酸素空孔を有する強誘電性多結晶材料のフェーズフィールドシミュレーション

Phase Field Simulation of Ferroelectric Polycrystals with Oxygen Vacancies

成 田 史 生*
Fumio NARITA

Key Words: Piezo-mesomechanics, Phase Field Method, Barium Titanate Ceramics, Ferroelectric Properties, Smart Materials and Structures

1. はじめに

近年、スマートフォンの高機能化やビックデータなどの活用により、高度情報化社会の進展が急速に進んでおり、あらゆるモノがインターネットに接続されるモノのインターネット (Internet of Things: IoT) 時代を迎えようとしている。一方、より高度で多数の情報を活用したサービスが展開されていくに伴い、センサ・情報端末の数は膨大となり、それら電子・情報デバイスへの最適なエネルギー供給が求められている。このため、自然界環境に広く存在する未利用のエネルギー (振動、熱、光、電波など) を電気エネルギーに変換する環境発電技術が注目され、例えば振動発電を可能とするチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 系圧電材料を用いて、至るところにある環境エネルギーを電子・情報デバイス用電源として利用するための技術開発が進められている。しかしながら、PZT (現在、代替品がないため、特定有害物質制限から除外されている) には有害物質 (鉛) が含まれているため、環境問題上、非鉛系圧電材料の開発が急務の課題となっている。

チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、大きな誘電率と原料が安価で安定供給が可能であるため、環境保全に対して PZT の代替材料として期待されている¹⁾。最近、 BaTiO_3 系セラミックスの誘電・圧電特性に及ぼす結晶粒径の影響が実験的に検討され、誘電率および圧電定数は、結晶粒径の増大に伴い増大し、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 程度で極大値を示した後減少するという結果が報告されている^{2),3)}。また、 BaTiO_3 系セラミックスの誘電・圧電特性は、酸素分圧に依存するという報告もある^{4),5)}。高性能な BaTiO_3 系セラミックスを創成するためには、最適な作製条件を見出すことが肝要であり、膨大な数の実験を繰返す試行錯誤的な取り組みが行われているが、昨今、理論や数値シミュレーションなどによる物質探索・材料開発が重要視されてきているようである。

最近、上辻ら⁶⁾は、結晶均質化法による強誘電性ヒステリシス挙動のマルチスケール有限要素法の開発に成功し、

BaTiO_3 系セラミックスのヒステリシス・バタフライカーブに及ぼす結晶配向分布の影響を解明している。一方、連続体モデルに基づく材料組織形成過程の現象論的な数値シミュレーション法としてフェーズフィールド法が提唱され⁷⁾、計算対象は、強誘電材料の分域・分極構造にも広がっている⁸⁾。強誘電性単結晶の分域・分極構造やヒステリシス・バタフライカーブをフェーズフィールド法を用いて予測する研究は数多く行われているが、多結晶材料を対象とした研究は非常に少ない現状にある。

本稿では、 BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料を対象に、材料・構造設計のためのフェーズフィールド法の基礎的事項を取り上げ、現在までの研究状況を展望する。また、誘電率および圧電定数の結晶粒径・酸素空孔 (格子欠陥) 密度依存性について、数値シミュレーション結果を中心にその概略を述べる。さらに、き裂進展シミュレーションにも言及する。

2. フェーズフィールドモデル

本章では、酸素空孔を有する BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料を取り上げ、フェーズフィールド法の概要について述べる。系全体を対象とする直角座標系 $O-x_1x_2x_3$ (全体座標系) を考え、Choudhury らの多結晶モデル⁹⁾を基礎とし、また、酸素空孔の影響は、Zhang らのモデル¹⁰⁾に従って導入する。さらに、両モデルにおけるエネルギー項などの関数形に違いがある場合は、問題のない限り単純な方を採用する。

2.1 分極ベクトルの発展方程式

本節では、次の Time-Dependent Ginzburg-Landau 方程式¹¹⁾を数値解析し、分極ベクトルの成分 $P_i(x_i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) の時間発展を計算する数値シミュレーション法について概説を行う。

$$\frac{\partial P_i(x_i, t)}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta P_i(x_i, t)} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (1)$$

