

令和元年6月5日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19060

研究課題名（和文）電気化学的界面を用いたナノ構造制御による新規熱電材料の探索

研究課題名（英文）Nano-structured thermoelectric materials investigated through electrochemical interface

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、電気化学反応を用いて薄膜の厚さを精密に制御しながら熱電効果測定を行う方法の開発を行なった。半導体表面の電気化学的界面を制御しながら熱電効果測定を同時に行うことができれば、様々な半導体材料においてナノスケール領域のゼーベック係数の研究が可能となると考えられる。平成29年度は電気化学反応による試料のエッチングを行いながら熱電効果を測定する方法を確立した。そして平成30年度には、一つの半導体試料において、熱電特性の温度・試料厚みによるマッピングに初めて成功した。本研究から得られた成果は、さらなる新しい革新的熱電材料の探索に展開できると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、コンピュータだけではなく、全ての“モノ”をインターネットにつなぐ、いわゆるIoT社会へ向けた取り組みが着実に進んできている。その中で、エネルギーハーベスティングによるエネルギー創出が必須の課題としてあげられ、熱電発電の重要性が再認識されている。本研究課題により、二次元超薄膜の熱電効果の新しい研究手法を確立し、またそれを様々な物質に適用することで、これまで困難であった超薄膜領域の熱電効果の研究を飛躍的に推進できると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this research subject, we have developed a thermoelectric measurement system, in which the thickness of samples is controlled by electrochemical reaction. If we can measure the thermoelectric properties with changing the thickness of materials, the investigation of the nano-scale thermoelectrics would become possible in variety of material systems. In the fiscal year 2017, we established the method to measure the Seebeck coefficient with reducing the thickness of materials through the electrochemical etching. In the fiscal year 2018, we applied the established approach to thermoelectric materials and realized the temperature-thickness mapping of a single sample. The method established in this study would be applied to other materials, enabling us to investigate nano-scale thermoelectrics and to find novel thermoelectric.

研究分野：デバイス物理

キーワード：物性実験 電界効果 電気化学 熱電効果

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

熱を電気エネルギーに変換する熱電効果は、1821年にゼーベック効果が発見されて以来、約200年に及び連続とした研究が行われてきた。この熱電効果の歴史を振り返ると、いくつかの大きな研究の進展があった。まずは、1950年代の Bi_2Te_3 系物質の発見であり、金属から半導体へ熱電効果の研究対象がシフトした。その結果、熱電変換効率の指標である（無次元）性能指数 ZT が、実用化の目安とされる $ZT \sim 1$ を超えるようになった。そして、1990年代に量子効果、すなわち低次元系の熱電の理論が提案され、二次元電子系超薄膜などの熱電効果の研究が世界中で活発に行われるようになった。

研究代表者も本研究の開始以前より低次元電子系の熱電効果の研究を進めてきており、 ZnO 二次元電子系などでゼーベック効果の増大を観測した[たとえばPNAS **113**, 6438 (2016).]。この結果は、様々な物質を二次元薄膜にすることで、優れた熱電材料としての新機能を創出できる可能性を示唆する。しかしながら、厚さが数nm程度の超薄膜を作ることは一部の材料を除いて技術的に非常に難しく、この困難が解決できれば、低次元物質の熱電効果の研究が飛躍的に発展すると期待される。

そこで研究代表者は、電気化学的界面における化学反応を用いて、薄膜の厚さを精密に制御しながら熱電効果測定を行う方法を提案した。この、「電気二重層トランジスタ構造で膜厚・キャリア濃度を制御し、同時にゼーベック効果を測定する方法」を確立することで、二次元超薄膜の熱電効果の研究を飛躍的に推進できるとの考えのもと、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の目的を一言で述べると、「イオン液体と半導体界面における電気化学反応を制御することで超薄膜を作り出し、同時に熱電効果の膜厚依存性を測定する手法を確立すること」である。

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では、イオン液体の分解電圧（例えば3V）より小さいゲート電圧 V_G を印加した場合には、トランジスタのチャンネル部分（すなわち半導体材料）に静電的に電子が蓄積される。研究代表者は本研究の開始以前に、この電気二重層の原理で物質のキャリア密度を制御すると同時にゼーベック係数を測定する方法を開発してきた（例えばPNAS **113**, 6438 (2016); Small **12**, 3388 (2016); Nano Lett. **16**, 4819 (2016); Nano Lett. **16**, 2061 (2016); PRB **92**, 165304 (2015).)。一方、分解電圧より大きい電圧を印加すると、図1に示すようにイオン液体/半導体界面における電気化学反応により半導体最表面の原子が溶解し、試料の厚さが減少する。すなわち、半導体表面の電気化学的界面を制御しながら熱電効果測定を同時に行うことができれば、様々な半導体材料において超薄膜領域のゼーベック係数の研究が可能となると考えられる。本手法を確立し、新しい革新的熱電材料の開拓に繋げる。

