

研究報告書

「スマートセンシングのためのナノオブリック圧電体の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 11 月～平成 28 年 3 月

研究者: 山田 智明

1. 研究のねらい

圧電体薄膜の機械-電気エネルギー変換機能(圧電特性)を利用して、小型のアクチュエータや高感度な圧力・加速度・振動センサと高効率発電素子を融合した小型で持続可能なセンシングシステムの実現が期待されている。しかし薄膜は、バルクに比べて絶対変位量や出力電圧が小さいだけでなく、サイズ効果による圧電定数の低下や、基板拘束の影響(クランピング効果)による逆圧電性の低下が顕著に現れることが知られている。従って、上記の応用を広く可能にするためには、デバイス構造の工夫だけでなく、材料そのものにも大きな革新が期待される。具体的には、(A)薄膜をはじめとするナノスケール構造におけるクランピング効果やサイズ効果の負の影響の低減と、(B)バルクの圧電性を超える全く新しい圧電メカニズムの創発、が期待される。

そこで本研究では、従来より飛躍的に高い圧電特性を示すナノスケール圧電体の創製を目指した。本研究の特徴は、材料開発で常に重視される元素選択による特性向上ではなく、ナノ構造の次元性とサイズの制御で特性向上を目指した点にある。特に、アスペクト比の高いナノ構造(ナノロッド・ナノプレート)に注目し、まず(1)独自の高い酸素圧力下でのレーザー堆積法(高圧 PLD 法)を用いて高品質な単結晶ナノロッド・ナノプレートのボトムアップ成長技術の確立を目指した。そして、これらの低次元構造に特異な(2)機械的境界条件と(3)電気的境界条件が圧電応答に及ぼす影響を明らかにし、バルク単結晶に匹敵する圧電特性の実現を試みた。更に、これらの知見を積極的に利用して、分極が傾斜(オブリック)配向したナノロッドにおける全く新しい巨大圧電メカニズムの創発を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の主な成果は、(1)アスペクト比の高い圧電体ナノ構造のボトムアップ成長技術の構築と、これらの低次元構造に特異な(2)機械的境界条件と(3)電気的境界条件の操作による圧電特性の向上に分けられる。以下にこれらの概要を示す。

1)アスペクト比の高い圧電体ナノ構造のボトムアップ成長技術の構築

優れた圧電応答を示すペロブスカイト酸化物 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ [以下 PZT]を中心に、ナノ構造のボトムアップ気相成長技術を確立した。ペロブスカイトは対称性が高く、平衡プロセスではアスペクト比の高いナノ構造を得られない^[1]。そこで、エピタキシャル成長に適した格子整合性の高い基板上に、通常の薄膜成長より低温且つ高い気相圧力下でレーザー堆積させることで、表面拡散の抑制と射影効果の促進を図った。その結果、PZT ナノロッドの気相エピタキシ

ナル成長に初めて成功した。また、ペロブスカイト層状酸化物 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のナノプレート構造の成長制御にも成功した^[2]。

2) 機械的境界条件のマニピュレーション

～分極垂直配向ナノロッドが示すバルク単結晶に匹敵する圧電性～

分極が垂直配向した PZT ナノロッドの圧電特性を、放射光電界下時間分解 XRD システムで明らかにした。その結果、ナノロッドはエピタキシャル膜^[3]の 2 倍、且つバルク単結晶に匹敵する圧電定数を示すことを見出した。これらの実験から、アスペクト比の高いナノ構造の成長により、基板拘束による圧電応答の低下を最小限に抑えられることを示した。

3) 電氣的境界条件のマニピュレーション

～分極オブリック配向ナノロッドが示すバルク単結晶を超える圧電性の可能性～

PZT ナノロッドのサイズと分極電荷の補償状態を制御することで、分極方位が選択可能であることを見出した^[5]。また、分極が傾斜配向したナノロッドでは、 $1\ \mu\text{s}$ 以上の長い緩和時間でバルク単結晶を超える大きな圧電応答を示すことが明らかとなった。1次元ナノ構造に特異な電氣的境界条件がもたらす全く新しい圧電メカニズムとして、今後の応用展開が期待できる。

(2) 詳細

1) アスペクト比の高い圧電体ナノ構造のボトムアップ成長技術の構築

1-A) 高圧 PLD 法による PZT ナノロッドのボトムアップ成長

PZT を始めとする多くの優れた圧電体の結晶構造は単純ペロブスカイト型で対称性が高く、成長速度の異方性も小さい。そのため、高いアスペクト比を有するナノ構造の成長は一般に困難である。そこで本研究では、独自の高圧 PLD 法を提案した。これは、薄膜堆積時の 10 倍以上高い気相圧力下でレーザー堆積を行う方法で、レーザーでアブレーションされた粒子が基板表面に到達するまでに多数回の散乱が起こり、射影効果が促進される。これを、エピタキシャル成長に適した格子整合性の高い基板上に低温で堆積させることで、表面起伏の凸部に付着したアブレーション粒子の表面拡散の抑制とエピタキシャル成長の両立を狙った (Fig.1)。その結果、PZT ナノロッドの気相エピタキシャル成長に初めて成功した。

実際に酸素圧力 2 Torr 下で成長させた PZT ナノロッドの SEM 写真を Fig.2 に示す。図で明らかのように、高圧 PLD 法を用いる事で、基板に垂直配向したナノロッドが成長することを見出した。成長したナノロッドは、基板と同じ結晶方位でエピタキシャル成長しており、ナノロッドの成長方位は基板の方位で制御可能であることを明らかにした。また、得られたナノロッドは特徴的な結晶外形を有しており、成長環境を考慮した表面エネルギーの第一原理計算から、ナノロッドの表面は主に $\text{PbO}(100)$ ファセットが

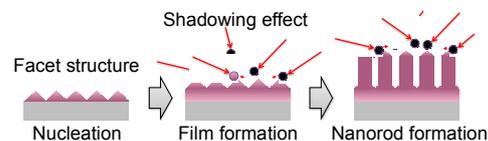


Fig.1 Growth process of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ nanorods by PLD at elevated pressure.

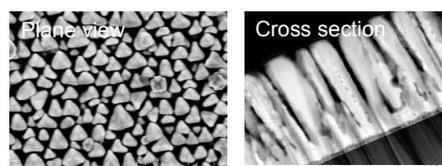


Fig.2 SEM images of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ nanorods grown by PLD at elevated pressure.

ら成ることが分かった^[1]。また、得られたナノロッドは明瞭な強誘電性と圧電性を示した。

1-B) 鉛を含まない $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレートのボトムアップ成長

本研究テーマでは、環境に有害な鉛を含まない圧電体として知られる Bi 層状ペロブスカイトの結晶構造の異方性に着目し、成長温度と結晶方位を制御することで、アスペクト比の高いナノ構造のボトムアップ成長に取り組んだ。Bi 層状ペロブスカイト $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造を Fig.3 左図に示す。図に示されるように $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ のペロブスカイトユニットは Bi-O 原子層に挟まれており、その結晶成長速度は Bi-O 原子層面に平行な [100], [010] 方向に速く、Bi-O 原子層に垂直な [001] 方向に遅い。そこで、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ を (100), (010) 配向にエピタキシャル成長させることで、アスペクト比の高いナノ構造の実現を試みた。その結果、核成長が抑制される 600 °C 以下の堆積温度で垂直に配向した $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ナノプレート構造が成長し (Fig.3 右図)、ナノプレートの幅と間隔は、堆積温度と気相圧力で制御可能であることを見出した^[2]。得られたナノプレートは明瞭な強誘電性と圧電性を示した。

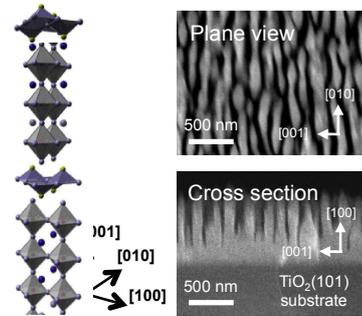


Fig.3 Crystal structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (left) and typical SEM images of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanoplates grown on $\text{TiO}_2(101)$ at 600 °C (right).

2) 機械的境界条件のマニピュレーション

～分極垂直配向ナノロッドが示すバルク単結晶に匹敵する圧電性～

高アスペクト比の圧電ナノ構造における基板拘束(クランピング)の低減効果を明らかにするために、分極が垂直配向した (001) PZT ナノロッドに電界を印加し、そのときの格子歪みを SPring8 BL13XU に構築された放射光電界下時間分解 XRD システムで測定した。電子ビーム蒸着法で作製した Pt 上部電極に、200 ns の電圧パルスを繰り返し印加しながら、PZT の格子面間隔の変化を記録し、圧電定数を求めた。その結果、Fig.4 に示すように、分極軸が垂直配向した PZT ナノロッドの圧電定数 d_{33} は、エピタキシャル膜^[3]の 2 倍、且つバルク単結晶と同等であることを見出した。このことから、ナノロッドは基板による拘束をほとんど受けず、バルク単結晶に匹敵する圧電性を示すことを明らかにした。

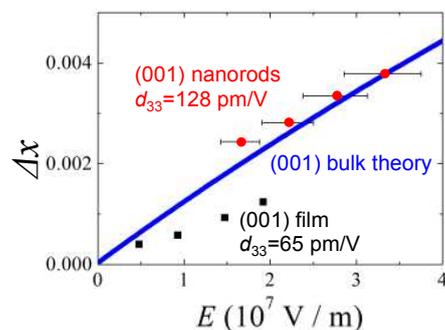


Fig.4 Electric field-induced lattice strain of (001)-oriented $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$: nanorod (circle), film (square) and bulk theory (line).

また、基板拘束を低減する方法として、ナノロッドをはじめとする高アスペクト比のナノ構造の作製だけでなく、薄膜のドメインの微細化も有効であることを明らかにした。例えば、正方晶 PZT と菱面体晶 PZT を積層したバイレイヤー膜では非常に微細なドメインが生成し、電場印加に対して不可逆ではあるが、極めて容易に分極回転が起こることを見出した。また、正方晶 PZT を (111) 配向に成長させることでも微細ドメインの生成が可能であり、バルク単結晶と同等の可逆的な圧電応答を示すことを見出した^[4]。

これらの結果から、ナノスケール圧電体の機械的境界条件を操作することで基板拘束の大幅な低減が可能であり、バルクに匹敵する圧電特性の実現が可能であることが分かった。

3) 電気的境界条件のマニピュレーション

～分極オブリック配向ナノロッドが示すバルク単結晶を超える圧電性の可能性～

圧電体の厚みが数百 nm 以下になると、表面での分極電荷の不完全なチャージスクリーニングによって分極量が減少する現象(サイズ効果)が知られている。一般に、2次元構造の薄膜では誘電性や圧電性を低下させる大きな原因と言われているが、本研究では、電気的境界条件が薄膜と大きく異なる1次元構造のナノロッドに注目し、1次元構造に特異なサイズ効果を積極的に利用して、バルクの特性を超える全く新しい圧電メカニズムの創発を目指した。

ナノロッドは側面が外界と接しているため、側面に向けた(水平配向した)分極は不完全なチャージスクリーニングにより、側面に沿った(垂直配向した)分極よりも不安定であると予測できる。そこで、[100]PZT ナノロッドのサイズと分極電荷の補償状態を制御することで、分極方位が選択可能であるか検証した。あらかじめ aドメイン(水平配向領域)と cドメイン(垂直配向領域)が混在する[100]PZT 膜を、集束イオンビームを用いてサイズを精密に制御したナノロッド形状に加工し、相転移温度以上に短時間加熱してナノロッドで安定なドメイン構造を作製した。

その結果、Fig.5 に示すように、ナノロッドの幅の減少とともに aドメインが減少し、アスペクト比 1 以上のロッドでは完全 cドメイン構造に変化した。さらに、ナノロッド側面に白金を蒸着して分極電荷の補償を向上させた結果、aドメインが増加することも分かった。これらの結果から、ナノロッドの電気的境界条件の操作により、分極方位の選択が可能であることを明らかにした^[5]。

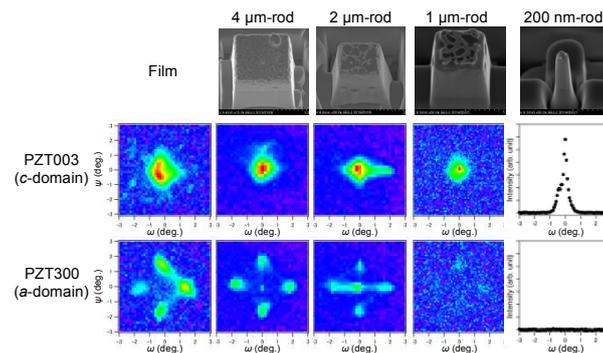


Fig.5 Synchrotron micro XRD ω - ψ maps for PZT 003 (c-domain) and 300 (a-domain) for the film and nanorods of 4 μm -, 2 μm -, and 1 μm -widths. ω -scans at $\psi = 0^\circ$ are also shown for the nanorod of 200 nm-width.

さらに、分極が傾斜(オブリック)配向した(111)PZT ナノロッドでは、1 μs 以上の長い緩和時間ではバルク単結晶を超える大きな圧電定数を示すことが明らかとなった。そのメカニズムについては今後さらなる検討が必要だが、オブリック配向した不安定な分極軸が電場印加によってロッド長手方向に回転した可能性や、酸素欠陥等に起因するナノロッド表面の僅かな導電性により、電界印加・除去時の電荷補償状態が動的に変化し、その結果バルクを超える大きな分極量の変化が起きた可能性がある。1次元ナノ構造に特異な電気的境界条件がもたらす全く新しい圧電メカニズムとして、今後の応用が期待できる。

3. 今後の展開

本さがけ研究では、圧電体ナノ構造(ナノロッド・ナノプレート)のボトムアップ成長に成功し、基板拘束の大幅低減によりバルク単結晶に匹敵する圧電定数を達成した。さらに、ナノロッドのサイズと分極電荷の補償状態を制御することで分極方位が選択可能であること、分極が傾斜したナノロッドではバルク単結晶を超える大きな圧電応答を示すことを明らかにした。これ

らの結果は、ナノスケール圧電体の機械的境界条件と電気的境界条件を操作することで、圧電応答を大きく向上することが可能であることを示している。

今後は本研究で得られた知見を元に、以下の2つのアプローチで研究を展開したいと考えている。1つ目は、分極傾斜配向ナノロッドが示すバルク単結晶を凌駕する大きな圧電応答のメカニズムの解明である。これは、ナノロッドにおける分極と表面の特異な相互作用による新しい圧電メカニズムであると考えられ、これを解明することでさらなる圧電特性の向上が期待できるほか、材料の構成元素(化学組成)を変えずに大きな圧電応答を得る新たな設計指針として広く貢献できることを期待している。

2つ目は、ナノスケール圧電体の分極と表面の相互作用を利用した新しい応用機能の創発である。ガスや湿度のセンサやフォトニックデバイス等への応用も検討したいと考えている。そのためには、ボトムアップ成長プロセスによるナノロッドのサイズ制御が必要となる。そこで、ナノロッドの成長起点として作用するナノテンプレート基板を開発し、ナノロッド集合体の精密サイズ制御技術を確立したい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初の研究計画では、主にナノスケール圧電体の機械的境界条件に着目し、ボトムアップ成長技術を駆使してナノ構造を作製することで、従来より大きな圧電特性の実現を目指していた。この点については、前半の研究期間でアスペクト比の高いナノロッドの作製に成功し、その結果、バルク単結晶に匹敵する圧電定数を達成することができた。更に、後半の研究期間で新たに電気的境界条件に着目した結果、分極オブリック配向ナノロッドがバルク単結晶を超える圧電特性を示すことを見出した。これにより、圧電体の次元性とサイズを制御する事で、材料の構成元素を変えずに大きな圧電特性を得ることが可能であることを示した。従って、ナノ構造のボトムアップ成長による圧電特性の向上とそのメカニズムの探求という側面で、当初の予測を大きく上回る成果を得ることができたと考えている。

一方で、ナノ構造の作製プロセスの構築と再現性の確保には、予想を超える長い期間を費やした。また、当初計画で予定していたファセット周期表面を利用したナノ構造のサイズ制御が予想以上に困難であり、イオンビームエッチングやナノインプリントを用いたナノテンプレート基板の作製を行う必要が生じた。そのため、ナノスケール圧電体の精密サイズ制御については、今後に課題を残す結果となった。

これらの研究成果のうち、特にアスペクト比の高い PZT ナノロッドの成長とその高い圧電特性については、幸いにも国際会議の招待講演依頼を多数頂いた。また、これらがきっかけで基礎研究と応用研究の2つの側面で、国内外の複数の研究機関と共同研究を始めるきっかけとなった。

最後に、本研究は通常型ですが研究期間を5年間頂けた事により、困難な課題に腰を据えて取り組むことができたこと、領域総括およびアドバイザーの先生方から本質的な視点に基づく極めて重要なご指摘を数多く頂けたことが、本研究を遂行する上で不可欠でした。深く感謝申し上げます。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

高感度センサや小型高性能発電素子の開発が長らく待たれているが、それにはこれまでにない飛躍的にすぐれた圧電性を示すナノスケール圧電素子の実現が不可欠である。山田研究者はこのような背景の下、従来にくらべ飛躍的に高い電気-機械エネルギー変換特性(圧電特性)を示すナノスケール圧電体の創製を目指した。研究目標としては、①クランピング効果の低減化、②新規巨大圧電メカニズムの発見、を挙げ、研究を重ねてきた。研究者が着目した点は、材料開発では常法の元素選択による特性向上という手段ではなく、ナノ構造の次元性とサイズの制御で特性向上を実現した点にある。まず、1)アスペクト比の高いナノ構造のボトムアップ成長技術の構築を行い、優れた圧電応答を示すペロブスカイト酸化物を中心に、ナノ構造のボトムアップ気相成長技術を確立した。第一原理計算で表面エネルギーを求めた結果、アスペクト比の高いナノ構造は得られないことが予想されたので、エピタキシャル成長に適した格子整合性の高い基板上に、低温且つ高い気相圧力下でレーザー堆積させることで、ペロブスカイト酸化物ナノロッドのエピタキシャル成長およびナノプレートの成長制御に成功した。次に 分極が垂直配向したペロブスカイトナノロッドの圧電特性を、放射光電界下時間分解 XRD システムで研究し、ナノロッドはエピタキシャル膜の2倍、且つバルク単結晶に匹敵する圧電定数を示すことを見出した。これらの成果は 分極傾斜(オブリック)配向ナノロッドはバルク単結晶を超える圧電性をもっている可能性を有しており、1次元ナノ構造に特異な電氣的境界条件がもたらす全く新しい圧電メカニズムである。この原理を利用した今後の応用展開が期待できる。

材料開発で常に重視される元素選択による探索研究や特性向上ではなく、敢えてナノ構造の次元性とサイズの制御による特性向上というより困難で勇気のいる道を選ぶには、周到な理論的準備と卓越した構造制御技術を伴わなければ不可能である。ともすれば試行錯誤的な従来の材料開発とは異にする本研究はリスクを伴うものの、このような正攻法による研究は5年間という研究期間があつて初めてすぐれた成果が収められる課題であろう。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Y. Takagi, T. Yamada <i>et al.</i> , “ <i>Ab-initio</i> Study on Face Azimuth Dependency of Surface Energy and Structure in PbTiO_3 ”, <i>Ferroelectr.</i> , (2016) in press. |
| 2. T. Yamada <i>et al.</i> , “ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Nanowall Growth Driven by Anisotropic Growth Rate and Size Control”, <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , (2013) 52 09KA09-1-4. |
| 3. T. Fujisawa, T. Yamada, O. Sakata, H. Funakubo <i>et al.</i> , “Direct Observation of Intrinsic Piezoelectricity of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ by Time-resolved X-ray Diffraction Measurement using Single-crystalline Films”, <i>Appl. Phys. Lett.</i> , (2014) 105 012905-1-5. |
| 4. T. Yamada, <i>et al.</i> , “Negligible Substrate Clamping Effect on Piezoelectric Response in (111)-epitaxial Tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Films”, <i>J. Appl. Phys.</i> , (2015) 118 072012-1-6. |
| 5. T. Yamada <i>et al.</i> , “Domain Structure of Tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ Nanorods and its Size |

Dependence”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2015) 54 10NA07-1-4.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- ・ プレスリリース:「広く使用されている圧電体の圧電基礎特性の測定に成功」東京工業大学、物質・材料研究機構、名古屋大学(2014年7月). 記事掲載:科学新聞、日刊工業新聞、マイナビニュース、サイエンスポータル
- ・ カバーレター: *Journal of Applied Physics*, 118巻7号(2015年8月21日出版)
- ・ 招待講演:PacRim-9(2011年), IEEE ISAF-PFM-2011(2011年), AMEC-8(2012年), IMRC2012(2012年), AMF-8(2012年), WCAM-2014(2014年), PFM-2014(2014年), EM-NANO 2015(2015年), IUMRS-ICAM 2015(2015年), Pacificchem2015(2015年)等