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

千代昌功^{*1}, 上辻靖智^{*2}, 槌谷和義^{*3}

Structural Stability Evaluation of Novel Lead-Free Piezoelectric Materials through First-Principles Calculations

Masayoshi CHISHIRO, Yasutomo UETSUJI^{*4}
And Kazuyoshi TSUCHIYA^{*4} Osaka Institute of Technology Dept. of Mechanical Engineering
16-1 Omiya5-chome, Asahi-ku, Osaka, 535-8585 Japan

In the previous study, we have discovered 21 novel biocompatible lead-free piezoelectric materials in perovskite-type oxide through first-principles calculations. The purpose of this study is the prediction of phase diagram to support the fabrication of the discovered novel materials. The cubic stable structure was estimated and the phonon properties were analyzed. Then, the soft mode was identified with eigenvalue and the asymmetric stable structure caused by the soft mode was evaluated. Total energy and spontaneous polarization of some stable structures were approximated by Gibbs function based on a thermodynamic theory which can be utilized for the prediction of phase diagram. The proposed method was applied to an existing piezoelectric material, BaTiO₃ and energy distribution was presented.

Key Words : Lead-Free Piezoelectric Materials, Perovskite Compound, First-Principles Calculation, Thin Film, Phase Diagram

1. 結 言

Pb(Zr,Ti)O₃ は、優れた圧電特性を有し、最も汎用性の高い圧電材料である。しかし、生体・環境に有害な鉛を含むことから、これに替わる無鉛材料の開発が求められる。かかる現状に対し、先行研究において、ペロブスカイト型酸化物を対象として、新規無鉛圧電材料を体系的に第一原理計算により探索した。その結果、単晶材料 ABO₃ に対して 6 種、混晶材料(A,A')BO₃ および A(B,B')O₃ に対して 15 種を新規無鉛圧電材料として特定した。今後はこれら材料の創製条件を見出す必要がある。

スパッタリング法に基づいて薄膜を創製する際には、基板上にエピタキシャル成長させることが重要である。結晶成長において、基板材料と薄膜材料の格子定数の差により生じる格子不整合ひずみや基板温度などは重要な因子となる。既存の BaTiO₃ や PbTiO₃ に対しては、豊富な実験データに基づいて格子不整合ひずみや温度と成長する相の関係が明らかにされ、状態図が作成されている⁽¹⁾⁽²⁾。

しかし、実験データのない新規材料に対しては状態図がなく、最適な創製条件を見出せないのが現状である。

そこで本研究では、先行研究において特定した新規材料の状態図を第一原理計算を用いて作成することを目的とする。本報では、状態図予測の第一段階とし、ギブス熱力学関数に基づいたエネルギー関数の構築を行う。絶対零度および無負荷の状態を想定して、立方晶安定構造評価およびフォノン解析を行ったのち、ソフトモードより誘起される非対称構造を評価し、第一原理計算により得た自発分極および全エネルギーに基づいてギブス熱力学関数の近似を行う。本報では、既存材料の BaTiO₃ を対象として、第一原理計算に基づいてギブス熱力学関数を構築し、得られたエネルギー分布を検証する。

2. 計 算 方 法

2.1 第一原理計算による安定構造評価 密度汎関数理論に基づいた第一原理電子状態計算プログラム (Accelrys社製 CASTEP) を導入し、計算条件を Energy cutoff を 800 eV, k-point を 8×8×8 と設定して安定構造におけるエネルギーおよび自発分極を特定した。

^{*1} 学生員, 大阪工業大学大学院 工学研究科
^{*2} 正員, 大阪工業大学 工学部. (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)
^{*3} 正員, 東海大学 (〒259-1292 神奈川県平塚市金目 1117)
E-mail: uetsuji@med.oit.ac.jp

ペロブスカイト化合物は境界条件に応じて立方晶から対称性を失い、非対称構造へと相転移する。すなわち、立方晶における格子振動がソフト化することで、原子が僅かに変位して非対称構造に変化する。そこで、立方晶におけるフォノンを解析し、固有振動数と固有ベクトルを得る。固有振動数が虚数となるものは、結晶が不安定となり非対称構造に構造相転移することが経験的に知られている。そこで、ソフトモードに基づいて全エネルギーが極小となる原子配座を初期構造に設定し、非対称安定構造を評価する。

得られた非対称構造に対し、Bornの有効電荷を計算し、自発分極 $\mathbf{P}^s=(P_1, P_2, P_3)$ を次式より求める。

$$P_m = \frac{ea_m}{\Omega} \sum_k Z_{mm}^{*(k)} u_m^{(k)}$$

ここで、 e は電気素量、 a_m は格子定数、 Ω は結晶体積である。また、 $Z_{mm}^{*(k)}$ は k 番目のイオンに関するBorn有効電荷、 $u_m^{(k)}$ は立方晶における原子内部座標からのずれである。

2.2 ギブス熱力学関数による近似 ギブスの熱力学関数において、強誘電体の自由エネルギー F を自発分極の関数として以下のように表す。

$$\begin{aligned} F = & \alpha_1(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\ & + \alpha_{12}(P_1^2 P_2^2 + P_2^2 P_3^2 + P_1^2 P_3^2) \\ & + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\ & + \alpha_{112}\{P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)\} \\ & + \alpha_{123}P_1^2 P_2^2 P_3^2 \end{aligned} \quad (1)$$

6つの係数 $\alpha_1, \alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{111}, \alpha_{112}, \alpha_{123}$ は材料によって値が異なる未知数である。 P_i は自発分極成分である。これら6つの係数を、第一原理計算より得た非対称安定構造の全エネルギーと自発分極を用いて決定する。すなわち、対称な立方晶構造において極値を示し、複数の非対称構造で極小値をもつように係数を決定する。

3. 計算結果

3.1 安定構造評価の結果

第一原理計算を用いて、BaTiO₃の立方晶におけるフォノン解析を行った。虚数の振動数を示したモードにおける固有ベクトルを表1に示す。表1の固有ベクトルに応じて内部座標を変化させ、エネルギーが極小となる点を初期構造として安定構造計算を行った。その結果、正方晶の構造が得られた。その格子パラメータと物性を表2に示す。また、表2に第一原理計算より得た斜方晶と菱面体晶の全エネルギーおよび自発分極を比較して示す。

Table 1 Eigenvalue and eigenvector obtained from phonon analysis of cubic BaTiO₃.

Eigenfrequency ω [cm ⁻¹]	atom	X	Y	Z
-137	Ba	0	0	0.019
	Ti	0.001	-0.003	-0.664
	O1	-0.001	0.002	0.335
	O2	0	0.003	0.335
	O3	0	0.002	0.578

Table 2 Calculation result of spontaneous polarization and total energy at crystal stable structure of BaTiO₃.

Crystal system	Cubic	Tetragonal	Orthorhombic	Rhombohedral
Lattice parameters [nm]	a = b = c = 0.3939	a = b = 0.3932 c = 0.3972	a = 0.3957, b = 0.3956 c = 0.3929	a = b = c = 0.3947
Cell angles [deg.]	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$\alpha = \beta = \gamma = 89.95$
$\mathbf{P}^s$ [C/m]	0	0.229	0.256	0.270
P_1 [C/m]	0	0	0.182	0.156
P_2 [C/m]	0	0	0.180	0.156
P_3 [C/m]	0	0.229	0	0.156
Total energy [eV]	-3624.6465	-3624.6508	-3624.6519	-3624.6525

なお、BaTiO₃ はキュリー温度（約 400K）以下で立方晶から温度が低下するに伴って対称性を崩し、正方晶 ($P_1=P_2=0, P_3 \neq 0$)、斜方晶 ($P_1 \neq P_2 \neq 0, P_3=0$)、菱面体晶 ($P_1=P_2=P_3 \neq 0$) に相転移することが知られており、これに定性的に合致した非対称構造と全エネルギーを得た。

3.2 ギブス熱力学関数近似の結果 第一原理計算により得た安定構造の極大値および極小値を入力し、同定されたギブス熱力学関数の係数を表3に示す。構築したエネルギー関数の特徴を確認するため、エネルギーと自発分極の関係性を3次化して図1に示す。第1軸は $P_1=P_2$ 成分、第2軸は P_3 成分、第3軸は全エネルギーを意味する。極小値の存在を明確にするための、自発分極 $P_1 - P_3$ 面におけるエネルギー分布を示す。

Table 3 Determined coefficients for Gibbs function.

α_1	-9.0628×10^4
α_{11}	-4.9769×10^5
α_{12}	1.8255×10^6
α_{111}	1.7312×10^7
α_{112}	2.9248×10^6
α_{123}	-2.5585×10^7

Fig.1 Three-dimensional total energy obtained by the approximated Gibbs function for BaTiO₃.

Fig.2 Two-dimensional total energy obtained by the approximated Gibbs function for BaTiO₃.

$P_1 = P_2 = 0, P_3 = \pm 0.229$ において正方晶、 $P_1 = P_2 = \pm 0.180, P_3 = 0$ において斜方晶、 $P_1 = P_2 = P_3 = \pm 0.156$ において菱面体晶の極小値が確認できることから、第一原理計算によりギブス熱力学関数を構築できたと考える。今後はキュリーワイス則および機械ひずみを導入し、状態図の予測を行うとともに、先行研究において特定した新規材料へ応用する予定である。なお、本研究の一部は科学研究費補助金若手研究(B)[No.22760087]の助成を得て遂行した。

5. 参考文献

- (1) J. Wang and T.Y. Zhang, "Effect of nonequally biaxial misfit strains on the phase diagram and dielectric properties of epitaxial ferroelectric thin film", Appl. Phys. Lett. **86**, 192905, (2005)
- (2) N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov and A. K. Tagantsev, "Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films", Phys. Rev. Lett. **80**, 9 (1998)
- (3) 岡崎清, "セラミック誘電体工学", 学献社 (1992)
- (4) D. Damjanovic, "Contribution to the Piezoelectric Effect in Ferroelectric Single Crystals and Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., **88**[10], 2663-2676 (2005)