

2022年度

修士論文

Silk Fibroin Filmの圧電性向上の研究

1521516

金木 進

2023年3月

東京理科大学

理学研究科 応用物理学専攻

中嶋研究室

目次

| | | |
|-------|------------------------------|---|
| 第1章 | 序論 | 2 |
| 1.1 | 研究背景 | 2 |
| 1.2 | 研究の目的 | 2 |
| 第2章 | 原理 | 3 |
| 2.1 | 圧電基本式と電気機械結合係数 | 3 |
| 第3章 | 実験手法 | 5 |
| 3.1 | 試料作製方法 | 5 |
| 3.2 | 評価方法 | 5 |
| 3.2.1 | $\theta - 2\theta$ 測定 (XRD) | 5 |
| 3.2.2 | Pole Figure 測定 (XRD) | 5 |
| 3.2.3 | 原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM) | 5 |
| 3.2.4 | 誘電率測定 | 6 |
| 3.2.5 | DSC | 6 |
| 第4章 | 結果と考察 | 7 |
| 第5章 | 総括 | 8 |
| 第6章 | 付録 | 9 |

第1章 序論

1.1 研究背景

1.2 研究の目的

第2章 原理

2.1 圧電基本式と電気機械結合係数

圧電体には正圧電効果と逆圧電効果という性質が存在する。生じた歪みに対して、応力と電場の寄与がある。さらに生じた電束密度に対しても電場と歪みの二つの寄与がある。これらを式にまとめると

$$\begin{cases} \delta S = \frac{\partial S}{\partial T} \delta T + \frac{\partial S}{\partial E} \delta E = s^E \delta T + d \delta E \\ \delta D = \frac{\partial D}{\partial T} \delta T + \frac{\partial D}{\partial E} \delta E = d \delta T + \varepsilon^T \delta E \end{cases} \quad (2.1)$$

となる。実際の試料は1軸方向、2軸方向、3軸方向のみだけでなく、せん断歪みを考慮する必要があり、テンソル形式で記述される。ここで、 $\delta S \rightarrow S, \delta T \rightarrow T, \delta E \rightarrow E, \delta D \rightarrow D$ とし、テンソル行列を $\begin{bmatrix} \end{bmatrix}$ で表すと式 2.1 は

$$\begin{cases} [S] = [s^E] [T] + [d_t] [E] \\ [D] = [d] [T] + [\varepsilon^T] [E] \end{cases} \quad (2.2)$$

となり、これを圧電 d 形式と呼ぶ。式 2.2 をテンソルの要素も含めて記述すると

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{21}^E & s_{22}^E & s_{23}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{32}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (2.3)$$

となる。また、 $s_{66}^E = 2(s_{11}^E - s_{12}^E)$ である。式 2.2 を式変形すると

$$\begin{cases} [T] = [c^E] [S] - [e_t] [E] \\ [D] = [e] [S] + [\varepsilon^S] [E] \end{cases} \quad (2.4)$$

$$\begin{cases} [S] = [s^D] [T] - [g_t] [D] \\ [E] = -[g] [T] + [\beta^T] [D] \end{cases} \quad (2.5)$$

$$\begin{cases} [T] = [c^D] [S] - [h_t] [D] \\ [E] = -[h] [S] + [\beta^s] [D] \end{cases} \quad (2.6)$$

の三式を導け、それぞれ式 2.4 を圧電 e 形式, 式 2.5 を圧電 g 形式, 式 2.6 を圧電 h 形式と呼ぶ。応力 T , 電場 E , 歪み S , 電束密度 D の係数である $[d], [e], [g], [h]$ ではそれぞれ、

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial T_j} \right)_E = \left(\frac{\partial S_j}{\partial E_i} \right)_T \quad (2.7)$$

$$e_{ij} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_j} \right)_E = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial E_i} \right)_S \quad (2.8)$$

$$g_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial T_j} \right)_D = \left(\frac{\partial S_j}{\partial D_i} \right)_T \quad (2.9)$$

$$h_{ij} = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial S_j} \right)_D = - \left(\frac{\partial T_j}{\partial D_i} \right)_S \quad (2.10)$$

で定義される。また、それぞれの圧電定数間には弾性コンプライアンス s 、誘電率 ε を介して以下の関係がある。

$$d = es \quad (2.11)$$

$$g = hs \quad (2.12)$$

$$d = \varepsilon g \quad (2.13)$$

$$e = \varepsilon h \quad (2.14)$$

圧電定数と同様に、圧電効果を示す定数として電気機械結合係数 k がある。電気機械結合係数 k は電氣的エネルギーと機械的エネルギーの変換を表す係数であり、式 2.15 のように与えた電気エネルギーと生じた機械エネルギー、あるいは与えた機械的エネルギーと生じた電氣的エネルギーの比の平方根で定義される。

$$k^2 = \frac{\text{出力機械的エネルギー}}{\text{入力電氣的エネルギー}} = \frac{\text{出力電氣的エネルギー}}{\text{入力機械的エネルギー}} \quad (2.15)$$

また、電気機械結合係数は k は k_{31}, k_{33} の様に、電場方向と機械入出力方向を示す二つの下付き文字で表現される。表 2.1 に代表的な圧電材料である PZT と PVDF の物性値をまとめた。

表 2.1: PZT と PVDF の物性値

| 材料 | 弾性率 $[\text{N/m}^2]$ | 比誘電率 $\varepsilon/\varepsilon_0$ | $d_{31}[\text{pC/N}]$ | $g_{31}[\text{Vm/N}]$ | 電気機械結合係数 k_{31} |
|----------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|
| PZT | 83.3 | 1200 | 110 | 0.01 | 0.31 |
| PVDF | 3.0 | 13 | 20 | 0.17 | 0.10 |
| 水晶 | 77 | 4.5 | 2 | 0.05 | 0.09 |
| VDCN/VAC | 4.5 | 5 | 6 | 0.13 | 0.06 |
| VDCN/MMA | 4.5 | 5 | 0.3 | 0.007 | 0.003 |

第3章 実験手法

3.1 試料作製方法

3.2 評価方法

3.2.1 $\theta - 2\theta$ 測定 (XRD)

3.2.2 Pole Figure 測定 (XRD)

3.2.3 原子間力顕微鏡 (AFM), 圧電応答顕微鏡 (PFM)

原子間力顕微鏡 (AFM)、圧電応答顕微鏡 (PFM) はどちらも走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に属する。走査型プローブ顕微鏡 (SPM) とは、微小な深針 (カンチレバー) で試料をなぞり、その形状や物性を観察、計測する顕微鏡の総称である。図 3.1, 3.2 に SPM の基本構成を示す。SPM に属する顕微鏡は図 3.1 のようにカンチレバーを試料表面に接触または接近させて、走査中に生じる試料のある物理量の変化を検出する。本研究にて用いる SPM は原子間力顕微鏡 (AFM) と圧電応答顕微鏡 (PFM) のみである。この二つにおいては、図 3.2 のようにそれぞれの物理量変化によってカンチレバーがたわみ、そのカンチレバーに照射したレーザーの変位をフォトディテクターで計測し、測定対象の物理量変化を測定する。つまり、レーザーの変位から物質表面の物性変化をみる。原子間力顕微鏡 (AFM) はカンチレバーと試料間に生じる原子間力を検出し試料表面画像を取得する。圧電応答顕微鏡 (PFM) は試料の逆圧電効果による表面の歪みをカンチレバーの変位として取得し画像化する。

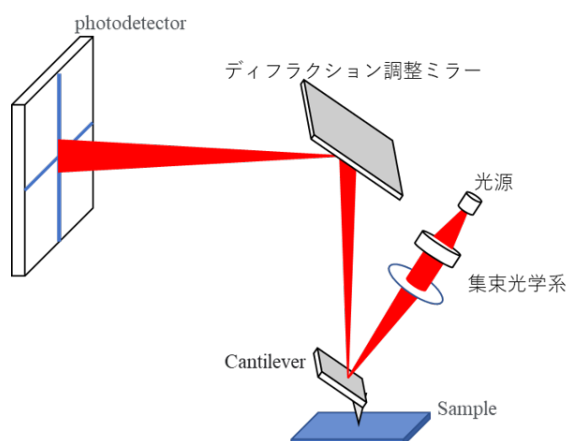


図 3.1: 走査型顕微鏡 (SPM) の光学系

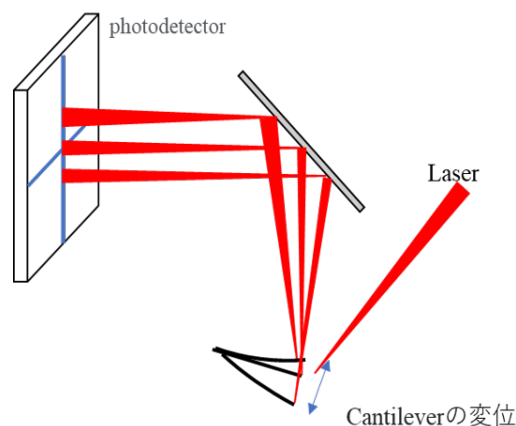


図 3.2: Cantilever と Photodetector の関係

AFM

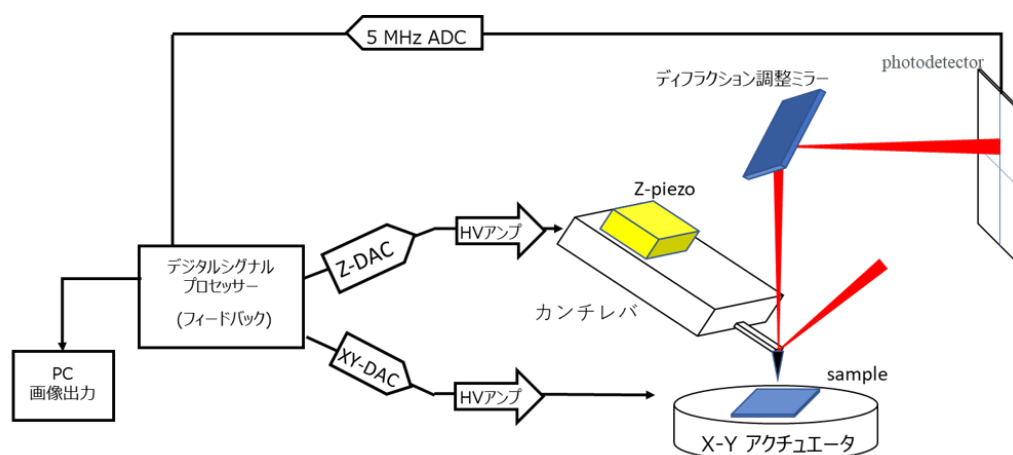


図 3.3: AFM の信号模式図

図 3.3 は AFM の信号模式図である。AFM の測定手法にはタッピングモード（AC モード）とコンタクトモード（DC モード）がある。タッピングモードは、カンチレバーを内部に存在する圧電素子を用いて共振周波数で振動させ、試料表面を断続的に接触させながら走査する。測定対象の表面形状からカンチレバーの振動振幅が変動し、画像化する。正確にはカンチレバーを試料表面に近づけると原子間力を検出し、この瞬間カンチレバーの振動振幅は小さくなる。この振動振幅の変位をレーザーの変位として取得し、この変位分だけ元に戻すようにフィードバックをかけ、Z 軸方向を Z ピエゾで調整する。この Z ピエゾの変位を画像化し、表面像を得る。コンタクトモードはタッピングモードと異なり、カンチレバーを振動させずに静的な状態で試料に常に接触させながら試料表面を走査し、表面の凹凸に対応したカンチレバーのたわみをレーザーの変位としてフォトディテクターから検出する。このレーザーの変位を一定にするように Z ピエゾを用いて、フィードバック制御を行う。その Z ピエゾの変位を表面形状として画像化する。本研究において、AFM を用いた計測はカンチレバーの消耗の観点からタッピングモードで行った。

PFM

3.2.4 誘電率測定

3.2.5 DSC

第4章 結果と考察

第5章 総括

第6章 付録