

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420030

研究課題名(和文) 巨大圧電特性発現のための第一原理マルチスケール・マルチノンリニア解析法の開発

研究課題名(英文) Development of first-principles multiscale and multi-nonlinear analysis method for generation of giant piezoelectric property

研究代表者

上辻 靖智 (Uetsuji, Yasutomo)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：00340604

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：巨大圧電特性を発現する新規無鉛材料の設計・開発を支援するため、均質化法に基づいた第一原理マルチスケール・マルチノンリニア解析法の構築を目的とした。巨大圧電特性発現の鍵は、複数の結晶構造が互いに相転移可能な状態で共存することで、微視構造における分極回転(ドメイン・スイッチング)が容易に生じ巨視的に優れた機能を発現するモルフォトロピック相境界にある。そこで、共存可能な結晶構造の特定、結晶物性の評価、結晶状態のエネルギー判定に第一原理計算を適用し、微視構造における相転移および分極回転挙動と巨視非線形挙動の連成解析に均質化法を採用して、数値解析主導の新規材料発見を実現する先進的な解析法を開発した。

研究成果の概要(英文)：The goal of this study is development of the first-principles multiscale and multi-nonlinear analysis method for novel lead-free materials to generate giant piezoelectric property. It is a salient feature that there is a coexistence region of some different crystal phases such as tetragonal and rhombohedral phases, which is morphotropic phase boundary (MPB). Multiple-phase materials at MPB is easy to pole and exhibits superior piezoelectric performance by domain switching and structural phase transition. The first-principles calculation was employed for determination of coexistent crystal phases, characterization of crystal structure and criterion of crystal transition. The asymptotic homogenization theory was utilized for scale bridging between microstructural morphology changes and macrostructural nonlinear behaviors. The developed method can play a leading role in discovery of novel materials.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：機械材料・材料力学 マルチスケール解析 第一原理計算 ドメイン・スイッチング 構造相転移

1. 研究開始当初の背景

高齢化社会を支える人体設置型の血液検査システムや薬剤投与システムなどの新しい医療電子制御機械で、生体適合性を有する高性能圧電アクチュエータ材料の開発が強く求められている。優れた圧電性をもつ混晶ペロブスカイト化合物 PZT は、鉛を含むことから有害物質の使用規制(RoHS)によりその適用範囲は縮小され、代替材料として無鉛圧電材料の研究・開発が活発化している。しかし、創製条件を見出すのに多大な労力を要することから調査対象材料が限定され、体系的な新規材料の探索が不十分であり、革新的な新規材料の開発には至っていない。

かかる現状において、体内埋込み型の医療機器にも適用可能な新規無鉛圧電材料の創製を目的として、第一原理計算による構成元素および結晶構造設計から、状態図や結晶成長の予測による創製支援シミュレーション、スパッタ法による薄膜創製に至るスキームを構築した。これまでにペロブスカイト化合物の単晶  $ABX_3$  から混晶  $(A,A')(B,B')X_3$  に拡張して探究し、単相状態(正方晶)の PZT を凌ぐ新規材料を発見した。また、発見した新規材料のうち  $MgSiO_3$  に対してスパッタ薄膜を創製し、圧電応答計測に成功した。しかし、単相  $MgSiO_3$  の圧電応答定数は小さく、十分な特性を得るには至っていない。巨大圧電特性発現の鍵は、複数の結晶構造が互いに相転移可能な状態で共存することで、微視構造における分極回転が容易に生じ巨視的に優れた圧電性を発揮するモルフォトロピック相境界にある。このような相乗効果を予測し材料設計に反映するには、第一原理計算による単相の結晶物性評価のみでは不十分であり、複相組織を考慮した非線形解析(例えば、Tang, W., J. Mech. Phys. Solids, 57 (2009), 1683-1701)などの連続体力学的アプローチが必要不可欠である。しかし、結晶状態がモンテカルロ法により決定されるなど物理的根拠に基づいた方法論は確立されておらず、新規材料に適用可能な解析法はない(Potnis, P.R., Materials, 4 (2011), 417-447)。

2. 研究の目的

巨大圧電特性を発現する新規無鉛材料の設計・開発を支援するため、均質化法に基づいた第一原理マルチスケール・マルチノンリ

ニア解析法を構築することを目的とする。巨大圧電特性発現の鍵は、複数の結晶構造が互いに相転移可能な状態で共存することで、微視構造における分極回転(ドメイン・スイッチング)が容易に生じ巨視的に優れた機能を発現するモルフォトロピック相境界にある。そこで、共存可能な結晶構造の特定、結晶物性の評価、結晶状態のエネルギー判定に第一原理計算を適用し、微視構造における相転移および分極回転挙動と巨視非線形挙動の連成解析に均質化法を採用して、数値解析主導の新規材料発見を実現する先進的な解析法を開発する。最初に、均質化法に基づいてマルチスケール・マルチノンリニア有限要素法を構築する。第一原理計算に基づいて構造相転移と分極回転のいずれに対しても統一的に結晶状態を判定できる手法を確立し、実験値が存在しない新規材料にも適用可能とする。次に、ペロブスカイト化合物が安定し得る非対称結晶構造を解析し、係数同定によって熱力学エネルギー関数を構築する。これより結晶物性、結晶状態判定に必要な最小エネルギー経路、モルフォトロピック相境界を見出す状態図を予測し、実験値に依存しない入力データを構築する。

3. 研究の方法

図1に本研究で構築する構造相転移と分極回転を考慮した第一原理マルチスケール・マルチノンリニア解析法を示す。様々な状態での結晶物性を密度汎関数法に基づく第一原理計算により評価し、異なる結晶の複合組織と結晶状態変化の相乗効果を均質化法によるマルチスケール解析により評価し、実験値が存在しない新規材料の巨大圧電特性を解明する。構造相転移や分極回転により結晶構造および方位が変化した場合、材料物性が大きく変化することから、これらを考慮した次式の増分形構成則を採用した。

$$\Delta\sigma_{ij} = (C_{ijkl}^E + \Delta C_{ijkl}^E)(\Delta\varepsilon_{kl} - \Delta\varepsilon_{kl}^s) - \Delta C_{ijkl}^E(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^s) - (e_{kij} + \Delta e_{kij})\Delta E_k - \Delta e_{kij}E_k \quad (1)$$

$$\Delta P_i = (e_{ikl} + \Delta e_{ikl})(\Delta\varepsilon_{kl} - \Delta\varepsilon_{kl}^s) + \Delta e_{ikl}(\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^s) + (\varepsilon_{ik}^s + \Delta\varepsilon_{ik}^s)\Delta E_k + \Delta\varepsilon_{ik}^s E_k + \Delta P_i^s \quad (2)$$

なお、 $\Delta$ はドメイン・スイッチングあるいは構造相転移に伴う増分を示す。



図1 構造相転移と分極回転を考慮したマルチスケール・マルチノンリニアモデリング

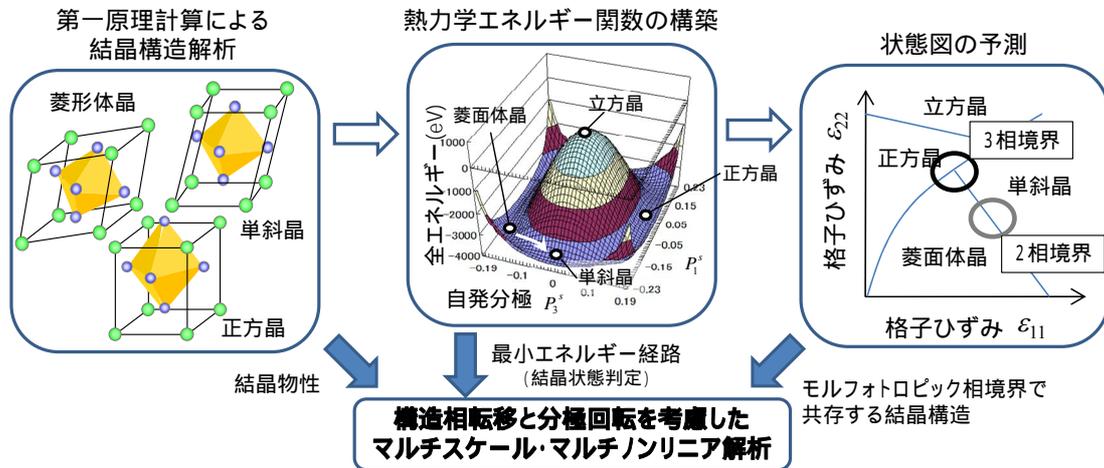


図2 第一原理マルチスケール・マルチノンリニア解析の流れ

均質化理論に基づいて、変位増分および静電ポテンシャル増分の漸近展開式を導入して定式化した。導出したミクロおよびマクロ方程式は有限要素法により離散化し、これまでに開発したマルチスケール有限要素解析プログラムを基にして新たに本解析プログラムを開発した。エネルギー放出密度増分に着目し、第一原理計算を利用して構造相転移と分極回転のいずれに対しても統一的に結晶状態を判定可能とした。

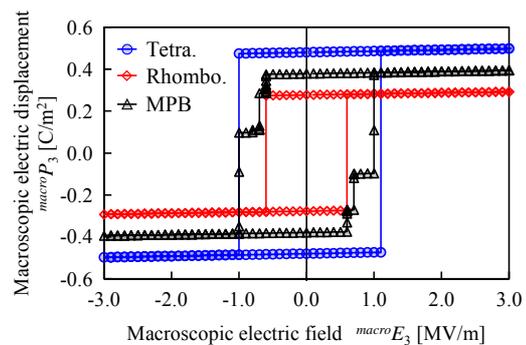
第一原理計算からマルチスケール・マルチノンリニア有限要素解析への入力データの流れを図2に示す。最初に、第一原理計算より非対称安定構造を評価し、得られた結晶物性（弾性係数，誘電率，圧電応力定数，自発ひずみ，自発分極）を有限要素解析に入力した。第一原理計算から得た全エネルギーと自発分極から熱力学エネルギー関数の係数を同定すると同時に、格子不整合ひずみを考慮するため機械的エネルギーも組み込む。構築したエネルギー関数に基づいて最小エネルギー経路を探索し、経路に生じる最大エネルギーギャップを前述の結晶状態判定に導入した。また、格子不整合ひずみに関する状態図を予測し、2相以上が共存する境界を特定して前述のミクロ構造モデルに反映した。

#### 4. 研究成果

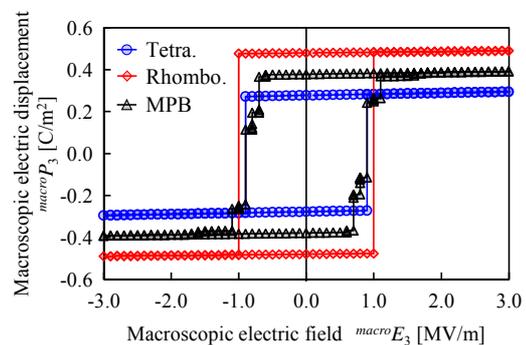
構築したマルチスケール・マルチノンリニア解析法の妥当性を確認するため、正方晶と菱面体晶のシングルドメインおよびそれらが共存するデュアルドメインを想定したMPBに対して、ドメイン・スイッチングに伴う強誘電性ヒステリシス挙動を解析した。マクロ有限要素モデルに1要素(8積分点)の立方形状モデルを採用し、ミクロモデルには4×4×4要素(512積分点)のモデルを使用した。なお、初期状態におけるミクロ構造内の結晶形態について、特定方向に優先配向したエピタキシャル薄膜を想定して、結晶方位は(001)および(111)方向に配向させたMPBにおいては、正方晶および菱面体晶の材料種別を乱数により割り当てた。また、電界増分を0.1

MV/mとして、マクロ構造の3軸方向に電界  $macro E_3$  を-3.0 MV/mから3.0 MV/mの範囲で印加した。

解析結果の一例として、(001)方向および(111)方向に配向した場合の電界-電束密度関係を図3に示す。さらに、本解析より得られた残留分極の解析値とPZT薄膜の実験値の比較を図4に示す。正方晶、菱面体晶およびMPBの3つの場合について、(001)方向および(111)方向に配向したいずれの場合にも十分に合致し、構築した解析法の妥当性を確認できた。

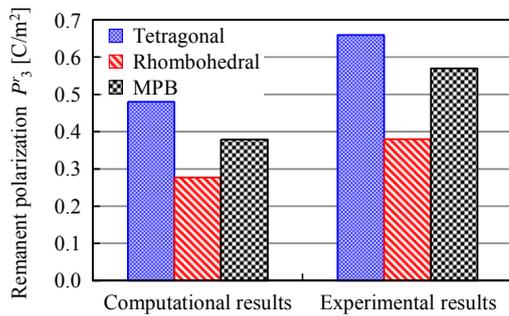


(a) (001)優先配向薄膜

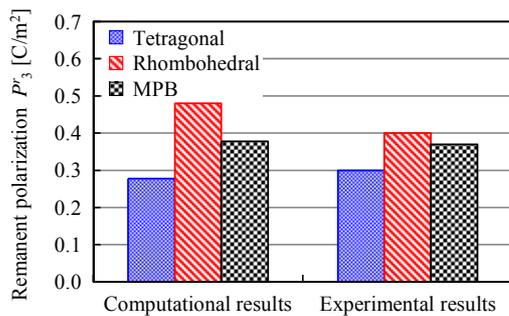


(b) (111)優先配向薄膜

図3 エピタキシャル薄膜の強誘電性ヒステリシス応答に関する解析結果の比較



(a) (001)優先配向薄膜



(b) (111)優先配向薄膜

図4 エピタキシャル薄膜の残留分極に関する解析および実験結果の比較

## 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5件)

Yasutomo Uetsuji, Takeshi Wada, Kazuyoshi Tsuchiya, Multiscale numerical investigation on effective physical properties of multiferroic BaTiO<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 査読有, Vol.52, 2017, pp.1245-1250.

槌谷和義, 滝田力也, 上辻靖智, PZT 圧電性向上に関する Au-Pt 複合バッファ層の開発, *スマートプロセス学会誌*, 査読有, Vol.5, 2016, pp.16-22.

Yasutomo Uetsuji, Tetsuya Hata, Tatsuya Oka, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Multiscale simulation of domain switching behavior in polycrystalline ferroelectric materials, *Computational Materials Science*, 査読有, Vol.106, 2015, pp.100-110.

[学会発表](計24件)

若林裕樹, 上辻靖智, マルチスケール数値解析による PZT 圧電薄膜の強誘電性ヒステリシスに関する研究, 日本機械学会関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会, 2017 年 3 月 11 日, 大阪大学(大阪府・吹田市).

甲斐智也, 上辻靖智, 槌谷和義, 新規無鉛圧電材料の状態図に関する第一原理計算, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 2016 年 9 月 13 日, 九州大学(福岡県・福岡市). Yasutomo Uetsuji, Multiscale numerical study on polycrystalline functional materials, 5th Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, 2016 年 10 月 15 日, 上海(中国).

Yasutomo Uetsuji, Tatsuya Oka, Multiscale Numerical Study on Polycrystalline Ferroelectric Solids, 24th International Congress of Theoretical and Applied Mechanics, 2016 年 8 月 24 日, モントリオール(カナダ).

Yasutomo Uetsuji, Tatsuya Oka, Multiscale simulation of polycrystalline ferroelectric solids, 12th World Congress on Computational Mechanics, 2016 年 7 月 26 日, ソウル(韓国).

Yutaka Yasoda, Yasutomo Uetsuji, Kazuyoshi Tsuchiya, Evaluation of additive element to improve PZT piezoelectricity by using first-principles calculation, SPIE Micro+Nano Materials, Devices, and Applications 2015, 2015 年 12 月 7 日, シドニー(オーストラリア).

Tomoya Kai, Yasutomo Uetsuji, Kazuyoshi Tsuchiya, First principle study on biocompatible lead-free piezoelectric materials, SPIE Micro+Nano Materials, Devices, and Applications 2015, 2015 年 12 月 9 日, シドニー(オーストラリア).

Tatsuya Oka, Yasutomo Uetsuji, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Multiscale simulation of polycrystalline ferroelectric materials, SPIE Micro+Nano Materials, Devices, and Applications 2015, 2015 年 12 月 9 日, シドニー(オーストラリア).

Yasutomo Uetsuji, Takeshi Wada, Multiscale simulation of polycrystalline multiferroic composite materials, EMN Bangkok Meeting on Materials (Energy, Materials, Nanotechnology), 2015 年 11 月 12 日, バンコク(タイ).

大門頼満, 上辻靖智, 槌谷和義, 第一原理計算による新規ペロブスカイト型酸化物の機能評価, 日本機械学会 第 27 回計算力学講演会, 2014 年 11 月 22~24 日, 岩手大学(岩手県・盛岡市).

岡 達也, 上辻靖智, 倉前宏行, 槌谷和義, モルフォトロピック相境界における強誘電体のマルチスケール非線形解析, 日本機械学会 第 27 回計算力学講演会, 2014 年 11 月 23 日, 岩手大学(岩手県・盛岡市).

Norimitsu Daimon, Yasutomo Uetsuji, Kazuyoshi Tsuchiya, First-principles study of novel lead-free piezoelectric materials, The Fourth Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, 2014 年

10月12日, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市).

Tetsuya Oka, Yasutomo Uetsuji, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Multiscale nonlinear analysis of ferroelectric materials at morphotropic phase boundary, The Fourth Asian Conference on Mechanics of Functional Materials and Structures, 2014年10月12日, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市).

上辻靖智, 強誘電体のマルチスケール非線形解析, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014年7月20日, 福島大学 (福島県・福島市)

[その他]

大阪工業大学 工学部機械工学科 機能材料工学研究室HP

<http://www.oit.ac.jp/med/~uetsuji/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

上辻 靖智 ( UETSUJI, YASUTOMO )

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号: 00340604

### (4) 研究協力者

Marc Kamlah

ドイツ・カールスルーエ工科大学