

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246111

研究課題名(和文) 第一原理計算の多重実行と統計力学に基づいた酸化物固溶体の構造と物性

研究課題名(英文) Structure and phase stability of alloys based on systematic first principles thermodynamics calculations

研究代表者

田中 功 (TANAKA, Isao)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70183861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,100,000円、(間接経費) 11,430,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高精度第一原理計算と統計力学計算を組み合わせ、酸化物の固溶体構造と物性を評価する新しい計算手法を開発し、具体的にプログラムとして実装、計算を実行した。計算結果の検証と、計算手法の改良を目的として、固溶体試料の合成および評価実験を並行して行い、計算にフィードバックさせた。さらに、開発した手法を様々な酸化物固溶体に適用した。例えばMgO-ZnO系やMgO-NiO系において基底状態構造や磁気構造、平衡状態図を求めた。また、欠陥蛍石型構造をもつBi₂O₃において有限温度下における酸化物イオンの平均分布を評価した。

研究成果の概要(英文)：Statistical thermodynamics plays a crucial role in modern materials science. The free energy of compounds is indispensable for discussing the phase stability. In general, a number of phenomena contribute to the temperature dependence of the free energy. In multicomponent systems, an important contribution to the free energy arises from the atomic configuration. The configurational effects have been estimated by density functional theory calculations and the cluster expansion method. Therefore, methodologies for computing the configurational properties, based on DFT calculations and the CE method, are proposed. We have constructed ground state structures and phase diagrams for a pseudobinary MgO-ZnO and MgO-NiO systems. In addition, the average structure at a finite temperature has been estimated by carrying out first-principles molecular dynamics calculations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：第一原理計算 セラミックス固溶体 平衡状態図 熱力学 統計力学

1. 研究開始当初の背景

セラミックスや化合物半導体では、電気、光学、磁気などのマクロな材料機能を制御する目的で、擬2元系あるいは高次の固溶体を利用することが多い。そして溶質原子の配列=固溶体構造が材料機能に大きな影響を及ぼすことが経験的によく知られている。たとえば、組成式 $\text{Fe}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ で表されるイルメナイト-ヘマタイト擬2元系固溶体では、規則不規則変態に伴って磁性が大きく変化する。ZnSnP₂カルコパイライト系では、光学特性が固溶体構造に大きく依存する。希土類添加ジルコニアにおいては、固溶体構造が酸化イオン伝導度を大きく左右することが実験的に既知である。従来の研究では、固溶体構造の定量は、粉末X線や中性子回折のリートベルト解析や、高分解能電子顕微鏡実験、NMRやメスバウア、X線吸収分光など様々な手法を用いて行われてきた。しかし、このような精緻な実験を通じて固溶体の定量的な熱力学データが確立されている化合物は少数でしかない。実用的に重要であっても、多くの化合物では平衡状態図さえ欠如しているのが現状である。さらに実験データが存在する場合であっても、研究者によって報告値に大きなバラツキが見られる。これは単体金属固溶体において、2元系平衡状態図が整備されていることと、大きく状況を異にする。その原因は様々であるが、実験的困難という言葉で一括することができる。固溶体の熱力学データや平衡状態図は、実験者にとって極めて重要なものであるが、それを系統的に得ることは時間のかかる作業であり、今後飛躍的に情報量が増すとは期待しにくい。

2. 研究の目的

本研究は、酸化物の多彩な機能と密接に関係する固溶体構造について、その自由エネルギーを正確に計算し、構造と機能の相関性を系統的に解明することを目的とする。具体的には、多数の高精度第一原理計算を多重実行し、その結果を統計力学に基づいて処理するために一般化クラスター展開や遺伝的アルゴリズム、モンテカルロ計算などの情報科学手法を組み合わせた新しい手法を開発する。そして酸化物固溶体を対象に構造や状態図、磁性とイオン伝導性の計算を行う。このための統計熱力学ならびに第一原理計算の新しい手法をプログラムに実装して検討する。計算結果の検証と、計算手法の改善・高精度化を目的として、固溶体試料の合成実験を行い、X

線回折等による構造評価実験と、磁性やイオン伝導度などの特性評価実験を行ない、実験結果を理論計算にフィードバックする。

3. 研究の方法

高精度第一原理計算と統計力学計算を組み合わせ、酸化物の固溶体構造と物性を評価する新しい計算手法を開発し、具体的にプログラムとして実装、計算を実行する。計算結果の検証と、計算手法の改良を目的として、固溶体試料の合成および評価実験を並行して行い、計算にフィードバックさせる。統計力学計算では、最適クラスター展開手法、ダブルクラスター展開法、自由エネルギーの評価法を開発する。

第一原理計算では、GGA+*U*法やハイブリッド交換相関法による新しい取り扱い手法について精度を検討する。これらの計算手法を等価酸化物固溶体系に適用し、構造と状態図を系統的に算出する。

固溶体の磁性とイオン伝導性についての理論的検討も進める。磁性材料の計算にあたっては、イジングモデルを適用してダブルクラスター展開する場合と、ハイゼンベルグモデルに基づいてノンコリニア磁性計算を実行する場合とを比較する。イオン伝導性については、陰イオン副格子の欠陥構造を評価する。

(1) 計算手法

固溶体構造、エネルギーと物性を知るための手法として、多数の高精度第一原理計算を多重実行した結果をクラスター展開してモンテカルロ計算する。これまでにクラスター展開プログラムclupanを開発してきた。これは既にオープンソースとして公開されているが、現在も新機能を拡充しつつけている。本研究では、最適クラスター展開のために、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する。非稠密を含む一般的な結晶構造を有する酸化物の擬二元および高次固溶体の構造について、フォノン計算を系統的に行い、自由エネルギーを正確に計算するための手法を汎用プログラム化する。陽イオン副格子と陰イオン副格子など2種類の副格子での固溶体形成を取り扱うことを可能とするためにダブルクラスター展開の手法を新たに構築する。これは、ZnO-AlNの固溶体のように、陽イオンと陰イオン副格子をそれぞれ考慮しなければいけない場合だけでなく、MgO-NiO系固溶体のように陽イオン副格子での原子配列とNiの磁気構造が共存する場合や、ZrO₂-YO_{1.5}のように陽イオン副格子で

の原子配列と陰イオン副格子での空孔配列が共存する場合を取り扱うことを可能にする方法である。

(2) 実験手法

本研究の特徴のひとつとして、理論計算と平行して実験的研究を行うことを挙げることができる。それは計算結果を実験的に検証することを通じて、新しく開拓する計算手法の妥当性を検証し、必要に応じて計算精度や計算技法に逐次フィードバックをかけるためである。合成実験については、雰囲気制御した電気炉（既存）を用い、必要に応じて、赤外線加熱の急速昇温・降温装置を併用する。また、準安評価実験は、X線回折法を用いる。高分解能原子像観察を球面収差補正の走査型透過電子顕微鏡を用いて行う。その他にも必要に応じて、固体NMR測定、XAFS測定、中性子回折を行う。

4. 研究成果

本研究では、高精度第一原理計算と統計力学計算を組み合わせ、酸化物の固溶体構造と物性を評価する新しい計算手法を開発し、具体的にプログラムとして実装した。計算結果の検証と、計算手法の改良を目的として、固溶体試料の合成および評価実験を並行して行い、計算にフィードバックさせた。統計力学計算では、最適クラスター展開手法、ダブルクラスター展開法、自由エネルギーの評価法を開発し、また第一原理計算では、GGA+U法やハイブリッド交換相関法による新しい取り扱い手法について精度を検討し、これらの計算手法を等価酸化物固溶体系に適用し、構造と状態図を系統的に算出した。

具体的には、計算手法を等価酸化物固溶体系に適用し、構造と状態図を系統的に算出した。例えば、MgO-ZnO系に適用し、安定構造および平衡状態図を評価した。図1にMgO-ZnO系の安定構造探索の結果を示す。このように、第一原理計算からクラスター展開を通して、多数の構造について、エネルギー計算を行うことにより初めて安定構造を明らかにすることができる。さらに、MgO-NiO系のような磁性元素を含む酸化物固溶体において、開発したクラスター展開の方法を適用し、原子配置・磁性の効果を両方取り入れることにより、基底状態の構造を明らかにした。

イオン伝導性については、陰イオン副格子の欠陥構造を評価し、固溶体構造を中心に研究を行った。一例として、欠陥蛍石型構造を

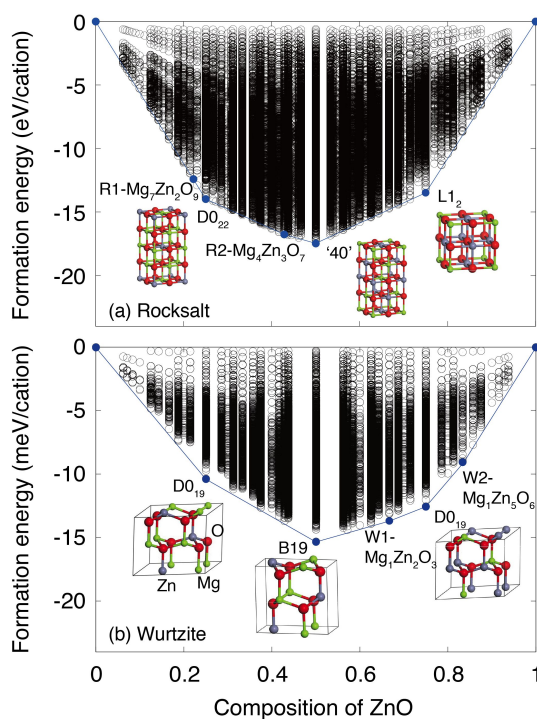


図1 MgO-ZnOにおける安定構造探索。

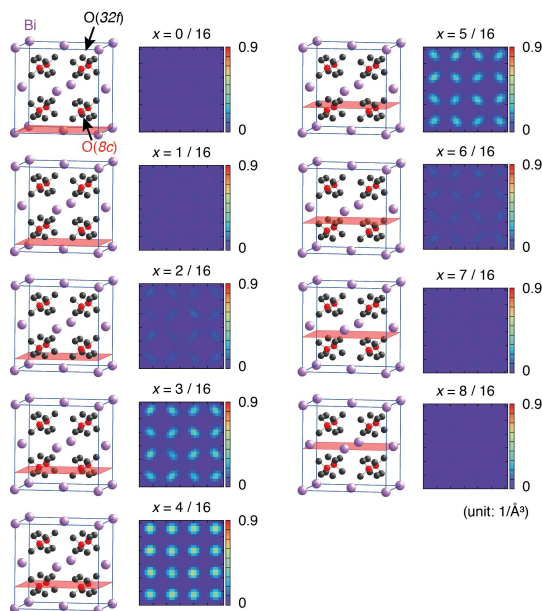


図2 Bi₂O₃における酸化物イオンの平均分布。

持つ Bi₂O₃ において、長時間の第一原理分子動力学計算を行った結果を示す。長時間の第一原理分子動力学計算を行うことで、酸化物イオンの平均分布（図2）を高精度に評価することができた。

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 6 件)

Seko, Atsuto; Maekawa, Tomoya; Tsuda, Koji and Tanaka, Isao, Machine learning with systematic density-functional theory calculations: Application to melting temperatures of single- and binary-component solids, Physical Review B, 査読有, Vol.89, 2014, pp.54303-1-9, 10.1103/PhysRevB.89.054303
Togo, Atsushi; Tanaka, Isao, Evolution of crystal structures in metallic elements, Physical Review B, 査読有, Vol.87, 2013, pp. 184104-1-6, 10.1103/PhysRevB.87.184104
Hinuma, Yoyo; Oba, Fumiyasu; Kumagai, Yu and Tanaka Isao, Band offsets of CuInSe2/CdS and CuInSe2/ZnS (110) interfaces: A hybrid density functional theory study, Physical Review B, 査読有, Vol.88, 2013, pp. 353051-1-12, 10.1103/PhysRevB.88.035305
Hinuma, Yoyo; Oba, Fumiyasu; Nose, Yoshitaro and Tanaka, Isao, First-principles study of valence band offsets at ZnSnP2/CdS, ZnSnP2/ZnS, and related chalcopyrite/zincblende heterointerfaces, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.114, 2013, pp. 43718-1-12, 10.1063/1.4816784
Kumagai, Yu; Seko, Atsuto; Oba, Fumiyasu and Tanaka, Isao, Ground-state search in multicomponent magnetic systems, Physical Review B, 査読有, Vol.85, 2012, pp. 012401-1-4, 10.1103/PhysRevB.85.012401
Olovsson, Weine; Tanaka, Isao; Mizoguchi, Teruyasu; Radtke, Grzegorz; Puschnig, Peter and Ambrosch-Draxl, Claudia, Al L2,3 edge x-ray absorption spectra in III-V semiconductors: Many-body perturbation theory in comparison with experiment, Physical Review B, Physical Review., Vol.83, 2011, pp. 195206-1-8, 10.1103/PhysRevB.83.195206

[学会発表](計 5件)

Isao Tanaka, Data mining of lithium super-ionic conducting oxides from first principles conducting oxides, 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (招待講演), 2013年06月07日, San Diego, USA
Yoyo Hinuma, Depth of complexity necessary to describe ceramics: Case study of SrTiO2N and BaTiO2N., 10th Pacific Rim

Conference on Ceramic and Glass Technology 2013年06月06日, San Diego, USA

田中功, ポスト遷移金属酸化物の結晶構造と相転移経路の系統的探索、日本金属学会 秋期大会、2011年11月8日、宜野湾市

Tanaka, Isao, TEM Workshop “Electron Microscopy; Exploring Materials on the Atomic Scale”, Current Progress in First Principles Calculations of ELNES, 2011年10月10日、Darmstadt, Germany
Tanaka, Isao, Superionic Transition of Bismuth oxide by Systematic Density Functional Theory Calculations, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 2011年9月15日、新潟市

[図書](計 0件)

[産業財産権]

○出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

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)連携研究者

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