

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(A)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18686054
 研究課題名（和文） 二次元電子ガスを有する酸化物超格子の作製と熱電変換物性
 研究課題名（英文） Fabrication and Thermoelectric Properties of Oxide Superlattices with Two-dimensional Electron Gas
 研究代表者
 太田 裕道 (OHTA HIROMICHI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：80372530

研究成果の概要：人工宝石として知られ、毒性がなく、融点が高い SrTiO₃ を用いた熱電変換材料を創製した。精密な超薄膜技術により、電子を生成させた厚さ 0.4 nm の金属 SrTiO₃:Nb 層と、絶縁性 SrTiO₃ からなるサンドイッチ構造を作製することで、二次元平面に高濃度の伝導電子 (10^{21} cm^{-3}) を溜め込んだ結果、熱起電力が同濃度の電子を生成させたバルク SrTiO₃ の約 5 倍と大きく、熱電変換性能指数 ZT ($= [\text{熱起電力}] \times [\text{熱起電力}] \times [\text{導電率}] \times [\text{温度}] \div [\text{熱伝導率}]$) が既存重金属材料の約 2 倍になることを見出した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	20,600,000	6,180,000	26,780,000
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
総計	23,500,000	7,050,000	30,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：熱電変換、二次元電子ガス、チタン酸ストロンチウム、人工超格子

1. 研究開始当初の背景

日常的に使用されるエネルギーの大部分（一次供給エネルギーの約 2/3）は廃熱として捨てている。もし、熱電変換技術により、この廃熱を電気エネルギーに変えることができれば化石燃料の利用効率が高められるだけでなく、地球温暖化問題の原因である CO₂ の排出量を抑えられる可能性がある。例えば、工場、火力発電所や自動車などから排出される高温の廃熱を使って熱電発電すればよい。しかし、大規模な熱電発電デバイスが実用化されたのは NASA の惑星探査機カッシーニに搭載されている熱電変換電池（プルトニウム

の原子核崩壊の際に発生する熱を使った熱電発電）などの特殊用途に限られている。効率の良い熱電変換を実現するため、熱電変換材料には、導電率 σ が大きく、単位温度あたりの熱起電力 Seebeck 係数 S が大きく、熱伝導率 κ が小さいことが要求される。熱電変換材料としての性能はこれら物理的性質を用いた性能指数 Z ($=S^2\sigma/\kappa$) に絶対温度 T をかけた無次元性能指数 ZT を用いて評価される。熱振動が小さい重金属元素からなる物質をベースとすることで κ が小さい理想的な熱電変換材料が得られるため、現在知られている高い ZT を示す物質のほとんどは

Bi_2Te_3 や PbTe などの重金属化合物結晶である。しかし、Bi、Pb、Teは、地球上における埋蔵量が少なく、毒性があり、また耐熱性が低いいため、本格的な廃熱利用には適していない。

これに対し、金属酸化物を用いて高い ZT の熱電変換材料が創製できれば技術的インパクトは極めて大きい。従来の熱電変換材料は重金属を主成分とする金属間化合物であり、 800°C の高温では溶融・分解してしまうため実用的ではなかった。これに対し、酸化物は 800°C 程度の温度ならば十分安定であり、実用化の可能性は高い。また、酸化物以外の熱電変換材料として、これまでSiGeが最高の ZT (約0.7)を示す材料として知られていたが、酸化物が $ZT > 2$ を示せば熱電変換材料分野の画期的なブレイクスルーとなる。

(同一温度差で比較すると、 $ZT = 2$ の材料を用いた場合、 $ZT = 0.7$ の材料と比較して熱電変換効率は1.8倍になる)こうした背景から、1990年代から、国内外で酸化物熱電変換材料の探索研究が進められてきたが、画期的なブレイクスルーがなく、実用化には至っていないのが現状である。その一つの理由として、粒界を含む多結晶を用いた研究が先行したため、材料固有の熱電変換性能を調べることができなかったことが挙げられる。

