

令和元年6月9日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06272

研究課題名(和文) 光アクチュエータを指向した強誘電体薄膜における異常光起電力効果の増強

研究課題名(英文) Enhancement of an anomalous photovoltaic effect in ferroelectric thin films for an optical actuator application

研究代表者

中嶋 誠二 (Nakashima, Seiji)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80552702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、光を照射することで電圧を発生させ、その電圧で歪をすることで光駆動アクチュエータの作製を試みた。そのために強誘電体BiFeO₃(BFO)薄膜を用いた。BFOは可視光を照射することで電圧を発生するバルク光起電力効果と電圧を印加することで結晶が歪む逆圧電効果を呈することから光アクチュエータへの応用に適した材料である。本研究ではBFOにMnをドーピングすることで光起電力のが向上し、室温にて約11.7 kV/cmの電場をBFO自身に発生することができ、15 mm × 1.5 mm × 70 umtのカンチレバー上光アクチュエータ先端において約8 umの変位量を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光アクチュエータは有機材料、特に生体材料において大きな歪が報告されている。しかし、その応答速度はmsオーダーで遅い。一方、強誘電体では、変位量は今のところ小さいが応答速度が速くnsオーダーの高速応答が可能である。また、光アクチュエータは無配線給電が可能となるシステムであることから、宇宙空間や原発廃炉内といった極限環境下で駆動するアクチュエータに適用可能なシステムであり、本研究はこのようなシステム実現に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have investigated about an optical actuator driven by simultaneously inducing electromechanical and photoelectric energy conversion in a material. For the purpose, ferroelectric BiFeO₃ (BFO) is one of the best candidate for the optical actuator application because the BFO shows visible-light-induced bulk photovoltaic effect and inverse piezoelectric effect. In this study, we have found that Mn doping to the BFO has enhanced the photovoltage by the bulk photovoltaic effect. Actually, an electric field of 11.7 kV/cm can be induced in the Mn-doped BFO thin film. In addition, tip displacement of 8 um in a cantilever with a size of 15 mm × 1.5 mm × 70 umt have been demonstrated under a violet laser illumination.

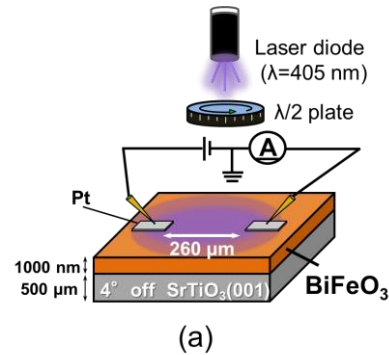
研究分野：固体電子工学

キーワード：強誘電体 薄膜 バルク光起電力効果 異常光起電力効果 光アクチュエータ

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

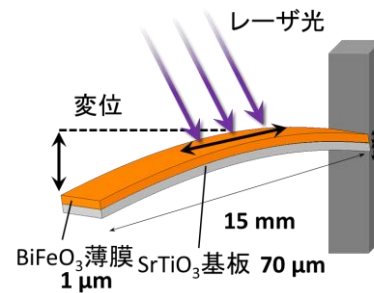
強誘電体等の中心対称性を持たない結晶におけるバルク光起電力効果は、バンドギャップ (E_g) 以上のエネルギーを持つコヒーレント光を照射すると、その結晶対称性に依存して光起電力が発生する。その光誘起電流 J は 2 次の非線形光学効果で説明でき $J_i = I \beta_{ijk} E_j E_k$ で表される。I は照射光強度、 E_j 、 E_k は光電界である。 β_{ijk} は光起電力テンソルである。このバルク光起電力効果は、 E_g を超える開放端電圧が発生することから、異常光起電力効果 (Anomalous Photovoltaic Effect: APVE) の一種である。主にバルク単結晶で観察され、LiNbO₃:Fe 単結晶においては 10³ V にも達する¹⁾。高い開放端電圧と逆圧電効果の結合により発生する光誘起歪を用いた紫外光駆動光アクチュエータが検討されている²⁾。しかし、短絡電流は nA オーダーでありエネルギー変換効率が 10⁻⁴ 以下と極めて小さく、主に紫外線照射下で起こり可視光での駆動が難しい。しかし近年、菱面体晶構造を取るペロブスカイト型強誘電体であるビスマスフェライト BiFeO₃ (BFO) 薄膜において、ドメイン壁が可視光照射下で APVE を呈することが 2010 年に Nature Nanotechnology 誌にて報告され、大変注目されている。³⁾ ドメインとは P_s が同一方向に揃った領域のことで、ドメインとドメインの境界はドメイン壁 (Domain wall: 以下 DW) と呼ばれる。またその後 2013 年には、同様のドメイン構造を有する BFO 薄膜において青紫色レーザー光 ($\lambda = 405 \text{ nm}$) を照射によりバルク光起電力効果を呈することも Nature Communication 誌にて報告され⁴⁾、BFO 薄膜では DW における光起電力効果とバルク光起電力効果という 2 種類の可視光照射下で発生する APVE が共存ことが示された。これは BFO の E_g が 2.5~2.7 eV の可視光域にあることに起因している。さらに、強誘電体である BFO は逆圧電効果を呈することから、光-電気エネルギー変換と電気-機械エネルギー変換を同時に同一材料で行える。これを用いると可視光駆動光アクチュエータの創出が期待できる。光駆動アクチュエータは無配線給電が可能なシステムであり、宇宙空間や原発の廃炉内といった極限環境下で駆動するアクチュエータへの応用も期待できる。



(a)

2. 研究の目的

本申請研究では DW とバルクにおける APVE に着目し、これを増強させることで逆圧電効果の誘起に十分な電場を BFO 自身に発生させる。そのために遷移金属元素ドーピングにより APVE の増強と E_g の変調を実現し、より広い帯域の光を利用することで、1 kV 以上の電圧発生を目指す。これにより光アクチュエータの実現に大きく寄与することを奥の奥としている。



(b)

3. 研究の方法

膜厚 1 μm の Mn-ドープ BFO 薄膜を (001) 面が <110> 方向に 4° 微傾斜した微傾斜 SrTiO₃ (STO) (001) 単結晶基板上に RF マグネトロンスパッタ法により作製した。光起電力効果の評価のために Pt 電極を電極間距離 260 nm で BFO 薄膜上に作製し、図 1(a) に示すようなコプレーナキャパシタを作製した。Pt 電極間に青紫色半導体レーザー ($\lambda = 405 \text{ nm}$) を照射しながら I-V 特性を測定し開放端電圧 (V_{oc}) を評価した。レーザー光は $\lambda/2$ 板により偏光を変化させた。また、光誘起歪の評価のために図 1(b) に示すような 15 mm × 1 mm × 70 μm のカンチレバー構造を作製した。青紫色レーザー光を照射しながらカンチレバー先端変位量をレーザー変位計にて計測した。

図 1 作製した (a) コプレーナキャパシタおよび (b) カンチレバー構造

4. 研究成果

図 2 に 4° 微傾斜した STO(001) 基板上に RF プレーナマグネトロンスパッタリング法により作成した膜厚 1 μm の Mn 1at% ドープ BFO (BFMO) 薄膜の表面 AFM 像、面内および面外 PFM 像を示す。STO 基板はバッファ一度フッ酸によるウェットエッチングと 1000°C、1 h の大気中アニールを施し、Ti-O 終端したステップアンドテラス構造を有した表面を再構築している。その上に作製した BFMO 薄膜は図 1(a) に示すように、STO

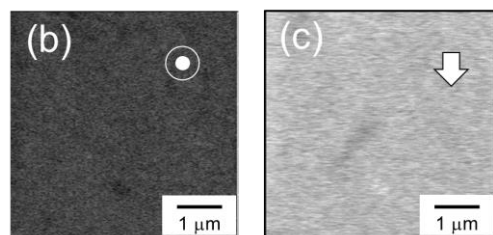
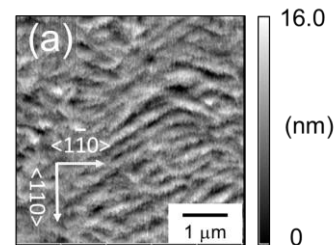


図 2 BFMO 薄膜の (a) 表面 AFM 像、(b) 面外および (c) 面内 PFM 像

基板のステップアンドテラス構造を引き継いだ表面構造が確認できる。また、そのステップ端は、概ね基板傾斜方向に垂直な方向に揃っている。また、X線逆格子空間マッピングの結果から、BFMO薄膜はエピタキシャル成長しており、単結晶薄膜であることが確認できた。図 2(b)および 2(c)に BFMO 薄膜の面内および面外 PFM 像を示す。面外 PFM 像は黒の一樣のコントラストとなっており、 P_s ベクトルが $[001]_{STO}$ 方向の成分を有していることを示している。また、面内 PFM 像は白の一樣のコントラストとなっており、 P_s ベクトルがほぼ $[110]_{STO}$ 方向の成分を有していることがわかる。これらのことから、作製した膜厚 $1 \mu\text{m}$ の BFMO 薄膜は P_s ベクトルが $[111]_{STO}$ 方向を向いたドメインで揃っている単一ドメイン薄膜であることが確認できた。

図 3 に、図 1(a) に示したコプレーナキャパシタにおいて、波長 $\lambda=405 \text{ nm}$ のレーザ光を照射しながら測定した BFO および BFMO 薄膜の I - V 特性を示す。レーザ偏光方向は $\lambda/2$ 波長板を介して回転させ、 $[100]_{STO}$ 方向としている。また、コプレーナキャパシタの Pt 電極は $[1\bar{1}0]_{STO}$ に沿って、電極間距離 $260 \mu\text{m}$ にて作製している。■ で示した BFO 薄膜の I - V 特性によれば、開放端電圧 V_{oc} は 29.1 V であり、電界に換算すると 1.1 kV/cm であった。一方、BFMO 薄膜の I - V 特性は図 3 の ◆ に示すように開放端電圧 V_{oc} は 287 V まで向上することが確認できた。これは電圧に換算すると 11.0 kV/cm に相当し、約 10 倍の向上が確認できた。これは、Mn をドーピングすることでフォトンコンダクタンスが減少したためであり、放射光 X 線を用いた硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) による Bi $4f$ スペクトルの化学シフトの結果から、Mn をドーピングすることにより BFO のフェルミレベルが低下しミッドギャップ近傍に位置しているためであることが分かった。また低温では開放端電圧が向上し、 80 K において開放端電圧 V_{oc} は 890 V になることも見出した。

次にこの Mn 1 at% ドープ BFMO 薄膜を用いて、図 1(b) に示すようなカンチレバー構造を作製し、カンチレバー先端変位量の照射レーザ光の偏光方向依存性を測定した (図 4(a))。また、コプレーナキャパシタにおける開放端電圧の照射レーザ光の偏光方向依存性を図 4(b) に示す。カンチレバーの長手方向およびコプレーナキャパシタの Pt 電極は $[100]_{STO}$ 方向に沿って形成している。レーザ偏向角 θ_1 は $[100]_{STO}$ 方向の時を 0° とし、反時計回りに回転させた角度を正としている。いずれも偏光角 θ_1 に対して $A \sin(2\theta_1) + c$ に比例していることがわかる。これは $J = I \mathbf{E}_{\parallel} \mathbf{E}_{\perp}$ から予想される理論式と同じ傾向が得られた。またこのときカンチレバー最大変位量は $8 \mu\text{m}$ であり、このときの偏向角 θ_1 はコプレーナキャパシタの開放端電圧が最大になる θ_1 と一致していた。以上のことから、このカンチレバー変位は BFMO 薄膜のバルク光起電力効果と逆圧延効果の結合により発生する光誘起歪によるものと考えられる。

以上のように本研究では光アクチュエータへの応用をめざし、BFMO 薄膜のバルク光起電力効果により発生する開放端電圧の向上に取り組んだ、その結果 BFMO に Mn を 1 at% ドープすることで、フェルミ準位が下がり、絶縁性が向上することで、開放端電圧が向上することが分かった。これにより室温でも BFMO 薄膜に 11.0 kV/cm の電場を誘起することができることが示された。また、カンチレバー構造を作製し、レーザ照射下における先端変位量のレーザ偏向角依存性を測定したところ、開放端電圧の変化に追従して変位量が変化していることが分かった、その時の最大変位量は $8 \mu\text{m}$ であった。このことはこのカンチレバー変位は BFMO 薄膜のバルク光起電力効果と逆圧延効果の結合により発生する光誘起歪によるものであると考えられる。これらの成果は光アクチュエータの実現にむけて大きく寄与するものである。

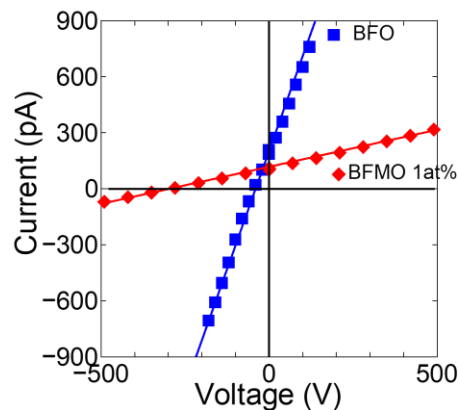
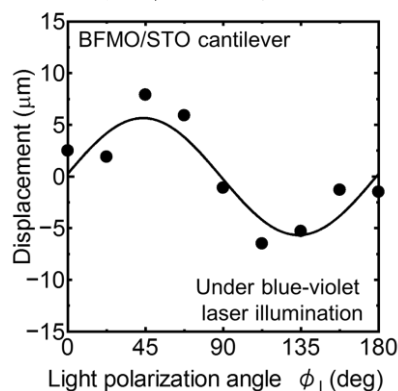
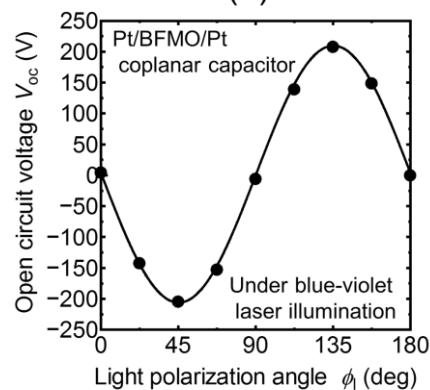


図 3 BFO および BFMO 薄膜を用いたコプレーナキャパシタの青紫色レーザ照射の I - V 特性



(a)



(b)

図 4 (a)カンチレバー先端変位量および、(b)コプレーナキャパシタの開放端電圧 V_{oc} の照射レーザ偏向角依存性

以上のように本研究では光アクチュエータへの応用をめざし、BFMO 薄膜のバルク光起電力効果により発生する開放端電圧の向上に取り組んだ、その結果 BFMO に Mn を 1 at% ドープすることで、フェルミ準位が下がり、絶縁性が向上することで、開放端電圧が向上することが分かった。これにより室温でも BFMO 薄膜に 11.0 kV/cm の電場を誘起することができることが示された。また、カンチレバー構造を作製し、レーザ照射下における先端変位量のレーザ偏向角依存性を測定したところ、開放端電圧の変化に追従して変位量が変化していることが分かった、その時の最大変位量は $8 \mu\text{m}$ であった。このことはこのカンチレバー変位は BFMO 薄膜のバルク光起電力効果と逆圧延効果の結合により発生する光誘起歪によるものであると考えられる。これらの成果は光アクチュエータの実現にむけて大きく寄与するものである。

【参考文献】

- 1) V. M. Fridkin *et.al*, *Sov. Phys. Usp*, **21**, 981 (1978).
- 2) P. Poosanaas, *et al*, *Mechatronics*, **10**, 467 (2000).
- 3) S. Y. Yang, *et. al*, *Nat. Nanotrchnol.*, **5**, 143 (2010).
- 4) A. Bhatnagar, *et. al*, *Nat. Commun.*, **4**, 2835 (2013).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- 1) **(JJAP Spotlight 2016) S. Nakashima**, K. Takayama, K. Shigematsu, H. Fujisawa, and M. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 10TA07 (2016).
- 2) **S. Nakashima**, T. Uchida, K. Doi, K. Saitoh, H. Fujisawa, O. Sakata, Y. Katsuya, N. Tanaka, and M. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 101501 (2016).
- 3) H. Fujisawa, N. Yoshimura, **S. Nakashima**, and M. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 10PF05 (2017).
- 4) **S. Nakashima**, S. Seto, Y. Kurokawa, H. Fujisawa, and M. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 10PF17 (2017).
- 5) **S. Nakashima**, O. Sakata, H. Funakubo, T. Shimizu, D. Ichinose, K. Takayama, Y. Imai, H. Fujisawa, and M. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 082907 (2017).
- 6) **S. Nakashima**, R. Hayashimoto, H. Fujisawa, and M. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF11 (2018).

〔学会発表〕 (計 39 件)

- 1) K. Takayama, **S. Nakashima**, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Abs. of 11th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, P-12 (Seoul, Korea, Aug. 7-11, 2016)
- 2) S. Seto, Y. Hata, **S. Nakashima**, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Abs. of 11th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics, P-13 (Seoul, Korea, Aug. 7-11, 2016)
- 3) **(Invited Talk) S. Nakashima**, K. Takayama, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Abs. of 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC 20) Ferroelectric PV I-4 (Halle (Saale), Germany, Sep. 5-9, 2016).
- 4) **(Invited Talk) S. Nakashima**, M. Shimizu, and H. Fujisawa, Abs. of 2016 International Conferences on Modern Materials and Technologies (CIMTEC2016), C-3:IL02 (Perugia, Italy, Jun. 5-9, 2016).
- 5) **中嶋誠二**, 坂田修身, 舟窪 浩, 高山幸太, 藤沢浩訓, 清水 勝, 一ノ瀬大地, 今井康彦, 清水 勝, 第 33 回強誘電体応用会議講演予稿集 pp. 105-106, 27-T-20 (2016)
- 6) 高山幸太, **中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水 勝, 第 33 回強誘電体応用会議講演予稿集 pp. 107-108, 27-T-21 (2016)
- 7) 瀬戸 翔太, **中嶋誠二**, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 平成 28 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予集、論文 No. 13p-A23-4 (2016).
- 8) 高山 幸太, **中嶋誠二**, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 平成 28 年第 77 回応用物理学会秋季学術講演会講演予集、論文 No. 13p-A23-11 (2016).
- 9) 高山 幸太, **中嶋誠二**, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 日本 MRS 第 26 回年次大会シンポジウム予稿集、No. A2-P19-002 (2016).
- 10) **中嶋誠二**, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 日本 MRS 第 26 回年次大会シンポジウム予稿集、No. A2-P19-014 (2016).
- 11) Y. Kurokawa, S. Seto, **S. Nakashima**, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Abs. of The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO2017), PO2-47 (Fukui Prefectural Hall, Fukui, Jun. 18-21, 2017).
- 12) M. Shimizu, N. Yoshimura, H. Fujisawa, and **S. Nakashima**, Abs. of The 14th International Meeting on Ferroelectricity (IMF2017), Tu-S-P-25, (San Antonio, Texas, USA, Sep. 4-8, 2017).
- 13) **S. Nakashima**, O. Sakata, H. Funakubo, T. Shimizu, D. Ichinose, Y. Imai, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Abs. of The 14th International Meeting on Ferroelectricity (IMF2017), Tu-S-P-82, (San Antonio, Texas, USA, Sep. 4-8, 2017).
- 14) **(Invited Talk) S. Nakashima**, K. Takayama, H. Fujisawa, and M. Shimizu, Abs. of The 14th International Meeting on Ferroelectricity (IMF2017), We-S-O-6, (San Antonio, Texas, USA, Sep. 4-8, 2017)
- 15) **(招待講演) 中嶋誠二**, 藤沢浩訓, 清水勝, 電気学会 光・量子デバイスに関する調査専門委員会, 調査報告 1 (2017).
- 16) 高山 幸太, **中嶋誠二**, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 平成 29 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予集、論文 No. 16p-411-3 (2017)
- 17) 吉村 奈緒, 藤沢 浩訓, **中嶋誠二**, 清水 勝, 平成 29 年第 64 回応用物理学会春季学術講演会講演予集、論文 No. 17a-411-4 (2017).
- 18) 黒川 悠太, 瀬戸 翔太, **中嶋誠二**, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 平成 29 年第 64 回応用物理学会春

- 季学術講演会講演予集、論文 No. 17p-411-5 (2017).
- 19) (招待講演) 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝、応用物理学会関西支部平成 29 年第 1 回講演会予稿集、p. 7, 招待講演 5 (2017).
 - 20) 吉村 奈緒, 藤沢 浩訓, 清水 勝, 中嶋 誠二、応用物理学会関西支部平成 29 年第 1 回講演会予稿集、p. 21, P-31 (2017).
 - 21) 黒川 悠太, 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 清水 勝、応用物理学会関西支部平成 29 年第 1 回講演会予稿集、p. 21, P-32 (2017).
 - 22) 中嶋 誠二, 瀬戸 翔太、黒川 悠太、藤沢 浩訓、清水 勝、第 34 回強誘電体応用会議講演予稿集、pp. 105-106, 03-T-20 (2017).
 - 23) 吉村 奈緒、藤沢 浩訓、清水 勝、中嶋 誠二、第 34 回強誘電体応用会議講演予稿集、pp. 83-84, 03-T-14 (2017).
 - 24) 中嶋 誠二, 藤沢 浩訓, 坂田 修身, 舟窪 浩, 清水 莊雄、一ノ瀬 大地, 今井 康彦, 清水 勝、平成 29 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会講演予集、論文 No. 7a-PA6-7 (2017).
 - 25) 吉村 奈緒、藤沢 浩訓、中嶋 誠二、清水 勝、平成 29 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会講演予集、論文 No. 8p-A504-5 (2017).
 - 26) S. Nakashima, K. Takayama, H. Fujisawa, T. Higuchi, A. Yasui, T. Kinoshita and M. Shimizu, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018), (May 27th – Jun. 1st, 2018, Hiroshima, Japan), 28pm-D07.
 - 27) N. Yoshimura, T. Tanaka, S. Nakashima, H. Fujisawa, and M. Shimizu, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018), (May 27th – Jun. 1st, 2018, Hiroshima, Japan), 28pm-D03.
 - 28) Y. Kurokawa, S. Nakashima, H. Fujisawa, and M. Shimizu, 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018), (May 27th – Jun. 1st, 2018, Hiroshima, Japan), 28pm-P033A.
 - 29) 中嶋 誠二, 林本 竜、藤沢浩訓、清水勝、樋口透、保井晃、木下豊彦、第 13 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、(2018 年 7 月 28 日、姫路商工会議所)、O-01.
 - 30) 瀧脇八雲、中嶋 誠二、藤沢浩訓、清水勝、「第 13 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会、(2018 年 7 月 28 日、姫路商工会議所)、PA-04.
 - 31) (Poster Award) R. Hayashimoto, S. Nakashima, H. Fujisawa, and M. Shimizu, 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, (Aug. 5th-8th, Nara, Japan) P-50.
 - 32) N. Yoshimura, T. Tanaka, H. Fujisawa, S. Nakashima, and M. Shimizu, 12th Japan-Korea Conference on Ferroelectrics, (Aug. 5th-8th, Nara, Japan) P-51.
 - 33) 吉村 奈緒、藤沢 浩訓、中嶋 誠二、清水 勝、2018 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、(2018 年 9 月 18 日-21 日、名古屋国際会議場) 19a-133-5.
 - 34) 林本 竜、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、清水 勝、2018 年第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、(2018 年 9 月 18 日-21 日、名古屋国際会議場) 19a-133-9.
 - 35) 黒川 悠太、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、清水 勝、第 28 回日本 MRS 年次大会、(2018 年 12 月 18 日-20 日、北九州国際会議場) A3-O19-003.
 - 36) 林本 竜、中嶋 誠二、兵庫県立大学知の交流シンポジウム 2018、(2018 年 9 月 26 日、姫路商工会議所) ポスターNo. 21.
 - 37) (Poster Award) 瀧脇八雲、中嶋 誠二、藤澤 浩、黒川 悠太、八方 直久、林 好一、木村 耕治、山本 裕太、松本 亮平、2019 年第 66 回応用物理学春季学術講演会、(2019 年 3 月 9 日-12 日、東京工業大学) 10a-PA3-9.
 - 38) 木村 侗志、黒川 悠太、中嶋 誠二、藤沢 浩訓、「ドットパターンを形成した SrTiO₃(001) 基板上への BiFeO₃ 薄膜の製作」、2019 年第 66 回応用物理学春季学術講演会、(2019 年 3 月 9 日-12 日、東京工業大学) 11p-W351-10.
 - 39) 中嶋 誠二、藤沢浩訓、清水勝、第 10 回電気学会圧電 MEMS 調査専門委員会。

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：藤沢 浩訓

ローマ字氏名： Hironori Fujisawa

研究協力者氏名：清水 勝

ローマ字氏名： Masaru Shimzu

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。