

研究成果報告書

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |                                            |              |  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------|--------------|--|
| 研 究 題 目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     | 環境調和型強誘電体薄膜と電極を用いた<br>自律型マルチ・エナジーハーベスターの開発 | 実 施 年 度      |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |                                            | 2023-2024 年度 |  |
| 代 表 研 究 者                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 所 属 | 岡山大学・学術研究院環境生命自然科学学域・応用化学専攻                |              |  |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 氏 名 | 近藤 真矢 印                                    |              |  |
| 1. 研究の目的・背景                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |                                            |              |  |
| <p>近年、SDGs やカーボンニュートラルの高まりもあり、未利用エネルギーの有効利用が望まれている。また、トリリオンセンサ社会を実現するためには、バッテリーレスの環境発電技術の開発が不可欠であり、デバイスの小型・集積化も同時に必要となる。例えば、圧電素子は様々な環境 (機械) エネルギーによって発電が可能な自律型の電源として期待されている。しかし、環境負荷の高い Pb を含む (分極率の高い) 材料以外で高い特性を出すことが困難であることが課題である。強誘電体 (圧電体) では、バルク光起電力効果により光エネルギーによっても発電が可能である。しかし、p/n 接合を用いた半導体材料などに比べると発電効率が低いということが課題である。一方で、他の材料系では困難なバンドギャップを超える開放電圧の発生や可逆的な光電流方向の制御などの大きな特徴を有する。</p> <p>上記のような課題に対して、本研究では強誘電体材料の多様な機能を複合化することで、①単一の素子で多様なエネルギーに対して応答可能な環境発電デバイスを構築すること考えた。また、電極材料には一般に高価な貴金属や希土類元素などが使用されるが、コストの面で大きな課題となる。さらに、環境負荷や資源の有効利用の観点からも、②重金属・貴金属・希土類元素を使わずに強誘電体と電極を一体に構成できる材料開発が期待される。</p> <p>①を実現するためには、高い圧電応答に加えて、自発分極に起因する光起電力特性を同時に発現させることが必要となる。さらに、特色②の条件を満たし、なおかつ透過性を示す電極材料から強誘電性を示す絶縁性までを同一の材料でドーパント種のみを変化させることによって制御する必要がある。そこで本研究では、近年になって強誘電性が報告された ZnO 基薄膜に着目した。ZnO はドーパント元素によって飛躍的に圧電定数が向上できるため、SAW フィルターなどの圧電用途として利用されており、また一般的には半導体であり、Al<sup>3+</sup>などのドナーイオンの添加によって透明電極となることから、光学用途としても広く利用されており、また半導体プロセッシングなどとの相性も良く、応用の観点からも望ましい材料である。</p> <p>そこで、本研究の目的は、ZnO の高い圧電性に加えて、バルク光起電力特性を同時に付与することが可能かを明らかにすることを目指す。また、電極からアクティブ層までの機能をドーパント種の組成制御のみで変化させ、同一の材料による一体的なデバイスで複数種のエネルギーに対して動作可能な自律型のエナジーハーベスターの構築が可能かを検証することである。</p> |     |                                            |              |  |

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

### (i) RF マグネトロンスパッタリング法による ZnO 基エピタキシャル薄膜の作製と評価

作製した  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  薄膜は Mg 固溶量の増加に対して単調なピークシフトを示し、異相の生成もみられないことから、ウルツ鉱型の結晶構造を有する単相の薄膜が作製できた。これらの薄膜の強誘電特性を評価したところ、室温ではいずれの組成でも分極反転する前に絶縁破壊が起こり、明瞭な強誘電性は観測できなかった。そこで、抗電界を下げる目的で測定温度 140 °C

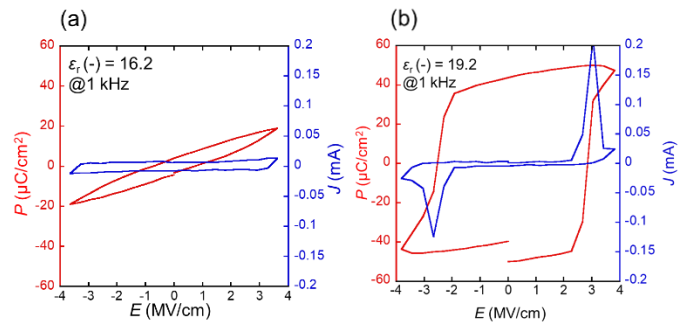


図 1. (a)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x = 0.33$ )及び(b)  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x = 0.36$ )薄膜の 140 °C、1 kHz で測定した  $P$ - $E$  ヒステリシスループ測定の結果

まで昇温して測定した  $P$ - $E$  ヒステリシスループ測定の結果を図 1 に示す。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x = 0.33$ )では、絶縁破壊電界近くまで電界を印加しても線形な分極応答しか見られず、常誘電性を示した。一方で、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $x = 0.36$ ) 薄膜においては、約 3 MV/cm 付近に明瞭な分極反転電流が現れており、また分極も矩形性を示し、有限の残留分極値を示した。よって、この組成では強誘電性を有すると言える。組成による電気特性の変化は、強誘電性を示した組成のみが先行研究と同等の  $u$  パラメーター（結晶の異方性）であることから、薄膜の  $u$  パラメーターの変化が大きく影響していると考えられる。次に、これらの薄膜の電気光学 (EO) 特性を評価したところ、ZnO 基薄膜の EO 特性は強誘電性によらず、ZnO の構造歪みに支配されることが明らかになった。一方でその EO 係数は最大でも 10 pm/V 以下であった。

### (ii) パルスレーザー堆積 (PLD) 法による ZnO 基エピタキシャル薄膜の作製と評価

ZnO 基薄膜の EO 係数を実用レベルまで向上させるため、ターゲット作製によってドーパントの導入が容易である PLD 法を用いて ZnO 基固溶体薄膜の作製を行い、ドーパントによる EO 特性への影響について調べた。Ce を 0.2% 共添加した  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_y\text{O}$ ) 薄膜の作製を行った。 $a$  軸長はすべての薄膜で組成によって大きな変化は無いが、 $c$  軸長は少量の Ce イオンの添加でも  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  薄膜と比較して大きく低下することが分かった。よって、 $c/a$  は Mg 組成の増加に対して大きな減少を示した。多くの場合、導入サイトのイオンに対してイオン半径の大きなイオンを添加した場合、 $c$  軸長が大きくなるが、今回は  $c$  軸長が Mg 単体よりも大きく減少した。よって、少量の Ce 共添加によって大幅な格子歪みの低減が可能であることがわかった。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ce}_y\text{O}$  薄膜の EO 係数は、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  の最大値に対して約 1.6 倍と非常に高い EO 係数を示した。以上より、 $u$  パラメーターの制御でベンチマークである  $\text{LiNbO}_3$  (LNO,  $r_c \sim 20$  pm/V) に匹敵する EO 係数の発現が可能であることが明らかになった

本研究では 2 つの異なる成膜手法で ZnO 基固溶体薄膜の作製に成功した。一方で、透明電極 ZnO 上に作製した薄膜では特性の改善が必要である。今後圧電特性や光起電力特性の評価までを行い、マルチ・エナジーハーベスターとしての可能性を検証する（達成度:60%）。

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

#### (1 年目)

消耗品としては、申請時の予定通り薄膜作製用基板及び薄膜作製用試薬、実験器具類に使用した。また、申請時の予定額とほぼ同額国内出張のための旅費に使用した。また、スパッタ装置の改修費用として ICF152 ニップルを購入し、スパッタ装置の調整を行った。予定よりも小規模の改修で済んだため、費用を予定額よりも抑えることができた。一方で研究経過の中で薄膜作製後のアニール処理が必要になったため、上記費用の余剰分を薄膜の加熱処理利用の卓上ランプ加熱装置購入の費用に充てた。

#### (2 年目)

助成額が希望額よりも減額したため適宜調整を行った。消耗品としては、実験器具類に使用した。特に微量の窒素雰囲気中でのアニールを行うため、マスフローコントローラーを購入した。また、国内出張のための旅費については、東京への出張が 1 回であったことと、学内施設を利用したことなどで当初の見込みよりも費用を抑えることができた。また、その他学会の参加費及び年会費に使用した。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今回異なる手法で作製した ZnO 基固溶体薄膜の EO 係数と  $u$  パラメーターの相関をとってみると、ほぼ線形によるフィッティングが可能であり、EO 係数の変化は  $u$  パラメーターによる整理が可能であることが明らかになった。EO 係数は誘電率と自発分極値の積に比例するため、 $u$  パラメーターの増加は誘電率の増加に寄与し、自発分極の値は組成の変化でさほど変化しないため、EO 係数の増加につながったと考えられる。よって、イオン半径の大きく異なるドーパントの共添加によって大きな格子歪みを導入することで、EO 係数の向上が可能であることを示唆している。以上より、 $u$  パラメーターの制御で EO 材料のベンチマークである LNO に匹敵する EO 係数の発現が可能であることが明らかになった。代表的な EO 材料である LNO は単結晶の優れた育成技術が成熟しているため、強誘電体を用いた光変調器の最も主要な材料である。一方で、薄膜化をするためには単結晶を加工して基板に貼り付けるウェハーボンディングが必要であり、作製に多くの工程とコストを要する。対して ZnO 基薄膜はスパッタ法などの大量生産が容易な方法によってウェハー上に直接作製することが可能である。そのため、研究開始当初は予想していなかったことであるが、ZnO 基薄膜は従来技術よりも経済性の高い EO 材料として光変調器への応用の可能性が見出された。今後は再現性の確認や SOI ウェハー上での特性の評価、応用に適した成膜方法への展開等実用化の可能性についても検証していく予定である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. ○藤田 隼輔, 近藤 真矢\*, 寺西 貴志, 岡本 一輝, 舟窪 浩, 山田 智明, 岸本 昭, “パルスレーザー堆積法を用いた ZnO 基固溶体薄膜の作製と電気光学特性”, 第 44 回電子材料研究討論会, 2024 年 11 月 21-22 日, 慶應義塾大学, 1B06.
2. ○藤田 隼輔, 近藤 真矢\*, 寺西 貴志, 岡本 一輝, 舟窪 浩, 山田 智明, 岸本 昭, “パルスレーザー堆積法を用いたウルツ鉱型強誘電体 ZnO 基固溶体薄膜の作製”, 第 29 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国, 2023 年 11 月 25 日, 岡山大学, K1.