

利用課題名 電子デバイス材料の計算機設計  
英文: Computational design of materials for electronic devices

渥美 照夫、岩崎 誉志紀  
Teruo Atsumi, Yoshiki Iwazaki,

太陽誘電株式会社  
TAIYO YUDEN CO., LTD.  
<http://www.yuden.co.jp/jp/>

本報告では、電子デバイス用途材料として多用される遷移金属酸化物と電極界面の酸素欠陥安定性に関する第一原理計算として、ペロブスカイト型構造酸化物のチタン酸ストロンチウムと白金(Pt)電極を例に報告する。さらに、電子デバイス用途・有機電解液の大規模計算に向けて、GPGPU(General-purpose computing on graphics processing units)を活用した古典 MD の検討結果についても報告する。

We report first-principles theoretical study of oxygen vacancy at the interface between perovskite-type oxide (strontium titanate) and metal-electrode (platinum). Especially, we will force on the stability of the oxygen vacancy at the metal/insulator interface. Furthermore, we also present our study on classical MD simulations with GPGPU aiming the clarification of properties observed in electrolytic solutions used for energy storage devices.

*Keywords: First-principles calculation, perovskite, interface, classical molecular dynamics, electrolytic solution*

## 背景と目的

電子デバイスに用いられる無機材料、有機材料には様々な機能・特性の発現が求められている。半導体や酸化物等の無機材料においては、ナノレベルオーダーの電極界面構造がデバイスの信頼性や特性に大きく影響する事が知られており、これらの理解と制御が材料開発における鍵となる。また、リチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタ等のエネルギーデバイス開発では、使用される電解液の物性予測に対し古典分子動力学(Molecular dynamics: MD)シミュレーションによる大規模計算が有効である事が示されているが、これらの理論計算は GPGPU (General-purpose computing on graphics processing units)の活用により高速化や大規模化が可能である事が期待される。

本利用課題では、実験のみのアプローチでは理解が困難なこれらの課題に対して原子レベルでの計算機シミュレーションを行い、そのベースとなる基礎技術開発を目指した。本報告書では、「(1)第一原理計算による誘電体/電極界面検討」と「(2)古典 MD シミュレーションによる電解液検討」について報告する。

## (1) 第一原理計算による誘電体/電極界面検討<sup>1</sup>

### 概要(1)

誘電体/電極界面における酸素欠陥( $V_O$ )の挙動は積層セラミックキャパシタ(MLCC)の特性と高い関連性を持っており、例えば界面付近の  $V_O$  量とデバイス寿命との関連性や、チタン酸バリウムと Ni 電極界面に、O が欠乏した Ba-Ti-Ni 合金層が存在する事が報告されている。しかし界面近傍の  $V_O$  を、直接実験で測定する事は困難であり、その挙動については不明点も多い。そこで本研究では、代表的なペロブスカイト型酸化物であるチタン酸ストロンチウム( $SrTiO_3$ :ST)と Pt 電極をモデルとして取り上げ、第一原理計算により酸化物/金属界面における  $V_O$  の安定性を調査した。

第一原理計算は、密度汎関数法の GGA+ $U$  法 ( $U_{Ti}=3eV$ )を用い、計算パッケージは VASP を使用した。構造は、スラブモデルを用い、真空中 ST 薄膜 (ST/Vac.)と ST-Pt 電極(ST/Pt)について検討した(Fig. 1)。ST/Vac.は、ST(100)面の両端を  $TiO_2$ -term か

## (様式 20) 成果報告書

SrO-term になるように切り出し、真空層 20Å を加えた。ST/Pt は、ST(100)面に Pt(100)面を接合させたモデルをいくつか検討し、最安定な構造(TiO<sub>2</sub>-term の ST に Pt を接合)を用いた。いずれも構造最適化計算により安定化させ、これに V<sub>O</sub>を  $l = 1-10$  ( $l$ は界面からの層数)の位置に導入し、さらに構造最適化計算(格子定数は固定)を行った。

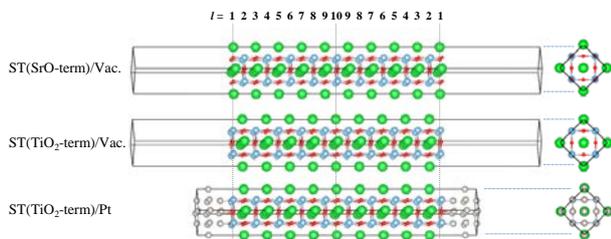


Figure 1. Structure of slab models.  $l$  mean number of layer from interface.

### 結果および考察(1)

電極界面からの距離に対する V<sub>O</sub> の生成エネルギー  $\Delta E_{V_O}$  を下記の式(1)に従って求めた。

$$\Delta E_{V_O} = E(O \text{ defect ST slab}) + 1/2 E(O_2 \text{ gas}) - E(\text{Perfect ST slab}) \quad (1)$$

ここで、 $E(O \text{ defect ST slab})$  は酸素欠陥を含むスーパーセルの全エネルギー、 $E(\text{Perfect ST slab})$  は完全 ST 結晶の全エネルギー、 $E(O_2 \text{ gas})$  は酸素分子の全エネルギーである。得られた結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 には ST: 3×3×3 サイズのセルを用いて計算されたバルク ST の  $\Delta E_{V_O}$  が黒実線で同時に示されている。ST/Vac. では、V<sub>O</sub> 位置や末端構造によらず、bulk とほぼ同じ V<sub>O</sub> 生成エネルギー値となった一方、ST/Pt では Pt 電極に近いほど  $\Delta E_{V_O}$  が低くなった。特に  $l = 1, 2$  の V<sub>O</sub> は bulk における値と比べて、それぞれ 2.56eV, 1.32eV 安定化しており、Pt 電極近傍で V<sub>O</sub> が大きく安定化することが分かった。Pt 電極による V<sub>O</sub> 安定化が生じる要因はいくつか想定されるが、V<sub>O</sub> の生成により結晶内に放出された余剰電子が Pt 電極へ移動して V<sub>O</sub> の生成が促進されている可能性がある。そこで V<sub>O</sub> 導入前後の ST/Pt に対して電荷解析(Bader charge analysis)を適用し、ST から Pt への電荷移動量 ( $CT_{STtoPt}$ ) を求めた (Fig. 3)。V<sub>O</sub> 添加前(破線)の  $CT_{STtoPt}$  は 0.04 であり、ST と Pt を接合しただけでは、殆ど電荷移動しない。一方、V<sub>O</sub> 添加後の  $CT_{STtoPt}$  は、0.41~0.97 となっており、Pt 電極に近い程 ST から Pt へ電荷移動することが分かった。この

移動量と、 $\Delta E_{V_O}$  には相関があり、V<sub>O</sub> の安定化が Pt 電極への電荷移動によるものであると推測された。

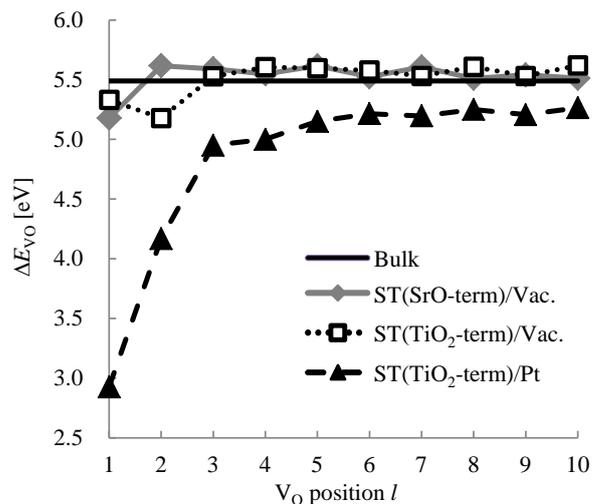


Figure 2. Formation energy of oxygen vacancy  $\Delta E_{V_O}$ .

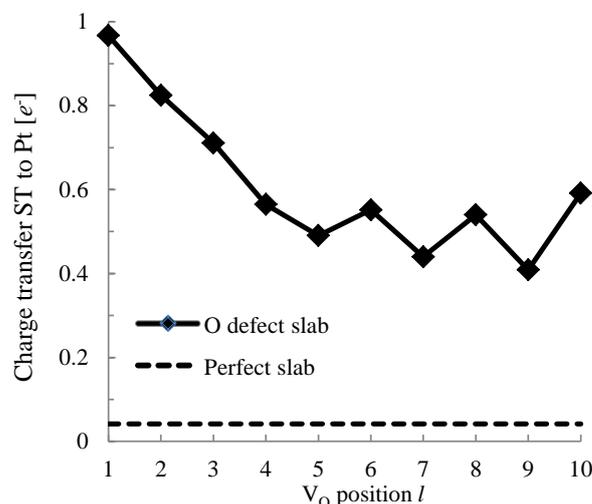


Figure 3. Number of charge transfer from ST to Pt.

### まとめ、今後の課題(1)

第一原理計算により ST/Pt 界面では、Pt 電極に近いほど V<sub>O</sub> が安定化することが分かった。また、安定化要因の一つとして界面間電荷移動が関係していると推測された。しかしながら、今回用いたモデルでは、セルサイズが小さいため、深さ方向への収束性を検討するには不十分であり、面方向の影響を考慮することが出来ないため、今後の課題としてより大きなセルによる検討が必要と考えている。

### (2) 古典 MD シミュレーションによる電解液検討

#### 概要(2)

昨年度の検討では、純溶媒の古典 MD シミュレーション(Gromacs)のベンチマークテストを行い、GPGPU

## (様式 20) 成果報告書

の有効性と 10 万原子程度のシミュレーションが実用的に計算可能であることを確かめた。本年度は、リチウムイオン電池等の開発で重要となるリチウムイオンの拡散係数を求める事を目的として、電解質を添加したシミュレーションを行った。

計算条件は、溶媒 2,000 分子に電解質を 0.0, 0.5, 1.0, 2.0M 添加したものについて、平衡化の後に熱平衡状態のシミュレーションを行った。溶媒は、エチレンカーボネート(EC), プロピレンカーボネート(PC), ガンマブチロラクトン(GBL), ジメチルカーボネート(DMC), エチルメチルカーボネート(EMC), ジエチルカーボネート(DEC)の 6 種、電解質は $[\text{BF}_4^-+\text{Li}^+]$ ,  $[\text{PF}_6^-+\text{Li}^+]$ の 2 種とした(原子数は 20,000~39,881)。

初期構造は、分子をランダム配置したものを用い、NPT アンサンブル(温度と圧力はそれぞれ 300K, 1atm)のシミュレーションを実施した。平衡化は時間刻み 0.5fs を 6,000,000step(300ps)、熱平衡状態は時間刻み 0.2fs を 20,000,000step(4ns)で行った。また、ポテンシャルとして、溶媒は general AMBER 力場を、電解質は文献値[Journal of Molecular Liquids 148 (2009) 99–108]を用いた。

### 結果および考察(2)

熱平衡状態のシミュレーションの平均二乗変位(MSD)から求めた拡散係数  $D$  を Fig. 4 に示す。これから、電解質濃度が高いほど、いずれも  $D$  が減少する事が示された。また、電解質の種類に対する  $D$  の変化として、 $D(\text{solvent}) > D(\text{anion}) > D(\text{Li}^+)$  といった、実験と対応する傾向が得られた。今回の計算結果では、 $\text{BF}_4^-$  のほうが  $\text{PF}_6^-$  より  $D(\text{anion})$  と  $D(\text{Li}^+)$  の値が大きくなっており、実験とは逆の傾向を示しているが、この原因の一つとして、電解質が全て解離しているという条件で計算を行っている事などが考えられる。

### まとめ、今後の課題(2)

電解質を含めた電解液の古典 MD シミュレーションを行い、リチウムイオン等の拡散係数を求めた。その結果、実験とおおよそ対応する傾向が得られた。今後の課題として、電解質による差を再現するために、解離度の考慮等を検討していく必要があると考えられる。また、

実デバイスで用いられている電解液の組成は、より複雑(添加物、混合溶媒)であり、これを扱うには、より多くの分子による計算が必要となると予想される。

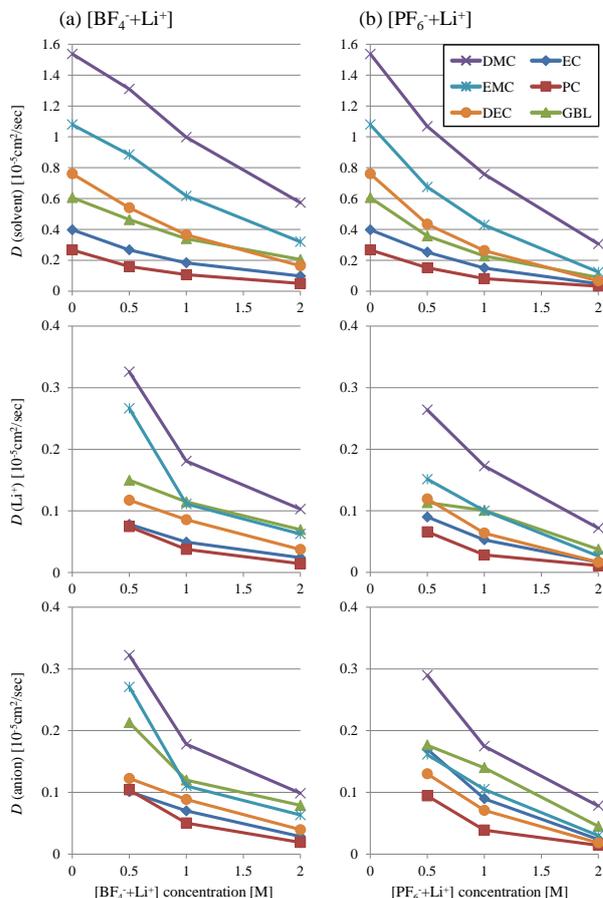


Figure 4. Diffusion coefficient( $D$ ) of (a)  $[\text{BF}_4^-+\text{Li}^+]$  or (b)  $[\text{PF}_6^-+\text{Li}^+]$  added electrolytic solution.

1 第 32 回強誘電体応用会議 20-B-04「ペロブスカイト型酸化物/金属界面における酸素欠陥生成メカニズムに関する第一原理計算」