

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	PFM	5
3.2.4	誘電率測定	5
3.2.5	DSC	5
第4章	結果と考察	6
第5章	総括	7
第6章	付録	8

# 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

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

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

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

の三式を導くことができ、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  $\varepsilon$  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  $k$  は電気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気的エネルギーの比の平方根で定義される。

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

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<sup>[7]</sup>

材料	弾性率 $[N/m^2]$	比誘電率 $\varepsilon/\varepsilon_0$	$d_{31} [pC/N]$	$g_{31} [Vm/N]$	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 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