

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05342

研究課題名(和文)電気二重層トランジスタを用いた新しいコンセプトの熱電変換素子の作製

研究課題名(英文) Novel concept of thermoelectric devices using electric double layer gating.

研究代表者

藤井 武則 (Fujii, Takenori)

東京大学・低温科学研究センター・助教

研究者番号：80361666

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：半導体型単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、巨大な熱起電力を示すことが報告されており、さらに、電気二重層トランジスタによって、p型とn型の両方のキャリアを誘起できることが知られている。ここでは、EDLTを応用し、2つのSWCNT間の電解液にゲート電圧を印加することでホールと電子を同時に誘起することに成功した。また、トランスパース型熱電変換素子は、p型とn型の熱電材料を直列に接合し、接合部にヒートガイドを付けることで縦方向の温度差を横方向に変換する構造である。ここでは、直線状のSWCNTシートに正極と負極を交互に付け、ゲート電極との間に電圧を印加することで直列のp-n接合を作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電変換素子においては、p型とn型の熱電材料を直列に繋ぐことによって有効な起電力を得ている。そのためp型とn型の材料開発が必要であるが、それぞれの材料の熱電性能を最適化することは難しい。半導体型単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、巨大な熱起電力を示すことが報告されており、さらに、電気二重層トランジスタ(EDLT)によってゲート電圧の符号を逆転させることで、p型とn型の両方のキャリアを誘起できることが知られている。ここでは、EDLTを応用し、電気二重層キャパシタ構造と、トランスパース型構造の2つの素子の試作を行った。どちらも、1対のp-n接合では熱電変換素子としての性能確認が出来た。

研究成果の概要(英文)：To fabricate a p-n junction for a thermoelectric device, an ambipolar transistor structure was applied to semiconducting single-walled carbon nanotube (SWCNT) sheets. Here, we adopt a method to form a p-n thermoelectric pair in a liquid-gated ambipolar SWCNT transistor. The positive and negative carriers can be created by applying opposite gate voltage on source and drain electrodes, and the position of the p-n junction was electrically controlled by the potential difference between source and drain electrodes. We observed the positive and negative thermopower on the half the sample in source and drain side, when the position of the p-n junction was located in the center of the sample. In this research, we found this p-n junction could perform a crucial role to develop thermoelectric devices.

研究分野：熱電変換

キーワード：熱電変換 電気二重層トランジスタ カーボンナノチューブ トランスパース型熱電素子 ambipolar トランジスタ 電気二重層コンデンサ

1. 研究開始当初の背景

熱電変換材料とは、ペルチェ効果およびゼーベック効果を用いて熱と電気を交互に変換する材料であり、効率よく電気を取り出すためには、大きな熱起電力 S 、低い抵抗率 ρ 、低い熱伝導率 κ が必要となる。しかし、これらはすべてキャリア濃度の関数であり、独立に制御できない。熱電変換効率を向上するためにはキャリア濃度の最適化が必要である。

キャリア濃度を制御するためには、これまで、主に化学置換が行われてきた。しかし、置換量の異なる試料を多数用意しなければならない。さらに、置換量を精密に制御することは非常に困難であり、物質によっては固溶限界がある。電界効果トランジスタ (FET) は半導体上のゲート絶縁膜に電圧を印加することでキャリアを制御することができるが、その中でも、電気二重層トランジスタ (EDLT) は、FET の絶縁層として電解液を用いたものであり、従来の FET よりも 10 倍以上多い $10^{14} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ のキャリアを誘起できる。そこで、EDLT は熱電性能の最適化を容易に行え、高性能熱電変換材料を探索する上で有力な手法である。

2. 研究の目的

本研究は、EDLT を用いた熱電変換素子の作製を目的とし、EDLT の熱電素子から取り出すエネルギー密度の向上を第一の目標とする。そのため、2 つの新しいコンセプトの熱電変換素子を提案する。1 つ目は、積層させることによって、p-n 対の数を増やす方法で、実用化されている電気二重層キャパシタを応用した形状の熱電変換素子の作製を行う。2 つ目は、厚さ方向の温度差を面方向に変換し、表面に多数の p-n 対を作製する方法で、無機薄膜では動作確認が行われている、トランスバース型熱電素子を応用した熱電素子の作製を行う。

本研究の独創的な点は、「熱電変換材料の熱電性能向上」と「高性能熱電素子の作製」に、これまでの熱電変換材料開発とは全く異なる、EDLT という新しい手法でアプローチしているところである。EDLT を用いると一つの試料を用意するだけで、様々なキャリア濃度の熱電特性が評価できるだけでなく、p 型と n 型の両方のキャリアを注入できる。応用研究である電気二重層キャパシタを応用した形状の熱電変換素子の作製、およびトランスバース型熱電素子の作製は、熱電変換素子の全く新しいコンセプトであり、すでに実用化されている電気二重層キャパシタや、無機薄膜で動作確認されているトランスバース型熱電素子など、既存の技術を使えるという利点もある。このように基礎から応用まで、熱電変換に EDLT の技術を掛け合わせることは熱電変換の研究分野に新しい潮流をもたらすと考えられる。

3. 研究の方法

(1) 電気二重層キャパシタを応用した形状の熱電変換素子の作製

通常の熱電変換素子は p 型と n 型の材料を直列につなぐことによって作製される。我々は、p 型と n 型の材料間に電解液を満たし、材料間にゲート電圧を印加することで 2 つの材料のキャリアを同時に制御する構造を新たに考案した。室温で電界をかけたまま温度を下げ、電解液が凍って蓄積荷が固定された状態でゲート電圧を切る。そして、pn 間を短絡すると熱電素子の p-n 対が作られる。p-n 間の電位差を、電流、熱流を流しながら測定することによって、デバイスの抵抗率、熱起電力が評価できる。

(2) トランスバース型熱電変換素子の作製

トランスバース型熱電変換素子は、図 1 (a) の様に、p 型と n 型の熱電材料を直列に接合し、接合部にヒートガイドを付けることで縦方向の温度差を横方向に変換する構造となっている。ここでは p-n 接合を横方向に並べる必要があるが、図 1 (b) の様に、直線状の SWCNT シートに正極と負極を交互に付け、ゲート電極との間に電圧を印加することによって直列の p-n 接合を作製する。そして、p-n 接合部にヒートガイドを付ける事で、トランスバース型の熱電素子を作製する。最初は、1 対の p-n 接合を作製し、熱電特性の評価を行うと共に p-n 接合を作製するための条件を最適化する。その後、多数の p-n 接合を作製し、その出力特性を調べる。

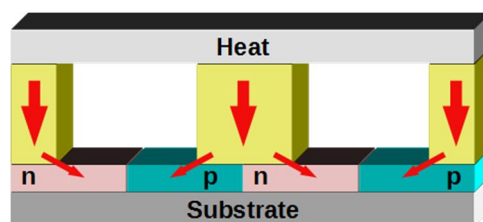


図 1(a): トランスバース型熱電素子

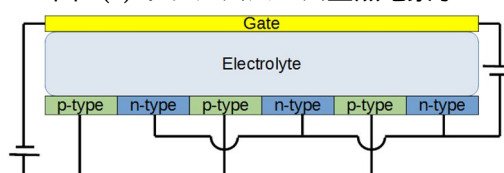


図 1(b): EDLT による p-n 接合

4. 研究成果

(1) 電気二重層キャパシタを応用した形状の熱電変換素子の作製

図 2(a)に電気二重層キャパシタを応用した形状の熱電変換素子の模式図、(b)にデバイスの写真を示す。2つのSWCNT間に電解液を満たし、ゲート電圧を印加した上で熱起電力を測定した。図 1(c)(d)に示すように、正のゲート電圧の時、ch1にホールch2に電子が注入されることが示された。

ここでは、1対のp-nペアの熱電素子においてその性能を確認したが、本研究では、実用的により多くの電力を取り出すため、正負の分極性電極がセパレータで挟まれた形状を作製し、複数のp-nペアを直列接続することで、取り出せるエネルギー密度の向上を目指した。しかし、SWCNTをガラス板に転写し電極を作製するため、セパレータを挟み積層する時に転写したSWCNTが擦れて剥がれるため、上手く作成できなかった。そのような状況で、ゲート電圧を印加して試してみたが、個々のペアの性能が均一でないため素子としての動作が難しかった。今後、形状を見直してデバイス作製を行う必要がある。

