

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 24 日現在

機関番号：34406

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22760087

 研究課題名（和文） インプラントブル無鉛圧電材料の混晶設計と実践的創製支援
シミュレーション

 研究課題名（英文） First-Principles Study on Crystal Structure Design and Fabrication
of Implantable Lead-Free Piezoelectric Materials

研究代表者

上辻 靖智（UETSUJI YASUTOMO）

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00340604

研究成果の概要（和文）：医療電子制御機械に適用可能な新規無鉛圧電材料の創製を支援するため、巨大圧電性を発現する新規ペロブスカイト型化合物の複合化設計と、第一原理計算を導入した実践的創製支援シミュレーションを構築した。生体適合性を考慮して複合化のための置換元素を厳選した上で、フォノンモードを考慮した構造相転移プロセスの予測法を開発し、機能創発の鍵となる結晶構造を特定した。ランダウ現象論に基づくエネルギー関数の定式化と第一原理計算による係数同定により状態図を予測し、モルフォトロピック相境界の最適創製条件を探索した。

研究成果の概要（英文）：It is necessary for new medical electro-mechanical devices to develop implantable piezoelectric materials with biocompatibility. The purpose of this study is to improve material properties and to search the optimum fabrication condition of novel lead-free piezoelectric materials. Complex crystal structure of novel perovskite compounds, which can exhibit a giant piezoelectricity on morphotropic phase boundary, was designed through first-principles calculations. Substitution elements were specified with consideration of biocompatibility and structural phase transition process was predicted from phonon properties. Additionally a practical numerical simulation scheme based on Landau's phenomenological theory was developed to support fabrication of piezoelectric materials. Formulation of energy and coefficient identification were carried out through first-principles calculations and phase diagram of novel materials was provided to find some optimum fabrication conditions of morphotropic phase boundary.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，機械材料・材料力学

キーワード：材料設計，プロセス・物性・評価，第一原理計算，状態図

1. 研究開始当初の背景

(1) 高齢化社会を支えるヘルスマニタリングシステムやドラッグデリバリーシステム等の医療電子制御機械の開発が望まれるが、これらの実現のためには生体適合性を有するインプラント用圧電アクチュエータ開発が重要課題である。優れた圧電性をもつ PZT, すなわち $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ 混晶ペロブスカイト型化合物が種々の電子制御機械に多用されるが、人体に有害な鉛を含むことから、医療機器への応用は困難である。一方、環境問題の観点から欧州では鉛を含めた有害物質の使用規制(RoHS)が発令され、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、体系的な新規材料の探索がなお不十分であるほか、医療機器への適用が想定されておらず生体適合性が考慮されていないのが現状であり、体内埋込型デバイス開発において大きな障壁となっている。

(2) 先行研究において、第一原理計算によるインプラント用無鉛圧電材料の探索とスパッタ薄膜創製に着手した。単晶ペロブスカイト型化合物 ABX_3 に対して、A および B 元素に生体適合元素を採用し、X 元素にはハロゲン族元素およびカルコゲン族元素を適用して、新規材料を体系的に探索した。発見した中で最も優れた圧電性をもつ MgSiO_3 に対してスパッタ薄膜を創製し、結晶構造解析と圧電応答計測に成功した。しかしながら、最適な創製条件を検討するための状態図は未解明であり、創製したスパッタ薄膜の圧電計測値は予測値の 100 分の 1 以下であるのが現状である。

2. 研究の目的

(1) 第一原理計算により発見した新規ペロブスカイト型酸化物を複合化し、圧電特性の飛躍的向上を目的とする。すなわち、A または B サイトを新たな生体適合元素で置換し、モルフォトロピック相境界において巨大圧電性を発現する新規ペロブスカイト化合物の混晶設計を実現する。特に、未知なる新規材料に対して、フォノンモードに着目して立方晶からの構造相転移を第一原理計算により予測し、これに誘起される非対称安定構造とその物性を解明する。

(2) 第一原理計算により設計した複合ペロブスカイト型酸化物の創製を実現するため、第一原理計算とランダウ現象論を融合した実践的創製支援シミュレーションの構築を目的とする。すなわち、ソフトモードによって誘起される様々な非対称構造を特定した上で、ランダウ現象論に基づいて構築したエネルギー関数に対して第一原理計算による係

数同定を実施し、新規材料創製の鍵となる状態図を予測する。

3. 研究の方法

(1) 第一原理計算による新規複合ペロブスカイト型酸化物の探索および機能評価の流れを図 1 に示す。生体適合元素による A サイトおよび B サイトの複合化、立方晶の安定構造評価およびフォノン特性解析、非対称安定構造および機能特性評価により構成される。