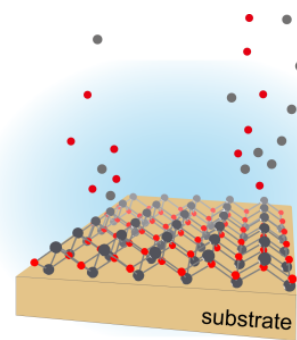


図1：半導体試料表面での電気化学反応の模式図。反応のスピードを制御し、ナノ超薄膜の形成が可能となると期待される。

3. 研究の方法

上記「2. 研究の目的」を達成するために、具体的には以下の方法、順序で研究を遂行した。

1) 熱電効果測定システムの構築

電気二重層トランジスタ構造において、ゲート電圧印加で膜厚を変調させながら、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の構造を設計・評価・最適化する。この方法を用いると、試料厚みを連続的に変化させながら熱電効果を測定できることになり、ナノ薄膜化における熱電効果の変化を系統的にモニタすることができると期待できる。

2) イオンの種類による溶解の均一性の違いの検討

本研究において膜厚の制御は電気化学反応を用いるが、この反応の起こり方・進行の具合はイオン液体の種類に強く依存すると考えられる。様々なイオン液体を用いて薄膜表面の溶解実験を行い、溶解速度と均一性を比較し、最も均一な表面が得られる条件を探す。

3) 1つの半導体試料を用いた膜厚-温度空間での熱電特性のマッピング

熱電効果に対するナノ薄膜化の効果を観測するには、試料厚みを連続的に変化させながら熱電効果を測定することが非常に有効である。また、温度依存性を精密に測定することにより、高い熱電電力因子が得られる温度域を調べることができ、これは応用面からも極めて重要である。一つの半導体試料から、膜厚-温度空間での熱電特性のマッピングを行い、ナノ薄膜化の

有効性を議論する。

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) 電気化学反応を用いたナノ超薄膜の形成と熱電効果のその場測定

ゲート絶縁体にイオン液体を用いる電気二重層トランジスタでは、イオン液体の電気化学窓より小さいゲート電圧を印加した場合、静電的なキャリアドーピングが行われる。一方、それより大きな電圧を印加すると、固液界面における電気化学反応により固体（半導体）最表面の原子が溶解し、試料の厚さを減少させることができることが報告されている (Shiogai et al., Nature Phys. 12, 42 (2016).)。まずは、この電気化学反応下における、熱電効果のその場測定を行うシステムを構築した。電気化学反応を低温（室温以下からマイナス 60° 程度まで）で行うことで、反応のスピードを制御し、さらに薄膜試料とイオン液体の積層構造に対して積層方向と垂直に温度勾配を与えて熱起電力を測定した。

本成果は、電気化学的に試料厚みを制御しながら熱電効果を測定できることを初めて示した。また、本研究成果は、Nature Communications 10, 825 (2019).として報告した。

2) イオンの構造の選択による電気化学反応の制御

電気化学反応に用いるイオンの種類による化学反応の進行するスピードや、反応（溶解）の均一性の検討を行った。イオン分子の構造を変えて電気化学反応を観察したところ、分子の大きさが大きく粘性が高くなるほど、電気化学反応の進行が抑えられることが分かった。これは、大面積試料において、均一な電気化学エッチングを行う上で重要な知見であると考えられる。さらに、イオン液体の分子の構造を変えることで、反応速度のみならず、エッチングされる材料の電子物性を変調・制御できることを発見した。例えば、FeSe 薄膜とイオン液体の界面で電気化学反応によるエッチングを行うと、イオンの種類により超伝導転移温度が 10°C 程度異なることを発見した。

本研究成果は、Phys. Rev. Materials 2, 3, 031801(R) (2018).として報告した。

3) 膜厚-温度空間での熱電特性のマッピング

上記「1) 電気化学反応を用いたナノ超薄膜の形成と熱電効果のその場測定」で構築したシステムを用いて、半導体試料の試料厚みを制御しながら熱電効果測定を行なった。特に FeSe 薄膜を半導体試料として用いた実験では、試料厚みが 1~20 ナノメートル、温度が 10~300 ケルビンの領域において、膜厚-温度空間での熱電効果のマッピングに初めて成功した。

図 2 は、試料厚み（横軸）と温度（縦軸）に対して FeSe における熱電電力因子をプロットしたものである。試料厚みの減少とともに、熱電電力因子が増大し、とくに暑さが数ナノメートルの領域において、顕著な増大を示す。さらに、室温から 50 ケルビンという広い温度領域において増大が観測されている。これは、ナノサイズもしくはナノ構造が、優れた熱電特性を目指す上で非常に有利であることを示している。

このようなマッピングを、単一の試料で実現した例はこれまでに無かった。本手法を用いることで、さらなる新しい革新的熱電材料の探索に展開できると考えている。

本研究成果は、Nature Communications 10, 825 (2019).として報告した。

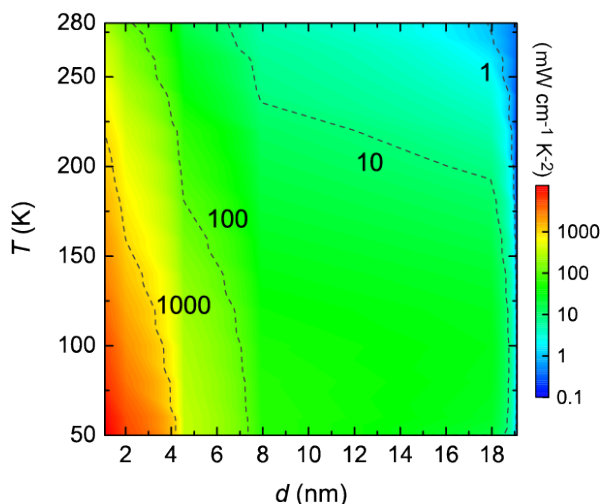


図 2 : FeSe における、熱電電力因子の温度、試料厚み依存性。電気化学反応によりナノ薄膜を形成することで、優れた熱電特性が実現される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) Sunao Shimizu, Junichi Shiogai, Nayuta Takemori, Shiro Sakai, Hiroaki Ikeda, Ryotaro

Arita, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki, and Yoshihiro Iwasa, “Giant thermoelectric power factor in ultrathin FeSe superconductor”, Nature Communications **10**, 825 (2019). (査読有)
DOI: 10.1038/s41467-019-08784-z

- 2) Tomoki Miyakawa, Junichi Shiogai, Sunao Shimizu, Michio Matsumoto, Yukihiro Ito, Takayuki Harada, Kohei Fujiwara, Tsutomu Nojima, Yoshimitsu Itoh, Takuzo Aida, Yoshihiro Iwasa, and Atsushi Tsukazaki, “Enhancement of superconducting transition temperature in FeSe electric-double-layer transistor with multivalent ionic liquids”, Phys. Rev. Materials **2**, 3, 031801(R) (2018). (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.031801

[学会発表] (計 13 件)

- 1) “Enhanced Seebeck effect in ion-gated FeSe”
Sunao Shimizu, Junichi Shiogai, Nayuta Takemori, Shiro Sakai, Hiroaki Ikeda, Ryotaro Arita, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki, Yoshihiro Iwasa
APS March Meeting 2019 (Boston, Massachusetts), 2019年3月7日
- 2) “電気二重層トランジスタと固体物性研究”
清水直
第3回全固体電池研究開発に関する研究会 (埼玉県、和光市)、2019年1月10日-11日、理化学研究所和光キャンパス、2019年1月11日
- 3) “Electric field control of thermoelectric properties in layered two dimensional materials”
Sunao Shimizu
3rd EU-Japan Workshop on Graphene and Related 2D Materials (Sendai, Japan), 2018年11月20日
- 4) 創発イオントロニクスによる新機能開拓
清水直、吉田将郎、Satria Bisri、岩佐義宏
RIKEN-NIMS 第2回 マテリアルイノベーションコア Workshop (茨城県、つくば市)、2018年11月6日
- 5) “FeSe 極薄膜の熱電効果”
清水直、塩貝 純一、野島 勉、塚崎 敦、岩佐 義宏
第78回応用物理学会周期学術講演会 (福岡国際会議場・福岡国際センター・福岡サンパレスホテル)、2018年9月5日
- 6) “Thermoelectric Effect in Ultrathin FeSe”
Sunao Shimizu, Junichi Shiogai, Nayuta Takemori, Shiro Sakai, Hiroaki Ikeda, Ryotaro Arita, Tsutomu Nojima, Atsushi Tsukazaki, Yoshihiro Iwasa
APS March Meeting 2018 (Los Angeles, California), 2018年3月9日
- 7) “Thermoelectric transport in gate-induced two dimensional electrons”
Sunao Shimizu
CEMS Topical Meeting on Emergent 2D Materials 2017 (Saitama, Japan), 2017年7月20日
- 8) “低次元電子系における熱電特性の電界制御”
清水直
熱電物質・材料の物理とデータ科学ワークショップ (大阪府、吹田市)、2017年6月27日

その他 5件、計 13 件

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

1) 研究代表者の研究成果(Nature Communications **10**, 825 (2019).)が、新聞記事（化学工業日報、2019年3月8日朝刊、5面）にて取り上げられた。

2) 研究代表者の研究成果(Nature Communications **10**, 825 (2019).)を、プレスリリースとして公開した。

http://www.riken.jp/pr/press/2019/20190305_2/

3) 研究代表者の研究成果(Nature Communications **10**, 825 (2019).)が、RIKEN Research Highlight で取り上げられた。

http://www.riken.jp/en/research/rikenresearch/highlights/20190524_FY20190006

4) 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) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※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、研究者個人に帰属されます。