

令和元年6月4日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19172

研究課題名(和文) 第一原理計算によるポーラーメタル物質の探索

研究課題名(英文) Exploration of polar metal materials by first-principles calculations

研究代表者

赤松 寛文 (Akamatsu, Hirofumi)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10776537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：層状ペロブスカイトCa<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の中心対称性構造と極性構造の全エネルギー差の電子ドープ量依存性を密度汎関数法に基づいて計算したところ、電子ドープ量が高くなるにつれ、極性構造が中心対称性構造と比較してより安定になることがわかった。また、Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>粉末試料を固相反応法により合成し、CaH<sub>2</sub>と混合、真空封入した後加熱することにより、H-イオンドーピングを施した。放射光XRD測定により、結晶構造はポーラーな空間群Cmc2<sub>1</sub>に属することが明らかになった。電気抵抗の温度依存性を調べたところ、半導体的な電子伝導性を示すことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電氣的極性を示す(ポーラーな)点群に属する原子構造と金属的な電子構造を併せ持つポーラーメタルは必然的に希少になる。このポーラーな構造と金属的電気伝導性を併せ持つ物質内部および表面の静電的狀態は、極めて想像しがたいものであり非常に興味深い。本研究では、ペロブスカイト型酸化物の90%以上で見られる構造歪みである酸素配位八面体回転が、物質内の伝導キャリアにより阻害されない、強固な構造歪みであることを示した。ポーラーメタルの設計指針に関する大きな知見を得ることに成功したと言える。

研究成果の概要(英文)：Our first-principles calculations revealed that total energy difference between non-polar and polar phases of a layered perovskite Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> is increased when the amount of excess electron is increased. Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powder samples were prepared via a solid-state reaction method, and the resultant powder was mixed with a CaH<sub>2</sub> powder and heated in a vacuumed glass tube to dope H<sup>-</sup> ions into Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. X-ray diffraction showed that the crystal structure belongs to a polar space group Cmc2<sub>1</sub>. The semiconducting nature was revealed by the temperature dependence of electric conductivity measurements.

研究分野：無機固体化学

キーワード：ポーラーメタル 層状ペロブスカイト 第一原理計算 セラミックス

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ガウスの法則によると、導体の内部においては伝導キャリアによる遮蔽のため電界は存在しない。それによって、電気双極子モーメントの形成やその長距離的秩序が阻害され、中心対称性を破る構造歪みが起こりにくくなる。つまり、電氣的極性を示す(ポーラーな)点群に属する原子構造と金属的な電子構造を併せもつ物質、すなわちポーラーメタルは必然的に希少になる。半世紀以上も前に P. W. Anderson らは「金属における強誘電様相転移」が原理的に起こり得ることを予言したが[P. W. Anderson and E. I. Blount, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1861 (1965).]、これまでにまだ 30 種類程度しか報告されておらず[D. Puggioni and J. M. Rondinelli, *Nat. Commun.* **5**, 3432 (2014).]、そのほとんどがセレンディピティを通じて発見されたものである。このポーラーな構造と金属的電気伝導性を併せ持つ物質内部および表面の静電的状态は、極めて想像しがたいものであり非常に興味深く、触媒やプラズモン材料への応用も期待される。しかし、その希少さゆえに未開拓な研究領域のままである。多くのポーラーメタル物質が見つければ、革新的な材料が生まれる可能性があるため、その物質群の開拓が望まれる。

### 2. 研究の目的

本研究では、第一原理計算と実験的手法を用いて新規なポーラーメタルを探索するとともに、伝導キャリアとの共存が可能なポーラー構造歪みの起原を明らかにし、ポーラーメタル物質の学理構築に繋げることを目的とする。

無機強誘電体の代表的な物質である  $\text{BaTiO}_3$  では、 $\text{Ti}^{4+}$  の  $d^0$  電子状態が 2 次のヤン-テラー効果を引き起こすことで中心対称性を破っている。 $\text{BaTiO}_3$  に電子キャリアをドーピングしていくと強誘電構造歪みが起こらなくなる。一つの原因は、電子ドーピングにより  $d^0$  電子状態が破壊されることである。もう一つの原因は、強誘電構造を安定化している電気双極子モーメント間の長距離的な相互作用が、伝導キャリアによって遮蔽されるためである。電氣的極性をもつ空間群に属する構造と金属的な電気伝導を併せ持つ物質、すなわちポーラーメタルを創製するには、伝導キャリアに邪魔されない、強固な構造歪みによる機構を考えなければならない。なぜ伝導キャリアが中心対称性破れを阻害するのか、あるいは、どういった場合には阻害されないのかを理解し、ポーラーメタルをデザインすることは、圧電体・強誘電体の物理と化学の本質とも関連する。

伝導キャリアにより阻害されない構造歪みの一つとして、ペロブスカイト関連酸化物で見られる酸素配位八面体回転が挙げられる。八面体回転は小さな A サイトカチオンの配位環境を最適化するために起こる構造歪みである。つまり、局所的なカチオン-アニオン間の相互作用がその駆動力であるため、伝導キャリアに対しておおよそ無頓着である。そして層状ペロブスカイトにおいては、八面体回転により中心対称性が破れ得る。実際に、層状ペロブスカイトの一つである Ruddlesden-Popper 構造をもつ  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  はポーラーメタルである。八面体回転のない母構造は  $I4/mmm$  の対称性をもつが、八面体回転により対称性はポーラーな  $Cmc2_1$  まで落ちる。また、 $\text{Ru}^{4+}$  の  $d$  電子の遍歴的な振る舞いにより、金属的な電気伝導を示す[Y. Tshida *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 054412 (2005).]。その他の  $n=2$  の Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイトにおいて、ポーラーメタル物質は報告されていない。本研究では、酸素配位八面体回転が伝導キャリアの導入に対して強固であるという仮説に基づき、 $n=2$  の Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイト強誘電体に電子キャリアを導入するというアイデアで、新規なポーラーメタル物質の創製を試みる。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $n=2$  の Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイト強誘電体  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  の電子ドーブ体に焦点を当て、酸素配位八面体回転を活用したポーラーメタルの設計を行う。

【計算方法】第一原理計算は VASP コードを用いて PAW 法により行った。電子ドーピング状態を反映させるため、ジュリウム・バックグラウンド法により電荷中性を保ちながら過剰電子を導入することで計算を行った。また、参照のため BaTiO<sub>3</sub> についても同様の計算を行った。

【実験方法】上記の第一原理計算により、Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の電子ドーピング体が新規ポラーメタル物質になりうることが予想されたので、それを実証を試みた。H<sup>-</sup>イオンドーピングにより Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の電子ドーピング体の作製を行った。まず、CaCO<sub>3</sub> および TiO<sub>2</sub> を出発原料として、固相反応法により Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉末を合成した。得られた Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 粉末と CaH<sub>2</sub> 粉末を混合し真空封入した後、500 °C で 3 日間熱処理を行った。この熱処理を繰り返すことにより、均一かつ十分に H<sup>-</sup>がドーピングされた H<sup>-</sup>ドーピング体を得た。SPring-8 の BL02B2 において、波長 0.670479 nm で放射光 XRD を行い、Rietveld 解析により H<sup>-</sup>の置換サイトを評価した。また、四端子法により 83–363 K の温度領域で電気伝導度測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 第一原理計算

図 1 に BaTiO<sub>3</sub> と Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の非極性相を基準とした極性相の全エネルギーを、電子ドーピング量(過剰電子数)に対してプロットしたものを示す。ここで、BaTiO<sub>3</sub> については、非極性相および極性相をそれぞれ空間群  $Pm\bar{3}m$  および  $P4mm$  に属する構造とした。Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> については、非極性相および極性相をそれぞれ空間群  $Cmcm$  および  $Cmc2_1$  に属する構造とした。BaTiO<sub>3</sub> では Ti 原子の 6% 以上の電子キャリアが導入されると、極性相の全エネルギーは非極性相のものと同じになる、つまり、極性構造歪みが失われるということがわかった。一方で、Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では電子キャリア量が Ti 原子の量の 10% 以上の領域において、極性相と非極性相の全エネルギー差は電子キャリア量の増加に伴い大きくなることがわかった。すなわち、Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> では電子キャリアを導入すると、極性相の安定性が高まることが明らかになった。

