

# 強誘電体/誘電体研究への 第一原理計算の展開

森 分 博 紀\* 田 口 綾 子\*

## 1. はじめに

近年、人工知能、AIに代表されるコンピュータテクノロジーの進歩には目を見張るものがある。今日では一流プロ棋士でさえもAIを用いたソフトウェアに敵わなくなっている。同じくコンピュータテクノロジーを基盤とする第一原理計算技術も大いに発展し、計算機性能の向上と相まって、従来計算できなかった多くの材料特性を実験データを全く用いることなく計算することが可能になっている。この第一原理計算を材料開発、材料探索に活用しようとする取り組み、いわゆる「マテリアルス・インフォマティクス」が世界中で広く行われるようになってきている。

本稿の主題である強誘電体材料に着目するとCohenら<sup>(1)</sup>によるペロブスカイト型結晶構造化合物における強誘電性発現への共有結合の寄与の重要性の指摘等が有名であるが、第一原理計算は強誘電体材料研究に非常に重要な役割を果たしてきた。近年はベリ一位相計算<sup>(2)</sup>により自発分極値を、フォノン計算<sup>(3)</sup>により強誘電体相転移に強く関係するソフトモードフォノンを、線形応答理論<sup>(4)</sup>により誘電率、圧電定数等を高精度に計算できるようになり、ますますその重要性が増している。また計算機の演算性能が向上し、第一原理分子動力学法による有限温度での振る舞いも再現できるようになり、現実の強誘電体物性、材料特性の研究が可能になっている。このように強力な研究手段となっている第一原理計算であるが、理論計算単独ではなく、高精度な実験研究を行うグループと連携することによりさらに威力を発揮する。本稿では、この第一原理計算と高精度な実験との連携による強誘電材料研究の筆者らの最近の成果を解説する。本稿における第一原

理計算には密度汎関数理論<sup>(5)</sup>に基づくProjector-augmented wave (PAW)法を用いた擬ポテンシャル法<sup>(6)</sup>を用いた。分極計算にはBerry位相法、フォノン分散の計算にはフローズンフォノン法<sup>(3)</sup>を用いている。

## 2. 強誘電体材料の第一原理計算

強誘電体材料は積層セラミックスコンデンサ、不揮発メモリ、アクチュエータ、共振器、フィルタ、ソナー、超音波センサなどに用いられている非常に重要な材料群である。強誘電体は外部電場のない状態でも自発分極を有する材料であり、結晶学的には中心対称性のない結晶構造による正負のイオンの微小なズレにより自発分極が生じている物質である。現在研究されている多くの強誘電体は、ペロブスカイト型結晶構造を有しており、高対称性相から $\Gamma$ 点のソフトモードの凍結により強誘電体に相転移する。近年、強誘電体材料の第一原理計算技術も近年大きく発展しており、第一原理計算を用いてフォノン分散の計算が可能であり、これにより強誘電体に相転移するソフトモードの有無、相転移後の結晶構造、エネルギー序列、自発分極などを定量的に計算することが可能である。

### (1) BaTiO<sub>3</sub>の逐次相転移

通常の第一原理計算では空間群を指定して、その対称性の範囲での構造を最適化することにより、格子定数、部分座標、全エネルギーを決定する。この場合、与えられた空間群よりも高い対称性を有する構造への構造変化は検出することができるが、低い対称性を有する構造への構造変化を検出することが困難である。これでは、強誘電体などの対称性が下

\* ファインセラミックスセンター；主席研究員(〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1) 兼任 物質・材料研究機構(NIMS) 情報統合型物質・材料研究拠点(CMI2)(〒305-0047 つくば市千現 1-2-1)

Ferroelectric Materials Study Using First-principles Calculations; Hiroki Moriwake and Ayako Taguchi(Nanostructures Research Laboratory, Japan Fine Ceramics Center(JFCC), Nagoya. Center for Materials Research by Information Integration (CMI2), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba)

Keywords: *first-principles calculations, ferroelectric, phase transition, phonon calculation, soft-mode*

