

O4-2

SrTiO₃, BaTiO₃の 酸素欠損と不純物水素状態

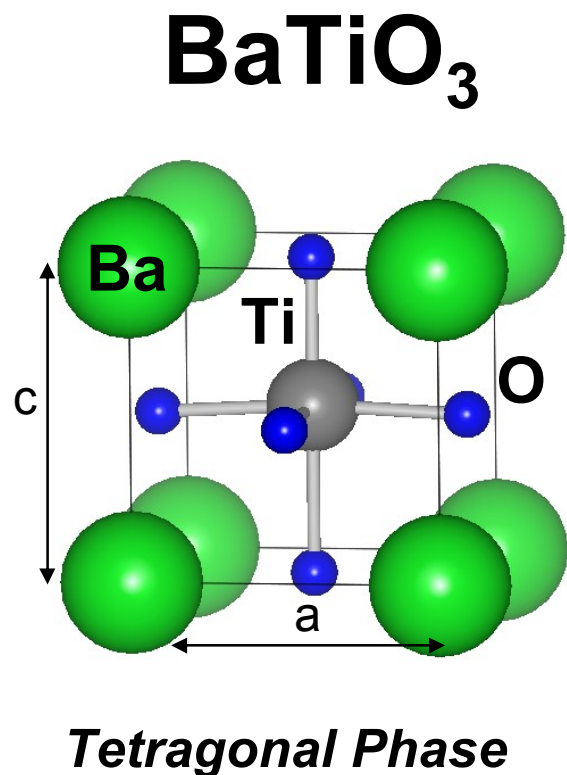
岩崎誉志紀^{1,2}, 常行真司²

¹太陽誘電(株)、²東大院理

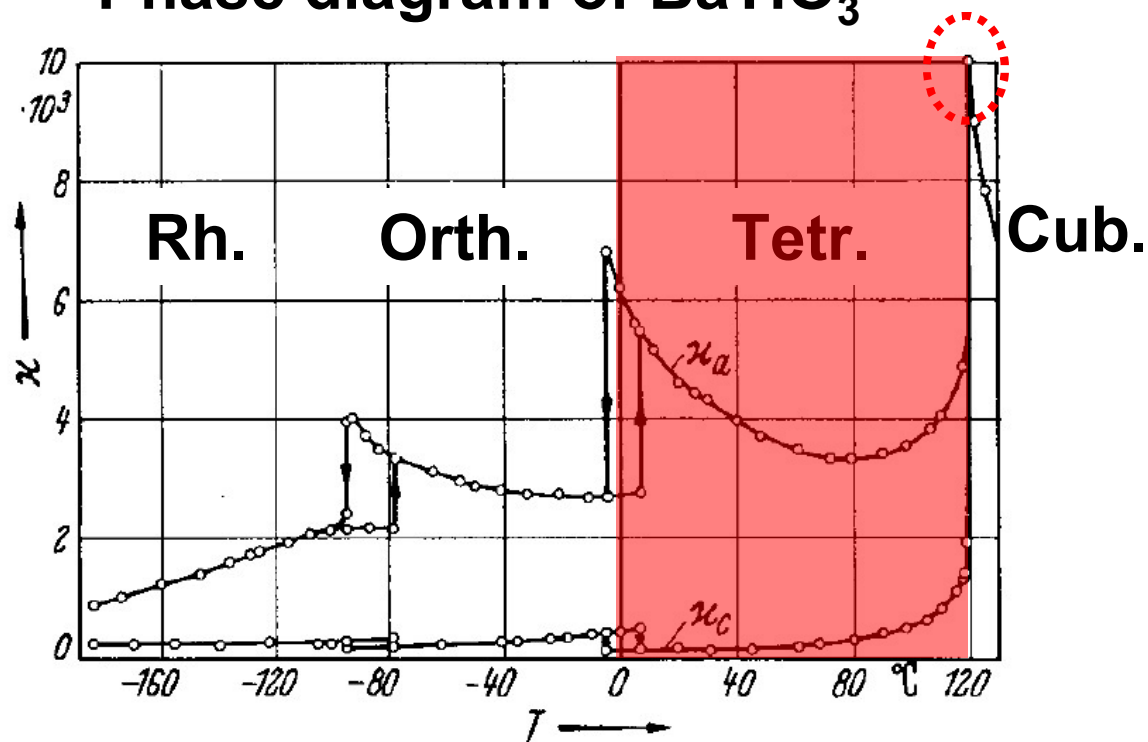
(共同研究)下村浩一郎³

³高エネルギー加速器研究機構

強誘電体物質: ペロブスカイト型構造



Phase diagram of BaTiO₃



比誘電率 10,000 @ 120°C

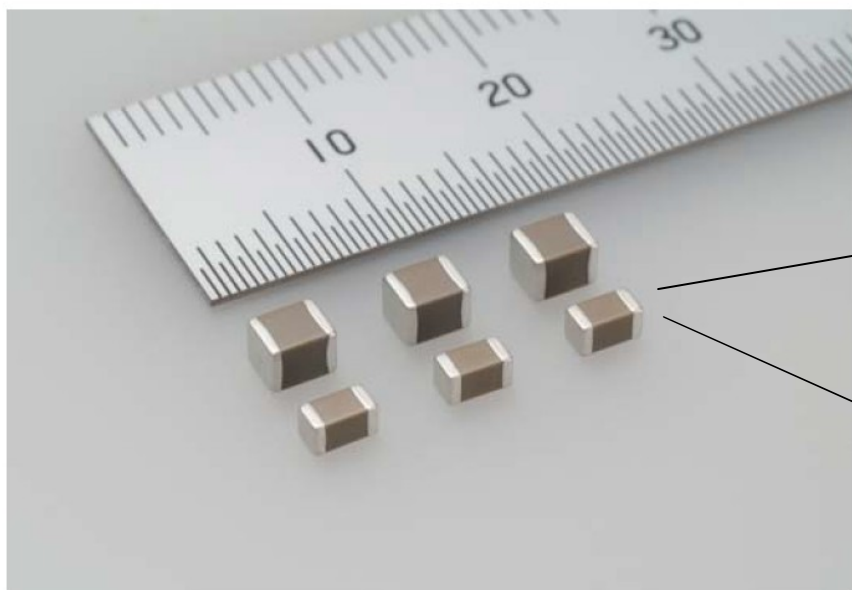
積層セラミックスコンデンサ Multi-Layer ceramic Chip Capacitor(MLCC)

TAIYO YUDEN

News Release

太陽誘電: 積層セラミックコンデンサで世界初となる静電容量 220 μ F を商品化
-大容量積層セラミックコンデンサシリーズのラインアップを拡充-

2011年6月30日



積層セラミックスコンデンサ:
市場規模は一兆円を超える
産業的なインパクトは高い商品

Mobile Phone

MLCC ~200 cps



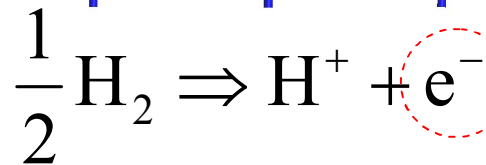
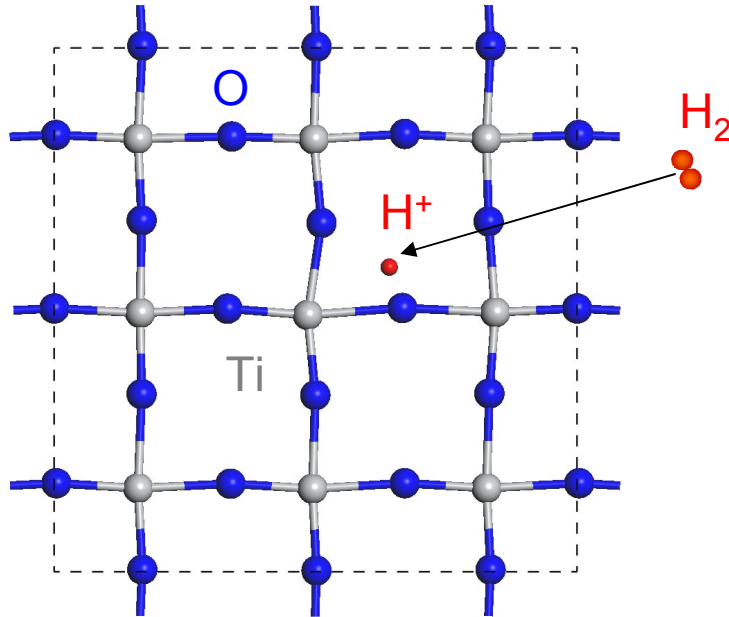
Liquid Crystal TV

MLCC ~2,000 cps

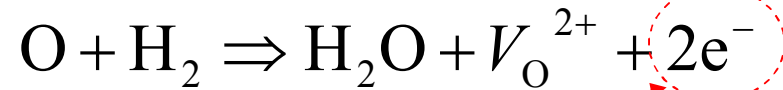
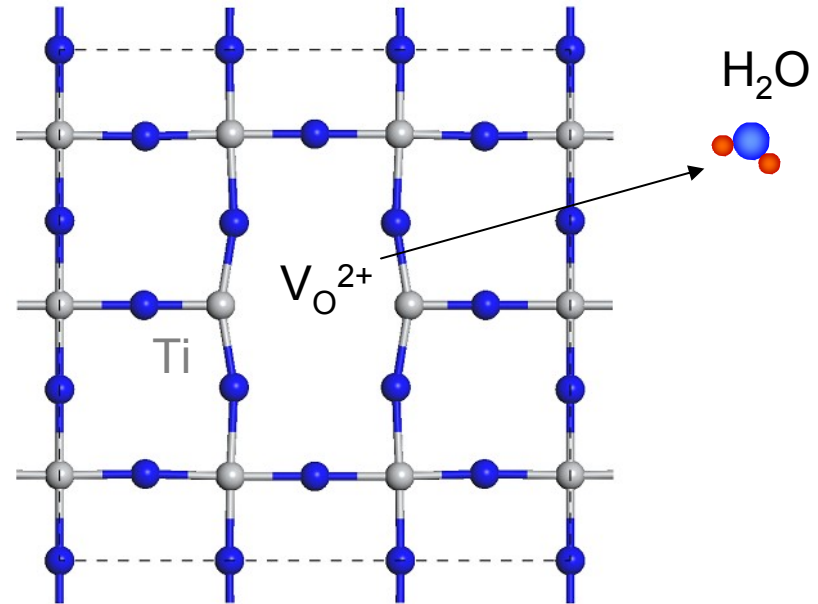


還元焼成による絶縁性低下

格子間水素



酸素欠陥



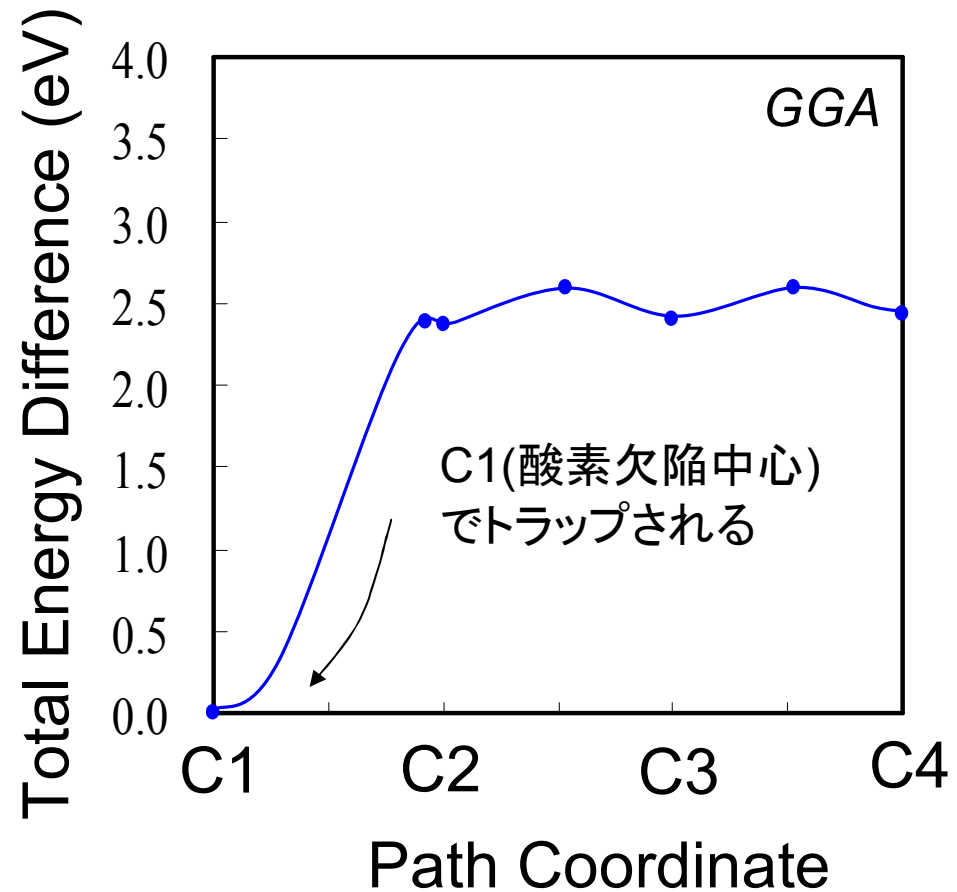
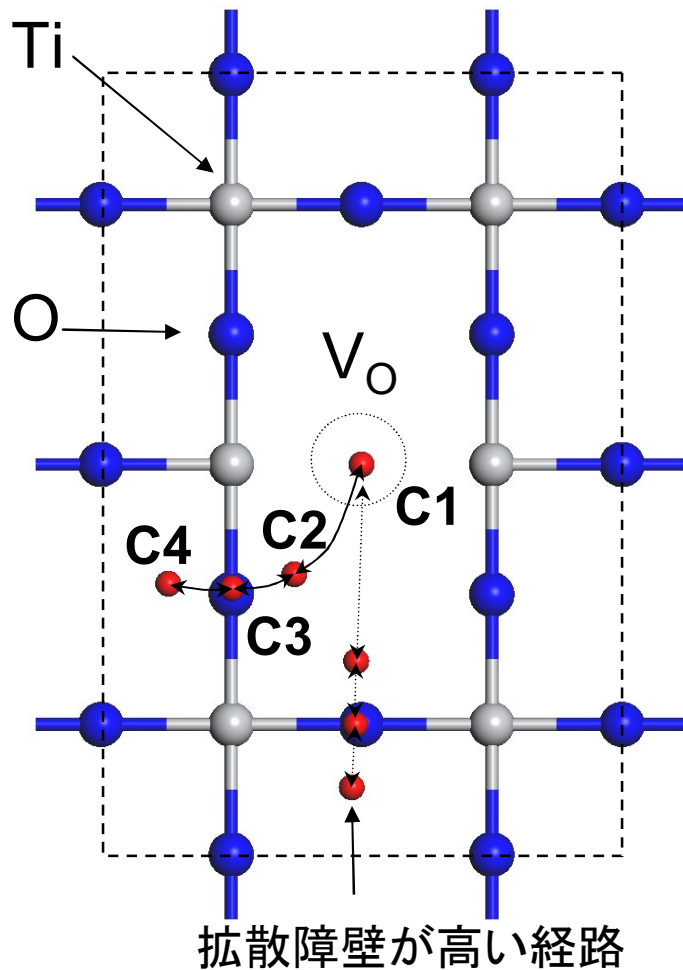
自由電子

水素の動きは捉えにくい ⇒ 結局、何が起きているのかよく分からない。

BaTiO₃の酸素欠陥サイトでの水素安定性

格子間に存在する水素は
酸素欠陥の中心でトラップされて安定化する。

Y. Iwazaki *et al.*, J. Appl. Phys., 108, 083705 (2010)

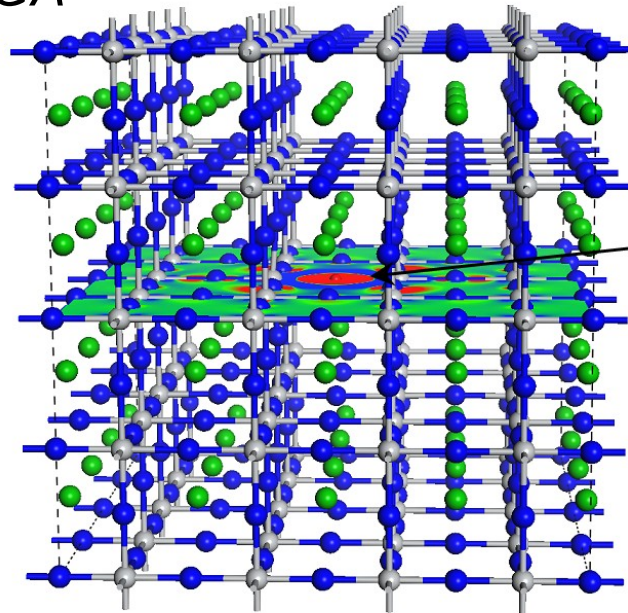


Hydride ion: H^- at oxygen (vacancy) site

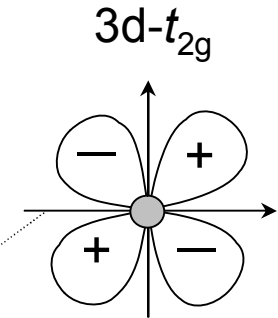
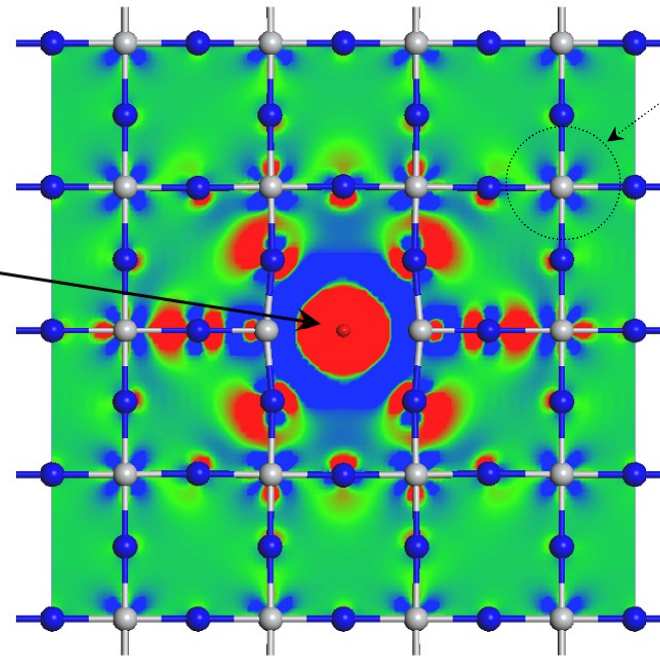
Y. Iwazaki *et al.*, J. Appl. Phys., 108, 083705 (2010)

差分電荷密度 $\Delta\rho = \rho_{host+H} - (\rho_{host} + \rho_H)$

GGA



H

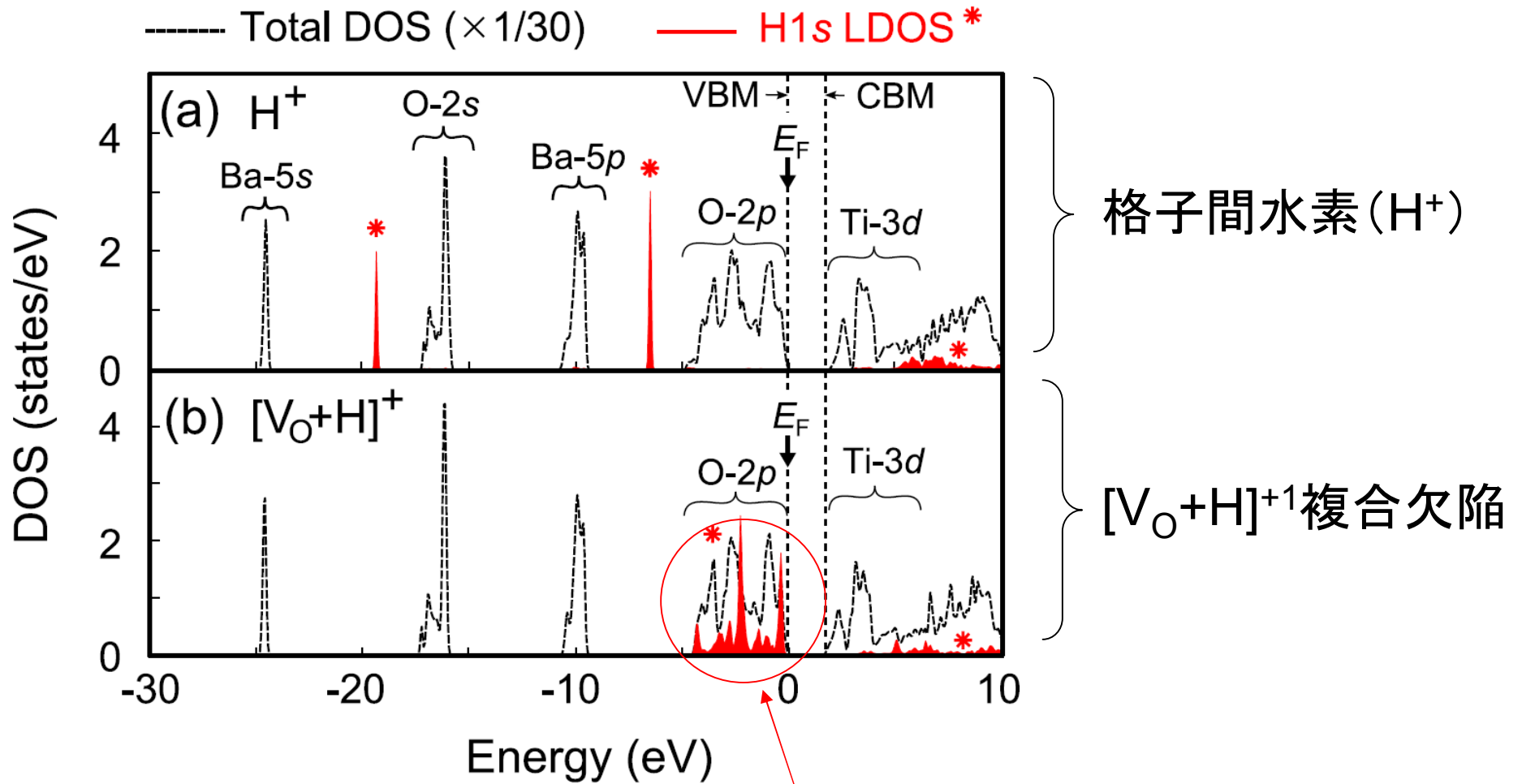


マリケン電荷 H:1.72
(~ 0.72 個の電子を得る)



水素の部分状態密度

BaTiO₃中の水素



酸素2p状態とH1s状態の広い混成

第一原理計算手法(ハイブリッド汎関数)

*計算コード: VASP (平面波基底・DFTコード)

Kohn-Sham方程式

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

一電子有効ポテンシャル

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n}$$

交換相関エネルギー:

GGA&ハイブリッド汎関数(HSE)

J. Paier, *et al.* J. Chem. Phys. **124**, 154709 (2006)

X: eXchange(交換)

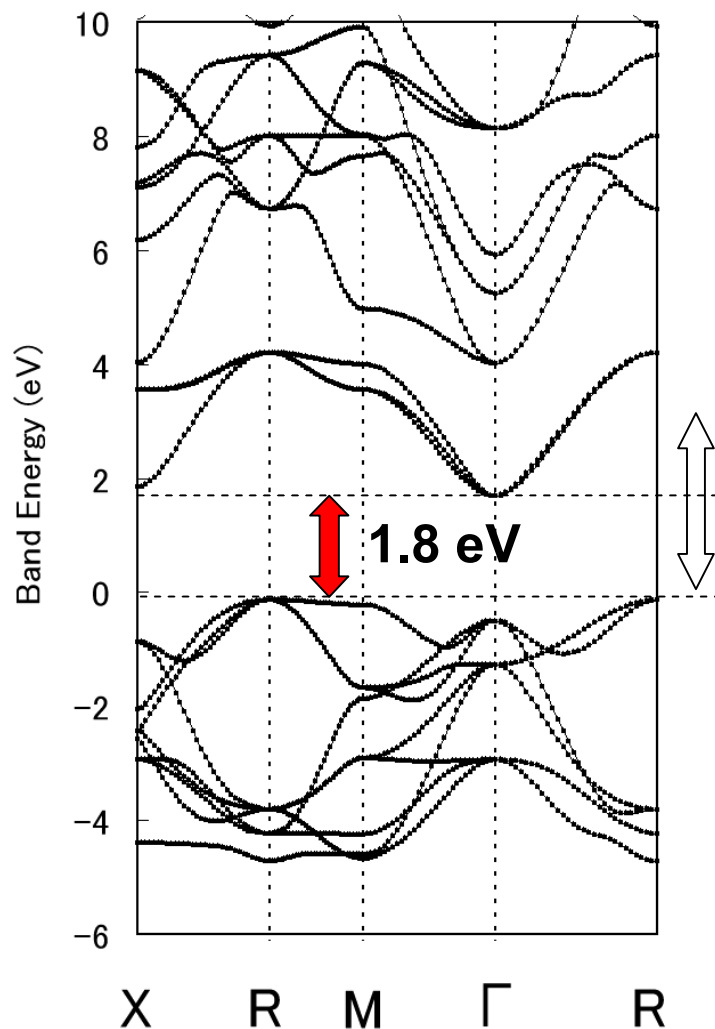
C: Correlation(相関)

$$E_{XC}^{\text{HSE}} = \left(\frac{1}{4} E_X^{\text{HF,SR}} + \frac{3}{4} E_X^{\text{GGA,SR}} \right) + E_X^{\text{GGA,LR}} + E_C^{\text{GGA}}$$

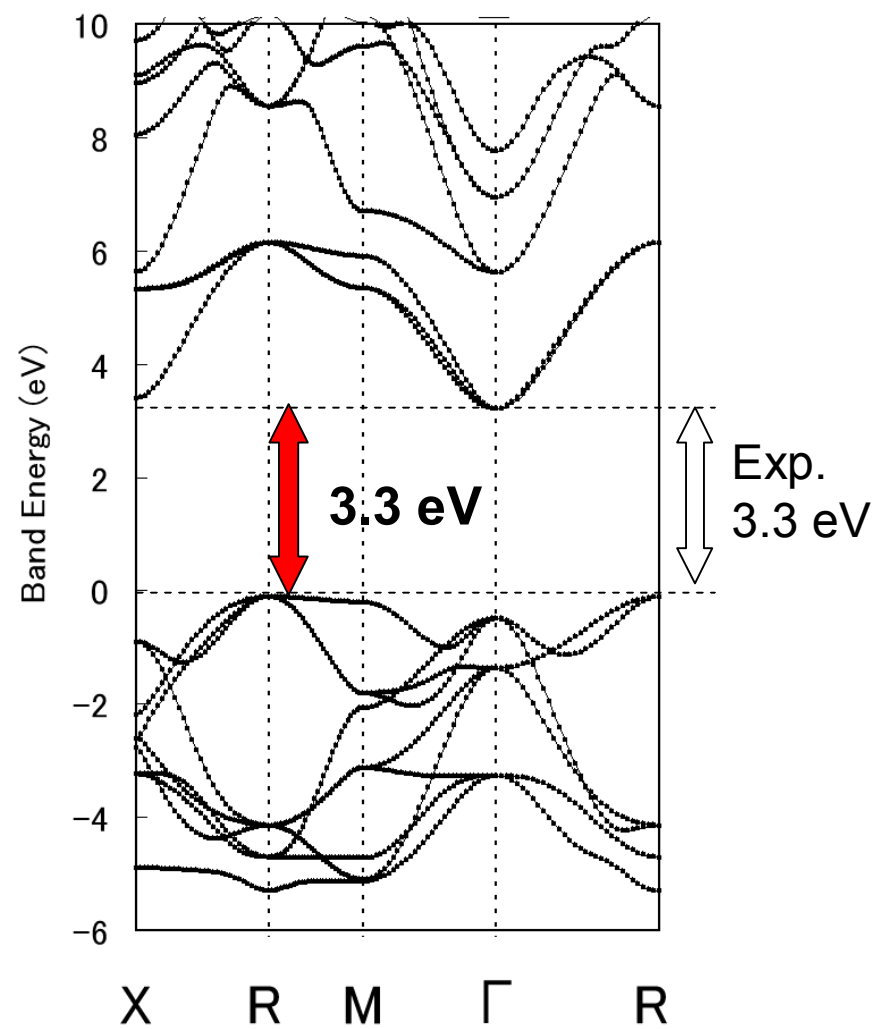
ハイブリッド汎関数によるバンドギャップの改善

BaTiO₃

GGA



HSE

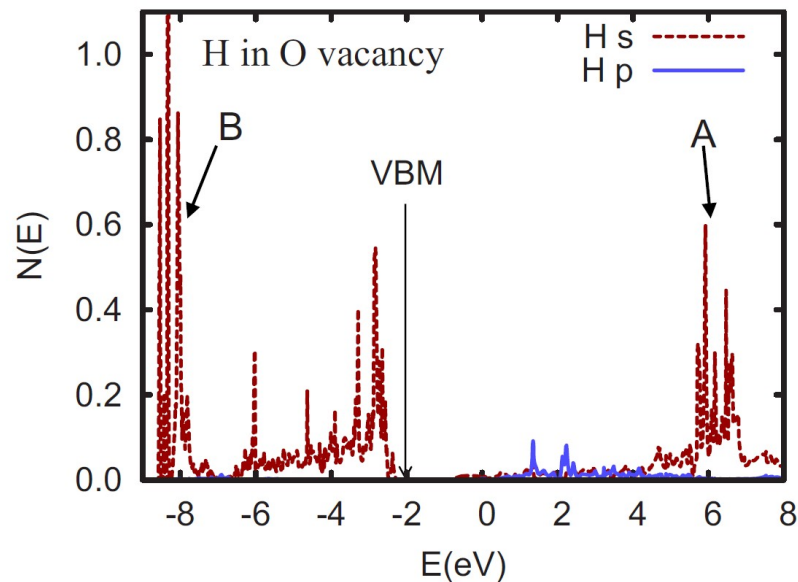


参考1) ZnO:H

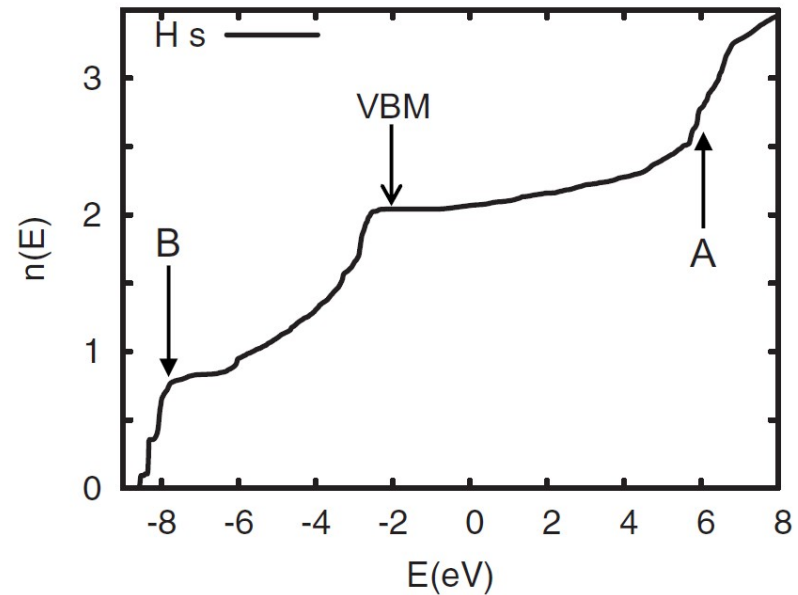
(第一原理計算からの予測)

ZnO中の酸素欠陥に位置する水素は H^- として振舞う。

H. Takenaka and D. J. Singh, Phys. Rev. B **75**, 241102R 2007



ZnO中の酸素欠陥位置に存在する
水素の部分状態密度
(ValenceBand(酸素2p)とH-1sが広く混成)

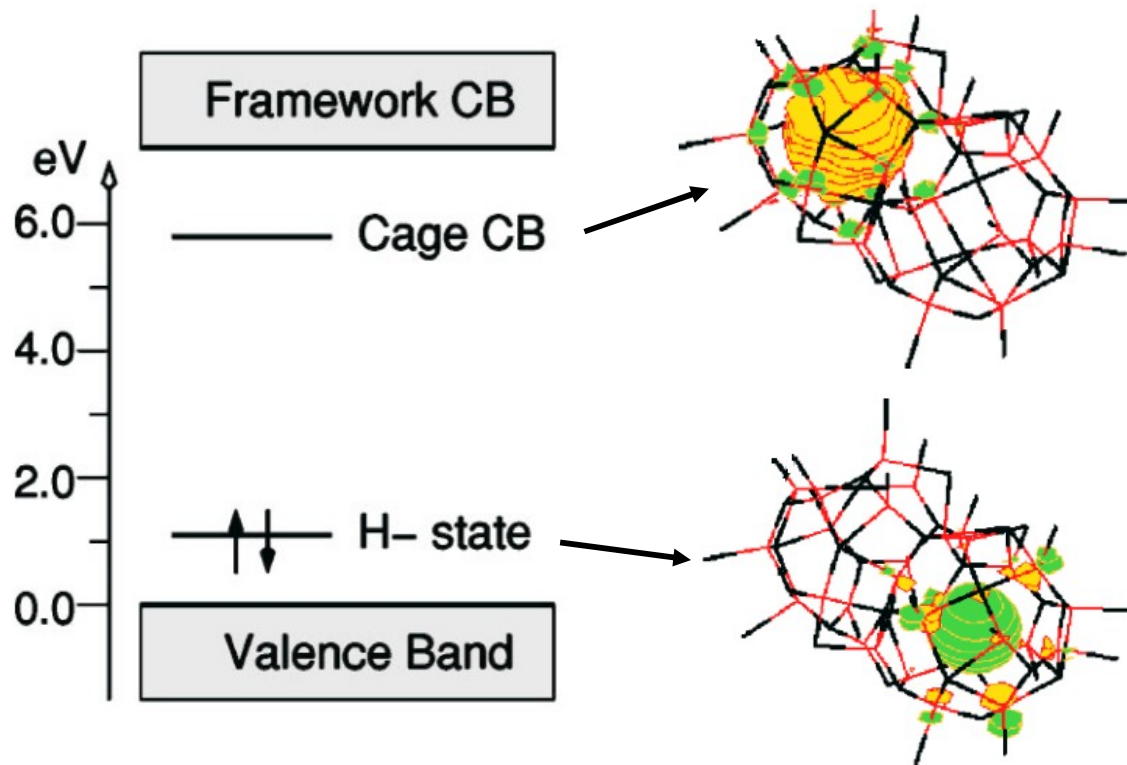


水素1s状態密度の積分
(VBMまで積分値は電子2個に相当
= H^- と見なせる)

参考2) $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\text{:H}$

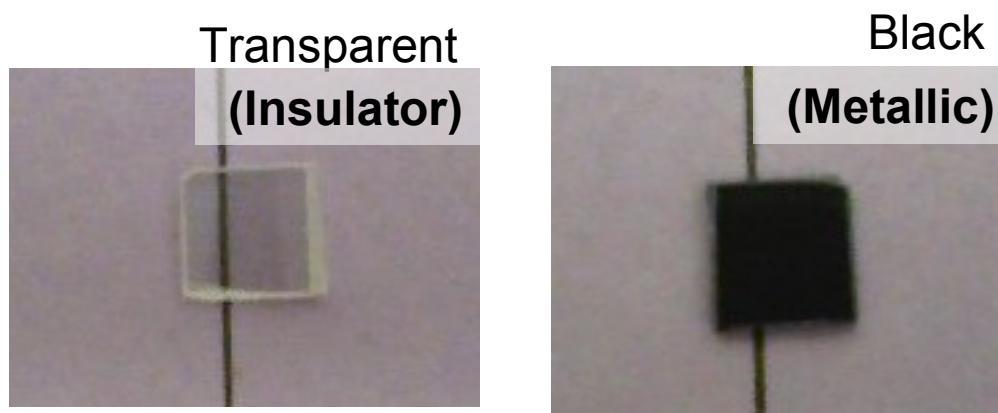
$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: 金属伝導性を示すセメント素材
ナノサイズのケージの中で H^- の存在を確認

P.V. Sushko, A. L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono
Appl. Phys. Lett. **86**, 092101 2005

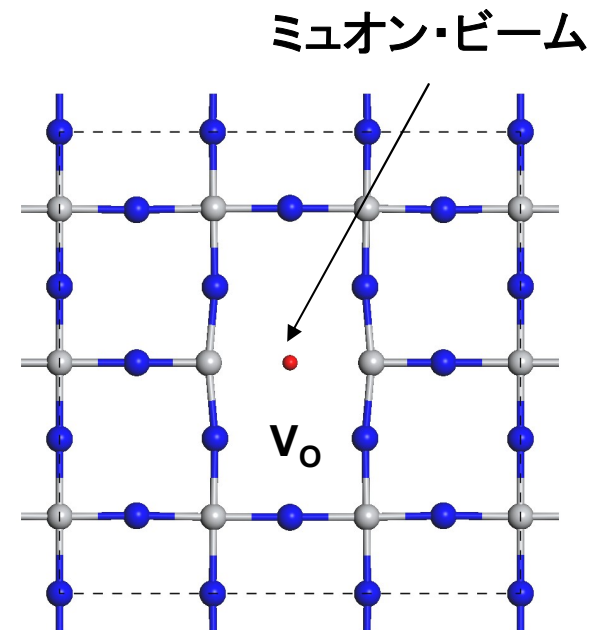


ミュオンを使った検証測定

SrTiO_{3-δ} single crystal



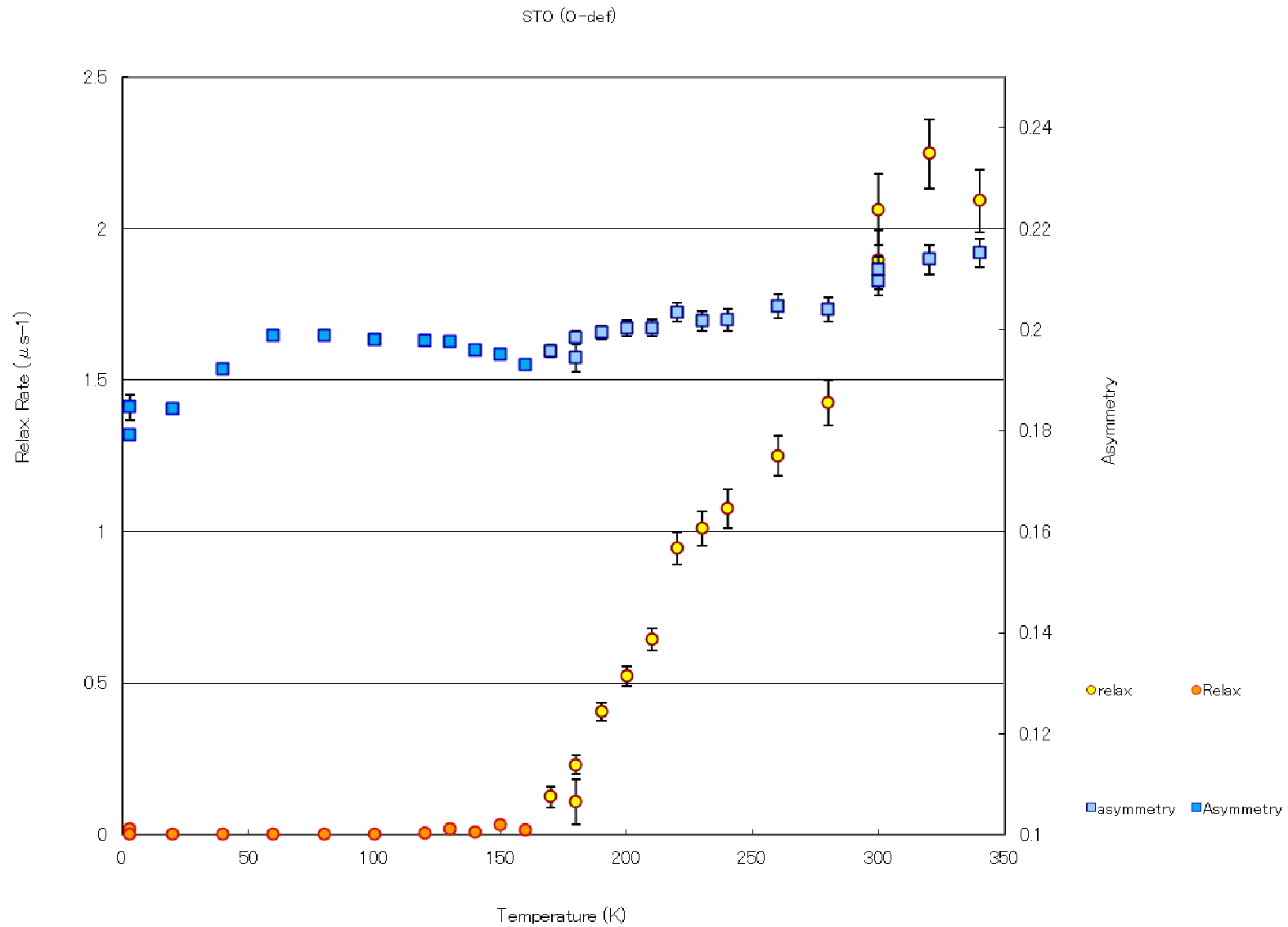
Introduction of V_O²⁺



*高エネルギー加速器研究機構

横磁場回転法の測定をJ-Parkで実施し、通常のSTOと酸素欠陥含有STOでは常温付近の緩和率に顕著な違いが確認されている。

J-PARC result



まとめ

ペロブスカイト型酸化物 $ATiO_3$ ($A=Sr, Ba$)中で、酸素と水素が置換する可能性を第一原理計算から示した

- キャリアリッチ条件 (= 酸素欠陥が存在する条件) では、 V_O サイトにHが安定に置換する。
- このとき水素は H^- として存在する。
- 横磁場回転法の測定をJ-Parkで実施。通常のSTOと酸素欠陥含有STOでは常温付近の緩和率に顕著な違いが確認された。