

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：23201

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2021～2023

課題番号：20KK0318

研究課題名（和文）電界効果技術と有機合成化学を駆使した低次元ナノ結晶の熱電特性の開拓

研究課題名（英文）Investigation of thermoelectric effect in low-dimensional nano-crystals with electric field effect and organic synthesis

研究代表者

清水 直（Shimizu, Sunao）

富山県立大学・工学部・准教授

研究者番号：60595932

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 10,200,000円

渡航期間： 11ヶ月

研究成果の概要（和文）：本課題では、日本・ドイツ間の国際共同研究として、ナノ結晶薄膜を用いた電界効果トランジスタの作製及び評価を行った。CdSeおよびCuZnInSeのナノ結晶を有機合成法により合成し、薄膜合成に適したリガンドを有するナノ結晶溶液を作製した。ナノ結晶溶液からスピンコート法により得られる厚さ100 nm以下の薄膜から電界効果トランジスタを作製したところ、n型（CdSe）およびp型（CuZnInSe）動作を示すトランジスタの作製に成功した。また、本研究から、日本・ドイツ間での国際研究ネットワークと本研究成果に基づく今後の国際共同研究の基盤を構築できたため、本共同研究を一層に進展させてゆきたい。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、環境（熱・光・振動）から微小エネルギーを取り出すエナジーハーベスティング技術の開発が重要な課題の一つとなっており、「物質中の温度勾配を電圧に変換する古典的な物理現象」である熱電効果による発電が、有力なエネルギー源の一つとして改めて注目を集めている。本研究のような基盤的な材料研究の継続が、優れた熱電特性を示す材料の開発に繋がると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this research subject, we have fabricated the field effect transistors based on nano-crystals thin films as an international collaboration research. The principal investigator and the foreign collaborator have expertises of nano-device fabrication and organic synthesis, respectively. We fabricated the solutions of CdSe and CuZnInSe nano-crystals with organic synthesis technique. The thin films of CdSe and CuZnInSe nano-crystals were prepared with a spin-coating method, where the thickness of the films were less than 100 nm. Using those thin films, the field effect transistors were fabricated and the transistor operations were successfully demonstrated. Moreover, we have constructed an international research network based on the current project between Japan and Germany, we are going to pursue further collaboration in the future.

研究分野：材料科学

キーワード：熱電効果 ナノ材料 ナノ結晶 電界効果 有機合成

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 F-19-2

1. 研究開始当初の背景

1990年代頃より量子効果や低次元性に由来する熱電効果が活発に議論されるようになり、高い熱電特性を目指したナノ材料の研究が幕を開けた。特に、低次元性に関連する特異な電子状態や、ナノ構造に伴う低い熱伝導率が、熱電特性の指標である無次元性能指数 ZT の向上に大きく貢献するのではないかと指摘され (M. Dresselhaus *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 1043 (2007).)、理論、実験共に精力的な研究が行われるようになった。また一般に、熱電材料の特性はキャリア密度に大きく依存する。すなわち、未だ発見されていない優れた熱電材料の開拓を目指す上で、材料の次元性に加えてキャリア数を系統的に制御した実験が重要であるということが、共通認識として理解されるようになった。そのような背景の下、研究代表者がこれまで開拓してきた「イオン液体を用いたキャリア数制御技術」と海外共同研究者の「有機合成によるナノ結晶合成技術」を組み合わせることで、低次元ナノ結晶の熱電現象を開拓し、基課題の研究計画を大きく発展させることができるのではないかと考えた。

本国際共同研究強化(A)の基課題となる「基盤研究(B): 低次元構造とキャリア数制御に基づくナノスケール熱電現象の開拓」は、二次元層状化合物などの半導体ナノ材料における熱電効果の研究を行うものであった。近年、IoT(Internet of Things)社会におけるトリリオンセンサネットワーク用自立型電源として、環境(熱・光・振動)から微小エネルギーを取り出すエナジーハーベスティング技術の開発が社会的に重要な課題となっており、「物質中の温度勾配を電圧に変換する古典的な物理現象」である熱電効果による発電が、有力なエネルギー源の一つとして改めて注目を集めている。特に低次元構造を有するナノ材料は、優れた熱電特性を示すことが期待され、基礎・応用の両面から世界中で研究が進められている。基課題は、イオン液体をゲート絶縁体とする電気二重層トランジスタを用いた研究を行い、低次元材料における熱電現象の学理構築を目指すものであった。薄膜の厚みや粒子径などの特徴長さが数 nm となるナノ材料では、キャリア(伝導電子)は運動が制限され離散的な運動エネルギーを持ち、その結果としてバルク半導体では観測されない様々な性質が現れる。すなわち、低次元構造に特有の熱電特性を解明するには、「キャリア(電子)密度」と「結晶構造の次元性」の両方を制御した研究が要求される。基課題の目的は、研究代表者がこれまで研究してきた電気二重層トランジスタの手法でキャリア密度を制御し、またカルコゲナイド薄膜やナノドットなど異なる次元性を有する特徴的な物質を対象とすることで、電子の閉じ込めが熱電効果に与える影響、すなわちナノスケール特有の熱電効果を解明することである。

その一方で、基課題の「いくつかの特徴的な物質を研究することで低次元性の特徴を引き出す」とは別のアプローチの可能性も同時に検討した。例えば、ナノドットは直径が 10 nm 程度の球型のナノ結晶である(図 1(a))が、もしこのナノドットを、ある任意の方向へ連続的に成長させることができれば、結晶構造の次元性を高度に制御できる。具体的には、電子を完全に閉じ込めたナノドット(図 1(a))から一方向に運動できるナノロッド(図 1(b))、そして二次元面内の電子の運動を許すナノプレート(図 1(c))へと、一種類の半導体材料だけを用いて空間的次元性を連続的に制御する。このようなナノ結晶の構造制御ができれば、基課題の目標である「低次元性が生み出す熱電現象の開拓」を別の視点から発展させることができると考えた。

本国際共同研究(A)では、上記の方針に基づく研究を開始するため、有機合成化学の専門家との国際共同研究を検討した。本研究の海外共同研究者はナノ結晶合成の専門家であり、新規ナノ結晶の合成や材料の次元性制御を行ってきた(S. Khoshkhoo *et al.*, *Chem. Mater.* **32**, 4045 (2020) 他)。一方、研究代表者は、ナノ半導体材料のキャリア数制御を着実に進めてきた(S. Z. Bisri *et al.*, *Adv. Mater.* **29**, 1607054 (2017) 他)。お互いが独自に開発し高めてきた「次元性制御技術」と「キャリア数制御技術」を組み合わせることで低次元材料研究を一層に推進できると考え、本共同研究を開始した。

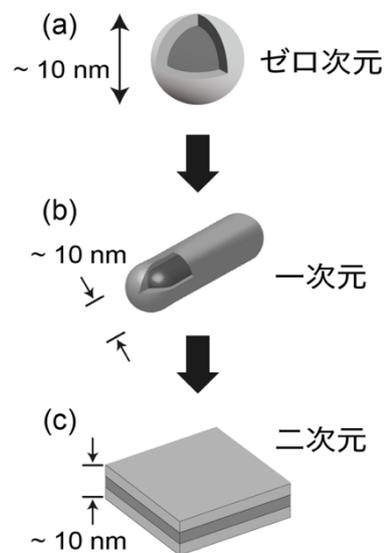


図 1: 異方的なナノ結晶成長による次元性の変化。

2. 研究の目的

本研究の目的は、研究代表者と海外共同研究者の国際共同研究を通し、ナノ材料の熱電効果研究を推進し基課題を発展させることである。

熱電材料の特性は無次元性能指数 $ZT (= S^2 \sigma T / \kappa)$ や出力因子 $S^2 \sigma$ で評価され、これらの値が大きいほど高い発電効率が実現できる。ナノ材料では一般に、結晶表面でのフォノン散乱による小さな熱伝導率 κ と、電子の空間的閉じ込め(すなわち量子効果)による出力因子 $S^2 \sigma$ の増強のため、大きな ZT が実現すると期待される(M. Dresselhaus *et al.*, *Adv. Mater.* **19**, 1043 (2007).)。前者の熱伝導率の抑制は様々なナノ材料で確認されてきたが、後者の大きな出力因子を実現する

