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： 2023 年 4 月 10 日

<table>
<tr><td colspan="2">利 用 課 題 名</td><td colspan="5">不純物の欠陥準位に関する第一原理計算</td></tr>
<tr><td rowspan="3">課題責任者</td><td>企 業 名</td><td colspan="5">株式会社村田製作所</td></tr>
<tr><td>フリガナ
氏 名</td><td>カナガワ トモサト
金川 朋賢</td><td>部署名</td><td>先端技術研究開発部</td><td>職 位</td><td></td></tr>
<tr><td>連 絡 先</td><td colspan="3">住 所：〒520-2393
滋賀県野洲市大篠原 2288
E-mail：tomosato.kanagawa@murata.com</td><td colspan="2">TEL 077-586-8778
FAX</td></tr>
<tr><td colspan="2">利 用 期 間</td><td colspan="5">2022 年 5 月 1 日 ～ 2023 年 2 月 28 日</td></tr>
<tr><td colspan="2">利 用 成 果
公 開 延 期
希 望 の 有 無</td><td colspan="5">☑ 即時公開 ・ □ 公開延期（成果公開予定： 年 月）</td></tr>
</table>

※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		受付日 年 月 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

元素添加により材料特性を制御することは半導体をはじめとし電子セラミックスでも広く行われており、材料特性や信頼性の改善のために必要不可欠な技術である。しかし、添加された元素(以降、不純物と呼称)がどのような不純物欠陥を形成し、特性改善に寄与しているのかなど明らかになっていないことも多く、さらなる材料、デバイス特性の向上のためには、第一原理計算を用いてメカニズムを明らかにしていくことは重要である。本課題では、複数の酸化物に対して不純物欠陥の欠陥準位を計算し、物質間の違いを構造情報に基づいて解析し、得られた知見を新たな材料設計指針に繋げることを目的とする。

2） 利用意義

交換相関汎関数にハイブリッド汎関数（HSE06）を用いた計算は構造最適化を含め１つの構造に数日の計算時間が必要な高コストな計算であるが、欠陥の形成エネルギーや欠陥準位を正確に計算するためには必要不可欠であることがこれまでの検討により明らかになっている。加えて、本課題では酸化物（母材）に複数種類の元素（Mn、Bi 等）の不純物を加えた欠陥構造を取り扱うために計算モデルのユニットセルが大きく、セル内の原子数も多くなる。また遷移金属元素についてはセミコア電子の欠陥準位への影響も無視できないため、価電子数の多い擬ポテンシャルを利用することになり、より多くの計算資源が必要となる。

このような不純物欠陥の計算を効率的に実施するためには、貴学の有する大規模かつ高性能な計算機の利用が不可欠であり、このような研究はあまり行われていないため、本課題で得られる知見は基産業に取ってだけでなく、基礎材料研究としても意義の高い研究課題であると考える。

3） 必要性

ハイブリッド汎関数を用いた大きなスーパーセルにおける不純物準位の計算には、上述のように非常に多くの計算資源が要求され、これは物質の禁制帯中で取り得る荷電状態の数が増えるほど多くなる。複数の物質で不純物準位を計算し、それらに潜む化学的・物性的な相関を見出すことは欠陥物性に基づいた新しい材料設計を行う上で必要不可欠である。

■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、目標の一部のみの計算となってしまったため、系統的な知見は得られなかったが一部の計算結果について報告を行う。酸化物には、Al_2O_3、HfO_2、TiO_2、ZnO の２元酸化物と $BaZrO_3$、$BaTiO_3$ のペロブスカイト酸化物について不純物 Mn を添加した計算を行った。計算結果を図１に示す。図１より、価電子帯上端を０の 1s 軌道に揃えることで欠陥準位の相対位置は近くなるが、組成毎に若干異なる傾向を示していることが確認できる。Mn3 価が安定となるフェルミ準位の範囲は $BaTiO_3$ で狭く、TiO_2 で広くなっていることが分かる。今回選択した構造は HfO_2、ZnO を除くと不純物を置換したサイトを中心に８面体の構造を有しており、Mn の３価では４つの d 軌道の電子が、t_{2g} 軌道に３つ、e_g 軌道に１つを占有する電子配置となっている。この e_g 軌道の電子が占有されると１軸方向の歪みをもたらすことになる。よって、元の結晶構造がより１軸方向に歪んだ八面体構造を持っていると、この荷電状態は安定となる。TiO_2 は元々この１軸方向に歪んだ八面体構造を持っているため、比較的広い範囲で３価の荷電状態が安定となったと考えられる。逆に、$BaTiO_3$ は $BaZrO_3$ などと異なり、正方晶が部分群でない菱面体晶相が母構造になっているため、Mn3 価の荷電状態が安定な範囲が狭いと考えられる。

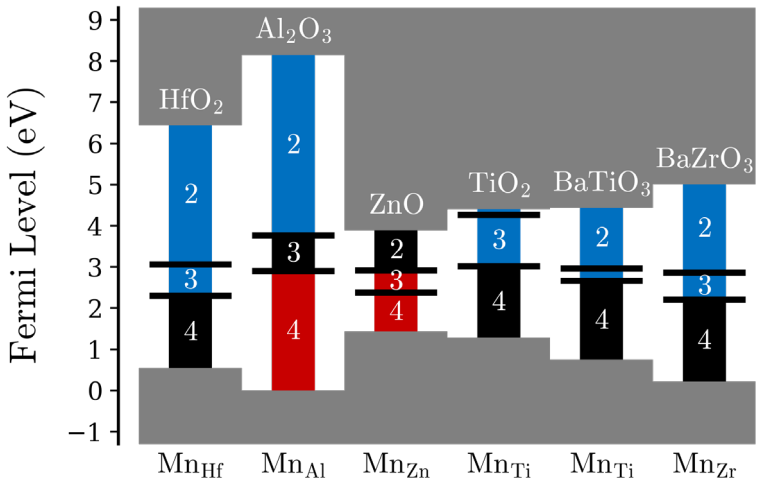

図 1:酸化物中の Mn の置換型欠陥における欠陥準位。赤色で正、青色で負の荷電状態を示しており、それぞれの荷電状態における Mn のイオン価数を記載している。なお、価電子帯上端は０の 1s 軌道に揃えている。

今回の計算によって、組成毎に大きく異なる欠陥準位の安定性を持つことを確認し、配位環境によって一定の説明ができることが分かった。今後より系統的に計算を進め、配位環境と準位の関係性についてより詳細に調査を進める。

2) 社会・経済への波及効果の見通し

元素添加による特性の変調は、半導体をはじめ、誘電体、2次電池、光学素子、次世代メモリーや量子デバイスなど様々な用途で欠かせない技術になっている。一方で、欠陥による特性発現機構が新たに報告されるなど未だ知られていない性質が少なくない。本課題で明らかになった欠陥準位と配位環境の関係性は、欠陥物性に基づいた新しい材料設計を行うための指針の1つになる。これによって、材料本来の特性では到達できなかった要求値も、元素添加により達成するなど今後の応用が期待される。

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

Python などの計算環境がある程度整っており、スムーズに計算を進められた。

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、「ペロブスカイト酸化物における置換型欠陥の形成エネルギーに関する機械学習」、第 32 回日本 MRS 年次大会、2022 年 12 月