

## 応力印加による巨大圧電特性を有する圧電体薄膜の開発

大野智也

(北見工業大学 マテリアル工学科)

大津直史

(北見工業大学 機器分析センター)

## 1. はじめに

薄膜の電気特性は一般的に結晶配向性や微細構造、残留応力などにより大きく影響を受ける。近年これらの因子のうち、残留応力が圧電特性・強誘電特性に大きな影響を及ぼすことが明らかにされ、圧縮方向の応力を薄膜に印加することで、単結晶以上の電気特性が得られる事や、キュリー点が上昇する現象が報告されている。そのため、多くの研究者等によって薄膜の残留応力制御方法が検討されてきた。しかし、これらの制御方法の多くは単結晶基板を用いて残留応力を制御するため、コスト面から実用化に大きな課題が残っている。これに対し我々はこれまでの研究で、液相法により作製したチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)薄膜を用いて、バッファー層の構造設計により市販のSi基板上で、目的とする圧縮方向の応力を印加することに成功した。

本申請では、これまでの研究で提案した既存のシリコン基板を用いた薄膜の残留応力を制御する方法を圧電体薄膜に適用し、応力制御した圧電体薄膜を液相法により作製し、巨大な圧電特性発現を目指す。また、XRDにより正確な結晶歪量を算出することで、歪みと圧電特性の関係を調査した。

## 2. 研究経過

本申請研究では、これまでの研究で得られた知見を基にSi基板上のPZT薄膜に対してより大きな圧縮応力が印加できるバッファー構造として、La(Sr,Co)O<sub>3</sub>(LSCO)/LaNiO<sub>3</sub>(LNO)構造の液相法による作製を試みた。これは、液相法によりSi基板直上にポアラスなLNO層を積層することで、Si基板の低い熱膨張係数に起因する大きな引っ張り応力を緩和すること、熱膨張係数の大きなLSCOをLNO上に積層することで、LSCO上に積層するPZTに対して大きな圧縮応力を印加することを目的としている。前駆体溶液の化学設計を行い、熱処理条件を検討することでSi基板上にa軸に選択配向したLSCO/LNO構造を作製することに成功した。また、得られたバッファー層上にPZTを液相法により作製したところ、PZTもa、c軸方向に選択配向していることが確認出来た。得られた薄膜の結晶歪みはXRD及びTEMにより観察し、圧電特性を圧電応答顕微鏡(PFM)により測定した。その結果、応力印加により当初の目的の通り圧電特性の向上が認められた。しかし、その向上量は期待していた値には到達しなかった。この原因は、大きな結晶歪みを印加したことで、PZTの全組成のうち最も圧電特性が高くなると報告されているMPB組成がTiリッチ側もしくはZrリッチ側にシフトしてしまった事が推測される。今後、結晶歪み印加時の正確なMPB組成を探索していくことで、当初目的としていた巨大な圧電特性の発現を検討する。

## 3. 研究成果

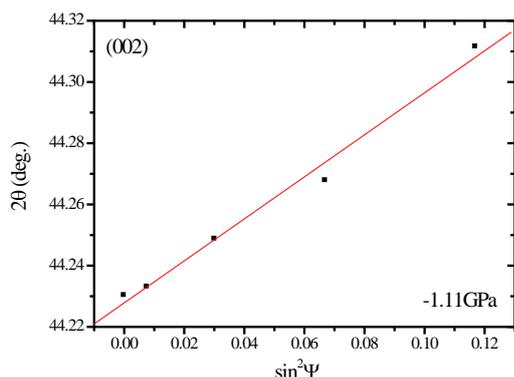


Fig.1 PZT(002)面のΨ角依存性

Fig.1に得られたLSCO/LNO上に積層したPZT薄膜(002)面のピーク位置のΨ角依存性を示す。測定の結果、得られたPZT薄膜には約1.1GPaという非常に大きな圧縮応力が印加されていることを確認した。これまでの研究で、PZT薄膜をLNO上に積層させた場合、その残留応力は圧縮方向に約0.35GPa程度であった。すなわち、本申請研究で提案したバッファー層の積層構造を利用することで、従来の約3倍の圧縮応力を印加することが可能であることを示している。また、結晶歪みをTEM観察によるSAED(Selected Area Electron Diffraction)パターンから評価したところ、XRD解析の結果と同様に、LNO上のPZTに比べて、LSCO上のPZTでは、面外方向に結晶格子が大きく伸長し、面内方向に大きく収縮している現象を確認した。これは、LSCO上の