ことは難しい。なぜなら、単にナノ材料であるだけでは十分ではなく、キャリア密度の精密制御やナノスケールでの次元性の制御が要求されるためである。

基課題では電界効果キャリアドーピングによるキャリア密度の精密制御を行うが、本国際共同研究ではさらに先端有機合成による次元性の連続的制御をも取り入れ、基課題の研究計画を発展させる。研究代表者はこれまで、電界効果トランジスタの原理でキャリア数を連続的に制御しながらゼーベック係数を測定する研究を進め、実際に酸化半導体(S. Shimizu *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 165304 (2015).)、層状化合物(M. Yoshida *et al.*, *Nano Lett.* **16**, 2061 (2016).)、カーボンナノチューブ(S. Shimizu *et al.*, *Small* **12**, 3388 (2016).)など様々な物質の熱電効果の研究を行ってきた。一方、海外共同研究者は、有機合成によるナノ結晶合成技術を発展させ、標準的な量子ドット(図1(a))だけでなく、結晶の成長方向を自在に操作し、ロッド状(図1(b))や板状(図1(c))のナノ熱電材料を合成できる。本国際共同研究では、「キャリア密度制御技術」と「次元性制御技術」を組み合わせることで、結晶の次元性を制御した熱電効果の系統的な研究を推進することを目的とした。

3. 研究の方法

具体的には以下の方法で研究を遂行した。

(1) 有機合成法による半導体ナノ結晶の作製

ナノ結晶の合成法は様々な手法があるが、有機合成法は実験室レベルでは優れた手法の一つであると考えられている。一度に合成できる試料の量は少ないが、材料の選択や合成温度の制御による試料の形状やサイズの調整を、比較的自由に行うことができる。まず始めにCdSeの有機合成を行い、直径5 nm程度の試料の合成と物性評価を行う。また、以下(2)以降で薄膜作製を行うため、薄膜として電気伝導を保たせるために適したリガンドを選定し、リガンド交換を施した試料の準備を行う。

(2) スピコート法による半導体ナノ結晶薄膜の作製

上記(1)で合成したナノ結晶から、スピコート法を用いた薄膜作製を行う。スピコートの回転数や雰囲気(大気雰囲気、窒素雰囲気など)、そしてスピコート後に行う高温アニールの時間と温度等により、薄膜の電気特性は大きく異なることが知られている。これらのパラメータを変えながら薄膜の特性評価を行い、適切な電気伝導特性を示す薄膜を得るための条件を探る。

(3) ナノ結晶薄膜をチャンネルとする電界効果トランジスタの作製と特性評価

上記(2)より得られるナノ結晶薄膜をチャンネルとする電界効果トランジスタを作製する。Si基板上に作製された熱酸化膜(SiO₂)の表面上に楕円電極を作製する。その上楕円電極を覆うようにナノ結晶薄膜を作製することで、SiO₂をゲート絶縁体とする電界効果トランジスタが作製できる。また、ナノ結晶薄膜の上にイオン液体を乗せると、電気二重層トランジスタ構造になる。電界効果トランジスタ構造を用いることで、チャンネル部のキャリア密度を電氣的に制御することが可能となる。トランジスタ動作の実現を達成し、電気伝導特性及び熱電特性のキャリア密度依存性の評価を行う。

(4) CuZnInSeのナノ結晶薄膜トランジスタの作製と評価

半導体ナノ結晶薄膜は様々な電子デバイスへの適用が期待され、実際に多くのディスプレイが製品化され販売されている。今後は、Cd等の有害元素を含まない材料によるナノ結晶薄膜デバイスの開発が期待されている。Cdを含まない材料の候補の一つとして、CuZnInSeの合成を行い、上記(2)、(3)の手順で薄膜トランジスタの作製と評価を行う。

4. 研究成果

本研究課題の研究活動から得られた成果を報告する。

(1) 薄膜作製用ナノ結晶の合成

電界効果トランジスタのチャンネル(薄膜)として用いるCdSeおよびCuZnInSeのナノ結晶を、有機合成法により合成した。蛍光発光の波長や電子顕微鏡観察から、合成したナノ結晶のサイズを評価することができるが、目的とするサイズ(最小で5 nm程度)の試料が得られた。有機合成法では、有機溶媒などに結晶を分散させた状態の試料が得られるが、個々のナノ結晶が凝集しないように、リガンドと呼ばれる長い有機分子でナノ結晶を取り囲む必要がある。しかしながら、この長い有機分子を有した状態でナノ結晶を薄膜化すると、ナノ結晶同士が有機分子により完全に切り離されてしまい、薄膜としての電気伝導性を保つことが難しくなる。そのため、薄膜作製プロセスのどこかで、長い有機分子を短い分子で置き換える作業を行う必要がある。本研究では、スピコートを行う前段階でリガンド交換を行う方法を採用した。

(2) CdSe および CuZnInSe ナノ結晶薄膜をチャネルとする電界効果トランジスタの作製

(1)で得られたナノ結晶溶液からスピコート法により薄膜を作製した後、薄膜試料に窒素雰囲気下で高温アニール処理を施した。その結果、電気伝導性を保つ薄膜試料を再現性良く得ることに成功した。また、高温アニール処理を行った薄膜試料を用いた電界効果トランジスタを作製したところ、図 2 のように n 型動作を示すトランジスタを作製することに成功した。また、同様に CuZnInSe ナノ結晶薄膜から電界効果トランジスタを作製したところ、p 型動作の確認に成功した。

ドイツへの渡航期間中にナノ結晶薄膜トランジスタの作製と電気特性の評価を行うことが出来たが、今後も日本 - ドイツ間での国際共同研究を継続する。ナノ結晶薄膜の合成、トランジスタの作製、そして様々なナノ結晶の熱電特性の評価を継続して進めていく予定である。コロナ禍での国際共同研究となり、渡航時期の調整 (研究代表者および滞在研究機関の都合に加え、大使館によるビザ発給条件の変更ほか) など難しいことも多々あったが、日本 - ドイツ間での国際研究ネットワークと本研究結果に基づく今後の国際共同研究の基盤を構築できたため、着実に研究を進展させてゆきたい。

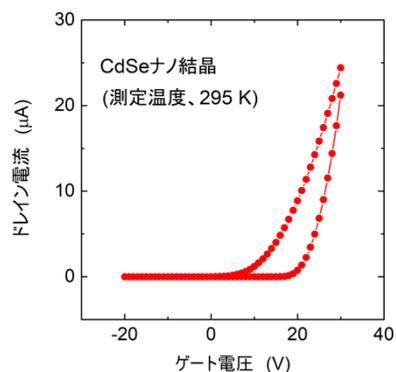


図 2: CdSe ナノ結晶成薄膜を用いた電界効果トランジスタの伝達特性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Sunao Shimizu, Kazumoto Miwa, Kazuyasu Tokiwa, Shimpei Ono
2. 発表標題 Field Effect Control of Thermoelectric Effect in Semiconductor Thin Films
3. 学会等名 DPG Berlin 2024
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 清水 直
2. 発表標題 液体ゲートトランジスタを用いた電気・磁気・熱電特性の電解制御
3. 学会等名 第7回有機・無機エレクトロニクスシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2024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		
ドイツ	ドレスデン工科大		