上式中、 F は強誘電性多結晶材料の自由エネルギー汎関数、

* 東北大学 大学院工学研究科 材料システム工学専攻 (〒 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University (Aoba-yama 6-6-02, Sendai, Miyagi, 980-8579 Japan)

M は分極の時間変化に対する易動度、 t は時間である。式 (1) の自由エネルギーは、系の自由エネルギー密度 f_{all} 、体積 V を用いて次式で与えられる。

$$F = \int_V f_{\text{all}} dV = \int_V (f_{\text{bulk}} + f_{\text{grad}} + f_{\text{elas}} + f_{\text{elec}}) dV \quad (2)$$

ここに、 f_{bulk} は f_{all} のバルク項、 f_{grad} は勾配項、 f_{elas} は弾性エネルギー項、 f_{elec} は電気的エネルギー項である。

自由エネルギー密度のバルク項 f_{bulk} は次のように表される。

$$\begin{aligned} f_{\text{bulk}} = & \alpha_1 \{ (P_1^L)^2 + (P_2^L)^2 + (P_3^L)^2 \} \\ & + \alpha_{11} \{ (P_1^L)^4 + (P_2^L)^4 + (P_3^L)^4 \} \\ & + \alpha_{12} \{ (P_1^L)^2 (P_2^L)^2 + (P_2^L)^2 (P_3^L)^2 \\ & + (P_3^L)^2 (P_1^L)^2 \} \\ & + \alpha_{111} \{ (P_1^L)^6 + (P_2^L)^6 + (P_3^L)^6 \} \\ & + \alpha_{112} [(P_1^L)^2 \{ (P_2^L)^4 + (P_3^L)^4 \} \\ & + (P_2^L)^2 \{ (P_3^L)^4 + (P_1^L)^4 \} \\ & + (P_3^L)^2 \{ (P_1^L)^4 + (P_2^L)^4 \}] \\ & + \alpha_{123} (P_1^L)^2 (P_2^L)^2 (P_3^L)^2 \\ & + \alpha_{1111} \{ (P_1^L)^8 + (P_2^L)^8 + (P_3^L)^8 \} \\ & + \alpha_{1112} [(P_1^L)^6 \{ (P_2^L)^2 + (P_3^L)^2 \} \\ & + (P_2^L)^6 \{ (P_3^L)^2 + (P_1^L)^2 \} \\ & + (P_3^L)^6 \{ (P_1^L)^2 + (P_2^L)^2 \}] \end{aligned} \quad (3)$$

ここに、上添え字 L は局所座標系（結晶粒の結晶方位に沿った座標系）での値を示している。**Fig.1** は、2次元問題の場合の全体座標系と局所座標系との関係を示したものである。局所座標系における分極ベクトルの成分 $P_i^L(x_i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) は、全体座標系における分極ベクトルの成分 P_i を用いて次のように表される。

Fig.1 Global and local coordinates.

$$\begin{aligned} P_1^L &= R_{11}P_1 + R_{12}P_2 + R_{13}P_3 \\ P_2^L &= R_{21}P_1 + R_{22}P_2 + R_{23}P_3 \\ P_3^L &= R_{31}P_1 + R_{32}P_2 + R_{33}P_3 \end{aligned} \quad (4)$$

ここに、 R_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) は、オイラー角 (θ, φ, ψ) を用いて次のように与えられる。

$$\begin{aligned} R_{11} &= \cos\varphi\cos\psi - \cos\theta\sin\varphi\sin\psi \\ R_{12} &= \sin\varphi\cos\psi + \cos\theta\cos\varphi\sin\psi \\ R_{13} &= \sin\theta\sin\psi \\ R_{21} &= -\cos\varphi\sin\psi - \cos\theta\sin\varphi\cos\psi \\ R_{22} &= -\sin\varphi\sin\psi + \cos\theta\cos\varphi\cos\psi \\ R_{23} &= \sin\theta\cos\psi \\ R_{31} &= \sin\theta\sin\varphi \\ R_{32} &= -\sin\theta\cos\varphi \\ R_{33} &= \cos\theta \end{aligned} \quad (5)$$

