

[研究ノート]

有機強誘電体薄膜の分極反転特性測定装置の開発

岡本 和也¹⁾, 中嶋 宇史²⁾, 山本 貴博³⁾, 阿武 宏明¹⁾

1) 山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部 電気工学科

2) 東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科

3) 東京理科大学 工学部 教養/大学院 電気工学専攻

Development of Polarization Reversal Characteristic Measurements System for Organic Ferroelectric Thin Film

Kazuya OKAMOTO¹⁾, Takashi NAKAJIMA²⁾,
Takahiro YAMAMOTO³⁾, and Hiroaki ANNO¹⁾

1) Department of Electrical Engineering, Sanyo-Onoda City University

2) Department of Applied Physics, Tokyo University of Science

3) Liberal Arts, Tokyo University of Science

要 約

近年、有機系薄膜熱電材料の研究が活発に進められているが、有機熱電材料のキャリア濃度の最適化が課題であり、化学ドーピングや無機熱電材料とのハイブリッド化の報告がされているがキャリア制御はうまくいっていない。筆者らは有機熱電材料と有機強誘電体から成る FET 構造を作製することで有機強誘電体の自発分極の表面電荷により有機熱電材料に電荷を誘起しキャリア制御を行い、ゼーベック係数の変調が可能であるかを検証する研究を行っている。その研究を進める上で必要となる分極に必要な数十 MV/m から百 MV/m 程度の電界を印加でき、自発分極における電気変位を計測・算出する回路からなる有機強誘電体薄膜の分極反転特性測定装置を開発し、電気変位-電界ヒステリシス曲線の取得および適用範囲などの検討を行った結果について報告する。

キーワード：有機強誘電体, 分極反転特性, 有機熱電材料, フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体 (VDF-TrFE)

I. 研究背景

近年、200℃以下の低温度レベルの排熱や自然熱、体温や振動などの環境中に存在する未利用エネルギーから発電を行うエナジーハーヴェスティング技術が注目されている。その要素技術の一つとして熱を直接電気エネルギーに変換して発電を行う有機熱電材料の開発が進展しており、有機熱電材料の熱電特性であるゼーベック係数、電気伝導率および熱伝導率から定義される無次元熱電性能指数 ZT が向上している¹⁻⁶⁾。熱電特性はキャリア濃度に依存し、キャリア濃度が増加するに従いゼーベック係数は減少、電気伝導率は増加することから最適なキャリア濃度が存在する。しかし、熱電素子化に向けてポリアニリンやポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT-PSS)などの有機熱電材料のキャリア濃度の最適化が課題であり、化学ドーピングや無機熱電材料とのハイブリッドの報告がされているがそれらの有機熱電材料は全て p 型であり、n 型の有機熱電材料の報告例はなく pn 制御は重要課題である^{7, 8)}。

他方、分極操作を行った強誘電体に振動などのひずみを加えることで発電を行う有機圧電材料が注目されている。筆者らのグループでは有機熱電材料と有機強誘電体を組み合わせることにより熱および振動から発電するだけでなく、有機強誘電体の自発分極により有機熱電材料内部にキャリアが励起されることでキャリ

ア制御を行い、ゼーベック係数の変調が可能であるかを検討している。神戸大学の Horike ら⁹⁾によって単層カーボンナノチューブに対してポリフッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体 (P(VDF-TrFE)) の自発分極を用いてゼーベック係数を p 型と n 型に制御する方法について報告されている。

有機熱電材料内部にキャリアを励起するには有機強誘電体に電界を加える分極操作が必要であるが、代表的な有機強誘電体であるフッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体 (VDF-TrFE) の分極に必要な電界は数十 MV/m から百 MV/m 程度である。また、分極反転特性を評価する装置が必要である。

そこで本研究では発振器、増幅器、チャージアンプ、オシロスコープから構成される有機強誘電体薄膜の分極反転特性測定装置を開発した。分極反転特性である電気変位-電界ヒステリシス曲線の取得および適用範囲などの検討を行った結果について報告する。

II. 分極反転特性測定の原理と装置

Fig. 1および Fig. 2に分極反転特性測定装置の装置外観および装置構成を示す。分極反転特性測定装置はファンクションジェネレータ (Owon 社製, XDS 3062A)、バイポーラ電源 (エヌエフ回路設計ブロック社製, BA4825)、チャージアンプ (自作)、ファンクションジェネレータと兼用のオシロスコープ

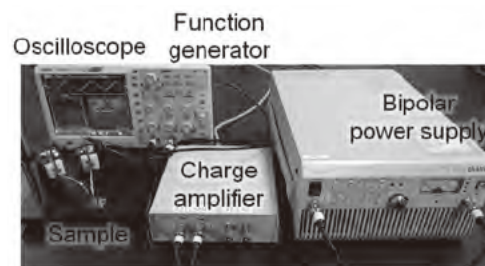


Fig.1. View of polarization reversal characteristic measurements system for organic ferroelectric thin film.

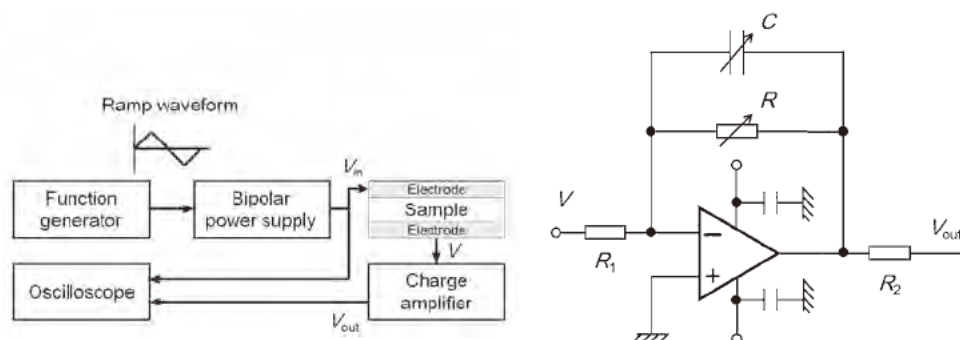


Fig.2. Circuit diagram of charge amplifier.

(OWON 社製, XDS3062A) から構成される. 分極操作はファンクションジェネレータより出力されたランプ波形をバイポーラ電源に inputs, ランプ波形電圧を増幅し, それを強誘電体の一方の電極に印加する. 強誘電体に印加した電場によって生じる分極の変化をチャージアンプを用いて電圧に変換し, オシロスコープによって測定する. 印加した電圧 V_{in} およびチャージアンプの出力電圧 V_{out} から強誘電体形状を用いて印加電界 E および電気変位 D を次式より算出する.

$$E = \frac{V_{in}}{d} \quad \dots (1)$$

$$D = -CV_{out} - \int \frac{V_{out}}{R} dt \quad \dots (2)$$

ここで, d は強誘電体の膜厚である. Fig. 2 にチャージアンプの回路図を示す. チャージアンプはオペアンプに抵抗およびコンデンサを接続した構成となり, 回路基板上に抵抗およびコンデンサをそれぞれ 10 M Ω , 100 M Ω , 1 G Ω , 10 G Ω および 1 nF, 10 nF, 100 nF, 1 μ F の種類ずつを配置し, 抵抗 R およびコンデンサ C はロータリースイッチおよび基板取付リレーにより変更できるようにした. オペアンプを動作させる電源としてスイッチング電源を使用し, 電源の平滑化のために 100 nF および 10 μ F のコンデンサを接続した. チャージアンプへの入出力は BNC ジャックを用い, チャージアンプの抵抗 R_1 と R_2 として 50 Ω を接続した. 上記のような構成で作製した回路基板を外部からのノイズ低減のために電磁シールドプラスチックケースに梱包した.

III. 測定試料の作製方法

作製した分極反転特性測定装置の動作を確認するために既知の強誘電体である VDF-TrFE を対象に分極反転特性測定を行った. Fig. 3 に分極反転特性測定を行う試料の外観および断面構造を示す. 25 mm 角のガラス基板を洗浄し, 基板上に Au 電極をスパッタした. その上に モル比 75/25 の VDF-TrFE をスピコート製膜し, その後, 熱処理 (140 $^{\circ}$ C, 60 min) により結晶化させた. この時スピコートの回数により 2 種類の膜厚で作製した. VDF-TrFE 薄膜上に Al を蒸着した. 走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope) により計測した VDF-TrFE 膜の膜厚は 650 nm および 830 nm であった.

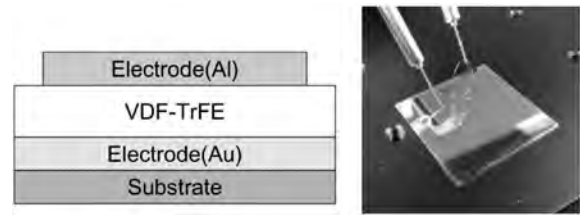


Fig. 3. Schematic diagram of sample.

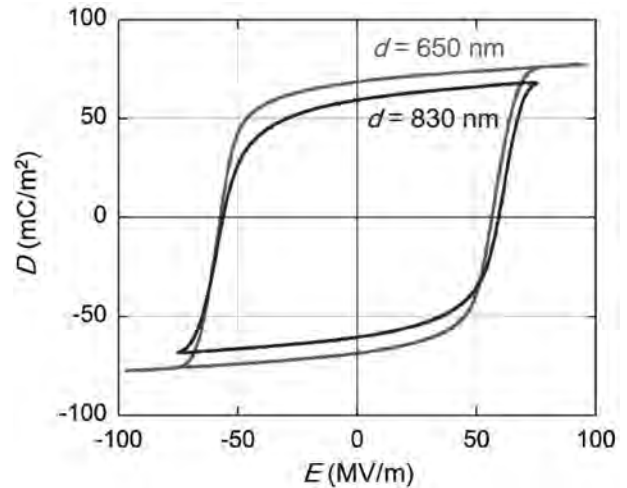


Fig. 4. D - E hysteresis loops.

IV. 実験結果

Fig. 4 に作製した VDF-TrFE の電気変位 - 電界ヒステリシス曲線を示す. なお, 印加した電界は周波数 10 Hz とした. VDF-TrFE に電界は ± 96 MV/m まで印加できていることがわかる. 残留分極の大きさ P_r は膜厚 $d = 650$ nm において 68.5 mC/m 2 , $d = 830$ nm において 59.2 mC/m 2 であり, 膜厚 $d = 650$ nm において先行研究の 85.0 mC/m 2 と比べ妥当な値である¹⁰⁾. そして, 膜厚 $d = 830$ nm では印加電界が不十分であり, 分極しきれていないことがわかる. 抗電界 E_c は膜厚 $d = 650$ nm において 56.5 MV/m, 膜厚 $d = 830$ nm において 56.0 MV/m であり先行研究の 50 MV/m と比べ妥当な値である¹⁰⁾.

上記の通り膜厚 $d = 830$ nm では印加電界が最大で $E = 75.5$ MV/m であり, 分極が充分ではないことがわかる. また, $d = 650$ nm では最大印加電界は $E = 95.8$ MV/m であり, $E = 80$ MV/m 以上では印加電界の増加時および減少時の電気変位が一致していることから, 今回使用した VDF-TrFE は $E = 80$ MV/m 印加することで分極できるものと考えられる. 本装置において印加できる電圧が最大で 70 V であることから分極可能な VDF-TrFE の膜厚は $d = 780$ nm 以下

であるものと推察される。

V. 謝辞

本研究は東京理科大学と山陽小野田市立山口東京理科大学との研究連携により得られた成果であり、東京理科大学の重点研究課題・題目「マルチモーダル環境発電の実現に向けた新材料の理論設計と創生」(平成28年～平成30年)に当研究室が参画して得られた成果である。

参考文献

1. H. Yan, and N. Toshima, "Thermoelectric Properties of Alternately Layered Films of Polyaniline and (\pm)-10-Camphorsulfonic Acid-Doped Polyaniline", *Chem. Lett.*, 28, 1217-1218, 1999.
2. S. K. M. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier, van der Gon, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, "The Effects of Solvents on the Morphology and Sheet Resistance in Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) -Polystyrenesulfonic Acid (PEDOT:PSS) Films", *Synth. Metal.*, 139, 1-10, 2003.
3. O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, "Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)", *Nat. Mater.*, 10, 429-433, 2011.
4. G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, "Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency", *Nat. Mater.*, 12, 719-723, 2013.
5. N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, S. Ichikawa, A. Iwata, and Y. Shiraishi, "Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials: Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer", *Adv. Mater.*, 27, 2246-2251, 2015.
6. C. Wan, X. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. Yang, and K. Koumoto, "Flexible n-Type Thermoelectric Materials by Organic Intercalation of Layered Transition Metal Dichalcogenide TiS_2 ", *Nat. Mater.*, 6, 1-6, 2015.
7. O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, "Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)", *Nat. Mater.*, 10, 429-433, 2011.
8. Y. Du, K. F. Cai, S. Chen, P. Cizek, and Tong Lin, "Facile Preparation and Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 Based Alloy Nanosheet/PEDOT:PSS Composite Films", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 5735-5743, 2014.
9. S. Horike, M. Misaki, Y. Koshiba, M. Morimoto, T. Saito, and K. Ishida, "Polarity Tuning of Single-Walled Carbon Nanotube by Dipole Field of Ferroelectric Polymer for Thermoelectric Conversion", *Appl. Phys. Express*, 9, 081301, 2016.
10. T. Furukawa, T. Nakajima, and Y. Takahashi, "Factors Governing Ferroelectric Switching Characteristics of Thin VDF/TrFE Copolymer Films", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 13, 1120-1131, 2006.