

カリウムイオンエレクトレットの高性能化の指針と水素の影響の理論検討

Guidelines for improving the performance of potassium-ion electrets
and theoretical investigation of the effect of hydrogen○大畑 慶記¹, 中西 徹¹, 長川 健太², 洗平 昌晃^{2,1}, 石黒 巧真³, 三屋 裕幸³, 年吉 洋⁴,
芝田 泰⁵, 橋口 原⁵, 白石 賢二^{2,1}名大院工¹, 名大未来研², 鷺宮製作所³, 東大生産研⁴, 静大院工⁵°Y. Ohata¹, T. Nakanishi¹, K. Chokawa¹, M. Araidai^{2,1}, T. Ishiguro³, H. Mitsuya³, H. Toshiyoshi⁴, Y. Shibata⁵,
G. Hashiguchi⁵, K. Shiraishi^{2,1},Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.¹, IMASS, Nagoya Univ.², Saginomiya Seisakusho INC.³,
IIS, University of Tokyo⁴, Graduate School of Engineering, Shizuoka Univ.⁵E-mail: ohata.yoshiki@k.mbox.nagoya-u.ac.jp

近年関心の高まっている IoT の実現には、小型自立電源の実用化が重要であり、これを実現する技術として環境発電技術が注目を集めている。中でも振動発電は発電量が自然環境に依存しないため、安定した電力供給が期待される。中でも、カリウムイオンエレクトレット (KiE) と呼ばれる材料は、MEMS 特有の狭く深いギャップ間に形成可能なエレクトレット膜をアルカリイオン導入酸化膜により実現し、従来のものと同等以上の帯電量を達成したという理由で、新規振動発電デバイス材料として注目を集めている。この材料は α - SiO_2 に K 原子を挿入し、その後高温下で電圧を印加し、 K^+ イオンを除去することで得られる材料であり¹⁾、負電荷が SiO_5 構造に半永続的に蓄積される²⁾。しかし、材料作製工程の中で正に帯電した KiE が形成される、デバイス作製時に発生する水素が性能劣化を引き起こすという報告もある。製品化に向けて、原子レベルでこのような現象を解明・解決することは、材料の信頼性を向上させる上で極めて重要である。本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて、その局所構造・電子状態を解析することによって、KiE に関して微視的な知見を得ることを目的とする。なお、計算プログラムには VASP³⁾ を使用した。

正に帯電する KiE については系の中の Si-Si 結合が切れた際に生じる Si のダングリングボンドが原因だと指摘されている²⁾。そこで、我々は KiE に追酸化を行うことを提案する。検証として、計算モデル作製において追酸化工程を従来の工程に加え、通常モデルと追酸化モデルの比較を行った。Fig. 1 にそのプロセスを示す。まず、288 原子の α クォーツに K 原子を 2 つ加えたものを初期モデルとし、MD 計算で K 入りの α - SiO_2 を作成した。次にここへ O 原子を 1 つ加えて追酸化を模擬し、続けて 2 つの K^+ イオンを取り除き、焼きなましを行った KiE を計算機内に作製した。

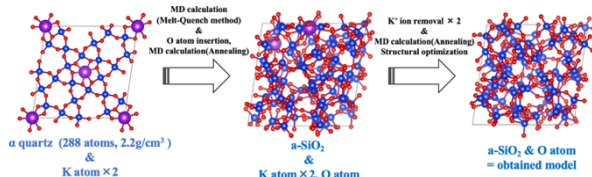
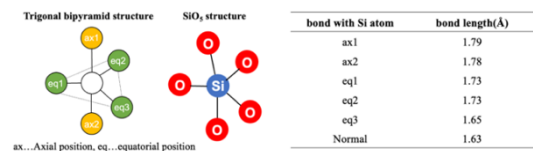


Fig. 1: Schematic illustration of the calculation process.

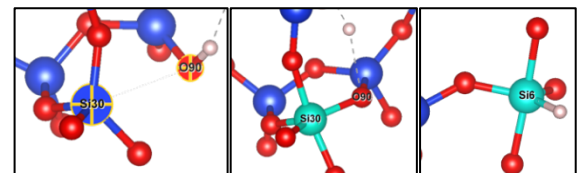
通常モデルと追酸化モデルを比較したとき、追酸化モデルの特徴的な局所構造として、 SiO_5 構造が 2 つ観測され、Si-Si 結合は形成されなかった。また、このモデルは全ての結合が強力な Si-O 結合で形成されており、負

に帯電した状態が安定であることが判明した。よって、追酸化工程は KiE の歩留まり向上に寄与すると考えられる。こちらは実験により、帯電劣化の低減が示された⁴⁾。

次に SiO_5 構造に水素が与える効果を検討した。 SiO_5 構造は三方両錐型構造と似た構造をしている。Fig. 2 に示す通り、本研究の計算で得られた SiO_5 構造の Si-O 結合は通常に比べ、長い結合長であることがわかった。このことから、 α - SiO_2 中の通常の Si-O 結合よりも弱い結合であることが推測される。

Fig. 2: SiO_5 structure and each bond length. Normal means the average bond length of Si-O in α - SiO_2 without SiO_5 structures.

そこで、 SiO_5 構造に H 原子を吸着した安定構造を様々な電荷状態で探索し、その安定性を比較した。各帯電状態での局所構造は Fig. 3 に示す。結果として H^+ を作用させた際に、 SiO_5 構造が崩れてしまうということが判明した。先行研究によれば、 SiO_2 結晶において Si-O-Si のブリッジサイトに O 原子の 3 配位目として H^+ が結合した際に、Si-O 結合が弱くなることが報告されている⁵⁾。よって、 SiO_5 構造は通常の Si-O 結合に比べ、弱い結合であるため、 H^+ の結合によって更にその結合が弱められ、局所構造が崩れ、KiE の帯電劣化を引き起こすことが明らかになった。

Fig. 3: The behavior of hydrogen atoms in each charged state. The figures show H^+ , H^0 , and H^- , respectively, from left to right.

謝辞

本研究は JST-CREST (JPMJCR15Q4 と JPMJCR19Q2) の支援を受けて行われた。

References

- [1] G. Hashiguchi et al., AIP Advance, 6, 035004 (2016). [2] T. Nakanishi et al., Appl. Phys. Lett. 117, 193902 (2020). [3] G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999). [4] Y. Shibata and G. Hashiguchi, unpublished. [5] A. Yokozawa and Y. Miyamoto, Phys. Rev. B 55, 20 (1997).