

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820298

研究課題名(和文)電気二重層トランジスタを用いた強電界による熱電特性の制御

研究課題名(英文)Control of thermoelectric properties by strong electric field in electric double layer transistor configuration

研究代表者

清水 直 (Shimizu, Sunao)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究員

研究者番号：60595932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、電気二重層トランジスタにより作り出される強電界を利用し、様々な物質の熱電特性の研究を行った。電界効果を用いて半導体材料の熱電応答を制御し、また優れた熱電特性を有する電子状態を実現することを目標とした。平成26年度は「ゼーベック係数を電気二重層の作る強電界により制御する手法」を確立した。平成27-28年度には、その手法を用いて様々な熱電材料の研究を行った。具体的には、酸化物半導体であるSrTiO<sub>3</sub>とZnO、遷移金属カルコゲナイド、そして単層カーボンナノチューブの測定を行った。本研究から得られた成果は、電界を用いた新規熱電物質探索や次世代デバイスへの応用等、多方面への展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research subject, we have performed the investigation of thermoelectric materials by utilizing the strong electric field that is induced at the solid liquid interface in electric double layer transistors. The purposes of this study are i) the control of the thermoelectric response by electric field and ii) the realization of the novel electronic states with high thermoelectric performance. In the fiscal year 2014, we established the method to control the Seebeck effect with the strong electric field on the electric double layer. In the fiscal years 2015-2016, we applied the established approach to various thermoelectric materials; specifically, oxide semiconductors such as SrTiO<sub>3</sub> and ZnO, transition metal dichalcogenides, and single-walled carbon nanotubes were investigated. The results obtained through this study would lead to the development of the novel thermoelectric materials and to the thermoelectric device applications.

研究分野：デバイス物理

キーワード：電界効果 ゼーベック効果 電気二重層 酸化物半導体 イオン液体

## 1. 研究開始当初の背景

電界効果によるキャリアドーピングは、物質の電氣的・磁氣的な性質の研究において非常に重要な役割を果たしてきた。特に最近では、ゲート絶縁体にイオン液体を用いた電気二重層トランジスタによる電界効果実験が世界中で注目を集めている。図1は電気二重層トランジスタの模式図を示す。試料に対してゲート電極に電圧  $V_G$  を印加すると、 $V_G$  の符号により、(a)  $V_G > 0$  の時には電子が、(b)  $V_G < 0$  ではホールが試料表面に蓄積される。驚くべきことに、わずか数 V の電圧を印加するだけで、超伝導、金属-絶縁体転移、さらに室温での電界誘起強磁性が観測される。これは、電気二重層トランジスタが、 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  という従来の固体ゲートデバイスに比べて一桁以上大きいキャリア密度の変調を可能にするためである。

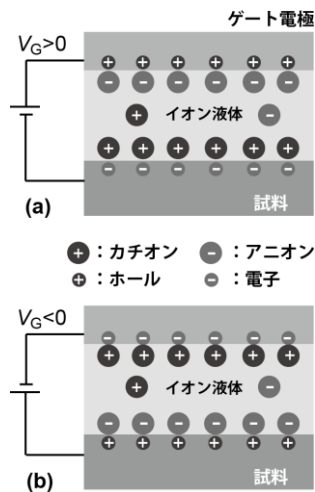


図 1; 電気二重層トランジスタの模式図。ゲート電圧  $V_G$  の符号により、(a)  $V_G > 0$  の時には電子、(b)  $V_G < 0$  ではホールが試料に蓄積されることになる。

この電気二重層トランジスタを用いた研究の対象は、イオントロニクスのもとに大きく広がり続けており、電気化学、超分子化学、材料科学、物理工学、そして量子情報や熱、光エネルギーの分野を巻き込み、学際的かつ広大な研究分野に発展しつつある。

## 2. 研究の目的

近年、さまざまな物質の熱電特性の研究が基礎および応用の両面から精力的に進められている。これは、ゼーベック効果を応用することで廃熱から直接電気エネルギーを取り出すことができ、エネルギー問題の解決に重要な役割を果たすことが期待されるためである。本研究は、電気二重層の作り出す強電界を用いて、高熱電特性の探索、またそれを有する電子状態を実現することを目的と

する。

通常のトランジスタはゲート電圧によるチャンネル電流のオン・オフが基本的な動作であるが、申請者は、上記の電気二重層トランジスタによる巨大なキャリア変調能力を利用することで、電界によって熱電特性を非常に大きく制御することが可能であると考えた。本研究から得られる成果は、電界を用いた新規熱電物質探索や次世代デバイスへの応用など、多方面への展開が可能であると考えられる。

## 3. 研究の方法

電気二重層トランジスタによる強電界を用いることで熱電特性を制御することができれば、新規熱電材料の探索や高熱電特性デバイスの実現に向けた非常に有力な手段となる。

本研究は、大きく二段階に分かれる。第一段階は、「電気二重層トランジスタを用いた熱電特性の制御」であり、ゼーベック係数を電気二重層の作る強電界により制御する手法を確立する。申請者は、酸化物半導体  $\text{SrTiO}_3$  を用いて、電気二重層トランジスタ構造を有する、熱起電力測定システムの構築を行った。ゲート電圧印加下での電気抵抗・熱起電力・ホール係数を同時測定できるデバイスを設計・評価・最適化した。その結果、2 K から 300 K までの温度域、 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  という広範なキャリア濃度域において、熱電特性を調べる方法を確立した。

そして、第二段階では、本手法を様々な半導体材料へ応用し、優れた熱電材料の探索を行う。申請者は、酸化亜鉛、カーボンナノチューブ、遷移金属カルコゲナイド、高温超伝導体など、様々な物質において強電界印加下での熱電効果測定を行い、それぞれの物質の結晶構造や電子状態に由来する特徴的な熱電物性を観測することに成功した。

## 4. 研究成果

本研究課題の研究活動から得られた主要な成果について報告する。

### (1) 電気二重層トランジスタ構造を有する、熱起電力測定システムの構築

電気二重層トランジスタ構造を有する、熱起電力測定システムの構築を行った。ゲート電圧下での電気抵抗・熱起電力・ホール係数を同時測定できるデバイスおよび測定系を設計し、酸化物半導体  $\text{SrTiO}_3$  を用いて実際に測定を行った。その結果、キャリア密度をゲート電圧により連続的に変化させながら、熱・電子輸送特性を電界で制御できることが

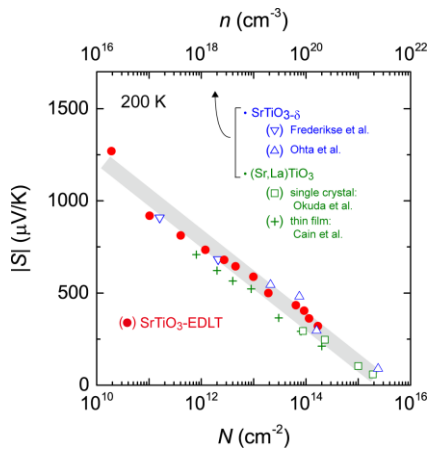


図 2; SrTiO<sub>3</sub>における、ゼーベック係数のキャリア濃度依存性。

わかった。

図 2 は、SrTiO<sub>3</sub>における、ゼーベック係数のキャリア濃度依存性である。非常に広いキャリア濃度域においてゼーベック係数を測定することができ、またその絶対値は化学置換の場合とコンシステントである。このことは、本手法を用いることで、絶縁体領域から金属まで、キャリア濃度にして 10<sup>17</sup> から 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> という非常に広範なキャリア濃度域で、熱・電子輸送特性を電界で制御することが可能となることを意味する。

本研究成果は、Phys. Rev. B **92**, 165304 (2015). として報告した。

## (2) 強電界印加下における巨大フォノンドラッグ熱電能の観測

試料表面に強電界を印加しながら、SrTiO<sub>3</sub> のゼーベック係数の温度依存性を測定した結果を図 3 に示す。通常の金属や縮退半導体と異なり、強電界印加下の SrTiO<sub>3</sub> は低温で非常に大きな熱電効果を示す。同じ図 3 に示す様に、化学置換によりキャリアドーピングした SrTiO<sub>3</sub> では低温での増強は観測されない。

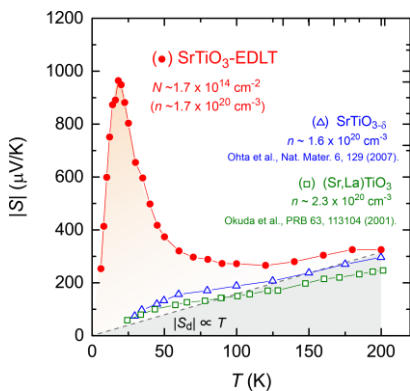


図 3; SrTiO<sub>3</sub> のゼーベック係数の温度依存性。強電界印加時には、低温の熱電効果が増強される。

低温におけるゼーベック効果の増大は、電界効果キャリアドーピングが不純物の添加を伴わないため非常にクリーンであることに由来する。

本研究成果は、Phys. Rev. B **92**, 165304 (2015). として報告した。

## (3) 二次元電子系における増強された熱電応答

ヘテロ界面やナノワイヤ、量子ドットなどの低次元電子系では、バルクとは異なる様々な興味深い熱輸送特性が観測される。例えば、低次元系固有の状態密度に由来する大きな熱電効果や、界面・接合面における熱伝導の大幅な抑制などが期待されるため、高い熱電変換効率を目指す格好の舞台となっている。

本研究では、電界効果トランジスタ構造を用いることで、酸化亜鉛 ZnO 単結晶表面に二次元電子を形成し、その熱電特性を調べた。その結果、バルクの ZnO に比べ、高い熱電特性が得られた。

本研究成果は、PNAS **113**, 6438-6443 (2016). として報告した。

## (4) 熱電効果によるカーボンナノチューブのマルチサブバンド構造の観測

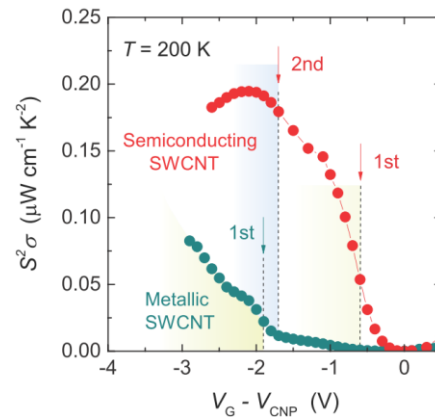


図 4; カーボンナノチューブにおける、熱電出力因子。第二サブバンド内で最大値を示すことがわかる。

カーボンナノチューブは、その結晶構造を反映した一次元的なサブバンド構造を持ち、各々のバンドの端では状態密度が発散する、いわゆる van Hove Singularities が存在する。このような特異なバンド構造・状態密度において、どのような熱電応答が実現するのか、非常に興味をもたれている。しかしながら、化学置換の方法では、この特異点近傍のキャリアドーピングを実現することは困難であった。

申請者は電界効果により精密なキャリアドーピングを行い、熱電応答におけるサブバンドの影響を明らかにした。そして、図 4 に

示すように、第二サブバンドにおいてパワーファクターが最大値を示すことが分かった。これは、カーボンナノチューブの熱電デバイスへの実用化へ向けて、非常に重要な知見となると考えられる。

本研究成果は、Small **12**, 3388-3392 (2016). として報告した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1) 清水直、岩佐義宏、“イオン液体が切り開く創発イオントロニクス”, Electrochemistry **85**, 94-99 (2017). (査読無)

DOI: 10.5796/electrochemistry.85.94

2) S. Shimizu, M. S. Bahramy, T. Iizuka, S. Ono, K. Miwa, Y. Tokura, and Y. Iwasa, “Enhanced thermopower in ZnO two-dimensional electron gas”, PNAS **113**, 6438-6443 (2016). (査読有)

DOI: 10.1073/pnas.0709640104

3) Y. Saito, T. Iizuka, T. Koretsune, R. Arita, S. Shimizu, and Y. Iwasa, “Gate-Tuned Thermoelectric Power in Black Phosphorus”, Nano Lett. **16**, 4819-4824 (2016). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00999

4) S. Shimizu, T. Iizuka, K. Kanahashi, J. Pu, K. Yanagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, “Thermoelectric Detection of Multi-Subband Density of States in Semiconducting and Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes”, Small **12**, 3388-3392 (2016). (査読有)

DOI: 10.1002/smll.201600807

5) M. Yoshida, T. Iizuka, Y. Saito, M. Onga, R. Suzuki, Y. Zhang, Y. Iwasa, and S. Shimizu, “Gate-Optimized Thermoelectric Power Factor in Ultrathin WSe<sub>2</sub> Single Crystals”, Nano Lett. **16**, 2061-2065 (2016). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.nanolett.6b00075

6) S. Shimizu, S. Ono, T. Hatano, Y. Iwasa, and Y. Tokura, “Enhanced cryogenic thermopower in SrTiO<sub>3</sub> by ionic gating”, Phys. Rev. B **92**, 165304 (2015). (査読有)

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.165304

7) S. Shimizu, K. S. Takahashi, M. Kubot,

M. Kawasaki, Y. Tokura, and Y. Iwasa, “Gate tuning of anomalous Hall effect in ferromagnetic metal SrRuO<sub>3</sub>”, Appl. Phys. Lett. **105**, 163509 (2014). (査読有)

DOI: 10.1063/1.4899145

[学会発表] (計 38 件)

1) “FeSe 超薄膜の熱電効果”

清水直、塩貝純一、野島勉、塚崎敦、岩佐義宏

日本物理学会

大阪大学豊中キャンパス (大阪府・豊中市)

2017年3月17日

2) “低次元電子系における熱電特性の電界制御”

清水直

日本物理学会

大阪大学豊中キャンパス (大阪府・豊中市)

2017年3月19日

3) “Thermoelectric transport in electrically-induced two dimensional systems”

Sunao Shimizu, Junichi Shiogai, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki, and Yoshihiro Iwasa,

CEMS-QPEC symposium on Emergent Quantum Materials

Ito International Research Centre (東京都・文京区)

Jan. 19 2017

4) “Thermoelectric effect in low dimensional materials”

Sunao Shimizu, Satria Zulkarnaen Bisri, Yoshihiro Iwasa

CEMSupra Workshop 2016

Manza Hotel (群馬県・万座市)

Dec. 5 2016

5) “金属および半導体単層カーボンナノチューブの熱電効果”

清水直、飯塚貴彦、金橋魁利、蒲江、柳和宏、竹延大志、岩佐義宏

日本物理学会

金沢大学角間キャンパス (石川県・金沢市)

2016年9月15日

6) “二次元電子系のゼーベック効果”

清水直、M. S. Bahramy、小野新平、三輪一元、十倉好紀、岩佐義宏

日本物理学会

東北学院大学泉キャンパス (宮城県・仙台市)

2016年3月21日

7) “Enhanced thermopower of gate-induced

ZnO two-dimensional electron gas”  
Sunao Shimizu, Mohammad S. Bahramy,  
Takahiko Iizuka, Shimpei Ono, Kazumoto  
Miwa, Yoshinori Tokura, and Yoshihiro  
Iwasa

APS Marich Meeting 2016

Baltimore (USA)

2016年3月15日

8) “Field effect control of  
thermoelectric transport in low  
dimensional systems”

Sunao Shimizu, Muhammad S. Bahramy,  
Shimpei Ono, Kazumoto Miwa, Yoshinori  
Tokura, and Yoshihiro Iwasa

CEMS International Symposium on  
Supramolecular Chemistry and Functional  
Materials 2016 -CEMSupra2016-

Ito Hall (東京都・文京区)

Jan. 13 2016

9) “Thermoelectric transport in  
Electrically-induced Two Dimensional  
Electrons”

Sunao Shimizu, Mohammad Saeed Bahramy,  
Shimpei Ono, Yoshinori Tokura, and  
Yoshihiro Iwasa

CEMS Topical Meeting on Emergent 2D  
Materials

RIKEN Okochi Hall (埼玉県・和光市)

Dec. 14 2015

10) “新規イオン液体を用いた高密度電界キ  
ャリアドーピング”

清水直、松本道生、相田卓三、岩佐義宏

日本物理学会

関西大学千里山キャンパス (大阪府・吹田  
市)

2015年9月18日

13) “Field effect control of  
thermoelectric transport in low  
dimensional electrons”

S. Shimizu

EMN Qingdao Meeting

Qingdao (China)

June 16 2015

11) “酸化亜鉛 ZnO における電界誘起二次元  
電子系の熱電特性”

清水直、M. S. Bahramy、飯塚貴彦、小野新  
平、三輪一元、十倉好紀、岩佐義宏

日本物理学会

早稲田大学早稲田キャンパス (東京都・新  
宿区)

2015年3月22日

12) “SrTiO<sub>3</sub>-イオン液体界面におけるキャリ  
ア蓄積のメカニズム”

清水直、小野新平、畑野敬史、岩佐義宏、十

倉好紀

応用物理学会

東海大学 (神奈川県・平塚市)

口頭発表、13a-D10-1、2015年3月13日

14) “Field effect control of  
thermoelectric properties with ionic  
gate”

S. Shimizu

1st Annual World Congress of Smart  
Materials - 2015

Busan (Korea)

Mar. 25 2015

15) “Electric Double Layer Transistor”

S. Shimizu

The 2014 International Symposium on  
Supramolecular Chemistry and Functional  
Materials -2014CEMSupra-

Hotel Nisshinkan (群馬県・万座市)

Dec. 14 2014

16) “Ionic Gating on Thermoelectric  
Transport in Low Dimensional Electrons”

S. Shimizu, T. Iizuka, S. Ono, Y. Iwasa,  
and Y. Tokura

The 2014 International Symposium on  
Supramolecular Chemistry and Functional  
Materials -2014CEMSupra-

Hotel Nisshinkan (群馬県・万座市)

Dec. 14 2014

17) “Thermoelectric properties of  
gate-induced two dimensional electrons”

S. Shimizu, T. Iizuka, S. Ono, K. Miwa, Y.  
Tokura, and Y. Iwasa

FET2014

Mitsui Garden Hotel (千葉県・柏市)

Oct. 18 2014

18) “Gate control of thermoelectric  
transport in low dimensional electrons”

S. Shimizu

Workshop on exotic electronic transport

Hotel Mikazuki (千葉県・木更津市)

Oct. 17 2014

19) “酸化亜鉛 ZnO 単結晶における熱電特性  
の電界制御”

清水直、飯塚貴彦、小野新平、三輪一元、岩  
佐義宏、十倉好紀

日本物理学会

中部大春日井キャンパス (愛知県・春日井  
市)

2014年9月10日

20) “Field effect control of  
thermoelectric and magnetic properties  
with ionic gating technique”

S. Shimizu

EMN Summer Meeting  
The Westin Resort & Spa,  
Cancun (Mexico)  
Jun. 10 2014

その他 18 件、計 38 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

1) 名称: 熱電変換素子およびその製造方法  
発明者: 清水直、岩佐義宏  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2017-002727  
出願年月日: 2017 年 1 月 11 日  
国内外の別: 国内

2) 名称: 熱電素子材料とその製造方法  
発明者: 岩佐義宏、ビスリ サトリア  
ルカルナエン、清水直  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-137453  
出願年月日: 2016 年 7 月 12 日  
国内外の別: 国内

3) 名称: 新規高容量電気二重層キャパシタ  
発明者: 相田卓三、岩佐義宏、松本道生、  
清水直  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-145319  
出願年月日: 2015 年 7 月 22 日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

[その他]

1) 研究代表者の研究成果 (PNAS 113, 6438-6443 (2016).) が、Phys Org にて取り上げられた。  
<http://phys.org/news/2016-06-electricity->

dimensions.html

2) 研究代表者の所属のホームページ  
<http://www.cems.riken.jp/jp/laboratory/edrt>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
清水 直 (Shimizu Sunao)  
国立研究開発法人理化学研究所・創発物性  
科学研究センター・研究員  
研究者番号: 60595932

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号:

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号:

(4) 研究協力者  
( )