

九州大学情報基盤研究開発センター
民間利用成果報告書

提出日： 2022 年 4 月 20 日

利用課題名	BaTiO ₃ 中の酸素空孔拡散に関する第一原理計算				
課題責任者	企業名	株式会社村田製作所			
	フリガナ氏名	カナガワ トモサト 金川 朋賢	部署名	先端技術研究開発部 開発1課	職位
	連絡先	住所：〒520-2393 滋賀県野洲市大篠原 2288 E-mail : tomosato.kanagawa@murata.com		TEL 077-586-8778 FAX	
利用期間	2021年 4月 1日 ～ 2022年 3月 31日				
利用成果公開延期希望の有無	<input checked="" type="checkbox"/> 即時公開 ・ <input type="checkbox"/> 公開延期 (成果公開予定： 年 月)				

※利用成果報告書は原則公開ですが、課題終了後最大2年間公開を延期することが可能です。

- 本様式の変更はできません。
- 補足資料を付加することは可能です。

受付番号	1	受付日 2022年 4月 20日	受付印	
------	---	---------------------	-----	--

■利用計画全体の概略（申込書と同じ内容を記述してください）

1) 利用目的

弊社村田製作所では、第一原理計算を用いたチタン酸バリウム： BaTiO_3 (BTO)中の酸素空孔の挙動を明らかにすることで、積層セラミックコンデンサ（MLCC）の信頼性向上に繋がる新たな知見の獲得を目指している。特に、Mg, Ca, Mnなどの主要なドーパントが酸素空孔に与える影響について興味があり、Nudged Elastic Band（NEB）法で計算される酸素空孔拡散の最小エネルギー経路におけるエネルギー障壁が、添加不純物でどのように変化するか調査したいと考えた。このような計算は学術、産業上ともに重要であるのにもかかわらず社内外でも例が少ない。簡単なベンチマーク計算の結果から、BTO固有の問題（2次ヤーンテラー効果）によって計算条件を決めることが難しいことがその原因であると考えられる。このような問題に対して本課題では、①BTOのNEB計算に適した計算条件の検証（もしくは調査）を行い、そして、②Mg, Ca, Mnなどの不純物添加が酸素空孔の拡散障壁に与える影響を調査し、MLCCの信頼性向上に向けた新たな知見の獲得を試みた。

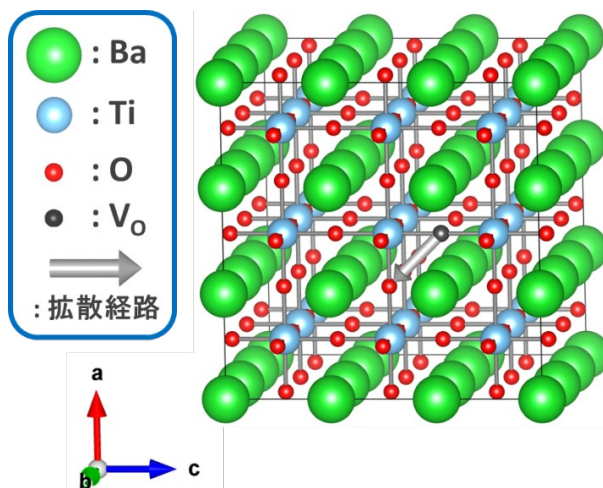


図1：本課題で用いる計算モデルの例（BTO； $3 \times 3 \times 3$ セル）。矢印は酸素空孔の拡散経路を示している（計算前に仮定している経路）。

2) 利用意義

NEB法を用いた原子拡散の計算では、通常の構造最適化を含む電子状態計算に加え、拡散経路上でエネルギーの鞍点が得られるように拘束条件を課した構造最適化の計算も行うことになる。正しいエネルギーの鞍点（または最小エネルギー経路）を計算するために、経路上に3つ以上の構造を用意する必要がある。よって、NEB計算では、酸素空孔の拡散前後の2構造に加え拡散経路上の3構造の計5構造が少なくとも必要なり、後者の拡散計算では、3つの構造に対して同時に原子に働く力の計算を行う必要があるため、通常の3倍のノード数を用意することになる。このNEB法に由来する事情に加え、欠陥構造のエネルギーの計算精度を高めるためには、周期境界条件に起因する欠陥同士の相互作用を抑制するために大きなスーパーセルを用意する必要がある。計算対象のBTOのプリミティブセルに含まれる原子数は5つであるが、今回計算を検討している可能性のあるスーパーセルでは、それぞれ $2 \times 2 \times 2$ （40原子）、 $3 \times 3 \times 3$ （135原子）、 $4 \times 4 \times 4$ （320原子）、 $5 \times 5 \times 5$ （625原子）の原子数が含まれることになる。特に、 $5 \times 5 \times 5$ （625原子）セルについて、上述のように3つの拡散経路上の構造に対して同時にNEB計算を行うには、計算が動作するために最低限必要なメモリ量を確保するためにも大きな計算機リソースが必要である（実際に使用するセルサイズは計算精度が十分担保される最低限のサイズを選択する）。よって、MLCCのさらなる特性向上を目指す我々の課題において、貴学の計算機を利用する意義は大きい。

3) 必要性

酸素空孔拡散の計算では通常の電子状態計算に比べ、上述のように反応経路上の複数構造の最適化とセルサイズの拡張のために、必要な計算コストが非常に大きくなる。また、実測と比較できる計算結果を得るために複数の拡散経路を調べる必要があり、これらの計算を効率的に行うためには大型計算機が必要不可欠であり、本課題の申請に至った。

■成果の概要

1) 本課題で得られた具体的な成果

本課題では、BTO中に不純物を添加した際の酸素空孔の拡散障壁の計算をClimbing Image NEB法を用いて行った。ユニットセル内の全ての酸素サイト間の経路を計算対象とした。不純物【Ca, Mn, Mg, Sr】でTiサイトを置換し、得られた平均拡散障壁と拡散長（図1参照）の計算結果を図2に示す。図2より酸素空孔の拡散障壁は拡散長と正の相関を持っていることが確認できる。拡散長の変化は置換した不純物とTiとのイオン半径差によりもたらされる格子歪みに起因しており、この歪みが酸素サイト間の距離を縮小（拡大）する場合、拡散を容易（困難）にすることを意味する。また、これは不純物種に寄らない関係であることから、拡散障壁の理解には格子歪みが重要であることを示唆している。

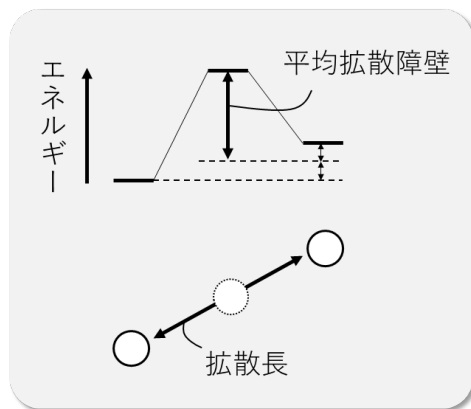


図1: 計算値の説明

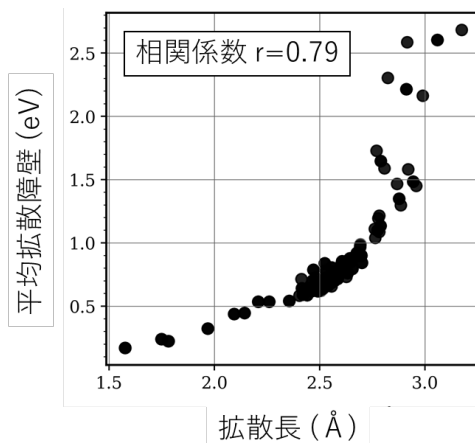


図2: 酸素空孔の拡散障壁の拡散長依存性
不純物【Mg, Mn, Ca, Sr】の結果を含む

また、不純物サイトとの最近接酸素サイトから最遠方の酸素サイトまで拡散する際に、一連の経路で最大の障壁エネルギーが最も低くなる拡散経路（最小エネルギー経路）について解析したところ、添加元素によって障壁高さだけでなく、最小エネルギー経路も変わることが分かった。特に、【Mg, Mn】と【Ca, Sr】のそれぞれで同様の最小エネルギー経路を取る結果となった。これはイオン半径差による歪みが膨張タイプか縮小タイプか、による差異である。縮小タイプの歪みは、第1近接の酸素サイトを不純物サイトに近づけることで第1-第2近接の酸素サイト間の距離が遠ざけるため、この酸素サイト間の拡散障壁が最も高くなる。膨張タイプの歪みは、第1近接の酸素サイトを不純物サイトから遠ざけるために第1-第2近接の酸素サイト間の距離が近づき、第2-第3近接の酸素サイト間の拡散障壁が相対的に高くなる。このように、それぞれの歪みタイプで障壁が高くなる酸素サイトが変わるため、最小エネルギー経路が異なる。これは本課題で網羅的に拡散障壁の計算を行うことで明らかになった。

2) 社会・経済への波及効果の見通し

MLCCは様々な電子機器に用いられる主要な受動部品の1つであり、電気自動車やスマートフォンなどのモバイル端末、ウェアラブルデバイスなど今後のIoT社会をけん引するアプリケーションの高機能化に欠かせない要素となっている。また、さらなる高機能化にはMLCCの小型化、大容量化が求められる。これを達成するためには、誘電層の絶縁性と絶縁劣化に対する信頼性の向上が必要であり、リーク電流の原因と考えられる欠陥の制御技術は重要な開発課題となっている。

本稿で報告した酸素空孔拡散に関する計算からは、BTOの絶縁劣化に対する信頼性を向上させるための組成設計について、新たな知見が得られつつある。今後もこれらの知見を活かし、さらなる材料探索と開発に繋げていきたい。

3) その他

■利用アンケートにご協力ください

1) 利用に関して有益であった事項

大きなディスク容量を使用でき、比較的効率よく計算ジョブの計画が立てられた。
システム上のバグや不具合が比較的少ない。

2) 利用に関して生じた問題点など

特にございません。

3) ユーザーサポートとして必要と考えられることについて

特にございません。

4) 施設利用に係る感想・改善を希望することについて

特にございません。

5) 本事業で得られた成果や公表する予定の成果があれば以降に記述をお願いします

学会報告

- ◆ 金川朋賢、平井大介、廣瀬左京、「BaTiO₃における不純物欠陥の安定性に関する第一原理計算」、公益社団法人 日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム、2021年9月