最近、①結晶成長が容易、②キャリアドーピングが容易、③電子状態が熱電変換材料に適している、という3つの理由から精力的に誘電体 SrTiO_3 の熱電変換特性を調査し、その結果、パルスレーザー堆積(PLD)法により作製した20%-Nbドープ SrTiO_3 エピタキシャル薄膜が1000Kで $ZT = 0.37$ のn型酸化物として世界最高性能を示すことを見出した。しかし、 ZT 値は重金属と比較してまだまだ低く、実用化には程遠いと考えられている。

性能指数 ZT の分子成分である電気的な特性は両者にほとんど差がないのに、 $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ の ZT は Bi_2Te_3 に比べ1桁小さい。つまり、 κ の差が全体の性能にそのまま反映されているのである。酸化物は軽い酸素が主成分であるため、熱伝導を担うフォノンの周波数が重金属に比べ元々大きく、不純物を混ぜる、あるいは欠陥や空隙などの界面を導入することによって熱伝導率を低減化することは可能だが、同時に電子の移動度が減少してしまうという新たな問題が発生するため、低熱伝導化は至難の業である。一方、キャリア濃度とSeebeck係数にはトレードオフの関係が成立するため、 $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ の熱電性能向上のためには、キャリア濃度を最適に保ったまま、Seebeck係数だけ高める必要があった。

1993年にマサチューセッツ工科大学のドレッセルハウス教授らによって提案された理論では、半導体量子井戸と同様に、キャリア電子を極薄シートに閉じ込めると、伝導帯状態密度が離散・増大するため、Seebeck

係数の平方が極薄シートの厚みに反比例して増大する。理論提唱以来、重金属熱電変換材料をベースとした実験が数多くなされてきたが、重金属材料ではキャリア電子を極薄シートに閉じ込めることが困難であるため、巨大Seebeck係数は実現していない。重金属材料は元々電気を通しやすいため、閉じ込めることができなかったと考えられる。

2. 研究の目的

①誘電体 SrTiO_3 系超格子作製条件の最適化
資源の埋蔵量が多く、毒性がなく、耐熱性が高い SrTiO_3 などの誘電体を人工超格子化することで伝導電子を極めて狭い(1 nm)領域に局在化させ、量子サイズ効果による熱起電力増強と高 ZT 化($ZT > 2$)を達成すること。

②二次元電子ガスの量子Seebeck効果の解析
二次元電子ガスのSeebeck効果の特徴として、低温でフォノンドラッグ効果によるSeebeck係数のエンハンスが見られる。このフォノンドラッグSeebeck効果を解析することにより、量子Seebeck効果のオリジンを明らかにする。

3. 研究の方法

①誘電体 SrTiO_3 系超格子作製条件の最適化
人工超格子を作製するためには、表面がステップとテラスのみからなる原子平坦面を保ったまま薄膜を成長させなければならない。薄膜の成長条件のキーとなるのは成長温度であるため、まずは成長温度を最適化した。次に薄膜の組成と厚みを最適化した。厚みはRHEED強度振動をモニターすることにより、分子層オーダーで厳密に調節した。また、組成・周期は高分解能X線回折により評価した。薄膜成長と評価・解析は同時進行で行い、得られた結果をフィードバックしながらキャリア濃度の最適化を行った。

②二次元電子ガスの量子Seebeck効果の解析
誘電体 SrTiO_3 系超格子の極低温から室温の温度範囲で観測される S - T 曲線から、キャリア移動度の温度依存性から求められるキャリア緩和時間の散乱因子を用いて計算したバルクの S - T 曲線を差し引き、特徴的なピークのみを抽出し、ピークの温度依存性を解析した。

4. 研究成果

①誘電体 SrTiO_3 系超格子作製条件の最適化
図1に成長条件を最適化して作製した $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 人工超格子の透過型走査電子顕微鏡像を示す。1単位格子厚の $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 層が綺麗に堆積されていることが分かる。図2に人工超格子 $[(\text{SrTiO}_3)_9(\text{SrTiO}_3:\text{Nb})_1]_{20}$ ($x = 1, 2, 4, 8, 16$)の室温におけるSeebeck

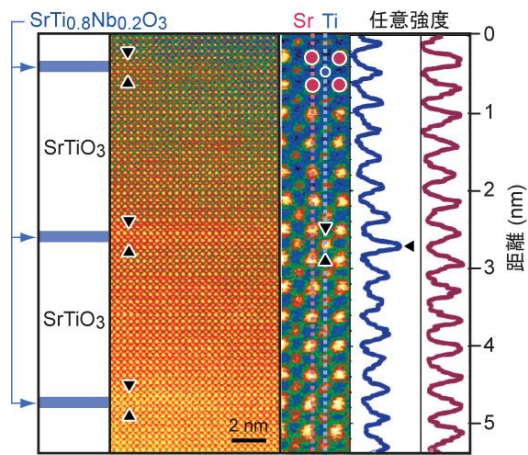


図1 SrTiO₃ 二次元電子層の電子顕微鏡像。厚さ0.4 nmのSrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃層が厚さ9.6 nmの絶縁体SrTiO₃層に挟み込まれている。

係数を示す。比較のために測定したバルクのSrTiO₃:Nb薄膜の $|S|$ は108 μVK^{-1} であった。人工超格子の $|S|$ 値はSrTiO₃:Nb層厚の減少に伴って急激に増加し、SrTiO₃:Nb層が1単位格子厚ではバルクの4.4倍に相当する480 μVK^{-1} を示した。状態密度の大きさが量子井戸の厚さに反比例して増加するという理論と良く一致する結果である。1単位格子厚のSrTiO₃:Nb層に閉じ込められた二次元電子ガスがこの巨大Seebeck係数を発現したのである。

また、1単位格子厚のSrTiO₃二次元電子

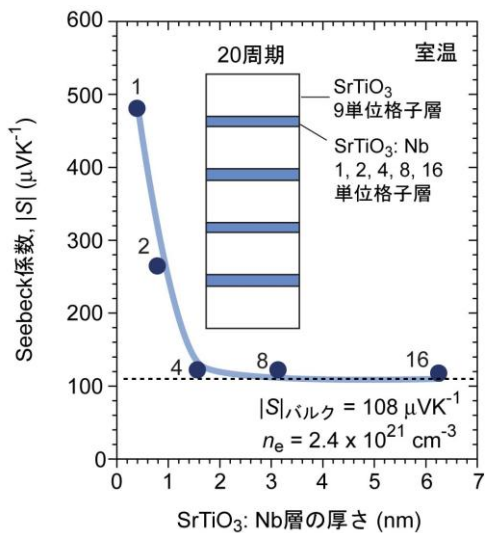


図2 [(SrTiO₃)₉(SrTiO₃:Nb)_x]₂₀ ($x = 1, 2, 4, 8, 16$)人工超格子の室温におけるSeebeck係数。室温の $|S|$ 値はSrTiO₃:Nb層厚の減少に伴って急激に増加する。

ガスとバルクSrTiO₃:Nbの $|S|$ -Log n_e プロット(図3)にはいずれも直線関係が得られた。バルクSrTiO₃:Nbの $|S|$ -Log n_e プロットの傾きは $-200 \mu\text{VK}^{-1}$ であったのに対し、二次元電子ガスの傾きはバルクの5倍に相当する $-1000 \mu\text{VK}^{-1}$ であった。すなわち、SrTiO₃1単位格子厚に高濃度の伝導電子を閉じ込めることにより、伝導電子濃度を変化させることなくバルクの5倍の巨大Seebeck係数が得られるのである。

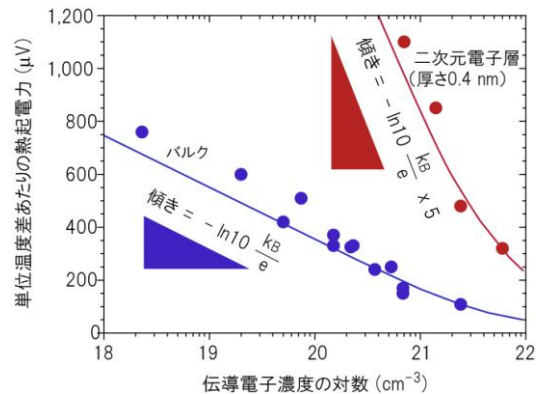


図3 単位温度差あたりの熱起電力の電子濃度依存性。厚さ0.4 nmの二次元電子層の熱起電力はバルクの約5倍。すなわち変換性能指数 $ZT = [\text{熱起電力}] \times [\text{熱起電力}] \times [\text{導電率}] \times [\text{温度}] \div [\text{熱伝導率}]$ はバルクの約25倍。二次元電子層の最大 ZT は約2.4(既存材料の約2倍)。

さらにこの巨大熱起電力の起源を解明するため、(001)-LaAlO₃単結晶基板上に人工超格子[(SrTiO₃)_x/(SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃)_y]₂₀ ($x = 1-50, y = 1-16$)を1単位格子の厚さ精度で作製し、その $|S|$ 値の y 値依存性を調べた(図4)。このときのキャリア濃度 $n_e = 4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ のSrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃バルクの $|S|$ は61 μVK^{-1} であ

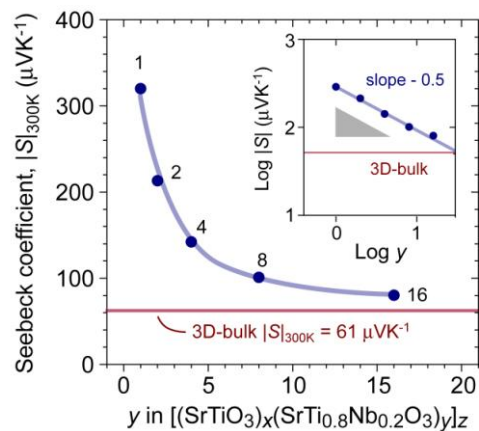


図3 [(SrTiO₃)_x/(SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O₃)_y]₂₀ ($x = 1-50, y = 1-16$)の $|S|$ 値の y 値依存性。

った。一方、超格子の $|S|$ は y 値の減少にと
も急激に増加し、 $y = 1$ ではバルクの約
5倍に相当する $320 \mu\text{VK}^{-1}$ に達した。両対数
 $|S|$ - y プロット (図4挿入図)の傾きは0.5
であった。熱的 de Broglie 波長 ($\sim 5.8 \text{ nm}$)
よりも狭い量子井戸に閉じ込められたキャ
リアの状態密度 ($n = 1$) がバルクの約 25 倍
に達し (量子サイズ効果)、その結果バルク
の5倍の巨大 Seebeck 係数が得られたと結論
できる。

以上より、人工超格子やヘテロ界面の作
製により1単位格子厚 (約 0.4 nm) の SrTiO_3
に閉じ込められた高濃度の二次元電子層が
室温でバルクの約5倍の熱起電力を示し、最
適濃度で性能指数 ZT が約 2.4 に達するこ
とを見出した。

②二次元電子ガスの量子 Seebeck 効果の解析
 $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 人工超格子の Seebeck 係
数の実測値 ($|S|_{\text{obs.}}$) と、三次元的なバルクモ
デルを用いて計算した計算値 ($|S|_{\text{calcd.}}$) の比
較を行った (図5)。180 K 付近に $|S|_{\text{calcd.}}$ - T
曲線には見られないピークが $|S|_{\text{obs.}}$ - T 曲線
に見られる。このピークを詳しく調べるため、
 $|S|_{\text{obs.}} - |S|_{\text{calcd.}}$ を算出したところ、182 K に鋭
いピークを持つことが分かった。また、挿入
図に示すように、このピークは T^3 の温度依
存性を持つことが分かった。一般にフォノン
-電子相互作用が強く起こったときに観測さ
れるフォンドラッグ (フォノンによる電子の
引きずり) 効果の $|S|$ は T^3 の温度依存性
を持つことが知られている。バルクでは考
えられない182 K という高温でフォンドラ
ッグ効果によると思われる $|S|$ の増大が見
られること、そのピークが T^3 の温度依
存性を示すことは、 $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 人工
超格子の特徴であり、キャリア電子の二
次元性を強く反映するものであると考えら
れる。

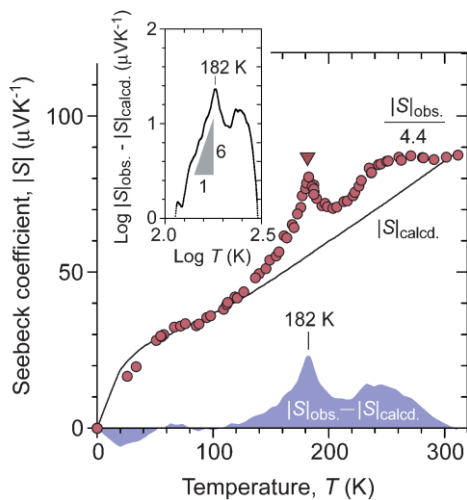


図5 $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ 人工超格子の Seebeck 係数の実測値 ($|S|_{\text{obs.}}$) と、三次元的なバルクモデルを用いて計算した計算値 ($|S|_{\text{calcd.}}$) の比較

①②のまとめ

以上のように、本研究では、 SrTiO_3 のよ
うな「ありふれた酸化物」でも、ナノテク
ロジーの真髄である量子サイズ効果が起き
る厚さまで薄く加工することにより、重金
属結晶を凌ぐ熱電変換性能を発揮するこ
とを明らかにした (図6)。ボトルネックであ
った重金属結晶を酸化物二次元電子ガスに
置き換えることができれば、工場や自動
車の廃熱再利用も夢ではなくなるかも
しれない。今後、この研究成果が高性能
熱電変換材料の開発に繋がり、深刻な地
球温暖化の抑制に少しでも貢献できる
ことを願っている。

既存の金属材料 ($\text{Bi}_2\text{Te}_3, \text{PbTe}$ など)	電子を生成させた SrTiO_3	
	従来のバルク	二次元電子層 (本研究)
変換性能 ○ $ZT \sim 1$	変換性能 × $ZT \sim 0.08$	変換性能 ◎ $ZT \sim 2.4$ (二次元電子層)
<ul style="list-style-type: none"> 地球上の埋蔵量が少ない 毒性がある 耐熱性が低い 	<ul style="list-style-type: none"> 資源が豊富 毒性がない 耐熱性が高い (融点 2080°C) 	<ul style="list-style-type: none"> 二次元電子層に溜まった電子が動く

図6 SrTiO_3 二次元電子層と既存重金属の比較。極薄二次元電子層の熱電変換性能は既存材料を上回る。

しかし、本研究の人工超格子のような特
殊成膜技術を必要とする材料はスケールア
ップ、特にバルクレベルの厚膜化がほぼ不
可能であるため、そのまま熱電発電に応用
できる可能性はない。薄膜形状であること
、接触抵抗が小さく、熱起電力が大きいこ
とという特長を活かした薄膜デバイスへの
応用が望ましい。最近、赤外線センサへの
応用を目指した SrTiO_3 ベースの薄膜デバ
イスをある企業と共同で開発中である。
実用的な基板である Si 上に SrTiO_3 をエ
ピタキシャル成長させ、さらに人工超格
子化することで接触抵抗が小さく熱起電
力が大きな (検出感度が高い) 赤外線
センサが開発可能と考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① Hiromichi Ohta, *phys. stat. sol. (b)* **245**, 2363 (2008). 査読有
- ② H. Ohta, K. Sugiura and K. Koumoto, *Inorg. Chem.* **47**, 8429 (2008). 査読有
- ③ H. Ohta, R. Huang and Y. Ikuhara, *phys. stat. sol. (RRL)* **2**, 105 (2008). 査読有
- ④ H. Ohta, Y. Mune, K. Koumoto, T. Mizoguchi, and Y. Ikuhara, *Thin Solid Films* **516**, 5916 (2008). 査読有
- ⑤ K-H. Lee, Y. Mune, H. Ohta and K. Koumoto, *Appl. Phys. Express* **1**, 015007 (2008). 査読有
- ⑥ Y. Mune, H. Ohta, K. Koumoto, T. Mizoguchi and Y. Ikuhara, *Applied Physics Letters* **91**, 192105 (2007). 査読有

⑦ M. Yamamoto, H. Ohta and K. Koumoto, *Applied Physics Letters* **90**, 072101 (2007).
査読有

⑧ H. Ohta, *Materials Today* **10**, 44 (2007).
査読有

⑨ H. Ohta, S-W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi
(以下省略) *Nature Materials* **6**, 129 (2007).
査読有

他 和文論文 6 報

〔学会発表〕 (計 45 件)

① Hiromichi Ohta, Villa Conference on Complex Oxide Heterostructures, Orange Tree Villa, Clermont, FL, 2008 年 11 月 2 日～6 日

② 太田裕道, 久米篤史, 河本邦仁, 溝口照康, 幾原雄一, 2008 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会、中部大学 (愛知)、2008 年 9 月 2 日～5 日

③ H. Ohta, The 7th Korea-Japan Conference on Ferroelectricity, チェジュ大学 (韓国), 2008 年 8 月 6 日～9 日

④ 太田裕道, 応用物理学会東海支部第 12 回基礎セミナー、名古屋大学 (名古屋)、2008 年 3 月 7 日

⑤ H. Ohta, R. Huang and Y. Ikuhara, MRS 2007 Fall Meeting、ボストン (USA)、2007 年 11 月 26 日～30 日

⑥ Hiromichi Ohta, PacRim7, Shanghai (China), 2007 年 11 月 13 日

⑦ Hiromichi Ohta, The 14th International Workshop on Oxide Electronics, Jeju (韓国)、2007 年 10 月 7 日-10 日

⑧ 太田裕道, 第 4 回日本熱電学会、大阪大学 (大阪)、2007 年 8 月 30 日

⑨ Hiromichi Ohta, International Symposium on Nano-Thermoelectrics (invited), 千里ライフサイエンスセンター (大阪)、2007 年 6 月 11-12 日

⑩ Hiromichi Ohta, 5th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics (TOEO-5)、湘南国際村 (神奈川)、2007 年 5 月 21 日-22 日
他 35 件

〔新聞等〕 (計 22 件)

① NHK ワールド (ラジオ) 2008 年 5 月 12 日

② 「人工宝石の熱電発電」、青森テレビ「正直先生のエネルギー講座」、2008 年 2 月 10 日

③ 日経 BP net ECO マネジメント「熱を電気に変える高効率材料の発見」2007 年 10 月 4 日

④ 「ありふれた酸化物を使った高効率熱電変換材料の開発に成功」、科研費 NEWS 2007 年 Vol. 1 (創刊号)

⑤ 「人工ダイヤモンドの原料+熱=発電、名大などのグループ発見、「体温充電」携帯も可能に」、

朝日新聞 (2007 年 1 月 22 日)

⑥ 「普及材料から熱電変換素子、発電性能 2 倍、名大など研究チーム開発」、読売新聞 (2007 年 1 月 22 日)

⑦ 「排ガスの熱から発電」に道、高効率の熱電変換材料、名大、東工大グループ開発」、毎日新聞 (2007 年 1 月 22 日)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 熱電変換材料、赤外線センサ及び画像作製装置

発明者: 旭 良司、増岡優美、太田裕道、栗田大佑

権利者: 株式会社 豊田中央研究所、国立大学法人 名古屋大学

種類: 特許願

番号: 特願 2007-285631

出願年月日: 2007 年 11 月 2 日

国内外の別: 国内

名称: 熱電変換材料、赤外線センサ及び画像作製装置

発明者: 太田裕道、河本邦仁、宗 頼子

権利者: 国立大学法人 名古屋大学

種類: PCT 出願

番号: PCT WO 2007/132782 A1

出願年月日: 2007 年 5 月 11 日

国内外の別: 国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/BS-6/s eigyo6/hiromichiohta/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 裕道 (OHTA HIROMICHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80372530