

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：83906

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18218

研究課題名(和文) 第一原理計算による高温域輸率の評価手法の研究

研究課題名(英文) A study of methods of first-principles calculations of transference numbers at high temperature

研究代表者

小川 貴史(Ogawa, Takafumi)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・上級研究員補

研究者番号：90515561

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：第一原理計算に基づく無機結晶におけるイオン輸率評価手法を開発するため、その基礎となる点欠陥濃度の計算手法を様々な系(N添加TiO₂, Y₂Ti₂O₇, Y添加BaZrO₃など)へ適用し、その有効性の検討を行うとともに、汎用性を高めるため、計算手順の統合化を進めた。その結果、第一原理計算から得られる欠陥形成エネルギーや完全結晶の情報、検討したい熱平衡条件などを入力情報とし、フェルミレベルや点欠陥濃度を算出・出力する計算コードの開発を進めることができた。本コードは、網羅的に行った点欠陥の形成エネルギー計算結果を効率的に解析することを可能とし、今後も幅広い材料系に対して活用することができる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop a method for evaluating ionic transference number in inorganic crystalline materials based on first-principles calculations, calculation methods of concentrations of point defects in a crystal have been investigated and applied to various systems such as N-doped TiO₂, Y₂Ti₂O₇ pyrochlore, and Y-doped BaZrO₃. From these studies, we have successfully formulated the generic calculation scheme and developed a program code which output the concentrations of point defects from input data of defect formation energies, information on the perfect crystal, and thermal equilibrium conditions. The code allows us to analyze defect properties in various materials efficiently and effectively and, in future, to create a database of defect properties of various materials by combining semiautomatic calculations of formation energies of possible point defects in a material.

研究分野：計算材料学

キーワード：格子欠陥 第一原理計算

1 . 研究開始当初の背景

セラミックスなどイオン伝導性を示し得る無機結晶において、全電気伝導率におけるイオン伝導率の割合（イオン輸率）は、電気化学デバイスや構造材料における輸送現象を支配する因子であり、温度や雰囲気中のガス分圧などによって変化する。よって、輸率の振る舞いを詳細に把握することは、低環境負荷エネルギーデバイス・高信頼性材料の設計・開発の上で重要である。実験的には比較的高温での電気伝導率を測定することにより輸率が得られるが、サンプル・測定環境に対する依存性も含まれる可能性がある。そのため、理論計算による輸率推定値の算出方法を確立することができれば、この手法を材料本来の物性の解明・予測や様々なイオン・電子伝導性材料の設計に役立てられると期待される。

2 . 研究の目的

第一原理計算（電子状態計算）に基づく輸率評価には、イオン伝導に寄与する結晶中の欠陥濃度を算出することが必要不可欠である。無機結晶材料における点欠陥の安定構造や電子状態、熱平衡濃度は、電子・イオン伝導性以外にも光学特性、固溶状態、熱特性等のマクロな物性とも関係する最も基礎的な材料特性の1つである。これまで、第一原理計算に基づく点欠陥の形成エネルギー計算手法についての多くの研究が進められており、周期境界条件によって生じる荷電点欠陥の間の相互作用についても補正方法が改良されてきている。一方で、点欠陥形成エネルギーから算出可能である熱平衡濃度計算についての先行研究報告は比較的少ない。第一原理計算に基づく点欠陥の熱平衡濃度計算の有効性を十分に検討し、このような解析を系統的に実施する方法・プログラムの開発は輸率評価手法開発における最も重要な部分である。本研究では、様々な研究対象における点欠陥の安定状態計算や熱平衡濃度計算の有効性の検討を進めながら、より汎用的な計算手法の開発を行うことを目的とした。

3 . 研究の方法

本研究における電子状態や安定構造の計算には、平面波基底展開法、Projector Augmented Wave (PAW) 法を用いる密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算プログラム (VASP コード, ABINIT コード) を用いた。欠陥濃度は次式で表される欠陥形成エネルギー $E_f(D^q)$ から算出される。

$$E_f(D^q) = E(D^q) - E(\text{Perf}) - \sum_{\alpha} \Delta n_{\alpha} \mu_{\alpha} + q(E_{\text{VBT}} - \epsilon_F)$$

