

# 強誘電体のナノサイズ化による新規ドメイン制御手法の開発

名古屋大学 大学院工学研究科 エネルギー理工学専攻 教授

山田 智明

## 1. テーマ設定の背景

現在、自然界のエネルギーを電気エネルギーに変換する技術が盛んに研究されています。強誘電体は、優れた機械-電気エネルギー変換機能（圧電性）を示すことから、その膜を用いて、環境中の振動を電力として取り出す小型の振動発電素子（エナジーハーベスタ）の開発が行われています。

しかし、強誘電体の膜の特性は、バルクより大幅に低いことが大きな課題です。原因の一つは、基板拘束により、特性を支配するドメインの制御ができないためです。そこで筆者は、アスペクト比の高いナノスケール構造「ナノロッド」を作製し、これを用いて特性を支配する「ドメイン」の新たな制御手法の開発を目指しました。

## 2. 素形材分野との関連性

本研究におけるナノロッドのサイズ・環境によるドメイン制御手法は「素形材に機能を付加する加工」として、ナノロッドアレイの自己組織化によるボトムアップ成長技術は「素形材を生成する上で基盤となる要素」として、素形材分野と関係しています。本研究で得られた成果は、他の材料にも応用できる可能性があります。

## 3. 研究開発の成果

圧電性をはじめとする強誘電体の諸特性を支配

するドメインの制御は従来から広く行われていましたが、その多くは、新材料の探索をはじめとする、いわば化学組成の最適化によるものでした。しかし、さまざまなデバイス応用が期待される強誘電体の膜においては、基板による機械的拘束がドメインに及ぼす影響が極めて大きいため、基板上に形成された膜のドメインを狙った通りに制御することは困難であることが知られてきました。

そこで、筆者は、膜ではなく「ナノロッド」に着目した点でこれまでの研究とは異なります。以下に2つの観点から、その優位性について説明します。

### (1) 基板拘束を受けないアスペクト比の高いナノスケール構造であること

まず、代表的な強誘電体であるチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の膜を基板上に作製し、イオンビームを用いて膜の一部をエッチングすることで、サイズが正確に制御されたナノロッドを作製しました (図1 (a))。次に、集光した放射光X線で、ロッド1本のX線回折測定を行うことで、そのドメインを明らかにすることに成功しました。

サイズの異なるロッドのドメインを比較した結果、幅の減少とともにcドメインと呼ばれる垂直分極の領域の割合が増加し、一方で、aドメインと呼ばれる水平分極の領域の割合が減少することがわかりました。さらに、ナノロッドの側面を

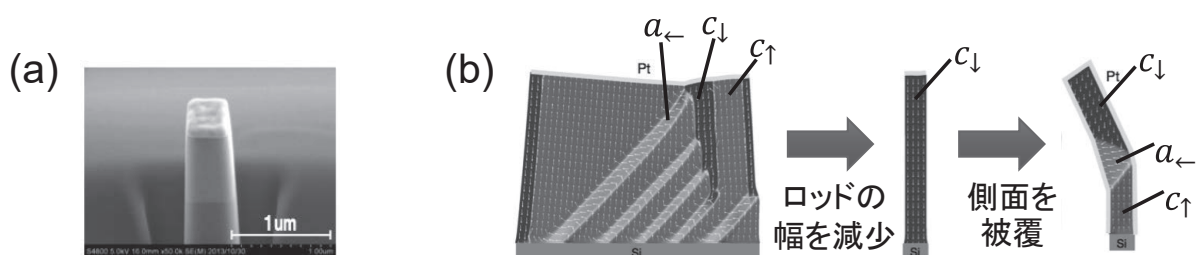


図1 (a) イオンビームで作製したPZTナノロッド (b) サイズと被覆によるドメインの変化

金属で被覆することでもドメインが変化することを発見しました (図1 (b))。これらの結果は、ナノロッド表面における分極の電荷遮蔽の影響で説明できます。

このように、ナノサイズ化した強誘電体では、圧電性を支配するドメインが、材料の組成だけでなく、「形状やサイズ」、さらには「周りの環境」により操作できることがわかりました。

## (2) ナノロッドアレイの自己組織化成長手法を開発し、高い圧電性を実証したこと

実際のデバイス応用では、多数のナノロッドが集合したアレイ構造を作製する必要があります。従ってイオンビーム等のトップダウン法は現実的ではありません。さらに、多くの強誘電体はペロブスカイトと呼ばれる等方性の高い結晶材料であり、ナノロッドのような異方性の高い構造をボトムアップで成長させることは、難しいと考えられていました。

筆者は、物理気相成長法の一つであるパルスレーザー堆積法で、圧力を高めるとナノロッドアレイが自己組織化成長することを見出しました (図2上)。これは、ターゲットから飛び出した粒子が、気相中で多数回散乱することを利用したもので、等方性の高い結晶材料でも「異方性の大きなナノ構造」が作製できます。さらに温度や基板の選択でサイズと配向の制御が可能です。作製されたナノロッドアレイは、実際に膜を大きく超える圧電性を示しました (図2下)。

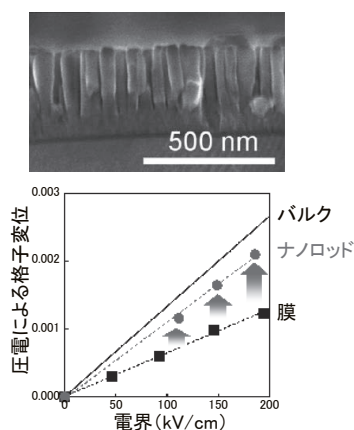


図2 自己組織化成長したナノロッドアレイ構造 (上) とその圧電性 (下)

## 4. 訴求点

本研究で開発された新規ドメイン制御手法を活用して、強誘電体の圧電性の飛躍的な向上が達成できれば、例えば、環境中の微小振動を効率良く電力に変換する小型エネルギーハーベスタの実現が期待でき、数兆個の利用が想定されるIoTセンサの自立電源として利用できる可能性があります。さらには、環境適合性やコストの観点から、使用元素が限られる用途において、特性向上のアプローチとして利用できます。

また、本研究で開発されたパルスレーザー堆積法によるナノロッドアレイの自己組織化成長の手法は、他の材料にも応用できます。また、このアイデアは、より産業プロセスに適したスパッタリング法にも適用できることから、産業応用の観点でも大きな波及効果があるものと期待しています。

## 参考文献

- 1) D.Ito, T.Yamada *et al.*: “Fabrication of Tetragonal Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> Nanorods by Focused Ion Beam and Characterization of the Domain Structure”, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **63**, 1642 (2016).
- 2) T.Yamada *et al.*: “Charge Screening Strategy for Domain Pattern Control in Nano-scale Ferroelectric Systems”, *Scientific Reports* **7**, 5236 (2017).
- 3) K.Okamoto, T.Yamada *et al.*: “Influence of Deposition Conditions on Self-assembled Growth of Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> Nanorods by Pulsed Laser Deposition at Elevated Oxygen Pressure”, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **126**, 276 (2018).
- 4) K.Okamoto, T.Yamada *et al.*: “Enhanced Intrinsic Piezoelectric Response in (001)-epitaxial Single c-domain Pb (Zr,Ti) O<sub>3</sub> Nanorods”, *Applied Physics Letters* **117**, 042905 (2020).