

令和 2 年 5 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04983

研究課題名(和文) ナノ構造制御による圧電素子材料デザイン：第一原理計算

研究課題名(英文) Design of piezoelectric device materials by controlling nanostructure:  
First-principles calculations

研究代表者

初田 浩義 (Momida, Hiroyoshi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：60634889

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：AlNやZnOなどのウルツ鉱構造系物質は産業応用的に重要な圧電体材料であるが、その性能を表す圧電定数がペロフスカイト構造系物質と比較して数桁程度も小さいことがひとつの問題点である。本研究では、第一原理計算を基礎とした計算材料科学の手法を用いて、ウルツ鉱構造ベース圧電体材料の高圧電化のための材料設計ガイドラインを理論的に示した。バルク物質に対しては、一般的に圧電定数と結晶構造パラメータの間に強い関係があることが明らかとなった。また、ナノ構造化された物質では、ナノ構造サイズや歪みによって原子構造・電子状態および圧電性が特異な変化を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

圧電材料は電子デバイスやセンサー・アクチュエータなどの電気-機械エネルギー変換素子として広く産業利用されており、近年では将来のピエゾ発電やピエゾエレクトロニクス素子における材料としての期待も大きい。これらの応用において、ウルツ鉱構造系圧電材料は重要な役割をもつが、その性能指標のひとつである圧電定数を高めるための材料設計指針は明確でないことが大きな問題であった。本研究により、広い物質範囲への適用が可能な高圧電化の材料設計指針のひとつが示され、新規材料開発の加速に資する成果が得られた。材料の圧電性に対する元素置換や原子配列・ナノ構造化に関する理論的理解が進められた。

研究成果の概要(英文)：Materials with wurtzite structures such as AlN and ZnO have been industrially important piezoelectric materials. However, one problem is that piezoelectric constants characterizing the material performance of them are several orders smaller than those of the perovskite-based materials. In this study, by using the computational materials science techniques based on the first-principles calculations, we theoretically show a guideline for materials design to enhance the piezoelectric constants of the wurtzite based piezoelectric materials. For the bulk materials, it is clarified that they generally have a strong relationship between the piezoelectric constants and the crystal structure parameters almost independent of constituent elements. For the nanostructure wurtzite materials, it is also found that atomic structures, electronic structures, and piezoelectric properties of them show peculiar changes depending on the sizes of nanostructure and external strains.

研究分野：計算材料科学

キーワード：第一原理計算 圧電体 ウルツ鉱構造 ナノ構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

圧電材料は電子デバイスやセンサー・アクチュエーターなどの電気-機械エネルギー変換素子として広く産業利用されている。代表的な圧電材料はチタン酸ジルコン酸鉛  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT) などのペロフスカイト構造系セラミックス材料であり、例えば PZT-4 材料の圧電定数はおよそ  $410 \text{ pC/N}$  と極めて高いが、圧電性が消失する温度 (キュリー温度) はおよそ  $250^\circ\text{C}$  と比較的低いこと、また有害な鉛を含むといった欠点がある。 $\text{AlN}$  や  $\text{ZnO}$  などのウルツ鉱構造型 4 配位系物質は、 $1000^\circ\text{C}$  付近の高温でもその結晶構造が安定であるために、高温環境下でも使用可能な圧電材料として、高温環境用センサーなどの産業応用上の観点からも注目を集めている。さらに、近年はピエゾ発電やピエゾエレクトロニクス素子材料としての期待も大きい。

ウルツ鉱構造型 4 配位系圧電材料の最大の問題点は、圧電定数がペロフスカイト構造系物質と比較して 2~3 桁程度も小さいことである。PZT 系材料では、「元素組成 ( $x$ ) をモルフォトロピック相境界付近 ( $x \sim 0.52$ 、正方晶-菱面体晶相境界) に最適化する」という高压電化の強力な材料設計指針が存在する。しかし、ウルツ鉱構造型 4 配位系物質では高压電化の一般的メカニズムは不明であり、ミクロな視点から高压電化を狙った先行研究は世界的にも報告例が少ない。そのような状況において、ナノ構造化された  $\text{ZnO}$  ナノワイヤが極めて巨大な圧電性を示すことが実験的に報告され大きな注目を集めた。 $\text{ZnO}$  ナノワイヤの圧電定数はバルク比の数倍~数十倍という理論的試算も報告されているが、その高い圧電性に対するメカニズム理解には至っていない状況である。バルク材料としては、ごく最近  $\text{AlN}$  に  $\text{Sc}$  を導入した  $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  薄膜が極めて高い圧電定数を持つことが報告され、国内外で高い関心を集めている。 $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$  の圧電定数は  $24.6 \text{ pC/N}$  と報告されており、これは  $\text{AlN}$  値の約 5 倍もの増大を示しており、4 配位系バルク物質の圧電定数としては世界最高値である。本研究では、 $\text{AlN}$  や  $\text{ZnO}$  の元素置換・原子配列制御およびナノ構造化によって、 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  を超える巨大圧電性を示すウルツ鉱構造型 4 配位系圧電材料の開発に資する知見を導くことを目標とする。

### 2. 研究の目的

本研究は、原子配列・ナノ構造制御によるウルツ鉱構造ベース圧電体材料の高性能化ガイドラインを理論構築することを目的とする。具体的な研究項目として、「バルク材料の圧電性向上の指針構築」と「圧電性に対するナノ構造化の効果」の 2 つを柱として理論研究を実施する。まずバルク物性の理解と制御を目的として、元素置換等を利用した原子配列制御による高压電化の材料設計指針を明らかにする。次に、ナノワイヤ・ナノシートなどのナノ構造化による圧電機能への効果を明らかにする。研究手法は第一原理計算を基盤技術とした量子論的・非経験的な計算科学手法を用い、高压電性物質の機能発現要因に関する電子・原子論的メカニズムを詳細に解明する。構築した材料設計ガイドラインに基づいて新規圧電材料探索へと発展させ、ミクロ原子配列制御およびナノ構造化による優れた圧電性能を有する新しい鉛フリー 4 配位系圧電材料を提案することを目標とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、圧電素子材料のバルク性能向上の指針構築とナノ構造化の効果解明を目的として、計算機シミュレーション技術を活用したウルツ鉱構造型 4 配位系圧電材料の理論研究を実施する。高精度で定量的予測性の高い第一原理電子状態計算を主な研究方法として用い、ウルツ鉱構造物質群のバルクおよびナノ構造モデルに対する圧電定数を定量的に高い精度で評価する。第一原理計算は、全電子フルポテンシャル線形化補強平面波法を用いた HiLAPW コードを主に使用し、一部の大規模系に対しては平面波擬ポテンシャル法を用いた PHASE コードを使用する。圧電定数はベリー位相分極理論に基づいて計算する。バルク材料における元素組合せや原子配列構造などの圧電性増大因子を、第一原理計算とデータ解析手法を併用して特定し、高压電性材料設計指針を構築する。ナノワイヤやナノシートなどのナノ構造モデルを作成し、バルク比圧電定数を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) バルク圧電体の高性能化ガイドラインの構築

ウルツ鉱構造バルク圧電体に対して、高压電性材料設計の指針構築に関する研究を実施した。結晶構造データベースに掲載される全ての 2 元系ウルツ鉱構造物質群の圧電定数 ( $e_{33}$ ) を第一原理計算から定量的に評価した。圧電定数 ( $e_{33}$ ) と構成元素パラメータ (イオン半径や電気陰性度など)・結晶構造 (格子定数や体積など)・材料特性 (バンドギャップや弾性定数など) など様々な物性値との相関関係を解明するために機械学習の手法を利用して解析を行った。解析の結果、高い圧電定数 ( $e_{33}$ ) を有するウルツ鉱構造物質は小さい格子定数比 ( $c/a$ ) を持つという一般的傾向が示された (図 1)。格子定数比 ( $c/a$ ) がおよそ 1.3 より大きい範囲では、圧電定数 ( $e_{33}$ ) は格子定数比 ( $c/a$ ) の一次関数として近似的に表すことができる。この関係式は、圧電定数の定義式に第一原理計算結果に基づいた近似を適用することにより、解析的にも導かれることが証明された。さらに、この関係式は 2 元系に限らず、 $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$  などの 3 元系のウルツ鉱構造型材料に対しても適用可能であることが明らかとなった。「 $c/a$  比が小さい物質の探索」というバルク材料の高压電化に対するひとつの材料設計指針を得ることができた。

得られた材料設計指針の有効性と適用限界を探るため、まず  $\text{AlN}$  の圧電定数に対する歪み効

果を調べた。その結果、圧電定数は面内引張歪み ( $c/a$  の低下) により増大し、面内圧縮歪み ( $c/a$  の増加) により低下した。また、仮想的なウルツ鉱構造  $\text{LiX}$  ( $X =$  ハロゲン元素) に対して圧電定数を評価し、より小さな  $c/a$  比をもつ物質はより大きな圧電定数を示すことが確認された。

さらに、指針に基づいた材料設計への展開を試みた。応用的に重要な材料である  $\text{AlN}$  や  $\text{ZnO}$  の圧電性を増大させることを目的に、元素置換を利用した格子構造制御を試みた。 $\text{ZnO}$  中の  $\text{Zn}$  をアルカリ土類元素 ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) に置換したモデル構造に対して第一原理計算を実行した。その結果として、 $\text{Zn}$  を  $\text{Ca}$  に 50%置換したウルツ鉱構造型  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$  系で最小格子定数比かつ最大圧電定数が得られることが理論的に予測された (図 2)。

以上のように、ウルツ鉱構造型材料のバルク圧電性の高性能化キーパラメータを抽出することができた。歪みに対する原子位置変化やボルン有効電荷などの詳細な解析を行い、高压電性材料の設計指針に関する物理的メカニズムを明らかにした。得られた材料設計指針に基づき、 $\text{ZnO}$  の圧電定数を元素置換によって増大する方策を理論的に示した。ウルツ鉱構造型物質のバルク圧電性に関する研究成果は論文として公表された。

#### (2) 圧電性に対するナノ構造化の効果

圧電性に対するナノ構造化効果に関する研究を実施した。応用の観点から注目される  $\text{ZnO}$  を対象物質として、ナノワイヤ及びナノシートの形状を持つ複数のモデル構造に対して第一原理電子状態計算を実行し、安定原子構造とその電子状態および圧電性に対するナノスケールのサイズ効果を詳細に解析した。

$\text{ZnO}[0001]$  ナノワイヤ構造 ( $\{10\text{-}10\}$  ファセットを有するワイヤ半径およそ  $3\sim 17\text{\AA}$  のモデル構造) に対する第一原理計算を行った結果、それらはバンドギャップを有する絶縁体の電子状態を示した。興味深い点として、価電子帯上端はワイヤ外側、伝導帯下端はワイヤ内側に広がった電子密度分布を示すことが分かった。ワイヤ軸方向の有効圧電定数 ( $e_{33}$ ) を計算した結果、ワイヤ半径が小さくなるにつれて有効圧電定数が増大する傾向が確認された。最小半径のナノワイヤモデルでは、バルク比で約 2 倍程度の有効圧電定数 ( $e_{33}$ ) を示した。また、ワイヤ軸方向の弾性定数 ( $C_{33}$ ) はバルクと比較して著しく低下することが分かった。圧電  $d$  定数 ( $d_{33}$ ) は近似的に  $d_{33} \sim e_{33}/C_{33}$  と表されるため、弾性定数の低下もナノワイヤの圧電  $d$  定数を顕著に増大させることが示された。

$\text{ZnO}(0001)$  ナノシート構造では、原子構造に対する興味深いシート厚依存性が確認された。シート厚が数原子層程度に薄い時には  $\text{Zn}$  層と  $\text{O}$  層が大きく構造緩和した平坦な層状構造をとるが、数十原子層程度に厚い場合にはウルツ鉱型の原子構造が維持される。前者は空間群  $\text{P-}3\text{m}1$  および後者は空間群  $\text{P}3\text{m}1$  の構造に対応し、シート厚に関する構造相転移の存在を示唆している。この構造変化はシート厚に関して非極性構造と極性構造の相転移の存在を示唆しているため、特に構造相境界近傍のシート厚 (特に  $10\sim 12$  原子層の厚さ) では高い圧電特性を示すことが期待される。しかしながら、平坦層状構造ではバンドギャップの開いた絶縁体の電子状態を示すが、ウルツ鉱型構造を維持した状態では表面状態の存在に起因した金属的バンド構造を示す。金属的バンド構造をもつ物質に対しては圧電性を第一原理的に評価することが困難であるが、このようなシート厚に依存したバンド構造変化は電気特性の観点からは興味深い。さらに、固定された層数のナノシートに対して、原子構造に対する面内歪みの効果を調べた結果、特に  $10\sim 12$  原子層程度のモデルでは面内歪みによって平坦層状構造とウルツ鉱型原子構造の安定性が変化することが明らかとなった。

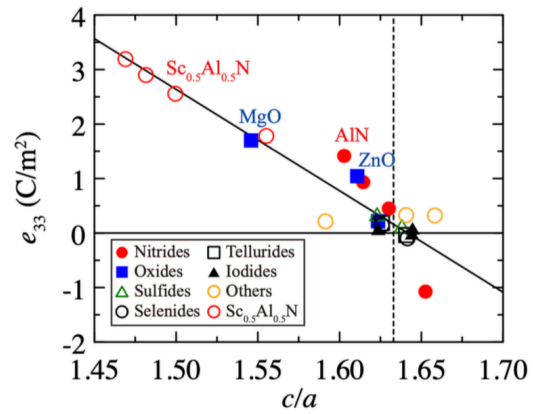


図 1: 第一原理計算から求めたウルツ鉱構造物質群の圧電定数 ( $e_{33}$ ) と格子定数比 ( $c/a$ ) の関係。

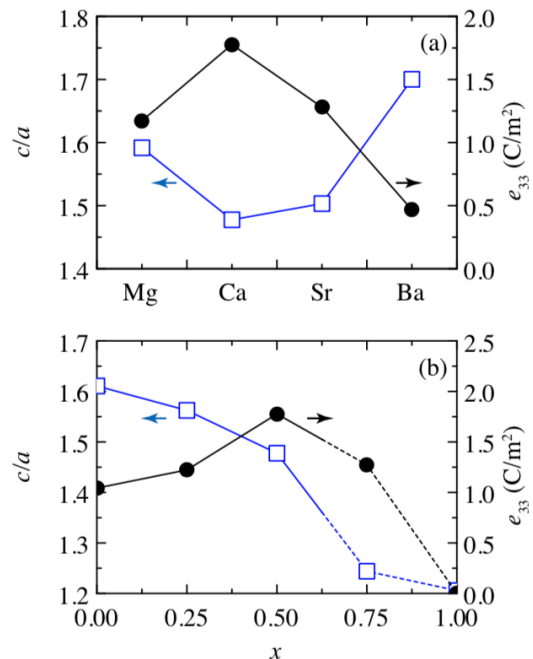


図 2: (a)  $\text{A}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) 及び (b)  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  の圧電定数 ( $e_{33}$ ) と格子定数比 ( $c/a$ ) の計算値。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hiroyoshi Momida, Tamio Oguchi	4. 巻 11
2. 論文標題 Effects of lattice parameters on piezoelectric constants in wurtzite materials: A theoretical study using first-principles and statistical-learning methods	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 041201(1-4)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/APEX.11.041201	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Masayuki Fukuichi, Hiroyoshi Momida, Masaaki Geshi, Masato Michiuchi, Koichi Sogabe, Tamio Oguchi	4. 巻 87
2. 論文標題 First-principles calculations on the origin of mechanical properties and electronic structures of 5d transition metal monocarbides MC (M = Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, and Pt)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 044602(1-8)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/JPSJ.87.044602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 初田浩義、小口多美夫
2. 発表標題 ウルツ鉱構造物質の圧電性と構造パラメータの相関関係
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyoshi Momida, Tamio Oguchi
2. 発表標題 Guiding principles for enhancing piezoelectricity in wurtzite materials: First-principles calculations
3. 学会等名 The 21st Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (Daejeon, Korea) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyoshi Momida, Tamio Oguchi
2. 発表標題 Effects of structure parameters on piezoelectricity in wurtzite materials: First-principles and statistical-learning calculations
3. 学会等名 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit (Boston, USA) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 初田浩義
2. 発表標題 第一原理計算の基礎と応用
3. 学会等名 計算科学セミナー (大阪府門真市) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyoshi Momida, Tamio Oguchi
2. 発表標題 First-principles study of piezoelectricity in nanostructured wurtzite materials
3. 学会等名 The 22nd Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (Osaka, Japan) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyoshi Momida
2. 発表標題 First-principles study on piezoelectricity of wurtzite materials
3. 学会等名 Uppsala Univ.-Osaka Univ. Joint Meeting on Materials Theory and Computations (Uppsala, Sweden) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----