ここで、 $E(D^q)$ 、 $E(\text{Perf})$ は各々、欠陥 D^q を含む系と欠陥を含まない完全結晶系の DFT エネルギー、 Δn_{α} 、 μ_{α} は各々、原子 α の欠陥 D^q における増減数、化学ポテンシャルである。 E_{VBT} は価電子帯トップのエネルギー準位である。 ϵ_F はフェルミレベルであり、0 からバンドギ

ャップの間の値をとる。原子の化学ポテンシャルは平衡する相の選択によって、フェルミレベル位置は全荷電欠陥の間の電気的中性条件によって決められる。

4 . 研究成果

(1) N 添加 TiO_2 における N 関連欠陥

光触媒や高い生体活性をもつ材料として研究されている窒素添加 TiO_2 (ルチル) における N 関連欠陥の安定構造、荷電状態を第一原理計算により調べた。結果として、フェルミレベル (温度・雰囲気条件) に依存して N_0^{-1} 、もしくは $(\text{N}_2)_0^{+2}$ がエネルギー的に安定となることが示された。これらの結果と電子線エネルギー損失分光 (EELS) やケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) などによって得られる知見を統合することにより、Ti 金属の酸化によって得られる TiO_2 膜において、過渡的に現れる $(\text{NO})_0^{-1}$ 欠陥が安定性の高い水酸化アパタイトの形成に有効であることが示された。

(2) p 型 Mg_2Si におけるキャリア濃度

中温域で動作する熱電材料として研究されている Mg_2Si において、Li, Na, Ag などのアクセプター濃度とキャリア (ホール) 濃度の関係を調べた。その結果、ドーパントは Mg サイトに置換するだけでなく、格子間サイトにも入りやすくなっており、ホール濃度が添加したドーパント濃度から期待される値よりも下がることが示された。これらの結果は、実験において Mg_2Si 系のアクセプター活性度が 1 よりも小さくなることの原因と考えられる。また、点欠陥濃度計算により Si リッチ、Mg リッチ条件における固溶限についても検討を行った結果、アクセプターのイオン半径が小さいほど固溶しやすいことが定量的に示された。

(3) $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ パイロクロア結晶における点欠陥濃度の酸素分圧依存性

イオン伝導体や遮熱コーティング材料として研究されている $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ における点欠陥濃度の酸素分圧依存性を調べた。 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ パイロクロア結晶において、結晶中の格子間酸素と酸素空孔が大量に生成される (図 1)。これらの欠陥が優勢になると電気伝導率の酸素分圧依存性が平らになる。これは、過去に報告されている実験結果と矛盾のないものである。平らな部分からのずれが生じる低酸素圧側・高酸素分圧側では各々、Ti にトラップされた電子 (スモールポーラロン)、格子間酸素が支配的になることが示唆された。また、これらの振る舞いの定量性は、各欠陥と完全結晶の振動エネルギー寄与を計算し、 $E(D^q)$ や $E(\text{Perf})$ の項に加えることで大幅に改善されることが示された。

