

TSUBAME 共同利用 平成 24 年度 産業利用 成果報告書

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/>

ペロブスカイト型構造を持つ酸化物は強誘電体電子デバイス用途の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。本課題では計算機シミュレーションによる欠陥構造制御を目的とし、酸化物デバイスの実用上問題となる酸素欠陥、並びに水素不純物等に関して計算を行った。酸化物のバンドギャップ等を適切に表現するためには、交換相関エネルギー汎関数として計算負荷が高いハイブリッド汎関数法等の LDA や GGA を超える扱が必要とされるが、本課題ではこれら基礎物性値の改善が計算結果に与える影響を調査した。本検討を通じてバンドギャップの改善が欠陥安定性評価の定量的な信頼性に大きな影響を与える事が示された。

Stabilities of defect structures composed of oxygen vacancy and hydrogen in perovskite-type oxide SrTiO_3 are evaluated by using first-principles calculations. The effects of exchange-correlation functional of Heyd, Scuseria, and Ernzerhof (HSE) on the accuracy of the obtained results for the defect structures in SrTiO_3 are evaluated. Based on the obtained results, we clarified some aspects of defect formation process of oxygen vacancy and Hydrogen impurity in this material.

Keywords: First-principles calculation, perovskite, defect, impurity, Hydrogen

背景と目的

ペロブスカイト型構造を持つ酸化物は化学式 ABO_3 で表現され、A サイトには +1~+3 価のアルカリ、アルカリ土類金属や希土類が、また B サイトには主に遷移金属元素が割り当てられる。ペロブスカイト型構造酸化物は電子デバイス材料として最も広く用いられている物質の一つであり、その特性は欠陥や不純物によって大きく影響を受ける事が知られている。しかしながら、原子レベルでの欠陥構造や欠陥周辺の電子状態を実験的に特定する事は難しく、量子力学の法則に基づく第一原理計算を用いて現象解明に迫る試みが精力的に行われている。

特に、遷移金属酸化物の電子物性に与える水素の影響は近年注目を集めており、実験あるいは計算によるアプローチから水素と物質内部の自由電子の関係について明らかにする試みが進められている[1-3]。第一原理計算は実験では得がたい情報を得るための有効な手法として既に高い評価を得ているが、遷移金属酸化物の欠陥や不純物の問題を扱うためには未だ多くの

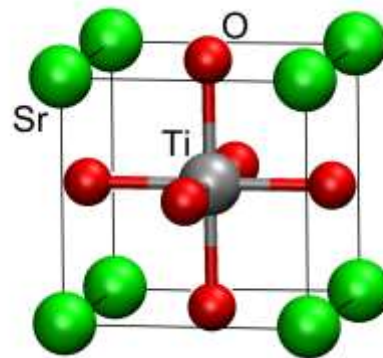


図1 ペロブスカイト型構造 SrTiO_3 の結晶構造

課題を有している。一つの問題は欠陥周辺に局在した比較的強い電子相関を有する電子状態に対する交換相関(XC: Exchange Correlation)エネルギー汎関数の適用性であり、電子の局在性が進むにつれて簡便な局所密度近似(LDA)や一般化された密度勾配近似(GGA)では、全電子密度に含まれる自分自身との相互作用(Self-Interaction)により計算精度が悪化することが知られている。さらによく知られた問題として

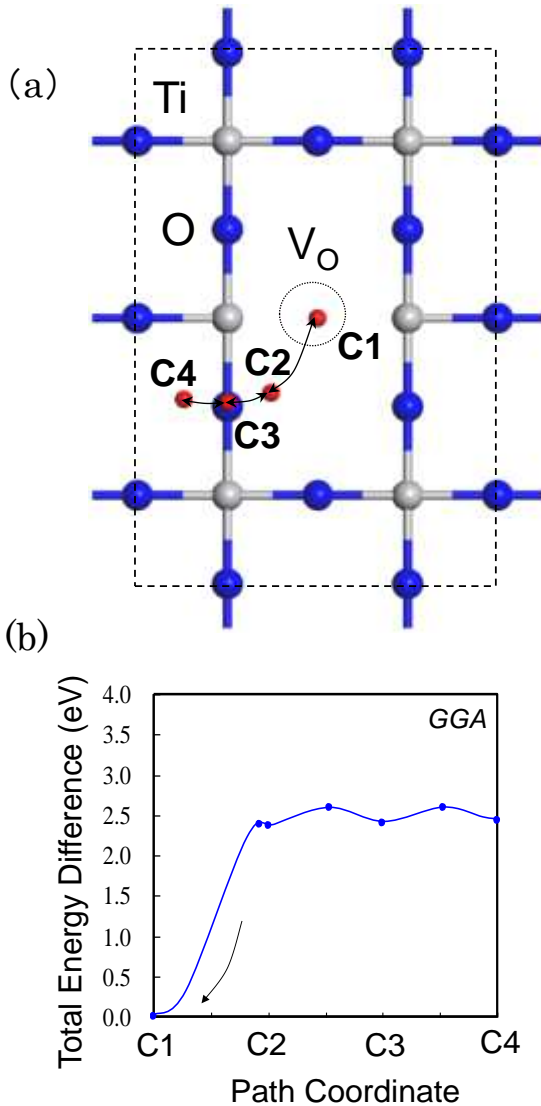


図 2 酸素欠陥サイトへの格子間水素の拡散パス(a)と GGA で見積もったその時の全エネルギー変化(b) [1]

LDA や GGA はバンドギャップの値を実験に比べて常に過小評価することが知られており、これにより電子キャリアに対する欠陥安定性の応答が不正確になることが懸念される。これらの問題は計算科学に基づく材料設計、現象解明を進めていく上で解決しなくてはならない課題である。

本検討では、典型的なペロブスカイト型遷移金属酸化物である SrTiO₃ に焦点をあて、酸素欠陥と水素の相互作用について検討を行った。図 2 に既報[1]に記載されている酸素欠陥サイトに格子水素が落ち込む際のスーパーセル中の拡散パス(a)と全エネルギー変化(b)を示す。GGA により計算したエネルギー変化から、格子間を伝わる水素は酸素欠陥位置で急激に全エネルギー

ーが低下し、酸素欠陥サイトの中心に落ち込む事が分かる。この時の重要なポイントは、酸素欠陥中心へのトラップ過程において水素のキャラクタが格子間に存在するプロトン(H⁺)から 2 個の電子を引き付けたヒドリド(H⁻)に変化する事であり、トラップ過程で欠陥から放出されるキャリア電子数が変化する点である。これは複合欠陥形成エネルギーとバンドギャップとの間に強い関係が存在する事を示唆しており、バンドギャップを過小評価する GGA ではその計算精度に疑問が持たれる。そこで、我々は絶縁体のバンドギャップの改善に効果がある Heyd Scuseria Ernzerhof (HSE) ハイブリッド汎関数に着目し、これらの計算結果に与える効果を調査した。

結果および考察

図 3 に HSE と GGA によるバンド図の違いを示す。

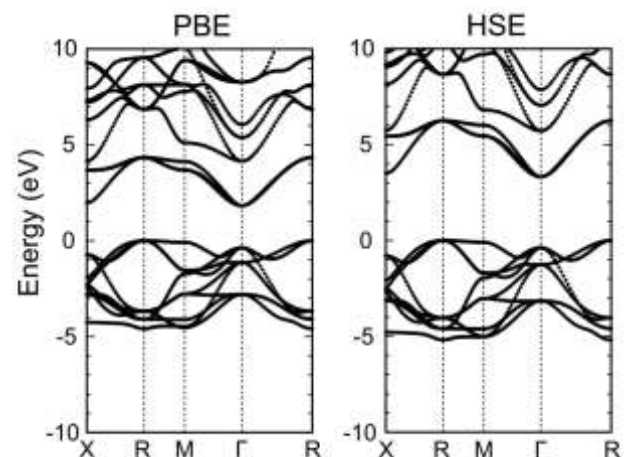


図 3 HSE と GGA(PBE)による SrTiO₃ のバンド図の比較

GGA と HSE のバンド図の全体的な傾向は変わらない (VBM: R point, CBM: Γ point) が、図 3 のバンド図並びに表 1 に示す結果から、HSE によりバンドギャップ値は大きく改善する事がわかる。また、HSE により格子定数の値も実験結果に近づいている。

表 1 HSE と GGA による SrTiO₃ の格子定数、バンドギャップ、体積弾性率の計算結果比較

Functional	a_0 (Å)	E_g (eV)	B (GPa)
PBE	3.943	1.80	168
HSE	3.901	3.31	192
Experimental	3.905	3.25	179

通常、固体中における欠陥の安定性は下記の欠陥生成エネルギー ΔE を用いて評価される。

$$\Delta E_q(E_F) = E^{\text{tot}}[\text{Defect}; q] + q(E_F + \mu_{\text{VBM}}) + \sum_i \mu_i - E^{\text{tot}}[\text{Host}; 0] \quad (1)$$

ここで E^{tot} は電荷 q に帯電したスーパーセルの全エネルギー、 μ_{VBM} はバレンスバンド上端に位置する電子の化学ポテンシャル、 μ_i は欠陥生成前後における i 番目の元素に対する原子化学ポテンシャル、 E_F は μ_{VBM} を基準とした電子のフェルミレベルエネルギーを意味している。欠陥生成エネルギー式 (1) はスーパーセル外にある電子リザーバーとの電子のやり取りを含めたエネルギー評価式である。 E_F の取りうる範囲はバンドギャップの範囲内であるため、バンドギャップの改善は ΔE のキャリア q に対する変化幅に直接関係している。

(1) 式を用いて、図 4 に示される SrTiO₃ 中の複合欠陥の安定性を HSE と GGA により評価した。

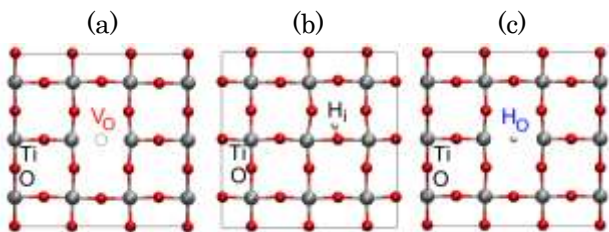


図 4 SrTiO₃ 中の酸素欠陥(a), 格子間水素(b), 酸素欠陥サイトに位置する水素(c)。

計算された欠陥生成エネルギーを図 5 に示す。図中に示す黒線はそれぞれ別々に見積もった酸素欠陥(図 4 a)と格子間水素(図 4 b)の欠陥生成エネルギーの総和を示しており、青線は酸素欠陥サイトに位置する水素(図 4 c)の生成エネルギーを示している。これら 2 種類の欠陥生成エネルギーに含まれる酸素欠陥と水素の量は等しいために生成エネルギー値を対等に比較することが可能である。図 5 の計算結果から、2 つの生成エネルギーが交差するフェルミレベル値(遷移点: $E_{\text{GGA}} = 0.6 \text{ eV}$ $E_{\text{HSE}} = 1.7 \text{ eV}$) 以下では、酸素欠陥と水素は乖離して存在する方が安定であるが、 E_F が遷

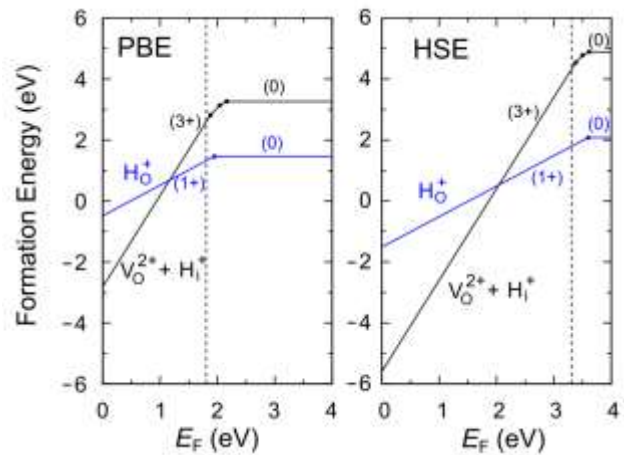


図 5. 欠陥生成エネルギーの HSE と GGA(PBE) との比較。黒線は酸素欠陥 (V_O) と格子間水素 (H_i) の生成エネルギーの和を示し、青線は酸素サイトに位置する水素 (H_o) の生成エネルギーを示す。

移点以上では格子間水素が酸素欠陥サイトに落ち込んだほうが安定になることが分かる。バンドギャップ中の遷移点の相対位置は GGA、HSE とともにほぼ同様であるが、フェルミレベルの低下に伴う欠陥の安定性やフェルミレベルの上昇に伴う不安定化はバンドギャップが広がった分 HSE のほうが大きくなって変化することも同時に分かる。これは、欠陥の安定性評価におけるバンドギャップ再現性の重要性和、実験のバンドギャップを再現する計算手法を用いる必要性を示している。

酸素欠陥サイトに水素が生じるメカニズムは Partial Density of State (PDOS) により明快に示すことが可能であり、図 6 に示すように、H-1s レベルが価電子帯の O-2p バンドに埋もれてしまうことによると理解される。

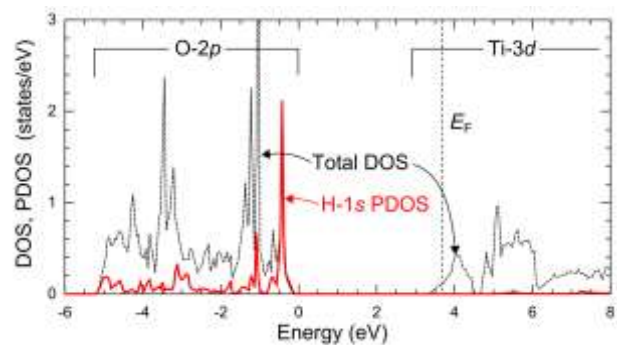


図 6 酸素欠陥サイトに導入された水素が形成する水素の Partial Density of States (PDOS)。HSE の計算結果。

まとめ、今後の課題

以上の検討を通じて、ペロブスカイト型構造酸化物を含む絶縁体中の欠陥の安定性を議論する際にはバンドギャップを適切に表現する手法が重要である事が示された。ハイブリッド汎関数はこの問題に解決な有効なアプローチであると予想される。従来は計算機能力の不足から大きなスーパーセルに対する平面波基底関数のハイブリッド汎関数計算は現実的ではなかった。近年の計算機の高速化により比較的現実な欠陥濃度でのハイブリッド計算が容易に出来つつあるが、同時にその有効性については今後も検討を重ねる必要があると思われる。ハイブリッド汎関数の有効性検証の一環として、本報告書に記した内容に加えてペロブスカイト型構造を持つ強誘電体酸化物(BaTiO_3)中の欠陥・不純物構造に対する HSE の検討にも着手しているが、未だ十分な結果が得られていないため、来年度継続課題のテーマとしたい。

スパコンに代表される豊富な計算機資源は固体物性の高精度予測、現象解明に今後も役立ってゆくと期待される。

参考文献

1. Y. Iwazaki, T. Suzuki and S. Tsuneyuki, J. Appl. Phys. **108**, 083705 (2010).
2. Y. Kobayashi, *et al.* Nature Mater. **11**, 507 (2012).
3. M.-H. Du and D. J. Singh, Phys. Rev. B **79**, 205201 (2009).