

機関番号：14301

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20246095

研究課題名 (和文) 酸化物ノンストイキオメトリの第一原理熱力学

研究課題名 (英文) First principles thermodynamics in nonstoichiometric oxides

研究代表者

田中 功 (TANAKA ISAO)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70183861

研究成果の概要 (和文)：酸化物の多彩な機能と密接に関係する非化学量論性 (ノンストイキオメトリ) について、構造と自由エネルギー、機能の一般的な相関性を解明することを究極の目的とし、高精度の第一原理計算と統計力学手法を組み合わせた新しい第一原理熱力学手法を開発した。また、この手法を用いて 2 元系金属酸化物やペロブスカイトなどの複合酸化物に応用した結果、新しい規則相の存在やノンストイキオメトリの起源となる新たな欠陥種を提案した。

研究成果の概要 (英文)：A wide variety of material properties of oxides are strongly dependent on their nonstoichiometric characters. In the present study, first-principles thermodynamics methods have been developed for finding and understanding structure-property relationships of materials. Applying the methods to binary metal oxides and perovskite multicomponent oxides, new ordered phases and new defects originated from their nonstoichiometric properties have been discovered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	18,600,000	5,580,000	24,180,000
2009 年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2010 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
年度			
年度			
総計	37,100,000	11,130,000	48,230,000

研究分野：

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：酸化物、ノンストイキオメトリ、第一原理計算、熱力学、統計力学

1. 研究開始当初の背景

酸化物の非化学量論性は、化学反応性、電気、光学、磁気、超伝導などの様々な機能と密接に関係するため、20 世紀半ば以降、多くの研究がなされている。

従来の研究において点欠陥の定量は、試料純度や実験条件、精度などに細心の注意を払ったうえで、重量変化や密度、格子定数、熱

量測定や化学分析等の手法により行われた。欠陥反応式に基づいて、電気伝導度の酸素分圧依存性から欠陥種の議論を行うことも広く行われた。しかし、このような精緻な実験を通じて非化学量論性についての定量的な熱力学データが確立されている酸化物は少数でしかない。さらに非化学量論性を与える欠陥の種類や原子配列についての情報は極

めて限定的である。実用的に重要であっても、多くの酸化物では、このような基礎的データが欠如しているのが現状である。さらに、多くのデータは 1980 年代までに得られたものであり、新しい実験報告は減少傾向が著しい。以下の成書は、IV 属、V 属遷移金属の酸化物、窒化物、炭化物について体系化したものであるが、その他の酸化物についての情報は少ない。

2. 研究の目的

酸化物の多彩な機能と密接に関係する非化学量論性(ノンストイキオメトリ)について、構造と自由エネルギー、機能の一般的な相関性を解明することを究極の目的とし、高精度の第一原理計算と情報科学手法を組み合わせた新しい第一原理熱力学手法を開発する。このような計算と従来の実験からのアプローチが決定的に異なるのは、第一原理計算を適用するためには、まず原子配列を精確に知ったうえでエネルギーを算出する必要がある点である。これは換言すれば、欠陥構造とエネルギーが同時に評価できることになる。統計的処理は、任意の温度、圧力、化学ポテンシャルのアンサンブルのもとで行うことができる。これは上述の相関性を解明する上で極めて好都合である。この手法を用いて様々なノンストイキオメトリ酸化物について具体的な計算を実行する。

3. 研究の方法

(1)電子状態計算

対象物質の電子構造に応じて、必要となる第一原理計算の手法が異なる。典型元素の酸化物の場合には、従来からの平均場近似での計算を行った。具体的には、すでに本研究チームで多くの経験を有する PAW 法による平面波基底第一原理バンド計算を適切なスーパーセルを用いて網羅的に行った。3d 遷移金属および 4f 希土類元素の酸化物については、強相関効果を取り入れなければ大きな計算誤差が生まれる。したがって、平均場近似を越える計算手法を採用することが不可欠である。本研究では、まず簡便な LDA+U,GGA+U 法を採用した。これは、平均場近似と同レベルの計算時間で、遷移金属酸化物の電子状態を記述できる近似計算法であり、広く使われている。これと平行して、ハートリーフォック法と密度汎関数法とを組み合わせたハイブリッド法による検討を進めた。

(2)統計力学計算

孤立点欠陥の場合は、最大 1000 原子程度のスーパーセルによる計算を行えば、点欠陥の形成エネルギーや、局所構造についての高

精度の情報が得られる。欠陥が高濃度になった場合は、網羅的な第一原理計算結果をもとにクラスター展開を行う必要がある。最適なクラスターを選択するために、遺伝的アルゴリズムを中心とした、情報科学の最適化問題解法を利用した。信頼性の高いクラスター展開ができれば、その結果に基づいて欠陥の規則構造を決定することが可能である。実験温度で、欠陥配列が規則化しているかどうかは、アприオリには不明であるが、不規則の場合には、アンサンブル平均構造を求めるために、モンテカルロ計算が必要となる。これらの計算プログラムについては、研究開始当初の本チームでの別の目的の研究において着手したものがあり、これをベースに改良を重ねた。

