第一原理計算による強誘電相転移とその材料特性の研究

ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 森分博紀

Hiroki MORIWAKE: Ferroelectric Phase Transition and Material Property Studies Using State-of-the-Art First-Principles Calculations

Ferroelectric material studies, e.g., ferroelectric phase transition of BaTiO_3 , and CdTiO_3 , those involving soft-mode phonon, ferroelectric structure and, its materials properties using state-of-the-art first-principles calculations are described.

1. はじめに

第一原理計算は、実験結果を用いずに、量子力学の原理にのみ基づきシュレディンガー方程式を解くことにより、物質中の電子状態を計算し、そこから物質の構造、物性、特性、機能などを計算する理論計算の手法である。この第一原理計算であるが、この数十年の間に計算技術に大きな進展があった。

1990年代以降、擬ポテンシャル法の完成により、効率の良い構造最適化が可能になり、未知物質の構造やその材料特性などを実験データをまったく用いることなく予想予測することができるようになり、本来の意味での第一

原理計算が可能になった。また、本稿で対象としている実用セラミックス材料として重要な、強誘電体材料に関する第一原理計算技術の進展としては、1990年代にBerry位相の計算¹⁾が定式化され固体物質の自発分極が計算可能になったことにより、その適用範囲が大きく拡大した。2000年代に格子振動の第一原理計算が可能となり、構造相転移の重要な情報であるソフトモードを理論計算から予測できるようになっている。さらに、最近では、線形応答理論を応用した、密度汎関数摂動理論により材料の誘電率、圧電定数などを計算できるようになっている。第一原理計算の手法に関しては優れた書籍、解説記事があるので合わせて参照いただきたい。^{2),3)}

また、これらの計算を実現可能としている、コンピュータハードの進歩も忘れてはならない。近年の計算機性能の向上は目覚しく、私たちが日常業務に使っているパーソナルコンピュータであっても、一昔前のスーパーコンピュータ並の演算性能を有している。これらを数台から数百台、高速のネットワークで結合したPCクラスタ(図1)を用いることにより、一研究室、一研究機関においても第一原理計算に必要な計算環境を整備することができるようになっている。

2. 計算手法

本稿における第一原理計算には密度汎関数理論に基づくProjector-augmented wave (PAW) 法⁴⁾を用い、交換相関ポテンシャルには局所密度近似⁵⁾ Local density approximation (LDA) 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⁶⁾を用いている。

3. BaTiO_3 の強誘電相転移とその自発分極

BaTiO_3 は室温付近において $\epsilon = 4000$ 程度の非常に大きな誘電率を広い温度範囲で有することから、積層セラミックスコンデンサ (MLCC) の誘電体材料として、広く用いられている。この BaTiO_3 はペロブスカイト型結晶構造を

図1 第一原理計算に用いたPCクラスタ。(PC claster used in this study.) 近年の計算機性能の向上により、一研究室、一研究機関においても第一原理計算に必要な研究環境を整備することができるようになっている。構成：計算ノード48台、CPU：Xeon-W5690 (ヘキサコア, 3.46 GHz) × 2, メモリ：24 GB (DDR3 1333 MHz), ネットワーク：InfiniBand (20 Gbps)。

図2 第一原理計算により決定したBaTiO₃のフォノン分散曲線。(a) 立方晶 ($Pm\bar{3}m$), (b) 正方晶 ($P4mm$), (c) 斜方晶 ($Amm2$), (d) 菱面体晶 ($R3m$). (Phonon dispersion curves of BaTiO₃ determined by first-principles calculations. (a) Cubic ($Pm\bar{3}m$), (b) Tetragonal ($P4mm$), (c) Orthorhombic ($Amm2$), (d) Rhombohedral ($R3m$).) (グラフ中振動数が負である部分は振動数が虚数であることを意味する。)(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 Γ 点にあるが、それが順次凍結していくことにより (b) 正方晶 ($P4mm$), (c) 斜方晶 ($Amm2$), (d) 菱面体晶 ($R3m$) へ逐次相転移を示す。

有し、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 ($P4mm$), 斜方晶 ($Amm2$), 菱面体晶 ($R3m$) に相転移をする。この温度による相転移も第一原理計算によるフォノン分散曲線の計算を行えば、図2に示すように Γ 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性相転移であることが理解できる。図2にBaTiO₃各相のフォ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2aに示すように立方晶では三重縮退

図3 ソフトモードの説明の模式図。(Schematics for soft-mode phonon explanation.) 図3に模式的に示すように通常の実数の振動数を有する格子振動の場合は原子変位に伴って復元力が働き、原子位置を元に戻す力が働くことにより、ある振動数で安定に振動することになるが、虚数の振動数を有する振動の場合には原子変位に伴う復元力が働かず、原子が元の位置には戻らずに新しい位置に変位してしまうことを意味しており、ソフトモードフォノンと呼ばれる。

したソフトモード (虚数振動数モード) が Γ 点にあるが、その1つ (c軸方向) が凍結することにより、c軸方向に自発分極が発生し、強誘電体となり、正方晶となる。図2bの正方晶でもまだ、二重縮退したソフトモードが Γ 点に存在し、その1つが凍結することにより、斜方晶となり、最終的には図2cの斜方晶で唯一残ったソフトモードが凍結し、菱面体晶に相転移する。図2d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。計算結果と実験結果は驚くほどよく対応している。⁷⁾

ここで、ソフトモードについて簡単に説明しよう。図3に模式的に示すように通常の実数の振動数を有する格子振動の場合は原子変位に伴って復元力が働き、原子位置を元に戻す力が働くことにより、ある固有の振動数で安定に振動することになるが、虚数の振動数を有する振動の場合には原子変位に伴う復元力が働かず、原子が元の位置には戻らずに新しい位置に変位してしまうことを意味しており、ソフトモードフォノンと呼ばれる。このソフトモードの各原子の変位方向が空間反転対称性を破る方向である場合、強誘電体相転移が引き起こされることとなる。

この強誘電体であるBaTiO₃の重要な特性は外部から電界を印加しなくても、自発的に電気分極を有していることであり、自発分極と呼ばれている。強誘電体の物性、材料特性を研究するためには、この自発分極を定量的に正確に計算する必要がある。強誘電体における自発分極の起源は、物質を構成している正、負に帯電したイオンが空間反

図4 形式電荷とBorn有効電荷により求めた正方晶BaTiO₃の自発分極。(Spontaneous polarization value of tetragonal BaTiO₃ determined by nominal charge and Born effective charge.) (a)に示すように形式電荷を用いて自発分極を計算すると大幅に過小評価してしまうが、Berry位相の計算により決定したBorn有効電荷を用いて計算すると実験値をよく再現できる。

転対称性を破る方向に相対的に変位することにより、電気双極子が生じることにある。第一原理計算、または実験により、各構成イオンの位置が正確に決定されているならば、図4aに示すように、各構成イオンの形式電荷は、BaTiO₃の場合Baは+2価、Tiは+4価、酸素は-2価とわかっているので、直ちに自発分極が計算できるように思われるが、実際にこの方法で正方晶BaTiO₃の自発分極を計算すると0.15 C/m²と、実験値の0.27 C/m²を大幅に過小評価してしまう。これは一体何処に問題があるのだろうか？

孤立分子の場合は、その電子密度分布が第一原理計算などにより決定されれば、その分子の有する自発分極は容易に計算することができる。しかし単位胞が三次元的に周期配列している固体結晶の場合は、各単位胞間に電子分布の重なりがあるため、状況が変わってくる。BaTiO₃は400 Kで立方晶から正方晶に相転移して強誘電体となる。このときのBaTiO₃の電子密度分布は図4bに示されるように単位胞間に大きな重なりがあり、イオンの変位に伴う単位胞を越えての電子密度の変化(量子力学的な電流)があり、正確な分極の計算にはこの効果を正しく取り入れてやる必要がある。このためには、Berry位相の計算を行う必要があり、このときこの効果は、形式電荷から動的有効電荷(Born有効電荷)への変化という形で組み入れることができる。図4bに、計算で求められたBorn有効電荷の値を示す。Tiが+7.8価、分極方向であるc軸方向にTiと結合しているOが-6.1価というように、形式電荷に比べてBorn有効電荷が大幅に増大していることがわかる。このBorn有効電荷を用いて計算した自発分極は0.28 C/m²となり、実験値をよく再現している。このことは、一見古典的にみえる強誘電体の正確な理解のためには量子力学が必要不可欠であることを示しており興味深い。

図5 CdTiO₃の室温相である斜方晶(*Pnma*)の結晶構造。(Crystal structure of room temperature phase orthorhombic (*Pnma*) CdTiO₃.) TiO₆八面体が回転していることがわかる。

4. CdTiO₃の強誘電相転移

前節で強誘電体相転移とソフトモード、その第一原理計算がよく実験と一致することを紹介したが、では、第一原理計算から実験結果を予測予想することは可能であろうか？ CdTiO₃は室温では図5に示すような斜方晶(*Pnma*)の構造を有しており85 K付近の低温で強誘電体に相転移する。一方、CaTiO₃は室温でCdTiO₃と同じ斜方晶(*Pnma*)の構造を有しているが、CdTiO₃と異なり、強誘電体へは相転移しない。これらの物質についても同様にフォノン分散の計算を実施した。

図6に計算により決定した斜方晶(*Pnma*)CdTiO₃およびCaTiO₃のフォノン分散を示す。両者のフォノン分散を比較すると、強誘電体相転移を示すCdTiO₃ではΓ点に虚数の振動数を有するフォノンモードが存在するが、強誘電体相転移を示さないCaTiO₃では、すべての波数空間において実数の振動数を有しており、ソフトモードフォノンを有していないことがわかる。このため、CaTiO₃は、室温相である斜方晶(*Pnma*)が動的に安定な構造となりこれ以上相転移しないことが明確に示される。このように格子振動の第一原理計算を実施することにより、強誘電体相転移の有無を予測することができる。⁸⁾

さて、このCdTiO₃は近年良質の単結晶試料が合成され、典型的なソフトモードがラマン散乱の実験により観測されており注目されている。ソフトモード(虚数振動数)は常誘電体相に存在し、強誘電体相ではそれが通常のフォノンモードに凍結している。これは実験的に見ると、低温から転移温度に向かって振動数の減少として観測される。このCdTiO₃であるが通常のパロブスカイト型強誘電体が立方晶(*Pm3m*)から正方晶(*P4mm*)へ相転移するのに対し

図6 第一原理計算により決定した斜方晶($Pnma$) (a) CdTiO_3 および (b) CaTiO_3 のフォノン分散曲線. (Phonon dispersion curves of room temperature phase $Pnma$ determined by first-principles calculations. (a) CdTiO_3 , (b) CaTiO_3 .) 両者のフォノン分散を比較すると、強誘電体相転移を示す CdTiO_3 では Γ 点に大きなソフトモードフォノンが存在するが、強誘電体相転移を示さない CaTiO_3 では、すべての波数空間において実数の振動数を有しており、ソフトモードフォノンを有していない。

て、立方晶 ($Pm\bar{3}m$) から TiO_6 八面体が回転した斜方晶 ($Pnma$) に相転移した後に、強誘電体に相転移する。相転移点において誘電率の発散を示し、ソフトモードの凍結による変位型の強誘電性相転移を示す。その際、格子定数は相転移前後でほとんど変化せず、原子変位もきわめて小さいために、その強誘電相の詳細な構造はこれまで決定されていなかった。高精度な構造解析実験によっても同じ斜方晶の $Pna2_1$ (#33) と $P2_1ma$ (#26) が報告されており、状況は混沌としていた。著者らは、この CdTiO_3 に対して第一原理計算による検討を試みた。その結果は図6aに示すように、斜方晶 ($Pnma$) において、 Γ 点に虚数の振動数を有するフォノンモードが1つだけ存在することが判明した。このソフトモードの変位パターンは図7aに示すものであり、Tiと酸素の相対変位により、 b 軸方向に分極が生じることがわかる。その他の方向には土同等の変位を示しており、分極は発生しない。この変位を許容して、再度構造最適化することにより、ソフトモードが導く構造を決定した。その結果、空間群は中心対称性のない $Pna2_1$ となった。また、こ