2019年9月10日受理[doi:10.2320/materia.59.78]

がっていく構造相転移を議論することができない。そこで有効となるのがフォノン計算によるソフトモード探索である。ソフトモードとは虚数の振動数をもつフォノンモードのことで、このソフトモード固有振動ベクトル方向に原子変位させると、さらに安定な構造に相転移することを示している。この計算を繰り返すことにより低対称性相への相転移を調べることができる。この状況を代表的な強誘電体である BaTiO<sub>3</sub> を例として紹介する<sup>(7)</sup>。BaTiO<sub>3</sub> はペロブスカイト構造を有し、良く知られているように、高温では立方晶 (*Pm* $\bar{3}$ *m*) であるが、温度の低下とともに正方晶 (*P4mm*)、直方晶 (*Amm2*)、菱面体晶 (*R3m*) へと逐次相転移し強誘電体に相転移する。この BaTiO<sub>3</sub> の相転移も第一原理計算によるフォノン計算を行うことにより、 $\Gamma$  点でのソフトモードが逐次的に凍結していくことによる強誘電相転移であることが理解できる。図 1 に第一原理計算により求めた BaTiO<sub>3</sub> 各相のフォ

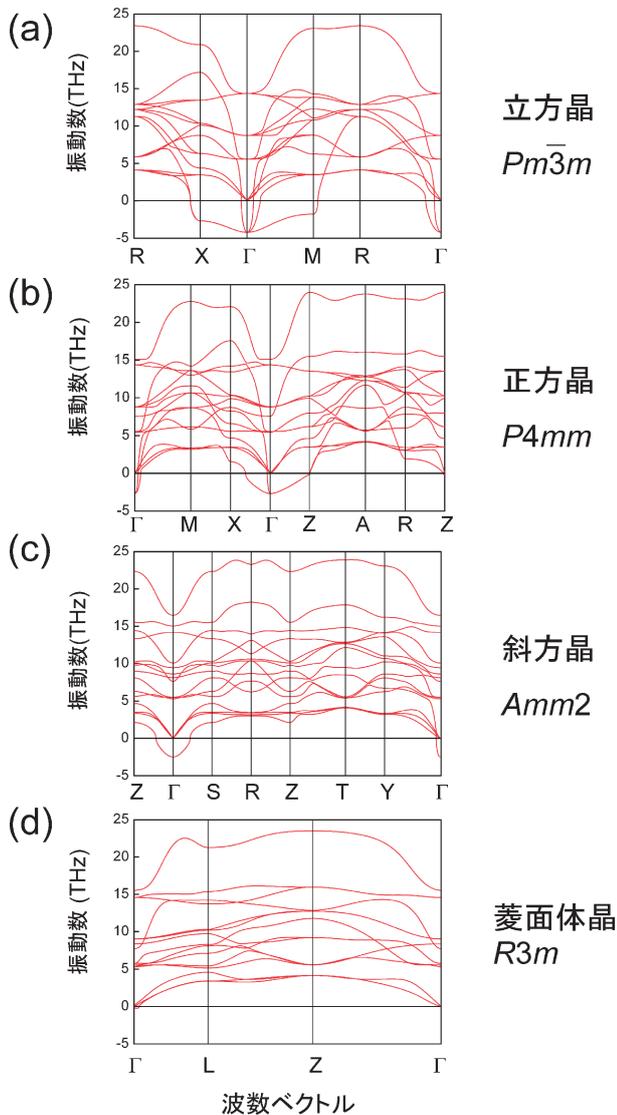


図 1 BaTiO<sub>3</sub> のフォノン計算結果。(a) 立方晶 (*Pm* $\bar{3}$ *m*)、(b) 正方晶 (*P4mm*)、(c) 直方晶 (*Amm2*)、(d) 菱面体晶 (*R3m*)。 (オンラインカラー)

ノン分散曲線の計算結果を示す。(図中振動数が負である部分は振動数が虚数であり、ソフトモードであることを意味する。) 図 1(a) に示すように立方晶では三重縮退したソフトモードが  $\Gamma$  点に存在する。このソフトモードの一つが凍結する事により対称性がくずれて正方晶 (*P4mm*) に相転移し強誘電体となる。図 1(b) の正方晶でもまた、二重縮退したソフトモードが  $\Gamma$  点に存在し、その 1 つが凍結することにより、直方晶となり、最終的には図 1(c) の直方晶で唯一残ったソフトモードが凍結し、の菱面体晶に相転移する。図 1(d) に示す菱面体晶では、ソフトモードは消失し、これ以上の相転移は起こらない。これらの計算結果と実験結果は非常によく対応している。

## (2) CdTiO<sub>3</sub> の強誘電体相転移

次に現実の強誘電体に適用した研究例を示す。BaTiO<sub>3</sub> と同じくペロブスカイト型結晶構造を有する CdTiO<sub>3</sub> は室温では図 2 に示すような TiO<sub>6</sub> 八面体が回転した構造、直方晶 (*Pnma* 相) を有しており、さらに 80 K 付近の低温において常誘電相 (*Pnma* 相) からソフトモードの凍結による強誘電体相転移を示す物質であると考えられている<sup>(8)</sup>。単結晶サンプルを用いた精密な構造解析とラマン散乱実験からこれらの相転移、ソフトモードが確認され、その強誘電相の空間群の候補としては *Pna2*<sub>1</sub> や *P2*<sub>1</sub>*ma* などが提案されていた。しかしながら相転移前後で格子定数がほとんど変化せず、原子変位も非常に小さいため、実験での構造の決定は困難であり、状況は混沌していた。そこで、著者らはこの問題に対して、第一原理計算を用いて検討を行った<sup>(9)</sup>。図 3 に常誘電室温相である *Pnma* 相のフォノン分散曲線を同じ構造を持ち強誘電体に相転移しない CaTiO<sub>3</sub> との比較示す。計算結果から明らかかなように、*Pnma* 相から、強誘電体へ相転移しない CaTiO<sub>3</sub> はソフトモードを有していないのに対して(図 3(b))、

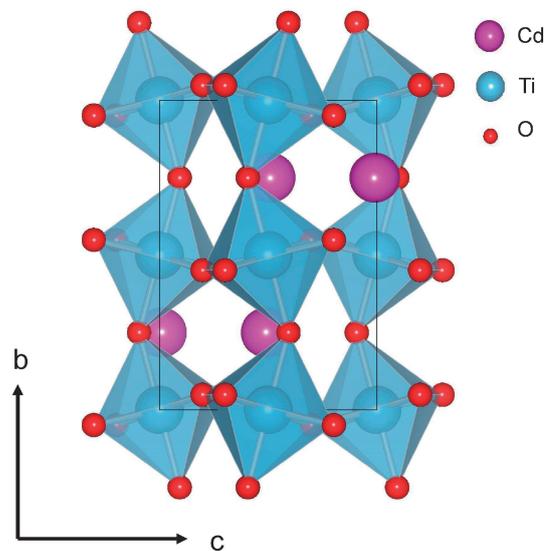


図 2 CdTiO<sub>3</sub> 常誘電相 (*Pnma* 相) の結晶構造。(オンラインカラー)