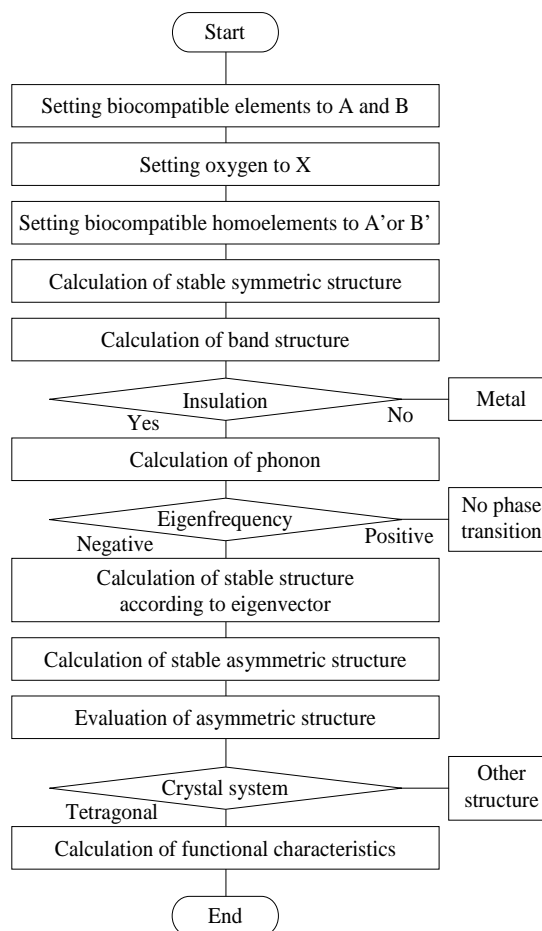


図 1 第一原理計算による新規無鉛圧電材料の探索と機能評価

先行研究で発見した単晶ペロブスカイト型酸化物 MgTiO_3 , MgSiO_3 , CaTiO_3 , CaZrO_3 , CaSnO_3 の計 5 種を基に、同属でかつ生体適合元素で置換した複合ペロブスカイト型酸化物 $(\text{A,A}')\text{BO}_3$ および $\text{A}(\text{B,B}')\text{O}_3$ を研究対象とした。複合ペロブスカイト型酸化物の結晶単位構造モデルには、図 2 に示すように 2 つの立方晶ペロブスカイト型構造が c 軸方向に結合した周期単位構造モデルを採用した。

本研究では密度汎関数理論に基づいた第一原理量子計算を適用した。全エネルギー計算には、ウルトラソフト型擬ポテンシャル法を採用し、交換相関項には LDA (Local Density

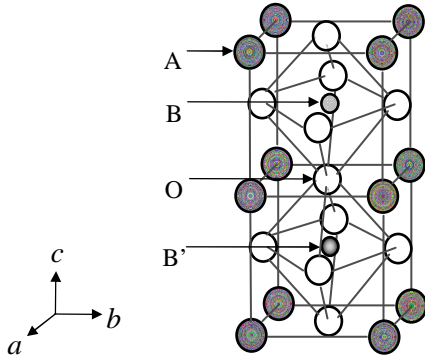


図2 複合ペロブスカイト型結晶構造

Approximation) を適用した。また、平面波関数の cutoff energy は、800eV に設定をした。k 空間のサンプリングは、Monkhorst-Pack の特殊点法において $8 \times 8 \times 8$ (単晶) および $8 \times 8 \times 4$ (混晶) とした。

(2) 強誘電体に対する自由エネルギーは、自発分極の関数として次式のように記述できる。

$$\begin{aligned}
 G = & \alpha_{11}^* (P_1^2 + P_2^2) + \alpha_{33}^* P_3^2 \\
 & + \alpha_{1111}^* (P_1^4 + P_2^4) + \alpha_{3333}^* P_3^4 \\
 & + \alpha_{1122}^* P_1^2 P_2^2 + \alpha_{1133}^* (P_1^2 P_3^2 + P_2^2 P_3^2) \\
 & + \alpha_{111111} (P_1^6 + P_2^6) + \alpha_{333333} P_3^6 \quad (1) \\
 & + \alpha_{111122} [P_1^4 (P_2^2 + P_3^2) + P_2^4 (P_3^2 + P_1^2) \\
 & + P_3^4 (P_1^2 + P_2^2)] + \alpha_{112233} P_1^2 P_2^2 P_3^2 \\
 & + \frac{S_{1111} (\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2) - 2S_{1122} \epsilon_{11} \epsilon_{22}}{2(S_{1111}^2 - S_{1122}^2)}
 \end{aligned}$$

ここで、 α_{ij} , α_{ijkl} , α_{ijklmn} は材料固有の未知係数、 P_i は自発分極、 S_{ijkl} は弾性コンプライアンス定数、 ϵ_{ij} は格子不整合ひずみを意味する。第一原理計算により得たエネルギー値と自発分極値を用いて、立方晶対称構造で極大値、非対称構造で極小値となるように未知係数を決定した。

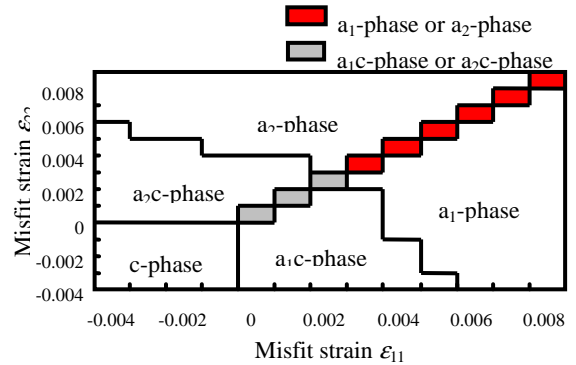
4. 研究成果

(1) 先行研究で特定した単晶ペロブスカイト型酸化物 MgSiO_3 , MgTiO_3 , CaTiO_3 , CaSnO_3 , CaZrO_3 , BaTiO_3 の6種を基に、生体適合性を満たす同属元素置換を行った。その結果、新規複合ペロブスカイト型酸化物27種を得た。そのうち、Aサイトの混晶 $(A, A')\text{BO}_3$ が15種、Bサイトの混晶 $A(B, B')\text{O}_3$ が12種存在した。

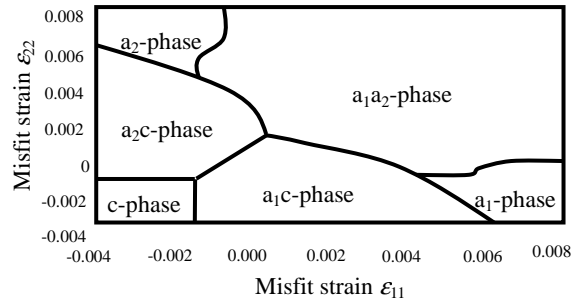
次に、バンド構造解析から絶縁体であることを確認した上で、 Γ 点におけるフォノン解析によりソフトモードにより誘起される非対称構造を特定した。その結果、 $(\text{Mg, Ca})\text{GeO}_3$, $(\text{Mg, Ca})\text{TiO}_3$, $(\text{Mg, Ca})\text{SnO}_3$, $(\text{Mg, Ca})\text{ZrO}_3$, $(\text{Mg, Ba})\text{TiO}_3$, $(\text{Mg, Ba})\text{SnO}_3$, $(\text{Mg, Ba})\text{ZrO}_3$, $(\text{Ca, Ba})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca, Ba})\text{ZrO}_3$, $\text{Mg}(\text{Si, Ge})\text{O}_3$,

$\text{Mg}(\text{Si, Sn})\text{O}_3$, $\text{Mg}(\text{Ge, Sn})\text{O}_3$, $\text{Mg}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Ge, Sn})\text{O}_3$, $\text{Ca}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ の15種は、高い圧電特性の発現が期待される正方晶を有することが判明した。さらに、ひずみに対する分極変化から圧電特性を評価した結果、 $(\text{Mg, Ca})\text{GeO}_3$, $(\text{Ca, Ba})\text{TiO}_3$, $(\text{Ca, Ba})\text{ZrO}_3$ の3種がPZTを上回る圧電応力定数 e_{333} を発現することが判明した。

(2) 構築した実践的創製支援シミュレーションの妥当性を確認するため、既存の無鉛圧電材料である BaTiO_3 に対して、立方晶、正方晶、斜方晶および菱面体晶における安定構造を計算し、式(1)の係数同定を行った上で、状態図を予測した。図3に第一原理計算により得た状態図と実験結果の比較を示す。格子不整合ひずみがいずれも引張状態である場合に計算と実験で成長相の違いが見られるが、それ以外のひずみ条件では概ね良い一致が確認できる。



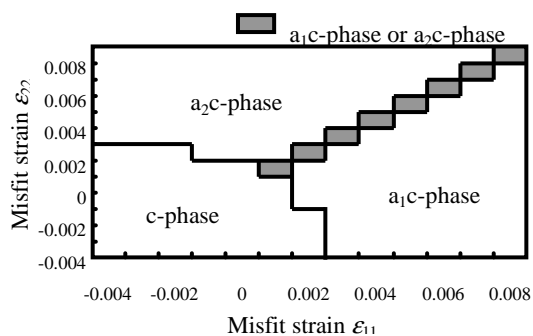
(a) 計算結果



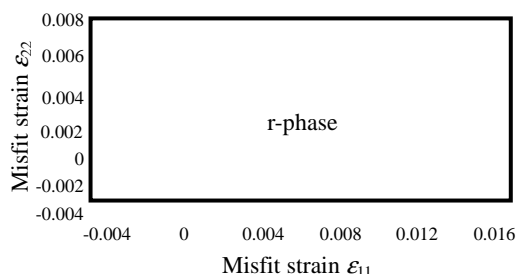
(b) 実験結果

図3 既存圧電材料 BaTiO_3 の状態図

構築した状態図予測法を第一原理計算により発見した新規無鉛圧電材料に適用した。計算結果の典型例として、 MgSiO_3 および MgTiO_3 の計算結果を図4に示す。 MgSiO_3 は、格子不整合ひずみが圧縮側で高い圧電特性が期待できる正方晶のc相が成長し、スパッタ創製実験結果とも合致したほか、既存の BaTiO_3 と同様の傾向であることが明らかになった。一方、 MgTiO_3 はいずれの格子不整合ひずみにおいても菱面体晶であるr相が成長することが判明した。



(a) MgSiO₃



(b) MgTiO₃

図4 新規無鉛圧電材料の状態図比較

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 4 件)

- ① Yasutomo Uetsuji, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Marc Kamlah, EBSD crystal morphology analysis and multiscale simulation of piezoelectric materials, *International Journal of Computational Methods and Experimental Measurements*, 査読有, Vol. 1, 2013, pp.198-210, DOI: 10.2495/CMEM-V1-N2-199-211
- ② 上辻靖智, 榎谷和義, 仲町英治, 第一原理計算によるペロブスカイト型非酸化物 ABX₃ (X=F, Cl, S) の構造・機能評価, *材料*, 査読有, Vol. 61, 2012, pp.750-755, DOI: <http://dx.doi.org/10.2472/jsms.61.750>.
- ③ Yasutomo Uetsuji, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Marc Kamlah, A multiscale finite element simulation of piezoelectric materials using realistic crystal morphology, *WIT Transactions on Modelling and Simulation*, 査読有, Vol.51, 2011, pp.601-611, DOI: 10.2495/CMEM110531.

[学会発表] (計 23 件)

- ① 千代昌功, 上辻靖智, 榎谷和義, 第一原理計算に基づいた新規無鉛圧電材料の創製支援シミュレーション, 日本機械学会 第 20 回機械材料・材料加工技術講演会, 2012 年 12 月 1 日, 大阪工業大学
- ② 千代昌功, 上辻靖智, 榎谷和義, 第一原理計算に基づいた新規無鉛圧電材料の構造安定性評価, 日本機械学会 材料力学カ

ンファレンス, 2012 年 9 月 22 日, 愛媛大学

- ③ Yasutomo Uetsuji, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Two-step homogenization simulation of polycrystalline piezoelectric materials, 38th Solid Mechanics Conference, 2012 年 8 月 28 日, ポーランド・ワルシャワ
- ④ Yasutomo Uetsuji, Kazuyoshi Tsuchiya, Eiji Nakamachi, First-Principles Study on Novel Lead-free Piezoelectric Materials, SPIE Smart Nano-Micro Materials and Devices, 2011 年 12 月 6 日, オーストラリア・メルボルン
- ⑤ 岩崎 徳, 上辻靖智, 榎谷和義, 新規無鉛圧電材料開発を目指した複合ペロブスカイト型酸化物の第一原理計算, 日本機械学会 第 24 回計算力学講演会, 2011 年 10 月 9 日, 岡山大学
- ⑥ 森山亮祐, 上辻靖智, 榎谷和義, RF マグネトロンスパッタリング法による新規無鉛圧電薄膜の創製, 日本機械学会 材料力学カンファレンス, 2011 年 7 月 17 日, 九州工業大学
- ⑦ 千代昌功, 上辻靖智, 榎谷和義, 第一原理計算による新規無鉛圧電材料の構造および機能評価, 日本機械学会 材料力学カンファレンス, 2011 年 7 月 17 日, 九州工業大学
- ⑧ 森山亮祐, 上辻靖智, 榎谷和義, RF マグネトロンスパッタリング法による生体適合圧電材料 MgSiO₃ 薄膜の創製条件探索, 日本機械学会 材料力学カンファレンス, 2010 年 10 月 11 日, 長岡技術科学大学
- ⑨ 岩崎 徳, 上辻靖智, 榎谷和義, 第一原理計算による複合ペロブスカイト型酸化物の構造・機能評価, 日本機械学会 材料力学カンファレンス, 2010 年 10 月 11 日, 長岡技術科学大学
- ⑩ Yasutomo Uetsuji, Tetsuya Hata, Hiroyuki Kuramae, Kazuyoshi Tsuchiya, Marc Kamlah, Development of Multiscale Nonlinear Finite Element Method for Ferroelectric Piezoceramics, 9th World Congress on Computational Mechanics, 2010 年 7 月 22 日, オーストラリア・シドニー

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・准教授
研究者番号: 00340604

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし