博士（理　学）　三　浦　　薫

学 位 論 文 題 名

First-principles Study of Ferroelectricity in Perovskite and Perovskite-related Oxides

（第一原理計算によるペロブスカイト及び関連酸化物における強誘電性の研究）

学位論文内容の要旨

ペロブスカイト構造をとる遷移金属酸化物（ABO_3）及びその関連酸化物（以下、単にペロブスカイト酸化物と呼ぶ）は、磁性、伝導性及び誘電性などの幅広い分野で多彩な性質を示す物質である。特にここ十数年は、Mn ペロブスカイト酸化物での巨大磁気抵抗効果（CMR）や、Cu ペロブスカイト酸化物での高温超伝導など、新しい魅力的な現象が発見されている。一方強誘電性を示すペロブスカイト酸化物は 50 年以上も前にその性質が発見されている非常に歴史のある物質であり、最近では強誘電不揮発性メモリー（FeRAMs）への応用研究が盛んに行われている。

多くの強誘電性ペロブスカイト酸化物は変位型強誘電体に属すると考えられており、構成原子の変位（即ち結晶構造の対称性の低下）によって自発分極を示す。ところが、これらの強誘電性ペロブスカイト酸化物の格子定数には原子が変位出来るほどの余裕があるとは考えられず、構成原子が変位するには極めて特殊な条件が必須となる。しかしながら、その極めて特殊な条件、即ち強誘電性出現の起源は、これまで幾つかの提案がされているにも拘らず、未だによくわかっていない。

これまでに提案されている強誘電性出現の起源に関する理論は、格子力学に基づくものと電子論に基づくものの２つに分類することが出来る。格子力学では、Cochran の所謂ソフトモード理論が重要であることが知られている。この理論の中で Cochran は、強誘電性出現には、強誘電変位を促進する双極子－双極子の長距離相互作用が変位を妨げるクーロン斥力短距離相互作用を上回ることが必須である、と提案した。この提案は強誘電性出現の本質をついた提案であると言えるが、実際の物質で具体的に示すのはほとんど不可能であった。また、変位する原子を剛体球と仮定しているため、周囲の原子との間の共有結合を十分に考慮しておらず、強誘電性出現に対する共有結合の役割についてはほとんど示されなかった。

一方電子論では、Cohen による $PbTiO_3$ 及び $BaTiO_3$ の第一原理計算による考察が重要であると認められている。Cohen は、Ti の変位の出現には Ti–O の共有結合性が重要である、と結論づけた。しかしながら、何故結晶構造の対称性を低下させてまで Ti が変位するのか、その際の（変位を促進する）長距離力の起源は何か、という点については何も示されず、また Ti–O の共有結合性がどの程度であるかという点についても具体的に

示されなかった。これは、Cohenの第一原理計算は、精度の高い計算であるが化学結合の描像が見え難い、という理由によるものである。

本研究で議論すべき課題は次の3点である。第1点は、$PbTiO_3$におけるTiの変位の起源についてである。上述のようにCochranの強誘電性出現の本質的な提案は、実際の物質に適用するのは極めて困難であった。一方Cohenによる第一原理計算では、対称性を低下させてまでTiが変位する理由、及び変位を促進する長距離力の起源について、何も示されなかった。本研究では、Cohenが強調したTi–Oの共有結合性を考慮した上で、Cochranが提案した強誘電性出現のための条件を、$PbTiO_3$で具体的に示すことを目的とする。第2点は、$PbTiO_3$におけるPbの変位とTiの変位との関係についてである。$PbTiO_3$ではPbはTi以上に変位をすることが知られており、ソフトモード理論では両者の変位は独立であると考えられているが実際の物質ではあまり良くわかっていない。本研究では、両者の関係について提案を行うことを目的とする。第3点は、$SrBi_2Ta_2O_9$ (SBT)における置換効果についてである。ペロブスカイト関連酸化物の一つであるSBTはFeRAMsへの応用が考えられている強誘電体材料であるが、Srサイト及びTaサイトの置換により、強誘電特性が変化することが報告されている。本研究では、それらの置換効果について電子論的な考察を行い、実験結果との比較を定性的に行うことを目的とする。

本研究では第一原理計算の一つであるLCAO法による電子状態計算により、上述の議論を行う。LCAO法は化学結合の描像が見え易い方法であり、共有結合性を議論するには最も相応しい方法である。

本研究で得られた成果は以下の通りである。

まずはじめに、$PbTiO_3$においていかにしてTiが変位出来る空間を作るか、という考察を行った。これは、いかにしてTiの変位が可能になるか、というものと同等の考察である。長距離力を含まないモデル、及び(Madelungポテンシャルによる)長距離力も考慮したモデルでの電子状態計算の比較から、Ti–Oが共有結合性を保ちつつもTiが変位可能な空間が出来るための条件は、(i) Pb–Oの共有結合によるO $2p$軌道の空間的広がりの抑制、及び(ii) Madelungポテンシャルによる Ti軌道の空間的広がりの抑制、であると結論づけた(図参照)。この結論こそが、Cohenが強調したTi–Oの共有結合性を考慮した上で、Cochranが提案した強誘電性出現のための条件を、具体的に示したことに相当するものである。この結論より、

- Tiが変位するのは、空間的に余裕のないUnit Cell内にTiが変位出来る空間が出来るためである
- 変位を促進する長距離力は、Madelungポテンシャル即ち双極子－双極子相互作用によるもので、Tiの変位を促進するだけでなく変位を妨げる短距離力(クーロン斥力)を抑制する働きもする

ということが、明らかになった。

次に、$PbTiO_3$においてTiの変位とPbの変位との間にどのような関係があるのか、という考察を行った。先程の計算では、Pbの変位がゼロでもTiは変位する、という結果が得られたが、ここでの計算からは、Tiが変位して初めてPbは変位する、という結

果が得られた。ソフトモード理論によるとTiの変位(Slaterモード)とPbの変位(Lastモード)は独立であると考えられているが、本研究の計算結果からは、両モードは決して独立ではなく、Slaterモード、Lastモードの順でソフト化が起こる、という結論が得られた。この結論は実験結果に矛盾しない結果である。

最後に、SBTのSrサイト及びTaサイトの置換効果についての電子論的な考察を行った。Bi過剰Sr欠乏のSBT (e.g., $Sr_{0.8}Bi_{2.2}Ta_2O_9$) はstoichiometricなSBTに較べて自発分極が大きくなることが報告されており、Srサイトの Bi置換の可能性が考えられている。またTaサイトをNbで置換した$SrBi_2Nb_2O_9$ (SBN) はSBTに較べて自発分極が大きくなることが報告されている。これらの電子状態計算を行った結果、Srサイトでは、Srは周囲のOとほとんど共有結合を作らないが、Biに置換された場合そのBiは周囲のOと強い共有結合を作る、という結果が得られた。またTaサイトでは、TaよりもNbの方が周囲のOとの共有結合が強い、という結果が得られた。強誘電性出現と共有結合性が密接な関係であることを考えると、この計算結果は実験結果に矛盾しないという結論に到達した。

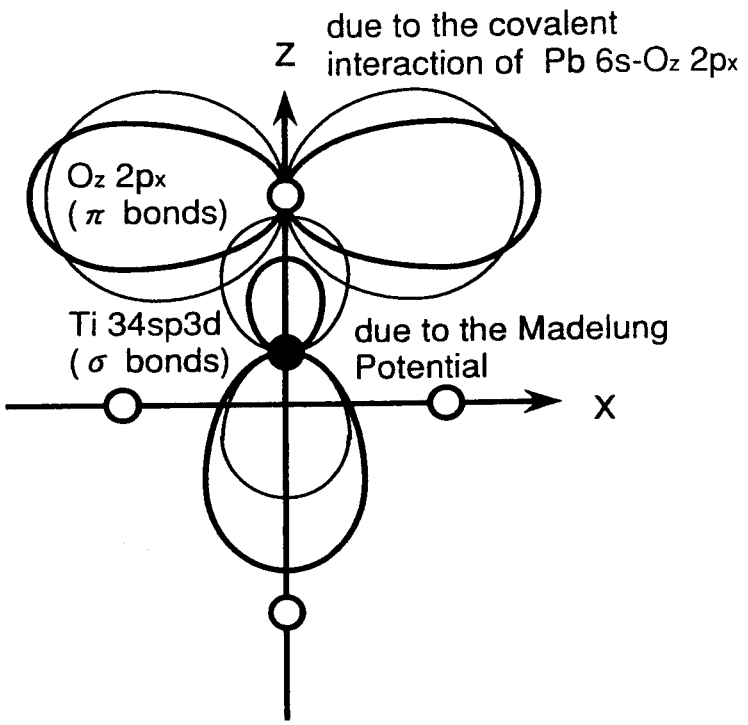

図. $PbTiO_3$ における常誘電状態から強誘電状態への波動関数の変化 (概念図)

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　徳　永　正　晴
副　査　教　授　和　田　　宏
副　査　教　授　八　木　駿　郎
副　査　助教授　小野寺　　彰
副　査　講　師　持　田　　潔

学位論文題名

First-principles Study of Ferroelectricity in Perovskite and Perovskite-related Oxides

(第一原理計算によるペロブスカイト及び関連酸化物における強誘電性の研究)

実験から得られるパラメータを使わずに構成原子の電子構造から結晶のエネルギー最低の構造を求める理論計算は「第一原理計算」と呼ばれ、単純な系の電気伝導・磁気的性質等の説明に関して成功を収めている。温度が低下すると原子の平衡位置が不安定になり、異なる結晶構造に変化する現象を構造相転移という。この変化により電気分極を生じる場合が、強誘電性相転移である。ペロブスカイト型酸化物ABO_3系は簡単な結晶構造を持つ系であり、構造相転移の研究対象の中心である。この系の性質を構成原子A，Bの組み合わせから電子論的に説明しようとした第一原理計算による研究がCohenらにより開始され、この分野の研究は最近新しい展開をみせている。電子論展開以前のSlater－Cochran理論と呼ばれる格子力学理論では、この系で強誘電性相転移が起こり易い原因は、結晶構造に起因するO、B間に働く大きな静電的相互作用であると理解されていた。最近のCohenを初めとする研究者によって行われてきた計算は、系のエネルギー最低の結晶構造は正確に得られるが、その手法の制約によりこの静電相互作用の役割を分離して示すことができなかった。また、構成原子間の共有結合の役割は強調されたが、何故ある原子A，Bの組み合わせで相転移が起きるかの説明が具体的には示されていない。

著者は相転移に伴う化学結合の変化がよく示せるＬＣＡＯ法を用い、代表的な強誘電体$PbTiO_3$に関して第一原理計算による研究を行った。この計算方法によると，電子雲と結晶全体の電荷との静電的相互作用を取り入れた場合と、取り入れない場合を別に計算して比較できる。その結果、Lorentz correctionと呼ばれている結晶構造に起因する結晶全体のＴｉ、O間の大きな静電相互作用が無ければ、強誘電性相転移は生じないことを定量的に明らかにした。Slater-Cochran理論でパラメータとして扱われた短距離力や電子分極率の効果を第一原理計算で定量的に求めたとも言える。

次に、著者はこの方法の利点である化学結合に関わる各電子軌道が、各原子の平衡位置の

変化にどのように関わるかの定量的な描像を得た。その結果、Ｔｉの変位とＴｉ-Ｏ共有結合の変化の関係，Pb-O 共有結合の形成を通じたＰｂの変位とＴｉの変位の関係を定量的に得た。つまり、何故Ｐｂの場合に大きな変位を伴う相転移が生じるかの電子論的な説明が得られた。申請者はこの方法によって、より複雑なペロブスカイト系結晶の強誘電性出現の判定基準が理論的に与えられることをも具体的に示している。

この論文は第一原理計算によってペロブスカイト型強誘電性相転移の起源に関する電子論と古典論の関係を定量的に明確に示したものであり、この分野で今後期待されている電子論的研究の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。