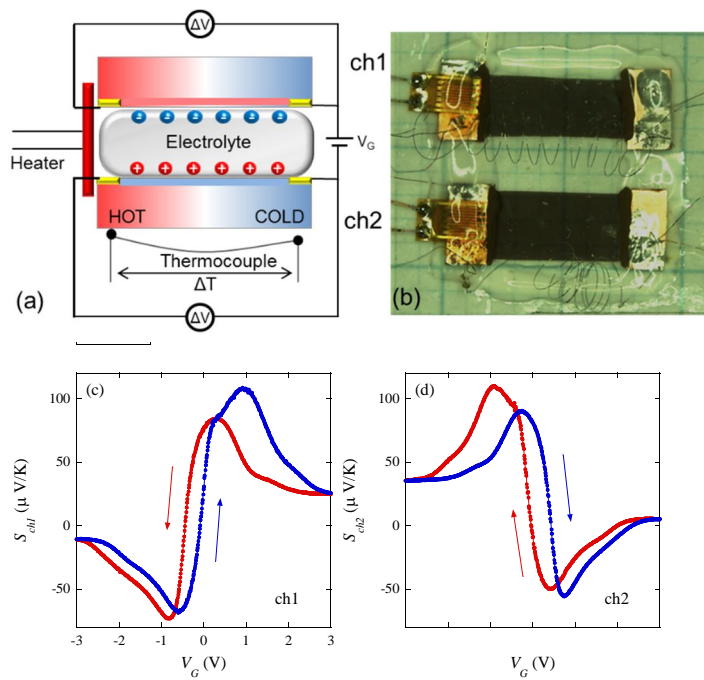


図 2(a):電気二重層キャパシタ構造の模式図、(b):デバイスの写真、(c),(d):熱起電力のゲート電圧依存性

(2) トランスバース型熱電変換素子の作製

本研究では、まず、1対のp-n接合を作製し、熱電特性の評価を行うと共にp-n接合を作製するための条件の最適化を行った。図3に実験の模式図を示す。V_{GS}を3Vに固定し、V_{GD}を変化させることでSource側に電子、Drain側にホールを誘起することが出来る。

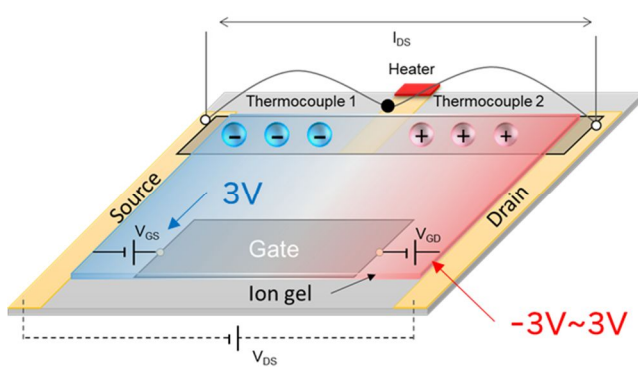


図 3:実験の模式図

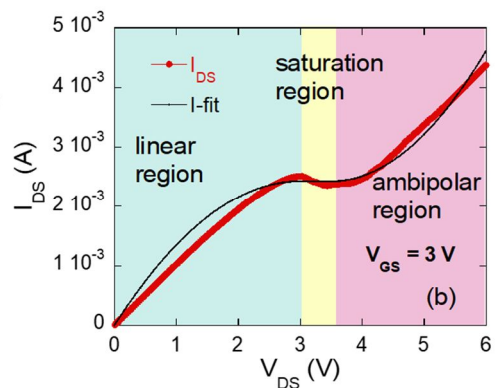


図 4:試料を流れる電流 I_{DS} の V_{DS}(V_{GD} + V_{GS})依存性

図 4 に V_{GD} を変化させた時の試料を流れる電流 I_{DS} のグラフを示す(横軸は V_{DS} = V_{GD} + V_{GS} でプロットしている)。Linear region では試料全体が Gate 電極に対して負の電位になっているため電子キャリアのみが誘起されており I_{DS} は V_{DS} に比例して増加する。V_{DS} が 3V 以上の Saturation region になると Drain 電極側が正の電位になってくるが、バンドギャップ (~0.5eV) を超えない限りホールは励起されない。ここでは、I_{DS} は一定値となる。さらに V_{DS} を増加させると、Drain 端子側にホールキャリアが励起され始め I_{DS} は再び V_{DS} に比例して増加し始める。ここで、それぞれの領域での I_{DS} は次式で与えられ、

Linear region

$$I_{lin} = \frac{W\mu^e C^e}{L} \left\{ (V_{GS} - V_{Th}^e) V_{DS} - \frac{1}{2} V_{DS}^2 \right\} \quad (0 < V_{DS} < V_{Th}^e)$$

Saturation region

$$I_{sat} = \frac{W\mu^e C^e}{2L} (V_{GS} - V_{Th}^e)^2 \quad (V_{Th}^e < V_{DS} < V_{GS} - V_{Th}^h)$$

Ambipolar region

$$I_{amb} = I_{sat} + \frac{W\mu^h C^h}{L} (V_{DS} - V_{GS} + V_{Th}^h)^2 \quad (V_{GS} - V_{Th}^h < V_{DS})$$

ここで、L、W、m、C はそれぞれチャネルの長さ、幅、移動度、静電容量を表す。V_{th}^e=3 V、V_{th}^h=3.5 V とすると、I_{DS} の V_{DS} 依存性は上記の式でおおよそ近似され、μ^eC^e と μ^hC^h は 2.0532 × 10⁻³ と 1.33 × 10⁻³ と見積もられる。

デバイスの熱起特性を評価するため、室温で V_{DS} を変化させた後、200K に温度を下げ電解液を凍らせて誘起されたキャリアを固定した。その状態で、試料の中心部に付けたヒートガイドからそれぞれ Source と Drain 方向に熱流を流し、ヒートガイド Source 端子間、ヒートガイド Drain 端子間の熱起電力をそれぞれ測定した。図 5 に Source 側、Drain 側の熱起電力(それぞれ S₁, S₂)の V_{DS} 依存性を示す。V_{DS} を増加させると、S₂ は負のまま、S₁ が負から正へ変化することが分かる。このことから Drain 端子側にホールが誘起され、p-n 接合を作製できることが確認された。

Ambipolar トランジスタの Source, Drain 間の電位の勾配は一様ではなく、一般的に次の式

n-doped region

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I_{DS}}{W\mu^e C^e (V_{GS} - V_{Th}^e - V(x))}$$

p-doped region

$$\frac{dV}{dx} = \frac{I_{DS}}{W\mu^h C^h (V(x) - V_{GS} + V_{Th}^h)}$$

で記述される。

上記のフィッティングから求めた μ^eC^e と μ^hC^h を用いて Source, Drain 間の電圧分布を図 6 に示す。p-n 接合の位置で V(x) が 0 となるが、V_{DS} を増加させると接合の位置が Source 側へと移動する。そして、V_{DS} ~ 7V の時、p-n 接合の位置は、試料のほぼ中央部分(ヒートガイドの位置)に来ることになる。

電圧分布が分かったので、Source, Drain 間の熱起電力の分布を調べるため、この素子の熱起電力のゲート電圧依存性を調った。図 7 のような unipolar 配置で Gate と Source の間に -3V ~ 3V のゲート電圧をかけて、Source-Drain 間の電流 I_D 及び、ヒートガイドと Source, Drain 間の熱起電力(それぞれ S₁, S₂)の測定を行った。これまでの報告と同様に、ゲート電圧を印可すると正負共に I_D は増加しキャリアが注入されていることが分かった。また、S₁, S₂ とともにゲート電圧が正の時は負の熱起電力、ゲート電圧が負の時は正の熱起電力が観測され、試料全体が、均一にホール及び電子が注入されていることが分かる。しかし、図 2 に示す熱起電力のゲート電圧依存性に比べて熱起電力の絶対値が 1/3 程度になっている。このことは、今回の測定セットアップでは、熱電対の位置が試料から離れているために、温度差が大きく見積もられているためだと考えられる。

この熱起電力のゲート電圧依存性と先ほど計算した Source, Drain 間の電圧分布を用いて Source, Drain 間の熱起電力の分布を図 6 に示す。V_{DS} が小さいときは電子のみが励起されてい

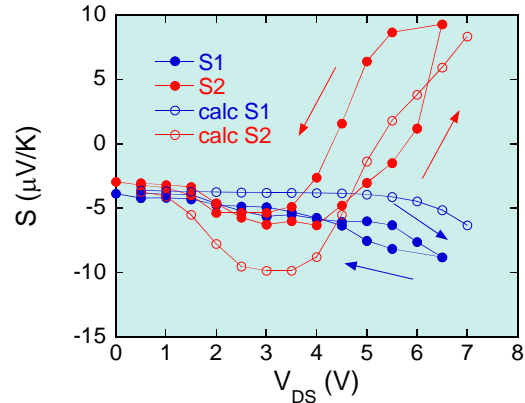


図 5: ヒートガイド Source 端子間、ヒートガイド Drain 端子間の熱起電力(それぞれ S₁, S₂)

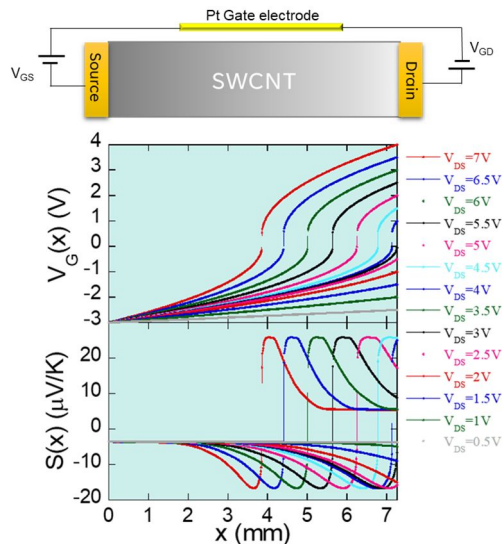


図 6: Source, Drain 間の電圧分布 V(x)(上) 熱起電力のゲート電圧依存性のグラフ(図 7) から計算した熱起電力の分布 S(x)

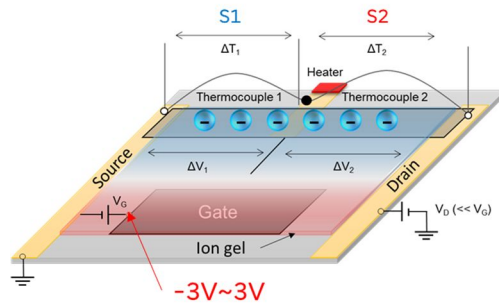
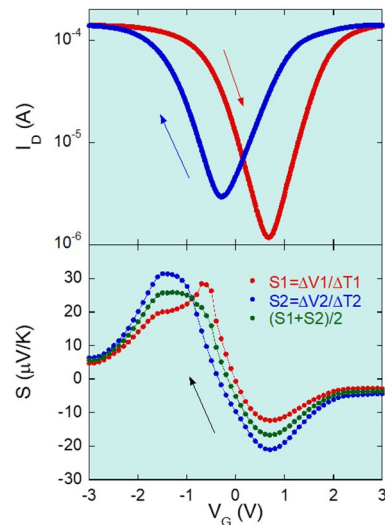


図 7：(左図)unipolar 配置の模式図：試料を流れる電流 I_D (上図)及びヒートガイドと Source, Drain 間の熱起電力(それぞれ S_1, S_2)(下図)のゲート電圧依存性



るので熱起電力は試料全体で負の小さな値をとり、 V_{DS} を増加させると、 x の大きい方からホールキャリアが励起され正から負の反転が見られる。反転する位置は p-n 接合の位置を示し、 V_{DS} を増加させると Source 側へと移動する。

この熱起電力の分布図を用いて、中央部分(おおよそ $x \sim 3\text{mm}$)から Source および Drain 間の熱起電力を距離で積分すると、図 5 の白抜きの点の様になり、ほぼ実験値を再現している様に思われる。ambipolar トランジスタ構造の p-n それぞれの熱起電力は $V_{DS} \sim 7\text{V}$ で最大値 $\sim \pm 10\mu\text{V/K}$ となり、試料内での熱起電力の分布により、図 2 の電気二重層キャパシタ構造よりも $1/3$ 程度の熱電性能となることが分かった。

本研究課題では、研究目的である電気二重層キャパシタ構造と ambipolar トランジスタ構造を用いた熱電変換素子の基本的な動作確認は出来たが、多くの p-n 対を直列接続した熱電変換モジュールの作製には至らなかった。電気二重層を用いて多数の p-n 対を作製する場合、それぞれの対に均一にキャリアが誘起される必要があるが、現在の手作りの素子では難しい。今後、フォトリソグラフィを用いた素子づくりを行いたいと思う。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Labib Farid, Suzuki Shintaro, Ishikawa Asuka, Fujii Takenori, Tamura Ryuji | 4. 巻 106 |
| 2. 論文標題 Emergence of long-range magnetic order from spin-glass state by tuning electron density in a stoichiometric Ga-based quasicrystal approximant | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 174436 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.174436 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tamura Ryuji, Ishikawa Asuka, Suzuki Shintaro, Kotajima Takahiro, Tanaka Yujiro, Seki Takehito, Shibata Naoya, Yamada Tsunetomo, Fujii Takenori, Wang Chin-Wei, Avdeev Maxim, Nawa Kazuhiro, Okuyama Daisuke, Sato Taku J. | 4. 巻 143 |
| 2. 論文標題 Experimental Observation of Long-Range Magnetic Order in Icosahedral Quasicrystals | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 19938 ~ 19944 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.1c09954 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Suzuki Y., Wakamatsu K., Ibuka J., Oike H., Fujii T., Miyagawa K., Taniguchi H., Kanoda K. | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Mott-Driven BEC-BCS Crossover in a Doped Spin Liquid Candidate -(BEDT-TTF)4Hg2.89Br8 | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review X | 6. 最初と最後の頁 11016 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevx.12.011016 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Harada Keiichi, Teramoto Yuki, Usui Tomohiro, Itaka Kenji, Fujii Takenori, Noji Takashi, Taniguchi Haruka, Matsukawa Michiaki, Ishikawa Hajime, Kindo Koichi, Dessau Daniel S., Watanabe Takao | 4. 巻 105 |
| 2. 論文標題 Revised phase diagram of the high-Tc cuprate superconductor Pb-doped Bi2Sr2CaCu2O8+d revealed by anisotropic transport measurements | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 85131 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/physrevb.105.085131 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Fujii Takenori | 4. 巻 129 |
| 2. 論文標題 Demonstration of a thermoelectric device using electric double-layer gating: Simultaneous control of the thermoelectric properties of p-type and n-type carbon nanotubes | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Applied Physics | 6. 最初と最後の頁 045101 ~ 045101 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0031247 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 藤井武則, 上園優, 大塚匠, 渡辺孝夫 |
| 2. 発表標題 常伝導状態の磁化率から見たFe _{1+y} Te _{1-x} Sexの電子相図 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 藤井武則, 山口隼平, 木村あすか, 渡辺孝夫, 掛谷一弘 |
| 2. 発表標題 Bi ₂₂₂₃ のアンダードープ領域における非線形伝導とKosterlitz-Thouless(KT)転移 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Takenori Fujii, Yu Uezono, Takumi Otsuka, Shotaro Hagisawa and Takao Watanabe |
| 2. 発表標題 Electronic phase diagram in Te-annealed superconducting FeTe _{1-x} Sex revealed by magnetic susceptibility |
| 3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Takao Watanabe, Yu Uezono, Takumi Otsuka, Shotaro Hagisawa, Haruka Taniguchi, Michaki Matsukawa, Takenori Fujii |
| 2. 発表標題 Onset Temperatures for the Superconducting Fluctuations in Te-annealed FeTe _{1-x} Se _x Single Crystals: Evidence for the BCS-BEC Crossover |
| 3. 学会等名 29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 藤井武則 |
| 2. 発表標題 両極性トランジスタを応用した熱電p-n 接合の作製 |
| 3. 学会等名 応用物理学会 第69回春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Hiroki Date, Takenori Fujii, Taiki Inoue, Esko I. Kauppinen, Shigeo Maruyama, and Shohei Chiashi |
| 2. 発表標題 Electrical conductivity and magnetoresistance of SWCNT thin films under ionic-liquid gating |
| 3. 学会等名 The 61st Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroki Date, Takenori Fujii, Taiki Inoue, Esko I. Kauppinen, Shigeo Maruyama, and Shohei Chiashi |
| 2. 発表標題 Temperature, magnetic field, and gate-voltage dependence on the electrical conductivity of single-walled carbon nanotube thin films |
| 3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroki Date, Mika Nagatomo, Akari Kobayashi, Taiki Inoue, Takenori Fujii, Esko Kauppinen, Shigeo Maruyama, Shohei Chiashi |
| 2. 発表標題 Hall effect measurement and ionic-liquid gating of single-walled carbon nanotube thin films |
| 3. 学会等名 21st International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT21) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 伊達 寛紀、長友 実花、小林 明香里、井ノ上 泰輝、藤井 武則、丸山 茂夫、千足 昇平 |
| 2. 発表標題 単層CNT薄膜のホール効果計測における分子吸着の影響 |
| 3. 学会等名 2020年 第81回 応用物理学会 秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |