

称号及び氏名 博士（工学） 松下 裕司

学位授与の日付 2020年3月31日

論文名 **Study on the Electrocaloric Effect in Ferroelectric Thin Films for Heat Pump Applications**

論文審査委員 主査 藤村 紀文 教授

副査 平井 義彦 教授

副査 竹井 邦晴 教授

論文要旨

電気双極子を有する誘電体に電界を印加・除去すると、分極エントロピー変化に起因した可逆的な発熱・吸熱が生じる。この現象は電気熱量効果（Electrocaloric effect, 以下 EC 効果）と呼ばれ、冷凍サイクルを形成することで 100%近いカルノー効率が実現できると期待されている。これは誘電体に電界を印加する場合は、ペルチェ素子で課題となるジュール熱の発生を低減できることに起因している。また、磁性体のスピン秩序を用いた磁気熱量（磁気冷却）効果や、歪や応力により誘起される相転移を利用する mechanocaloric 効果に比べ、外場の印加が容易であることも優位な点である。EC 効果は強誘電体の発見の 9 年後の 1930 年に、ロッシェル塩において初めて観測された古くから知られた現象である。熱力学では焦電効果の逆の現象として表現されるため、数 $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の大きな電気双極子（自発分極）を有する強誘電体において、特に常誘電—強誘電相転移温度付近での大きな分極エントロピー変化を利用することにより EC 効果の増強が期待できる。2006 年には $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 強誘電体薄膜において、焦電係数から温度変化を間接的に求める方法で、相転移温度 222°C 付近で 10°C を超える EC 効果が報告された。これを契機に巨大 EC 効果への期待が高まり、材料探索に関する研究が活発に行われるようになった。2019 年には、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ を用いて作製した積層セラミックコンデンサにおいて、実測値として最大の 5.5°C の EC 効果が得られている。また、EC 効果を用いた冷却素子（EC 冷却素子）に関する研究も多く行われている。素子の構造に関しては冷媒を用いる方法が主流であるが、機械的な駆動が必要にな

るため動作周波数は通常 10Hz 以下となる。そのため、高出力化するには EC 効果材料の体積を増加させ熱容量を確保する必要があるが生じる。一方で EC 効果は、物質にはあまり依存せず、印加できる電界の大きさが重要である。したがって、バルク結晶を用いた EC 冷却素子の場合、数 kV 以上の高電圧での駆動が必要となる。

本研究では、EC 効果材料を薄膜化することで、素子の小型化と動作電圧の低減が可能である点に着目した。薄膜試料は熱容量が小さく、熱拡散の影響を受けやすいため断熱温度変化を得ることが容易でない等の理由により、冷却素子への応用には不向きと考えられてきた。しかしこれらの課題は、駆動周波数を高くすることで克服できると考えた。強誘電体薄膜の EC 効果を kHz 以上の周波数領域で測定した例はなく、まずその評価方法の確立に取り組んだ。熱容量の小さな薄膜試料の温度変化を正確に測定するために、薄膜熱電対を用いた新規測定手法を考案した。BaTiO₃ セラミックを用いて測定試料を作製し、方形波および正弦波の電界下における EC 効果の実測を通して、測定の原理や課題についての検討を行った。また、強誘電体薄膜の熱拡散の時定数を有限要素法を用いた数値計算により算出し、AC 電界下で断熱温度変化を誘起できる膜厚や周波数を明確にした。さらに、印加電界周波数の増加に伴い熱拡散長が短くなるものの、膜を出入りする熱密度(Q_{ex} [W/cm²])は単調に増加することを示した。薄膜材料には絶縁破壊電界が大きく人体に有害な鉛を含まない有機強誘電体ポリフッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン[P(VDF-TrFE)]を採用した。まず、膜厚 2 μm の P(VDF-TrFE)薄膜を用いて、印加電界・周波数を変化させ、分極に由来する温度変化ならびに強誘電体の分極状態を変え EC 効果の実測に取り組んだ。また、膜を出入りする熱密度が周波数の増加に伴い増加することを見出し、強誘電体薄膜でも高い熱密度で EC 効果が得られることを明らかにした。さらに、大きな EC 効果が期待できるリラクサ強誘電体ポリマー P(VDF-TrFE-CFE)薄膜の AC 電界下での EC 効果の評価を行い、その実験結果に基づいて全固体ヒートポンプの実現可能性について議論した。有機強誘電体膜を多層に積層させた構造において、それぞれの層に印加する AC 電界の位相を変えることで、印加電界の最大値の位相速度を変調できる。この駆動方法により、一方向に熱が運搬され、ヒートポンプ動作が可能であることを明らかにした。

本論文は全 5 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章では、本研究の背景、目的および内容について概略を示し、本論文の構成について述べた。

第 2 章では、強誘電体薄膜における EC 効果の実測に向け、薄膜熱電対を用いた測定方法の構築に取り組んだ。室温近傍で高い熱起電力が得られ、構成元素の少ない銅-コンスタンタン熱電対を採用した。その薄膜熱電対を上部電極と併用することで、温度センサの挿入による試料の熱容量の変化を最大限に抑える試料構造を提案した。BaTiO₃ セラミック試料上に薄膜熱電対、ならびに下部電極をスパッタリング法で直接製膜した。幅 5 秒程度の方形波を印加したところ、電界印加/除去に伴い急峻な温度上昇/降下が観測された。温度変化が印加電界に比例すること、キュリー温度付近で最大値となることから、EC 効果由来の断熱温度変化を実測できていると結論づけた。また同

試料において、DC 電界を重畳した正弦波電界（ユニポーラ AC 電界）を印加して、EC 効果を測定した。薄膜熱電対内の寄生抵抗の影響を取り除くことによって、方形波測定と同様に、印加電界に比例し、キュリー点近傍でピークを持つ温度変化を得ることができた。EC 係数 ($0.48 \times 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{m/V}$) は方形波を印加して測定した場合と同程度となり、AC 電界下においても EC 効果が誘起できることを明らかにした。

第 3 章では、有機強誘電体 P(VDF-TrFE) 薄膜の AC 電界下での EC 効果について議論を行った。薄膜では基板方向への熱拡散が支配的となり、拡散の時定数は数百 μs 程度になる。そのため AC 電界を想定し、有機強誘電体薄膜を熱源とした EC 効果の数値計算を行い、断熱温度変化を可能にするの膜厚と周波数を求めた。周波数の増加に伴い熱拡散の影響が抑えられ、また膜厚の増加に伴い数 kHz でも断熱温度変化が得られることがわかった。測定に適した条件は、膜厚 $2 \mu\text{m}$ 以上の膜厚の試料に対して数 kHz 以上の周波数の AC 電界を印加することであった。また、有機強誘電体と Si の接合試料を想定し、その界面での熱流束の大きさを調べた。有機強誘電体に周期加熱を与えた時の熱拡散長は、周波数 f の増加に伴い減少し、これは熱侵長 $(2\alpha/\omega)^{1/2}$ におおよそ一致した (α :熱拡散率、 ω :角周波数)。そのため、1 周期あたりに出入りする熱密度も高周波になるにつれて減少する。一方、単位時間あたりでは熱密度は周波数の増加に伴い上昇する。AC 電界が高周波になるにつれ熱交換に関わる体積が減少するものの高い熱密度が得られるため、強誘電体薄膜の EC 効果は高周波駆動で有効活用できる。P(VDF-TrFE)では、圧電応用に向けた数 $10 \mu\text{m}$ のシートや電界効果トランジスタのゲート絶縁膜として数 10 nm の薄膜に関しては多くの報告があるものの、その中間の数 μm の膜厚試料の作製例はない。そこで本研究では、スピコート法により膜厚 $2 \mu\text{m}$ の P(VDF-TrFE)薄膜を Pt/Si 基板上に作製する条件を検討した。その結果、結晶化のための熱処理温度が特性に最も影響することが明らかになった。P(VDF-TrFE)の融点 ($149 \text{ }^\circ\text{C}$) 以下で熱処理した試料において単結晶に匹敵する高い正圧電特性 $e_{31,f}$ (150 mC/m^2)、残留分極値 ($9.5 \mu\text{C/cm}^2$) が得られた。最適化された条件で作製した試料に薄膜熱電対を形成し、AC 電界下における EC 効果の測定に取り組んだ。強誘電性分極の履歴損失による発熱を抑制し、可逆的な分極エントロピー変化を得るために、分極処理を行った後に測定を行った。得られた温度変化は印加電界強度に比例して上昇し、電界と温度変化の位相差が分極方向により反転するため、測定された温度変化は EC 効果に起因していると結論づけた。予想される基板への熱拡散の影響を数値計算によって取り除き、薄膜中で生じる本質的な EC 効果 (ΔT_{film}) を求めた結果、 $\Delta T_{\text{film}} = 0.29 \text{ }^\circ\text{C}$ と見積もられた。熱密度は 10 kHz で 0.69 W/cm^2 となり、高周波を利用することで薄膜を用いた素子においても大きな効果が得られることを明らかにした。

第 4 章では、EC 効果を用いた全固体ヒートポンプデバイスの実現可能性について述べた。P(VDF-TrFE)よりも大きな EC 効果が期待される材料として、P(VDF-TrFE)にクロロフルオロエチレンを添加したリラクサ有機強誘電体 P(VDF-TrFE-CFE) 薄膜に着目した。リラクサ強誘電体では結晶内のカチオンや欠陥の不均一性に由来した極性ナノ領域 (PNRs) に起因する大きな分極エントロピー変化が期待できる。第 3 章

で得られた知見に基づいて、P(VDF-TrFE-CFE)の融点 (129 °C) 前後で熱処理を行ったところ、誘電率・飽和分極値とも融点以上で大きく減少することがわかった。また、分極—電界特性は強誘電体のような履歴を示し、P(VDF-TrFE-CFE)の非エルゴードなリラクサ特性が観察された。P(VDF-TrFE-CFE)薄膜上に薄膜熱電対を作製し、1.5~10 kHz のユニポーラ AC 電界下での EC 効果を測定した。抗電界(~250 kV/cm)以上で電界に対して線形に増加する EC 効果由来の温度変化が得られた。基板方向の熱拡散の影響を取り除くと、 ΔT_{film} は 1.5 kHz では 0.80 °C、10 kHz では 0.65 °C となり、周波数の増加に伴って減少することがわかった。これは電界に対する分極の変化量が 1 と 10 kHz においてそれぞれ、3.1 から 2.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ に減少するためであると考えられる。膜を出入りする熱密度を数値計算によって見積もったところ、10 kHz で 1.54 W/cm^2 となり、3 章で調べた P(VDF-TrFE)よりも大きな値が得られた。数 10 kHz の周波数での EC 効果の発現を実証できたことから、それを活用した全固体構造のヒートポンプを提案した。一方向への熱の流れを全固体構造で実現するため、有機強誘電体薄膜を多層に積層し、それぞれの膜に位相の異なる AC 電界を印加した。ある位相速度をもって最大電界が印加される層を一方向に伝播することができ、熱の拡散速度に応じた位相速度を選択することによって、一方向の熱の流れを生むことが可能になると考えられる。1 層 5 μm 、積層数 10 層の構造において、素子両端に誘起される温度差を数値計算より求めた。その結果、ヒートポンプ動作が確認でき、フーリエの法則から熱密度を算出すると 0.30 mW/cm^2 となった。機械式 EC 冷却素子に匹敵する高い密度が得られており、全固体構造のヒートポンプの実現が可能であると結論づけた。

第 5 章では、本研究で得られた成果を総括した。

本研究では、強電界印加に有利な強誘電体薄膜において、小さな熱容量でも高周波 AC 電界を利用することで EC 効果由来の温度振動を誘起することができ、それに伴い高い熱密度を有する EC 効果が得られることを実験・計算の両面から明らかにした。また、全固体構造の素子の駆動方法を提案し、AC 電界の印加シーケンスを最適化することで、薄膜素子においても高い熱密度でヒートポンプ動作が実現できることを示した。

審査結果の要旨

本論文は、強誘電体薄膜の電気熱量効果を利用したヒートポンプ開発を目的として研究を行ったものであり、以下の成果を得ている。

(1) 本研究では強電界印加に有利な強誘電体薄膜における電気熱量効果 (Electrocaloric effect, 以下 EC 効果) を利用したヒートポンプの実現を目指した。薄膜は体積熱容量が小さいため、高周波でのヒートポンプ動作に着目した。これまでに強誘電体薄膜における EC 効果を高周波領域で実測した例は無かったため、まずその測定手法の開発に取り組んだ。薄膜熱電対を採用し、それを上部電極と兼用することで、温度センサの熱容量が薄膜試料の EC 温度変化に及ぼす影響を最小限に抑える方法を提案した。BaTiO₃ セラミック試料を用いて、本手法の原理検証を行った結果、方形波並びに正弦波電界下において、EC 効果由来の断熱温度変化を確認することができた。

(2) AC 電界下での EC 効果の利用を想定し、数値計算を用いて熱拡散量と周波数との関係を調べた。その結果、熱拡散係数が小さい有機強誘電体薄膜が適していることを明らかにした。その知見と (1) で提案した測定方法を用いて、有機強誘電体薄膜の EC 効果を測定したところ、10 kHz の AC 電界下で 0.23 °C の温度変化を実測することに初めて成功した。また膜と基板の界面では EC 効果による熱の流入が行われており、その密度は周波数の増加に伴って増大し、10 kHz で 0.69 W/cm² となることを明らかにした。

(3) (2) で得られた成果に基づいて新規なヒートポンプを提案した。高周波領域の高い熱密度を利用するためには、機械的な駆動部を持たない全固体構造にする必要がある。強誘電体と電極を交互に積層し、各強誘電体層に位相の異なる AC 電界を印加することで冷却サイクルと一方向への熱の流れを実現した。高い EC 効果を持つと期待されているリラクサ型有機強誘電体薄膜の実測結果を用い、全固体ヒートポンプの動作特性を計算した。その結果、0.30 mW/cm² 以上の熱密度が期待できることがわかり、薄膜を用いた全固体ヒートポンプが動作可能であると結論付けた。

以上の諸成果は、EC 効果を利用した全固体型のヒートポンプの実現性を示すものであり、本分野の学術的および産業的な発展に大きく貢献するものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。