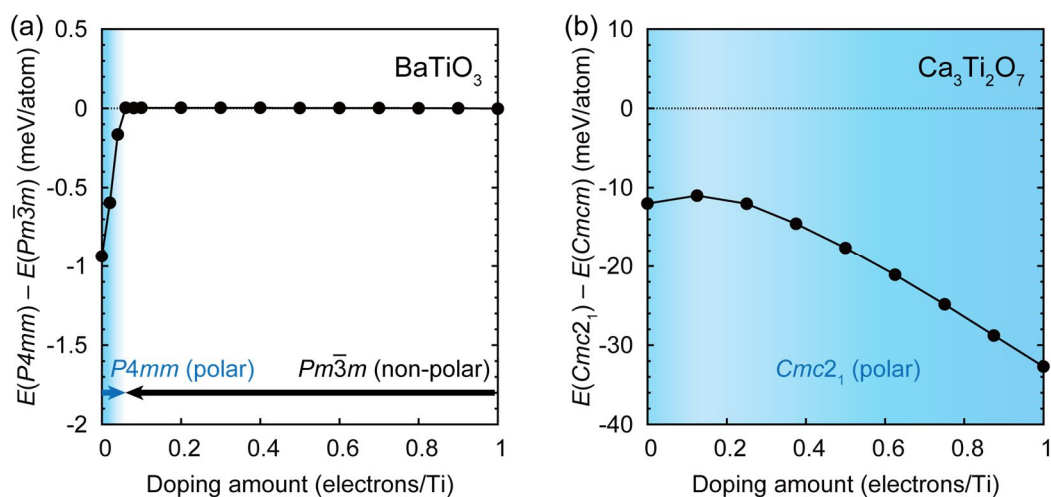


図 1. BaTiO<sub>3</sub> と Ca<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> における非極性相を基準とした極性相の全エネルギーの電子ドーピング量依存性。

## (2) 構造解析

図 2 に H-イオンをドーブした  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  の放射光 XRD パターンを示す。図 2(a)および(b)はそれぞれ  $Cmc2_1$  および  $Cmcm$  モデルで Rietveld 解析を行った結果に対応する。 $Cmc2_1$  モデルの方が良くフィッティングできることがわかった。このことから、H-ドーブ  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  は非ドーブの  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  と同じく、空間群  $Cmc2_1$  の極性構造をもつと言える。

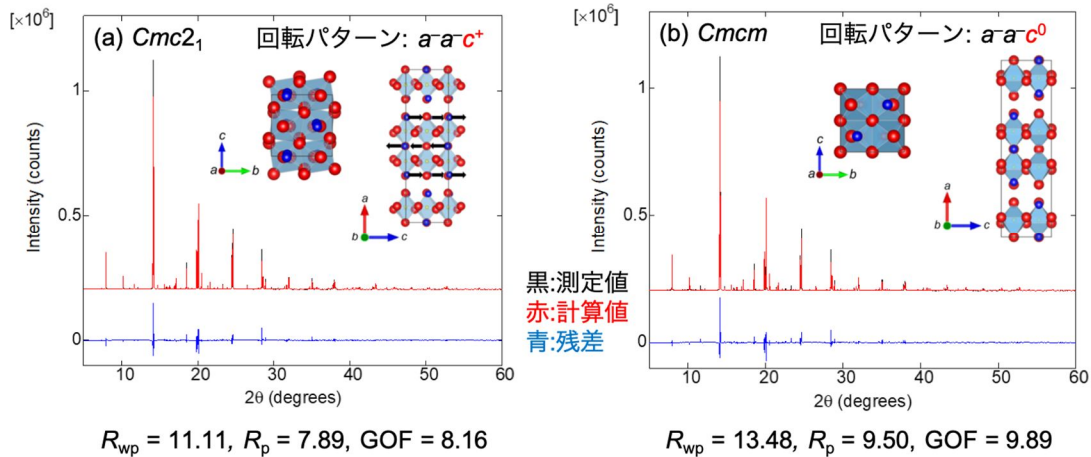


図 2. H-イオンをドーブした  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  粉末の放射光 XRD パターン。(a)および(b)はそれぞれ  $Cmc2_1$  モデルおよび  $Cmcm$  モデルにより Rietveld 解析を行った結果。

## (3) 電子伝導特性

図 3 に H-ドーブ  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  の電気抵抗の温度依存性を示す。温度の上昇に伴い、電気抵抗率が直線的に減少していることから、H-ドーブ  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  は半導体的挙動を示していることがわかる。バンドギャップ型伝導(アレニウスプロット)および可変領域型ホッピング伝導のいずれモデルでもうまく合わないことがわかった。金属化するには、より高いキャリア濃度にする必要がある可能性がある。今後はより強い還元力をもつ金属水素化物を用いて H-ドーブに取り組む予定である。

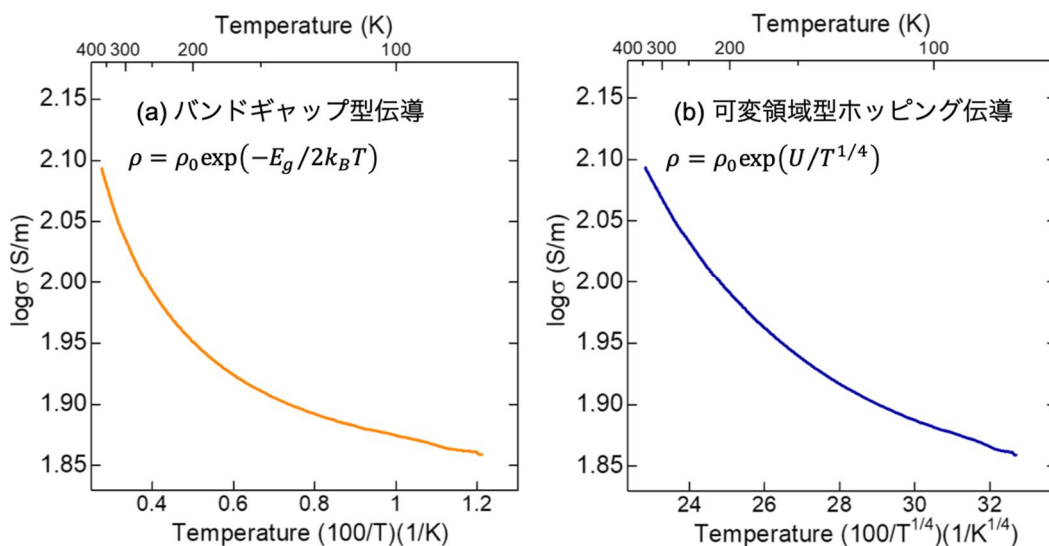


図 3. H-イオンをドーブした  $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  の電気抵抗率の温度依存性。(a)および(b)はそれぞれバンドギャップ型伝導モデルおよび可変領域型ホッピング伝導モデルで解析を行った結果。

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 6 件)

