九州大学情報基盤研究開発センター

民間利用成果報告書

提出日： 2020 年 4 月 15 日

利用課題名		強誘電体・反強誘電体の構造安定性の第一原理計算				
課題責任者	企業名	株式会社村田製作所				
	フリガナ 氏名	平井 大介 印	部署名	先端技術研究開発部	職位	
	連絡先	住 所：〒520-2393 滋賀県野洲市大篠原 2288 E-mail：daisuke.hirai@murata.com		TEL:077-586-8778 FAX		
利用期間		2019 年 12 月 1 日 ～ 2020 年 3 月 31 日				
利用成果公開延期希望の有無		☑ 即時公開 ・ ☐ 公開延期（成果公開予定： 年 月）				

※利用成果報告書は原則公開ですが、課題終了後最大２年間公開を延期することが可能です。

- 本様式の変更はできません。
- 補足資料を付加することは可能です。

受付番号	4	受付日 2020年 6月19日	受付印	情報基盤研究開発センター 九州大学 20.6.19 承認

■利用計画全体の概略（申込書と同じ内容を記述してください）

1） 利用目的

村田製作所では、強誘電体・反強誘電体をベースとする機能素子の開発のため、ペロブスカイト型構造に加え、より複雑な構造を有する物質も対象とし物質探索を行っている。このような取り組みはこれまで社内外で精力的に取り組まれてきたが、チタン酸バリウムやチタン($BaTiO_3$)、チタンジルコン酸鉛($Pb(Zr,Ti)O_3$)を超えるような物質の発見には至っていない。そこで我々は従来の実験ベースの物質探索に加え、第一原理計算を用い、新しい誘電体材料の設計指針の確立と物質探索を試みている。本課題では、我々が見出した新しい反強誘電体や既存物質の理解を深めるため、主に第一原理フォノン計算を用いた構造の安定性の解析を行い、それに基づく誘電体設計の理論指針を提案することを目的とする。

2） 利用意義

第一原理フォノン計算は、構造の動的安定性を解析する方法の一つであり、我々もこの方法を用いて、構造物性の理解を進めてきた。より理解を進めるためには、$BaTiO_3$ 等のペロブスカイト構造を有する比較的構造が単純な物質（原子数：5~40 個程度）に加え、我々が見出したテトラゴナル・タングステンブロンズ構造（TTB）を有する新反強誘電体物質等（原子数：50~300 個程度）の複雑な構造を持つ物質に対してフォノン計算を行いたいと考えているが、フォノン計算は従来の第一原理電子状態計算より数十倍の計算コストを要し、系が複雑になるほどこの計算コストは大きくなる。したがって、より複雑で多彩な物性を秘めている可能性のある材料に対して、フォノン計算を実施することが難しい現状にある。

このような背景から、我々が取り組もうと考えている第一原理フォノン計算を効率的に実施するためには大きな計算機リソースが必要とされる。新しい誘電体設計の理論指針の導出を試みる本課題において、貴学の有する計算機を利用する意義は大きいと考える。

3） 必要性

第一原理フォノン計算は従来の電子状態計算と比べて計算コストが数十倍程度と大きく、これは対象とする系が複雑になるほど大きくなる。また、反強誘電体の場合では、その格子サイズがさらに大きくなり、フォノン計算を実施するためには豊富な計算機リソースが必須である。強誘電体・反強誘電体の第一原理計算を効率的に行うためには大型計算機が必要不可欠であり、本課題申請に至った。

■成果の概要

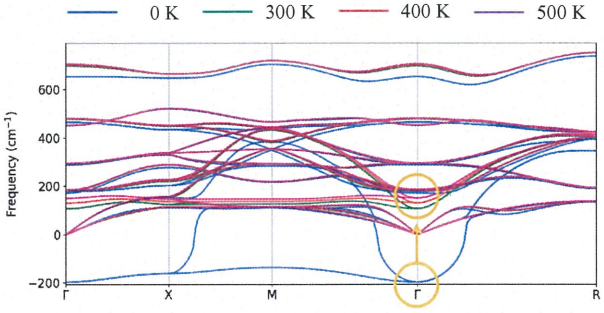

図１．有限温度フォノン計算で得られた立方晶 $BaTiO_3$ のフォノン分散の温度依存性。負の振動数はイマジナリーモードに対応している。

1） 本課題で得られた具体的な成果

強誘電相転移温度は、その温度近傍において大きな誘電率が発現されることから応用上非常に重要である。我々はこの相転移温度の理解と予測、制御を目的として、第一原理有限温度フォノン計算に取り組んだ。本課題における構造最適化計算には VASP コード [1,2]、有限温度フォノン計算には ALAMODE コード [3,4]を用いた。

従来のフォノン計算は調和振動近似に基づいているため、非調和振動が重要となる高温相は動的不安定相と評価される。このため、調和近似においては高温相のいかなる物理量の評価もすることができず、低温相と高温相の間の構造相転移を議論することはできない。

本課題において我々が取り組んだ有限温度フォノン計算は、非調和項を調和項に繰り込む自己無撞着フォノン計算がベースとなっている。これにより、高温相も動的安定な相として議論することが可能となる。

本課題では、常誘電相である立方晶 $BaTiO_3$ に対して有限温度フォノン計算を適用し、それにより得られる有限温度フォノン分散の振る舞い、そして、ソフトモードの温度依存性から推定される強誘電相転移温度について考察した。

図１に有限温度フォノン計算の結果得られた立方晶 $BaTiO_3$ のフォノン分散の温度依存性を示す。ここでは PBEsol 汎関数を使用した。絶対零度の場合にはイマジナリーフォノンが現れており、立方晶 $BaTiO_3$ は不安定であることが分かる。一方、温度を上げていくと、このフォノンモードは実となり、立方晶 $BaTiO_3$ は温度上昇に伴い安定化していく。また、フォノンモードの温度依存性を注目すると、もともとイマジナリーモードであったフォノンの振動数の温度依存性が他のモードと比べて大きいことが分かる。このモードは Ti イオンと O イオンによる分極を誘起するモードであり、Slater モードと呼ばれている。$BaTiO_3$ の強誘電相転移はこの Slater モードの凍結に起因すると考えられているが、この振る舞いがまさに、有限温度フォノン計算で再現されていることが分かる。

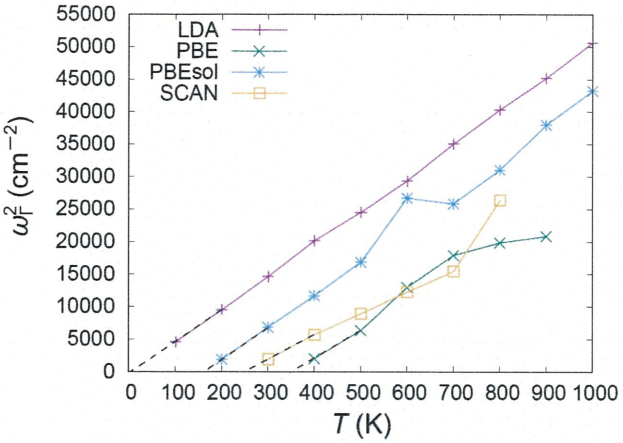

図２．Slater モードの振動数の二乗の温度依存性。破線がガイドである。

次に、この Slater モードの温度依存性から強誘電相転移温度（T_C）を見積もった。ここでは、この汎関数依存性を見るために、LDA, PBE, PBEsol, SCAN 汎関数を用いた計算を行った。図２に Slater モードの振動数の二乗の温度依存性を示す。この計算には、振動数シフトをもたらす３次の非調和項の影響も考慮した。ここで Curie-Weiss の式を考えると、図２の x 軸切片が T_C に対応している。これによって見積もられる T_C は LDA, PBE, PBEsol, SCAN 汎関数に対してそれぞれ 15 K, 350 K, 150 K, 250 K であった。また、これらの汎関数によって得られる格子定数はそれぞれ 3.9513 Å, 4.0331 Å, 3.9842 Å, 4.0027 Åであることから、T_C と格子定数の間には正の相関があることも明らかとなった。実験で観測されている T_C は 393 K, 格子定数は 4.0097Åであることから、T_C は PBE 汎関数の結果が最も近いが、その格子定数は実験のそれを 0.58 %だけ過大評価している。一方、実験の格子定数と最も近いのは SCAN 汎関数の結果であるが、その T_C は 143 K 程度実験値を過小評価している。

ここで、本課題で得られた T_C が二次相転移を記述する Curie-Weiss 則に基づいて得られたことに注意する。Curie-Weiss 則で見積もられる二次相転移温度 T_C は一般的に一次相転移温度を過小評価することが知られている。これまでの研究から $BaTiO_3$ の強誘電相転移は二次に近い一次相転移と考えられており、これを考慮すると、本課題で T_C が過小評価されるのはリーズナブルと考えられる。

参考文献

[1] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
[2] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
[3] T. Tadano, Y. Gohda, and S. Tsuneyuki, J. Phys.: Condens. Matter **26**, 225402 (2014).
[4] T. Tadano and S. Tsuneyuki, Phys. Rev. B **92**, 054301 (2015).

2) 社会・経済への波及効果の見通し

現在積層セラミックコンデンサ（MLCC）に主に使用されている誘電体は $BaTiO_3$ であり、それは優れた誘電特性を示す。そのため、$BaTiO_3$ を誘電層に持つ MLCC は自動車や高機能スマートフォンなどへ幅広く使われており、その搭載数は数百～数千個と非常に多い。しかし、次世代アプリケーションに向けた薄層化や高電圧対応に対して、$BaTiO_3$ の誘電特性の劣化も報告されており、これに対する解決策を見出すことは急務である。$BaTiO_3$ のこのような欠点を克服できる新規誘電体の開発は重要な課題である。

本課題では新規誘電体探索を理論的に進めるうえで重要な強誘電相転移温度の予測を第一原理有限温度フォノン計算に基づき実施した。現段階では T_C を過小評価してしまうが、理論が発展すればこのギャップは小さくなっていくことが期待できる。また、本手法は開発されたばかりであり、また実績も少ない。今後は $BaTiO_3$ 以外の系にも本手法を活用し、T_C の理論的予測に関する知見を深めていきたい。

3) その他

■利用アンケートにご協力ください

1) 利用に関して有益であった事項

ソフトウェアのアップデートがタイムリーであり、よい環境で計算をすることができ、有意義に計算を行うことができた。

2) 利用に関して生じた問題点など

特にございません。

3) ユーザーサポートとして必要と考えられることについて

特にございません。

4) 施設利用に係る感想・改善を希望することについて

メンテナンスを重要視している点は大変うれしいですが、その期間が少し長く感じました。

5) 本事業で得られた成果や公表する予定の成果があれば以降に記述をお願いします

・D. Hirai, S. Hirose, and T. Tadano, in preparation.
・T. Murata, H. Akamatsu, D. Hirai, F. Oba, and S. Hirose, in preparation.