PZT では、LNO 上の PZT に比べて大きな圧縮歪みを有していることを示している。これまでの基礎研究では、バッファ層の膜厚により結晶歪量が変化することを確認しており、本申請研究でも、LSCO の膜厚を変化させた PZT 薄膜を作製し、それらの電気特性を評価することで電気特性の応力依存性についても検討した。

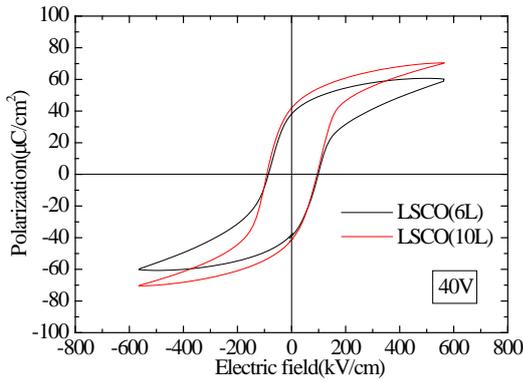


Fig.2 LSCO の膜厚の違いによる PZT 薄膜の強誘電特性の変化

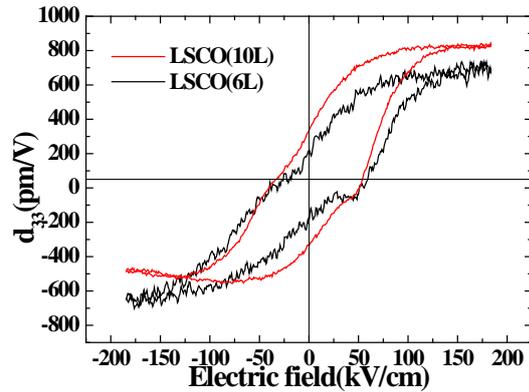


Fig.3 LSCO の膜厚の違いによる PZT 薄膜の圧電特性の変化

これまでの研究で、バッファ層の膜厚を厚くすることで、Si 基板からの引っ張り応力を緩和することが出来、結果的に薄膜に対して大きな圧縮応力を印加することが可能であることを報告してきた。本申請研究でも同様の現象が起こっていると考えられ、LSCO10 層積層させたものと LSCO6 層積層させたものでは、前者の方が強誘電特性及び圧電特性双方ともに高いことが示された。特に本申請で目的としていた圧電特性については、LSCO を 10 層積層することで  $d_{33max}$  = 約 800pm/V と非常に良好な特性を示した。この値は、液相法により作製した PZT 薄膜における圧電定数の他研究グループの報告値と比較して非常に高い値を示している。圧電特性の応力による向上については、結晶歪みが印加されることで、分極軸方向の格子が伸長しこれにより圧電特性が向上する Intrinsic な効果と、結晶歪みがドメインのスイッチングに影響を与え、このドメインスイッチングにより圧電特性が向上する Extrinsic な効果が考えられる。しかし、現時点では今回の圧電特性向上の要因がどちらの因子により大きな影響を受けたかを結論づけることは出来ない。

また近年、リラクサー型強誘電体材料である  $Pb(Mg,Nb)O_3$ - $PbTiO_3$  系の材料において、結晶歪みにより電気特性が最大となる MPB 組成そのものがシフトすることが報告されており、PZT 系においても同様の現象が起こると予想される。本申請研究において約 1.1GPa と非常に大きな圧縮方向の残留応力を印加した場合、この影響により MPB 組成そのものがシフトすることが考えられ、応力印加時における MPB 組成を新たに探索する必要があると考えられる。すなわち、応力印加の効果により強誘電特性及び圧電特性が向上しているものの、同じく応力効果により電気特性が最大をとる MPB 組成そのものがシフトしているため、大きな圧縮応力下での真の MPB 組成を探索することで、今回報告した値以上の強誘電特性や圧電特性が期待できる。

