the upper valence band edge (VBM) positions of the same oxides are widely distributed ranging about 4 eV. While the VBM is lower in boron oxides, it is larger when the VBM is composed of Cu-3d orbitals and isolated electron pair orbitals of As and Sb.

研究分野：計算材料学

キーワード：バンド端位置 第一原理計算 ハイスループット計算

1. 研究開始当初の背景

非金属材料のバンド端位置、すなわち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極めて重要な物理量の1つである(図1)。

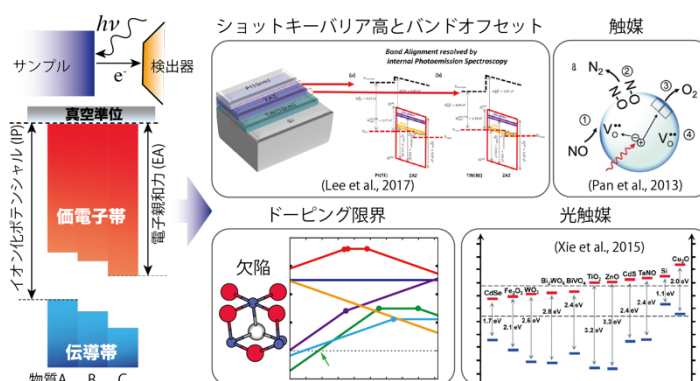


図1.バンド端位置と関係する応用例。

しかし、バンド端位置は表面の終端構造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異なる事が常である。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。

2. 研究の目的

しかしながらバンド端位置は、表面の終端構造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。

だがその計算には、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て、バンド端を決定する因子を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

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。(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。

(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氣的に中性である必要がある(type-A 表面)。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。

このような電氣的に中性な 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 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、オープンソースとして公開している。

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。

4. 研究成果

3 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

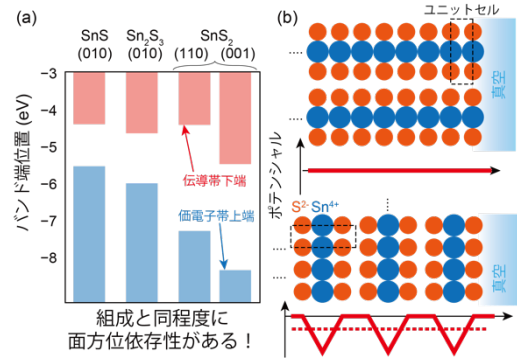


図2. (a)硫化スズにおけるバンド端位置の組成と面方位の依存性。(b)SnS₂の面方位に依存する内部電位の模式図。

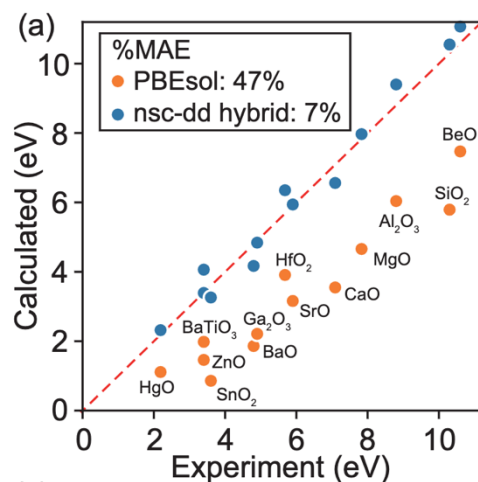


図3. (a) PBEsol(+U)と nsc-dd ハイブリッド関数計算によるバンドギャップ値の実験値との比較

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。

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4 eV 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。

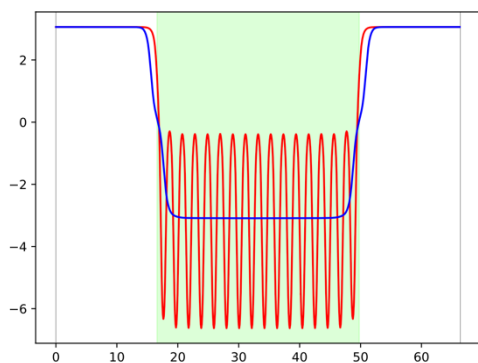


図4. Ba_2HfO_4 [100]面のスラブモデルにおける、(赤)面平均をとった静電ポテンシャルプロファイルと(青)ユニットセル単位での平均値プロファイル(単位:V)。緑の領域はスラブ領域を示す。

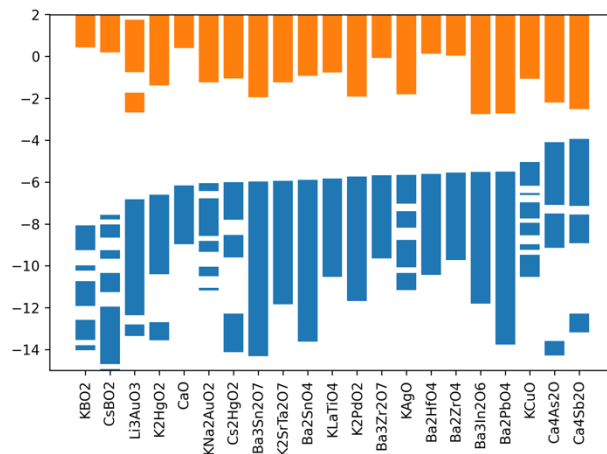


図5. 21 酸化物における(青)価電子帯および(橙)伝導帯の真空準位を基準としたプロファイル(単位: eV)。青の領域の上端が価電子帯上端に対応する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mochizuki Yasuhide, Sung Ha-Jun, Takahashi Akira, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu	4. 巻 4
2. 論文標題 Theoretical exploration of mixed-anion antiperovskite semiconductors M ₃ XN (M=Mg, Ca, Sr, Ba; X=P, As, Sb, Bi)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 44601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.044601	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagai Takayuki, Kuwabara Akihide, Kumagai Yu, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki	4. 巻 101
2. 論文標題 Optical enhancement of dielectric permittivity in reduced lanthanum aluminate	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 184114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.184114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ding Yu, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu, Burton Lee A.	4. 巻 11
2. 論文標題 Data-Mining Element Charges in Inorganic Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 8264 ~ 8267
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c02072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Takahashi Akira, Kumagai Yu, Miyamoto Jun, Mochizuki Yasuhide, Oba Fumiyasu	4. 巻 4
2. 論文標題 Machine learning models for predicting the dielectric constants of oxides based on high-throughput first-principles calculations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 103801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.103801	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kikuchi Ryosuke, Ueno Koki, Nakamura Toru, Kurabuchi Takahiro, Kaneko Yasushi, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu	4. 巻 33
2. 論文標題 SrZn ₂ N ₂ as a Solar Absorber: Theoretical Defect Chemistry and Synthesis by Metal Alloy Nitridation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2864 ~ 2870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumagai Yu, Tsunoda Naoki, Takahashi Akira, Oba Fumiyasu	4. 巻 5
2. 論文標題 Insights into oxygen vacancies from high-throughput first-principles calculations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 123803-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.123803	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tsunoda Naoki, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu	4. 巻 203
2. 論文標題 Recommendation of interstitial hydrogen positions in metal oxides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Computational Materials Science	6. 最初と最後の頁 111068 ~ 111068
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.commatsci.2021.111068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kikuchi Ryosuke, Nakamura Toru, Kurabuchi Takahiro, Kaneko Yasushi, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu	4. 巻 33
2. 論文標題 Theoretical Prediction and Thin-Film Growth of the Defect-Tolerant Nitride Semiconductor YZn ₃ N ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 8205 ~ 8211
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c02149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gake Tomoya, Kumagai Yu, Takahashi Akira, Oba Fumiyasu	4. 巻 5
2. 論文標題 Point defects in p-type transparent conductive CuMO ₂ (M = Al, Ga, In) from first principles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 104602-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.104602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kikuchi Ryosuke, Ueno Koki, Nakamura Toru, Kurabuchi Takahiro, Kaneko Yasushi, Kumagai Yu, Oba Fumiyasu	4. 巻 33
2. 論文標題 SrZn ₂ N ₂ as a Solar Absorber: Theoretical Defect Chemistry and Synthesis by Metal Alloy Nitridation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2864 ~ 2870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.1c00075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計9件 (うち招待講演 8件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 計算材料データベース構築とその応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 酸化物に関する計算材料データベース構築
3. 学会等名 2020年度第5回物性アプリオープンフォーラム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 酸化物物性と酸素空孔に関する系統的計算
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 計算材料データベースの開発
3. 学会等名 第88回マテリアルズ・テラリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 非金属物質中の点欠陥を対象とした系統的第一原理計算
3. 学会等名 第1回計算イオニクス研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 計算材料データベースの構築に関して
3. 学会等名 第6回アドバンス・シミュレーション・セミナー2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 理論計算・データ科学による機能性セラミックス材料開発の革新
3. 学会等名 金属材料研究所ワークショップ・セラミックス材料をめぐる最近の研究動向（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yu Kumagai, Akira Takahashi, Fumiyasu Oba
2. 発表標題 Automation of First-Principles Point Defect Calculations for Non-Metallic Materials
3. 学会等名 MRM2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 熊谷 悠
2. 発表標題 酸素空孔に関する系統的計算と機械学習
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------