4. 研究成果

(1)ノンストイキオメトリ酸化物系の結晶構造と相安定性の解明

高精度の第一原理計算と情報科学手法を組み合わせた新しい第一原理熱力学手法を用い、様々なノンストイキオメトリ系に適用し、結晶構造と相安定性を解明した。具体的には、酸素欠乏不定比が存在することが広く知られており、ルチル型構造を持つ SnO_{2-x} 、 TiO_{2-x} などのノンストイキオメトリ系において、結晶構造と相安定性を調べた。酸化スズにおいては、これまで結晶構造や安定性が知られていたのは、酸化スズ(IV)と酸化スズ(II)という 2 種類の化合物であり、これらの酸化物のスズ原子と酸素との比率は 1 : 2 および 1 : 1 である。今回の研究の結果、この 2 つの化合物のほかに、図 1 に示すようなスズ原子と酸素の比率が 2 : 3 や 3 : 4 というような新しい一連の酸化スズが安定に存在することが明らかになった。複雑な構造を有する有機分子と異なり、単純な組成の無機物で新しい構造が発見されるのは稀である。この成

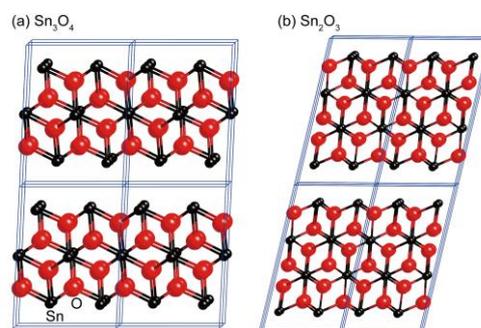


図 1 計算により予測された Sn_3O_4 および Sn_2O_3 の結晶構造。

果は Phys. Rev. Lett. 誌に出版された。また記者発表を行い、3社の新聞に掲載された。また、開発した手法を TiO_{2-x} 系に適用した結果、

図2に示すようなチタン原子と酸素の比率が4:7や5:9というような実験により報告されているシア構造が系統的に再現された。

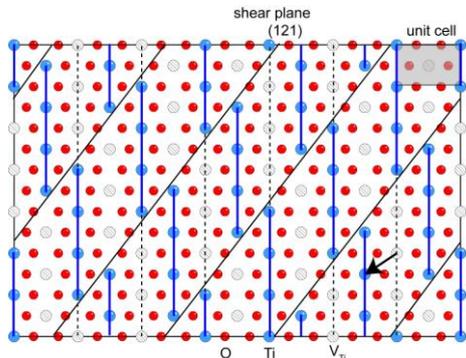


図2 計算により予測された Ti_4O_7 の原子配列。

(2) 2元系金属酸化物および複合酸化物におけるノンストイキオメトリの起源の解明

高精度の第一原理計算と情報科学手法を組み合わせた新しい第一原理熱力学手法を用い、2元系金属酸化物やペロブスカイトなどの複合酸化物におけるノンストイキオメトリの起源の系統的な検討を行った。具体的には、 ZnO などの2元系金属酸化物中の酸素空孔について系統的な計算を行い、空孔の形成エネルギーや空孔準位と結晶構造、カチオン種などの相関について考察した。また、チタン酸ストロンチウムを始めとした様々なペロブスカイト酸化物について、ノンストイキオメトリの起源となる新たな欠陥種を提案した。また、4f希土類元素を含むノンストイキオメトリ酸化物への展開に向けた計算手法の検討を行った。開発した統計熱力学的方法および量子力学的方法に基づいて、チタン酸ユーロピウムなどの4f希土類元素の酸化物において系統的な計算を行い、ハイブリッド法による交換相関相互作用の取り扱いについて考察し、4f希土類元素を含むノンストイキオメトリ酸化物における欠陥形成エネルギー計算に対する知見を得た。

代表的な成果として、 ZnO におけるノンストイキオメトリの起源の解明を行ったものを示す。図3に、 ZnO 中の酸素空孔の形成エネルギーと準位を示す。図3(a)では、酸素空孔の形成エネルギーが最も低くなる還元側極限(ZnO と金属 Zn が平衡する条件)における各帯電状態の酸素空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示している。図3から、フェルミレベルが低いときは2+の帯電状態が、高いときは中性の状態が安定であることがわかる。各帯電状態の形成エネルギーを表す直線の交点が熱力学的な欠陥準位

