

〔経常研究A〕

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 PN 結合素子の構造上の弱点など、解決すべき課題も多い。一方、焦電体は温度変化によって分極が変化する「焦電効果」を示すことから、人感センサ（赤外線センサ）として広く用いられているが、焦電効果による発電は、原理が単純なことから、近年は廃熱や環境の温度変化からエネルギーを取り出すハーベスタへの利用も検討されている。

これまで我々は、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 との固体薄膜を中心に、その誘電性・圧電性および焦電性について評価を行ってきた。^{1,2)} 令和 3 年度には、経常研究として、これら Bi 系酸化物の電場アシスト焦電発電の可能性を検討するため、エピタキシャル薄膜および一軸配向性薄膜を作製し、その焦電特性の検討を行った。結果としては、特に昇温時に十分な絶縁性を確保することができず、膜の高品質化、厚膜化が必要であることが明らかとなった。

本研究ではまず BiFeO_3 について、これまでの物理的成膜法に代わり、比較的簡便に大面積の厚膜化が可能なゾルゲル法に代表される化学的成膜法を採用して良好な絶縁性を有する膜を作製し、Olsen cycle による電場アシスト焦電発電型エネルギーハーベスティングの可能性を検討するために、その焦電特性の評価を試みた。

2 実験方法

2.1 ゾルゲル法による BiFeO_3 膜の作製

熱処理時に揮発する可能性を踏まえ、Bi のみ化学量論組成の 1.1 倍となるよう秤量した出発原料である各金属硝酸塩水和物に、2-メトキシエタノールを加えて室温で 30 分間攪拌し、橙色の溶液を得た。その後、得られた溶液を 70°C に保持して 4 時間攪拌し、暗橙色のコーティング液とした。基板には $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}(100)$ および $\text{LaNiO}_3/\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}(100)$ を用い、ディップコーティング法による成膜を行った。 $100\mu\text{m/s}$ の速度で基板を降下させてコーティング液に浸け、30 秒保持した後、 $50\mu\text{m/s}$ の速度で基板を引き上げた。その後、すみやかに、 200°C に設定した電気炉に投入し、3 分間乾燥させた。成膜と乾燥を 3 回繰り返したのち、RTA により大気中で 600°C 、5 分間の加熱を行い、結晶化させた。

2.2 焦電流の測定

令和 2 年度および 3 年度の経常研究で、試料温度をペルチェ素子により変化させながら焦電流を測定する系を構築したが、作業性および再現性が良くなかったことから、測定系の再構築を行った。今回の測定系では、ペルチェ素子の電源にバイポーラ電源を採用し、手動で行っていた昇温/降温の切り替えを自動化することで、不要なノイズ重量を低減させるとともに、測定プログラムの記述を、それまでの LabVIEW から VBA へ変更した。

3 結果と考察

3.1 ゾルゲル法による BiFeO_3 膜の作製

Pt/Ti/SiO₂/Si(100)を基板としたところ、濡れ性が悪く、コーティング液から引き上げた時点で、膜は小さな液滴となり、連続膜は得られなかった。一方、LaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/Si(100)を基板としたところ、濡れ性は改善され、液からの引き上げおよび乾燥後も、目視では膜の連続性が保たれていた。

得られた試料のX線回折の結果を図1に示す。基板のLaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/Si(100)では、LaNiO₃が一軸配向しているのに対し、得られた膜は一軸配向をしていないものの、ペロブスカイト型構造の菱面体晶BiFeO₃に結晶化していた。

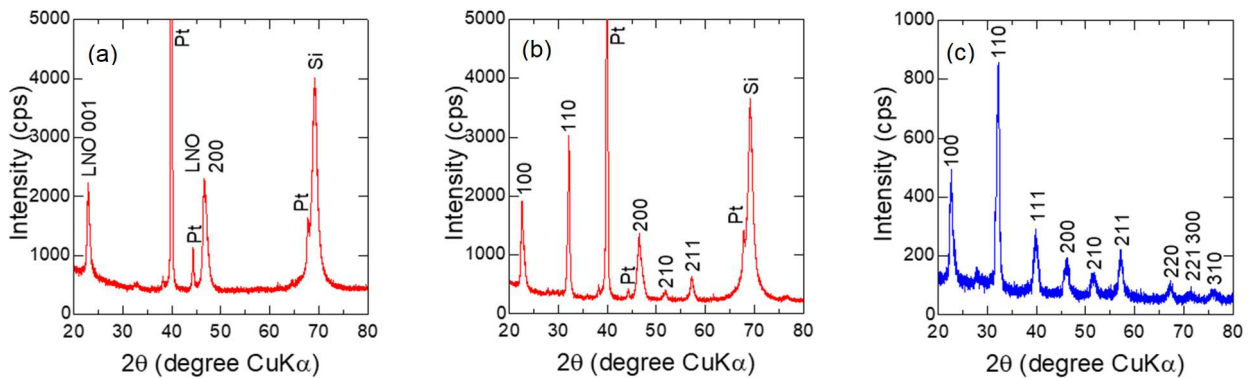


図1. LaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/Si(100)基板上に作製したBiFeO₃膜のX線回折スペクトル
(a) 未成膜領域 (b) 成膜領域 (c) 成膜領域 (GIXD 測定)

3.2 焦電流の測定

標準試料としてLiTaO₃ (001)単結晶を用い、試料の温度を連続的に変化させながら焦電流の測定を行ったところ、試料の温度変化率に対応した電流が流れていることを確認することができた。

次に、3.1で得られたBiFeO₃/LaNiO₃/Pt/Ti/SiO₂/Si(100)について焦電流測定を試みたところ、分極の変化により生じる表面電荷を、焦電流として外部回路へ取り出すことはできなかった。試料薄膜を顕微鏡で観察すると、多くの微細なクラックが確認できたことから、薄膜の絶縁性が低く試料膜内に短絡電流が流れたためと考えられる。

4 結論

ゾルゲル法による薄膜形成を行うことはできたが、絶縁性などの品質は良好とは言えず、特にマイクロクラックを減少させるための原料液組成および成膜プロセスの最適化が必要である。一方で、焦電流測定を自動で行うための測定系を立ち上げることができ、作業性が良く、手動スイッチングによるノイズ重畳のリスクを低減させた測定を行うことができるようになった。

参考文献

- 1) K.Ujimoto, H.Izumi, T.Yoshimura, A.Ashida and N.Fujimura, *IOP Conference Series*, **18**, 092064 (2011).
- 2) H.Izumi, T.Yoshimura and N.Fujimura, *J.Appl.Phys.*, **121**, 174102 (2017).

(問合せ先 泉宏和)

(校 閲 兼吉高宏)