



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on the Thermoelectric Properties of SrTiO ₃ -SrNbO ₃ Solid Solutions using the Epitaxial Thin Films and the Artificial Superlattices [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	張, 雨橋
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第13515号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74192
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuqiao_Zhang_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学) 氏名 張 雨橋

審査担当者 主 査 教 授 橋詰 保
副 査 教 授 葛西 誠也
副 査 准教授 富岡 克広
副 査 教 授 雲林院 宏

学位論文題名

Study on the Thermoelectric Properties of SrTiO₃ – SrNbO₃ Solid Solutions using the Epitaxial Thin Films and the Artificial Superlattices

(エピタキシャル薄膜と人工超格子を用いた SrTiO₃ – SrNbO₃ 固溶体の熱電特性に関する研究)

環境発電技術の一つである熱電変換は、化石燃料などの 1 次エネルギーの 60% 以上を占めると言われる工場や自動車からの排熱を、電気として回収できるとして世界中で注目されている。半導体や金属の棒の両端に温度差を与えると、棒の両端に熱起電力が生じる。このとき、棒の両端に金属配線を繋ぐと、熱起電力を駆動力として棒の内部でキャリアの拡散が起こる。この現象は Seebeck 効果と呼ばれ、熱電変換などに利用される。熱電変換における変換効率は、材料の性能指数 $ZT (=S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1})$ (S : 熱電能、 σ : 導電率、 T : 絶対温度、 κ : 熱伝導率) によって決定され、 ZT が大きいほど良い熱電材料である。現在、優れた熱電材料の一つとして知られる Bi₂Te₃ は室温付近で $ZT \sim 1$ を示すが、Bi₂Te₃ などの重金属化合物は、希少元素を多く含み、熱・化学的に不安定であり、毒性があるなどの問題があるため、大規模な応用はなされていない。これに対して、1990 年代の終わりころから導電性金属酸化物の熱電材料探索が始まり、いくつかの金属酸化物が、酸化物としては高い ZT を示すことが報告された。中でも電子ドーパ SrTiO₃ は、Bi₂Te₃ に匹敵する熱電変換出力因子 ($PF = S^2 \cdot \sigma$) を示すことから注目されている。しかし、 κ が大きいため、 ZT は室温で 0.1 程度、1000 K の高温でも 0.3 程度しかなく、実用化には不十分である。界面制御や元素置換などの方法を駆使して低熱伝導率化が試みられたが、殆ど効果がなかった。したがって、 ZT を高めるには、 PF を高めるしかないが、 S と σ の間にはキャリア濃度に関してトレードオフ関係があるため、 PF は極大値以上にならない。1993 年、Hicks と Dresselhaus によって、薄い量子井戸にキャリアを閉じ込めることにより、 σ を下げることなく S を増大させられることが理論的に示され、2007 年、Ohta らによって電子ドーパ SrTiO₃ を二次元電子ガス化することで、 σ を変化させずに、 S をバルクの 5 倍に増強できることが実験で示された。しかし、二次元電子ガスを閉じ込めるためには厚い絶縁性 SrTiO₃ が必要であり、絶縁層を含めた実効的な ZT はバルクとあまり変わらないという問題があった。本研究は、SrTiO₃ 二次元電子ガスの実効的な ZT 増大を目的とし、まず、SrTiO₃-SrNbO₃ 系固溶体の熱電特性を明らかにし、次に、得られた知見に基づいて人工超格子の組成を設計するという方針で研究を進めた。

第1章では、上記の研究背景ならびに研究目的を明示した。

第2章では、本研究に供した試料の作製と構造解析について述べている。

第3章では、 $\text{SrTiO}_3\text{-SrNbO}_3$ 固溶体エピタキシャル薄膜を作製し、その熱電特性の相図を調べた。 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ とした場合、 $x \sim 0.3$ におけるキャリア有効質量の段階的な減少と、 $x \sim 0.5$ におけるキャリア緩和時間の極小を見出した。これらの境界は、同価 / 異価の B サイト元素置換に関連している。 $x < 0.3$ では Ti 3d 軌道が電子伝導を支配し、 $x > 0.3$ のときは Nb 4d 軌道が支配する。 $x = 0.5$ では、結晶格子歪みが裾状の不純物バンドの形成をもたらし、これが電子の散乱を最大にする。これらの結果は、 $\text{SrTiO}_3\text{-SrNbO}_3$ 系固溶体の熱電変換性能を改善するための更なる研究の基礎を提供すると述べている。

第4章では、第3章で見出したキャリア有効質量の段階的な減少は、 $\text{SrTiO}_3\text{-SrNbO}_3$ 系固溶体において、de Broglie 波長が $x=0.3$ を境に変化する ($x < 0.3$: ~ 5.3 nm、 $x > 0.3$: ~ 4.1 nm) ことを意味する。de Broglie 波長の長い材料を 1 単位格子厚さ (0.4 nm) に閉じ込めることで、より大きな S 増強が起こることを期待して、 $[\text{N uc SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3 / 11 \text{ uc SrTiO}_3]_{10} (0.1 \leq x \leq 0.9)$ の人工超格子を作製し、熱電特性を調べた結果、実効的な PF をバルクの 2 倍 (約 $5 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) に増強することに成功した。de Broglie 波長の長い材料を二次元電子ガス化するという本研究の戦略は画期的であり、優れた熱電材料を設計するのに有益であると述べている。

第5章では、学位論文を総括している。

これを要するに、著者は、 $\text{SrTiO}_3\text{-SrNbO}_3$ 固溶体の熱電特性調査から de Broglie 波長の変化を見出し、de Broglie 波長の長い組成の固溶体を人工超格子化することによって実効的な PF を倍化するなど、熱電材料の高性能化に対する貢献大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (情報科学) の学位を授与される資格があるものと認める。