

〔経常研究A〕

Bi系酸化物による焦電型エネルギーハーベスティングに関する研究

泉宏和

1 目的

NEDOなどの調査によると、日本における未利用熱量（排ガス熱量）は、2015年で 7.43×10^{17} J/年と推定され、省エネルギーと地球温暖化の抑制という観点からも、その有効利用は重要な課題である。現在、廃熱などを利用する発電には、主に熱電半導体の利用が検討されているが、温度差による半導体の破壊やp-n接合素子の構造上の弱点など、解決すべき課題も多い。これに対して、焦電効果を利用する発電は、原理が単純なこともあり、近年、注目をあつめている。焦電効果は、焦電体とよばれる物質の温度が変化した時、その分極が変化する現象のことで、「焦電発電」は分極の変化により生じる電荷を外部回路に取り出すことで電力を得るものである。

これまで工業技術センターでは、環境負荷の大きな鉛を含まない強誘電体である BiFeO_3 に注目し、 LaAlO_3 との固溶体薄膜を中心にして、その誘電性および圧電性について評価を行ってきた。特に、大阪府立大学と大阪産業技術研究所との共同研究においては、結晶配向性を制御した BiFeO_3 - LaAlO_3 薄膜の作製とその圧電性について検討し、振動発電素子への加工と発電性能の実証を行ってきた。これら一連の研究において、強誘電体として高いポテンシャルを有しながら、リーク電流が大きいという課題を持つ BiFeO_3 に対し、 LaAlO_3 を固溶させることで、強誘電体としての特性を維持しながら、リーク電流特性を著しく改善できることを見出している。¹⁾

本研究では、 BiFeO_3 - LaAlO_3 薄膜について、焦電性を評価するとともに、電場アシストによる焦電発電（Olsen cycle）によるエネルギーハーベスティングの可能性について調査することを目的とした。

2 実験方法

試料作成のための成膜は、スパッタリング法を用いて行った。ターゲットにはLaおよびAlをドープした BiFeO_3 焼成体を用い、組成を10LAO（ $(\text{BiFeO}_3)_{0.9}(\text{LaAlO}_3)_{0.1}$ ）、20LAO（ $(\text{BiFeO}_3)_{0.8}(\text{LaAlO}_3)_{0.2}$ ）、30LAO（ $(\text{BiFeO}_3)_{0.7}(\text{LaAlO}_3)_{0.3}$ ）とした。基板には 650°C に加熱した $\text{LaNiO}_3(001)/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ を用い、成膜雰囲気は10%酸素-アルゴン0.7Pa、高周波出力を40W、ターゲット-基板間（T-S）距離を75mm、成膜時間を12時間とした。得られた試料について、イオンコーターを用いてAuの上部電極を形成した。

一般的なP-Eヒステリシスループは、ソーヤータワー回路を用いて測定した。また、PUND（positive-up-negative-down）法による測定は、通常、強誘電体テストなどと言われる装置で実現されるが、今回は任意波形を作成できるファンクションジェネレータとデジタルオシロスコープによる、簡易的な測定系を構築した。

3 結果と考察

得られた薄膜試料の比誘電率の温度依存性を、LaおよびAlをドープしていない BiFeO_3 の結果とあわせて、図1に示す。 BiFeO_3 の強誘電性キュリー温度は約1100K（約 830°C ）で、 LaAlO_3 の固溶量が増加するにつれて低下し、およそ $(\text{BiFeO}_3)_{0.65}(\text{LaAlO}_3)_{0.35}$ の組成で、室温での強誘電性を失うと報告されている。²⁾ BiFeO_3 および10LAO、20LAOでは、温度の上昇とともに比誘電率が增大していくが、キュリー温度に到達して比誘電率が極大値となる前に、絶縁破壊を起こしてしまった。一方、30LAOでも、温度の上昇により絶縁破壊を起こしてしまったものの、比誘電率は 240°C 付近で極大値を示し

た。既報²⁾によると、 $(\text{BiFeO}_3)_{0.7}(\text{LaAlO}_3)_{0.3}$ のキュリー温度は約 150°C と報告されているが、これはバルクでの値であり、薄膜化することで基板からの拘束を受け、構造相転移が妨げられることでキュリー温度が高くなったことが考えられる。

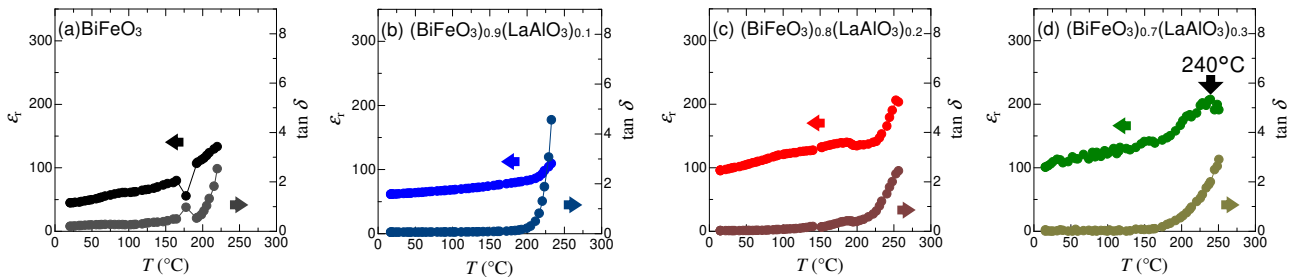


図 1. 得られた薄膜試料の比誘電率 (ϵ_r) および誘電損失 ($\tan \delta$) の温度依存性

10LAO および 20LAO について、温度を変化させて測定した P-E ヒステリシスループを図 2 に示す。いずれの試料も、測定温度が高くなると分極が小さくなっていることが確認できた。電場強度を 50 から 250kVcm^{-1} まで変化させると仮定すると、サイクルあたりのエネルギー密度は、10LAO では 0.62Jcm^{-3} 、20LAO では 0.67Jcm^{-3} となった。しかしながら、測定温度を高くするにつれ、リーク電流の影響が顕著となり、ヒステリシスループが図 3 に示すような丸みをおびた形状となるために、分極を正しく評価することができなくなった。

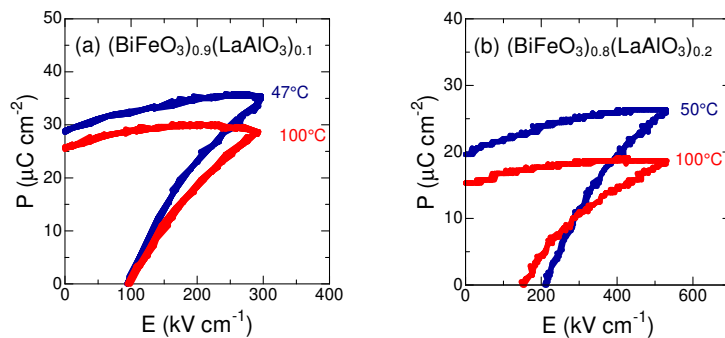


図 2. 温度を変化させて測定した P-E ヒステリシスループ (a)10LAO (b)20LAO

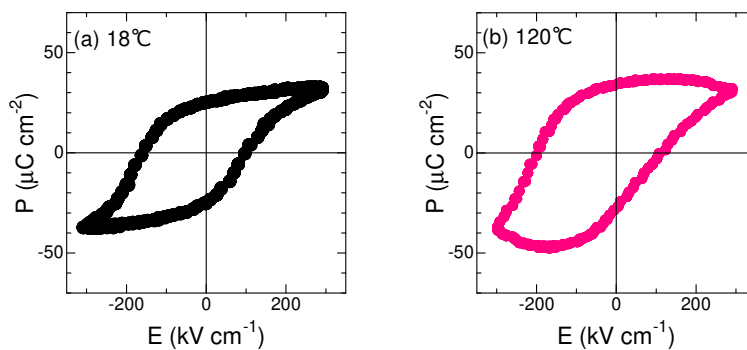


図 3. 温度を変化させて測定した 10LAO の P-E ヒステリシスループ (a) 18°C (b) 120°C

リーク電流特性の改善のために、成膜プロセスの見直しおよび下部電極との界面の品質改善について検討を行ったものの、高温での測定および低周波数域での測定では、リーク電流の影響が顕著となり、分極の正しい評価が困難であった。そこで、一般的な P-E ヒステリシスループの測定法に変え、PUND (positive-up-negative-down) 法による測定を検討した。この方法は、一般的な P-E ヒステリシスループの測定法で用いる三角波が「正負正負・・・」と連続するのに対して、「正正負負正正負負・・・」と連続する電場を印加して測定を行う。はじめの正（あるいは負）電場では、分極反転電流とリーク電流の合計が流れるのに対し、2 番目の正（あるいは負）電場ではリーク電流のみが流れるため、1 番目の電場による信号から 2 番目の電場による信号を差し引くことで、リーク電流の影響を除去した結果を得ることができる。今回はファンクションジェネレータとデジタルオシロスコープを用い、三角波ダブルパルス法による、簡易的な PUND 測定系を構築した。

図 3 に、30LAO について 18°C および 71°C で測定した結果を示す。両温度での残留分極は、それぞれ 1.9 および 1.3 $\mu\text{C cm}^{-2}$ であり、これから見積もられる焦電係数は、およそ $-110 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ となり、焦電流測定により算出した焦電係数 ($-180 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$) とおおむね一致した。電場強度を 50 から 250 kV cm^{-1} まで変化させると仮定すると、サイクルあたりのエネルギー密度は、 0.12 J cm^{-3} となった。

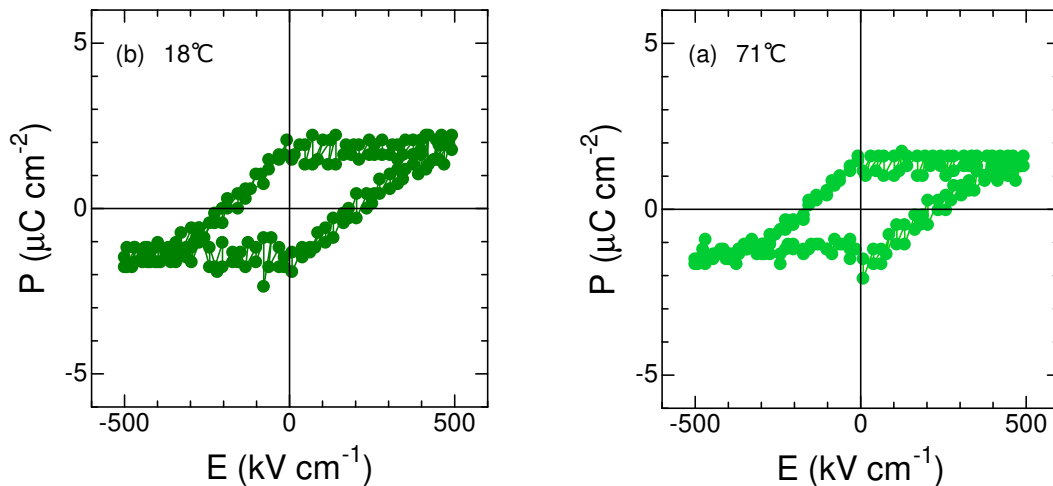


図 3. 三角波ダブルパルス法による 30LAO の P-E ヒステリシスループ (a)18°C (b)71°C

4 結論

BiFeO_3 に La および Al をドーピングすることで、薄膜においても強誘電性キュリー温度が低下することが確認できた。三角波ダブルパルス法による簡易的な PUND 法測定を行ったところ、リーク電流の影響を効果的に除去することが可能であることが確認できた。 $(\text{BiFeO}_3)_{0.7}(\text{LaAlO}_3)_{0.3}$ の 18°C および 71°C での測定結果から、焦電係数は $-110 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ と見積もることができた。

参考文献

- 1) H.Izumi, T.Yoshimura and N.Fujimura, *J.Appl.Phys.*, **121**, 174102 (2017).
- 2) S.A.Fedulov, P.B.Ladyzhinskii and Yu.N.Venevtsev, *Kristallografiya*, **9**, 516 (1964); *Sov.Phys.Crystallogr.(English Transl.)*, **9**, 428 (1965).

(問合せ先 泉宏和)