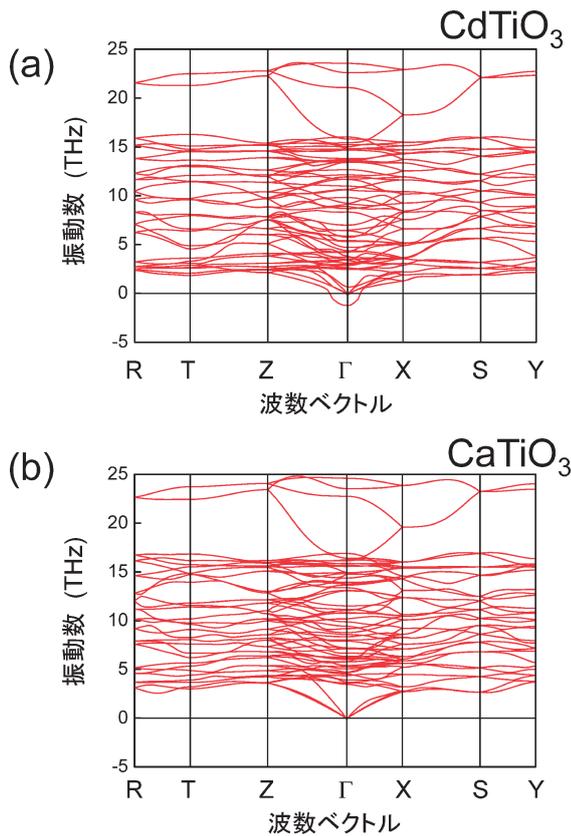


図3 CdTiO<sub>3</sub> 常誘電相 (*Pnma* 相) のフォノン分散曲線と同じ構造を持ち強誘電体に相転移しない CaTiO<sub>3</sub> との比較で示す. *Pnma* 相から、強誘電体へ相転移しない CaTiO<sub>3</sub> はソフトモードを有していないのに対して (b), *Pnma* 相からさらに強誘電体に相転移する CdTiO<sub>3</sub> には明確なソフトモードが  $\Gamma$  点に存在していることがわかる (a). (オンラインカラー)

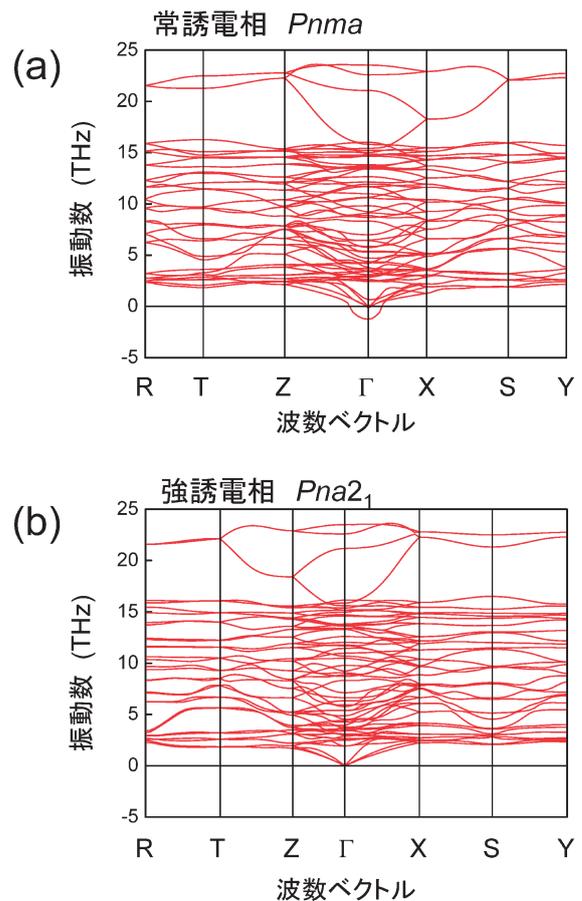


図4 CdTiO<sub>3</sub> 強誘電 *Pna2*<sub>1</sub> 相のフォノン分散曲線を常誘電相との比較で示す. (a) 常誘電 *Pnma* 相, (b) 強誘電 *Pna2*<sub>1</sub> 相. 強誘電 *Pna2*<sub>1</sub> 相にはソフトモードは存在せず、これ以上の相転移は起こらないことを示している. (オンラインカラー)

