

研究報告書

「強誘電体ナノ構造の分極操作による巨大圧電膜の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2016年10月～2020年3月

研究者: 山田 智明

1. 研究のねらい

強誘電体の圧電性(機械-電気エネルギー変換機能)は、従来からアクチュエータや加速度センサに応用されてきたが、近年のエネルギー問題の深刻化とユビキタス・IoT社会への期待に伴い、環境振動発電素子(エナジーハーベスタ)への応用が期待されている。特にIoT社会に要求される小型自立電源としての応用を見据えた時、強誘電体の薄膜化は必須である。しかし、薄膜を始めとするナノスケールの強誘電体材料は、サイズの減少に伴う出力低下が大きな課題であることが知られている。この回避策の一つとして、特定の振動周波数で共振して出力を増幅するカンチレバー構造の利用があげられるが、環境振動の広い周波数域に対応することは容易ではなく、発電素子を小型化する上でも障害となる。従って、強誘電体薄膜自体の圧電特性を飛躍的に高めることは重要である。

本研究では、強誘電体の圧電効果を飛躍的に向上させる鍵が、「いかに強誘電体の分極方位をダイナミック且つ可逆的に変化させることができるか」にあることに着目した。具体的には、強誘電体のナノロッド膜を用いて、その表面・界面の静電相互作用が生み出す特異な分極状態を利用することで、材料全体が大きな分極回転を起こす巨大圧電応答を誘起することを目指した。まず、(1)ナノロッドの分極と表面との静電相互作用を利用して、分極状態が制御可能であることを明らかにし、この知見を活かして(2)分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上を目指すとともに、(3)人工超格子ナノロッド膜による更なる特性向上の可能性を検討した。また(4)ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造を設計し、発電性能の評価・検証を行うことで、提案するナノジェネレーターの可能性を明らかにすることを目的とした。

2. 研究成果

(1)概要

本研究の主な成果は、(1)ナノロッドの静電相互作用を利用した分極制御と、この知見を活かした(2)分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上、(3)人工超格子ナノロッド膜における圧電特性の向上、および(4)ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の評価・検証、に分けられる。以下にこれらの概要を示す。

1) ナノロッドの静電相互作用を利用した分極制御

これまでの研究で、 SrTiO_3 基板上的 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) ナノロッドではサイズの制御や側面の金属被覆の有無によって分極方位が選択可能であることを見出していた。本研究では、これらの手法が異なる基板にも適用でき、シミュレーションでも実験結果を再現できることを明らかにした。これにより、理論・実験の両側面から、静電相互作用を利用したナノロッドの分極制御が可能であることを示した。

2) 分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上

上記1)の知見を元に、分極傾斜した(111)正方晶 PZT ナノロッド膜において、サイズの減少により圧電応答が向上し、同組成のバルクに比べて最大で約5倍の圧電定数を示すことを見出した。さらに熱力学現象論計算から、サイズの減少によって分極電荷の不完全な遮蔽がもたらす脱分極電界が増大し、分極回転を伴う構造相転移が容易化したことが、圧電特性の大幅向上の要因であることを明らかにした。

3) 人工超格子ナノロッド膜における圧電特性の向上

上記2)を発展させ、分極方位が異なる2つの PZT 組成を積層させた人工超格子ナノロッド膜を作製し、さらなる圧電応答の向上を目指した。その結果、各層の厚みの減少に伴い圧電応答が増加し、両組成のバルクの圧電定数を上回ることを示した。

4) ナノロッド薄膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の評価・検証

これまでの研究で得られた知見を活かし、ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の設計と、その発電性能の推定・評価に取り組んだ。その結果、ナノロッド膜は振動エネルギーの効率的な投入に課題があるもののエネルギー変換効率が高いこと、発電性能の向上には、個々のナノロッドの圧電特性だけではなく密度の制御も重要であることが明らかとなった。

(2) 詳細

1) ナノロッドの静電相互作用を利用した分極制御

これまでの研究で、SrTiO₃ 基板上に作製した(100)/(001)正方晶 PZT ナノロッドでは、サイズ制御とロッド側面の金属被覆によって垂直・水平分極の割合が変化することを見出していた。これらの結果は、定性的にはロッド側面の分極電荷の遮蔽状態の違いとその影響(静電相互作用)で説明できるが、サイズ依存性については、基板と膜との熱膨張係数差による応力の違いで説明することも可能であった。そのため、本テーマでは、異なる基板上においても同様の変化が起こることを実験的に示し、さらにシミュレーションでも実験結果を再現することを目指した。

異なる基板として、ナノジェネレーターの応用にも適した Si 基板を用い、CeO₂/YSZ エピタキシャルバッファ層を介して、PZT 膜をパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて(100)/(001)エピタキシャル成長させた。得られた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、相転移温度以上に加熱してナノロッドで安定なドメイン構造を作製した。Si 基板の熱膨張係数は PZT のそれよりも小さく、その結果 PZT には引っ張り応力が働くため、PZT 膜は垂直分極の cドメインよりも水平分極を有する aドメインが優勢となる。しかし、ロッドの幅の減少とともに cドメインは増加し、幅 1 μ m のロッドでは cドメインの割合は 94 %まで増加した。この結果は、ロッド側面における分極電荷の不完全な遮蔽による脱分極電界の影響(静電相互作用)でのみ説明可能である。

得られた実験結果が静電相互作用で説明できることを確認するために、Phase field シミュレ

ーションを実施した。結果の一例を図1に示す。図に示されるように、ロッドの幅の減少とともに c ドメインの割合は増加し、ロッド側面を金属で被覆すると c ドメインの割合は減少することがわかる。これにより、理論・実験の両側面から、ナノロッドの静電相互作用を利用することで分極制御が可能であることを示した^[1]。

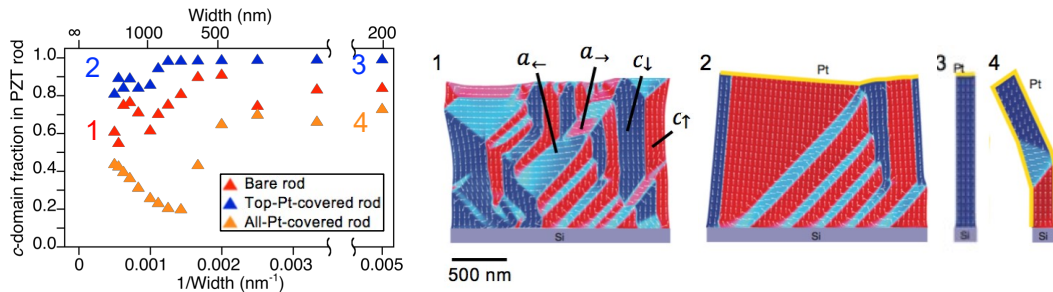


図1: PZT ナノロッドのドメイン構造の Phase field シミュレーション結果 (Si 基板上の例)。
 c ドメインの割合はロッドの幅の減少とともに増加し、側面の金属被覆によって減少する。

2) 分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上

上記1)から、ナノロッドの分極状態は、側面における分極電荷の遮蔽状態に大きく左右されることが明らかとなった。しかし1)のようにロッドに対して垂直・水平な分極軸を有するナノロッドでは、2つの安定な分極軸が存在するために、材料全体に渡って可逆的な分極回転を期待することはできない^[2]。そこで、ロッドに対して分極軸が傾斜したナノロッドに注目した。このような構造では、ロッドのサイズの減少に伴う脱分極電界の増大により、分極回転を伴う構造相転移が容易化することが期待できる。

この仮説を実証するために、分極傾斜した(111)正方晶 PZT ナノロッド膜の作製とそのサイズ制御に取り組んだ。具体的には通常の薄膜作製より一桁高い酸素分圧による PLD 法を用いて、堆積温度および基板とターゲット間距離を制御することで、異なるサイズのナノロッド膜を作製した^[3]。その結果、平均半径を 27nm から 73 nm の間で制御することに成功した。

作製したナノロッドの圧電特性を、電界下 XRD 測定を用いて評価した。具体的には、外部放射光施設 SPring8 にて、集光した高輝度 X 線をナノロッド膜の電極上に照射し、電場を印加しながら XRD 測定を行うことで、逆圧電効果による圧電格子歪みを測定した。その結果、ナノロッド膜の平均半径の減少とともに圧電応答が向上し、平均半径 27 nm のナノロッド膜では明らかにバルクを超える応答が得られることを見出した(図2)。圧電定数 d_{33} は 260 pm/V 以上と見積もられ、これはバルクの理論値の約5倍であった。

得られた結果を理論的に検証するために熱力学現象論計算を行った。その結果(a)ロッドの半径の減少とともに脱分極電界が増加し、分極がソフト化することで、外場によって分極が傾斜した(111)正方晶から垂直分極を有する(111)菱面体晶への構造相転移が期待できること、(b)構造相転移に必要な外場は、ロッドの半径減少に対して対数関数的に低下し、現実的な電荷遮蔽長(サブ Å)を考慮すると数十 nm 以下の半径で圧電応答の増大が期待できることが示された。電荷遮蔽長が 0.1~0.2Å のときに最も実験結果をよく再現することから、本アプローチの妥当性が示された。

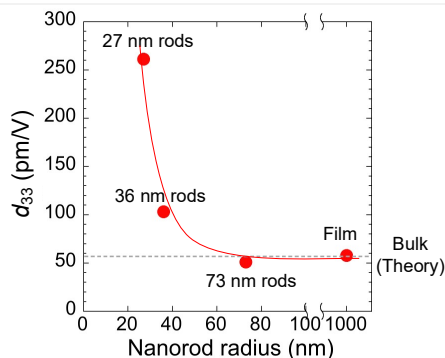


図2: 分極傾斜(111)正方晶PZT ナノロッド膜の圧電特性のサイズ依存性。横軸はナノロッドの平均半径、縦軸は圧電定数 d_{33} を示す。平均半径の減少とともに圧電特性が増大した。

3) 人工超格子ナノロッド膜における圧電特性の向上

2)を発展させ、分極方位の異なる2つの PZT 組成を積層させた人工超格子ナノロッド膜を作製し、さらなる圧電応答の向上を目指した。具体的には、2)の(111)正方晶 PZT ナノロッド膜を土台とし、この上に(111)菱面体晶 PZT と(111)正方晶 PZT を交互に積層させることで、各層の厚みが 3~24 nm の人工超格子構造の作製を試みた。その結果、交互に積層する際の酸素分圧を 200 mTorr にすることで、ナノロッド形状を維持しながら超格子構造が成長することを明らかにした。

作製した人工超格子ナノロッド膜は、XRD 測定により超格子構造に基づくサテライトピークが観察され、良好な周期構造が形成されていることを確認した。図3に人工超格子ナノロッド膜と、比較として作製した人工超格子の平坦膜の圧電応答顕微鏡による圧電応答測定結果を示す。図から分かるように、基板から拘束を受けないナノロッド膜は平坦膜より大きな圧電特性を示し、さらに各層の厚みの減少とともに圧電応答が増大することが明らかになった。各層の厚み 3 nm の人工超格子ナノロッド膜の圧電定数(90 pm/V)は、それぞれの層を構成する PZT のバルクの圧電定数を優位に超えることがわかった。

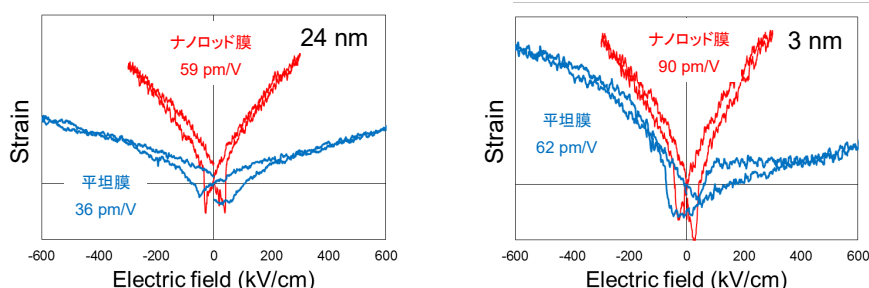


図3: 人工超格子ナノロッド膜および人工超格子平坦膜の圧電特性。

各層の厚み: 24 nm(左)、3 nm(右)。各層の厚みの減少とともに圧電応答が増大した。

4) ナノロッド薄膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の評価・検証

ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の設計と、その発電性能の推定・評価に取り組んだ。まず、圧電方程式を用いて d_{33} モードのナノジェネレーターのテスト構造のモデルを構築し、有限要素法によるシミュレーションを併用することで、理論モデルが妥当であるこ

とを確認した。このモデルを用いて、薄膜とナノロッド膜の出力電圧を比較した結果、ナノロッドは基板からの拘束を受けないため、上記2)3)で取り組んだ圧電応答の向上を加味しなくても、電圧は約 33%増加することがわかった。さらにナノロッド膜には空隙があることから、単位面積あたりに投入する力を一定とした場合、図4に示すように、ナノロッドの密度が減少するほど電圧・出力パワーともに増加することが明らかになった^[4]。ナノロッド膜の正圧電測定においても、同様の傾向を示唆する結果が得られた。

一方、従来の d_{31} モードのカンチレバー素子と比較すると、入力された機械エネルギーを電気エネルギーに変換する効率はナノジェネレーターの方が高いものの、環境中の振動を機械エネルギーとしてナノジェネレーターに投入することが難しいことがわかった。そのため、より実用的な素子にするためには素子の構造を工夫する必要がある。現在、ポアソン比やヤング率の異なる基材を用いた新しい素子構造の検討を継続して進めている。

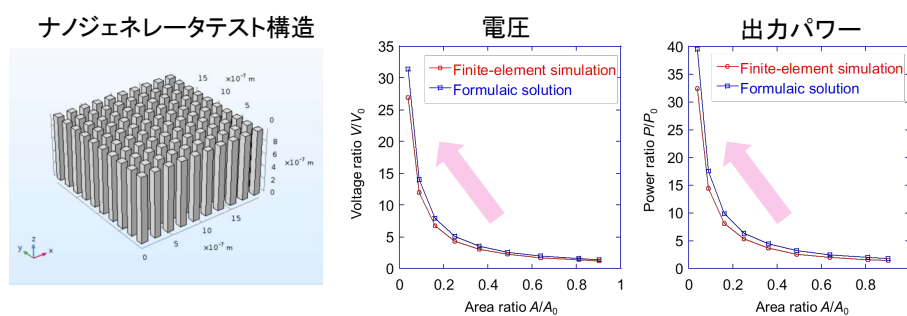


図4: ナノジェネレーターのテスト構造と、電圧および出力パワーのナノロッド密度依存性。理論モデルを用いた数値計算結果と有限要素法によるシミュレーション結果を示す。ナノロッドの密度の減少に伴い、電圧・出力パワーが増加する。

3. 今後の展開

本さきがけ研究では、強誘電体の圧電効果を飛躍的に向上させる鍵が、「いかに強誘電体の分極方位をダイナミック且つ可逆的に変化させることができるか」にあることに着目し、分極傾斜ナノロッド膜および人工超格子ナノロッド膜を用いて圧電特性の向上を達成した。特に、分極傾斜した(111)正方晶PZTナノロッド膜では、半径の減少とともに圧電定数が増大し、最大で同組成のバルクの約5倍の圧電定数を示すことを実験的に明らかにした。さらにこの結果が、分極回転を伴う構造相転移の容易化が要因であることを理論的に示した。また、ナノジェネレーターのテスト構造の設計と発電性能の評価・検証により、ナノロッド膜は振動エネルギーの効率的な投入に課題があるもののエネルギー変換効率は高いこと、発電性能の向上には、個々のナノロッドの圧電特性だけではなく密度の制御も重要であることが示された。

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。一つは、本研究で利用したナノロッドの膜の分極と表面との静電相互作用を、PZT 以外の材料系にも適用することである。特に、環境に有害な鉛を含まない非鉛強誘電体材料に適用することで、材料の構成元素(化学組成)に頼らない新しい特性設計指針としての利用が期待できると考えており、一部の実験を既に開始している。

もう一つは、本研究で得られた知見を平坦膜に活かす試みである。上記のようにナノロッド膜を用いたナノジェネレーターの欠点として、機械エネルギーの投入が困難である点が挙げられる。

従って、実際の応用では、素子構造や応力印加方法の工夫が必要となる。一方、最近の研究で、一部の人工超格子の平坦膜では、界面での静電相互作用により特殊な分極状態が出現することが報告されており、我々の予備実験で、これらの平坦膜では外場により分極状態が大きく変化する可能性が示唆されている。本さきがけ研究で示した可逆的な分極回転に基づく巨大圧電応答を、ナノロッド膜だけでなく平坦膜でも実現できれば、実用的な高効率エネルギーハーベスタとしての可能性が拓けることが期待できる。

4. 自己評価

本さきがけ研究では、強誘電体の圧電効果を飛躍的に向上させる鍵が、「いかに強誘電体の分極方位をダイナミック且つ可逆的に変化させることができるか」にあることに着目し、ナノロッド膜を用いた圧電応答の大幅な向上を第一に目指した。この点については、実際に分極傾斜(111)正方晶 PZT ナノロッド膜においてバルクの約 5 倍の圧電定数を達成し、実験・理論の両側面でこれを実証したほか、人工超格子ナノロッド膜においても圧電定数の向上を示した。また、ナノジェネレーターへの展開として、テスト構造の設計と発電性能の推定・評価に取り組み、発電性能の向上には個々のナノロッドの圧電特性だけではなく密度の制御も重要であることを明らかにした。従って、本研究課題である「強誘電体ナノ構造の分極操作による巨大圧電膜の創製」という観点で、当初の試みを十分に達成する成果が得られたと考えている。また、本研究のアプローチは、強誘電体材料の化学組成に頼らない新しい特性設計指針として利用でき、特に、環境に有害な鉛を含まない非鉛強誘電体材料への適用が大きく期待できると考えている。

一方で、エネルギーハーベスタとしての応用として、計画当初の概算に甘さがあったことが反省点として挙げられる。研究を進めるなかで、上記のようにナノロッド膜を用いたナノジェネレーターは、振動周波数によらずエネルギー変換効率が高いものの、振動エネルギーの効率的な投入に課題があることがわかった。従ってナノロッド膜を実用的に用いるためには、素子構造や応力印加方法の工夫が必要となる点で、今後に課題を残す結果となった。また、実用化を踏まえたナノロッド膜の大面积化をスパッタリング法で試み、現在までにその成長条件を確立しつつあるが、今後継続して条件の最適化に取り組む必要がある。

これらの研究成果のうち、特に PZT ナノロッドの分極制御と分極傾斜ナノロッド膜が示す巨大圧電応答については、幸いにも国際会議の招待講演依頼を多数頂いた。また、前者についてはプレスリリースを行い、これらがきっかけで国内外の研究機関と共同研究を始めるきっかけにもなった。また本研究を通して、得られた知見を平坦膜に活かすアプローチや、ナノロッド膜の超音波プローブやセンサへの応用など、多くの新展開の可能性が得られた。

最後に、本研究によって短期では解決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実用化を見据えた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。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表(10件中)

1. T. Yamada, D. Ito, T. Sluka, O. Sakata, H. Tanaka, H. Funakubo, T. Namazu, N. Wakiya, M. Yoshino, T. Nagasaki, and N. Setter, "Charge Screening Strategy for Domain Pattern

Control in Nano-scale Ferroelectric Systems”, <i>Sci. Rep.</i> , 7 , 5236 (2017).
2. Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, <u>T. Yamada</u> , Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, “In-situ Observation of Ultrafast 90° Domain Switching under Application of an Electric Field in (100)/(001)-oriented Tetragonal Epitaxial Pb(Zr _{0.4} Ti _{0.6})O ₃ Thin Films”, <i>Sci. Rep.</i> , 7 , 9641 (2017).
3. K. Okamoto, <u>T. Yamada</u> , J. Yasumoto, K. Nakamura, M. Yoshino, and T. Nagasaki, “Influence of Deposition Conditions on Self-assembled Growth of Pb(Zr,Ti)O ₃ Nanorods by Pulsed Laser Deposition at Elevated Oxygen Pressure”, <i>J. Ceram. Soc. Jpn.</i> , 126 , 276–280 (2018).
4. J. Song, <u>T. Yamada</u> , M. Yoshino, and T. Nagasaki, “Theoretical Analysis of Nanogenerators with Aligned Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting”, <i>Sens. Mater.</i> , 31 , 3669–3679 (2019).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(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)

1. 主な招待講演(抜粋)

- 10th Asian Meeting on Electroceramics-2016 (AMEC-2016) (Taipei, Taiwan) (2016年12月)
- 2017 International Forum on Functional Materials (IFFM 2017) (Jeju, Korea) (2017年6月)
- 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference (Hiroshima, Japan) (2018年5月)

2. プレスリリース「振動発電の高効率化に新展開:強誘電体材料のナノサイズ化による新たな特性制御手法を発見」(2017年7月)