

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： 2021 年 5 月 17 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	ヒライ ダイスケ 平井 大介	部署名	先端技術研究開発部 開発1課	職位 社員
	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	2020年 4月 1日 ～ 2021年 3月 31日				
利用成果公開延期希望の有無	<input checked="" type="checkbox"/> 即時公開 ・ <input type="checkbox"/> 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 6	受付日 2021年 5月 18日	受付印	
--------	---------------------	-----	--

■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た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(BaTiO_3)や、チタンジルコン酸鉛($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$)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。理解をより進めるためには、 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）だけでなく、我々が見出した正方晶タングステンブロンズ (TTB) 型の反強誘電体（原子数：50~300個程度）のような複雑な構造を持つ物質に対してもフォノン計算を行いたいと考えている。しかし、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

1) 本課題で得られた具体的な成果

第一原理フォノン計算は、結晶構造の動的安定性を評価する計算手法の1つであり、特に構造相転移の予測に用いられる。例えば BaTiO_3 や PbZrO_3 といったペロブスカイト型の材料では、高温相である常誘電相（立方晶）から出発し、低温相である強誘電相や反強誘電相の構造を予測した計算が報告されており、これらの計算結果が実験事実とも（おおよそ）対応することが知られている[1,2]。また最近では、層状ペロブスカイトをはじめとする間接型の強誘電体において、フォノン計算から相転移を予測し、実験との一致を確かめた研究も報告されている[3,4]。

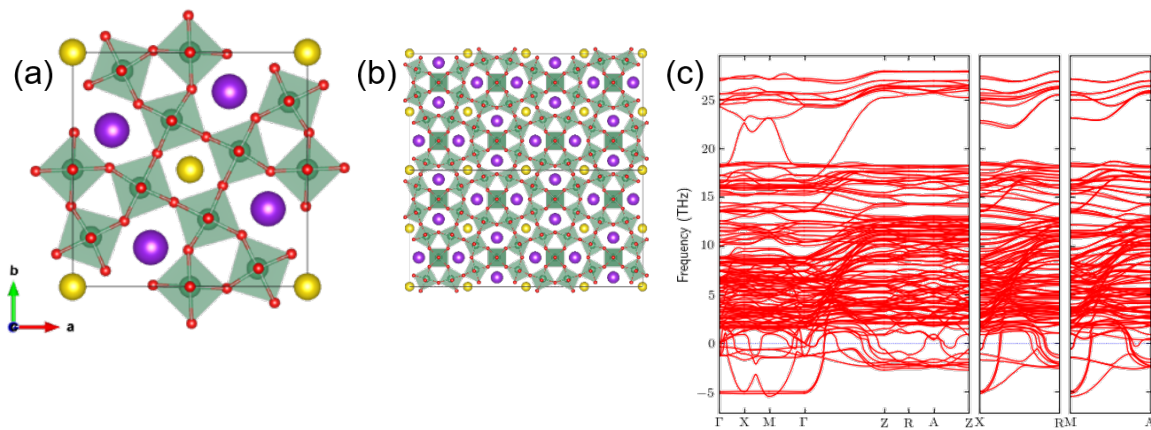


図 1 (a) TTB 型の結晶構造 (b) フォノン計算に用いた TTB 型の超構造。 $Z=46 \times 16 = 736$ の非常に大きいユニットセルを有する (c) $\text{K}_2\text{PrNb}_5\text{O}_{15}$ の高温相である常誘電相（空間群 $P4/\text{mbm}$, #127）に対して計算したフォノンバンド

今回の取り組みでは、これまでに我々が見出した正方晶タングステンブロンズ (TTB) 型の反強誘電体 $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ (R: 希土類) に対して、フォノン計算による構造相転移の予測と結晶構造の推定を試みた。TTB 型は図 1(a) のような結晶構造を有しており、ユニットセル中に $Z=46$ の原子を含む複雑な結晶構造をもつ。この $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ は 2 回の温度相転移を有しており、低温から順に強誘電相、反強誘電相、常誘電相となる。この反強誘電相において良好な誘電特性が得られること

が明らかとなっているが、TTB型における反強誘電性の報告はこれまでになく、実際にどのような分極構造が形成されているかは未知のままであった。そこで、この反強誘電相における特性発現のメカニズムを明らかにするため、この結晶構造（分極構造）を推定することを目的としたフォノン計算を行った。

これまでの電子線回折実験の結果から、反強誘電相はもとのユニットセルを8倍に拡張した $Z=364$ のユニットセルを持つことと、空間群は $Pnma$ (#62)であることが分かっている。このような大きいユニットセルを有する材料の結晶構造を一意に決定することは、通常の粉末Rietveld解析からは困難であることが予測される。そこで本稿では群論に基づく対称性モード解析とフォノン計算を組み合わせることにより、空間群 $Pnma$ の構造を推定する。

$K_2PrNb_5O_{15}$ の高温相である常誘電相（空間群 $P4/mbm$, #127）に対して計算したフォノンバンドを図1(c)に示す。計算にあたっては長距離の相互作用を考慮するため、ユニットセルを $2\sqrt{2}\times 2\sqrt{2}\times 2$ 倍に拡張したユニットセルにおいてフォース計算を行った[図1(b)]。第一原理計算にはVASP [5,6]を用い、フォノン計算にはPHONOPY [7]を用いた。得られたフォノンバンドには多数の虚数モードが見られる。虚数モードは絶対零度における動的不安定性を表すから、この構造は絶対零度において不安定であり、低温相への相転移を有することが予想される。一般的には、虚数モードの振動変位を解析することで低温相の構造を推定できるが、図1(c)の結果では多数の虚数モードが得られており、これらのうちどれが正しい結果を与えるかは不明である。しかし、今回は実験で行った電子線回折から反強誘電相の空間群とユニットセルサイズが予め分かっているから、その知見を用いることができる。高対称相を $P4/mbm$ 、低対称相 $Pnma$ として、これらの結晶構造の対称性モード解析を行った結果を表1に示す。空間群 $Pnma$ の構造は、ユニットセルの原点シフトの取り方に応じてIとIIの2種類が存在し、このそれぞれを構成する変位モードが表1のようであることが明らかとなった。そこで、フォノン計算の結果から、これらに対応する振動モードの抽出を行った。振動モードの抽出にあたっては、表1に記載の k 空間内の各特殊点において、低振動数のモードから順番に空間群を調べていき、該当するものが見つければそれを用いた。IとIIの2種類の構造モデルに対して、該当するモード全てを抽出して組み合わせることで、反強誘電相の構造モデルを作製した。

上記の手法によって推定された反強誘電相の構造モデルを図2に示す。IとIIの2種類の構造モデルが得られ、それぞれに異なる分極配置を有している。反強誘電性は、これまでほぼペロブスカイト型においてしか報告されておらず、TTB型のような複雑な結晶構造における反強誘電性の起源は、これまで明らかにされていなかった。本稿の取り組みによって、TTB型の反強誘電分極は、ペロブスカイト型と比べても超周期の、複雑な分極配置を持つ可能性が示唆されている。今後は粉末Rietveld解析とも組み合わせることにより、今回得られた構造モデルが妥当であるかどうかを調べていきたい。長期的には、実験的知見と計算からの機構解析を組み合わせることで、複雑な材料系における誘電特性のメカニズム解明を進めるとともに、新材料の探索へと繋げていきたい。

表 1 対称性モード解析から得られた $Pnma$ の結晶構造を形成する変位モードの一覧。TTB型の高対称相である $P4/mbm$ の構造を基準とした。

特殊点	k点座標	Irrep. (I)	Irrep. (II)	Isotropy subgroup	Cell metrics
Γ	$0, \frac{1}{2}, 0$	$\Gamma 4+$	$\Gamma 4+$	Cmmm (#65)	$\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 1$
Σ	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$	$\Sigma 4$	$\Sigma 4$	Pcca (#54)	$2\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 1$
M	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$M 5+$	$M 5+$	Pmma (#51)	$\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 1$
A	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$A 5+$	$A 5-$	Imma (#74)	$\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 2$
Z	$0, 0, \frac{1}{2}$	$Z 2+$	$Z 1-$	P42/mbc (#135)	$1\times 1\times 2$
Z	$0, 0, \frac{1}{2}$	$Z 3+$	$Z 4-$	P4/mnc (#128)	$1\times 1\times 2$
S	$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$	S3	S1	Cmcm (#63)	$2\sqrt{2}\times\sqrt{2}\times 2$

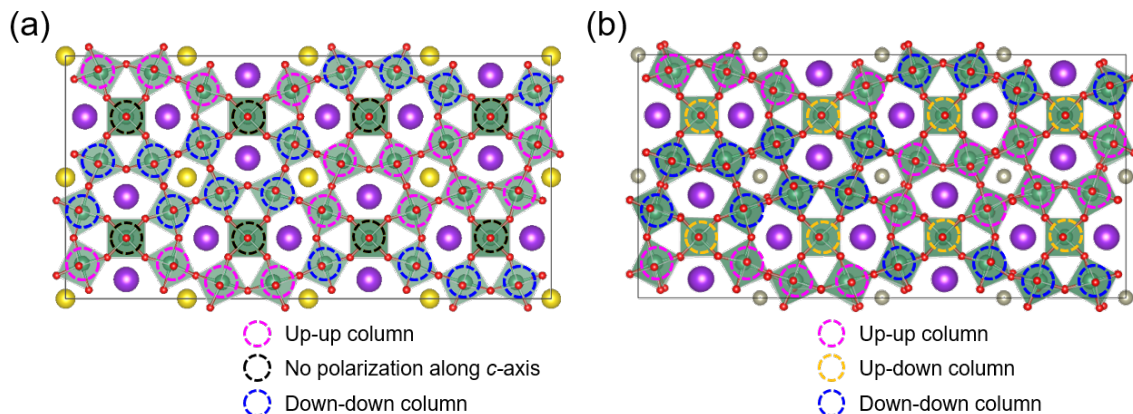


図 2 フォノン計算から得られたTTB型に反強誘電相における結晶構造の候補。(a)が表1のI、(b)が表1のIIに対応する。反強誘電分極の起源は NbO_6 八面体内のNb原子変位であり、このNb変位の配置パターン（分極配置）がIとIIで異なる。

[1] Ph. Ghosez *et al.*, Phys. Rev. B 60, 836 (1999).

[2] Jorge Íñiguez *et al.*, Phys. Rev. B 90, 220103(R) (2014).

- [3] Hirofumi Akamatsu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 187602 (2014).
- [4] Hania Djani *et al.*, Phys. Rev. B **101**, 134113 (2020).
- [5] G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [6] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [7] Atsushi Togo and Isao Tanaka, Scr. Mater., **108**, 1-5 (2015).

2) 社会・経済への波及効果の見通し

積層セラミックコンデンサ (MLCC) はエレクトロニクスの発展を支えてきた主要な受動部品の1つである。現行の MLCC には、強誘電体材料の BaTiO_3 が主として用いられている。 BaTiO_3 は優れた誘電特性を持つことから、これを誘電層とした 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、その搭載数は例えばスマートフォン一台あたり数百個と非常に多くなっている。しかし、次世代のアプリケーションである薄層化や高電圧といった用途においては、 BaTiO_3 の誘電特性および絶縁劣化に対する信頼性が、これまでと比べて低下し、充分でないことが明らかになってきている。したがって、 BaTiO_3 のこのような欠点を克服するための新しい誘電体材料の開発や、 BaTiO_3 に対する添加元素の新たな組成設計の開発が、重要な課題となっている。

本稿で着目した正方晶タングステンブロンズ (TTB) 型の $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ (R: 希土類) は、この新材料探索の一環として着目してきたものである。本稿の取り組みでは、 $\text{K}_2\text{RNb}_5\text{O}_{15}$ において高電界までロバストな誘電特性が得られるメカニズムを、理論計算によって解明することができた。また、別途進めている格子欠陥状態に関する計算からは、 BaTiO_3 の絶縁劣化に対する信頼性を向上させるための組成設計について、新たな知見が得られつつある。今後もこれらの知見を活かし、さらなる材料探索と開発に繋げていきたい。

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
デバックキューが回らないことがあり、コードの確認などが難しかった。
- 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
特にございませぬ。
- 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

総説・寄稿等

- ◆ 平井大介、本多淳史、笠松秀輔、「軌道分離法に基づくナノキャパシタの静電容量の第一原理計算」セラミックス 2020年9月号

論文

- ◆ T. Murata, H. Akamatsu, D. Hirai, F. Oba, and S. Hirose, Phys. Rev. Materials **4**, 104419 (2020).
- ◆ D. Hirai, S. Hirose, and T. Tadano, in preparation.

学会報告

- ◆ Tomoki Murata, Hirofumi Akamatsu, Daisuke Hirai, Fumiyasu Oba, Sakyō Hirose, “Anti-polar order in tetragonal tungsten bronze K₂RNb₅O₁₅ (R: rare earth)”, XVI ECerS conference 2019, Jun. 16, 2019.
- ◆ 村田 智城、赤松 寛文、平井 大介、大場 史康、廣瀬 左京、「正方晶タングステンブロンズ型 K₂RNb₅O₁₅ (R: 希土類) における反極性構造と電界下誘電特性」、第80回応用物理学会秋季学術講演、2019年9月
- ◆ Daisuke Hirai, Sakyō Hirose, Terumasa Tadano, “First-principles prediction of structural phase transition temperature of BaTiO₃ based on finite-temperature phonon calculation”, Materials Research Meeting 2019, Dec. 11, 2019.
- ◆ Daisuke Hirai, Sakyō Hirose, Terumasa Tadano, “First-principles finite-temperature phonon calculation of BaTiO₃”, Fundamental Physics of Ferroelectrics and related materials 2020, Jan. 27, 2020
- ◆ 平井大介、廣瀬左京、只野央将、「BaTiO₃ の強誘電/常誘電相転移温度に関する第一原理フォノン計算」、日本物理学会第75回年次大会、2020年3月