

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月21日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560708

研究課題名（和文） ラマン散乱と第一原理計算の連携による巨大誘電応答メカニズムの解明

研究課題名（英文） Study on the giant ferroelectric phenomenon by corroboration between first-principles calculations and Raman scattering

研究代表者

森分 博紀（MORIWAKE HIROKI）

一般財団法人ファインセラミックスセンター 主席研究員

研究者番号：40450853

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、第一原理計算と高精度な実験を連携させることにより巨大な強誘電物性のメカニズムを解析、解明することであり、本研究で開発した手法によりこれまで強誘電相の構造が決定できていなかった、 $\text{CdTiO}_3$  の Phonon 計算を実施しソフトモードとその変位ベクトルを高精度に決定し、そのソフトモードから導かれる強誘電相の構造を決定することが出来たなどの成果を挙げる事ができた。

研究成果の概要（英文）：Aim of this study is to reveal the atomistic mechanism of the giant ferroelectric phenomenon by corroboration between first-principles calculations and precise experiments. Using the method which was developed by this study, we revealed ferroelectric structure of  $\text{CdTiO}_3$ . In this study, we determined ferroelectric soft-mode and its displacement vector of  $\text{CdTiO}_3$ . Using this information we determined its ferroelectric structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：誘電体、強誘電体、第一原理計算、ラマン散乱

## 1. 研究開始当初の背景

強誘電体材料はアクチュエータ、強誘電体メモリ、発振子、コンデンサなどとして広く応用されている重要な材料である。これら強誘電体材料においては、局所的なゆらぎ（組成、構造）により巨大応答が発現していると考えられている。例えば圧電材料であるPTZにおいては、その組成による相境界であるMorphotropic Phase Boundary (MPB)において局所的構造ゆらぎが発生し、巨大圧電性が

発現する。また、リラクサー系材料では、局所的に対称性の低下した領域 Local Symmetry Breaking Region (LSBN) が生成することにより、構造揺らぎが発生し巨大誘電率、巨大圧電性が発現する。また、積層セラミックスコンデンサ (MLCC) 材料においては、 $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子にドーパントが粒界拡散により不均一に分布し、組成ゆらぎが導入されることにより、温度特性の平坦化、信頼性の向上等が達成されている。しかしながら、これらの

材料特性の起源となっている局所的なゆらぎ（組成，構造）については，十分に理解されておらず，その特性との関連についても十分に解明されているとは言えない状況であった。

## 2. 研究の目的

本研究では，強誘電体の巨大物性を研究する。このために理論計算（第一原理計算，分子動力学計算）及び原子レベル計測（収差補正STEM，マイクロラマン散乱）の連携により，強誘電体の構造，ソフトモードフォノンを解明し，これらを高精度な実験と連携させることにより強誘電体の構造相転移，巨大強誘電体物性についての基礎的な知見を得る。これらを活用して，ナノ構造制御による新規強誘電体材料設計を究極の目標としている。これまで，これらが解明されていない理由としては，理論計算からのアプローチによって，ゆらぎ構造の計算を行おうとすると膨大な計算資源が必要となり，現実的な計算時間において意味のある結果を得ることが困難であった。近年計算技術（ハード，ソフト）の進歩により大幅にこの制限が緩和され大きな成果が挙げられている。

## 3. 研究の方法

本研究では，強誘電体の巨大物性を研究するための手法として，有限温度物性をシミュレーションできる大規模分子動力学シミュレーションソフトウェアの開発を行った。また，ラマン散乱実験にて得られるフォノンの情報を解釈することの出来るフォノン計算技術を獲得し，これらを高精度な実験と連携させることにより強誘電体の構造相転移，巨大強誘電体物性についての基礎的な知見を得る。

## 4. 研究成果

1) 大規模分子動力学シミュレーションソフトウェアの開発  
局所的なゆらぎが関係する材料物性の理解には，局所的ゆらぎを再現できる大規模な理論計算が必要不可欠であり，この開発を行う。第一原理計算，古典分子動力学を駆使した，有限温度での大規模計算実験を行えるようにソフトウェア開発を行ない，これを完了した。BaTiO<sub>3</sub>の逐次強誘電体相転移を例として説明する。BaTiO<sub>3</sub>はペロブスカイト型結晶構造を有し，高温では立方晶であるが，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本研究にて開発した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1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行き強誘電性相転移を示すことが理解できる。しかしながら，そ