となる。これを、縦軸をフェルミレベルとしたエネルギーダイアグラムとして図3(b)に示す。 ZnO 中の酸素空孔の場合は、1+の帯電状態が不安定であるため、2+から中性に遷移する2+/0準位が見られる。このように、酸素空孔は2+に帯電しうることから、ドナー型の欠陥と言えるが、2+/0ドナー準位が伝導帯下端から1.2 eVも離れているため、キャリアの生成には寄与しないと考えられる。一方、還元側極限での形成エネルギーは、フェルミレベルが伝導帯下端付近となるn型の ZnO の場合でも、約1 eVと低い値となり、酸素空孔がノンストイキオメトリの起源であると考えられる。

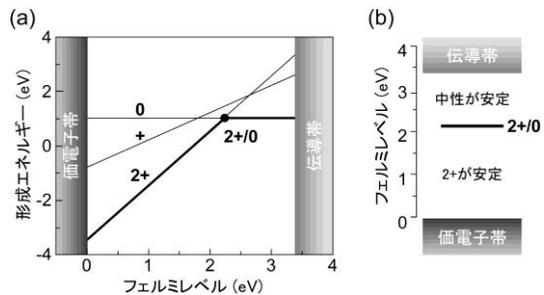


図3 (a) ZnO 中の酸素空孔の形成エネルギーと準位. 還元側極限における各帯電状態の酸素空孔の形成エネルギーのフェルミレベル依存性を示す. 各帯電状態の形成エネルギーを表す直線の交点が、欠陥準位となる. 1+の帯電状態が不安定であるため、2+から0(中性)に遷移する準位が見られる. (b) 酸素空孔の準位のエネルギーダイアグラム. 図(a)の黒丸に対応した2+/0準位を示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① H. Akamatsu, Y. Kumagai, F. Oba, K. Fujita, H. Murakami, K. Tanaka, and I. Tanaka, Antiferromagnetic superexchange via 3d states of titanium in EuTiO_3 as seen from hybrid Hartree-Fock density functional calculations, Phys. Rev. B, 査読有, Vol.20, (in press)
- ② F. Oba, M. Choi, A. Togo, A. Seko, and I. Tanaka, Native defects in oxide semiconductors: A density functional approach, J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, Vol.22, 2010, 384211-1-9
- ③ I. Tanaka, A. Togo, A. Seko, F. Oba, Y. Koyama, and A. Kuwabara, Thermodynamics and structures of oxide

crystals by a systematic set of first principles calculations, J. Mater. Chem., 査読有, Vol.20, 2010, 10335-10344

- ④ I. Tanaka, A. Seko, A. Togo, Y. Koyama, and F. Oba, Phase relationships and structures of inorganic crystals by combination of cluster expansion method and first principles calculations, Journal of Physics-Condensed Matter, 査読有, Vol.22, 2010, 384207-1-8
- ⑤ M. Choi, K. Matsunaga, F. Oba, and I. Tanaka, ^{27}Al NMR chemical shifts in oxide crystals: A first-principles study, J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol.113, 2009, 3869-63873
- ⑥ A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl_2 -type SiO_2 at high pressures, Phys. Rev. B, 査読有, Vol.78, 2008, 134106-1-9
- ⑦ M. Choi, F. Oba, and I. Tanaka, First-principles study of native defects and lanthanum impurities in NaTaO_3 , Phys. Rev. B, 査読有, Vol.78, 2008, 014115-1-8

[学会発表] (計 6 件)

- ① Isao Tanaka, Cation Disorder in Spinel Compounds by a Large Set of First Principles Calculations, 5th Int'l Workshop Spinel Nitrides and Related Materials, 2010/9/1, Russelsheim, Germany
- ② Atsuto Seko, et al., Cluster expansion method based on optimal selection of structures for density-functional theory calculations, MRS-IMRC Mexico 2010, 2010/8/18, Cancun, Mexico
- ③ Isao Tanaka, Cation Disorder in Spinel Compounds by a Large Set of First Principles Calculations, 5th Int'l Workshop Spinel Nitrides and Related Materials, 2010/7/9, Nantes, France
- ④ Isao Tanaka, et al., Statistical Thermodynamics of Oxides by Combination of Cluster Expansion Method and First Principles Calculations, The 2nd Int'l Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, 2010/6/26, Nagoya, Japan
- ⑤ Isao Tanaka, et al., Phase Relationships of Ceramics by Combination of Cluster Expansion Method, Materials Science & Technology (MS&T'09), 2009/10/28, Pittsburgh, USA
- ⑥ Isao Tanaka, Theoretical Calculation of ELNES and XANES, TEX2008, 2009/7/2,

Nagoya, Japan

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 功 (TANAKA ISAO)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 70183861

(2) 研究分担者

大場 史康 (OBA FUMIYASU)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 90378795
世古 敦人 (SEKO ATSUTO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 10452319

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号: