

報告番号	甲 第 14067 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 チタン酸ジルコン酸鉛ナノロッドの自己組織化成長とその圧電特性に関する研究  
(Study on growth of self-assembled Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> nanorods and their piezoelectric property)

氏 名 岡本 一輝

## 論 文 内 容 の 要 旨

Society 5.0 の実現を目指した Internet of Things (IoT)の研究開発が、近年盛んに行われている。圧電体は電氣的エネルギーと機械的エネルギーを相互変換できることから、IoT のセンサーや自立電源としての利用が期待されており、これらには圧電体の薄膜が広く用いられている。しかし薄膜は、その機械的・静電的境界条件により、圧電特性がしばしば抑制されることが知られており、特性向上に向けた課題の一つである。

ペロブスカイト型酸化物強誘電体 Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PZT)は高い圧電特性を示すことで広く知られている。Zr:Ti 比を(1-x):x として、x=0.48 近傍には正方晶相と菱面体晶相の構造相境界 (MPB)が存在し、その付近の組成の PZT は巨大な圧電応答を示す。長年に渡る研究の結果、MPB での巨大圧電応答は、相境界近傍で電界誘起相転移が容易化するためと考えられている。しかしながら詳細な圧電応答機構は議論が続いており、その全貌の解明までには至っていない。また、このような MPB における巨大圧電応答はあらゆる材料系で発現するものでもない。

本研究では、従来の組成による圧電特性の向上ではなく、ナノスケール強誘電体に発生する脱分極電界を利用した圧電特性の向上を目指した。強誘電体表面の束縛電荷は外部から供給される電荷によって補償される。しかしながら補償電荷による遮蔽は不完全であり、その結果、脱分極電界をもたらす。薄膜の場合、その厚み方向に自発分極を打ち消すように脱分極電界が生じるため、しばしば圧電特性の低下をもたらす。そこで本研究では、これまで多く

の研究がなされてきた薄膜とは脱分極電界が生じる方向が異なるナノロッドに注目し、その自己組織化成長と圧電特性の解明・制御に取り組んだ。以下、研究結果の詳細を示す。

#### (1) 自己組織化成長による PZT ナノロッド構造のボトムアップ作製手法の確立(第 2 章)

基板拘束の影響を低減できる構造としてアスペクト比の高いアイランド構造やナノロッド構造が注目されてきた。これらの研究では集束イオンビームを用いたトップダウン手法での作製がほとんどであり、加工時のダメージや作製コストの高さが課題となっていた。そこで、本研究では物理気相成長法において高い成膜圧力がもたらす射影効果に着目した。本章では高い酸素圧力下でのパルスレーザー堆積法を用いることで自己組織化的にナノロッドが成長することを示し、その成長過程を明らかにした。そして、基板温度・ターゲット基板間距離・ターゲット中の Pb 組成が成長に及ぼす影響を調べ、ナノロッドの成長には射影効果と表面拡散のバランスが重要であることを示した。また、配向が異なる SrTiO<sub>3</sub>(111)と SrTiO<sub>3</sub>(001)基板上に PZT ナノロッドが自己組織化成長することを示した。この結果から結晶方位依存性のある表面拡散よりも、射影効果に基づく動力学的な過程が、ナノロッド成長において重要な因子であると考えられる。

#### (2) シングルドメイン(001)PZT ナノロッドの圧電特性の解明(第 3 章)

薄膜においては基板拘束や脱分極電界など様々な機械的・静電的因子が混在することから、特定の因子と特性の関係を議論することは容易ではない。しかし、ナノロッドは基板拘束を低減可能であるため、静電的境界条件のみを議論ができる可能性がある。そこで、本章では、SrTiO<sub>3</sub>(001)単結晶基板上に作製した PZT ナノロッドの分極構造とその電場応答を明らかにすることを目的とした。

その結果、X 線回折測定から、PZT ナノロッドが基板に対してエピタキシャル成長すること、脱分極電界の影響により *c* 軸配向シングルドメインが安定化することを明らかにした。また、圧電応答顕微鏡観察より、個々のナノロッドが強誘電性による分極反転を示し、圧電応答を示すことを明らかにした。さらに電界下放射光 X 線回折を用いて、PZT ナノロッドの圧電応答がバルク単結晶の理論値とほぼ等しいことを見出し、これが基板拘束の低減と脱分極電界による *c* 軸配向シングルドメインの安定化によって説明できることを明らかにした。このような基板拘束のないシングルドメイン PZT の圧電特性を測定した例はこれまでにない。この成果により脱分極電界は分極制御に利用できること、及び本研究(1)で提案するナノロッドの自己組織化成長により基板拘束のないナノロッドが作製できることが確認された。

#### (3) (111)PZT ナノロッドにおける不完全な電荷遮蔽を利用した圧電特性の向上 (第 4 章)

分極軸がナノロッドの成長軸に対して傾斜している(111)配向正方晶 PZT ナノロッドでは、半径減少によって半径方向に強い脱分極電界が生じると、バルクでは安定でない[111]方向に沿った分極軸が安定化する可能性が報告されている。つまりナノロッドの半径によって分極方

位が変化する相境界が存在することを示唆しており、その境界近傍では、電場による可逆的な分極方位の変化(電界誘起相転移)により、圧電特性が飛躍的に向上する可能性がある。

そこで、本章ではこのような電界誘起相転移による圧電応答の増大を実験的・理論的に検証した。まず、パルスレーザー堆積法を用いて、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 単結晶基板上に半径の異なる(111)ナノロッド試料を作製し、その結晶構造及び圧電特性の評価を行った。その結果、電界で誘起される格子歪みは、半径の小さいナノロッドほど大きく、見かけの圧電  $d_{33}$  定数( $d_{33}^*$ )は最大で 236 pm/V と、バルクと比較して約 4 倍の値を示すことを見出した。

実験で得られた PZT ナノロッドの圧電特性の詳細を議論するために、ランダウ理論に基づく熱力学現象論モデルを構築し、理論的検証を行った。モデルの構築にあたり、ナノロッドの半径に反比例する脱分極電界を考慮したほか、実験で得られた PZT ナノロッドの半径分布を考慮して、電界で誘起される格子歪みを予測した。その結果、半径減少に伴いより大きな電界誘起歪みが予測され、実験結果とも一致することを示した。

さらに、圧電応答の可逆性を調べるために時間分解放射光 X 線回折測定を行った。周期的にパルス電圧を印加しながらの時間分解 X 線回折測定で圧電応答の可逆性を調べた。特に半径が小さい( $r=21$  nm)のナノロッドは電界除去後には歪みが残留しており ns ~ ms オーダーの周期では応答が完全には追従しないことが示唆された。これは電界誘起構造相転移における履歴現象もしくは側面の補償電荷の除去・供給過程が律速しているためと考えられる。

以上、本研究では、強誘電体ナノロッドの自己組織化成長の確立と、その配向・半径制御を行うことで、基板拘束の低減と分極軸制御による単結晶と同等の圧電特性の達成と、脱分極電界の利用による分極回転を伴う電界誘起相転移に基づく圧電特性の向上、を示した。本研究で得られた作製方法は、産業利用されているスパッタリングなど、他の物理気相成長法にも適用できる。また、ナノロッドを用いた圧電特性の向上指針は、PZT だけでなく環境適合性の高い非鉛圧電材料、例えば(K, Na)NbO<sub>3</sub>、の特性向上にも活かすことができると考えられる。