

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 1 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560833

研究課題名(和文) 第一原理計算と実験の連携による強誘電体相転移における化学結合とソフトモードの研究

研究課題名(英文) Study of soft-mode and chemical-bonding in ferroelectric phase transition by collaboration between first-principles calculations and precise experiments

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・ナノ構造研究所・グループ長

研究者番号：40450853

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、理論計算(第一原理計算、分子動力学計算)及び高精度な実験(マイクロラマン散乱など)の密接な連携により、強誘電体相転移における化学結合状態、特に共有結合とソフトモードフォノン、また、それらに関連した巨大強誘電体物性との関連を解析することを目標として研究し、有限温度での誘電率のシミュレーション技術を開発した。この技術により、BaTiO₃の巨大誘電率はポテンシャル障壁が熱振動エネルギーと同程度であるソフトモードの存在により発現していることが明らかになり、将来の高誘電率材料開発のための重要な設計指針を提供できた等の成果をあげた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to reveal relationship between soft-mode and chemical-bonding in ferroelectric phase transition by collaboration between first-principles calculations and precise experiments. We find out the mechanism of giant permittivity of BaTiO₃ using newly developed finite temperature simulation. The origin of this giant permittivity is presence of soft-mode with very low potential barrier in BaTiO₃. Our findings provide us with an important insight for high permittivity materials design.

研究分野：第一原理計算による材料研究

キーワード：強誘電体 ソフトモード 第一原理計算 化学結合

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、産業上非常に重要な材料である。しかしながら、これらの強誘電体の巨大な強誘電物性の発現機構の詳細については、十分に理解されているとは言えない状態であり、このことが新材料（非鉛圧電材料、BaTiO₃を凌駕する高誘電率 MLCC 材料等）の開発を困難なものにしている。例えば、非常に大きな圧電定数を有する圧電材料である PZT において、その端成分である PbTiO₃ はペロブスカイト型結晶構造の A サイトを占有する Pb と O の共有結合が大きな強誘電性の発現に重要な働きをしていると考えられている。しかしながら、現実にはそれほど単純ではなく、おなじ Pb - O の共有結合を有している PbZrO₃ では反強誘電体となり強誘電性を示さないなど、強誘電性発現機構と共有結合性の関連は十分に理解されていない。また、強誘電体相転移にはソフトモードフォノンが重要な役割を演じているが、共有結合とソフトモードフォノンの関連についても充分理解されているとは言えない状況である。もし、化学結合状態とソフトモードフォノン、強誘電体相転移との関連性が明確になれば、積極的に化学結合状態を制御することにより、強誘電体相転移を制御でき、その巨大物性も制御・設計が可能であると考えられる。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、理論計算（第一原理計算、分子動力学計算）及び高精度な実験（マイクロラマン散乱など）の密接な連携により、強誘電材料の化学結合状態、特に共有結合とソフトモードフォノン、また、それらに関連した巨大強誘電体物性との関連を解析することを目標として研究した。

3. 研究の方法

提案者らは、【第一原理計算による Ti ペロブスカイト酸化物の化学結合状態、ソフトモードフォノン解析】、【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】、【マイクロラマン散乱・物性測定のための高品位試料の合成手法検討】の3点につき重点的に検討した。

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

古典分子動力学法に基づきシャルモデルを応用したポテンシャル開発を行い、BaTiO₃ をモデル材料として、その精度の検証を実施したところ、BaTiO₃ の温度による逐次相転移はほぼ再現できることが判明した。これを用いて有限温度での誘電率のシミュレーションを行ったところ、その温度依存性の傾向を良く再現することが分かった。これらの結果は、BaTiO₃ の巨大誘電率はポテンシャル障壁が熱

振動エネルギーと同程度であるソフトモードの存在により発現していることを示しており、新規巨大誘電率材料の設計にはこのポテンシャル障壁が熱振動エネルギーと同程度であるソフトモードを物質内に作り込めば良いことが明確になり、将来の高誘電率材料開発のための重要な設計指針を提供できた。但し、本シミュレーションによる誘電率絶対値は実験値を大幅に過小評価するという課題があり、この点については継続検討する必要を認める。(図1)

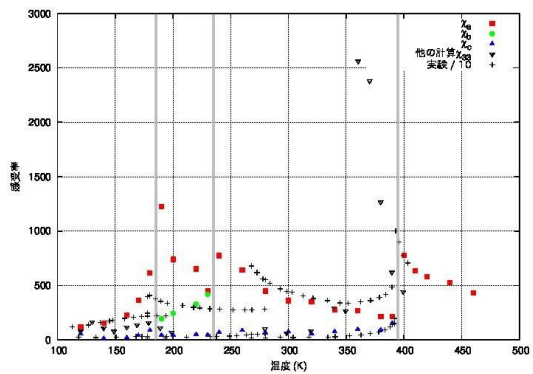


図1 開発した大規模分子動力学シミュレーションソフトウェアにより計算した BaTiO₃ の誘電率温度依存性。誘電率温度依存性が計算出来ている。

2) 第一原理計算による化学結合状態、ソフトモードフォノン解析

新しい強誘電材料の候補としてペロブスカイト型結晶構造に代表される従来の酸素八面体とは異なる四面体ユニットを有する物質群の検討を行い、従来強誘電体にはならないと考えられていた ZnO などのウルツ鉱型結晶構造において $P6_3mc$ $P6_3/mmc$ $P6_3mc$ での分極反転機構により強誘電性を発現する可能性を明らかにした。この強誘電体相転移は高対称性構造 $P6_3/mmc$ からソフトモード凍結による相転移と考えることができることを明らかにした。また、これらの物質群は非常に大きな自発分極を有しており、酸素をカルコゲンに置換しても同様のメカニズムにより強誘電材料となりうることを明らかにし、新規強誘電体材料開発に新たな設計指針を提供した。(図2)

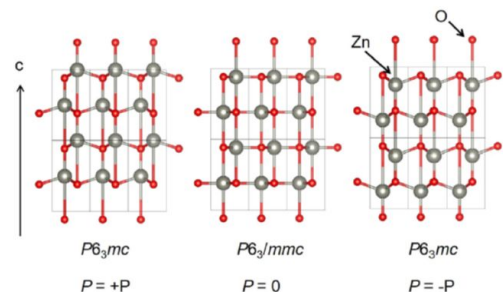


図2 ZnO などのウルツ鉱型結晶構造における $P6_3mc$ $P6_3/mmc$ $P6_3mc$ での強誘電分極反転機構

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 11 件)

- 1) 第一原理計算を用いた MLCC 機能元素の材料設計, 森分博紀, セラミックス, **47**, (2012) 534-540. (依頼原稿)
- 2) 第一原理計算と高精度実験の連携による強誘電体材料研究, 森分博紀, 谷口博基, 橋本 保, 応用物理, **81**, (2012) 760-764. (依頼原稿)
- 3) 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, 森分博紀, 結晶学会誌, **54**, (2012) 226-231. (依頼原稿)
- 4) ペロブスカイト型酸化物における強誘電性の起源 谷口博基, 森分博紀, 結晶学会誌, **54**, (2012) 276-281. (依頼原稿)
- 5) Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains, Hiroki Taniguchi, Akihide Kuwabara, Jungeun Kim, Younghun Kim, Hiroki Moriwake, Sungwng Kim, Takuya Hoshiyama, Tsukasa Koyama, Shigeo Mori, Masaki Takata, Hideo Hosono, Yoshiyuki Inaguma, and Mitsuru Itoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 8088–8092. (査読有)
- 6) First-Principles Study of Point Defect Formation in AgNbO_3 , Hiroki Moriwake, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, and Desheng Fu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013) 09KF08. (査読有)
- 7) Photo-induced change of dielectric response in BaCoSiO_4 stuffed tridymite, Hiroki Taniguchi, Hiroki Moriwake, Akihide Kuwabara, Takuma Okamura, Takafumi Yamamoto, Ryuji Okazaki, Mitsuru Itoh, and Ichiro Terasaki, *J. Appl. Phys.* **115**, 164103 (2014). (査読有)
- 8) Multi-layer ceramic capacitors materials research using first-principles calculations, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **122**, 367-372 (2014). (査読有)
- 9) Dielectric properties of BaTiO_3 by molecular dynamics simulations using a shell model, Tamotsu Hashimoto, Hiroki Moriwake, *Molecular Simulation*, (2014) DOI: 10.1080/08927022.2014.938067. (査読有)
- 10) 第一原理計算の強誘電体材料への適用 - AgNbO_3 における強誘電性の起源の検討 - , 粉体および粉末冶金, 森分博紀, **61** (2014) 387-391. (依頼原稿)
- 11) Ferroelectricity in Wurtzite Structure Simple Chalcogenide, Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Koji Fujimura, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 242909 (2014); doi: 10.1063/1.4884596. (査読有)

〔学会発表〕(計 19 件)

- 1) The 9th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE09) August 7-10, 2012 University of Ulsan Ulsan 680-749, Korea
“Ferroelectric phase transition of AgNbO_3 : a first-principles study”
Hiroki MORIWAKE, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Desheng Fu
- 2) 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJ11) August 20-24, 2012 Ekaterinburg World Trade Centre, Ekaterinburg, Russia.
“First-principles study of the ferroelectric phase of AgNbO_3 ”
Hiroki MORIWAKE, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Desheng Fu.
- 3) 物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 9 月 18 日(火) - 21 日(金)(横浜国立大学), 「 AgNbO_3 強誘電体相の第一原理計算」, 森分博紀, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 符 徳勝
- 4) 日本学術振興会第 161 委員会 第 78 回研究会「エネルギーハーベスト」 2012 年 9 月 21 日(金)(名古屋大学 名古屋) 「第一原理計算から見た強誘電体結晶」 森分博紀 (招待講演)
- 5) 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2013 年 9 月 4 日(水)~6 日(金) (信州大学)「 AgNbO_3 中の欠陥構造と強誘電性に関する第一原理計算」 森分博紀, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 符 徳勝
- 6) 粉体粉末冶金協会平成 25 年度秋季大会 2013 年 11 月 27 日(水)(名古屋国際会議場 名古屋) 「強誘電体材料の第一原理計算」 森分博紀 (招待講演)
- 7) Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2014 January 26 – 29, 2014, Carnegie Institution of Washington Washington, DC, USA
“First-principles Calculations of Ferroelectricity in Wurtzite Structured Simple Chalcogenides”
Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Koji Fujimura, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh
- 8) 日本セラミックス協会 2014 年会, 2014 年 3 月 17 日(月)~19 日(水)(慶応大学)「ウルツァイト型結晶構造単純カルコゲナイドの強誘電性」小西綾子, 森分博紀, 小川貴史, 藤村幸司, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 清水荘雄, 安井伸太郎, 伊藤 満
- 9) 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2014 年 9 月 9 日(火)~11 日(木) (鹿児島大学)「分子性強誘電体トリク

- ロコアセトアミドの相転移挙動の第一原理計算」,小西綾子, 森分博紀, 小川貴史, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 大谷紀子, 森吉千佳子・黒岩芳弘
- 10) 物理学会 2013 年秋季大会 2013 年 9 月 25 日(水)~28 日(土), (徳島大学) 「AgNbO₃ 中の欠陥構造と強誘電性に関する第一原理計算」森分博紀, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 符 徳勝
 - 11) 物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日 - 30 日(東海大学)「シェル・モデルを用いた分子動力学計算による BaTiO₃ の誘電率 II」橋本保, 森分博紀
 - 12) The 10th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics (JKC-FE10) August 17-20, 2014, International Conference Center Hiroshima, Japan. “Ferroelectric phase of AgNbO₃: a first-principles study” Hiroki MORIWAKE, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Desheng Fu
 - 13) Future Ferroelectrics 2014 (Summer School for Young Scientists) August 20- 22, 2014, The Saijo Seminar House of Hiroshima Univ., Japan. “Ferroelectric materials and first-principles calculations in a private company and a research institute” Hiroki MORIWAKE (招待講演)
 - 14) 12th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJ12) September 29-October 2, 2014 conference hall of the National Library of Latvia, Riga, Latvia. “First-principles Calculations of Ferroelectricity in Wurtzite Structured Simple Chalcogenides” Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Koji Fujimura, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Takao Shimizu, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh.
 - 15) 2014 Medea® Users' Group Meeting October 21- 23, 2014 Sheraton Philadelphia Society Hill, USA “First-Principles Study at JFCC” Hiroki MORIWAKE (招待講演)
 - 16) Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials 2015 January 25 - 28, 2015, Crowne Plaza Knoxville, Knoxville, TN, USA “First-principles calculations of the ferroelectric phase transition in pure molecular crystal trichloroacetamide” Hiroki Moriwake, Ayako Konishi, Takafumi Ogawa, Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Noriko Otani, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa
 - 17) 日本セラミックス協会 2015 年会, 2015 年 3 月 18 日(水)~20 日(金)(岡山大学)「AgNbO₃ の電場誘起強誘電相転移に

- 関する第一原理計算」,森分博紀,小西綾子,小川貴史,クレイグ フィッシャー,桑原彰秀,符 徳勝
- 18) 日本セラミックス協会 2015 年会, 2015 年 3 月 18 日(水)~20 日(金)(岡山大学)「ウルツァイト型結晶構造酸化物の強誘電性一定電束密度下の第一原理計算」,小西綾子,小川貴史,大谷紀子, Craig A. J. Fisher, 桑原彰秀, 森分博紀
 - 19) 物理学会第 70 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日 - 30 日(早稲田大学)「シェル・モデルを用いた分子動力学計算による KNbO₃ の圧電定数」橋本保, 森分博紀

〔図書〕(計 2 件)

- 1) 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 (情報機構刊行) (2012)(分担)第 2 章第 5 節 2 項「第一原理計算を用いた強誘電体材料の材料設計」森分博紀
- 2) 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 (情報機構刊行) (2012)(分担)第 3 章第 1 節 2 項「第一原理計算を用いた MLCC 材料の材料設計」森分博紀

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

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・ナノ構造研究所・主席研究員
研究者番号: 40450853
- (3) 連携研究者
谷口 博基 (TANIGUCHI HIROKI)
名古屋大学・理学部・准教授
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