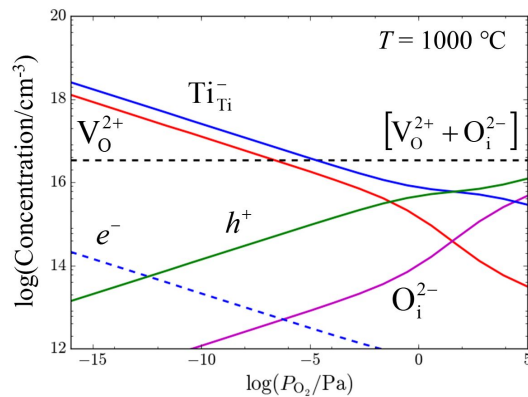


図1 Y₂Ti₂O₇結晶中の欠陥濃度の計算結果。

(4) Y添加BaZrO₃におけるプロトン挙動

Y添加BaZrO₃プロトン伝導体において、添加元素(Y)とプロトンの会合を含む点欠陥濃度の温度依存性、H₂O分圧依存性を調べた。伝導イオンであるプロトン(H⁺)は、クーロン/歪み相互作用によりZr置換Y原子(Y_{Zr}⁻)にトラップされる。トラップされたプロトンに対するフリープロトンの比率の計算結果から、700 K以下の温度域でその比率が1割程度となることが示された。また、ホール濃度とフリープロトン濃度の和に対するホール濃度の比率として輸率相当の値を解析した結果、高温域ではイオン輸率が1よりも下がる一方で、低温域では1程度となることが示された。

(5) 希土類化合物における基礎物性検討

遷移金属や希土類元素などの局在電子を含む原子から構成される化合物については、従来のDFT計算の計算方法では不十分であり、d, f電子を顕に扱う際はDFT+U法やhybrid functionalを用いる必要がある。しかし、これらの計算条件や得られる計算結果の妥当性についての検証は未だ十分に為されていない。本研究では、希土類酸化物であるYb₂O₃, Yb₂SiO₅, Yb₂Si₂O₇結晶を対象として、電子状態計算や振動手法の妥当性を検討した。DFT+U法により、Yb原子の電子非占有f軌道がYb₂O₃では価電子帯下端に位置するのに対しYbシリケートでは伝導帯から1 eVほど下がったバンドギャップ中に形成されることが示された。この電子非占有f軌道の振る舞いはEELSによって実験的にも示されている。また、f軌道をコア電子として扱う電子状態計算によって振動状態とラマンスペクトルを計算した結果、実験スペクトルに近い結果が得られ、振動計算手法の妥当性が確かめられた。

(6) まとめ

以上の様々な材料系における研究成果から、欠陥濃度計算により可能となる解析は多岐に渡り、汎用性が高いものであることがわかる。これらの解析で行った欠陥濃度の評価手法は、これまでの研究では各論的になっ

おり、統一した扱いがなされていない。そのため、任意の結晶構造における欠陥形成エネルギーや構造情報などを入力し、検討したい熱平衡条件での欠陥濃度の計算結果を出力する一連の計算手順・プログラムは、有用性が高いものであると考えられる。本研究では、各材料系への欠陥濃度計算の適用を進める一方で、欠陥濃度評価手法の開発を進めることができた。今後、プログラムの調整、公開を行い、多くの研究者が使える環境整備を進める予定である。このようなプログラムは、第一原理計算によって得られる結晶中の欠陥エネルギーのデータを幅広く活用するためのツールとなると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

(1) T. Ogawa, N. Otani, T. Yokoi, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, M. Yoshiya, S. Kitaoka, and M. Takata, "Density Functional Study of the Phase Stability and Raman Spectra of Yb₂O₃, Yb₂SiO₅ and Yb₂Si₂O₇ under pressure", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16518 - 16527 (2018). [査読有] DOI: 10.1039/C8CP02497A

(2) M. Hashimoto, T. Ogawa, S. Kitaoka, S. Muto, M. Furuya, H. Kanetaka, M. Abe, H. Yamashita, "Control of surface potential and hydroxyapatite formation on TiO₂ scales containing nitrogen-related defects", *Acta Mater.* **155**, pp. 379 - 385 (2018). [査読有] DOI: 10.1016/j.actamat.2018.05.072

(3) T. Matsudaira, S. Kitaoka, N. Shibata, Y. Ikuhara, M. Takeuchi, and T. Ogawa, "Effects of an oxygen potential gradient and water vapor on mass transfer in polycrystalline alumina at high temperatures", *Acta Mater.* **151**, 21 - 30 (2018). [査読有] DOI: 10.1016/j.actamat.2018.03.021.

(4) N. Otani, A. Kuwabara, T. Ogawa, J. Matsuda, A. Seko, I. Tanaka, and E. Akiba, "Theoretical investigation of solid solution states of Ti_{1-x}V_xH₂", *Acta Mater.* **134**, 274 - 282 (2017). [査読有] DOI: 10.1016/j.actamat.2017.04.073

(5) M. Hashimoto, S. Kitaoka, Y. Obata, S. Muto, T. Ogawa, M. Furuya, and H. Kanetaka, "Control of HAp Formation and Osteoconductivity on Nitrogen-Doped TiO₂ Scale Formed by Oxynitridation of Ti," *Key Eng. Mater.* **758**, 86 - 89 (2017). [査読有]

(6) K. Shitara, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, **T. Ogawa**, T. Asano, Y. Kaneko, A. Omote, and H. Moriwake, "Effect of oxygen vacancy segregation in Au or Pt/oxide hetero-interfaces on electronic structures", *RSC Adv.* **7**, 36034 - 36037 (2017). [査読有] DOI: 10.1039/C7RA04804A

(7) Y. W. Feng, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, X.-W. Shen, **T. Ogawa**, H. Moriwake, R. Huang, and C.-G. Duan, "Lattice dynamics and ferroelectric properties of the nitride perovskite LaWN_3 ", *Phys. Rev. B* **95**, 014111-(1-9) (2017). [査読有] DOI:10.1103/PhysRevB.95.014111

(8) **T. Ogawa**, S. Kobayashi, M. Wada, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, T. Kato, M. Yoshiya, S. Kitaoka, and H. Moriwake, "Isolated energy level in the band gap of $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ identified by electron energy-loss spectroscopy", *Phys. Rev. B* **93**, 201107-(1-4) (2016). [査読有] DOI: 10.1103/PhysRevB.93.201107

(9) A. Konishi, **T. Ogawa**, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, T. Shimizu, S. Yasui, M. Itoh, and H. Moriwake, "Mechanism of polarization switching in wurtzite-structured zinc oxide thin films", *Appl Phys. Lett.* **109**, 102903-(1-4) (2016). [査読有] DOI: 10.1063/1.4962440

(10) H. Moriwake, A. Konishi, **T. Ogawa**, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, and D. Fu, "The electric field induced ferroelectric phase transition of AnNbO_3 ", *J. Appl. Phys.* **119**, 064102-(1-4) (2016). [査読有] DOI: 10.1063/1.4941319

[学会発表](計 17 件)

(1) **T. Ogawa**, A. Konishi, and A. Kuwabara, "Density Functional Study of Impurity states in Mg_2Si doped with Li, Na, and Mg", 2017 Materials Research Society Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 2017.

(2) **小川貴史**, 小西綾子, 桑原彰秀, 「第一原理計算による p 型 Mg_2Si 中の点欠陥状態の解析」, 第 14 回日本熱電学会, 大阪大学豊中キャンパス, 2017 年.

(3) 松平恒昭, 北岡諭, **小川貴史**, 柴田直哉, 幾原雄一, 「多結晶アルミナ中の物質移動と電気的特性に及ぼす酸素ポテンシャル勾配の影響」, 日本セラミックス協会 2017 年年会,

日本大学駿河台キャンパス, 2017 年.

(4) H. Moriwake, A. Konishi, **T. Ogawa**, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, T. Shimizu, S. Yasui, and M. Itoh, "Mechanism of polarization switching in wurtzite-structured zinc oxide thin films", *Fundamental Physics of Ferroelectrics 2017*, Williamsburg, USA, 2017 年.

(5) **小川貴史**, 桑原彰秀, クレイグ・フィッシャー, 森分博紀, 北岡諭, 「DFT 計算による $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶中の点欠陥の研究」, 第 26 回日本 MRS 年次大会 横浜市開港記念館 2016 年.

(6) クレイグ・フィッシャー, **小川貴史**, オレリー・ロレ, ローズノエル・バンニア, 「ウェーバー型タンタレート RE_3TaO_7 ($\text{RE}=\text{Y}$, La-Nd, Sm-Er) における結晶構造と相安定性」, 第 26 回日本 MRS 年次大会, 横浜市開港記念館, 2016 年.

(7) **小川貴史**, 大谷紀子, 横井太史, クレイグ・フィッシャー, 桑原彰秀, 森分博紀, 北岡諭, 「第一原理計算による Yb シリケートのラマンスペクトルの検討」, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 2016 年.

(8) 松平恒明, 北岡諭, **小川貴史**, 竹内美由紀, 柴田直哉, 幾原雄一, 「多結晶アルミナ膜中の物質移動に及ぼす酸素ポテンシャル勾配と加湿の影響」, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 広島大学東広島キャンパス, 2016 年.

(9) N. Otani, A. Kuwabara, **T. Ogawa**, A. Seko, I. Tanaka, J. Matsuda, E. Akiba, "First-principles Study of Ti-V solid solutions using cluster expansion method", 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto, 2016.

(10) **T. Ogawa**, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake, S. Kitaoka, "Defect formation and migration in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore", 9th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-9), Toronto, Canada, 2016.

(11) **T. Ogawa**, S. Kobayashi, M. Wada, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, T. Kato, M. Yoshiya, S. Kitaoka, "Electronic Structures of Ytterbium Silicate: First-Principles Calculations and Valence Electron Energy-Loss Spectroscopy", *The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC-5)*, Nagoya, 2016.

(12) K. Shitara, T. Ogawa, A. Kuwabara, F. Takeiri, H. Kageyama, H. Moriwake, "First-Principles Study of Defect Structures and Ferroelectric Behavior in $\text{BaTiO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ ", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC-5), Nagoya, 2016.

(13) N. Otani, A. Kuwabara, T. Ogawa, A. Seko, I. Tanaka, J. Matsuda, and E. Akiba "Theoretical Study of Equilibrium Hydrogen Pressures of Ti-V Based Hydrogen Storage Alloys", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC-5), Nagoya, 2016.

(14) C. A. J. Fisher, T. Ogawa, A. Kuwabara, H. Moriwake, "First-Principles Calculations of AMO_2 (A=Li, Na; M=Cr, Fe, Co, Ni) Layered Oxide Polytypes", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC-5), Nagoya, 2016.

(15) T. Ogawa, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake, S. Kitaoka, "First-Principles Calculations of Point Defect Formation in $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore", 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science (FMS2015), Tokyo, 2015.

(16) 小川貴史, 桑原彰秀, クレイグ・フィッシャー, 森分博紀, 北岡諭, 「 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ パイロクロア結晶中の点欠陥生成に関する第一原理計算」, 日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 講演大会, 九州大学伊都キャンパス, 2015 年.

(17) 小川貴史, 桑原彰秀, クレイグ・フィッシャー, 森分博紀, 北岡諭, 吉矢真人, 「第一原理計算による Yb シリケートの結合と電子状態の解析」, 日本セラミックス協会第 28 回秋期シンポジウム, 富山大学五福キャンパス, 2015 年.

〔図書〕(計 1 件)

S. Kitaoka, T. Matsudaira, T. Ogawa, N. Shibata, M. Takeuchi, Y. Ikuhara, "Grain Boundary Engineering of Alumina Ceramics". In: Tanaka I. (eds) Nanoinformatics, Springer, Singapore, 2018, pp. 237 - 257.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 膜およびそれを備える積層物

発明者: 松平恒昭, 北岡諭, 小川貴史, 柴田直哉, 幾原雄一
権利者: 同上
種類: 特許
番号: 特開 2017-154957
出願年月日: 2016 年 3 月 4 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 貴史 (OGAWA, Takafumi)

ファインセラミックスセンター・ナノ構造
研究所・上級研究員補

研究者番号: 9 0 5 1 5 5 6 1