BaTiO₃ の場合、式 (3) における各係数は次のように与えられる¹²⁾。

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 4.124 \times (T - 388) \times 10^5 & \text{m}^2 \text{N/C}^2 \\ \alpha_{11} &= -20.97 \times 10^7 & \text{m}^6 \text{N/C}^4 \\ \alpha_{12} &= 79.74 \times 10^7 & \text{m}^6 \text{N/C}^4 \\ \alpha_{111} &= 129.4 \times 10^7 & \text{m}^{10} \text{N/C}^6 \\ \alpha_{112} &= -195.0 \times 10^7 & \text{m}^{10} \text{N/C}^6 \\ \alpha_{123} &= -250.0 \times 10^7 & \text{m}^{10} \text{N/C}^6 \\ \alpha_{1111} &= 386.3 \times 10^8 & \text{m}^{14} \text{N/C}^8 \\ \alpha_{1112} &= 252.9 \times 10^8 & \text{m}^{14} \text{N/C}^8 \end{aligned}$$

ここに、 T は温度である。バルク項 f_{bulk} は、温度に依存して変化し、キュリー温度以下では特定の P_i^L ($i = 1, 2, 3$) で極小値をとるが、キュリー温度以上では $P_i^L = 0$ で極小となる。すなわち、BaTiO₃ は、キュリー温度以下では自発分極が生じて強誘電体となる（分極が存在した方がエネルギー的に安定）が、キュリー温度以上では自発分極が消滅して常誘電体となる。

式 (2) における自由エネルギー密度の勾配項 f_{grad} は、分域壁エネルギーを示し、方向依存性を無視すると次式のように近似的に表される⁹⁾。

$$\begin{aligned} f_{\text{grad}} = & \frac{1}{2} G_{11} \left[\left\{ \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_2}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_3}{\partial x_3} \right)^2 \right\} \right. \\ & + \left\{ \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_2} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_2}{\partial x_1} \right)^2 \right\} + \left\{ \left(\frac{\partial P_2}{\partial x_3} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_3}{\partial x_2} \right)^2 \right\} \\ & \left. + \left\{ \left(\frac{\partial P_3}{\partial x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial P_1}{\partial x_3} \right)^2 \right\} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、 G_{11} は、勾配エネルギー係数であり、BaTiO₃ の場合、次のように与えられる¹⁰⁾。

$$G_{11} = 0.6 \times 10^{-7} \quad \text{m}^4 \text{N/C}^2$$

式 (2) の弾性項 f_{elas} は、負荷ひずみを考慮¹³⁾ すると、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} f_{\text{elas}} = & \frac{1}{2} c_{11} \{ (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{11}^0)^2 + (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}^s + \varepsilon_{22}^0)^2 \\ & + (\varepsilon_{33} - \varepsilon_{33}^s + \varepsilon_{33}^0)^2 \} \\ & + c_{12} \{ (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{11}^0)(\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}^s + \varepsilon_{22}^0) \\ & + (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{22}^s + \varepsilon_{22}^0)(\varepsilon_{33} - \varepsilon_{33}^s + \varepsilon_{33}^0) \\ & + (\varepsilon_{33} - \varepsilon_{33}^s + \varepsilon_{33}^0)(\varepsilon_{11} - \varepsilon_{11}^s + \varepsilon_{11}^0) \} \\ & + 2c_{44} \{ (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{12}^s + \varepsilon_{12}^0)^2 + (\varepsilon_{23} - \varepsilon_{23}^s + \varepsilon_{23}^0)^2 \\ & + (\varepsilon_{31} - \varepsilon_{31}^s + \varepsilon_{31}^0)^2 \} \end{aligned} \quad (7)$$

