

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400314

研究課題名(和文) 第一原理計算と分子動力学計算による強誘電体の焦電効果と電気熱量効果の最適化

研究課題名(英文) First-principles and molecular dynamics simulations of pyroelectric and electrocaloric effects in ferroelectric materials

研究代表者

西松 毅 (Nishimatsu, Takeshi)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70323095

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)：研究代表者の西松が開発しているferamプログラム(フリーソフトウェアとして <http://loto.sourceforge.net/feram/> で配布)は、第一原理計算により得られた有効ハミルトニアンに基づく分子動力学計算を行う。feramプログラムの改良により、強誘電体の電気熱量効果の直接的なシミュレートが可能になった。さらに、弾性熱量効果の直接的なシミュレーションも可能になった。

研究成果の概要(英文)：Since 2005, we have been developing our original simulation code named feram specialized for ferroelectric materials. feram is fast molecular dynamics (MD) simulation code for AB₃ perovskite-type ferroelectrics and distributed as free software <http://loto.sourceforge.net/feram/>. The code is based on a first-principles effective Hamiltonian and can be applicable not only bulk ferroelectrics but also ferroelectric thin-film capacitors. With the feram code, we have carried out simulations of phase transitions, hysteresis loops, and domain structures for bulk and thin-film ferroelectrics. Recently, we also have developed simulation methods of electrocaloric and elastocaloric effects of ferroelectric materials. The electrocaloric effect is an adiabatic change in the temperature of a material upon applying an external electric field. The elastocaloric effect is that of external stress field. It is widely believed that these effects are applicable to solid-state refrigeration technologies.

研究分野：物性理論

キーワード：強誘電体 分子動力学シミュレーション チタン酸バリウム 固体冷却素子 欠陥 分極 弾性熱量効果 チタン酸鉛

1 研究開始当初の背景

◎強誘電体の焦電効果と電気熱量効果によるエネルギー変換

強誘電体の焦電効果 (pyroelectric effect) の応用ではトイレや廊下に置かれている人感センサーがよく知られている。図 1(a) のように、強誘電体は人の発する赤外線照射による非常にわずかな温度変化で分極の変化を生み、人感センサーではその分極の変化を増幅し感知する。また、その逆効果が電気熱量効果 (electrocaloric effect) であり、例えば、強誘電体にかかっていた外部電場が小さくなると系の温度は下がる (図 1(b))。研究開始の頃から、強誘電体ベースの積層セラミックスキャパシタの薄膜化と多層化と技術の発達により、この焦電効果を電気エネルギーとして取り出せる可能性が見えてきた [1]。また、気相成長技術の発達により、均質で膜中の欠陥の少ない強誘電体薄膜が作られるようになりつつある。欠陥の少ない薄膜には今までは不可能であった強い電場をかけることができ、その ON/OFF により大きな電気熱量効果が期待できる。高効率な固体冷却装置への応用が期待できる [2]。トイレや廊下の電灯の自動的な ON/OFF をはるかに越えたまったく新しく有望な省エネルギー技術・エネルギー変換技術の可能性が拓けつつあった。

しかしながら、強誘電体材料は今まで高い誘電率や高い圧電特性を得るように開発されてきたため、焦電特性や電気熱量効果向けには最適化されていない。また、デバイスの薄膜化・微細化・ナノ化によって、強誘電体キャパシタで今までには知られていなかった物理が明らかになりつつあり、それが焦電特性や電気熱量効果にどのような影響を与えるのか明らかにはなっていない。

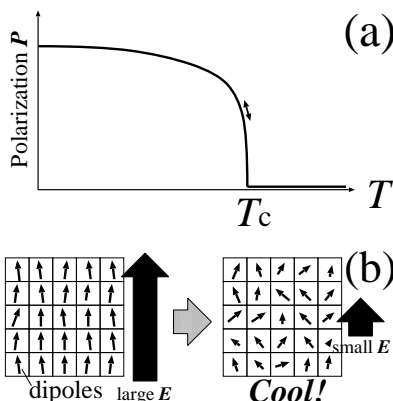


図 1: (a) 強誘電体の分極 P の温度 T 依存性。強誘電体では相転移温度 T_c 近傍でのごく小さな温度変化が大きな分極の変化をもたらす。焦電効果と呼ばれる。(b) 電気熱量効果による冷却のイラスト。小さな矢印は強誘電体の各ユニットセルの分極を表す。