日本結晶学会誌 第54巻 第4号 (2012)

図7 第一原理計算により決定された室温相 ($Pnma$) CdTiO_3 のソフトモードの変位パターン. (a) $Pna2_1$, (b) $P2_1ma$ (Soft-mode displacement pattern of CdTiO_3 phase $Pnma$ phase determined by first-principles calculations. (a) $Pna2_1$, (b) $P2_1ma$.)

図8 室温相 ($Pnma$) から強誘電相 ($Pna2_1$) へのソフトモード原子変位によるエネルギー変化. (Energy surface of soft-mode displacement of CdTiO_3 from $Pnma$ to $Pna2_1$.) 横軸は室温相 ($Pnma$) を0, 強誘電相 ($Pna2_1$) を1として規格化した原子変位。

の構造は、常誘電相である $Pnma$ と比較すると、化学式あたり、0.2 meV 安定であることがわかった。この際の原子変位によるエネルギー変化は微小な構造変化を反映し、化学式あたり 0.2 meV と非常に小さいものであったため、室温相 ($Pnma$) から強誘電相 ($Pna2_1$) への原子変位を規格化して、原子変位によるエネルギー変化をプロットし、検証した。その結果、図8のようになり強誘電相 ($Pna2_1$) へ原子が変位することにより、確かにエネルギーが安定化されていき、強誘電相 ($Pna2_1$) にて最小値を有していることが明らかになった。これは、第一原理計算が構造の変化に対して非常に高い精度で計算できていることを示している証拠となる。(このような高い計算精度を得るためには、種々の計算条件を検討しなければならないことはいうまでもない。) 決定された強誘電体相についても同様にフォノン分散曲線の計算を実施したところ、図9bに示すよう

図9 第一原理計算により決定したCdTiO₃のフォノン分散曲線。(a) 室温相斜方晶 (*Pnma*), (b) 強誘電相 (*Pna2₁*). (Phonon dispersion curves of CdTiO₃ determined by first-principles calculations. (a) room temperature orthorhombic phase (*Pnma*) (b) ferroelectric phase (*Pna2₁*).) 室温相斜方晶 (*Pnma*) のソフトモードが凍結し強誘電相 (*Pna2₁*) に相転移し、強誘電相 (*Pna2₁*) ではソフトモードが消失しこれ以上相転移しない。

に、波数空間すべてにおいてソフトモードは存在しない。これは、強誘電相 (*Pna2₁*) が動的に安定な構造であり、これ以上の相転移は起こらないことを示唆している。このCdTiO₃については*Pna2₁*以外にも*P2₁ma*もしばしば強誘電相として実験により報告されている。常誘電相*Pnma*のフォノン分散曲線をよく見ると、実数の振動数を有するものの非常に低い振動数を有しているフォノンモードがΓ点に存在していることがわかる。このモードの変位パターンは図7bに示すものであり、これを許容するともう1つの実験的に報告されている強誘電相である*P2₁ma*が導かれる。しかしながら、常圧においては、このモードは実数の振動数を有する安定なフォノンモードであり、*P2₁ma*への構造相転移は起こらないはずである。この問題についても、第一原理計算からの解析を試みた。CdTiO₃の室温相 (*Pnma*) の結晶格子体積をそれぞれ計算により決定された平衡体積から±2%変化させた構造について同様にフォノン分散曲線の計算を実施したところ大変興味深い結果が得られた。計算結果を図10に示す。体積を平衡体積から2%拡張させた場合、平衡体積では実数であったこのモ

図10 CdTiO₃の室温相 (*Pnma*) の結晶格子体積をそれぞれ計算により決定された平衡体積から±2%変化させた構造についてのフォノン分散曲線の計算結果。(a) 格子体積を平衡体積から2%拡張, (b) 格子体積を平衡体積から2%圧縮。(Phonon dispersion curves of *Pnma* phase of CdTiO₃ determined by first-principles calculations. (a) expanded +2%, (b) compressed -2% from theoretical volume.)

