

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05004

研究課題名(和文) ナノ弾性の顕在化による超高面密度ZnO自立ナノロッド配列の圧電電荷出力の向上

研究課題名(英文) Piezoelectric enhancement of high areal density ZnO nanorod arrays by nano-elasticity

研究代表者

渡辺 健太郎 (Watanabe, Kentaro)

東北大学・材料科学高等研究所・准教授

研究者番号：40582078

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、圧電体ZnOの単結晶自立ナノロッド配列構造について、単結晶自立ナノロッドがバルク単結晶よりも弾性限界歪が2桁高い「ナノ弾性」を有することを利用し、ナノロッドの面密度を高めることで、配列構造の同じ膜厚のZnO薄膜を超える圧電電荷出力を実現することを最終目標とし、本研究ではそのためのデバイス構造の探索を行った。

真空蒸着法によるAu薄膜(電極)/Si基板に、溶液成長法によって(0001)軸配向ZnO単結晶自立ナノロッド配列を成長し、かつそのアスペクト比を制御した。これを有機膜で埋め込んで膜表面を平滑化することで平坦なAu薄膜(電極)の蒸着を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々は、原料が豊富で環境に優しく優れた圧電性を示す次世代圧電材料であるZnOに注目し、その圧電性能を向上させるために、ナノスケールの構造体が有する特異な弾性(強靭性)に注目している。本研究で開発したデバイス構造であるナノロッド配列埋込膜は、ナノスケール弾性を圧電性能向上および耐久性の担保に生かすという学術的意義を持つ他、また作製プロセスも安価であるという産業応用上の意義も有する。

研究成果の概要(英文)：We explored the device structures of piezoelectric devices based on ZnO nanorod arrays to achieve excellent performance by taking advantage of their nano-elasticity. We developed a device process of ZnO nanorod arrays embedded in organic films and sandwiched by Au electrodes.

研究分野：半導体、結晶成長、ナノ構造作製、ナノ構造物性制御、顕微分光

キーワード：単結晶自立ナノロッド ZnO 溶液成長 選択成長 圧電変換

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

膨大な数の小型センサーをあらゆる物に導入し情報を収集・活用する高度センサー化社会が 2030 年頃に到来し、超高齢化社会における高齢者の健康・インフラの老朽化の管理・監視方法として期待される。その際、生体や自然環境に無害で永続的に給電可能な小型自立電源が必要であり、その動作原理として圧電変換による人間の動作・心臓鼓動、高速道路・鉄道の振動等の機械的振動エネルギー回収技術が注目される。しかし、既存の圧電材料[Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃, LiNbO₃]は構成元素が希少・有毒で応用に適さない。一方、ZnO はウルツ鉱型結晶構造を有し、(0001)極性軸 (c 軸) 方向に高い圧電性 ($d_{33}=12.4\text{pm/V}$) を有するほか、構成元素が豊富・生体無毒であり、原料・合成手法が安価な為、環境圧電発電材料に適する。基板から+c 面方向に成長した ZnO 自立ナノロッドに引張歪 ϵ_{cc} を与えると、結晶内部の Zn-O 正四面体構造ごとに<0001>(+c)方向に圧電双極子 p_c が生じ、ロッド両端の分極電荷によりロッド先端に圧電ポテンシャル V_p が生じる。このとき、応力印加したまま回路を閉じるか、閉回路状態で周期加圧すると、パルス電流が得られる。

近年、結晶成長技術の向上により、直径 100nm 以下の単結晶 ZnO ナノロッドがバルク結晶 ($\epsilon_{cc}=0.001$) に比べて 2 桁大きな弾性限界 1 軸歪 ($\epsilon_{cc}=0.1$) を示すことが報告された[J. Appl. Phys. **109**, 123504 (2011).]。ここで申請者は、圧電ポテンシャル V_p の最大値がロッドの弾性限界 1 軸歪に比例することから、ZnO ナノロッド自立構造が圧電素子材料として有望であり、高面密度 ZnO ナノロッド配列構造は、同じ膜厚の ZnO 薄膜結晶よりも高い圧電電荷出力が期待できると考えた。本研究の最終目標は、圧電体 ZnO の単結晶自立ナノロッド配列構造について、単結晶自立ナノロッドがバルク単結晶よりも弾性限界歪が 2 桁高い「ナノ弾性」を有することを利用して、ナノロッドの面密度を高めることで、配列構造の同じ膜厚の ZnO 薄膜を超える圧電電荷出力を実現・実証することである。

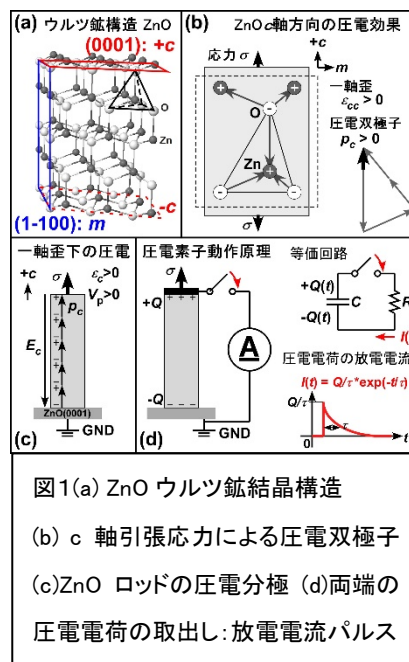


図1(a) ZnO ウルツ鉱結晶構造
(b) c 軸引張応力による圧電双極子
(c) ZnO ロッドの圧電分極 (d) 両端の圧電電荷の取出し: 放電電流パルス

2. 研究の目的

上記の最終目標を見据え、本研究期間中における研究目的は、単結晶自立ナノロッド配列の圧電デバイス構造を作製することとした。

3. 研究の方法

上記の最終目標を達成するため、以下の方策に基づいて研究を遂行した。

- (1) 圧電デバイスの直列負荷抵抗を低減して圧電電荷出力を高め、かつ、コストを低減する為、下部電極基板を n-ZnO +c 単結晶基板から Au(111)エピタキシャル薄膜/Si(111)基板へ置き換え、Au エピ薄膜を種結晶層とする ZnO ナノロッドのヘテロエピタキシャル溶液成長技術を開発する。
- (2) 成長窓配列制御・前駆体溶液制御により、ZnO 自立ナノロッドの側面 (m 面) 成長を抑制し、ナノロッドの直径を均一化し、残留キャリア濃度・結晶欠陥濃度を低減する。これより、ナノロッドの内部抵抗を増大&弾性限界を改善し、圧電電荷の出力向上を図る。
- (3) 圧電デバイス化に向けて、自立ナノロッド配列構造を薄膜化し、基板から薄膜構造を剥離または基板を薄板化することでフレキシブルなデバイスにする。
- (4) ZnO ナノロッドのナノ弾性を利用して圧電デバイス当たりの圧電電荷出力を高めるため、ロッド径の微小化・配列の高面密度化を図る。これより、同膜厚の ZnO 薄膜を超える圧電電荷出力の実現可能性を検証する。

4. 研究成果

- (1) 真空蒸着法による Au 薄膜(下地電極)/Si 基板上に、溶液成長法によって(0001)軸配向した ZnO 単結晶自立ナノロッド配列を成長する技術の開発に成功した。
- (2) 成長窓配列を密にすることで、実際に ZnO 自立ナノロッドの側面 (m 面) 成長を抑制し、ナノロッドの直径を均一化し、残留キャリア濃度・結晶欠陥濃度を低減することに成功した。この構造では、同時にナノロッドのアスペクト比が大きくなっている。また、これとは別に、前

駆体溶液に添加剤を導入することで、ZnO 単結晶自立ナノロッドのアスペクト比を制御する技術を開発した。

- (3) 高密度の ZnO 自立ナノロッド配列に適切な粘性を有する有機フォトリソを塗布して埋め込み、構造を膜形状にする技術を開発した。更に、このナノロッド配列埋込膜を更に機械研磨することで、薄膜上面を光学鏡面レベルで平滑化するプロセス技術を開発した。また、これらの技術は ZnO 単結晶自立ナノロッド配列構造に限らず、他材料である Si の高密度ナノロッド配列構造についても適用可能で汎用性があることを示した。このナノロッド配列埋込膜は、ロッド軸直交方向の剪断応力に対して耐久性が上がり応力集中によるナノロッド根本での構造破壊を防げる、という圧電デバイス応用上の利点がある。以上より、ナノロッド配列埋込膜の上面に平坦な金属膜を蒸着可能になり、ZnO ナノロッド配列埋込膜を平坦な金属薄膜（上部電極および下部電極）で挟み込んだ圧電デバイスを作成可能になった。今後、下地の Si 基板を 10 μ m 程度まで薄板化することで、フレキシブル性の付与が可能になると思われる。
- (4) ZnO ナノロッドの高密度化については、現在のところ、直径 150nm の ZnO 単結晶自立ナノロッドを 400nm 間隔で三角格子上に配列した構造の作製に成功している。今後、前駆体溶液および成長窓の制御により、より高い面密度の実現を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kentaro Watanabe
2. 発表標題 Nanospectroscopic investigation of individual free-standing semiconductor nanowires using nanoprobe-cathodoluminescence techniques
3. 学会等名 M-5-01, 2017 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2017), Sendai, Japan, (September 19-22, 2017). (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡辺 健太郎
2. 発表標題 Nanoprobe-CL法による半導体単結晶自立ナノワイヤの顕微物性評価
3. 学会等名 第8回真空・表面科学若手研究会、つくばイノベーションプラザ、2017年10月27日 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Kentaro Watanabe
2. 発表標題 Nanospectroscopic investigation of individual free-standing semiconductor nanowires using nanoprobe-cathodoluminescence techniques
3. 学会等名 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺 健太郎
2. 発表標題 前駆体溶液中のZnOナノ結晶の異方成長：選択成長窓による成長モード制御と残留キャリア濃度の均一化
3. 学会等名 2018年秋季<第79回>応用物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺 健太郎、窪谷 茂幸、衣ウエイ、陳 君、韓 久慧、陳 明偉
2. 発表標題 遷移金属カルコゲナイド系単層シートの顕微CL発光分光
3. 学会等名 2019年秋季<第80回>応用物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡辺 健太郎、知京 豊裕、衣ウエイ、陳 君、窪谷 茂幸、韓 久慧、陳 明偉
2. 発表標題 遷移金属カルコゲナイド単原子層シートのナノスケール顕微CL発光分光
3. 学会等名 2020年春季<第67回>応用物理学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kentaro Watanabe, Shigeyuki Kuboya, Jihui Han, and Mingwei Chen
2. 発表標題 Local near-band-edge cathodoluminescence spectroscopy of monolayer MoS ₂
3. 学会等名 The 2nd Symposium for World Leading Research Centers - Materials Science and Spintronics -, Sendai International Center, Sendai, Japan (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kentaro Watanabe, Takeshi Matsumoto, Yusuke Miyazaki, Kosuke Mitarai, Ryo Okuhata, and Yoshiaki Nakamura
2. 発表標題 Thermal conductivity measurements of vertical nanowall structures using organic embedding medium
3. 学会等名 The 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM25) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----