ここに、 $\varepsilon_{ij}(x_i, t)$ ($i, j = 1, 2, 3$) は全ひずみテンソルの成分、 $\varepsilon_{ij}^s(x_i, t)$ は自発ひずみテンソルの成分、 $\varepsilon_{ij}^0(x_i, t)$ は負荷ひずみテンソルの成分、 c_{11} , c_{12} , c_{44} は弾性係数である。全ひずみテンソルの成分は、力の釣合い方程式 (平衡方程式) に基づき決定され^{7,14)}、Fourier 変換を用いて解くことができる¹⁵⁾。一方、自発ひずみテンソルの成分は、局所座標系における自発ひずみテンソルの成分 $\varepsilon_{ij}^{\text{SL}}(x_i, t)$ ($i, j = 1, 2, 3$) を用いて次のように表される。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^s = & R_{11}^2 \varepsilon_{11}^{\text{SL}} + R_{21}^2 \varepsilon_{22}^{\text{SL}} + R_{31}^2 \varepsilon_{33}^{\text{SL}} \\ & + 2(R_{21}R_{31} \varepsilon_{23}^{\text{SL}} + R_{31}R_{11} \varepsilon_{31}^{\text{SL}} + R_{11}R_{21} \varepsilon_{12}^{\text{SL}}) \\ \varepsilon_{22}^s = & R_{12}^2 \varepsilon_{11}^{\text{SL}} + R_{22}^2 \varepsilon_{22}^{\text{SL}} + R_{32}^2 \varepsilon_{33}^{\text{SL}} \\ & + 2(R_{22}R_{32} \varepsilon_{23}^{\text{SL}} + R_{32}R_{12} \varepsilon_{31}^{\text{SL}} + R_{12}R_{22} \varepsilon_{12}^{\text{SL}}) \\ \varepsilon_{33}^s = & R_{13}^2 \varepsilon_{11}^{\text{SL}} + R_{23}^2 \varepsilon_{22}^{\text{SL}} + R_{33}^2 \varepsilon_{33}^{\text{SL}} \\ & + 2(R_{23}R_{33} \varepsilon_{23}^{\text{SL}} + R_{33}R_{13} \varepsilon_{31}^{\text{SL}} + R_{13}R_{23} \varepsilon_{12}^{\text{SL}}) \\ \varepsilon_{23}^s = & R_{12}R_{13} \varepsilon_{11}^{\text{SL}} + R_{22}R_{23} \varepsilon_{22}^{\text{SL}} + R_{32}R_{33} \varepsilon_{33}^{\text{SL}} \\ & + (R_{23}R_{33} + R_{32}R_{23}) \varepsilon_{23}^{\text{SL}} + (R_{32}R_{13} + R_{12}R_{33}) \varepsilon_{31}^{\text{SL}} \\ & + (R_{12}R_{23} + R_{22}R_{13}) \varepsilon_{12}^{\text{SL}} \\ \varepsilon_{31}^s = & R_{13}R_{11} \varepsilon_{11}^{\text{SL}} + R_{23}R_{21} \varepsilon_{22}^{\text{SL}} + R_{33}R_{31} \varepsilon_{33}^{\text{SL}} \\ & + (R_{23}R_{31} + R_{33}R_{21}) \varepsilon_{23}^{\text{SL}} + (R_{33}R_{11} + R_{13}R_{31}) \varepsilon_{31}^{\text{SL}} \\ & + (R_{13}R_{21} + R_{23}R_{11}) \varepsilon_{12}^{\text{SL}} \\ \varepsilon_{12}^s = & R_{11}R_{12} \varepsilon_{11}^{\text{SL}} + R_{21}R_{22} \varepsilon_{22}^{\text{SL}} + R_{31}R_{32} \varepsilon_{33}^{\text{SL}} \\ & + (R_{21}R_{32} + R_{31}R_{22}) \varepsilon_{23}^{\text{SL}} + (R_{31}R_{12} + R_{11}R_{32}) \varepsilon_{31}^{\text{SL}} \\ & + (R_{11}R_{22} + R_{21}R_{12}) \varepsilon_{12}^{\text{SL}} \end{aligned} \quad (8)$$

また、式 (8) の局所座標系における自発ひずみテンソルの成分は、自発分極ベクトルの成分 $P_i^{\text{L}}(x_i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) を用いて次式のように与えられる。

$$\begin{aligned} \varepsilon_{11}^{\text{SL}} = & Q_{11}(P_1^{\text{L}})^2 + Q_{12}\{(P_2^{\text{L}})^2 + (P_3^{\text{L}})^2\} \\ \varepsilon_{22}^{\text{SL}} = & Q_{11}(P_2^{\text{L}})^2 + Q_{12}\{(P_3^{\text{L}})^2 + (P_1^{\text{L}})^2\} \\ \varepsilon_{33}^{\text{SL}} = & Q_{11}(P_3^{\text{L}})^2 + Q_{12}\{(P_1^{\text{L}})^2 + (P_2^{\text{L}})^2\} \\ \varepsilon_{12}^{\text{SL}} = & Q_{44}P_1^{\text{L}}P_2^{\text{L}} \\ \varepsilon_{23}^{\text{SL}} = & Q_{44}P_2^{\text{L}}P_3^{\text{L}} \\ \varepsilon_{31}^{\text{SL}} = & Q_{44}P_3^{\text{L}}P_1^{\text{L}} \end{aligned} \quad (9)$$