れらの構造相転移の温度依存性や有限温度でのみ安定な構造，例えば，正方晶 BaTiO<sub>3</sub>の材料特性を第一原理計算を用いて計算することは一般に難しい，そこで温度による熱振動を取り込んだ計算を行いたいわけであるが，これを第一原理計算いわゆる第一原理

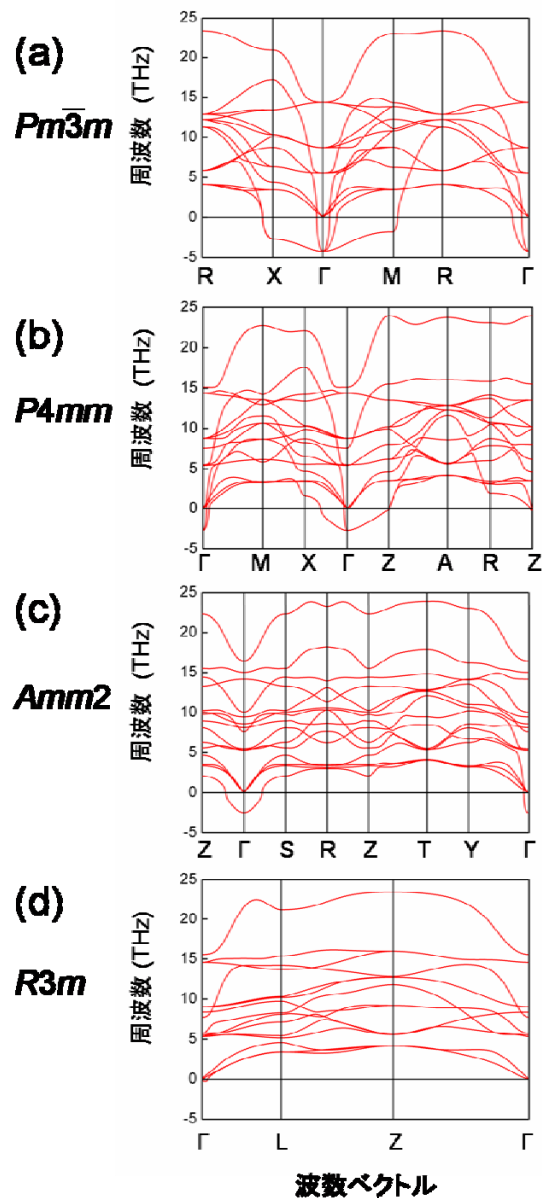


図1 BaTiO<sub>3</sub>各相のフォノン計算結果

分子動力学法で行うには現在のコンピュータを用いても現実的な時間では有効な計算結果を得ることは困難である。そこで著者らの研究グループでは第一原理計算の結果を半定量的に再現するような古典分子動力学法のポテンシャル・モデルであるシェル・モデルを用いて，大規模な有限温度での計算を行っている。図2にBaTiO<sub>3</sub>の温度変化による構造相転移の計算結果を示す。温度の絶対値にはまだ誤差があるが，BaTiO<sub>3</sub>の温度変化に

よる逐次相転移を再現すること、ソフトモードを有しており動的には安定ではない相が有限温度でのゆらぎが導入されることにより、安定化されている様子が再現出来ている。今後はこの理論計算手法を活用して強誘電体材料の有限温度物性、特に巨大強誘電体物性についての研究を展開する予定である。

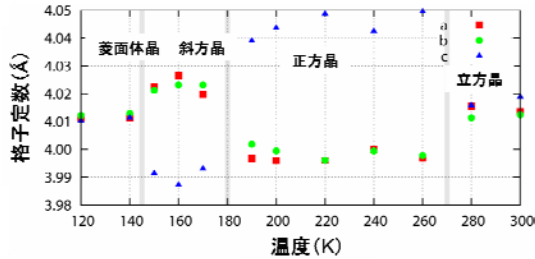


図2 BaTiO<sub>3</sub>の温度変化による構造相転移の計算結果

2) 第一原理計算と高精度実験との連携によるCdTiO<sub>3</sub>強誘電体相構造の決定  
CdTiO<sub>3</sub>は85K付近で誘電率の発散を伴い、強誘電体相へと相転移する。その際に図3に示すようにソフトモードが転移温度に向かって振動数が0になる様子が本研究グループの連携研究者によりラマン散乱にて観測されている。

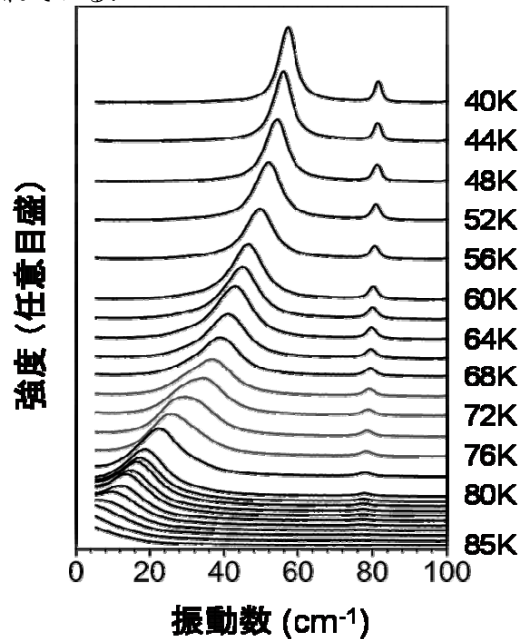


図3 CdTiO<sub>3</sub>のソフトモード観測結果

このような実験結果にも関わらず、CdTiO<sub>3</sub>の強誘電相の詳細な構造は、強誘電相転移における、構造変化が小さいために実験にて決定することが困難であった。この問題に関して高精度なフォノン計算を実施して検討した。

図4にCdTiO<sub>3</sub>の室温相であるPnma構造でのフォノン分散曲線の計算結果を示す。計算の結果Pnma構造のΓ点に大きなソフトモードが一つだけ存在することが分かる。このソフトモードの変位ベクトルを許容して構造最適化を実施すると、実験的に報告されているCdTiO<sub>3</sub>の強誘電相の一つである、Pna2<sub>1</sub>構造が導かれる。この結果は、CdTiO<sub>3</sub>の強誘電相の構造はPna2<sub>1</sub>構造であることを理論計算の立場から示している。

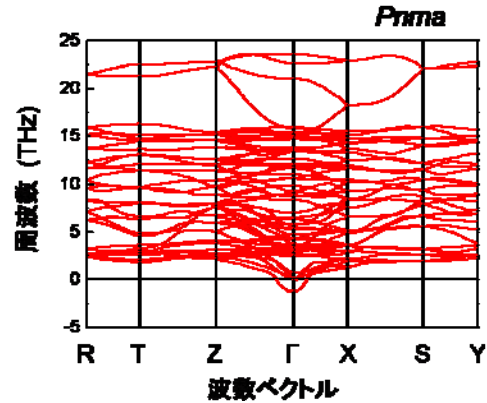


図4 CdTiO<sub>3</sub>の室温相であるPnma構造のフォノン分散曲線の計算結果

また、図4のPnma構造のフォノン分散曲線の計算結果を見ると、実数の周波数であるが、非常に周波数の低いフォノンがΓ点に一つ存在することがわかった。これは、もう一つの実験的に報告されているCdTiO<sub>3</sub>の強誘電相の一つである、P2<sub>1</sub>ma構造へと導くフォノンであることがわかった。このフォノンは引っ張り圧力がかかると容易にソフトモード化することが分かった。これは、結晶成長過程にて引っ張りの応力がかかった時などにはCdTiO<sub>3</sub>のもう一つの強誘電相である、P2<sub>1</sub>ma構造も出現することを示唆している。これらの計算結果と実験結果により、CdTiO<sub>3</sub>の強誘電相転移のメカニズムを明確にすることが出来、強誘電における巨大物性についての基礎的な知見を得ることが出来た。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- 1) First-principles calculations of lattice dynamics in CdTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>: Phase stability and ferroelectricity, Hiroki Moriwake, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Hiroki Taniguchi, Mitsuru Itoh, and Isao Tanaka, *Phys. Rev. B* **84** (2011) 104114. (査読有)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.84.104114
- 2) Anisotropic Permittivity of

- Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>:A First-Principles Study, Hiroki Moriwake, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Tamotsu Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011) 09NE02. (査読有) DOI: 10.1143/JJAP.50.09NE02
- 3) First-principles Calculations of the Phase Transition in CaTiO<sub>3</sub> under Negative Static Pressure, Hiroki Moriwake, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Tetsuya Tohei, Isao Tanaka, *J. Korean Phys. Soc.* **59**, (2011), 2497-2502. (査読有) DOI: 10.3938/jkps.59.2497
  - 4) First-Principles Calculations of Electronic Structure and Solution Energies of Mn-Doped BaTiO<sub>3</sub>, Hiroki Moriwake, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010)09MC01. (査読有) DOI: 10.1143/JJAP.49.09MC01
  - 5) First-Principles Calculations of Rare-Earth Dopants in BaTiO<sub>3</sub>, Hiroki Moriwake, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009), 09KC03. (査読有) DOI: 10.1143/JJAP.48.09KC03
- [学会発表] (計10件)
- 1) 森分博紀, 第一原理計算を活用した材料研究, 防衛大学校 通信工学教室 課外講演 2012年10月5日, 防衛大学校 (横須賀) (招待講演)
  - 2) 森分博紀, 第一原理計算を活用した材料研究, 文部科学省科学研究費 特定領域研究 474 機能元素のナノ材料科学 第四回若手の会, 2012年9月28日, 師崎 (愛知県) (招待講演)
  - 3) Hiroki Moriwake, Structural analysis of ferroelectric phase of CdTiO<sub>3</sub> from first-principles calculations, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim 9) 2011年7月10日-14日, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia (招待講演)
  - 4) Hiroki Moriwake, Structural analysis of ferroelectric phase of CdTiO<sub>3</sub> from first-principles calculations, Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2012, 2012年1月29日-2月1日
  - 5) 森分博紀, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 電子相関効果を考慮した第一原理計算による BaTiO<sub>3</sub> への Mn 固溶状態解析とその MLCC 信頼性への影響に関する研究, 第 27 回強誘電体応用会議, 2010 年 5 月 26 日, コープイン京都 (京都)
  - 6) 森分博紀, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, BaTiO<sub>3</sub> への Mn 固溶エネルギーの第一原理計算, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 2010 年 9 月 25 日, 大阪府立大学 (大阪)
  - 7) Hiroki Moriwake, Craig A. Fisher, Akihide Kuwabara, First-Principles Calculations of Electronic Structure and Solution Energies of Mn-Doped BaTiO<sub>3</sub>, Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2011, 2011 年 2 月 1 日, NIST アメリカ
  - 8) Hiroki Moriwake, First-principle calculation of ferroelectric phase transition of CaTiO<sub>3</sub>, The 27th International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 2010 年 11 月 24 日-11 月 26 日, Songdo Convensia Incheon, Korea (招待講演)
  - 9) Hiroki Moriwake, First-principle calculation of ferroelectric phase transition of CaTiO<sub>3</sub>, The 8th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE08), 2010 年 8 月 5 日, イーグレ姫路 (兵庫県) (招待講演)
  - 10) Hiroki Moriwake, First-principles calculation of ferroelectric phase transitions in perovskite titanates, The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3), 2009 年 6 月 19 日, メルパルク横浜 (招待講演)
- [図書] (計1件)
- 1) 森分博紀 (分担執筆), 情報機構, 第一原理計算~構造最適化に向けた材料デバイス別事例集~ ISBN 978-4-905545-38-5, 2012 年, 総ページ 342, 執筆範囲 P149-159, P218-227
- ## 6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
森分 博紀 (MORIWAKE HIROKI)  
 一般財団法人ファインセラミックスセンター・主席研究員  
 研究者番号: 40450853
  - (3) 連携研究者  
谷口 博基 (TANIGUCHI HIROKI)  
 東京工業大学・応用セラミックス研究所・助教  
 研究者番号: 80422525
  - 橋本 保 (HASHIMOTO TAMOTSU)  
 独立行政法人産業技術総合研究所・ナノシステム研究部門・研究員  
 研究者番号: 80357772