

複合アニオン化合物における安定配置構造の網羅的第一原理計算

Exhaustive First-Principles Calculations of Stable Defect Configurations in Mixed-Anion Compounds.

桑原 彰秀

Akihide Kuwabara

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 主席研究員

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center (Chief Researcher)

設楽 一希

Kazuki Shitara

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 上級研究員

Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center (Researcher)

KEYWORD ▶

第一原理計算

点欠陥

構造探索

受理日:2026年8月17日

はじめに

01

無機固体材料の機能は、結晶を構成する原子の種類と、その原子がどのように配置しているかによって決まる。これまで酸化物、窒化物、硫化物などの機能性材料では、主として金属イオン、すなわちカチオン側の組成を変えることで物性を制御する考え方が広く用いられてきた。例えば、母相の結晶構造を保ったまま異なる価数や大きさをもつカチオンを置換固溶させれば、キャリア濃度、格子ひずみ、欠陥濃度、局所的な配位状態などを変化させることができる。この方法は半導体、誘電体、イオン伝導体、触媒など多くの材料開発を支えてきた。

その一方で、カチオンの置換だけで機能を調整しようとする、利用できる元素の組み合わせや固溶範囲には自ずと制約がある。そこで近年、材料設計の自由度をさらに広げる方法論として注目されているのが「複合アニオン化合物」である。これは一つの結晶中に複数種のアニオンを共存させた物質群であり、酸窒化物、酸水素化物、酸フッ化物、酸硫化物などが挙げられる。カチオンだけでなくアニオン側の組成や配列まで設計対象とすることで、従来の単一アニオン系では実現困難であった電子状態、化学結合、配位環境、格子ダイナミクスを生み出せる可能性がある。

しかし、複合アニオン化合物では「何種類のアニオンが含まれているか」だけでは物性を十分に理解できない。重要なのは、それぞれのアニオンが結晶格子中のどのサイトを占有し、どのような相対位置関係にあるかという局所構造である。同じ平均組成をもつ結晶でも、異種アニオンがランダムに分布する場合と、特定の配置で秩序構造を形成する場合とでは、格子のひずみや

化学結合状態が異なり、最終的にはマクロな物性にも差が生じ得る。

この局所構造を実験だけから決定することは必ずしも容易ではない。X線回折は結晶の平均構造を調べるための非常に強力な手法であるが、散乱能の近い元素が同一サイトを共有する場合や、点欠陥や添加元素が希薄な場合には、局所的な配置を一意に決めることが難しいこともある。

このような問題に対して、第一原理計算は有力な情報を与える。第一原理計算では、経験的な原子間ポテンシャルを仮定せず、結晶構造の情報からシュレーディンガー方程式を解くことで電子状態、さらには全エネルギーや安定構造を決定できる。計算機性能の向上により、現在では一つの結晶構造を詳細に調べるだけでなく、多数の候補配置を系統的に計算し、その中から低エネルギー構造を探索することも現実的になっている。本稿では、複合アニオン化合物における「局所的なアニオン配置」に焦点を当て、第一原理計算からどのような情報が得られるのかを、酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ とプロトン伝導体 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x$ を例として紹介する。

多数の原子配置から安定な局所構造の探索

02

複合アニオン化合物の構造解析で最初に直面する問題は、配置の組み合わせ数である。例えば、酸素サイトの一部を窒素で置換し、さらに電荷補償のために酸素空孔を導入したモデルを考えると、同じ組成式を満たす場合でも、窒素と空孔の配置には多数の候補が存在する。スーパーセルを大きくすれば実際の固溶状

態をより柔軟に表現できる一方、組み合わせ数は飛躍的に増大する。

すべての配置を第一原理計算することが難しい場合には、まず一部の代表構造について高精度計算を行い、その結果から全配置のエネルギーを推定する方法が有効である。後述する $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ では、第一原理計算とクラスター展開法を組み合わせ、約2万種類に及び配置空間から低エネルギー構造を探索した。クラスター展開法は、格子上の原子種の配置とエネルギーの関係を有効クラスター相互作用によって表す方法であり、限られた数の第一原理計算を基に多数の未計算構造のエネルギーを評価できる¹⁾。

このような網羅的探索の利点は、人間があらかじめ「安定そうだな」と予想する構造だけに計算対象を限定しなくてよい点にある。点欠陥同士の静電相互作用のみを考慮すると離れて存在する方が安定と考えられる場合でも、実際には周囲の結合状態や局所ひずみまで含めると、近接した複合欠陥が安定化される場合がある。第一原理計算による構造探索は、こうした直感だけでは捉えにくい局所秩序を見つけるための手段となる。

酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$

03

チタン酸バリウム BaTiO_3 は、代表的なペロブスカイト型強誘電体としてよく知られている。この BaTiO_3 を強力な還元剤 CaH_2 とともに熱処理すると、酸素の一部を水素化物イオン H^- で置換した酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ を合成できる²⁾。さらに、この酸水素化物をアンモニア気流中で処理すると、結晶中の水素と窒素の交換反応を利用して酸窒化物 $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ を得ることができる。興味深いことに、この酸窒化物も強誘電性を示すことが報告されている³⁾。

ここで問題になるのが、導入された窒素がどの酸素サイトを占め、電荷補償のために形成される酸素空孔とどのような局所配置をとるかである。酸化物イオン O^{2-} のサイトを窒化物イオン N^{3-} が置換すると、Kröger-Vink表記では $\text{N}_\text{O}^\bullet$ で表される有効負電荷をもつ欠陥になる。一方、酸素空孔 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ は正の有効電荷をもつ。電気的中性を保つため、2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ と1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ を組み合わせた欠陥配置を考えることができる。

計算では、正方晶 BaTiO_3 を基に $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{24}$ のスーパーセルを作成し、そこへ2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ と1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ を導入した $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ モデルを用いた。可能な配置は約2万種類に達するため、そのうち約600構造についてVASPを用いた平面波基底PAW法による第一原理計算を実施し、得られた全エネルギーを学習データとしてクラスター展開法から全配置のエネルギーを評価した。

探索の結果得られた最安定構造を図1に示す。ペロブスカイト型構造はBサイトカチオンを中心とした BO_6 八面体のネットワークとして理解できるが、この最安定配置では窒素と酸素空孔が互いに無関係に分散するのではなく、局所的にまとまった複合欠

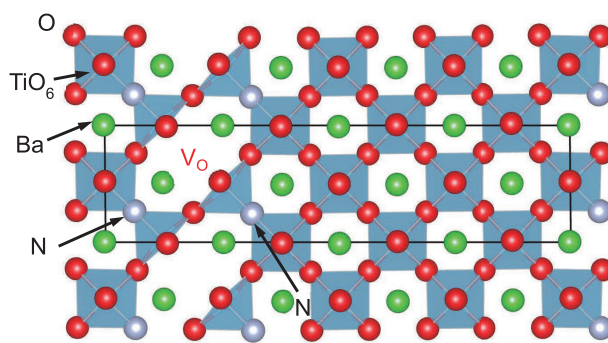


図1 第一原理計算で得られた $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ における2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ 、1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ の複合欠陥における最安定構造

陥を形成する。Nを含む5配位Ti多面体が酸素空孔を介して連なり、2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ と1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ が特徴的な鎖状配置をとる。

ここで興味深いのは、2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ 同士はいずれも同符号の有効電荷をもつため、単純な静電相互作用だけを考えれば互いに離れた方が有利に見えることである。それにもかかわらず計算では局所的な集合状態が最安定となる。この結果は、欠陥の安定性を点電荷間のクーロン相互作用だけでは説明できず、Ti-N結合の形成、配位数の変化、周囲の格子緩和などを含む局所的な化学結合が重要であることを示唆している。複合アニオン化合物では、異種アニオンの導入が単なる「置換」ではなく、周囲の配位環境を再構成する操作になり得るのである。

一方、図1の最安定複合欠陥は反転対称性を有している。そのため、この配置そのものを $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ で観測される強誘電性の直接的な起源とみなすことはできない。そこで次に、反転対称性をもたない準安定な欠陥配置に注目した。代表的な4種類の局所構造を図2に示す。これらはいずれも一つのTi周囲に2個のNと1個の酸素空孔が共存し、 TiO_3N_2 型の5配位多面体を形成している。2個のNは cis 型の関係にあり、局所的には極性を生じ得る非対称な配位環境である。

図2(a)はこの種の構造の中で最も低エネルギーであるが、図1の最安定構造より約0.3 eV高い。また、図2(b)~(d)は(a)を基準として、それぞれ約4 meV、34 meV、60 meV高い。これらのエネルギー差は、アニオン配置の違いが局所構造の安定性を細かく制御していることを示す。

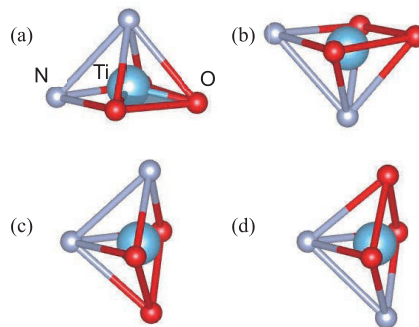


図2 第一原理計算で得られた $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ における2個の $\text{N}_\text{O}^\bullet$ 、1個の $\text{V}_\text{O}^\bullet$ の複合欠陥のうち欠陥配置に関して反転対称を持たない準安定構造の例

では、電場の印加によってアニオンが並び替わり、極性の向きが反転するような新しい強誘電機構は成立し得るだろうか。この可能性を調べるため、Nudged Elastic Band (NEB)法を用いてアニオン再配列の遷移状態を計算した。図3に、 TiO_3N_2 配位多面体の周辺で酸素空孔を介して酸素1原子が移動する場合と、窒素2原子が移動する場合のエネルギープロファイルを示す。前者のエネルギー障壁は約0.7 eV、後者は約1.7 eVであり、いずれも室温で電場によって容易に進行する過程とは考えにくい。

これに対し、通常の BaTiO_3 で知られている Ti^{4+} イオンのc軸方向変位に対応する障壁は、 $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ でも0.1 eV以下であった。したがって、現時点では $\text{BaTiO}_{3-3x/2}\text{N}_x$ の強誘電性についても、主たる分極反転は従来型の TiX_6 配位多面体における中心 Ti^{4+} の変位によって起こると考えるのが妥当である。今回の系ではアニオン再配列そのものを分極反転機構として利用するには移動の障壁エネルギーが高かったが、これは「アニオンの並び替えによる機能制御」という発想を否定するものではない。アニオン種、結合強度、空孔濃度、結晶骨格を適切に選べば、より低い障壁でアニオン配置を変化させられる材料が見つかる可能性は残されている。

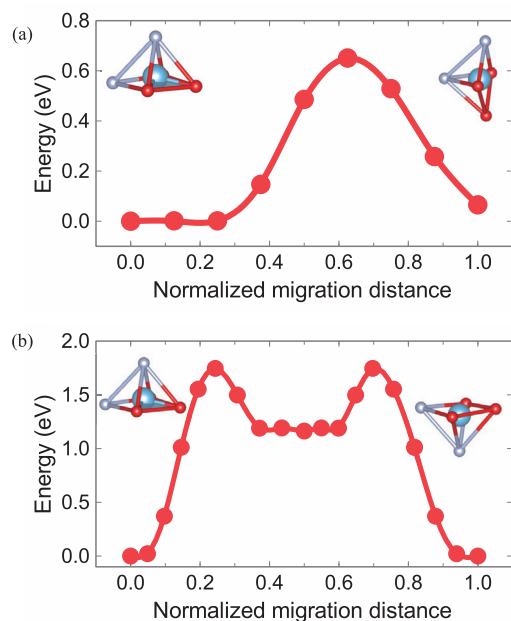


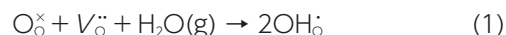
図3 $\text{Ba}_8\text{Ti}_8\text{O}_{21}\text{N}_2$ における酸素欠損サイトを介した(a)酸素1原子、(b)窒素2原子の移動を伴うアニオン再配列の遷移状態計算

プロトン伝導体 $\text{BaZr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-x}(\text{OH})_x$

04

次に、異種アニオンの共存がイオン伝導に関係する例として、プロトン伝導性ペロブスカイト型酸化物 BaZrO_3 を取り上げる。酸化物の中には、カチオンサイトへ低原子価のアクセプターを置換することで酸素空孔 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ を生成し、その空孔を介して酸化物イオン伝導を示すものがある。さらに一部の酸化物では、酸化物イ

オン空孔を含む結晶を水蒸気雰囲気中に置くと、水分子が酸素空孔へ取り込まれる水和反応が起こる。この水和反応は、欠陥反応式を用いて、



と表すことができる。ここで OH_O^- は、酸素サイトに存在する水酸化物イオンに対応する。水和後の結晶では O^{2-} と OH^- という異なるアニオン種が同じアニオン副格子に共存することになる。 OH^- 中のプロトン H^+ は、隣接する O^{2-} との間で結合を切り替えながら移動できる。このようなプロトン移動の繰り返し(Grotthuss機構)が長距離プロトン伝導の素過程となっている。

立方晶ペロブスカイト構造をもつ BaZrO_3 では、 Zr^{4+} サイトを Y^{3+} や Sc^{3+} などの3価カチオン M^{3+} で置換するとアクセプター欠陥 M_Zr' が形成され、電荷補償のため酸素空孔が導入される。加湿雰囲気ではその酸素空孔が水和して OH_O^- が生成する。 BaZrO_3 系は比較的高いプロトン伝導率に加え、 CO_2 に対する化学的安定性にも優れることから、プロトン伝導型セラミック燃料電池などへの応用が期待されている⁴⁾。

ただし、プロトンを多く取り込めば必ず高い伝導率が得られるわけではない。 OH_O^- は正の有効電荷、アクセプター M_Zr' は負の有効電荷をもつため、両者には引力的な相互作用が働く。 OH_O^- がアクセプター近傍に強く束縛されると、そのプロトンは局所的には安定であっても、結晶中を長距離移動しにくくなる。すなわち、プロトン伝導材料では「プロトンを安定に取り込むこと」と「プロトンを動きやすく保つこと」の両立が必要になる。

この点に関して、Y添加 BaZrO_3 では交流インピーダンス、加湿雰囲気での精密重量測定、固体NMRを組み合わせた研究から、低温域でプロトンが添加元素にトラップされ、移動度が低下することが報告されている⁵⁾。そこで我々は、ScおよびYをアクセプターとした BaZrO_3 について、 M_Zr' と OH_O^- の相対位置を変えた多数の構造のエネルギーを第一原理計算で計算し、両欠陥の会合状態を解析した。会合の強さは会合エネルギー ΔE_as を用いて評価できる。

$$\Delta E_\text{as} = E(\{\text{M}_\text{Zr}'\text{OH}_\text{O}^-\}) - \{E(\text{M}_\text{Zr}') + E(\text{OH}_\text{O}^-)\} \quad (2)$$

欠陥を別々のスーパーセルで計算することは、両者を十分に遠くに離れた状態に対応する。この定義で ΔE_as が負であれば、欠陥が離れている状態よりも近接して会合した状態の方がエネルギー的に安定である。

図4は、Sc添加およびY添加 BaZrO_3 について、 M_Zr' と OH_O^- の距離と ΔE_as の関係を示したものである⁶⁾。どちらの系でも ΔE_as は負となり、 OH_O^- がアクセプター近傍で安定化されることが分かる。ただし、距離依存性は両者で大きく異なる。イオン半径が比較的小さいScの場合、最隣接位置で会合が最も強く、 ΔE_as は約-0.30 eVとなる。第2隣接になると会合は急に弱まり、それより遠方ではおおむね-0.05 eV程度に近づく。一方、Y添加では最隣接よりも第2隣接位置の方が安定となる。

もし欠陥間相互作用が単純な点電荷間のクーロン力だけで決まるなら、距離が短いほど引力は強くなると予想される。しかしY添加系では最隣接が最安定ではない。この事実は、プロトンのト

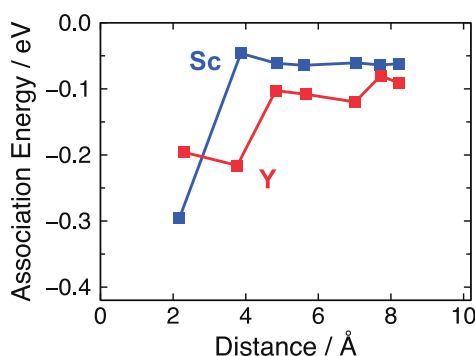


図4 Y添加、Sc添加BaZrO₃におけるM_{Zr}⁺とOH_o⁻間の距離に対する会合エネルギー(ΔE_{as})の依存性

ラップを静電相互作用だけで理解するのは不十分であり、欠陥周囲の局所構造や化学結合まで考慮する必要があることを示している。

第一原理構造緩和後の原子配置を詳しく調べると、OH⁻中のH⁺と隣接O²⁻の間に形成される水素結合OH⁺⋯Oが重要な役割を担っていることが分かった。図5にはY添加BaZrO₃における最隣接および第2隣接の会合構造を示す。プロトンが隣接酸素側へ引かれることでBO₆配位多面体は理想的な形から変形しており、局所的な格子緩和が会合エネルギーに大きく寄与していることが視覚的にも分かる。

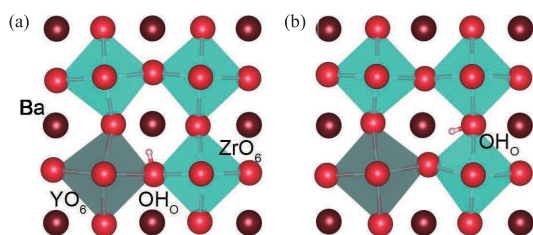


図5 Y添加BaZrO₃における(a)最隣接、および(b)第2隣接[M_{Zr}OH_o]⁺会合モデルにおける欠陥近傍の構造緩和計算後の原子配置

この結果から、アクセプター近傍のプロトン安定性は、単純な「添加元素とプロトンの距離」だけではなく、周囲の酸素位置や配位多面体の変形を含めて形成される局所的な水素結合ネットワークによって決まることが分かる。材料設計の観点から言えば、プロトン伝導率を高めるためには、単に酸素空孔を増やして水和量を高めるだけでなく、プロトンを過度に束縛しない局所配位環境を作ることが重要である。アクセプター元素のイオン半径や化学結合性を選択することは、こうした局所環境を制御する一つの手段になる。

感的な静電モデルだけでは予想しにくい複合欠陥を形成した。BaZr_{1-x}M_xO_{3-x}(OH)_xでは、アクセプターとOH⁻の会合強度が単純な距離則には従わず、局所的な水素結合と配位多面体のひずみに強く依存した。いずれの場合も、結晶の平均組成や平均対称性だけでは見えにくい数Å程度の局所構造が、エネルギー安定性や物性を理解する鍵になっている。

これは複合アニオン化合物の材料設計を考えるうえで重要である。従来は、ある元素を何mol%置換するか、どの結晶相を合成するか、といった平均的な組成・構造が主な設計変数であった。複合アニオン化合物ではそこに、「異種アニオンが隣接するか離れるか」「空孔とどのようなクラスターを形成するか」「局所配位多面体がどの方向に歪むか」といった局所秩序を新たな設計変数として加えることができる。平均組成が同じでも局所秩序を変えることで異なる機能を引き出せるのであれば、材料探索の自由度は大きく広がる。

もちろん、第一原理計算にも課題はある。大きなスーパーセルに対して配置数が爆発的に増えると、すべての候補を直接計算することは現実的でない。また、有限温度では一つの最低エネルギー構造だけでなく、多数の準安定配置の熱統計的な寄与を考慮する必要がある。実材料では合成温度、冷却速度、欠陥濃度、粒界、非平衡状態も局所秩序に影響するため、0 Kの静的なエネルギー順位のみで全てを説明できるわけではない。

そのため今後は第一原理計算を基準データとして、クラスター展開、モンテカルロ法、機械学習ポテンシャル、確率的構造探索などを組み合わせることがより重要になる。候補構造をマニュアルで作製するのではなく、計算機が広い配置空間を探索し、その中から重要な局所構造を抽出する方向である。実際、確率モデルに基づく機械学習を用いて、結晶中の移動原子の経路探索を効率化する手法も報告されている⁷⁾。こうした方法論は、複合アニオン系のように自由度の高い材料に特に適している。

同時に、計算と実験を相互補完的に用いることも重要である。回折法から得られる平均構造、分光法から得られる局所結合情報、NMRや全散乱データに基づく原子対分布関数(pair distribution function:PDF)解析などから得られる局所環境に関する情報と、第一原理計算で得られるエネルギー・電子状態を対応付けることで、計算だけでも実験だけでも決定しにくい局所秩序をより確度高く理解できる。計算が提示した複数の候補構造から、実験結果と整合するものを選び出すという使い方も有効である。

おわりに

06

複合アニオン化合物の魅力は、単に一つの結晶に複数種類のアニオンを入れられることにあるのではない。異なる電荷、サイズ、分極率、共有結合性をもつアニオンを同一の結晶骨格に配置することで、従来の単一アニオン化合物にはない局所配位と

局所秩序を材料設計の変数として扱う

05

ここまでの二つの例には共通点がある。BaTiO_{3-3x/2}N_xでは、窒素置換と酸化物イオン空孔が特定の組み合わせで集合し、直

化学結合を作り出せる点に本質がある。その局所構造は、強誘電性やイオン伝導性のような巨視的機能とも結び付いている。第一原理計算は、実験的に直接観察することが難しい局所配置を原子レベルで比較し、その安定性をエネルギーとして定量化できる。さらに、多数の候補構造を網羅的あるいは統計的に探索することで、研究者の経験や先入観だけでは想定しにくい局所秩序を発見できる可能性がある。BaTiO_{3-3x/2}N_xで見いだされた窒素と酸素空孔の複合欠陥や、BaZrO₃系で明らかになったプロトン安定性と局所水素結合の関係は、その一例である。

今後、合成技術の進歩によってさらに多様なアニオンの組み合わせが実現し、計算材料科学側でも機械学習や自動構造探索が発展すれば、「組成を設計する」だけでなく「局所的なアニオン配置を設計する」という材料開発が現実味を増すと考えられる。複合アニオン化合物は、従来の無機材料の枠組みを拡張する研究領域であると同時に、局所構造と機能の関係を原子レベルで捉え直す格好の舞台でもある。第一原理計算をはじめとする計算材料科学が、新しい複合アニオン材料の発見と機能設計に一層貢献することを期待したい。

参考文献

1. A. Seko, Y. Koyama, and I. Tanaka. Cluster expansion method for multicomponent systems based on optimal selection of structures for density-functional theory calculations. *Phys. Rev. B*. 2009, 80, 165122.
2. Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, and H. Kageyama. An oxyhydride of BaTiO₃ exhibiting hydride exchange and electronic conductivity. *Nat. Mater.* 2012, 11, 507-511.
3. T. Yajima, F. Takeiri, K. Aidzu, H. Akamatsu, K. Fujita, W. Yoshimune, M. Ohkura, S. Lei, V. Gopalan, K. Tanaka, C. M. Brown, M. A. Green, T. Yamamoto, Y. Kobayashi, and H. Kageyama. A labile hydride strategy for the synthesis of heavily nitridized BaTiO₃. *Nature Chem.* 2015, 7, 1017-1023.
4. H. Iwahara. Technological challenges in the application of proton conducting ceramics. *Solid State Ionics*. 1995, 77, 289-298.
5. Y. Yamazaki, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J. C. Lucio-Vega, C. P. Grey, and S. M. Haile. Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate. *Nature Mater.* 2013, 12, 647-651.
6. Y. Yamazaki, A. Kuwabara, J. Hyodo, Y. Okuyama, C. A. J. Fisher, and S. M. Haile. Oxygen affinity: the missing link enabling prediction of proton conductivities in doped barium zirconates. *Chem. Mater.* 2020, 32, 7292-7300.
7. K. Toyoura, D. Hirano, A. Seko, M. Shiga, A. Kuwabara, M. Karasuyama, K. Shitara, and I. Takeuchi. Machine-learning-based selective sampling procedure for identifying the low-energy region in a potential energy surface: A case study on proton conduction in oxides. *Phys. Rev. B*. 2016, 93, 054112.