

第一原理計算を用いた強誘電体材料の物性予測

電子デバイス技術課 坂井雄一、角田龍則

1. 緒言

電子材料開発は、長年、実験や経験に基づいて行われてきたが、環境配慮や生産性向上のため、「計算科学による予測を元にした実験」や「得られた実験結果の計算科学による説明」などの取り組みが進んでいる。マテリアルインフォマティクスに代表されるような膨大なデータに基づく物性予測も盛んであるが、量子力学の理論に基づいて電子状態を計算する第一原理計算も PC の高性能化と実績の蓄積が進んだことで電子材料開発の現場で活用されつつあり、物性予測や実験結果の説明に用いられることが増えてきた。第一原理計算のうち、近年広く用いられている密度汎関数理論 Density Functional Theory (DFT) に基づいた計算は、DFT 計算とも呼ばれ、初期の関数を基に自己無撞着な計算を繰り返すことでエネルギー値が算出される。さらにその結果を利用した計算を行うことで状態密度や種々の物性値が算出できる。

強誘電体材料はコンデンサ等の電子部品に利用される電子材料であり、代表的な材料としてチタン酸バリウム (BaTiO_3) が知られている。 BaTiO_3 は、図 1 のようなペロブスカイト構造をしており、室温付近では正方晶、約 130°C 以上では立方晶を示す。第一原理計算においては交換相関汎関数等、各種条件の選択によって計算結果が変わってくる事が知られている。また、第一原理計算による BaTiO_3 の評価では、バンドギャップが過小評価されることが知られており、補正のために局在電子の量子力学的なクーロン相互作用である Hubbard U が使用される。今年度は、 BaTiO_3 について交換相関汎関数や Hubbard U の値を変えた際の計算結果を比較した。

2. 実験方法

図 1 に示す BaTiO_3 を想定し、計算には Quantum Espresso^{2,3)} を使用した。交換相関汎関数は PZ、PBE、PBE-sol を用いた。残留分極値の計算にはペリー位相法を用い

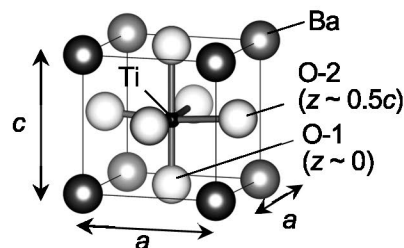


Fig. 1 Schematic of tetragonal BaTiO_3 unit cell, produced by VESTA¹⁾

た。エネルギーカットオフ値は、 $70Ry$ 、 k メッシュは、構造最適化では $8 \times 8 \times 8$ 、残留分極値の計算では $8 \times 8 \times 24$ 、バンド構造および電子状態密度(DOS)の計算では $24 \times 24 \times 24$ とした。Hubbard U を使用する場合は Ti の $3d$ 軌道に適用し、計算には一般的なデスクトップ PC を用いた。

3. 実験結果および考察

表 1 に計算結果および文献値を示した。格子定数は構造最適化計算の結果、バンドギャップおよび残留分極値 P_r は構造最適化結果を用いて計算した値である。今回の計算結果は、いずれも計算結果の文献値とおおむね同様な値が得られた。実験結果と比較して、格子定数は、PZ では過小評価、PBE では過大評価となり、PBE-sol ではその中間の結果となった。バンドギャップについては良く知られているように、いずれも過小評価となった。残留分極値 P_r は PZ が最も実験値に近くなった。 P_r と構造について調べるため、汎関数が PZ の時に、 cla 比を固定して格子定数 a を変化させた。そのときの P_r の変化を図 2(a) に、PZ で構造が最も安定であった $a=3.94$ の時の cla と P_r の関係を図 2(b) に示す。 cla 比が大きい程 P_r は大きくなった。格子定数が小さい場合は P_r が 0 であるが、格子定数の増加にともない P_r の値も大きくなっていった。これは、Ti イオンの c 軸方向への変位が強誘電性の起源であり、 cla 比が大きく、格子も大きい程、Ti の変位が大きく

Table 1 DFT results and experimental data of BaTiO_3

	Functional	a (Å)	c (Å)	c/a	Bandgap (eV)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
DFT (this study)	PZ	3.94	3.98	1.011	1.84	25.4
DFT (this study)	PBE	3.99	4.20	1.053	1.83	47.3
DFT (this study)	PBE-sol	3.96	4.05	1.022	1.84	34.2
DFT ⁵⁾	PZ	3.93	3.99	1.015	1.60	28.6
DFT ⁶⁾	PBE-sol			1.011		26.8
Experiment		3.99 ⁴⁾	4.04 ⁴⁾	1.013 ⁴⁾	3.20	27.3 ⁶⁾

なるためと考えられた。表 1 において PBE や PBE-sol で P_r が大きな値となったのは c/a 比が大きくなったためと考えられた。また、交換相関汎関数を変えた場合の電子構造を比較するため、DOS 計算を実施した。図 3 はそれぞれの汎関数を使用した際のバンドギャップ付近の部分状態密度(pDOS)を示す。Ti の 3d 軌道と図 1 で底面付近にある O-1 の 2p および z が 0.5c 付近にある O-2 の 2s 軌道がバンドギャップ付近の電子状態密度に大きな影響を与えていることが分かる。特に PBE の場合は、O-2 の 2s と Ti の 3d 軌道の形状が大きく変わり、PBE-sol は PZ と PBE の中間であった。つぎに各汎関数について、Hubbard U の値を変え、それぞれについて構造最適化した後にバンドギャップと P_r を算出した。図 4 に U を変化させた際のバンドギャップおよび P_r を示す。バンドギャップは U が大きい程大きくなる一方で P_r は U の上昇とともに急激に減少した。紙面の都合上データは割愛するが、 U が大きい程 c/a 比が小さくなっていたことから、図 2 と同様に P_r が小さくなったものと推測された。

4. 結言

第一原理計算により各種汎関数を用いて、BaTiO₃ の構造および各物性値を計算した。使用する汎関数は PZ もしくは PBE-sol で良好な結果を得られた。Hubbard U を使用することでバンドギャップの過小評価は改善されるが、同時に P_r は急激に低下することが分かった。

参考文献

- 1) K. Momma *et al.* : *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 1272
- 2) P. Giannozzi *et al.* : *J. Phys.: Condens. Matter.* **21** (2009) 395502
- 3) P. Giannozzi *et al.* : *J. Phys.: Condens. Matter.* **29** (2017) 465901
- 4) H. Terauchi *et al.* : *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 2194
- 5) Y. Wang *et al.* : *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 247601
- 6) R. Imura *et al.* : *J. Adv. Dielect.* **4** (2014) 1450003

キーワード：第一原理計算、DFT、強誘電体、チタン酸バリウム

Prediction of Solid-State Properties of Ferroelectrics Using First-principles Calculation

Processing Technology Section; Yuichi SAKAI and Tatsunori KAKUDA

Using first-principles calculations, the atomic position and solid-state properties of BaTiO₃ were calculated. Various exchange-correlation functionals, *i.e.*, PZ, PBE, and PBE-sol, were used. PZ or PBE-sol functionals showed reasonable results. The P_r values increased with increasing c/a ratio and lattice parameter. Using Hubbard U , the underestimation of the bandgap was improved, but at the same time, the P_r values decreased dramatically with increasing U values.

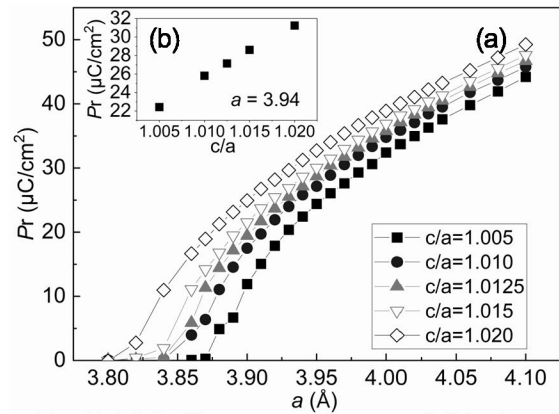


Fig. 2 (a) Lattice parameter a and (b) c/a ratio dependences of P_r values of BaTiO₃

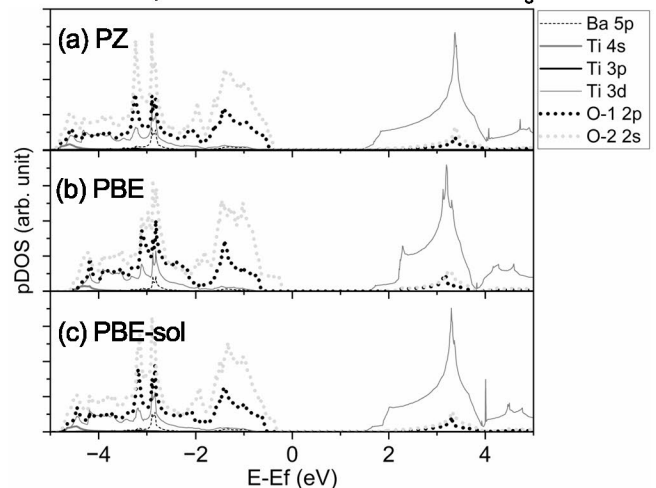


Fig. 3 Partial density of states of BaTiO₃ for different exchange-correlation functional

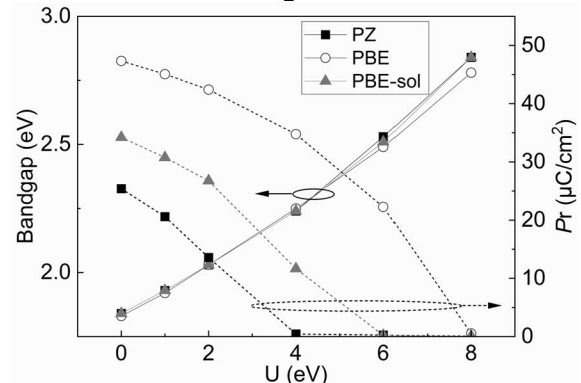


Fig. 4 Bandgap and P_r values, as functions of Hubbard parameter U