

氏名	じょんぐ ちゃん よぶ 鄭 粲 燁
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成24年3月27日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学位論文題目	First Principles Calculations on Intrinsic Point Defects and Related Properties of Langatate Piezoelectric Crystal (ランガタイト圧電結晶の固有点欠陥と物性に関する第一原理計算)
指導教員	東北大学教授 川添 良幸
論文審査委員	主査 東北大学教授 川添 良幸 東北大学教授 吉川 彰 東北大学教授 高村 仁 東北大学教授 宇田 聡

## 論文内容要旨

Single crystalline langatate ( $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ , LTG) has been widely used in piezoelectric sensors for high temperature applications because of its structural stability at high temperature. However, in the middle range of temperature (300 – 700°C), an increase of electrical conductivity has been observed in LTG grown with various  $p\text{O}_2$  conditions because various point defects are spontaneously generated in the crystal. Also, it has been reported that compositions of LTG grown by the Czochralski (CZ) method deviates from the ideal stoichiometry to Ta-poor and Ga-rich material.

In this thesis, to elucidate intrinsic point defects effects on electronic and transport properties of LTG, formation energy of each defect such as cation vacancies, non-stoichiometry and oxygen vacancy by using first-principle calculations such as conventional density functional theory (DFT) and quasi-particle GW methods. And, electronic structures and transport properties such as carrier concentration and electric conductivity of LTG with and without point defects were calculated by Boltzmann transport theory based on band interpolation scheme.

The calculated GW band gap of defect-free LTG was 5.357 eV, which is much larger than band gap calculated from conventional DFT with GGA-PBE exchange-correlation. The additional energy states from O-*p* orbital of acceptor-like defects were found below Fermi level. As results of formation energy calculations, Ga substitution on Ta site and its Schottky pair with oxygen vacancy were spontaneously generated in LTG system, penta-valent Ta vacancy and neutral oxygen interstitial were the most energetically stable defects among various acceptor-like defects at O-rich condition (See Fig. 1). Also, the LTG with Ta vacancies at *1a-octaheral* site showed the highest electrical conductivity among defective LTG. These results are

consistent with experimentally observed one.

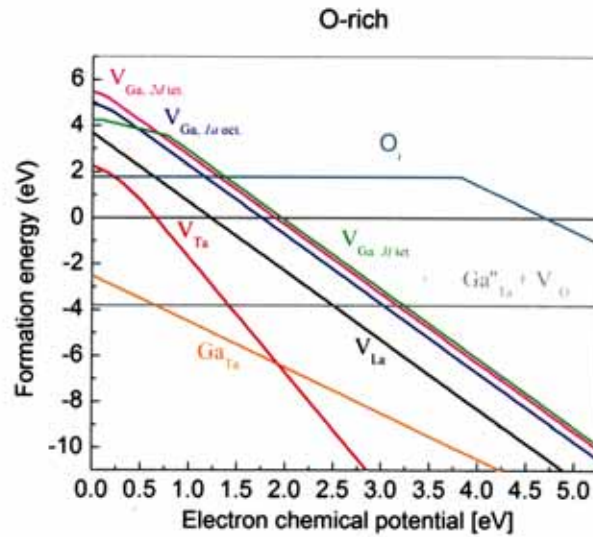


Fig. 1 The calculated formation energy of Ga substitution on Ta site and each cation vacancy as a function of Fermi energy under O-rich condition.

In contrast to O-rich condition, at O-poor condition, the formation of oxygen vacancy at  $6g$  site was energetically more stable than the formation of other cation vacancies *e.g.* Ga vacancy. The oxygen vacancy in the LTG showed negative U behavior and the calculated formation energies of neutral oxygen vacancy with GW and PBE at O-rich and O-poor conditions were higher than the formation energy from PBE calculations. The calculated transition levels of two different oxygen vacancies from the combination of the GW and PBE method was 2.179 eV and 2.145 eV for  $V_{O(2b)}$  and  $V_{O(6g)}$ , respectively, which is larger than the transition level by the PBE method (See Fig. 2). As results of GW calculation, the band gap of LTG with doubly charged oxygen vacancies showed smaller band gap than the LTG with neutral oxygen vacancy (See Fig. 3). The calculated carrier concentration and electric conductivity of LTG with oxygen vacancy were around ten times higher than the carrier concentration and conductivity of defect-free LTG. Thus, oxygen vacancy generation at O-poor condition as well as acceptor-like defects at O-rich condition can cause degradation of devices at intermediate temperature which is not sufficient to start ionic diffusion. Thus, the conclusion could be drawn that oxygen vacancies induce an increase in electrical conductivity of LTG crystal at O-poor condition.

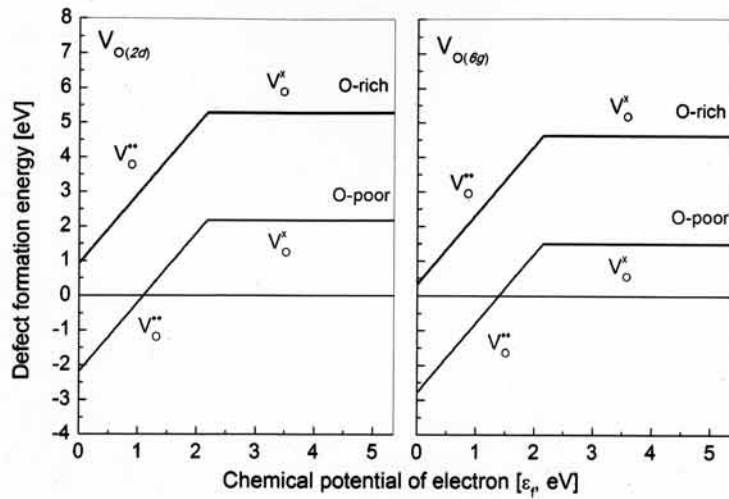


Fig. 2. Defect formation energy curves of  $V_{O(2d)}$  [left] and  $V_{O(6g)}$  [right] in LTG. (black lines: O-rich condition and blue lines: O-poor condition)

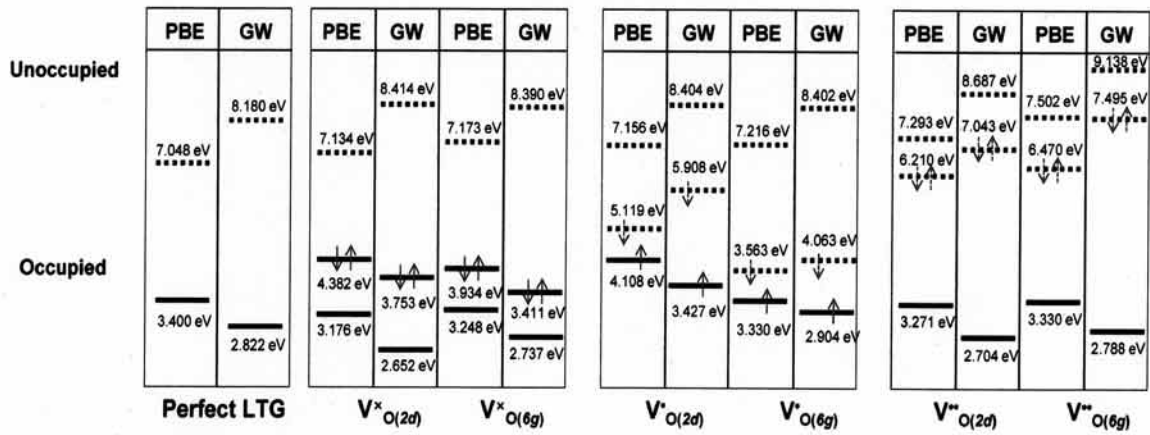


Fig. 3. Energy eigenvalue from DFT and QP energy from GW of perfect LTG and comparison between two different oxygen vacancies cases ( $V_{O(2d)}$  and  $V_{O(6g)}$ ) at the  $\Gamma$  point.

These intrinsic defects are unavoidable because they are spontaneously generated in LTG crystal. Thus, to solve resistivity degradation at high temperature, advanced materials design is necessary. Thus, first principles calculations based on density functional perturbation theory (DFPT) were performed on various local ionic structures to investigate the relationship between piezoelectric tensors and local ionic configurations such as bond lengths and angles. The results indicate that two independent relaxed-ion piezoelectric coefficients,  $e_{11}$  and  $e_{14}$ , increased with increases in  $La_{(3a)}-O$  and  $Ta_{(1a)}-O$  distances or decreases

in  $Ga_{(3f,2d)}-O$  distances (See Fig. 4). Hence, to obtain high piezoelectric constants in this crystal, ions larger than  $La^{3+}$  should be incorporated at  $3e$  sites to open the distance between  $3e$  ions and oxygen ions, and ions smaller than  $Ga^{3+}$  should be introduced at  $2d$  and  $3f$  sites to reduce the distance between Ga and O ions. From this design rule, a new crystal, BTAS ( $Ba_3TaAl_3Si_2O_{14}$ ) has been proposed. The calculated relaxed-ion piezoelectric coefficient  $e_{11}$  of BTAS was 17.7% higher than the coefficient of a LTG crystal. As a result of phonon calculation, it was found that there was no negative frequency in phonon density of state, which can confirm the structural stability of BTAS. Also, the electric conductivity values of BTAS with penta-valent Ta vacancy was lower than the electrical conductivity of defect-free LTG or Al-doped LTG at intermediate temperature. Finally, this newly designed crystal which has already shown enhanced piezoelectric properties will also be helpful in reducing the cost of raw materials because it is possible to diminish consumption of expensive metals such as Ga and La.

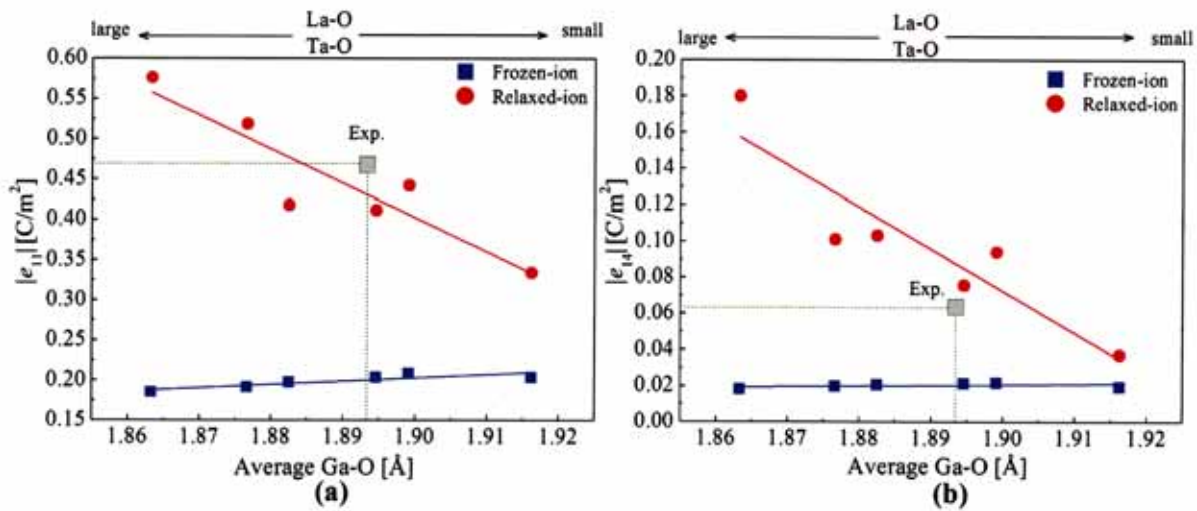


Fig. 4. Absolute values of calculated piezoelectric coefficients (a)  $|e_{11}|$  and (b)  $|e_{14}|$  for various Ga-O inter-ionic distances.

# 論文審査結果の要旨

本論文は、高温でのエンジン内燃圧センサー等用の重要な材料として多用されているランガサイト系結晶 (LGS) と、そのさらなる改良版であるランガタイト系結晶 (LTG) に関して、先進の高度な GW 近似を含む第一原理計算を用い、専用スーパーコンピューターによる超大規模シミュレーション計算によって、圧電機能発現メカニズムを解明し、その新しい知見に基づいて、新規高機能圧電材料に関する原子・電子レベルでの理論的予言法を確立し、実用レベルを想定した具体例としてバリウム基合金を提示したもので、全編7章よりなる。

第1章は序論であり、高温用圧電材料であるランガサイト系材料の概要を述べ、未解明の物性発現機構と、高温挙動の問題点について述べている。特に、ランガタイト結晶の特長である高温での高電気抵抗と圧電機能の非温度依存性を示している。今後、より高温での必用な機能発現材料が望まれていること、及び実験のみによるその実現の困難性を明らかにした。

第2章では、本研究で、原子構造緩和と電子状態計算に用いる標準理論である密度汎関数理論に基づく第一原理シミュレーション計算法と、本研究で用いる交換相関相互作用を記述している。特に、従来の密度汎関数理論の範囲では算定不可能であったバンドギャップの算定を可能とするため、本研究で重要な位置を占める GW 近似に関する詳細な説明を行っている。この計算法は非常に計算量が多く、材料設計専用のスーパーコンピューターを活用して初めて可能となった。

第3章では、ランガタイト単結晶中の種々のアクセプター型欠陥のエネルギー的安定性を考察するために第一原理シミュレーション計算を行った。酸素リッチ環境での最安定置換元素探索に関するシミュレーション計算結果の詳細を述べている。酸素リッチ条件では、タンタル位置のバナジウム欠陥がランガタイト結晶の電気伝導性増加に寄与することが判明した。

第4章では、ランガタイト結晶中の様々な価数の酸素欠陥のエネルギー的安定性を検討するために GW 近似第一原理シミュレーション計算を行った。結論として、酸素欠陥はランガタイト結晶の電気伝導率を向上させることが判明した。

第5章では、ランガタイト結晶に対する第一原理シミュレーション計算により、圧電性能が La-O 及び Ta-O 距離の増大、または Ga-O 距離の減少に連れて増加することが明らかになった。つまり、3e サイトには  $\text{La}^{3+}$  より大きなイオン、2d と 3f サイトには  $\text{Ga}^{3+}$  より小さいイオンを導入することによって、より良い圧電性能が得られる。この新しい知見に従い、 $\text{Ba}_3\text{TaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (BTAS) 結晶を提案した。第一原理シミュレーション計算により、提案する BTAS 結晶は、ランガタイト結晶に比べ圧電性能が 17% 程度向上することが分かった。

第6章では、BTAS や BTGS 等のバリウム基材料は高温において、ランガタイト結晶に比べ良い抵抗低下傾向を示すため、今後、本研究成果に従って実際に合成されれば、高温における圧電材料として極めて高い期待が持たれることを示した。

第7章は本論文全体に対する総括である。

以上要するに、本論文は、先進で高度な GW 近似を含む第一原理シミュレーション計算を活用したランガサイト系材料に関する詳細な電子状態研究により、新規高機能圧電材料を開発する為の理論的研究基盤を確立し、それに基づいてバリウム基合金を提案したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。