

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13624 号
------	---------------

氏 名 SONG Jundong

### 論文題目

Study on Nanostructured Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> for Piezoelectric Energy Harvesting

(圧電エネルギーハーベスティングに資するPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>のナノ構造化に関する研究)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	准教授	山田 智明
委員	名古屋大学	教授	長崎 正雅
委員	名古屋大学	教授	鳴瀧 彩絵
委員	岡山大学	准教授	寺西 貴志

## 論文審査の結果の要旨

SONG Jundong君提出の論文「Study on Nanostructured Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> for Piezoelectric Energy Harvesting (圧電エネルギーハーベスティングに資するPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>のナノ構造化に関する研究)」は、環境中の振動や衝撃を利用して発電する圧電エネルギーハーベスタ (PEH) の特性向上に資する技術として、圧電体のナノ構造化による応力制御に着目し、代表的な圧電体であるPb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) をモデル材料として用いて、(1) ナノロッドアレー構造の実現による基板拘束の低減と性能指数 (FOM) の向上、(2) 人工超格子薄膜の内部応力を利用した圧電応答の向上を明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景と目的を与えている。

第2章では、ナノロッドアレー構造による基板拘束の低減の可能性に着目し、まず理論予測として、ナノロッドと膜の出力特性を、理論式および有限要素法を用いて比較している。その結果、アスペクト比が大きいナノロッドでは、面内応力が低く、圧電効果による格子変形が容易であるため、圧電 $d_{33}$ 定数が膜より33%増大することを明らかにしている。さらに、ナノロッドのアレー構造では、その密度が減少するに伴いFOMが向上し、出力パワーが1桁以上増大する可能性を見出している。膜の圧電 $d_{31}$ 定数を利用したカンチレバーベースの共振型PEHと比較すると、ナノロッドアレー構造のPEHの出力は小さいが、機械的エネルギーから電気的エネルギーへの変換効率は、カンチレバーベースのPEHより2倍以上高いことも明らかにしている。このことは、環境振動による共振の利用が困難な小型のPEHにおいて、ナノロッドアレー構造が優位である可能性を示唆しており、デバイス応用に向けた工学的知見として有用である。

第3章では、第2章の理論予測を実験的に検証するために、パルスレーザー堆積法で作製したナノロッドと膜の比較を行っている。強誘電体でもあるPZTには強弾性ドメインがあるため、比較を行うためには、両者のドメインの分率が近いことが望ましい。そこで、堆積速度を向上させることで比較的密度の高いナノロッドアレー構造を作製することで、ドメインの分率が近いナノロッドと膜の実現に成功している。実際に作製した試料の誘電および圧電特性を評価した結果、ナノロッドアレー構造は、膜と同等以上の圧電特性を示し、一方で実行的な誘電率はアレーの密度の低下によって減少することを明らかにしている。その結果、FOMは膜より61%向上することを見出しており、ナノロッドによってFOMの向上が可能であることを実験的に示す重要な知見である。

第4章では、産業に適合したナノロッドのプロセス技術として、RFマグネトロンスパッタによるPZTナノロッドアレー構造の作製を検討している。ターゲットの鉛含有量、ターゲット-基板間距離、RFパワー、酸素/アルゴン比、全圧の最適化を行った結果、RFマグネトロンスパッタによるPZTナノロッドの実現には至らなかったが、比較的高い成膜速度、高い堆積温度 (650°C) と高い酸素分圧 (Ar:O<sub>2</sub>=2:1) を用いることで、PZTの柱状成長が実現可能であることを明らかにしている。

第5章では、分極軸方位が異なる2つの圧電材料を交互に積層した人工超格子薄膜では、両層が互いに及ぼす応力と、界面における電荷遮蔽によって、バルクにはない分極方位を有する相が安定化し、より大きな圧電応答が実現する可能性に着目している。まず理論予測として、バルクで[001]分極軸を有する正方晶組成のPZT (*T*-PZT) と、[111]分極軸を有する菱面体晶組成のPZT (*R*-PZT) を積層した人工超格子薄膜について、人工超格子薄膜における安定相をランダウ理論に基づく熱力学計算から求めている。その結果、(111)配向の場合には、分極軸が[111]と[001]の中間に位置する*aac*相が、広い歪みおよび界面における静電的結合強度 $\kappa$ の範囲で安定化することを明らかにしている。さらに、外部電界を印加すると、面外方向に分極が回転し、*r*相へ相転移することで、大きな圧電応答が得られる可能性を明らかにしている。

第6章では、第5章の理論予測を実証するために、パルスレーザー堆積法を用いて(111)配向の人工超格子薄膜を作製し、その圧電応答の評価を行なっている。各層の厚みを24 nmから3 nmまで減少した結果、ドメイン構造は単層の薄膜で見られるマルチドメインから、*aac*相を示唆するシングルドメインに変化し、上記の理論予測と定正的に一致することを明らかにしている。さらに、圧電 $d_{33}$ 定数は各層の厚みの減少に伴い増加し、各層が3 nmの人工超格子薄膜は、単層の薄膜より高い値を示すことを見出している。

第7章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では圧電体のナノ構造化による応力制御により、基板拘束の低減や、バルクにはない新しい相の安定化が実現できることを見出し、これによりFOMおよび圧電応答の向上が可能であることを明らかにしている。これら本研究で得られた基礎的知見は、Internet of Things (IoT) センサの自立電源など、より小型で高効率なPEHの開発に大きく資するものと考えられるほか、加速度センサやアクチュエータなど、PEH以外の応用に

## 論文審査の結果の要旨

も広く活かすことができると考えられ、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者であるSONG Jundong君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。