- (1) Mochizuki Yasuhide、Kumagai Yu、[Akamatsu Hirofumi](#)、Oba Fumiyasu、  
Polar metallic behavior of strained antiperovskites  $ACNi_3$  ( $A=Mg, Zn, \text{ and } Cd$ ) from first principles、  
*Physical Review Materials*、査読あり、2、2018、125004-1-10  
DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.125004
- (2) Mochizuki Yasuhide、[Akamatsu Hirofumi](#)、Kumagai Yu、Oba Fumiyasu、  
Strain-engineered Peierls instability in layered perovskite  $La_3Ni_2O_7$  from first principles、  
*Physical Review Materials*、査読あり、2、2018、125001-1-7  
DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.125001
- (3) Yoshida Suguru、[Akamatsu Hirofumi](#)、Tsuji Ryosuke、Hernandez Olivier、Padmanabhan Haricharan、  
Sen Gupta Arnab、Gibbs Alexandra S.、Mibu Ko、Murai Shunsuke、Rondinelli James M.、Gopalan  
Venkatraman、Tanaka Katsuhisa、Fujita Koji、  
Hybrid Improper Ferroelectricity in  $(Sr,Ca)_3Sn_2O_7$  and Beyond: Universal Relationship between  
Ferroelectric Transition Temperature and Tolerance Factor in  $n = 2$  Ruddlesden-Popper Phases、  
*Journal of the American Chemical Society*、査読あり、140、2018、15690-15700  
DOI: 10.1021/jacs.8b07998
- (4) Munro Jason M.、[Akamatsu Hirofumi](#)、Padmanabhan Haricharan、Liu Vincent S.、Shi Yin、Chen  
Long- Qing、VanLeeuwen Brian K.、Dabo Ismaila、Gopalan Venkatraman、  
Discovering minimum energy pathways via distortion symmetry groups、  
*Physical Review B*、査読あり、98、2018、085107-1-11  
DOI: 10.1103/PhysRevB.98.085107
- (5) Yoshida Suguru、Fujita Koji、[Akamatsu Hirofumi](#)、Hernandez Olivier、Sen Gupta Arnab、Brown  
Forrest G.、Padmanabhan Haricharan、Gibbs Alexandra S.、Kuge Toshihiro、Tsuji Ryosuke、Murai  
Shunsuke、Rondinelli James M.、Gopalan Venkatraman、Tanaka Katsuhisa、  
Ferroelectric  $Sr_3Zr_2O_7$ : Competition between Hybrid Improper Ferroelectric and Antiferroelectric  
Mechanisms、  
*Advanced Functional Materials*、査読あり、28、2018、1801856-1801856  
DOI: 10.1002/adfm.201801856
- (6) [Akamatsu Hirofumi](#)、Fujita Koji、Kuge Toshihiro、Sen Gupta Arnab、Rondinelli James M.、Tanaka  
Isao、Tanaka Katsuhisa、Gopalan Venkatraman、  
A-site cation size effect on oxygen octahedral rotations in acentric Ruddlesden-Popper alkali rare-earth  
titanates、  
*Physical Review Materials*、査読あり、採択可、2019

### 〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) Akamatsu Hirofumi、  
Computational and experimental study of functional structural distortions in layered perovskite oxides、  
18th International Conference and Exhibition on Materials Science and Engineering、2018
- (2) 岸本 和久、赤松 寛文、長谷川 丈二、林 克郎、層状ペロブスカイト  $Ca_3Ti_2O_7$  への水素化物

イオンドーピング、セラミックス協会 2019 年年会、2019

(3) 麻木 宗太, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎、Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイト(Rb, Cs)NdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の構造と誘電特性、セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018

(4) 白井 佑弥, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎、第一原理計算による新規層状ペロブスカイト酸窒化物強誘電体の探索、セラミックス協会第 31 回秋季シンポジウム、2018

(5) Yuya Shirai, Hirofumi Akamatsu, George Hasegawa, Katsuro Hayashi、Exploration of novel ferroelectric layered perovskite oxides by first-principles calculations、5th SCI workshop、2018

(6) 白井 佑弥, 赤松 寛文, 長谷川 丈二, 林 克郎、密度汎関数理論によるルドルスデン-ポッター層状酸化物強誘電体の探索、第 28 回日本 MRS 年次大会、2018

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

Researchmap: <https://researchmap.jp/7000017721>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

無し。

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：ゴパラン ヴェンカトラマン

ローマ字氏名：Venkatraman Gopalan

研究協力者氏名：望月 泰英

ローマ字氏名：Yasuhide Mochizuki

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。