

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 28日現在

機関番号：10101  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22360271  
 研究課題名（和文） 酸化物薄膜トランジスタにおける巨大熱電能の電界変調と赤外線センサー応用  
 研究課題名（英文） Electric Field Modulation of Giant Thermopower in Oxide Thin Film Transistors and its Application for IR Sensor  
 研究代表者  
 太田 裕道（OHTA HIROMICHI）  
 北海道大学・電子科学研究所・教授  
 研究者番号：80372530

研究成果の概要（和文）：酸化物半導体SrTiO<sub>3</sub>単結晶上にトップゲート型薄膜トランジスタ構造を作製し、次にゲート電圧印加によって形成される極薄2DEG層の電子輸送及び熱電能 $S$ を詳細に測定・解析した。その結果、①用いるゲート絶縁体として含水ナノ多孔質ガラス(CAN: H. Ohta *et al.*, *Nature Commun.* **1**: 118 (2010); *Adv. Mater.* **24**, 740 (2012)) が極めて有用であり、②含水ナノ多孔質ガラスにより極薄2DEGが誘起できるのは $E_{CBM} > E_{H2}$ の酸化物半導体であることを明らかにした。また、赤外線センサー特性を決定づける熱電特性についてバルク-人工超格子-電界誘起極薄2DEGの比較を行ったところ、体積キャリア濃度 $<3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ では電界誘起2DEGとバルクの熱電特性は変わらないが、 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度において極薄2DEGは人工超格子と同様にバルクの5倍の熱電能(=25倍の性能指数 $ZT \sim 2$ )を示し、赤外線センサーとして有用であることが分かった。

研究成果の概要（英文）：Top-gate type thin film transistor structure was fabricated on an oxide semiconductor, SrTiO<sub>3</sub> single crystal plate. The electron transport and the thermopower  $S$  for the extremely thin two-dimensional electron gas, which can be formed on the SrTiO<sub>3</sub> crystal by a gate voltage application, were precisely measured / analyzed. As a result of this study, followings were clarified. 1) Water incorporated nano-porous glass [CAN: H. Ohta *et al.*, *Nature Commun.* **1**: 118 (2010); *Adv. Mater.* **24**, 740 (2012)] is very useful as a gate insulator. 2) Extremely thin 2DEG can be generated on the oxide semiconductor surface when  $E_{CBM}$  of the oxide semiconductor is greater than  $E_{H2}$ . 3) Extremely thin 2DEG ( $n_{3D} > 4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) exhibited unusually large  $S$ -value, which is five times larger than that of bulk (Figure of merit,  $ZT \sim 2$ ). This clearly demonstrates that the transistor approach works well as the thermoelectric infrared sensor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2011年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2012年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
年度			
総計	13,200,000	3,960,000	17,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：二次元電子ガス、熱電能、電界変調、赤外線センサー

### 1. 研究開始当初の背景

縮退半導体／絶縁体人工超格子や誘電体／半導体ヘテロ界面に形成される厚さが熱的ド・ブroy波長以下の極薄二次元電子ガス (2DEG) 層は、量子化準位形成による状態密度 (DOS) 増大により、金属的な高い電気伝導度を維持したまま、バルクの数倍 (SrTiO<sub>3</sub>の場合、厚さ 3.905 Å の 2DEG 層はバルクの 5 倍) の巨大熱電能 ( $S \propto \partial \text{DOS} / \partial E$ ) を示す [H. Ohta *et al.*, *Nature Mater.* **6**, 129 (2007)]。

例えば、SrTiO<sub>3</sub> の 2DEG 層のみの熱電変換性能指数 [ $ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1}$ 、ここで  $\sigma$ 、 $\kappa$  は導電率と熱伝導率] は室温で最大 2.4 と見積もられ、熱電変換材料実用化の目安とされる  $ZT = 1$  を超えるが、①2DEG 層が極めて薄く、②分厚い絶縁層が必要で、③熱電特性の変調が難しいため、実用化は極めて困難である。しかし、基礎科学的には 2DEG 層の巨大  $S$  は非常に興味深い。現在の研究戦略は、熱電特性の変調である。前述のように、2DEG 層は人工超格子やヘテロ界面に自然に形成される他、絶縁体／半導体ヘテロ界面に電界を印加することで強制的に作製できると考えられる。また、巨大  $S$  値の電界変調ができれば、熱電発電や熱電冷却のようなパワーデバイスではなく、赤外線センサーのような小型デバイスへの応用は十分可能と考えられる。

### 2. 研究の目的

酸化物熱電材料として知られる SrTiO<sub>3</sub> 上に薄膜トランジスタ (TFT) 構造を作製し、高いゲート電圧を印加することで電界誘起 2DEG 層の厚さを熱的ド・ブroy波長以下に制御することで、三次元伝導体であるバルクの 5 倍以上の巨大熱電能を電界変調し、その赤外線センサー (熱電) 特性を明らかにすることを目的とした。極薄 2DEG 層の巨大  $S$  値の電界変調は提案者独自の研究であり、結果は熱電材料学者にとって有用な設計指針を与えると期待した。

### 3. 研究の方法

SrTiO<sub>3</sub> などの酸化物半導体単結晶または薄膜上に、様々な酸化物をゲート絶縁体として用いた TFT 構造を作製し、トランジスタ特性を調査した。キャリア濃度・移動度および熱電能 (図 1 および図 2) などの電子輸送特性は室温および室温以下 (極低温) で測定し、得られる測定結果を半導体デバイスシミュレータにより解析した。またキャリア蓄積前後のゲート絶縁体の構造を高分解能走査型透過電子顕微鏡で観察・計測した。

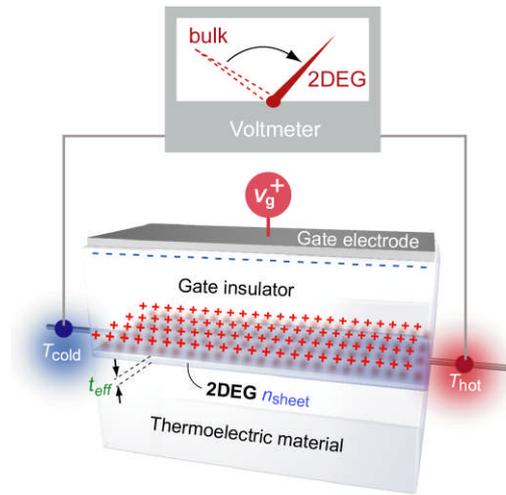


図 1 電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能のイメージ。例えば n 型熱電材料上に薄膜トランジスタ構造を作製し、大きな正のゲート電圧を印加することで人工超格子を作製することなく、巨大熱電能を示す極薄二次元電子ガスを実現できる。

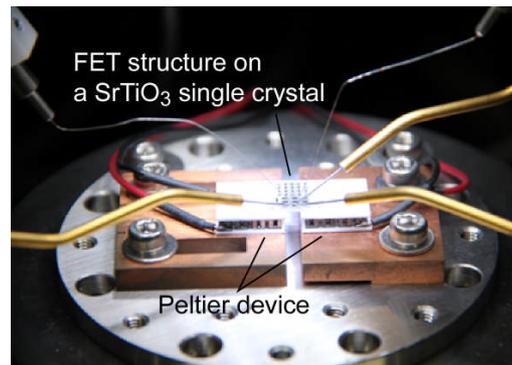


図 2 薄膜トランジスタ構造の熱電能計測の様子。2 つのペルチェ素子を用いて 400 ミクロンのチャンネルに温度差を付与し、その温度差を 2 本の極細熱電対で計測するとともに、チャンネルに発生する熱起電力を計測した。

### 4. 研究成果

#### (1) 含水ナノ多孔性ガラスの発見ー液体の水が固体ゲート絶縁体にー

ゲート絶縁体 C12A7 薄膜の作製条件を種々検討した結果、直径約 10 nm のナノポアを体積分率 40% 含有するナノ多孔性ガラスが作製できることを見出した (図 3)。各種分析の結果、このナノポアは超純水で満たされていることが分かった。大気中の湿気を毛細管効果で吸い込んだ、いわばスポンジである。この含水ナノ多孔性ガラス (以下 CAN: Calcium Aluminate with Nanopore) をゲー