#### 4. まとめ

本申請研究において、これまで Si 基板上の圧電体薄膜への応力制御に関する基礎研究で得られた知見を利用することで、PZT 薄膜に特性向上が期待できる大きな圧縮方向の応力を印加し、この応力効果を利用して、巨大な圧電特性の発現を目指した。得られた薄膜の残留応力状態は、XRD 解析及び TEM 画像解析から薄膜の結晶歪みを測定することで算出した。その結果、双方の測定手法から同程度の結晶歪み量が観測され、得られた薄膜の正確な残留応力状態を算出することに成功した。また、本申請研究で提案した応力制御方法を利用すると、Si 基板上の PZT 薄膜に対して約 1.1GPa という非常に大きな圧縮応力を人工的に印加することが可能であることを示した。さらに圧電特性を評価したところ、大きな圧縮方向の残留応力を印加したことで、液相法により作製した PZT 薄膜で報告されている圧電定数を大きく超える  $d_{33max}$  = 約 800pm/V が得られた。しかし、この大きな圧縮残留応力により MPB 組成そのものがシフトしている可能性があるため、応力印加時の真の MPB 組成を探索することで、より良好な圧電特性が発現すると考えられる。

また、本申請研究ではモデル材料として実用材料である PZT に対して応力効果に起因する巨大な強誘電特性や圧電特性の発現を目指したが、本研究で得られた知見を利用することで、同じく MPB 組成をもつ  $Ba(ZrTi)O_3$  などの非鉛圧電体材料に対して本手法を適用することで、非鉛圧電体材料において良好な圧電特性が発現する可能性がある。

## 研究課題名 近赤外線吸収特性を有する金属ナノ粒子の微細構造解析

研究代表者名  
大阪府立大学大学院・工学研究科・興津健二

研究分担者名  
東北大学・金属材料研究所・千星 聡

### 1. はじめに

金属ナノ粒子は触媒やセンサー、吸着剤、光学材料、電子材料等の幅広い分野で応用研究されているが、現在、より高性能な金属ナノ粒子を再現性良く高収率で合成できる手法の開発が望まれている。特に棒状の粒子である金ナノロッドは、そのアスペクト比（長軸の長さとの短軸の長さの比）に応じた近赤外線吸収特性が発現し、この特性を利用することにより高密度多重光記録材料、近赤外線吸収プローブ、イオンセンシング、次世代ドラッグデリバリーシステム等への応用が期待されている。本研究では超音波法や溶液合成法を利用する金属ナノ粒子新規合成法の開発について検討した。特に添加剤が金属ナノ粒子の生成や生成する金属ナノ粒子の近赤外線吸収特性に与える影響について検討した。

### 2. 研究経過

これまで超音波法により合成した金ナノロッドに対して TEM による微細構造解析を行った結果、金ナノロッドの長軸方向への結晶成長方向が[100]であることを確認することができ、このことから溶液中で生成した金シード粒子のある一定の面に形状制御剤が優先的に吸着し、選択的な結晶成長が起こったものと考えられた。金ナノロッドを合成するためには、カチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) を用いるが、ドラッグデリバリーシステムなどの医療分野での応用を考えると合成に用いられる界面活性剤の量も極力少ない方が望ましい。そこで本研究では低濃度の界面活性剤を含む溶液中での金ナノロッドの合成を試みた。さらにその系に種々の添加剤を加えた場合のナノ粒子の形状制御合成と近赤外線吸収特性の制御について試みた。

### 3. 研究成果

溶液合成法の一つであるシードグロース法では 100mM と比較的高濃度の CTAB 溶液を用いて金ナノロッドが合成される。それよりも低濃度で金ナノロッドの合成を行ったところ、球状粒子の生成する割合が増えると共に金ナノロッドのアスペクト比も低下することが確認された。これは CTAB 濃度が低くなることにより、粒子成長速度が速くなり、結晶成長方向の制御ができなかったことが原因と示唆された。近赤外線吸収特性ならびにアスペクト比の制御のために、異なるカチオン性界面活性剤であるジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド (DDDAB) を添加剤に用いて金ナノロッドの合成を試みた。その結果、共存している CTAB の濃度によって多少違いはあるものの、金ナノロッドの吸収スペクトルのピーク位置は DDDAB 濃度の増加と共に短波長へシフトし、アスペクト比が低下していく傾向が確認された。これは系に DDDAB が新たに加わることによって CTAB が本来担っているナノ粒子への結晶面への選択的な吸着が妨害されたためと考えられた。しかしながら、CTAB 濃度が低い場合にはピーク波長の下がり幅が比較的小さくなっていることから、CTAB が低濃度の条件下では DDDAB も金ナノ粒子の形状制御に多少影響しているものと考えられた。DDDAB の代わりにポリエチレングリコール (PEG) を共存させることによっても DDDAB と同様な添加効果が確認された。また超音波法の合成条件を最適化することにより、近赤外線吸収特性を有するパラジウムナノ粒子が生成することが分かった。生成したパラジウムナノ粒子の微細構造解析についても検討したが、共存する不純物の影響のため詳細な構造解析が困難でありこの点は今後の課題となった。

### 4. まとめ

近赤外線吸収特性を有する金属ナノ粒子を合成するにあたって、その溶液の CTAB 濃度と添加剤濃度を変化させることにより、得られる金属ナノ粒子の吸収ピーク波長を変化させることができた。ナノ粒子の結晶面へ選択的に吸着できる適切な添加剤を探求することにより、金属ナノ粒子の大きさや形状、アスペクト比、近赤外線吸収特性が制御できることが示唆された。

## 研究課題名

サブナノクラスターを基盤とした新物質創製のための実験と大規模計算の協同

## 研究代表者名

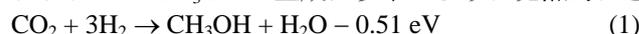
豊田工業大学・クラスター研究室・市橋正彦

## 研究分担者名

九州大学・大学院理学研究院・寺崎 亨  
豊田工業大学・クラスター研究室・安松久登  
東北大学・金属材料研究所・川添良幸  
東北大学・金属材料研究所・水関博志

## 1. はじめに

二酸化炭素  $\text{CO}_2$  からのメタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  の生成は以下のように発熱的に進行する。



このため、反応の活性化エネルギーを下げるために銅などの金属を触媒として用いることが研究されている。我々は、サイズ選別した銅クラスターイオン  $\text{Cu}_n^+$  ( $n=3-7$ ) およびコバルトクラスターイオン  $\text{Co}_n^+$  ( $n=3-7$ ) への二酸化炭素と水素の共吸着とクラスター上での反応を研究し、コバルト 5 量体イオン  $\text{Co}_5^+$  上でメタノール生成が効率よく進行することを示唆する結果を得た。

## 2. 研究経過

実験は豊田工大・クラスター研の金属クラスター反応解析装置を用いて行なった。高真空下で生成した金属クラスターイオンをサイズ選別し、サイズの揃った金属クラスターイオンを  $\text{CO}_2$ ,  $\text{D}_2$  またはそれらの混合気体中に導入し反応させ、質量分析法を用いて生成イオンを同定した。一方、計算では、密度汎関数法 (Gaussian03) を用いて反応物、反応中間体、生成物の構造を求め、反応過程を考察した。基底関数系としては LanL2DZ を用い、交換・相関相互作用には BPW91 を用いた。

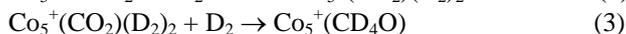
## 3. 研究成果

 $\text{Cu}_n^+$  と  $\text{CO}_2$ ,  $\text{D}_2$  との反応

$\text{CO}_2$  との反応では、 $\text{Cu}_3^+$  が最も効率よく  $\text{CO}_2$  を吸着し、サイズの増加とともに吸着効率は減少することがわかった。また  $\text{D}_2$  との反応では、 $\text{Cu}_5^+$  および  $\text{Cu}_7^+$  においてのみ吸着生成物  $\text{Cu}_n^+(\text{D}_2)$  が観測された。 $\text{CO}_2/\text{D}_2$  混合気体との反応では、 $\text{Cu}_5^+$  においてのみ共吸着生成物である  $\text{Cu}_5^+(\text{CO}_2)(\text{D}_2)$  が検出された。

 $\text{Co}_n^+$  と  $\text{CO}_2$ ,  $\text{D}_2$  との反応

$\text{CO}_2$  との反応では 3-5 量体が  $\text{CO}_2$  を吸着することが判明した。一方、 $\text{D}_2$  との反応では、 $\text{Co}_n^+$  ( $n=4, 5$ ) が  $\text{D}_2$  を効率よく吸着することがわかった。特に、 $\text{Co}_5^+$  では  $\text{D}_2$  が 2 分子吸着した  $\text{Co}_5^+(\text{D}_2)_2$  も観測された。また、 $\text{CO}_2/\text{D}_2$  混合気体との反応では、 $\text{Co}_4^+$ ,  $\text{Co}_5^+$  において共吸着が観測された。特に  $\text{Co}_5^+$  では共吸着生成物である  $\text{Co}_5^+(\text{D}_2)_2(\text{CO}_2)^+$  などに加えて  $\text{Co}_5^+(\text{CD}_4\text{O})$  が生成することが見出された(図 1 参照)。これは  $\text{CD}_4\text{O}$  が安定な組成として  $\text{Co}_5^+$  上で存在していることを示唆しており、この組成はメタノールの組成と一致している。質量スペクトル上に観測された他の生成イオンから考えるとこの反応は以下のように進行するものと考えられる。

密度汎関数法を用いた計算

$\text{Co}_5^+$  は 3 角両錐構造がエネルギー的に安定であるが、 $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  の共吸着により、 $\text{Co}_5^+$  上で  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  との反応が起こると、図 2 のように 4 角錐構造の  $\text{Co}_5^+$  に 2 つの  $-\text{OH}$  と 1 つの  $-\text{CH}_2$  が結合した構造が安定となる。これにさらに  $\text{H}_2$  が反応すると、 $\text{Co}_5^+$  上で  $\text{H}_2\text{O}$  が容易に生成し、これがクラスターから脱離して  $\text{Co}_5^+(\text{CH}_3)(\text{OH})$  が生じる。ここでは、 $\text{Co}_5^+$  は再び 3 角両錐構造に戻ることになる。

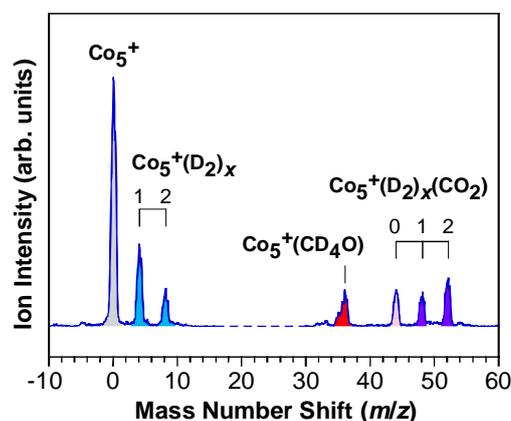


図 1.  $\text{Co}_5^+$  と  $\text{CO}_2/\text{D}_2$  混合気体との反応。 $\text{CO}_2$  と  $\text{D}_2$  の分圧はそれぞれ  $5 \times 10^{-3}$  Torr および  $1 \times 10^{-3}$  Torr。

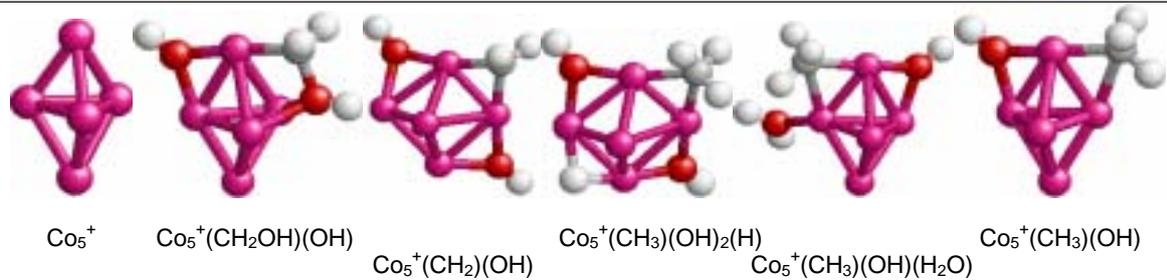


図 2. 密度汎関数法によって求めた、反応過程に現れる安定な反応中間体の構造。

#### 4. まとめ

$\text{CO}_2$  の水素化によるメタノール合成触媒として、コバルトクラスターがはたらく可能性を実験的に示すことができた。さらに、密度汎関数法を用いた反応過程の解明によって、 $\text{Co}_5^+$  上での  $\text{CO}_2$  と  $\text{H}_2$  との反応では、 $\text{Co}_5^+$  の構造が 3 角両錐構造と 4 角錐構造との間を転移して、反応中間体を安定化していることが見出された。

## 研究課題名 単結晶強誘電体ナノロッドアレイの圧電特性とドメイン構造の観察

研究代表者名

名古屋大学・大学院工学研究科・山田智明

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・木口賢紀

## 1. はじめに

強誘電体は優れた圧電特性を示すことから、薄膜化する事で“究極の小型圧電材料”としての応用が期待されている。しかし、薄膜は基板に拘束されているため、その圧電特性はバルクの単結晶やセラミックスよりも大幅に低いことが知られている。一方で、ナノロッドのような基板上に成長した1次元構造では、基板の拘束を受けずに格子の変形やドメイン分域の移動が可能であるため、薄膜よりも大きな圧電特性が期待されるほか、1次元構造に特異な境界条件によって、バルクや薄膜にはない巨大な圧電特性を示す可能性も理論的に示されている。しかし、ナノスケールの1次元構造の圧電特性やドメイン構造の詳細はほとんど明らかになっていない。

我々は、高い圧力領域（数 Torr）でのレーザー堆積法により、強誘電体  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  の単結晶ナノロッドアレイの成長に成功している。そこで本研究では、このナノロッドアレイを用いて、強誘電体の1次元構造における圧電特性とドメイン構造の評価を試みた。

## 2. 研究経過

本研究では、上記の手法で  $(100)\text{SrRuO}_3//\text{SrTiO}_3$  上に堆積させた  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ナノロッドアレイを用いた。XRD によりドメイン構造を、TEM により微構造や化学組成の分布を調べた。また、ピエゾ応答顕微鏡と電界下放射光 XRD を用いて圧電特性を調べた。

## 3. 研究成果

$\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ナノロッドの断面 TEM 像を図1に示す。 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  は基板直上では膜であり、厚み約 170nm 以上の領域でナノロッドを形成している事が分かった。また EDS 分析の結果から、ナノロッドの化学組成は場所によらず均一であることが分かった。更に、ナノロッドの XRD 逆格子空間マッピング測定から、ナノロッドは分極軸が基板垂直方向に沿った c ドメインのみを有している事が示唆された。ナノロッドでは何故 c ドメインのみが形成されるのかについては不明である。今後、異なる条件で作製したナノロッドを比較するなど、更なる検討が必要である。

ナノロッドの圧電性を定量的に調べるために、ナノロッドの上部と下部の間に電界を印加した時の結晶格子面間隔の変化を放射光 XRD で測定した。その結果、図2に示すように、電界印加によるナノロッドの格子歪みは、薄膜のそれよりも大きく、バルクの理論計算値と同様であった。ナノロッドのような1次元構造は基板にほとんど拘束されないため、薄膜に比べ大きな圧電性を示したと考えられる。

## 4. まとめ

本研究により、 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ナノロッドの微構造・化学組成分布・ドメイン構造が初めて明らかになったほか、バルクと同様の高い圧電性を示す事を見いだした。今回観測された高い圧電特性の起源は、基板の拘束力の有無で定性的に説明できるが、更に径を細くすることで、ナノスケールの1次元構造に特異な物性の発現が期待できる。そのためには、ナノロッドのサイズ（径）制御を今後実現する必要がある。

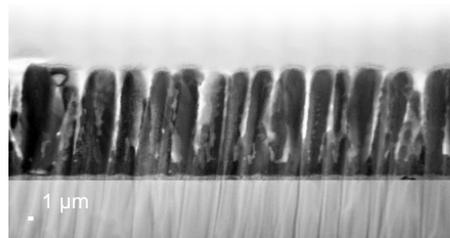


Fig.1 Cross sectional TEM image of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  nanorods grown on  $(100)\text{SrRuO}_3//\text{SrTiO}_3$

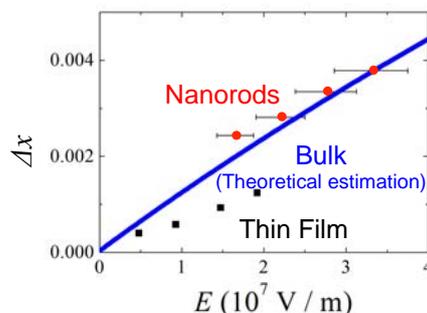


Fig.2 Electric field-induced strain of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  nanorods and thin film. Theoretical curve for bulk  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  is also drawn.