ここに、 Q_{11} , Q_{12} , Q_{44} は電歪係数である。BaTiO₃ の弾性係

数および電歪係数は、Wang et al¹⁶⁾ の第一原理計算により、次のように得られている。

$$c_{11} = 300 \quad \text{GPa}$$

$$c_{12} = 109 \quad \text{GPa}$$

$$c_{44} = 124 \quad \text{GPa}$$

$$Q_{11} = 0.115 \quad \text{m}^2/\text{C}$$

$$Q_{12} = -0.033 \quad \text{m}^2/\text{C}$$

$$Q_{44} = 0.041 \quad \text{m}^2/\text{C}$$

式 (2) の電氣的エネルギー項 f_{elec} は次のように与えられる。

$$f_{\text{elec}} = -\frac{1}{2}(E_1P_1 + E_2P_2 + E_3P_3) + f_{\text{appl}} + f_{\text{defect}} \quad (10)$$

ここに、 $E_i(x_i, t) = -\partial\phi(x_i, t)/\partial x_i$ ($i = 1, 2, 3$) は電場の強さベクトルの成分であり、静電ポテンシャル ϕ は無電荷の Gauss の方程式に基づき決定される。また、 f_{appl} は負荷電場 $E_i^0(x_i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) によって生じる電氣的エネルギー、 f_{defect} は酸素空孔の存在によって生じる電氣的エネルギーである。負荷電場によって生じる電氣的エネルギーは次のように表される。

$$f_{\text{appl}} = -(E_1^0P_1 + E_2^0P_2 + E_3^0P_3) \quad (11)$$

また、酸素空孔によって生じる電氣的エネルギーは次式で与えられる。

$$f_{\text{defect}} = -\frac{1}{2}(E_1^{\text{defect}}P_1 + E_2^{\text{defect}}P_2 + E_3^{\text{defect}}P_3) \quad (12)$$

ここに、 $E_i^{\text{defect}}(x_i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) は、酸素空孔によって生じる電場の強さベクトルの成分で、一つの空孔によって誘起される局所分極の大きさ $P^{\text{defect}} = 0.515 \text{ C/m}^2$ を用いて次のように得られる¹⁰⁾。

$$E_i^{\text{defect}} = \frac{1.02}{\pi\epsilon_0} N_d V_0 P^{\text{defect}} \frac{P_i}{|P_i|} \quad (i = 1, 2, 3) \quad (13)$$

上式中、 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ は自由空間の誘電率、 $N_d(x_i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) は酸素空孔の数密度、 $V_0 = 64.3195479104 \text{ \AA}^3$ は単位胞の体積である。

2.2 酸素空孔密度の発展方程式

BaTiO₃ 系単結晶の分域構造に及ぼす点欠陥の影響については、Koyama and Onodera¹⁷⁾ によってフェーズフィールド解析が実施され、検討されている。本節では、Zhang ら¹⁰⁾ によって提案された酸素空孔密度の発展方程式について紹介する。式 (13) における酸素空孔密度 N_d は、次の拡散方程式に支配される¹⁸⁾。

$$\frac{\partial N_d(x_i, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\beta_d N_d(x_i, t) \nabla \left(\frac{\partial W_d}{\partial N_d(x_i, t)} + eZ\phi(x_i, t) \right) \right] \quad (14)$$

($i = 1, 2, 3$)