ードの振動数が虚数に変わり、ソフトモードに変化することがわかった。これは、結晶に引っ張り方向の歪がかかることにより*P2₁ma*への強誘電性相転移も実現している可能性があることを示唆する結果となっている。つまり、結晶成長条件、サンプル作製条件によっては*Pna2₁*だけでなく、*P2₁ma*についても強誘電相として実現する可能性があることを示している。逆に結晶格子体積を平衡体積から2%圧縮すると、すべてのソフトモードは消失し、室温相である、*Pnma*が基底状態となり、強誘電体への相転移は抑制されることがわかる。このようにCdTiO₃は圧力に対して強誘電体相転移が敏感に反応する物質であることが理論計算から理解される。実際にこのような圧力を加えた実験を行うことは一般に難しいが、第一原理計算では、圧力や歪みを加えた計算は比較的簡単に行うことができる。

5. まとめ

第一原理計算による強誘電相転移とその材料特性の研究についてBaTiO₃, CdTiO₃, CaTiO₃を例として解説した。第一原理計算が強誘電体材料研究、ひいては材料設計に有

効であることをご理解いただけたことと思う。この第一原理計算は、結晶構造を実験結果なしに決定することができるため、結晶構造解析と相補的に用いることにより、強力な構造解析ツールとなる。また、放射光X線回折による電子密度解析の結果との整合性も非常に良い。筆者らのグループでは、これらの高精度実験と第一原理計算との連携による材料研究を展開している^{9),10)}。今後、多くの研究グループで第一原理計算が活用されることを期待する。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、産業技術総合研究所橋本保博士、東京工業大学谷口博基助教、ファインセラミックスセンター桑原彰秀博士、Craig A.J. Fisher博士との共同研究である。ご指導、ご助言いただいた京都大学田中功教授、東京工業大学伊藤満教授、東京大学幾原雄一教授、宇都宮大学単躍進准教授、北陸先端科学技術大学院大学寺倉清之教授に感謝する。

また、本研究は日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(C) No.21560708, No.24560833 および文部科学省特定領域研究No.474「機能元素のナノ材料科学」からの助成を受けたものである。

文 献

- 1) R. Resta: *Ferroelectrics* **136**, 51 (1992).

- 2) 寺倉清之: 固体物理 **35**, 620 (2001).
- 3) 例えば, 小口多美夫: バンド理論, 内田老鶴圃, 東京 (1999).
- 4) G. Kresse and J. Furthmüller: *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996).
- 5) D. M. Ceperley and B. J. Alder: *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- 6) K. Parlinski, Z. Q. Li and Y. Kawazoe: *Phys. Rev. Lett.* **78**, 40636 (1997).
- 7) H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara and T. Hashimoto: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 09NE02.
- 8) H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, H. Taniguchi, M. Itoh and I. Tanaka: *Phys. Rev. B* **84**, 104114 (2011).
- 9) H. Moriwake, C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, T. Tohei and I. Tanaka: *J. Korean Phys. Soc.* **59**, 2497 (2011).
- 10) H. Taniguchi, H. P. Soon, T. Shimizu, H. Moriwake, Y. J. Shan and M. Itoh: *Phys. Rev. B* **84**, 174106 (2011).

プロフィール

森分博紀 Hiroki MORIWAKE
 ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所
 Nanostructures Research Laboratory
 Japan Fine Ceramics Center
 〒456-8587 名古屋市熱田区六野2-4-1
 2-4-1 Mutsuno, Atsuta, Nagoya 456-8587, JAPAN
 最終学歴: 京都大学工学研究科博士後期課程指導
 認定退学 博士(工学)
 専門分野: 第一原理計算による材料研究
 現在の研究テーマ: 強誘電体, Liイオン電池材料
 などの機能材料の第一原理計算
 趣味: アメリカンフットボール, モーグルスキー,
 テニス