

課題名 (タイトル) :

## 新規光触媒材料の大規模探索のための効率的な計算手法の開発

利用者氏名 :

○澤田 啓介

理研での所属研究室名 :

計算科学研究センター 量子系分子科学研究チーム

## 1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

日光のみを利用した水分解は、水素と酸素を生み出す人工光合成反応の一つであり、環境に優しい再生可能水素エネルギー生成への応用として大きな注目を集めている。これまでに開発されてきた水分解光触媒は、TiO<sub>2</sub>等紫外光のみ利用できる材料が殆どであったが、近年 LaMg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>O<sub>2</sub>N や LaSc<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>N のようなペロブスカイト型物質の固溶体において、幅広い領域の可視光を用いて水分解反応が生じる事が報告されている。他方では、これらの材料には Ta や Sc 等の高価な金属元素が含まれているため、比較的安価な元素によって同等の特性を持つ代替材料の探索が求められている。最近、我々の研究チームは第一原理計算に基づく網羅的な光触媒材料の探索によって、安価な元素を用いたペロブスカイト型水分解光触媒を提案した[1]。この大規模な材料探索計算において、ハイスループットな探索を実現するため、近似的な外挿法によるバンドギャップの見積もり[1, 2]が行われている。

本課題では、[1, 2]において用いられているバンドギャップの外挿法が、ペロブスカイト型物質に限らず、様々な半導体物質においても有効な手法である事を示す。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

VASP 計算パッケージを用いて、48 個の様々な半導体物質について、密度汎関数法に基づく第一原理計算を行った。交換相関汎関数として PBE と HSE06 が用いられ、下記の外挿式によってバンドギャップを見積もった。

$$E_g^{\text{HSE06}}(k) @ E_g^{\text{PBE}}(k) + E_g^{\text{HSE06,G}}(k_s) - E_g^{\text{PBE,G}}(k_s) \quad (1)$$

(1)式の右辺第1項は、PBE 汎関数によって見

積もられるバンドギャップ、第2項と第3項はそれぞれ、少ない  $k$  点 ( $k_s$ ) における HSE06 汎関数と PBE 汎関数によって見積もられる  $\Gamma$  点でのバンドギャップを示している。(1)式によって、オリジナルの HSE 汎関数よりも、少ない計算コストで HSE06 汎関数のバンドギャップを見積もる事が可能となる。結晶構造は PBE 汎関数によって構造最適化されており、 $k$  点サンプリングは  $\Gamma$  点中心の  $8 \times 8 \times 8$  によってなされた。本研究において計算に用いられた 48 個の半導体物質は、AgBr, AgI, AlAs, AlN(ウルツ鉱), AlN(閃亜鉛鉱), AlP, AlSb, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, BN, BP, CdSe, CdS, CdTe, Cu<sub>2</sub>O, CuBr, CuCl, CuI, CuSCN, FeO, GaAs, GaN(ウルツ鉱), GaN(閃亜鉛鉱), GaP, GaSb, HgTe, InAs, InN, InP, InSb, LiCl, MgO, MgTe, NaCl, PbTe, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 3C-SiC, SiO<sub>2</sub>, SnSe, SrTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>(アナターゼ), TiO<sub>2</sub>(ルチル), VO<sub>2</sub>, ZnO, ZnSe, ZnS, ZnTe である。

## 3. 結果

(1)式における  $k_s$  に関するサンプリングを ( $2 \times 2 \times 2$ ), ( $4 \times 4 \times 4$ ), ( $6 \times 6 \times 6$ )として、(1)式の外挿法によるバンドギャップを見積もった。オリジナルの HSE06 汎関数によって見積もられたバンドギャップとの平均絶対誤差を求めると表1のような結果となった。 $k_s$ に関するサンプリング数の増加に従い、(1)式によって見積もられるバンドギャップがオリジナルの HSE 汎関数のバンドギャップに近づく事が分かった。また、 $k_s$ に関するサンプリングを  $4 \times 4 \times 4$  とすると、平均絶対誤差が 0.1 eV 以下となり、十分な精度をもたらす事が分かった。

$k_s$ サンプルング	平均絶対誤差 (eV)
2 x 2 x 2	0.60
4 x 4 x 4	0.09
6 x 6 x 6	0.03

表 1: 48 個の半導体物質における、オリジナルの HSE06 汎関数のバンドギャップと (1) 式によって見積もられるバンドギャップとの平均絶対誤差。

#### 4. まとめ

表 1 に示されるように、ペロブスカイト型物質だけでなく、様々な半導体物質に対しても (1) 式の外挿法が有効である事が分かった。大多数の物質に対し、十分な精度でもって、高速かつ効率良くバンドギャップを見積もる方法として、(1) 式のような外挿法は非常に有用であり、大規模材料探索の研究に適した手法といえる。

#### 5. 今後の計画・展望

今後は HSE06 汎関数以外のハイブリッド汎関数に対しても、本課題で用いた外挿式が有効であるかどうか調べていく予定である。

#### 6. 参考文献

- [1] K. Sawada and T. Nakajima, APL Mater. **6**, 101103 (2018).  
 [2] T. Nakajima and K. Sawada, J. Phys. Chem. Lett., **8**, 4826 (2017).