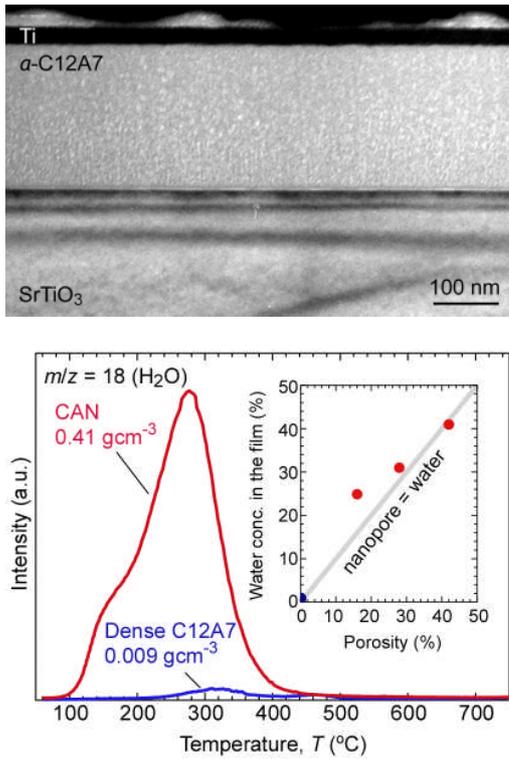


図 3 (上) 含水ナノ多孔性ガラス CAN 薄膜の断面透過型電子顕微鏡像。CAN 薄膜中に白く見えているのが直径 10 nm 程度のナノポア。(下) CAN 薄膜中の水の昇温脱離スペクトル。280°C に大きな水の脱離ピークが見られる。水の体積含有率は約 40%。

ト絶縁体として用いて SrTiO<sub>3</sub>-FET を作製し、ゲート電圧を印加するとナノポア中の水の電気分解が起こることが分かった。正電圧印加時には SrTiO<sub>3</sub> 表面に押し付けられた H<sup>+</sup> (=H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) イオンが SrTiO<sub>3</sub> 中の伝導電子を引き付け、SrTiO<sub>3</sub> 表面は極薄金属に変化する。これによって並行平板配置での水電解が起こるのである。CAN を用いることで液体の水を固体のように扱うことができ、かつ電気二重層トランジスタを超える高濃度シートキャリアが蓄積可能であることが分かった。

## (2) 電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能変調

図 4 に SrTiO<sub>3</sub>-FET のシートキャリア濃度と  $|S|$  値の関係 (室温) をまとめて示す。なお、CAN ゲート SrTiO<sub>3</sub>-FET はメモリ効果を示すことから、計測はゲート電圧印加→熱電能→Hall 効果のように逐次的に行われた。CAN ゲート SrTiO<sub>3</sub>-FET のシートキャリア濃度はゲート電圧・印加時間の増加に伴って増加し、水を含まない C12A7 で誘起可能な濃度を二桁も上回る  $\sim 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の高濃度シートキャリアが誘起できることが分かった。また、 $|S|$  値はシートキャリア濃度の増加に伴い

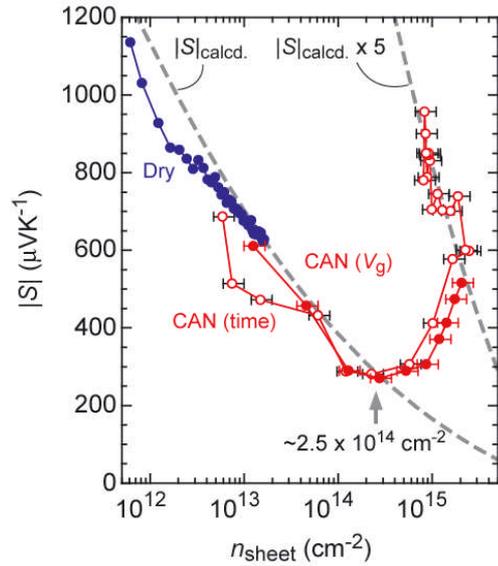


図 4 CAN ゲートトランジスタのチャネルのシートキャリア濃度と熱電能の関係 (室温)。トランジスタチャネルの熱電能  $|S|$  はゲート電圧 (=シートキャリア濃度) の増加に伴って一旦減少したが、シートキャリア濃度が  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  を超えるとバルクの 5 倍に増大した。

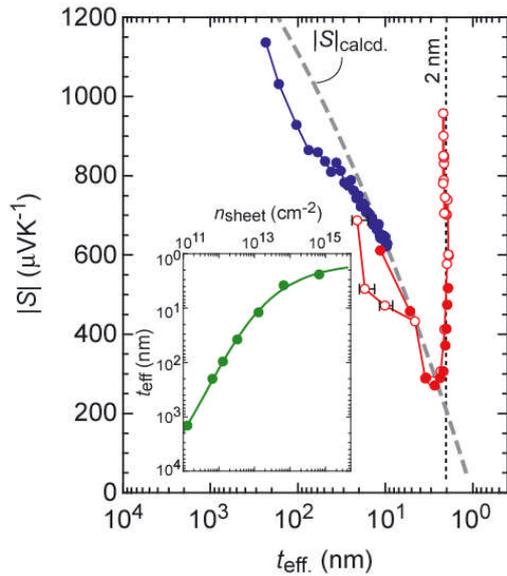


図 5 CAN ゲートトランジスタの有効チャネル厚さと熱電能の関係 (室温)。有効チャネル厚さが 2 nm 以下になると急激に熱電能が増大することが分かった。

一旦減少したが、シートキャリア濃度が  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  のときに  $270 \mu\text{VK}^{-1}$  を極小として、それ以上のシートキャリア濃度になると再び増大する、V 字回復を示した。

この V 字回復現象を検証するため、デバイスシミュレータによるキャリアデプスプロファイル計算を行い、バルク SrTiO<sub>3</sub> のキャ

リア濃度と熱電能の関係を用いて 2DEG 層の熱電能を算出し、実験データと比較した。シートキャリア濃度が  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  以下の領域においては  $|S|$  値の実測値はバルクの計算値（点線）とほぼ一致したが、それ以上のシートキャリア濃度になると  $|S|$  値はバルクの 5 倍に増大し、その巨大熱電能が電界変調できることが分かった。また、このとき 2DEG 層の有効厚さは  $\sim 2 \text{ nm}$  と見積もられ、熱的ド・ブロイ波長よりも薄くなっている（図 5）。

### (3)電界誘起二次元電子ガスの熱電特性

TFT 構造の  $|S|$  値のキャリア濃度依存性をバルク及び SrTiO<sub>3</sub> 人工超格子と比較するため、 $|S|$  値をシートキャリア濃度/有効厚さ（ $\sim$ キャリア濃度）に対してプロットした（図 6）。キャリア濃度/有効厚さが  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以下のとき、FET 構造の  $|S|$  値はバルク及びバルクの計算値（点線）とよく一致し、シートキャリア濃度/有効厚さが一桁上昇すると  $|S|$  値は  $200 \mu\text{VK}^{-1}$  減少する。また、キャリア濃度/有効厚さが  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を超えるとバルクのラインから外れて FET の  $|S|$  値は上昇し、SrTiO<sub>3</sub> 人工超格子で観測されたバルクの 5 倍に相当する  $|S|$  値に近い値を示すことが分かった。すなわち、FET 構造を用いた熱電能電界変調法により、試料一つで SrTiO<sub>3</sub> の  $|S|$  値とキャリア濃度の関係が明らかにできるとともに、人工超格子を作製することなく性能の良い熱電材料を創製することが可能といえる。

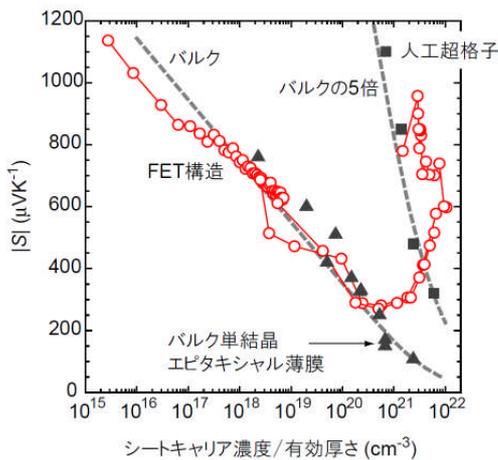


図 6 バルク、人工超格子とトランジスタ構造の熱電能の比較。

### (4)含水ナノ多孔性ガラスでキャリア濃度電界変調可能な酸化半導体

含水ナノ多孔性ガラス CAN をゲート絶縁体

として用いて種々の酸化半導体 (KTaO<sub>3</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>) 薄膜トランジスタを作製し、ゲート電圧印加によって形成される極薄 2DEG 層の電子輸送及び  $S$  を、酸化半導体の伝導帯下端のエネルギー ( $E_{\text{CBM}}$ ) と水素発生電位 ( $E_{\text{H}_2}$ ) の関係に着目して調査した。

KTaO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> ( $E_{\text{CBM}} > E_{\text{H}_2}$ ) では、ゲート電圧印加に伴いシートキャリア濃度が急激に増加した。 $|S|$  値は一旦減少したが、キャリア濃度が  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  を越えると増大し、バルクの 5 倍に相当する大きな値を示した。一方、WO<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜 ( $E_{\text{CBM}} < E_{\text{H}_2}$ ) を活性層とした場合、ゲート電圧印加に伴い熱電能は単調減少し、KTaO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3</sub> に見られた V 字回復現象は見られなかった。以上の結果から、CAN を用いる極薄二次元電子ガスのキャリア電界変調のポイントは  $E_{\text{CBM}}$  と  $E_{\text{H}_2}$  の関係であり、含水ナノ多孔質ガラスにより極薄 2DEG が誘起できるのは  $E_{\text{CBM}} > E_{\text{H}_2}$  の酸化半導体であることが明らかになった（図 7）。

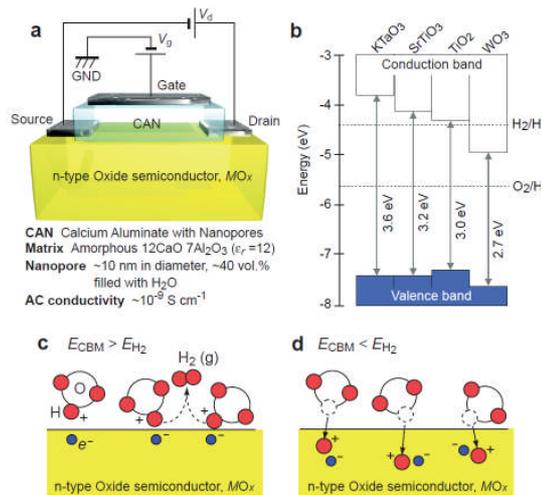


図 7 n 型酸化半導体上の CAN ゲートトランジスタ構造とキャリア電界変調。伝導帯下端エネルギーが水素発生電位よりも高エネルギー側にある SrTiO<sub>3</sub> や KTaO<sub>3</sub> では図 c のように H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> によるキャリア濃度変調と、大きな熱電効果を示す極薄二次元電子ガスが実現する。

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 9 件)

- [1] H. Jeen, W. S. Choi, J. W. Freeland, H. Ohta, C. U. Jung, and H. N. Lee, "Topotactic Phase Transformation of the Brownmillerite SrCoO<sub>2.5</sub> to the Perovskite SrCoO<sub>3-δ</sub>", *Adv. Mater.* (2013). In press. 査読有
- [2] H. Ohta, "Electric-field thermopower modulation in SrTiO<sub>3</sub>-based field-effect transistors", *J. Mater. Sci.* 48, 2797-2805 (2013). 査読有 (DOI 10.1007/s10853-012-6856-6)
- [3] S. Zheng, C. A. J. Fisher, T. Kato, Y. Nagao, H. Ohta, and Y. Ikuhara, "Domain formation in anatase TiO<sub>2</sub> thin films on LaAlO<sub>3</sub> substrates", *Appl. Phys. Lett.* 101, 191602-1-5 (2012). 査読有 (DOI 10.1063/1.4766338)
- [4] H. Ohta, T. Mizuno, S. Zheng, T. Kato, Y. Ikuhara, K. Abe, H. Kumomi, K. Nomura, and H. Hosono, "Unusually large enhancement of thermopower in an electric field induced two-dimensional electron gas", *Adv. Mater.* 24, 740-744 (2012). 査読有 (DOI 10.1002/adma.201103809)
- [5] 太田裕道, "電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能変調", *セラミックス* 47, 520-523 (2012). 査読無 (<http://ci.nii.ac.jp/naid/40019323264>)
- [6] 太田裕道, "チタン酸ストロンチウムの熱電ゼーベック効果", *応用物理* 81, 740-745 (2012). 査読無 (<http://ci.nii.ac.jp/naid/40019428632>)
- [7] T. Mizuno, Y. Nagao, A. Yoshikawa, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara, and H. Ohta, "Electric field thermopower modulation analysis of an interfacial conducting layer formed between Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>", *J. Appl. Phys.* 110, 063719 (2011). 査読有 (DOI 10.1063/1.3633217)
- [8] Y. Nagao, A. Yoshikawa, K. Koumoto, T. Kato, Y. Ikuhara, and H. Ohta, "Experimental characterization of the electronic structure of anatase TiO<sub>2</sub>: Thermopower modulation", *Appl. Phys. Lett.* 97, 172112 (2010). 査読有 (DOI 10.1063/1.3507898)
- [9] H. Koide, Y. Nagao, K. Koumoto, Y. Takasaki, T. Umemura, T. Kato, Y. Ikuhara, and H. Ohta, "Electric field modulation of thermopower for transparent amorphous oxide thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 97, 182105 (2010). 査読有 (DOI

10.1063/1.3512870)

[学会発表] (計 48 件)

- [1] H. Ohta, "Two dimensional thermoelectric effect", Distinguished Lecture Series for 2012 fall semester in Sungkyunkwan University, Sungkyunkwan University, Korea, 2012年12月12日 (招待講演)
- [2] H. Ohta, "Electric field thermopower modulation of 2DEG in oxide semiconductor based field effect transistors", MRS 2012 Fall Meeting, Hynes Convention Center, Boston, USA, 2012年11月26日-30日 (招待講演)
- [3] H. Ohta, "Unusually large thermopower enhancement in an electric field induced two-dimensional electron gas", E-MRS 2012 Spring Meeting, Congress Center, Strasbourg, France, 2012年5月14日-18日 (招待講演)
- [4] H. Ohta, "Electric-Field Thermopower Modulation Method", International workshop Japan-Finland March Meeting for the future in thermoelectrics, Nagoya Univ., Nagoya, 2012年3月13日 (招待講演)
- [5] 太田裕道, "高分解能X線回折法による金属酸化物薄膜の分析", 第240回X線分析研究懇談会, 名古屋大学 (名古屋), 2011年12月2日 (招待講演)
- [9] H. Ohta, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Water electrolysis induced 2D metal formation in SrTiO<sub>3</sub>", the XX International Materials Research Congress 2011 (IMRC 2011), Hotel Casa Magna Marriot, Cancun, Mexico, 2011年8月17日
- [10] 太田裕道, "温度差で発電する熱電材料-酸化物の挑戦", 超精密加工専門委員会第62回研究会, 大阪ガーデンパレス (大阪), 2011年7月13日 (招待講演)
- [11] 太田裕道, "チタン酸ストロンチウムの熱電現象", 新化学発展協会 電子情報技術部会講演会, 新化学発展協会会議室 (東京), 2011年3月28日 (招待講演)
- [12] 太田裕道, "水の電気分解を利用したSrTiO<sub>3</sub>の金属化と熱電能", 第55回固体イオニクス研究会「遷移金属複合酸化物:新しい合成法, 物質, 物性」, 京都国際会館 (京都), 2011年1月26日 (招待講演)
- [13] 太田裕道, "酸化物半導体における熱電能のゲート電界変調", 第5回KEK連携研究会「熱電変換材料と新規機能物質」, 筑波大学 (つくば), 2010年12月18日 (招待講演)
- [14] 太田裕道, "チタン酸ストロンチウムの熱電能", 第19回強相関コアセミナー, 産総研

つくば中央(つくば)、2010年12月17日(招待講演)

[15] Hiromichi Ohta, "Electric Field Modulation of Thermopower for SrTiO<sub>3</sub>", MRS 2010 spring meeting, Moscone West Convention Center, San Francisco, CA, 2010年4月5日-9日(招待講演)  
他 33 件

〔図書〕(計 2 件)

[1] 太田裕道, サーマルマネジメント～余熱・排熱の制御と有効利用(分担:第4編 第2章 4. 電界効果を利用した熱電材料の評価手法の開発), pp. 247-253, エヌ・ティ・エス (2013).

[2] H. Ohta, K. Koumoto, Multifunctional Oxide Heterostructures (Chapter 10 Thermoelectric oxides: films and heterostructures), pp.296 - 316, Oxford (2012).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 3 件)

[1]チタン酸ストロンチウム用のエッチング液組成物、形状加工されたチタン酸ストロンチウム膜の製造方法及びチタン酸ストロンチウム膜の加工方法

発明者: 小野貴司, 萩原三雄, 藤村 悟史, 太田裕道

権利者: 東京応化工業株式会社, 国立大学法人名古屋大学

種類: 特許

番号: 特開 2013-23409

出願年月日: 2011年07月21日

国内外の別: 国内

[2]多孔性絶縁体及び電界効果トランジスタ

発明者: 太田裕道, 水野 拓, 小野貴司, 萩原三雄

権利者: 国立大学法人名古屋大学, 東京応化工業株式会社

種類: 特許

番号: 特開 2012-33910

出願年月日: 2011年06月29日(優先日 2010.6.30)

国内外の別: 国内

[3]電界効果トランジスタ及び電界効果トランジスタの製造方法

発明者: 太田裕道, 小出浩貴, 高木利哉, 藤本隆史

権利者: 国立大学法人名古屋大学, 東京応化工業株式会社

種類: 特許

番号: 特開 2012-64687

出願年月日: 2010年09月15日

国内外の別: 国内

〔その他〕

○ホームページ

<http://functfilm.es.hokudai.ac.jp/>

○新聞報道等(計 11 件)

[1]「熱電材料 名大などが新評価法 電界効果トランジスタ活用」, 日刊工業新聞 (2012年1月9日)

[2]「温度差使う熱電効果 名大, 起電力を5倍に 薄膜トランジスタ型で」, 日経産業新聞 (2012年1月5日)

[3]「名古屋大大学院 熱電材料の性能1試料で最適化 電界効果利用 新評価手法を開発」, 電波新聞 (2012年1月4日)

[4]「名大など, 電界効果を利用した熱電材料の性能最適化手法を開発」, Yahoo! JAPAN ニュース(Web) (2011年12月28日)

[5]「簡単・安価に熱電材料 水を利用し絶縁体から作製 名大・太田准教授ら」, 科学新聞 (2010年12月3日)

[6]「JSTと名古屋大学 新熱電材料実用化へ希少金属使わずに特性発現」, 鉄鋼新聞 (2010年11月24日)

[7]「名大など, 水の電気分解利用し絶縁体から熱電材料を作製--JST 課題解決型基礎研究の一環として実施」, Tech-On! (Web) (2010年11月17日)

[8]「熱を電気に変換する金属材料を開発」, NHK おはよう東海 (2010年11月17日)

[9]「熱を電気に。新材料」, NHK おはよう日本 (2010年11月17日)

[10]「絶縁体から高熱電性能一名大, 金属シート作製」, 日刊工業新聞 (2010年11月17日)

[11]「工場や車の廃熱→電気に変換材料低コスト製造一名大など, 水を使う技術開発」, 中日新聞 (2010年11月17日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

太田 裕道 (OHTA HIROMICHI)

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号: 80372530

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし