

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業  
『みんなのスパコン』TSUBAME によるペタスケールへの飛翔)  
成果報告書 平成 23 年度 課題種別

利用課題名 強誘電体電子材料の電子物性発現に関わるナノレベル構造設計シミュレーション  
英文: Nano-order structural design of ferroelectric oxides used for electrical devices.

岩崎 誉志紀, 水野 洋一  
Yoshiki Iwazaki, Youichi Mizuno

太陽誘電株式会社  
Taiyo Yuden Co., Ltd.  
<http://www.yuden.co.jp/jp/>

酸化物強誘電体は電子デバイス用途の基本材料として広く用いられているが、ごくわずかな欠陥や不純物に起因する材料内部のナノレベルの構造変化によってその電子物性が大きく変化する事が知られている。本利用課題では計算機シミュレーションによる欠陥構造設計を念頭に、典型的な強誘電体材料であるペロブスカイト型構造を持つ  $ABO_3$  ( $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ , etc.) 中の酸素欠陥を取り上げ、欠陥により引き起こされるナノスケールの構造変化と強誘電物性との関係を第一原理計算によって明らかにする事を試みた。本検討により、酸素欠陥の導入による強誘電歪の消失は  $BaTiO_3$  が有する本質的な特徴である事が示され、実験のみのアプローチでは切り分けが困難な自然現象に対し、第一原理計算による現象解明が有効に機能することが示された。

Defect and impurity give great impact on electronic properties of ferroelectric materials that are used in various electronic devices. We tried to clarify the relation between ferroelectricity and nano-scale structural changes induced by defect and impurity. As typical ferroelectric oxides, perovskite type  $BaTiO_3$  and  $SrTiO_3$  are studied by using first-principles calculations. We clarified that disappearance of ferroelectricity is an intrinsic effect of introduction of the oxygen vacancies. We will also report on the relation between exchange correlation and the defect levels of the oxygen vacancy, which indicate the improvement of local density approximation is necessarily for the current topic.

*Keywords: First-principles calculation, Ferroelectricity, perovskite, defect, impurity*

## 背景と検討目的

酸化物強誘電体は電子セラミックスを中心として様々な電子部品に利用されている。チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) は図1に示すペロブスカイト型構造 ( $ABO_3$ ) を持つ典型的な強誘電体として知られており、その高い比誘電率により積層セラミックコンデンサ (MLCC, Multi Layer Ceramic-chip Capacitor) の主原料として用いられている。毎年一兆個を越える数が生産されている小型大容量の MLCC は電子部品における大きな市場の一つを形成しており、携帯電話やパソコンなどの電子デバイスの小型化に大いに貢献している。従来日本勢が高いシェア比率を持っていた MLCC 市場において近年はアジア圏企業の追い上げが著しく、今後も日本企業の優位性を保つためには材料、プロセスとともに国内の産官学研究機関の技術革新を達成し続けてゆく必要がある。

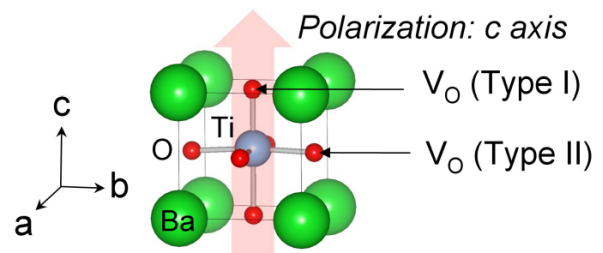


図1  $BaTiO_3$  (Tetragonal Phase) の結晶構造。 $BaTiO_3$  は  $c$  軸方向に反転可能な自発分極を有し、典型的な強誘電体酸化物として知られている。

現在主流となっている MLCC は製造コストを低減するために、高価な Ag-Pd 電極から安価な Ni 電極への移行が完了しているが、Ni 電極は誘電体と内部電極との同時焼結プロセスにおいて容易に酸化されてしまう問題があった。この課題を解決したのが微量の水素を含んだ還元雰囲気中における金属 Ni 電極層と  $BaTiO_3$

酸化物誘電体層の同時焼結プロセスであり、この技術により電極の酸化を抑えながら BaTiO<sub>3</sub> セラミックスを焼結させる事が可能になった。還元焼成に耐えうる材料開発の過程において、様々な添加元素が BaTiO<sub>3</sub> に添加され、その効果が実証されてきた。ところが、複雑な添加物設計が電子部品としての Ni-MLCC の実現を達成する一方、還元雰囲気で生じる BaTiO<sub>3</sub> 中の欠陥構造がマクロな物性である強誘電性に及ぼす影響は過去数十年間行われてきた材料開発の長い歴史にもかかわらず未だ不明な点が数多く残されている。還元雰囲気での熱処理は BaTiO<sub>3</sub> の黒色化、電子伝導性の付与、強誘電性の消失といった材料特性における劇的な変化をもたらすが、還元処理で導入される欠陥構造の同定や、電子伝導メカニズム、強誘電性が消失する根本的な原因といった、材料開発にとって本質的に重要な問題は依然として不明瞭なままである。今後も耐還元性ととも誘電特性、絶縁性に優れた材料開発を進めるにあたって、これらの課題の解決は重要であると考えられる。本プロジェクトでは、ペロブスカイト型構造酸化物 ATiO<sub>3</sub> (A=Ba, Ti) 焦点を当て、還元熱処理によって生じる欠陥種の同定と、欠陥の導入に伴うナノスケールオーダーの構造歪がマクロな物性である強誘電性に与える影響を第一原理計算により調査した。その成果、欠陥構造に起因する電子状態を第一原理計算によって明らかにする上での問題点や、酸素欠陥の形成に伴う強誘電性の変化などを明らかにする事が出来た。

## 計算方法

一連の計算には密度汎関数法 (DFT: Density Functional Theory) をベースにした Quantum Espresso [1] や VASP [2] を採用した。これらの計算コードにより平面波基底関数、3次元周期境界条件等、無機結晶に適した計算が可能になる。交換相関汎関数の取り扱いは典型的な LDA や GGA に加え、HF (Hartree-Fock)-DFT のハイブリッド汎関数法やオンサイトクーロンポテンシャル補正を施した DFT+U などを採用し、これらの計算手法の違いが計算結果に与える効果を確認した。水素雰囲気下の還元熱処理により導入される典型的な欠陥として酸素欠陥と水素を取り

上げ、それぞれの欠陥構造の形成に必要なエネルギー安定性の比較や、欠陥が形成するナノメータスケールの格子ひずみが、マクロな物性として測定される強誘電性にどのような影響をあたえるかについて調査を行った。計算を進める上での一つの課題は LDA を超える計算手法における計算負荷の増大であり、特にハイブリッド汎関数法においては HF-exchange 項の計算に非常に大きな計算リソースが必要とされる事が問題になる。さらに、欠陥や不純物を含む系を取り扱うために必要な巨大なスーパーセルにより、さらに計算負荷が増加する。このような計算リソースの問題が TSUBAME によってどの程度解決されるか検討を行った。

## 結果および考察

### 酸素欠陥レベルにあたる交換相関項の影響

固体のバンドギャップに対する DFT の過小評価はよく知られた問題である。我々はまず SrTiO<sub>3</sub> のバンドギャップ及び酸素欠陥が形成する中性不純物レベルの位置が交換相関項により受ける影響を確認した。図 2 に計算結果を示す。ここから、LDA, GGA ではバンドギャップが過小評価されているが、HF-exchange を利用すると電子相関の影響が完全に無視されているためにギャップが大幅に過大評価され、それらの中間である HF-DFT のハイブリッドを用いるとほぼ実験のバンドギャップを再現する事がわかる。DFT+U は GGA, LDA からの計算コストの増加が殆ど無いが、Ti 酸化物の計算で典型的に用いられる U 値の範囲 (4~6eV 程度) におけるバンドギャップの改善は極めて僅かである。

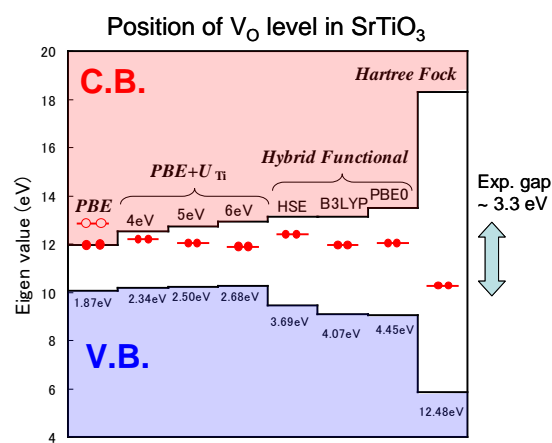


図 2 SrTiO<sub>3</sub> のバンドギャップと、中性酸素欠陥が形成する不

純物レベルの交換相関項依存性。この計算では、5 原子を含む SrTiO<sub>3</sub> ユニットセルからなる 4×4×4 のスーパーセルをブリミティブセルに変換し 79 原子を用いた計算を行なっている。縦軸は計算された固有エネルギー値。フェルミレベルは図中の赤丸で示された電子の位置に相当する。

酸素欠陥レベルに着目すると、GGA(PBE)では不純物レベルは常に空の状態 (V<sub>0</sub><sup>2+</sup>) として伝導帯内部に位置するが、それ以外の交換相関ではバンドギャップ中に不純物レベルが形成され、中性スーパーセルでは酸素欠陥から放出された電子は全て欠陥レベルにトラップされている事が示されている。図 3 は図 2 で示された SrTiO<sub>3</sub> 中に導入された酸素欠陥に起因する不純物レベルの波動関数形状を示している。

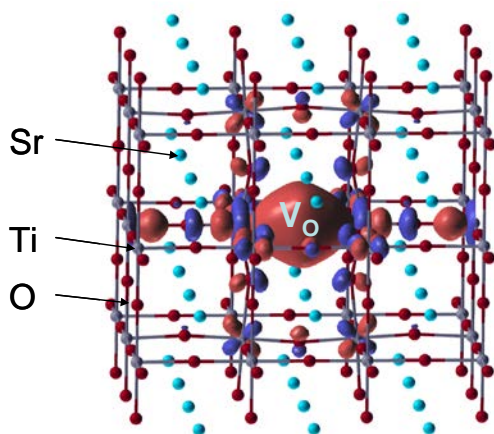


図 3 SrTiO<sub>3</sub> 中の酸素欠陥が形成する不純物レベルの波動関数。LDA+U の計算結果。

酸素空孔に起因する不純物レベルは、空孔中央付近に最も高い電子状態密度を持つ。これは酸素が抜けたことにより、Ti-3d e<sub>g</sub> 対称性軌道が空孔位置に張り出して来る事に起因している。このような電子の局在が強い系に対しては、GGA, LDA の近似精度が悪化し、得られた不純物レベルの位置が不正確になることが知られており、これが図 2 に示した交換相関項依存性の原因になっていると考えられる。

図 3 に示される酸素欠陥レベルの波動関数はある程度の広がりを持っていることと、酸素欠陥に起因する格子歪の影響をスーパーセル内に収める必要があることから、酸素欠陥の計算にはこれらの影響をすべて内包する程度の大きさのスーパーセルを用いる必要がある。

特に、ハイブリッド汎関数は計算負荷が高いために、スーパーセルサイズ増加に伴って並列数を上げる必要が生じる。図 4 は TSUBAME2.0 上で 134 原子のスーパーセルに対して行ったハイブリッド HSE の並列性能の確認結果である。

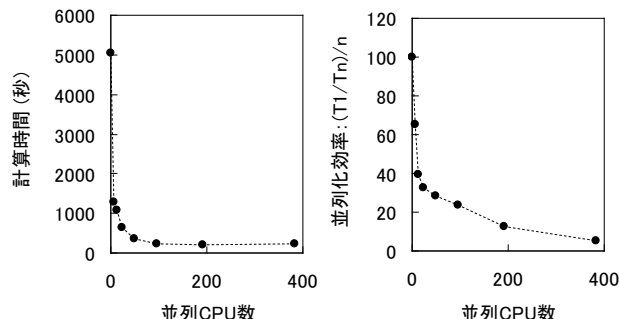


図 4 酸素欠陥を含む SrTiO<sub>3</sub> の 134 原子スーパーセルを用いたハイブリッド汎関数(HSE)の計算時間と並列化効率。計算した特殊 k 点数は 1 つ。並列 CPU 数は 1, 6, 12, 24, 48, 96, 192, 384。

図 4 から、96CPU(8 ノード)並列までは CPU 数の増加に伴う計算時間の短縮が確認されるものの、それ以上並列数を増加させても計算時間はほとんど短縮されない事がわかる。今回の検討では主に 4-8 ノード (48-96CPU) 並列を利用してハイブリッド汎関数の計算を行った。さらに多くの原子数を含むスーパーセルではこれ以上の並列効率が出る事が確認されたが、基本的に数百原子のスーパーセル計算にはオーダー-N 法等の大並列計算に適した計算コードが適していると思われる。

### 還元処理で導入される欠陥種の同定

水素雰囲気条件下でペロブスカイト型酸化物の還元処理を行う際に導入される欠陥種として、酸素欠陥と水素(格子間水素)が予想されるが、どちらの欠陥が支配的かは過去の報告では明確に示されていない。これを明らかにするために、酸素欠陥と格子間水素の形成エネルギーを GGA と HSE で計算して両者の安定性を見積もった。計算に用いたスーパーセルサイズは単位格子 3×3×3 から酸素原子を一つ除いた 134 原子のセルを採用した。欠陥生成エネルギー  $\Delta E_q$  の評価式を酸素欠陥を例に示すと以下ようになる。

$$\Delta E_q(E_F) = E^{\text{tot}}[\text{Host} + V_O; q] + q(E_F + \mu_{\text{VBM}}) + \mu_O - E^{\text{tot}}[\text{Host}; 0]$$

ここで、 $E^{\text{tot}}$  は第一原理計算で得られる全エネルギーであり、Host+ $V_O$  は酸素欠陥を含有するスーパーセルを、Host は完全結晶状態を示している。 $q$  はスーパーセルの帯電状態を示しており、スーパーセルから抽出された電子  $q$  が  $\mu_{\text{VBM}}$  を原点にした  $E_F$  で記載されるポテンシャルの上に置かれたことを意味している。 $\mu_O$  は取り除かれた酸素原子の化学ポテンシャルであり、今回は水素が多量に存在する条件を考慮して  $\mu_O = E(\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}_2)$  の値を利用した。この式を用いて計算した酸素欠陥の欠陥形成エネルギーを図 5 に示す。

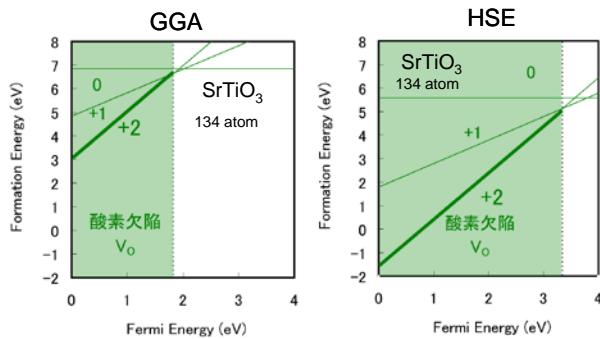


図 5 SrTiO<sub>3</sub> 中の酸素欠陥の形成エネルギー。GGA と HSE の比較。

図 5 から SrTiO<sub>3</sub> 中の酸素欠陥は GGA, HSE 共に 2 価が最安定であることが分かる。また、バンドギャップが実験値に等しい HSE ではキャリアが少ない条件 ( $E_F=0$  近傍) で生成エネルギーが負の値を示すことから、水素雰囲気下では酸素欠陥が自発的に発生することを示す結果になった。次に、格子間水素と酸素欠陥の形成の優劣を比較するために、HSE を用いてそれぞれの形成エネルギーの比較を行った結果を図 6 に示す。

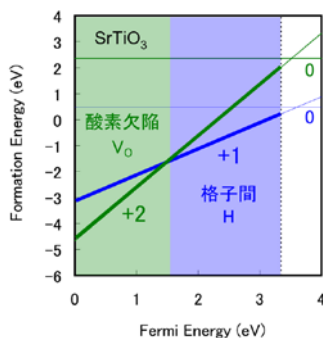


図 6 ハイブリッド汎関数 HSE による SrTiO<sub>3</sub> 中の酸素欠陥と格子間水素の形成エネルギー比較。

図 6 に示す結果から、格子間水素は常に 1 価に帯電した H<sup>+</sup>(プロトン)であることと、キャリアが少ない還元初期段階(絶縁体)では酸素欠陥が優勢に形成され、電子キャリア量が増えると格子間水素の形成が次第に優勢になってくることが分かる。これらの結果から水素熱処理初期段階においてまず優先的に考慮すべき欠陥種類は酸素欠陥であることが示された。

### 還元処理時の欠陥生成と強誘電性の関係

BaTiO<sub>3</sub> においても酸素欠陥と格子間水素の形成安定性は SrTiO<sub>3</sub> とほぼ同じ傾向を示し、優先的に形成される欠陥種は酸素欠陥があることが示されたため、還元処理によって生じる最初の欠陥種として酸素欠陥と強誘電性との関連を計算した。表 1 に GGA, LDA を用いた際の BaTiO<sub>3</sub> の  $c/a$  比率、体積、自発分極量の計算値を示す。自発分極の計算はペリー位相の方法を用いて行った。

Functional	$c/a$	Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	Polarization [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]
GGA	1.0295	64.19	41
LDA	1.0111	61.21	25
Exp.	1.0110	64.32	26

表 1 GGA, LDA を用いた場合の  $c/a$  比率、体積、自発分極量の計算結果。

この計算結果から、 $c/a$  比率と自発分極量に関しては LDA が最も良く実験と一致することが分かる。欠陥をあらわに含むスーパーセルの原子数増加のために、計算負荷が著しく増加するハイブリッド HSE を用いるのは難しい。また、先に示した計算より酸素欠陥から放出される電子量は LDA, GGA と HSE で同じ結果 ( $V_O^{2+}$ ) になることが分かっているため、今回の計算では LDA を用いて検討を進めた。酸素欠陥の導入量と  $c/a$  比率の変化を調査するために、表 2、図 7 に示すサイズのスーパーセルを形成し、酸素欠陥の導入と強誘電体歪の変化を計算した。

Number of atoms	Defect concentration [%]	Carrier concentration [%]
5 (Perfect Unitcell)	0.00	0.00
269	1.85	3.70
159	3.13	6.25
134	3.70	7.41
79	6.25	12.50
39	12.50	25.00

表 2 計算に用いたスーパーセルサイズと欠陥濃度と  $V_O^{2+}$  を想定したキャリア濃度。

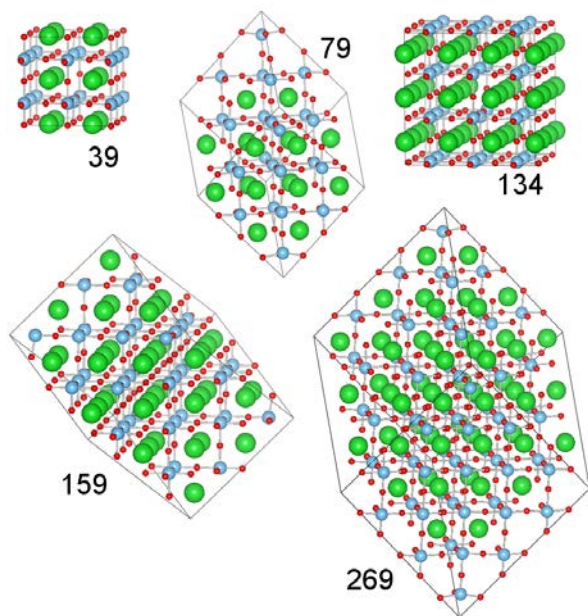


図 7 表 2 に示すスーパーセルの形状。

BaTiO<sub>3</sub> の酸素欠陥を計算する上で、酸素欠陥の位置は図 1 に示す Type I と Type II の 2 種類が存在する。図 8 はそれぞれの酸素欠陥周辺で生じる格子歪を示しており、酸素欠陥の導入により欠陥に隣接した 2 つの Ti<sup>4+</sup> イオンがお互いに遠ざけ合う振る舞いを示す事がわかる。

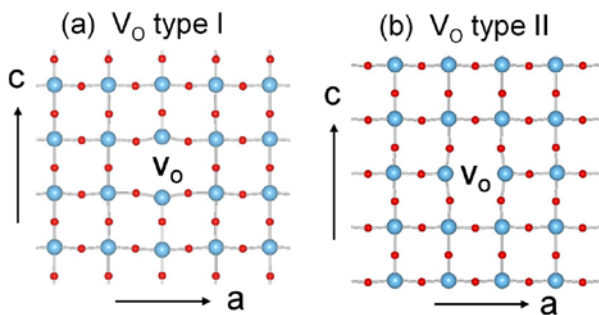


図 8 酸素欠陥の導入に伴う格子歪。Vo type I と II は図 1 に示された異なる 2 種類の酸素欠陥位置を表す。

酸素欠陥の導入による格子歪と電子の影響による強誘電性の消失過程として、これら VO type I, II の導入によるスーパーセルの  $c/a$  比率、体積を平均化処理した結果を図 9 に示す。酸素欠陥は常に 2 価 ( $V_{O^{2+}}$ ) の状態が安定であるために、キャリア濃度は酸素欠陥濃度の 2 倍として図示している。

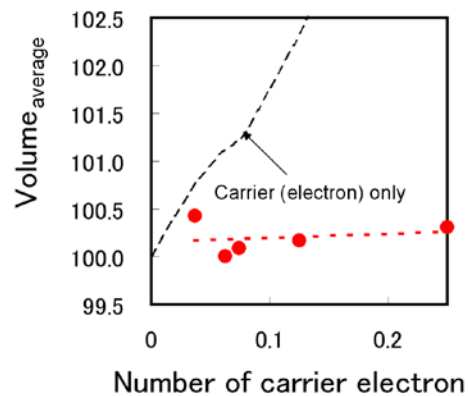
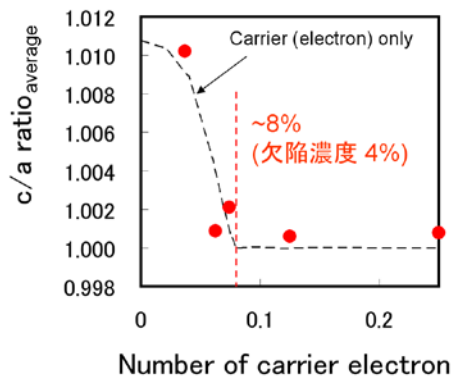


図 9 酸素欠陥の導入に伴う強誘電歪の消失と格子歪の関係。

図 9 から酸素欠陥の導入に伴い  $c/a$  比率は減少し、酸素欠陥濃度 4% 程度のところで強誘電性が完全に消失することが分かる。この計算結果から酸素欠陥の導入による強誘電性の消失は BaTiO<sub>3</sub> に本来の性質として備わった固有のものであり、酸素欠陥の導入により避けられない現象である事が示された。

### まとめ、今後の課題

今回の検討を通じて、第一原理計算を用いた構造最適化によって還元処理によって生じる欠陥種類の同定と、導入された欠陥は本質的に強誘電性を消失させる事が示された。また、遷移金属酸化物中の欠陥の取り扱いには交換相関近似手法に注意を払う必要があり、手法の違いによって得られる結果が大きく変わることが示された。交換相関汎関数の選択と得られた結果の妥当性については現在も広く議論が進められている点であり、今後も遷移金属酸化物の計算精度を高めるためには検討してゆく必要がある課題である。特にハイブリッド汎関数法は今後の

材料設計において有望な計算手法の一つであるが、固体の計算への適応において現状は計算負荷が高い。この問題を克服するためにも TSUBAME を使った大規模原子の計算は非常に有効な事が今回の検討を通じて示された。

酸化物強誘電体デバイスには様々な添加元素がドーピングされているが、添加元素の役割は必ずしも十分に明らかにされておらず、添加元素の電子状態と発現する特性との関連性を見極めについては今後も検討してゆくべき課題の一つであると考えられる。さらに、材料の基礎物性としての還元処理に目を向けると、実験的には水素の導入にともなって必ずしも電子キャリア濃度は増大するわけではなく、逆にキャリアが減少する事も確認されている。軽元素である水素は普遍的に多くの場所に存在しており、金属水素化合物を作る点からも容易に  $H^+ \sim H^-$  の間を変化することが予想される。このような水素の多彩な役割を理解するためにも、第一原理計算は今後も大いに役立ってゆくと考えられる。

[1] <http://www.quantum-espresso.org/>

[2] <http://www.vasp.at/>; G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B, **54** (1996) 11169.