◎強誘電体薄膜キャパシタの分子動力学シミュレーション

強誘電体薄膜キャパシタの薄膜化により明らかになった物理現象の一つに、その応用の不揮発性強誘電体メモリ (FeRAM) の「疲労」があった。メモリセルの薄膜キャパシタの分極反転を 10^8 – 10^{13} 回のオーダーで繰り返すと、ヒステリシスループが細くなってきて、最後にはデータが飛んでしまう現象である。そこで、研究代表者の西松は第一原理計算により得られたポテンシャルに基づく強誘電体のバルクおよび薄膜キャパシタの高速な分子動力学シミュレーションが可能なプログラム feram を作成した。feram プログラムにより西松と Waghmare らは例えば文献 [3] では、チタン酸バリウム $BaTiO_3$ の薄膜キャパシタが短絡された電極間にはさまれている場合のエピタキシャル成長ひずみ-温度の相図と電極の不完全な遮蔽の影響を明らかにしていた。また、文献 [4] では、上述の繰り返しの分極反転で疲労した薄膜キャパシタの細ったヒステリシスループの分子動力学シミュレーションに初めて成功した。一方、文献 [5] では Wu と Cohen らによる新しい一般化された密度勾配近似 (GGA) [6] により、分子動力学シミュレーションのための高精度な有効ハミルトニアンを構築する手順を解説していた。さらに、文献 [7] では、feram プログラムにより Beckman らとともにバルク $BaTiO_3$ の電気熱量効果を、熱力学方程式を用いて間接的にはあるが、分子動力学計算から見積もることに成功していた。

2 研究の目的

本研究課題では、研究代表者の西松が独自に開発し国内外で広く使われている強誘電体薄膜キャパシタのための高速分子動力学シミュレーションプログラム feram (<http://loto.sourceforge.net/feram/>) を改良し、焦電効果と電気熱量効果とを直接的にシミュレートできるようにし、強誘電体の組成や強誘電体薄膜キャパシタの構造がそれらに与える影響を解明して予言できるようにし、組成や構造の最適化の方針を編み出して、焦電効果によるエネルギーハーベスティングや電気熱量効果による固体冷却の高効率化に資することを目的としていた。

3 研究の方法

研究代表者の西松の開発している feram プログラムは、第一原理計算により得られた有効ハミルトニアンに基づく分子動力学計算を行う。薄膜キャパシタの高速なシミュレーションは電極 (金属板) が電荷に対して静電的な鏡とみなせることを巧妙に利用して西松が

初めて可能にした [4]. ペロブスカイトのユニットセル 1 つにつき 1 つの電気双極子を定義するという粗視化, 逆空間での長距離力の計算, 高速フーリエ変換 (FFT), OpenMP による並列化など様々な物理的数学的手法と計算機的手法とにより高速化が図られている. また, Linux クラスタやスーパーコンピュータ上で高速に動作する. 誘電率や外部電場に対する応答など様々な物性の評価が可能で, 従前のモンテカルロ法と違い, 分子動力学計算は真の時間発展計算が可能であるので, 昇温/降温過程やヒステリシスループなどの履歴現象がシミュレート可能である. フリーソフトウェアとして <http://loto.sourceforge.net/feram/> から公開している. 2016 年現在すでにのべ 3,000 を越えるダウンロードがあり, 国内の数社のメーカーや国内外の研究機関に複数のユーザーを有している.

本研究では直接的に電気熱量効果を見積もる方法を開発した. 具体的には, 定温のカノニカルアンサンブル分子動力学計算により外部電場下の系の平衡状態を得る (これはすでに feram にインプリメントされていた). その後, 外部電場を切ってミクロカノニカルアンサンブル分子動力学計算 (外部の熱浴と接触させない, 全エネルギー一定の計算, 新しいインプリメントが必要であった) をすることによって, 系の温度がどの程度下がるかを見ることができるようになった. さらに, 同様の計算手法により弾性熱量効果のシミュレーションも可能にした.

4 研究成果

1 年目の平成 25 年度には, feram プログラムの改良により, 電気熱量効果の直接的なシミュレートが可能になった. BaTiO₃ の電気熱量効果のシミュレーションについての論文を発表した (発表論文④).