ここに、 $\beta_d = 5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{J}$ は酸素空孔の易動度、 W_d は酸素空孔によるヘルムホルツの自由エネルギー密度、 $e = 1.6021773 \times 10^{-19} \text{ C}$ は電気素量、 Z は酸素空孔の有効価電子数である。式 (14) の $\partial W_d / \partial N_d$ は、原子数を変えずに酸素空孔のみを単位体積中に 1 個増やしたときのヘルムホルツの自由エネルギー密度変化量を表している。ここでは、酸素空孔が非常に少ない場合を考え、自由エネルギー密度の変化量 $\partial W_d / \partial N_d$ を空孔の部分モル自由エネルギー（化学ポテンシャル） μ_d で近似できるとし、次のように仮定する。

$$\frac{\partial W_d}{\partial N_d} = \frac{\mu_d}{N_A} \quad (15)$$

上式中、 μ_d は単位物質質量当たりの自由エネルギーであるため、右辺はアボガドロ数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ で割られている。また、 μ_d は次のように与えられる。

$$\mu_d = G_d + N_A Z \varepsilon (1 - X_d)^2 + N_A k_B T \ln X_d \quad (16)$$

ここに、 G_d は酸素空孔におけるギブスの自由エネルギー、 ε は「原子・酸素空孔の結合エネルギー」と「原子同士の結合エネルギーと酸素空孔同士の結合エネルギーの平均値」との差、 X_d は酸素空孔のモル分率、 $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ はボルツマン定数である。式 (15) を式 (14) に代入し、式 (16) を考慮すると、次式が得られる。

$$\frac{\partial N_d(x_i, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \{ D \nabla N_d(x_i, t) + \beta_d e Z N_d(x_i, t) \nabla \phi(x_i, t) \} \quad (i=1, 2, 3) \quad (17)$$

ここに

$$D = \beta_d k_B T \left\{ 1 - \frac{2Z\varepsilon(1-X_d)X_d}{k_B T} \right\} \quad (18)$$

酸素空孔が非常に少ない場合 ($X_d \ll 1$)、 $D \approx \beta_d k_B T$ と近似でき、酸素空孔密度の発展方程式 (17) は次のように表される。

$$\frac{\partial N_d(x_i, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \{ \beta_d k_B T \nabla N_d(x_i, t) + \beta_d e Z N_d(x_i, t) \nabla \phi(x_i, t) \} \quad (i=1, 2, 3) \quad (19)$$

酸素空孔の価電子数は、2 より小さく、ここでは $Z = 1$ と仮定する。式 (19) は静電ポテンシャル ϕ と温度 T に依存する。

2.3 多結晶粒成長の発展方程式

最近、Wang et al.¹⁹⁾ は、7 個の正六角形結晶粒からなる強誘電性多結晶材料をモデル化し、フェーズフィールド解析を行って、非線形挙動に及ぼす分域構造の影響を明らかにしている。本節では、Krill and Chan²⁰⁾ によって提案された多結晶粒成長のフェーズフィールドモデルについて概説する。多結晶材料の粒成長を記述するため、位置 x_i ($i=1, 2, 3$)、時間 t において異なる結晶方位を有する領域の存在位置を表す秩序変数 $\chi_q(x_i, t)$ ($q=1, \dots, Q$) を導入する。下添字 q は方位の異なる結晶粒を表す整理番号で、 Q は結晶粒の数で

ある。多結晶粒成長の発展方程式は、次のように与えられる。

$$\frac{\partial \chi_q(x_i, t)}{\partial t} = -M_q \frac{\delta F}{\delta \chi_q(x_i, t)} \quad (i=1, 2, 3) \quad (20)$$

ここに、 M_q ($q=1, \dots, Q$) は緩和運動係数であり、ここでは $M_q = 1 \text{ } \mu\text{m}^3/\text{Js}$ ($q=1, \dots, Q$) と仮定する。また、式 (20) における自由エネルギー汎関数は次式で表される。

$$F = \int_V \left\{ -\frac{1}{2} \sum_{q=1}^Q \chi_q^2 + \frac{1}{4} \sum_{q=1}^Q \chi_q^4 + \frac{1}{2} \sum_{q=1}^Q \sum_{s>q}^Q \chi_q^2 \chi_s^2 + \sum_{q=1}^Q (\nabla \chi_q)^2 \right\} dV \quad (21)$$

3. 電気力学的挙動解析

本章では、酸素空孔を有する BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料の誘電率および圧電定数に注目した数値シミュレーション結果について述べる。解析は、直角座標系 $O-x_1x_3$ における $3.3 \times 3.3 \text{ } \mu\text{m}$ の分極 BaTiO_3 ²¹⁾ を対象に、周期境界条件を用いて行われ、平面ひずみが仮定されている。また、温度は $T = 300 \text{ K}$ 、負荷ひずみは ε_{ij}^0 ($i, j=1, 2, 3$) = 0 である。

Fig.2 は、分極 P_3 と負荷電場 E_3^0 との関係を示したもの

Fig.2 Polarization versus electric field ($N_d = 0 \text{ ppm}$).

Fig.3 Gran structures generated using the phase field model for grain growth.

 Fig.4 Normal strain versus electric field ($N_d = 0$ ppm).

 Fig.5 Normal strain versus electric field ($N_d = 0, 50$ ppm).

で、平均結晶粒径 $d = 0.38, 0.89, 1.32 \mu\text{m}$ (Fig.3) の場合であり、酸素空孔密度は $N_d = 0$ ppm と仮定している。Fig.4 は、ひずみ ϵ_{33} を示した Fig.2 と同様の結果である。BaTiO₃ 系多結晶のヒステリシスカーブ (分極と負荷電場との関係) およびバタフライカーブ (ひずみと負荷電場との関係) は結晶粒径に依存して変化した。また、結果は示していないが、同様に応力-ひずみ曲線も予測することが可能である。Fig.5 は、ひずみ ϵ_{33} と負荷電場 E_3^0 との関係を示したもので、平均結晶粒径 $d = 0.77 \mu\text{m}$ 、酸素空孔密度 $N_d = 0, 50$ ppm の場合である。

Table 1 は、誘電率に及ぼす酸素空孔密度の影響を示したもので、平均結晶粒径 $d = 0.77 \mu\text{m}$ の場合である。誘電率は、酸素空孔密度の増大に伴い増大し、500 ppm 付近で

 Table 1 Permittivity of polycrystals with various oxygen vacancy densities ($d = 0.77 \mu\text{m}$).

N_d (ppm)	0	100	500	1000
$\epsilon_{33} (\times 10^{-10} \text{ C/Vm})$	162	176	183	108

Fig.6 Piezoelectric coefficient versus average grain radius.

極大値を示した後減少した。Fig.6 は、圧電定数と平均結晶粒径との関係を示したもので、酸素空孔密度 $N_d = 0, 100, 500, 1000$ ppm の場合である。比較のため、NEC/Tokai 製の BaTiO₃ 系セラミックス、富士セラミックス製の PZT-203 の値²²⁾ も示している。圧電定数は、結晶粒径の増大に伴い増大し、極大値を示して減少した。また、極大値を示す結晶粒径の値は酸素空孔密度に依存している。最適な結晶粒径 (熱処理温度・時間に依存) や格子欠陥密度 (添加元素に依存) を見出すことで、市販の PZT を超える圧電定数の BaTiO₃ 系強誘電性多結晶材料を作製することが可能となる。

4. き裂進展解析の現状

強誘電性多結晶セラミックスは、機能材料として注目を集めているが、材料の脆性や使用中の破壊が問題となっている。また、強誘電材料の破壊・疲労挙動に関する理論的・実験的研究が行われているが、き裂進展の結晶粒・分域構造依存性については研究例も少なく、詳細な検討が必要である。特に、圧電セラミックス中に存在するき裂は、分極方向に垂直に進展しやすく、破壊形態は、負荷電場の正負や大きさによって粒内・粒界破壊と変化する傾向にあり²³⁾⁻²⁵⁾、結晶粒径の大きさにも依存するようである。本章では、フェーズフィールド法による BaTiO₃ 系強誘電性多結晶材料のき裂進展解析の現状について紹介する。

Fig.7 Crack path in polycrystals.

き裂を有する BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料のフェーズフィールドシミュレーションは、Abdollahi and Arias²⁶⁾ によって行われており、き裂進展経路の結晶粒径依存性やき裂進展による分域構造変化について検討されている。また、Fig.7 に示すように、微粒 BaTiO_3 中に存在するき裂は、偏向が認められ、粒界に沿って進展するが、粗粒 BaTiO_3 中に存在するき裂は粒内を進展するという結果が得られている。今後は、酸素空孔やき裂を有する BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料の電場下における挙動の解明が望まれる。

5. おわりに

本稿では、酸素空孔を有する BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料に注目し、電気力学的挙動のフェーズフィールドシミュレーションに関する現在までの研究状況について展望した。また、き裂進展シミュレーションの現状についても紹介した。今後、電子デバイスから鉛を排除する動きが活発化し、 BaTiO_3 系強誘電性多結晶材料の開発がますます進むことが予想され、フェーズフィールドシミュレーションに基づく材料・構造最適化研究のさらなる発展が望まれる。

謝 辞

数値計算にご協力いただいた材料システム設計学分野修士学生の小林拓矢氏に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 日本 AEM 学会：“無鉛圧電セラミックス・デバイス”、養賢堂、(2008) 31-43.
- 2) P. Zheng, J. L. Zhang, Y. Q. Tan, and C. L. Wang: *Acta Mater.*, **60** (2012) 5022-5030.
- 3) Y. Huan, X. Wang, J. Fang and L. Li: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34** (2014) 1445-1448.
- 4) Q. Feng, C. J. McConville, D. D. Edwards, D. E. McCauley and M. Chu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (2006) 894-901.
- 5) H. T. Langhammer, D. Makovec, Y. Pu, H.-P. Abicht and M. Drofenik: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26** (2006) 2899-2907.
- 6) Y. Uetsuji, T. Hata, T. Oka, H. Kuramae and K. Tsuchiya: *Comput. Mater. Sci.*, **106** (2015) 100-110.
- 7) 小山敏幸：“材料設計計算工学 計算組織学偏 フェーズフィールド法による組織形成解析”、内田老鶴圃、(2011).
- 8) Y. Su and G. J. Weng: “Handbook of Micromechanics and Nanomechanics”, ed. by S. Li and X.-L. Gao, Pan Stanford Publishing Ptd. Ltd., 2013, p73.
- 9) S. Choudhury, Y. L. Li, C. Krill III and L. Q. Chen: *Acta Mater.*, **55** (2007) 1415-1426.
- 10) Y. Zhang, J. Li and D. Fang: *Physical Review B* **82** (2010) 064103.
- 11) J. W. Cahn and J. E. Hilliard: *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 258-267.
- 12) Y. L. Li, L. E. Cross and L. Q. Chen: *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 064101.
- 13) J. Wang, Y. Li, L.-Q. Chen and T.-Y. Zhang: *Acta Mater.* **53** (2005) 2495-2507.
- 14) A. G. Khachaturyan : “Theory of Structural Transformations in Solids”, Wiley and Sons, (1983).
- 15) T. Mura : “Micromechanics of Defects in Solids”, Martinus Nijhoff, (1982).
- 16) J. J. Wang, F. Y. Meng, X. Q. Ma, M. X. Xu and L. Q. Chen: *J. Appl. Phys.* **108** (2010) 034107.
- 17) T. Koyama and H. Onodera: *Materials Transactions* **50** (2009) 970-976.
- 18) Y. Xiao and K. Bhattacharya: *Arch. Ration. Mech. Anal.* **189** (2008) 59-95.
- 19) J. Wang, W. Su, T. Shimada, T. Kitamura and T.-Y. Zhang,: *Acta Mater.* **61** (2013) 6037-6049.
- 20) C. E. Krill III and E. C. Chen: *Acta Mater.* **50** (2002) 3057-3073.
- 21) Y. Shindo, F. Narita and T. Kobayashi: *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 234103.
- 22) F. Narita and Y. Shindo: *Int. J. Metal. Mater. Eng.*, in press.
- 23) F. Narita, Y. Shindo and F. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.* **90** (2007) 2517-2524.
- 24) F. Narita, Y. Morikawa, Y. Shindo and M. Sato, *J. Euro. Ceram. Soc.* **32** (2012) 3759-3766.
- 25) F. Narita, Y. Shindo and M. Sato, *JSME J. Solid Mech. Mater. Eng.* **7** (2013) 530-539.
- 26) A. Abdollahi and I. Arias: *Int. J. Fract.* **174** (2012) 3-15.