*Pnma* 相からさらに強誘電体に相転移する CdTiO<sub>3</sub> には明確なソフトモードが  $\Gamma$  点に存在していることがわかる (図3 (a)). このソフトモードを凍結させると中心対称性を失い強誘電相となり、その空間群は *Pna2*<sub>1</sub> であることが明らかになった. また、これら二つの結晶相のエネルギー差は非常に小さく、僅かに 0.2 meV/f.u. の差しかないことがわかった. このような僅かなエネルギー差も正しく計算できている. 加えて図4 (b) に示すように、この強誘電 *Pna2*<sub>1</sub> 相にはソフトモードは存在せず、これ以上の相転移は起こらないことを示している. これだけではなく、この常誘電 *Pnma* 相の体積を僅かに拡張させると図5 (a) に示すように、新たなソフトモードが  $\Gamma$  点に出現する. このソフトモードを凍結させると、もう一つの強誘電相として実験グループから報告されている *P2*<sub>1</sub>*ma* 相が導かれる. 常誘電相 *Pnma* 相からそれぞれの強誘電相へのソフトモード変位パターンを図6 に示す. その反対に体積を僅かに収縮させると、図5 (b) のように全てのソフトモードが消失し、強誘電体相転移が抑制される. つまり CdTiO<sub>3</sub> は僅かな結晶の歪により二つの強誘電相 (*Pna2*<sub>1</sub> 相, *P2*<sub>1</sub>*ma* 相) に相転移したり、反対に全く強誘電体に相転

移しなくなる可能性がある物質であることが明らかになった. これらの計算結果により、これまでの実験結果を全て矛盾なく説明することに成功し、CdTiO<sub>3</sub> の強誘電構造に関する論争に明確な回答を与えることに成功した<sup>(9)(10)</sup>.

### (3) AgNbO<sub>3</sub> の強誘電体相転移

前節の CdTiO<sub>3</sub> と同様の問題が AgNbO<sub>3</sub> にも存在した. AgNbO<sub>3</sub> も CdTiO<sub>3</sub> と同じ歪んだペロブスカイト型結晶構造を有しており、ゾーン境界の回転モードが凍結して、反強誘電相に相転移した後に、室温付近で強誘電体に相転移すると考えられていたが<sup>(11)</sup>、強誘電相の構造や相転移の詳細は解明されていなかった. 当初著者らは、前節の CdTiO<sub>3</sub> と同様に AgNbO<sub>3</sub> にも  $\Gamma$  点にソフトモードが存在して強誘電相転移がおきていると想定していた. ところが予想に反して、室温相である反強誘電 *Pbcm* 相は図7 に示すようにソフトモードを有しておらず、ソフトモードによる強誘電体相転移では説明できないことが明らかになった<sup>(12)</sup>. 実験では欠陥構造による局所的な分極構造による弱い強誘電性の可能性が指摘されており、我々のグループの計算でもそのような欠陥構造

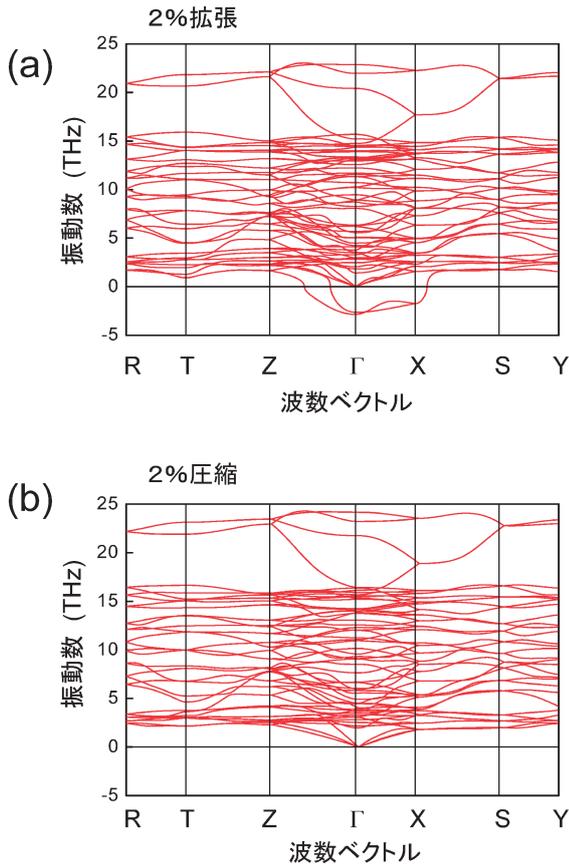


図5 CdTiO<sub>3</sub> 常誘電 *Pnma* 相の体積を僅かに拡張させると (a) に示すように、新たなソフトモードが  $\Gamma$  点に出現する。このソフトモードを凍結させると、もう一つの強誘電相 *P2<sub>1</sub>ma* 相が導かれる。その反対に体積を僅かに収縮させると、(b) のように全てのソフトモードが消失し、強誘電体相転移が抑制される。(オンラインカラー)

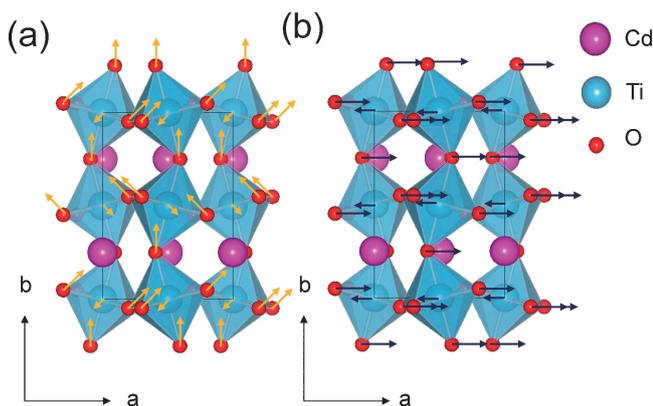


図6 CdTiO<sub>3</sub> 常誘電相 (*Pmna* 相) からそれぞれの強誘電相へのソフトモード変位パターン (a) *Pna2<sub>1</sub>* 相, (b) *P2<sub>1</sub>ma* 相。(オンラインカラー)

の出来やすさが指摘されたが<sup>(13)</sup>、より本質的な効果である、電場誘起強誘電体相転移の可能性を検討した<sup>(14)</sup>。第一原理計算では結晶に電場をかけた計算ができるようになっていいる。計算結果を図8に示す。計算では、まず、反強誘電

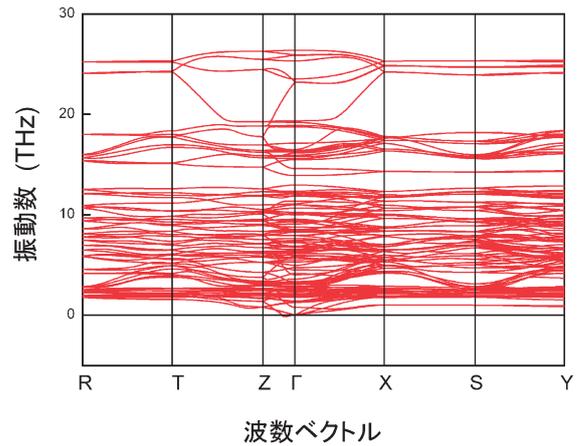


図7 室温相 AgNbO<sub>3</sub> 反強誘電 *Pbcm* 相のフォノン分散曲線。ソフトモードを有しておらず、ソフトモードによる強誘電体相転移は否定される。(オンラインカラー)

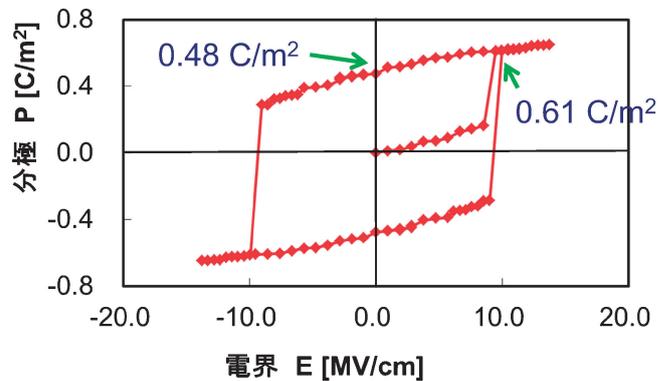


図8 室温相 AgNbO<sub>3</sub> 反強誘電 *Pbcm* 相の電場印加計算。9 MV/cm まで印加電場を大きくすると、強誘電体 *Pmc2<sub>1</sub>* 相へと電場誘起強誘電体相転移を示す。(オンラインカラー)

*Pbcm* 相に電場を印可して行った。反強誘電 *Pbcm* 相では分極を有しているもののその方向が反平行であるため、結晶全体では分極を有していない。そこに反平行に並んでいる分極方向である *b* 軸方向に電場をかけて行った。電場が小さい時には印加した電場に比例した分極が発生する。この分極は電場を除去すると消失し元の反強誘電 *Pbcm* 相にもどる。しかしながら、9 MV/cm まで印加電場を大きくすると、不連続に0.61 C/m<sup>2</sup> 程度の大きな分極を示す。そしてこの状態になると電場を除去しても元の反強誘電 *Pbcm* 相には戻らず、0.49 C/m<sup>2</sup> 程度の自発分極を有する強誘電体 *Pmc2<sub>1</sub>* 相を保持する。つまり電場誘起強誘電体相転移が起こるのである。この時のヒステリシスループは図8に示すような強誘電体的なものとなり、実験的に報告されている反強誘電体的なヒステリシスループに強誘電体的なヒステリシスループが重なったものとは大きく異なる。また、電場誘起強誘電体相転移後の強誘電相の構造は、実験による強誘電相の構造と異なっているなど実験との整合性が悪かった。この原因としては温

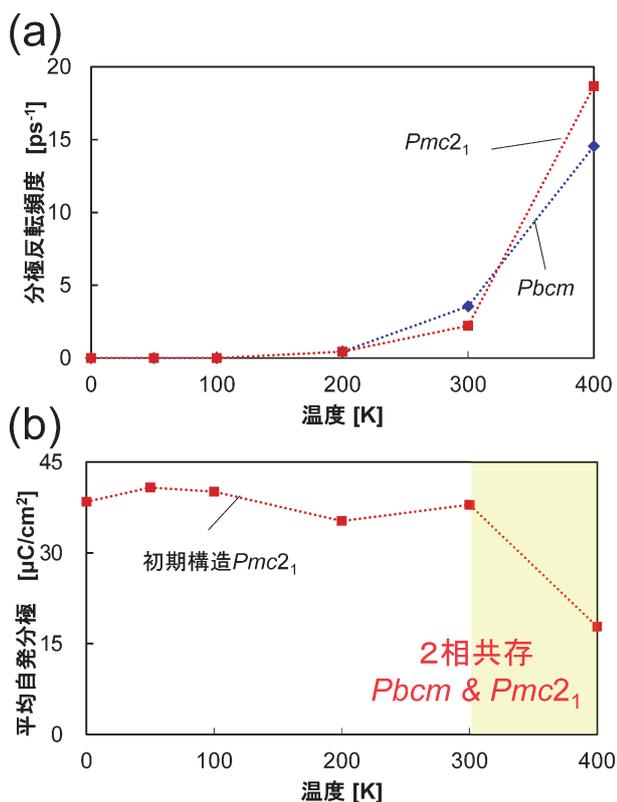


図9 AgNbO<sub>3</sub>の第一原理分子動力学法による有限温度下での計算結果。(a)分極反転頻度, (b)平均自発分極. AgNbO<sub>3</sub>が室温付近においては反強誘電相, 強誘電相が構造をとともに入れ替えながら共存していることを示している。(オンラインカラー)

度効果が考えられる. 実験は室温での結果であるのに対して, これまでの計算は全て絶対零度での計算であり, 温度の効果は取り入れられていない. 反強誘電相と強誘電相との間のエネルギー障壁は40 meV/f.u.程度であることから, 室温程度の熱エネルギーで容易に乗り越えることが可能のように思われる. その場合, 反強誘電相と強誘電相の間で構造と分極が揺動することとなる. これらを考察するためにこれまでの計算に取り入れられていなかった熱振動の効果を取り入れた第一原理分子動力学法による有限温度下での計算を行った<sup>(15)</sup>. 計算結果を図9に示す. 図9(a)に示すように温度が上昇するにしたがって徐々に分極が反転するようになり, 室温付近でも充分分極が反転していることがわかる. この傾向は反強誘電相, 強誘電相ともに同じ傾向であり, 両者の間に顕著な差は認められない. また, 強誘電相から温度を上げて行った場合の平均自発分極の変化を図9(b)に示す. 温度上昇にともない分極反転が激しくなり室温付近では平均自発分極が大きく減少していることがわかる. この結果はAgNbO<sub>3</sub>が室温付近においては反強誘電相, 強誘電相が構造をとともに入れ替えながら共存していることを示している. これらの計算結果は実験結果とよく整合するものであり, 従来不明であったAgNbO<sub>3</sub>の強誘電相転移機構に原子レベルでの理解を与えることができた.

### 3. おわりに

本稿では著者らが推進している, ファインセラミック分野における第一原理計算を応用した材料研究を強誘電体材料を一例として紹介した. 材料研究において第一原理計算が強力な武器となることをご理解頂ければ幸いである. 著者らの研究グループでは, これまでに強誘電体材料以外にも, Liイオン電池材料<sup>(16)-(21)</sup>, Naイオン電池材料<sup>(22)(23)</sup>などについて研究成果を挙げてきた. 現在も引き続き多くのファインセラミックス材料について原子レベルでのメカニズムを解明し, 次世代の高性能ファインセラミックス材料開発に必要な基礎的な知見を得ることを目標に活動を行っている. また, 最近ではマテリアルズインフォマティクスにも注力している<sup>(24)(25)</sup>. 今回紹介した研究手法が多くのファインセラミックス材料研究に活用され, 日本におけるファインセラミックス材料研究の進展に寄与できることを期待する.

本研究は名古屋大学谷口博基准教授, 静岡大学符徳勝教授, ファインセラミックスセンター桑原彰秀氏, フィッシャー・クレイグ氏, 小川貴文氏, 設楽一希氏(当時)との共同研究である.

### 文献

- (1) R. E. Cohen: Nature, **358**(1992), 136-138.
- (2) R. D. King-Smith and D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, **47**(1993), 1651-1654.
- (3) K. Parlinski, Z. Q. Li and Y. Kawazoe: Phys. Rev. Lett., **78**(1997), 4063-4066.
- (4) X. Wu, D. Vanderbilt and D. R. Hamann: Phys. Rev. B, **72**(2005), 035105.
- (5) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev. B, **136**(1964), 864-871.
- (6) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B, **50**(1994), 17953-17978.
- (7) H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara and T. Hashimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **50**(2011), 09NE02.
- (8) H. Taniguchi, Y. J. Shan, H. Mori and M. Itoh: Phys. Rev. B, **76**(2007), 212103.
- (9) H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Taniguchi, M. Itoh and I. Tanaka: Phys. Rev. B, **84**(2011), 104114.
- (10) H. Taniguchi, H. P. Soon, T. Shimizu, H. Moriwake, Y. J. Shan and M. Itoh: Phys. Rev. B, **84**(2011), 174106.
- (11) D. Fu, M. Endo, H. Taniguchi, T. Taniyama and M. Itoh: Appl. Phys. Lett., **90**(2007), 252907.
- (12) H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara and D. Fu: Jpn. J. Appl. Phys., **51**(2012), 09LE02.
- (13) H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara and D. Fu: Jpn. J. Appl. Phys., **52**(2013), 09KF08.
- (14) H. Moriwake, A. Konishi, C. A. J. Fisher, T. Ogawa, A. Kuwabara and D. Fu: J. Appl. Phys., **119**(2016), 064102.
- (15) H. Moriwake, A. Konishi, T. Ogawa, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, K. Shitara and D. Fu: Phys. Rev. B, **97**(2018), 224104.
- (16) H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, R. Huang, T. Hitosugi, Y. H. Ikuhara, H. Oki and Y. Ikuhara: Adv. Mater., **25**(2013), 618-622.
- (17) K. Fujimura, A. Seko, Y. Koyama, A. Kuwabara, I. Kishida, K. Shitara, C. A. J. Fisher, H. Moriwake and I. Tanaka: Adv.