2 年目の平成 26 年度には, feram プログラムの改良により, 弾性熱量効果の直接的なシミュレートが可能になった. 弾性熱量効果とは強誘電体にかかっていた引っ張り応力を切る (ゼロにする) とその強誘電体の温度が下がる効果である. PbTiO₃ という強誘電体の弾性熱量効果を予言した論文を発表した (発表論文③).

3 年目の平成 27 年度には, さらに, 欠陥を含んだ強誘電体の電気熱量効果のシミュレーションが可能になった. BaTiO₃ に分極した欠陥がある場合の電気熱量効果のシミュレーションについての論文を発表した (発表論文①).

これらの研究成果について国内外での招待講演を含む多くの対外発表を行った.

〈引用文献〉

- [1] 眞岩宏司: 『強誘電体材料の焦電エネルギーハーベスティングと電気熱量効果』他, (2012 年 3 月 17 日) 応用物理学会第 59 回応用物理学関係連合講演会分科内シンポジウム「強誘電体薄膜のエネルギー分野への展開」の全 11 講演.
- [2] A. Mischenko, Q. Zhang, J. Scott, R. Whatmore and N. Mathur: *Science* **311** (2006) 1270.
- [3] J. Paul, T. Nishimatsu, Y. Kawazoe and U. V. Waghmare: *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 077601.
- [4] T. Nishimatsu, U. V. Waghmare, Y. Kawazoe and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 104104.
- [5] T. Nishimatsu, M. Iwamoto, Y. Kawazoe and U. V. Waghmare: *Phys. Rev. B* **82** (2010) 134106.
- [6] Z. G. Wu and R. E. Cohen: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235116.
- [7] S. P. Beckman, L. F. Wan, J. A. Barr and T. Nishimatsu: *Materials Letters* **89** (2012) 254.

5 主な発表論文等

(雑誌論文) (計 5 件、すべて査読あり)

- ① Anna Grünebohm and Takeshi Nishimatsu: “Influence of defects on ferroelectric and electrocaloric properties of BaTiO₃”, *Phys. Rev. B* **93**, 134101/1-12 (2016), doi:10.1103/PhysRevB.93.134101.
- ② Madhura Marathe, Anna Grünebohm, Takeshi Nishimatsu, Peter Entel and Claude Ederer: “First principles-based calculation of the electrocaloric effect in BaTiO₃: comparison between direct and indirect methods”, *Phys. Rev. B* **93**, 054110/1-9 (2016), doi:10.1103/PhysRevB.93.054110.
- ③ Jordan A. Barr, S. P. Beckman and Takeshi Nishimatsu: “Elastocaloric Response of PbTiO₃ Predicted from a First-Principles Effective Hamiltonian”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024716/1-5 (2015), doi:10.7566/JPSJ.84.024716.

- ④ Takeshi Nishimatsu, Jordan A. Barr and S. P. Beckman, “Direct molecular dynamics simulation of electrocaloric effect in BaTiO₃”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 114605/1-4 (2013), doi:10.7566/JPSJ.82.114605.
- ⑤ Summayya Kouser, Takeshi Nishimatsu and Umesh V. Waghmare: “Ferroelectric domains and diffuse transitions in ultrathin films of PbTiO₃: Effects of strain and electrodes”, *Phys. Rev. B* **88**, 064102/1-6 (2013), doi:10.1103/PhysRevB.88.064102.

(学会発表) (計 20 件)

1. 西松毅, Umesh V. Waghmare, 久保百司: 電荷のランダムネスを取り入れたリラクサーの分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 第 71 回年次大会, 東北学院大学泉キャンパス (宮城県仙台市), 2016 年 3 月 19~22 日.
2. 西松毅, Umesh V. Waghmare, 久保百司: 強誘電体薄膜キャパシタのヒステリシスループの温度・膜厚・電極依存性, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学千里山キャンパス (大阪府吹田市), 2015 年 9 月 16~19 日.
3. 西松毅, Umesh V. Waghmare, 久保百司: 強誘電体薄膜キャパシタの分子動力学シミュレーション, 招待公演, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市), 2015 年 9 月 13~16 日.
4. Takeshi Nishimatsu: Molecular dynamics simulations of electrocaloric and elastocaloric effects in ferroelectrics, 2015 EMN SPAIN MEETING, 招待講演, サンセバスチャン (スペイン), 2015 年 9 月 1~4 日.
5. 西松毅, Umesh V. Waghmare: 強誘電体の熱伝導の分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 第 70 回年次大会, 早稲田大学 (東京都), 2015 年 3 月 21~24 日.
6. 西松毅: 強誘電体の電気熱量効果のマテリアルデザイン, 大阪大学・未来研究イニシアティブ・グループ計算機ナノマテリアルデザイン新元素戦略, 国際高等研究所 (京都府木津川市), 2015 年 3 月 13~14 日.
7. Takeshi Nishimatsu: Direct molecular dynamics simulation of thermal conductivity in ferroelectrics, *Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials Workshop 2015*, テネシー州ノックスビル (米国), 2015 年 1 月 25~28 日.
8. Takeshi Nishimatsu: Molecular dynamics simulations of caloric effects in ferroelectrics, *KJ-Ceramics 31*, 招待講演 (口頭発表) および同タイトルのポスター発表, 昌原 (チャンウォン) 市 (韓国), 2014 年 11 月 28 日.
9. 西松毅: 強誘電体の電気熱量効果と弾性熱量効果の分子動力学シミュレーション, 〈誘電材料の新展開-誘電体分野にイノベーションを興せ-〉での招待公演, 日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム, 鹿児島大学 (鹿児島県鹿児島市), 2014 年 9 月 11 日.
10. 西松毅, Anna Grünebohm, Pentel Entel 分極した点欠陥による強誘電体の相転移の制御の分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学 (愛知県春日井市), 2014 年 9 月 8 日.
11. 西松毅, Jordan A. Barr, Scott P. Beckman: 強誘電体 PbTiO₃ の弾性熱量効果の分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 中部大学 (愛知県春日井市), 2014 年 9 月 8 日.
12. Takeshi Nishimatsu: Tutorial of feram: a molecular dynamics simulator for ferroelectrics, *IUMRS-ICA 2014*, 基調講演, 福岡大学 (福岡県福岡市), 2014 年 8 月 27 日.
13. Takeshi Nishimatsu: Molecular dynamics simulations of domain motions in ferroelectrics, *International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia (IUMRS-ICA) 2014*, 福岡大学 (福岡県福岡市), 2014 年 8 月 27 日.
14. 西松毅, Anna Grünebohm, Claude Ederer, Madhura Pradeep Marathe, Scott P. Beckman, Peter Entel: リラクサーの電気熱量効果の分子動力学シミュレーション, 日本物理学会 第 69 回年次大会, 東海大学 (神奈川県平塚市), 2014 年 3 月 28 日.
15. Takeshi Nishimatsu, Jordan A. Barr and S. P. Beckman: Direct molecular dynamics simulation of electrocaloric effect in BaTiO₃ and PbTiO₃, *Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials Workshop 2014*, the Carnegie Institution of Washington, ワシントン D.C. (米国), 2014 年 1 月 26~29 日.

16. 西松毅: 強誘電体のドメイン構造の高速分子動力学シミュレーション, [MRS-J] 第23回日本MRS年次大会, 招待公演, 横浜開港記念会館他 (神奈川県横浜市), 2013年12月10日.
17. 西松毅: 磁気双極子ナノ粒子の高速分子動力学シミュレーション, [MRS-J] 第23回日本MRS年次大会, 横浜開港記念会館他 (神奈川県横浜市), 2013年12月9日.
18. 西松毅: 第一原理有効ハミルトニアンにもとづいた強誘電体の分子動力学計算の最近の発展, 〈誘電体材料の新展開〉での依頼公演, 日本セラミックス協会 第26回秋季シンポジウム, 信州大学 (長野県長野市), 2013年9月5日.
19. Takeshi Nishimatsu: Simulation of electrocaloric materials, [SPP 1599 FerroicCooling] SPP convention, 招待公演, Schloss Schney, Lichtenfels (ドイツ), 2013年7月31日.
20. Takeshi Nishimatsu: Molecular-dynamics Simulation of Magnetocaloric Effect, MRS Spring Meeting 2013, カルフォルニア州サンフランシスコ (米国), 2013年4月2日.

6 研究組織

(1) 研究代表者

西松 毅 (NISHIMATSU, Takeshi)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 70323095