

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2017

課題番号：26709047

研究課題名(和文) 強誘電体ナノスケール構造の反電場を利用した新奇圧電メカニズムの創成

研究課題名(英文) Novel Piezoelectric Mechanism Based on Depolarising Field in Nano-structured Ferroelectrics

研究代表者

山田 智明 (Yamada, Tomoaki)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80509349

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,900,000円

研究成果の概要(和文)：強誘電体のナノスケール構造について、薄膜とは異なる反電場の影響が期待されるナノロッドに着目し、その特異な反電場を積極的に利用した新奇圧電メカニズムの創成を目指した。Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT]ナノロッドの配向、サイズ、側面の電荷遮蔽を制御し、反電場がドメイン構造および圧電特性に与える影響を調べた。その結果、ナノロッドのドメイン構造は反電場に大きく左右されることが明らかになった。更に、分極軸が傾斜した(111)PZTナノロッドでは、サイズの減少(反電場の増大)とともに圧電応答が増大し、相転移を伴う新しい圧電メカニズムが発現した可能性が示された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on ferroelectric nanorods, which can be expected to show different influence of the depolarising field on the domain structure and piezoelectric property as compared with thin films due to the different dimensionality. We experimentally and theoretically investigated them by using Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT] nanorods with different orientation, size (width) and electrostatic conditions. It was found that the domain fraction of (100)/(001)PZT nanorods can be varied by their size and electrostatic conditions. Furthermore, the polarization-inclined (111)PZT nanorods showed the enhanced piezoelectric response, which can be explained by the depolarising field.

研究分野：誘電体薄膜・表面界面物性

キーワード：誘電体 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

強誘電体は優れた圧電性(電気-機械エネルギー変換機能)を示すことから、薄膜を用いることで、従来より小型なアクチュエータや、加速度・圧力センサ、振動発電素子等の実現が期待されている。しかし薄膜では、厚みの減少や、基板との機械的相互作用により、しばしばバルクよりも低い圧電特性を示すことが知られている。

強誘電体薄膜の圧電特性のなかで、特に厚み応答(d_{33})を低下させる要因の一つとして、基板による膜の拘束があげられる。Nagarajanらは、集束イオンビームで作製した強誘電体 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [PZT] ナノロッドが、基板拘束の低減によって、薄膜よりも大きな圧電応答を示すことを報告している。また、我々のこれまでの研究においても、自己組織化成長した PZT ナノロッドが薄膜よりも大きな d_{33} を示すことを明らかにしている。

その他の要因として、強誘電体の分極電荷(束縛電荷)が、その表面や界面で十分に遮蔽されないために生じる「反電場」の影響が考えられる。反電場の大きさは、強誘電体のサイズと反比例するため、極薄い膜では自発分極を打ち消してしまうほどの影響があることが知られている。しかし、ナノロッドのような高いアスペクト比を有するナノスケール構造については、反電場が作用する方向が、薄膜のそれとは異なる。したがって、反電場が圧電特性に及ぼす影響は、薄膜とは大きく異なることが予想される。

2. 研究の目的

上記の背景から、強誘電体において、薄膜とは異なる反電場の影響が期待されるナノロッドに着目し、その特異な反電場を積極的に利用して、新奇な圧電メカニズムの創成を目指すことを本研究の目的とした。これにより、圧電特性の新しい設計指針の提案を目指した。

3. 研究の方法

ナノロッドにおける特異な反電場を積極的に利用して、新奇な圧電メカニズムを創成するために、本研究では以下の項目に取り組んだ。

(1) ナノテンプレートを利用した PZT ナノロッドのサイズ制御

【方法】PZT ナノロッドのサイズを制御するために、インプリント法を用いてナノテンプレートを作製し、その上に、レーザー堆積法でナノロッドを成長させる。また、これとは異なるナノロッドのサイズ制御のアプローチとして、集束イオンビームを用いたナノロッドのトップダウン加工や、レーザー堆積法によるナノロッドの自己組織化成長にも取り組む。

(2) ナノロッドの結晶・ドメイン構造と

分極特性の解明

【方法】PZT ナノロッドの結晶構造とドメイン構造を X 線回折 (XRD) で評価する。単体(一本)のナノロッドの評価には、放射光 XRD を用いる。分極特性の評価は、強誘電体テスタおよび圧電応答顕微鏡を用いて行う。

(3) 理論予測との比較・検討

【方法】異なる配向について、第一原理計算をもちいて、反電場の大きさ(オーダー)を見積もる。得られた知見を活用して、熱力学的現象論により反電場がドメイン構造やその圧電応答に及ぼす影響を検討し、実験結果と比較する。

(4) 反電場を利用した新奇圧電メカニズムの検証

【方法】異なる配向のナノロッドについて、放射光 XRD を用いてナノロッドの電界誘起格子歪みを測定することで、圧電応答の詳細を明らかにする。これにより、反電場を利用した新奇圧電メカニズムの検証を行う。

4. 研究成果

(1) ナノテンプレートを利用した PZT ナノロッドのサイズ制御

本項目では、まず、インプリント法を用いて島状アレイ構造を有するナノテンプレートの作製を行なった。作製手順や条件を最適化した結果、PZT の CSD 原料を基板上に塗布・ナノインプリントし、その後、焼成・結晶化することで、PZT の島状アレイを得た。これらのナノテンプレート上に、レーザー堆積法を用いて PZT を成長させた。ロッドのサイズ制御の観点で、本手法の有効性は確認されたが、ナノテンプレートの結晶性の向上や更なるサイズの低減には課題が残った。

そこで、上記手法に加え、本研究では、集束イオンビームによる PZT ナノロッドのトップダウン加工(最小幅 100 nm)を行なったほか、レーザー堆積法を用いた PZT ナノロッドの自己組織化成長にも取り組んだ。特に後者については、基板温度、ターゲット-基板間距離、酸素圧力がナノロッドの成長に及ぼす影響を系統的に明らかにすることで、ナノロッドの幅を約 50 nm~160 nm の範囲で制御できることを明らかにした。

(2) ナノロッドの結晶・ドメイン構造と分極特性の解明

ナノロッドの反電場が結晶構造やドメイン構造に及ぼす影響を明らかにするために、本項目では主に、集束イオンビームでサイズが正確に制御された正方晶 PZT ナノロッドを中心に評価を行った。具体的には、各サイズのナノロッドに放射光 X 線を集光し、XRD 測定を行なった。その結果、(100)/(001)配向ナノロッドにおいては、サイズの減少とともに

に分極軸がロッド長手方向に直交した(100)配向(aドメイン)の割合が減少し、分極軸が長手方向に平行な(001)配向(cドメイン)の割合が増加した。その結果、幅1マイクロメートル以下のロッドでは完全cドメイン構造となることが分かった。更に、完全cドメイン構造のナノロッドの側面を白金で被覆すると、一部の領域がaドメインに安定化することが分かった。これらの結果から、ナノロッドの側面の不完全な電荷遮蔽による反電場によって、そのドメイン構造が大きく左右されることが実験的に示された。

上記に加え、(111)配向ナノロッドについても同様の評価を行なった。(111)配向の場合、分極方位が異なる3つのドメインがあるが、いずれのドメインも、基板垂直方向と水平方向の分極量は同じである。そのため、薄膜ではこれらのドメインが混在するが、ナノロッドでは、単一ドメインである可能性が示された。

また、自己組織化成長したナノロッドを用いて、ナノロッドの分極特性を評価した。評価には強誘電体テストおよび圧電応答顕微鏡を用いた。その結果、(100)/(001)配向ナノロッドにおいては、サイズによらず分極反転特性を示した。(111)配向ナノロッドについても同様に分極反転特性が確認されたが、サイズの減少に伴い圧電応答が増加する可能性が示唆された。

(3) 理論予測との比較・検討

異なる配向について、第一原理計算をもちいて反電場を見積もった。本研究では、計算コストの低減のために、組成は PbTiO_3 とし、ナノロッドのy方向の奥行きを無視した平板構造とした。その結果、(001)配向では反電場は生じないが、(100)配向と(111)配向では反電場が生じた。両者を比較すると、(111)配向の方が反電場は小さく、表面を導電性材料(SrRuO_3)で被覆すると反電場はさらに減少するが、完全には消失しないことが分かった。

反電場がドメイン構造に及ぼす影響を検証するために、熱力学的現象論に基づくシミュレーション結果と比較した。その結果、(100)/(001)配向ナノロッドで観察されたロッド幅(サイズ)とドメイン構造の関係は計算と定性的に一致した。さらに、ロッド長手方向から分極が傾斜した(111)ナノロッドについては、反電場により正方晶相が不安定になり、電場の印加で分極方位がロッド長手方向に沿った菱面体晶に相転移する可能性が示唆された。すなわち、分極が傾斜したPZTナノロッドでは、相転移を伴う新しい圧電メカニズムが発現する可能性が示された。

(4) 反電場を利用した新奇圧電メカニズムの検証

ロッド長手方向に分極軸を有する(001)配向ナノロッドと、長手方向から分極軸が傾斜し

た(111)配向ナノロッドの電界誘起格子歪みを、放射光XRD測定によって評価した。その結果、(001)ナノロッドはバルクに匹敵する電界誘起格子歪みを示したのに対し、(111)ナノロッドの電界誘起格子歪みはサイズの減少とともに増大することが明らかとなった。この増大した電界誘起格子歪みは、電界除去時にただちに元に戻る早い応答成分と、時間をかけて戻る遅い応答成分から成っており、後者は分極傾斜ナノロッドに特有の現象であることが分かった。この遅い応答は、試料を極性溶媒に浸すと早くなることから、分極傾斜ナノロッドで増大した電界誘起格子歪みは、ナノロッド側面での不完全な電荷補償をもたらす反電場と強く関係していることが実験的に示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計14件)

K. Okamoto, T. Yamada, J. Yasumoto, K. Nakamura, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Influence of Deposition Conditions on Self-assembled Growth of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Nanorods by Pulsed Laser Deposition at Elevated Oxygen Pressure", *J. Ceram. Soc. Jpn.* 査読有, **126** (2018) 276-280,

DOI: 10.2109/jcersj2.17255.

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", *Sci. Rep.* 査読有, **7** (2017) 5236-1-9,

DOI: 10.1038/s41598-017-05475-x.

D. Ito, T. Yamada, M. Yoshino, T. Nagasaki, O. Sakata, J. Kuroishi, T. Namazu, T. Shiraishi, T. Shimizu, and H. Funakubo, "Fabrication of Tetragonal $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ Nanorods by Focused Ion Beam and Characterization of the Domain Structure", *IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Control* 査読有, **63** (2016) 1642-1646,

DOI: 10.1109/TUFFC.2016.2569625.

T. Yamada, Y. Ebihara, T. Kiguchi, O. Sakata, H. Morioka, T. Shimizu, H. Funakubo, T. J. Konno, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Fabrication and Characterization of (111)-epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65})\text{O}_3/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})\text{O}_3$ Artificial Superlattice Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, **55** (2016) 10TA20-1-5,

DOI: 10.7567/JJAP.55.10TA20.

M. Mtebwa, A. K. Tagantsev, T. Yamada, P. Gemeiner, B. Dkhil, and N.

Setter, "Single-domain (110) PbTiO₃ Thin Films: Thermodynamic Theory and Experiments", *Phys. Rev. B* 査読有, **93** (2016) 144113-1-13,

DOI: 10.1103/PhysRevB.93.144113.

Y. Takagi, T. Yamada, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "*Ab initio* Study on Face Azimuth Dependency of Surface Energy and Structure in Ferroelectric PbTiO₃", *Ferroelectrics* 査読有, **490** (2015) 167-173,

DOI: 10.1080/00150193.2015.1072693.

T. Yamada, D. Ito, O. Sakata, J. Kuroishi, T. Namazu, Y. Imai, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Domain Structure of Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods and its Size Dependence", *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, **54** (2015) 10NA07-1-4,

DOI: 10.7567/JJAP.54.10NA07.

T. Yamada, J. Yasumoto, D. Ito, O. Sakata, Y. Imai, T. Kiguchi, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Funakubo, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Negligible Substrate Clamping Effect on Piezoelectric Response in (111)-epitaxial Tetragonal Pb(Zr, Ti)O₃ Films", *J. Appl. Phys.* 査読有, **118** (2015) 072012-1-6,

DOI: 10.1063/1.4927810.

H. Morioka, T. Yamada, A. K. Tagantsev, R. Ikariyama, T. Nagasaki, T. Kurosawa, and H. Funakubo, "Suppressed Polar Distortion with Enhanced Curie Temperature in In-plane 90°-domain Structure of *a*-axis Oriented PbTiO₃ Film", *Appl. Phys. Lett.* 査読有, **106** (2015) 042905-1-5,

DOI: 10.1063/1.4906861.

L. Feigl, P. -E. Janolin, T. Yamada, M. Iwanowska, C. S. Sandu, and N. Setter, "Post-deposition Control of Ferroelastic Stripe Domains and Internal Electric Field by Thermal Treatment", *Appl. Phys. Lett.* 査読有, **106** (2015) 032902-1-5,

DOI: 10.1063/1.4906295.

[学会発表] (計 37 件)

T. Yamada et al., "Domain Formation in Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods driven by Depolarizing Field", The 8th International Conference on Electroceramics (ICE2017) (2017).

T. Yamada et al., "Manipulation of Domain Structure in {100} Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods by Charge Screening", 2017 Joint IEEE ISAF-IWATMD-PFM (2017).

T. Yamada et al., "Impact of Charge Screening on Domain Structure in Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods", 第 26 回日本 MRS 年次大会 (2016).

山田智明 他, "強誘電体 Pb(Zr, Ti)O₃ ナノロッドの電荷遮蔽によるドメイン制御", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016).

T. Yamada et al., "Domain Pattern Control in Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods by Charge Screening", The 10th Asian Meeting on Electroceramics-2016 (AMEC-2016) (2016).

山田智明 他, "正方晶 Pb(Zr,Ti)O₃ ナノロッドのドメイン構造に及ぼす脱分極電界の影響", 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム (2015).

T. Yamada et al., "Domain Structure and Piezoelectric Response of Self-assembled Tetragonal Pb(Zr,Ti)O₃ Nanorods", The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem-2015) (2015).

T. Yamada et al., "Domain Structure and Piezoelectric Response in One-dimensional PZT Nanostructure", 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2015) (2015).

T. Yamada et al., "Domain Structure and Piezoelectric Response in Epitaxial PZT 1D-Nanorods and 2D-Thin Films", The 5th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015) (2015).

山田智明 他, "正方晶 PZT 薄膜とナノロッドにおける逆圧電特性の結晶方位依存性", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (2014).

T. Yamada et al., "Orientation Dependence of Piezoelectric Response in Epitaxially Grown 1D-Nanorods and 2D-Thin Films", International Conference, Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials (PFM-2014) (2014).

[その他]

ホームページ等

<http://enemat.nucl.nagoya-u.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

山田 智明(YAMADA, Tomoaki)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：80509349