

研究課題名

自発的に生成するチタン酸ストロンチウム超格子薄膜の構造解析

研究代表者名

静岡大学大学院・工学研究科・坂元尚紀

研究分担者名

静岡大学・創造科学技術大学院・新井貴司

1. はじめに

近年のエネルギー需要の観点から、高い熱電性能指数 Z を有する熱電材料開発は喫緊の課題である。近年、誘電体 SrTiO₃ / 半導体 Nb-SrTiO₃ の積層構造から構成される人工超格子構造に起因する高い熱電特性の発現が Ohta らにより報告された。この人工超格子は量子サイズ効果による状態密度の増大のために巨大なゼーベック係数を示し、従来の重金属をベースとした熱電材料に匹敵する熱電特性を発現する。しかもこの人工超格子熱電材料は熱的に安定であるうえ、クラーク数の高い元素から構成されるため資源が豊富に存在し、またこれらの構成元素も無毒である等、重金属熱電材料の抱えていた様々な問題を解決することができると期待される。一方で、人工超格子構造の形成には一層ごとの構造形成が必要であるため多段階のプロセスを要する等の問題があり、デバイス化は困難である。

近年我々の研究グループでは、ダイナミックオーロラ PLD 法(磁場印加 PLD 法)を用いて、(001) SrTiO₃ 単結晶基板上の La をドーブした半導性 SrTiO₃ 薄膜において、自発的に超格子構造が形成される現象を見出した。本手法による超格子は従来の人工超格子と異なり、成膜過程において自然発生的に超格子構造が生成するため、高機能熱電材料の実用的な作製手法としての発展が期待される。しかしながら、現在の合成条件ではこの薄膜の熱電特性は实用レベルより低く (673K における無次元性能指数 $ZT=0.002$ 。实用レベルは $ZT>1$)、原因解明のためには原子レベルでの膜構造の理解が必要不可欠である。本研究では、これらの膜構造について原子分解能電子顕微鏡観察による構造観察を行い、ドーパント原子ならびにマトリックス原子の分布、イオンの微小変位等について詳細な調査を行うことを目的とする。

2. 研究経過

SrTiO₃ の A サイトに Ca をドーブした、A サイトリッチな (Ca, Sr)TiO₃ 薄膜 (CST 薄膜) をダイナミックオーロラ PLD 法により製膜したところ、XRD パターンに超格子構造特有のサテライトピークが現れた。この試料について、試料断面の薄片化ならびに透過型電子顕微鏡による断面構造観察 (JEM-ARM200F Cold-FEG, 200kV) ならびに元素マッピング (日本電子社製 SDD 型 EDS ドライ SD100GV) を共同研究により行った。

HAADF-STEM 観察により、薄膜は面外方向に周期を持つ超格子構造であることが分かった。HAADF 像は一般に Z (原子番号) コントラストを反映することから、超格子は組成変調を伴うものであり、また回折コントラストを強く反映する LAADF-STEM 像にも超格子周期に依存したコントラストが観察されていることから、超格子構造は組成変調によって起こる弾性場を内在していることが示唆された。一方、HAADF および LAADF 像を詳細に比較すると、コントラストの周期に半周期のずれがあることが分かった (このことは幾何学的位相解析から算出した面外方向の歪マップからも確認され、各層の面外方向の格子定数は基板に対してそれぞれ 3-4%, 7-9% 伸張し、大きな正方晶性を持っていた)。特性 X 線を重畳した EDS カラムマッピング像から、LAADF 像の明るいコントラストの層では Sr が、暗いコントラストの層では Ca とともに Ti の強度が強い傾向が観察された。よってカラムマップ像の A サイトの組成変化は主に Sr の濃度変調を表しており、これが HAADF 像の微弱な Z コントラストの原因であると説明できる。以上の結果から、この超格子構造は Sr と Ti の長周期的な組成変調が構造変調を伴って形成されたものであると結論できる。

3. 研究成果

「(Ca, Sr)TiO₃ 超格子における濃度変調と構造変調」、木口賢紀ほか、第 40 回日本セラミックス協会学術写真賞 優秀賞(2015)

4. まとめ

共同研究による支援により、自発的に生成する超格子構造内部における陽イオン分布が明らかとなった。今後は誘電体/半導体積層型の SrTiO₃ / Nb-SrTiO₃ および La-SrTiO₃ 等の系における陽イオン分布 (B サイト置換型) についても同様の解析を行い、ドーブされたイオンの分布と超格子構造、熱電性能指数 Z をとの関係を明らかにしていきたい。