

TSUBAME 共同利用 平成27年度 産業利用 成果報告書

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ている遷移金属酸化物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であるチタン酸バリウムへのマンガン添加物を例に報告する。さらに、電子デバイス用途・有機電解液の古典分子動力学(MD)シミュレーションの検討結果についても報告する。

We report first-principles theoretical study of manganese doping to perovskite-type oxide (barium titanate). Furthermore, we also present our study on classical molecular dynamics (MD) simulations of properties observed in electrolytic solutions used for energy storage devices.

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

背景と目的

電子デバイスに用いられる無機・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、微量な添加物の存在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いる。そして、このメカニズム理解と制御が材料開発における鍵となるが、実験のみのアプローチでは困難な場合が多い。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、それぞれのデバイスに対して、最適な特性を持つ電解液を調合する必要があるが、それには多くの実験による試行錯誤を要する。

本利用課題では、これらの課題に対する原子レベルでの計算機シミュレーションの有効活用に向けて、そのベースとなる基礎計算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検討

概要(1)

セラミックス材料は電子デバイス用途の材料として重要な役割を果たしているが、その不純物ドーピング・微

細構造・欠陥が電子材料特性に与える影響は、未だ十分に明らかになっていない。この課題に対して、第一原理計算による検討が広く行われており、局所密度近似(LDA)や一般化勾配近似(GGA)による密度汎関数理論(DFT)が用いられる事が多い。無機材料計算において DFT は、精度とコストのバランスに優れるため非常に広く使われているが、セラミックス材料中の不純物ドーピングやナノスケールでの構造変化が電子状態に及ぼす影響を扱うには、精度が不十分であるとの報告¹がなされている。これに対して、DFTを超える計算手法の一つとして、Hartree-Fock法とDFTを組み合わせたHybrid汎関数があるが、この手法は電子交換項の計算に対して多くの計算資源を必要とするため、微量な不純物ドーピングをスーパーセル法で扱うといった大規模系への適用は困難である。一方、DFT+Uは、簡便なオンサイトクーロンポテンシャルの補正によりDFTと同等の計算時間で、精度改善が期待できる手法である。しかし、この手法は任意パラメータとして扱うU値の決定に課題があり、実験またはより高精度な計算(Hybrid等)結果を参考にしたUパラメータの調節が必要になる。

本検討では、積層セラミックスコンデンサ(MLCC)に用いられるチタン酸バリウム(BaTiO_3 :BT)に着目し、典

型的な添加物の一つであるマンガン(Mn)を BT に添加した計算を例に Hybrid の計算結果に基づく DFT+U における U パラメータのフィッティングを行った。

結果および考察(1)

DFT 計算は GGA をベースに GGA+U へ拡張する手法を採用した。また、Hybrid 汎関数として HSE を用いた。計算パッケージは VASP(the Vienna Ab initio Simulation Package)を使用した。結晶構造は、 $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ のスーパーセル(図 1-1)を用いた。計算手順として、GGA または GGA+U で、立方晶 BT の完全結晶($\text{Ba}_{16}\text{Ti}_{16}\text{O}_{48}$)の構造最適化計算を行った後に、Ti 原子 1 つを Mn 原子に置換した Mn 添加 BT($\text{Ba}_{16}\text{MnTi}_{15}\text{O}_{48}$)の構造最適化計算(格子定数は完全結晶 BT の最適化結果で固定)を行った。その後、GGA または GGA+U と HSE で状態密度(DOS)計算を行った。

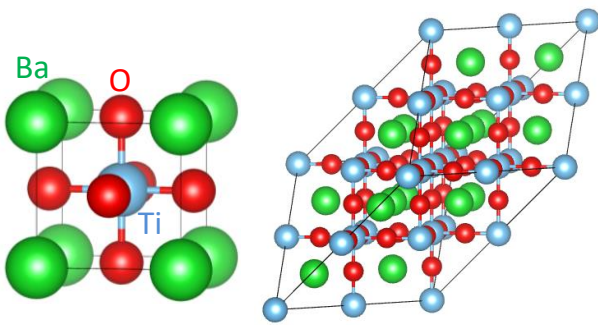


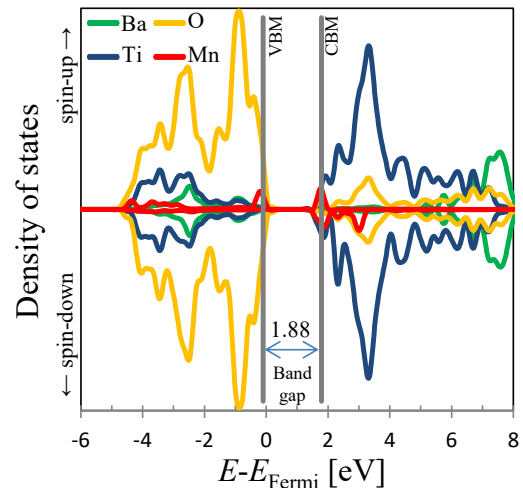
図 1-1. BT のユニットセル(左)と計算で用いた $2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ スーパーセル(右).

まず、GGA と HSE の比較として、Mn 添加 BT のバンドギャップ近傍の部分状態密度 (partial DOS: PDOS)を図 1-2 に示す。図には、完全結晶 BT の計算結果から求めた、価電子帯の最上部(Valence band maximum:VBM)と伝導帯の最底部 (Conduction band minimum:CBM)も載せている。

DFT は、バンドギャップ幅を過小評価する事が知られているが、GGA の 1.88eV に対して、HSE は 3.31eV と大きく改善している。BT 中の Mn は 6 つの酸素と結合するため、正八面体錯体と同じ構造となり配位子場分裂により d 軌道が、 e_g と t_{2g} の対称性を有する軌道に分裂する。HSE では、Mn の spin-up の -5.1eV と 2.8eV の位置に、 e_g 軌道と t_{2g} 軌道がそれぞれ表れている。特に e_g 軌道は CBM 直下に不純物準位として

現れ、酸素欠陥生成などで生じる電子をトラップする事によりリーク電流を低減する効果が期待される。一方、GGA では Mn の e_g 軌道が HSE よりも相対的に高い位置に計算される事が分かる。

(a) GGA



(b) HSE

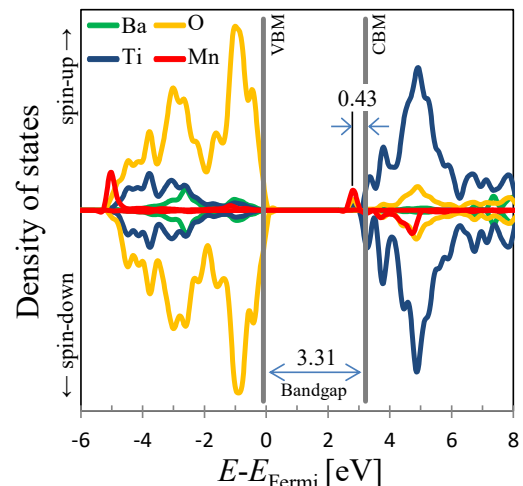


図 1-2. Mn 添加 BT($\text{Ba}_{16}\text{MnTi}_{15}\text{O}_{48}$)の PDOS [構造最適化は GGA].

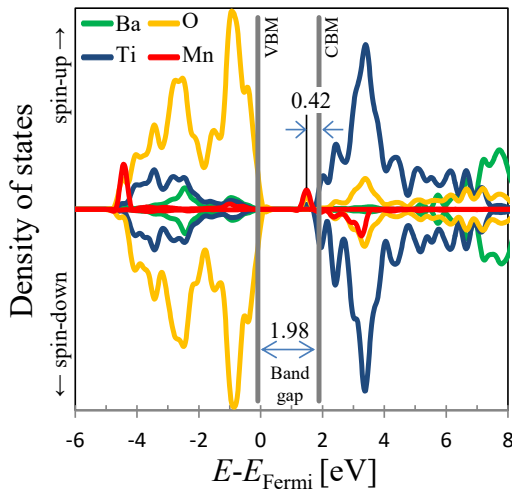
次に、GGA+U の U パラメータを変更して同様の計算を行い、HSE の PDOS の傾向の再現を試みた。具体的には、Ti と Mn の U パラメータ($\Delta U_{\text{Ti}}, \Delta U_{\text{Mn}}$)を、1,2,3,4,5eV の 25 通りの組み合わせた GGA+U により構造最適化計算を行い、GGA+U と HSE の PDOS を比較した。

検討した組み合わせの中で、最も再現性の良かった $\Delta U_{\text{Ti}}, \Delta U_{\text{Mn}}=1,3\text{eV}$ の結果を図 1-3 に示す。バンドギャップ幅は HSE 計算の 3.3eV に対して、GGA+U は

1.98eV と、GGA の 1.88eV からは若干改善したが、依然として過小評価する傾向は変わらない。次に Mn の PDOS 注目してみると、GGA+U と HSE のいずれも Mn の e_g 軌道は CBM 直下に現れる事、また t_{2g} 軌道も O-2p バンドの底の位置に存在している事から、HSE の傾向をよく表していると言える。また、 e_g 軌道の位置と CVM の差は、HSE の 0.43eV に対して GGA+U は 0.42eV とよく一致する。これらの計算結果から、GGA+U を採用した場合でも U パラメータを合わせることで、Mn 添加によるキャリアトラップ等の現象を HSE と同様に表現出来る事が期待される。

め、HSE の結果を参考にしつつ U パラメータの最適化を行った。その結果、U パラメータの値を ΔU_{Ti} , $\Delta U_{Mn}=1, 3eV$ とした GGA+U で、Mn の e_g , t_{2g} 軌道とバンドギャップ近傍の相対位置を HSE と一致させる事が出来る事を示した。ただし、バンドギャップ幅を GGA+U で再現するのは困難であり、バンドギャップ幅が重要となる計算に注意が必要である。今後は、別の添加元素候補についても同様の検討を行い GGA+U による HSE の再現が可能か検証を行う。また、応用として添加元素と酸素欠陥等の他の結果との相互作用への影響を検討していく予定である。

(a) GGA+U($\Delta U_{Ti}, \Delta U_{Mn}=1, 3eV$)



(b) HSE

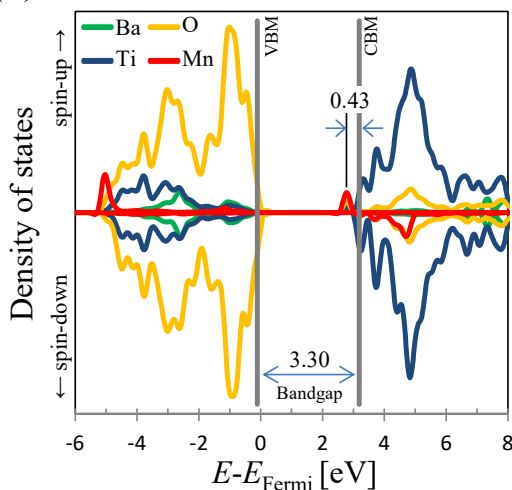


図 1-3. Mn 添加 BT($Ba_{16}MnTi_{15}O_{48}$)の PDOS [構造最適化は GGA+U($\Delta U_{Ti}, \Delta U_{Mn}=1, 3eV$)].

まとめ、今後の課題(1)

Mn 添加 BT の DOS を、GGA, GGA+U, HSE で求

(2) 古典 MD シミュレーションによる電解液検討

概要(2)

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で用いられる電解液には、様々な特性が求められる。この中で自己拡散係数は、そのデバイス性能と直結する重要なパラメータであり、古典 MD シミュレーションで求める方法が一般に知られている。しかし、電解液は電解質がイオン解離した複雑な組成をしており、自己拡散係数を高精度に求めるには、大規模シミュレーションによる高精度化と、シミュレーション条件の合わせこみが必要となる。

昨年度までの検討で、古典 MD シミュレーションにおける GPGPU(General-purpose computing on graphics processing units)による高速化を確認し、さらに電解液の自己拡散係数を求めた。その結果、自己拡散係数は実験と傾向は対応するものの、その値は実験値を過小評価するという問題も明らかになった。今年度は、まず純溶媒を対象として精度改善を目的とした取り組みを行い、次に電解液へ応用を試みた。

結果および考察(1)

まず古典 MD シミュレーションの精度検証を目的として、純溶媒を対象として計算を実行し、実験値と比較を行った。EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate), BC (butylene carbonate), GBL (γ -butyrolactone), GVL (γ -valerolactone), NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone), DG (diglyme), DOx (1,3-dioxolane), DMC (dimethyl carbonate)の 9 種の溶媒(図 2-1)を計算対象とし、分子数は 4,096 とした。

初期構造は、分子をランダム配置し、NPT アンサンブル(温度と圧力はそれぞれ 300K, 1atm)でまず平衡化させ[時間刻み 0.5fs, 200,000step(100ps)]、その後時間刻み 1fs で 500,000step(500ps)のシミュレーションを行い、平均二乗変位量から自己拡散係数 D を求めた。ポテンシャルは、general AMBER 力場(GAFF)を、計算パッケージは Gromacs 5.0.4 を用いた。

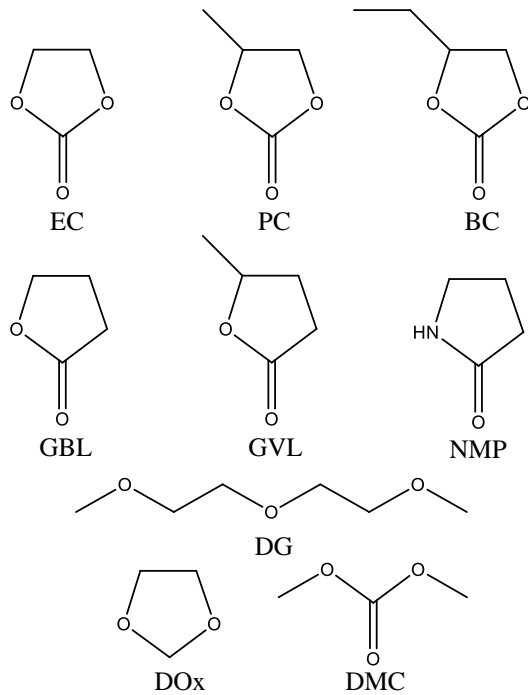


図 2-1. 溶媒の構造式.

図 2-2 に、溶媒の自己拡散係数の計算結果と実験値²を示す。これから、いずれの溶媒でも計算は過小評価しており、平均絶対パーセント誤差(MAPE)が 54.9%と大な誤差が含まれている事がわかる。

次にポテンシャルの電荷補正による改善を試みた。具体的には、GAFF ポテンシャルで各原子に割り当てられている電荷に1より小さい電荷補正係数 N_C を掛けた。これは、単分子で存在する状態より、溶媒として存在する方が、電荷が非局在化する事に対応するものである。 $N_C=0.6-1.0$ とした時の計算結果を図 2-3 に示す。これから、いずれの溶媒も N_C を小さくする程、自己拡散係数が増大した。図 2-4 に、 $N_C=0.8$ とした時の自己拡散係数の計算値と実験値の比較を示す。これから、補正前の図 2-1 と比べ、MAPE=15.4%と大幅に誤差が減少した。

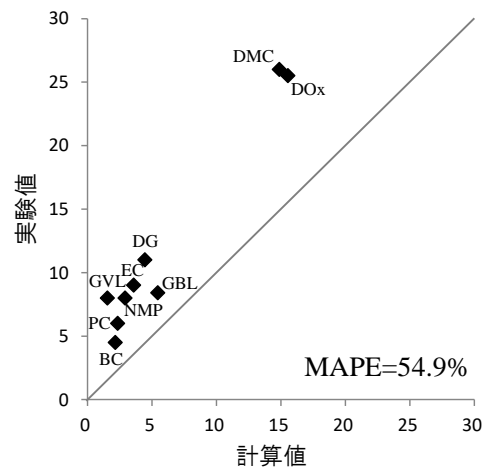


図 2-2. 溶媒の自己拡散係数 D ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)の実験値と計算値(電荷補正なし $N_C=1$).

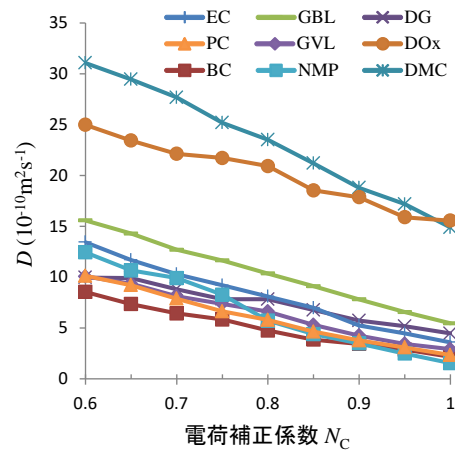


図 2-3. 電荷補正による溶媒の自己拡散係数 D の変化.

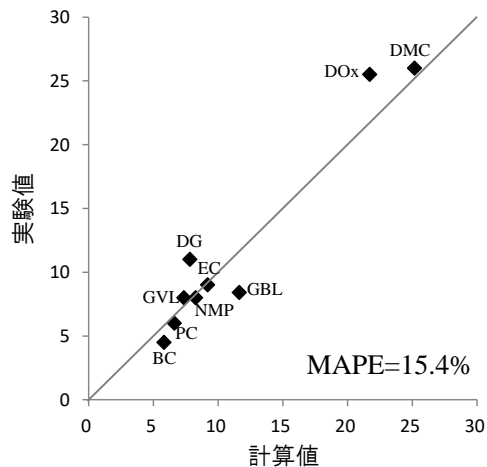


図 2-4. 溶媒の自己拡散係数 D ($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)の実験値と計算値(電荷補正あり $N_C=0.8$).

次に、電解質を含んだ電解液への応用を行った。電解液は、溶媒(PC または GBL)4,096 個に、電解質の Li^+ と BF_4^- を濃度 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5M となるように混合した。またポテンシャルは、PC と GBL は、それぞれ GAFF に電荷補正 $N_c=0.8$, 0.88 を掛けたものを用い、 Li^+ と BF_4^- は文献値³を用いた。

溶媒 GBL と PC の計算結果と実験値⁴をそれぞれ図 2-5, 2-6 に示す。なお、計算結果の電解質濃度 c は、シミュレーションの平均体積から求めた値でプロットしており、混合時の濃度とは異なる。結果より、いずれの溶媒、分子も電解質濃度が高い程、自己拡散係数が下がっており、特に溶媒と Li^+ は実験結果ともよく一致した。一方、 BF_4^- に関する結果は過小評価された。また、実験結果は、濃度変化に対して滑らかに変化するのに対して、計算は結果にガタツキが生じている。これは特に低濃度の電解質で生じているが、これは低濃度程電解質の分子数が少ない(例えば 0.01M では、3 分子)ため、十分な統計量が取れていない事が原因と考えられる。

まとめ、今後の課題(2)

9 種の純溶媒を対象として、自己拡散係数の計算精度改善を目的とした取り組みを行い、ポテンシャルの電荷補正により大幅に精度を改善した。次に、電解質を溶かした電解液への応用を行った。その結果、溶媒と Li^+ の自己拡散係数は実験値を良く再現するが、 BF_4^- は過小評価する事が分かった。また、低濃度の電解液では、電解質の分子数が少ないため計算精度に問題が生じる事も分かった。今度は、 BF_4^- の自己拡散係数の過小評価に対して、ポテンシャル修正による改善の試みと、低濃度電解液の計算精度向上のために、さらに分子数を増やした大規模シミュレーションによる検討を行っていく。

参考文献

- 1 Phys. Rev. B 68, 224105 (2003).
- 2 Electrochemistry. 71, 1052 (2003).
- 3 J. Mol. Liqs. 148, 99 (2009).
- 4 早水紀久子, “PGSE-NMR 法による拡散測定の一系への応用. -有機電解液-.” (2008)

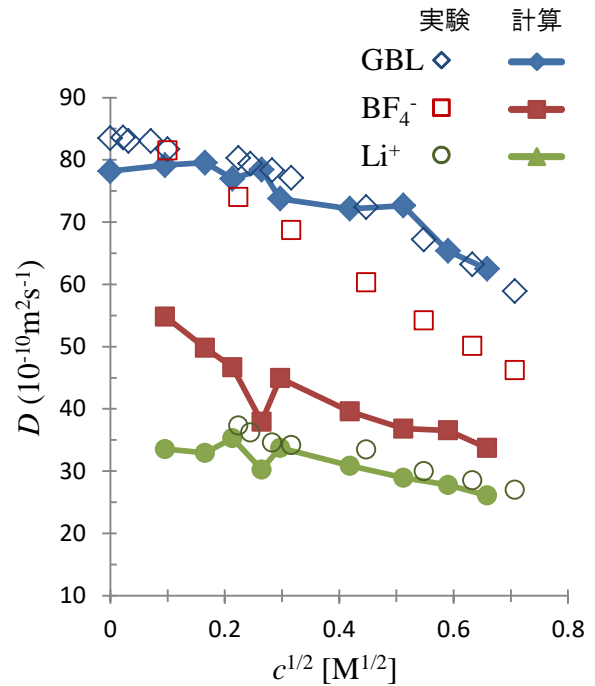


図 2-5. GBL-Li- BF_4 電解液の自己拡散係数 D と電解質濃度 c の平方根.

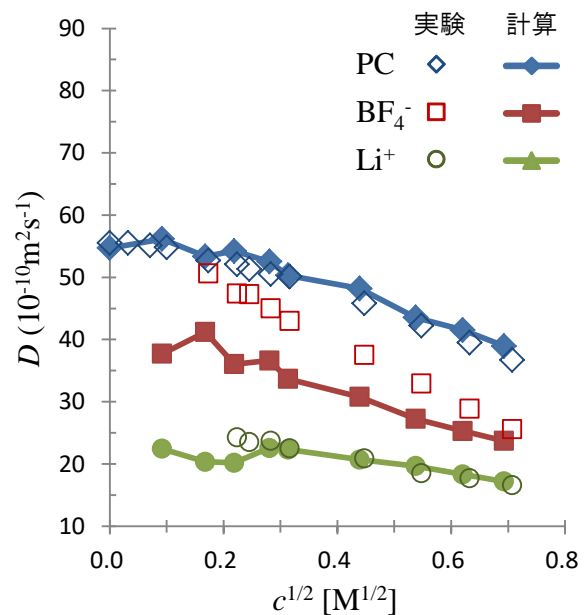


図 2-6. PC-Li- BF_4 電解液の自己拡散係数 D と電解質濃度 c の平方根.