

研究報告書

「電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：太田 裕道

1. 研究のねらい

本研究の目的は、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 電界効果トランジスタ (FET) の二次元電子ガス (2DEG) の厚さを、高いゲート電圧印加によって熱的 de Broglie 波長 (数 nm) 以下に制御することにより (図 1)、三次元伝導体である SrTiO_3 パルクの 5 倍以上の巨大熱電能 (= Seebeck 係数) を示し、従来の重金属熱電材料 (Bi_2Te_3 など) を上回る高効率熱電変換材料を創製することである。クリーンエネルギー技術の一つとして近年注目されている熱電変換技術により廃熱の再資源化を効率よく行うためには、伝導電子を熱的 de Broglie 波長よりも薄い量子井戸 (二次元伝導層) に閉じ込めることによって得られる巨大熱電能を利用すればよいが、この手法は人工超格子の作製が困難な熱電材料には適用できないという問題があった。本研究の最大の特徴は、電界効果トランジスタのゲート電圧印加により二次元伝導層を作製する点である。電界で二次元伝導層を誘起する本手法は、人工超格子の作製が困難な材料にも適用可能であるため、巨大熱電能を引き出す画期的な手法となる。すなわち、本手法が確立されれば、ある物質が熱電変換材料としての素質を持つかどうかのスクリーニングが容易になり、新しい熱電変換材料の探索研究にも貢献できる。なお、熱電変換材料の創製に電界誘起二次元伝導層を用い、ゲート電圧で量子サイズ効果を引き起こし、熱電能を増大させるという試みはこれまでに全く報告例はなく、学術的インパクトは極めて高いと考えている。

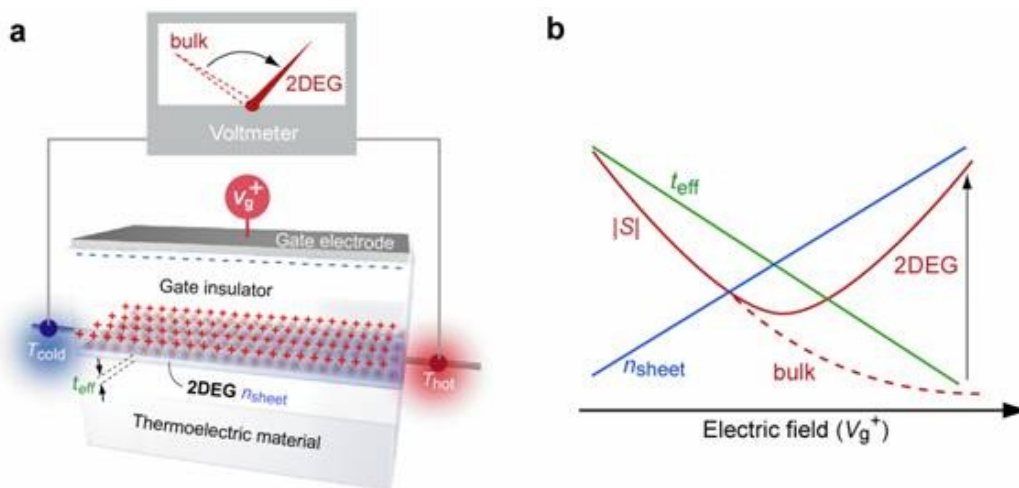


図 1 熱電能電界変調法の作業仮説。(a) n 型熱電材料上に形成された FET 構造にゲート電圧 (V_g^+) を印加することで誘起される 2DEG に温度差を付与して熱起電力を計測する方法、(b) V_g^+ の増加に伴って電子濃度 n_{sheet} は増加するが、逆に有効厚さ t_{eff} は減少する。バルクの場合、 $|S|$ は電子濃度の増加に伴い絶対値が減少するが (図中の破線)、有効厚さが数ナノメートルに薄くなった時、V 字回復現象が観測できると予想した。

2. 研究成果

2.1. 優れた FET 動作のためのゲート絶縁体の探索 - 巨大熱電能が観測されない -

熱電能を電界変調するためには優れた動作特性を示す SrTiO_3 -FET が必要不可欠である。本研究では、種々の絶縁体酸化物をゲート絶縁体とした SrTiO_3 -FET を作製し、最適なゲート絶縁体の探索を行った。その結果、アルミナセメントの主成分として知られる $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) をゲート絶縁体として用いることで(図 2ab)、しきい値電圧 ~ 0.3 V、ON/OFF 比 $\sim 10^6$ 、実効移動度 ~ 2 cm^2/Vs 、サブスレショルドスイング ~ 0.5 V/decade といった、過去の報告値を上回る優れた特性(室温)を示す SrTiO_3 -FET の作製に成功した(図 2c)。しかし、熱電能 $|S|$ はゲート電圧印加に伴って単調減少 ($1150 \rightarrow 600$ $\mu\text{V/K}$) だけで、期待していた V 字回復は観測されなかった(図 2d)。これは、電界誘起可能なキャリア濃度が不十分 ($\sim 10^{13}/\text{cm}^2$) であり、2DEG の有効厚さが熱的 de Broglie 波長に比べ分厚い (~ 10 nm) ためである。なお、イオン液体や電解液を用いる電気二重層トランジスタでは $\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ を超える濃度のシートキャリアが蓄積可能であることが知られているが、液体の介在による熱電能計測への悪影響を考慮して本研究には使用しなかった。

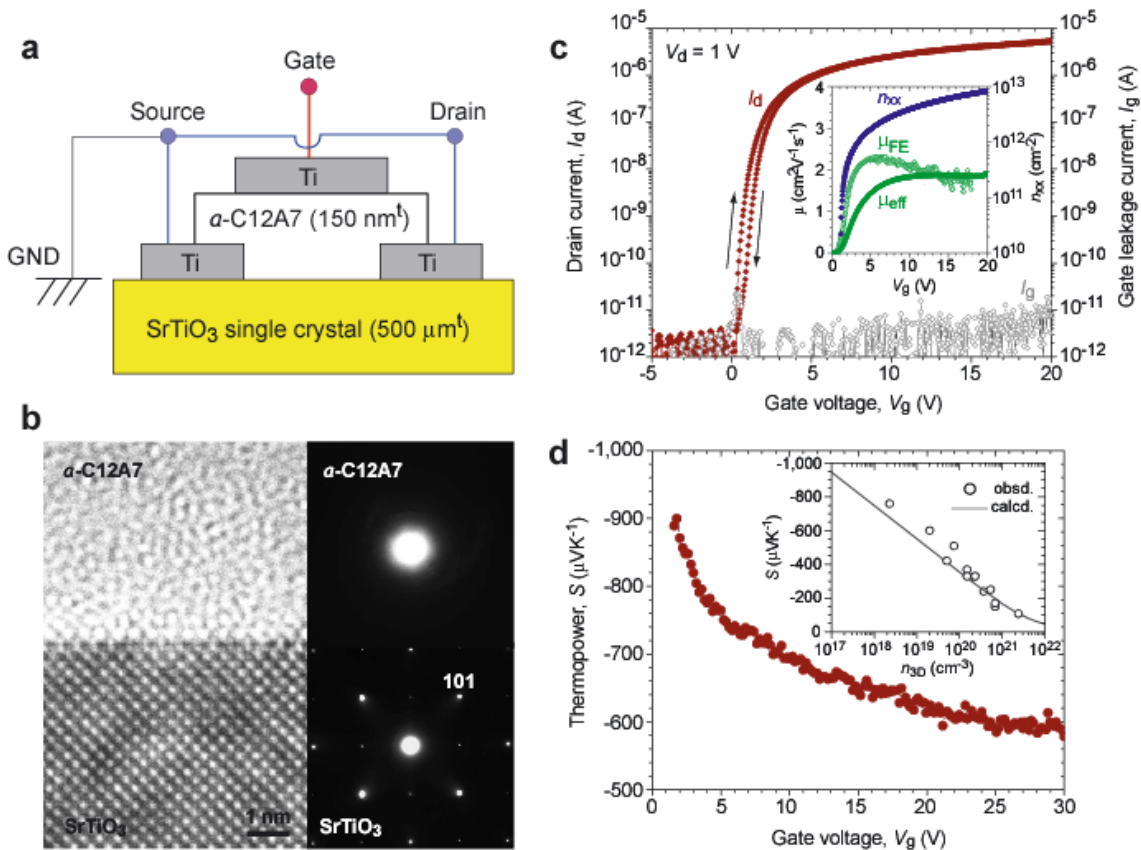


図2 アモルファス C12A7 ゲート SrTiO_3 -FET。(a) デバイス構造の模式図。厚さ 0.5 mm の SrTiO_3 単結晶板上に、厚さ 150 nm のゲート絶縁体 C12A7 を PLD 法により、20 nm の Ti 電極を EB 蒸着法により作製した(室温)。デバイスサイズはチャンネル長 L/チャンネル幅 W = 200/400 μm である。(b) 原子レベルで急峻なゲート絶縁体/ SrTiO_3 界面の TEM 像。(c) SrTiO_3 -FET の伝達特性(室温)。 $10^{13}/\text{cm}^2$ のシートキャリアを誘起でき、実効移動度は ~ 2 cm^2/Vs であった(挿入図)。(d) 熱電能 S のゲート電圧依存性。 $|S|$ 値はゲート電圧の増加に伴って単調減少しただけであった。

2.2. 含水ナノ多孔性ガラスの発見 - 液体の水が固体ゲート絶縁体に -

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 (図 3b-d)。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) をゲート絶縁体として用いて SrTiO₃-FET を作製したところ、伝達特性 (図 3e) には大きな反時計回りのヒステリシスが観測され、同時に通常の FET と比較して数桁大きなゲート電流も観測された (図 3f)。またゲート容量にも反時計回りのヒステリシスが観測された (図 3g)。このような FET 特性は可動イオンがゲート絶縁体に介在する場合に見られることが良く知られている。すなわち、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り、SrTiO₃ 表面に押し付けられた H⁺ (=H₃O⁺) イオンが SrTiO₃ 中の伝導電子を引き付け、SrTiO₃ 表面は極薄金属に変化する。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。

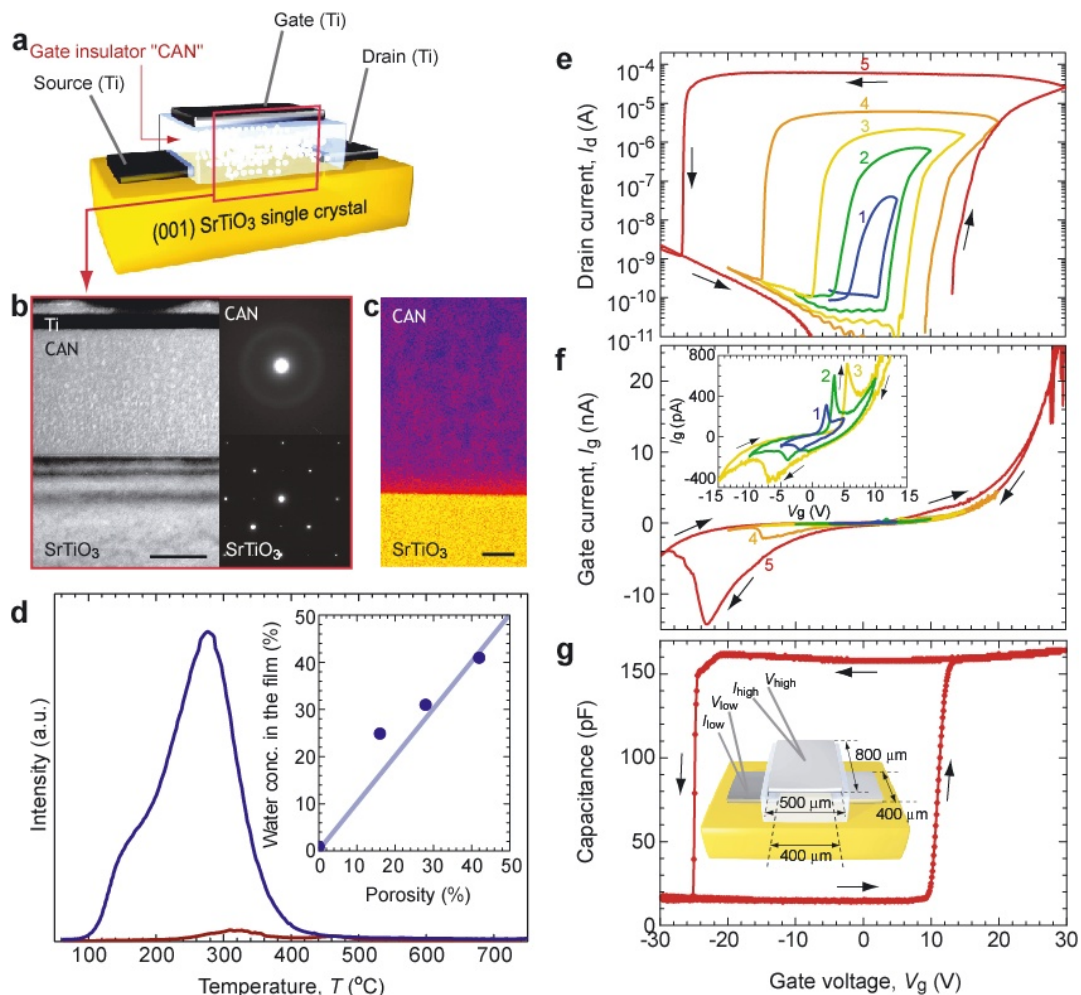


図3 含水ナノ多孔性ガラス CAN ゲート SrTiO₃-FET。(a) 厚さ 0.5 mm の SrTiO₃ 単結晶板上に直径約 10 nm のナノ水を体積分率 40% 含有する CAN (b, c) をゲート絶縁体として FET を作製した。(d) CAN 薄膜中の H₂O の TDS スペクトル (青) には巨大なピークが観測される。(e-g) CAN ゲート SrTiO₃-FET の (e) ドレイン電流、(f) ゲート電流、(g) ゲート容量のゲート電圧依存性。

2.3. 電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能電界変調 - バルクの 5 倍の熱電能を達成 -

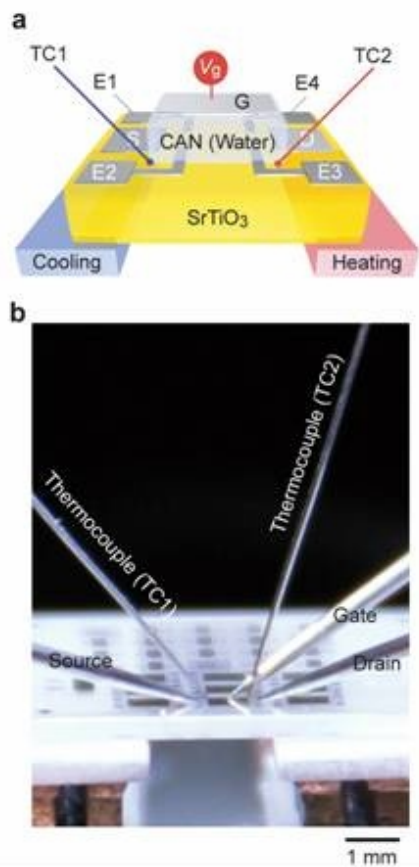


図 4 熱電能電界変調の計測方法。(a) CAN ゲート SrTiO₃-FET の模式図。図 3a に示す FET 構造に加え van der Pauw 配置の電極 (E1-E4) を備える。ゲート電圧を印加して 2DEG を形成した後、デバイスの下にセットした二つのペルチェ素子を用いてチャネル両端に温度差を付与し、極細 K 熱電対 (TC1、TC2) で温度差を計測すると同時に、ソース-ドレイン電極間に発生する熱起電力を計測した。その後、van der Pauw 配置の電極を用いて Hall 効果測定を行い、シートキャリア濃度を計測した。(b) 実際の熱電能計測の様子。

CAN をゲート絶縁体として作製した SrTiO₃-FET にゲート電圧を印加したときの熱電能とシートキャリア濃度 (Hall 効果) を詳細に調べた (図 4)。CAN ゲート SrTiO₃-FET は図 3e に示すように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った。図 5 に熱電能とシートキャリア濃度の (a) ゲート電圧依存性と (b) 電圧印加時間依存性を示す (室温、比較のために水を含まない C12A7=dry C12A7 ゲート SrTiO₃-FET の結果も示す)。CAN ゲート SrTiO₃-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、dry 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、熱電能 $|S|$ はシートキャリア濃度の増加に伴い一旦減少したが、シートキャリア濃度が $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ のときに $270 \mu\text{V/K}$ を極小として、それ以上のシートキャリア濃度になると増大する、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 SrTiO₃ のキャリア濃度と熱電能の関係 (図 2d の挿入図) を用いて 2DEG 層の熱電能を算出し、実験データと比較した (図 6)。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熱電能の実測値は計算値とほぼ一致したが、それ以上のシートキャリア濃度になると熱電能はバルクの 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、そのときの 2DEG 層の有効厚さは $\sim 2 \text{ nm}$ と見積もられ、熱的 de Broglie 波長よりも薄くなっていることが分かった。二桁上回る CAN を用いることにより、C12A7 (SiO₂ や Al₂O₃ などと同様) ゲート絶縁体で、2DEG 層の有効厚さを 2 nm まで薄くすることができた。以上のように、本研究ではバルクの 5 倍の巨大熱電能の電界変調に世界で初めて成功した。

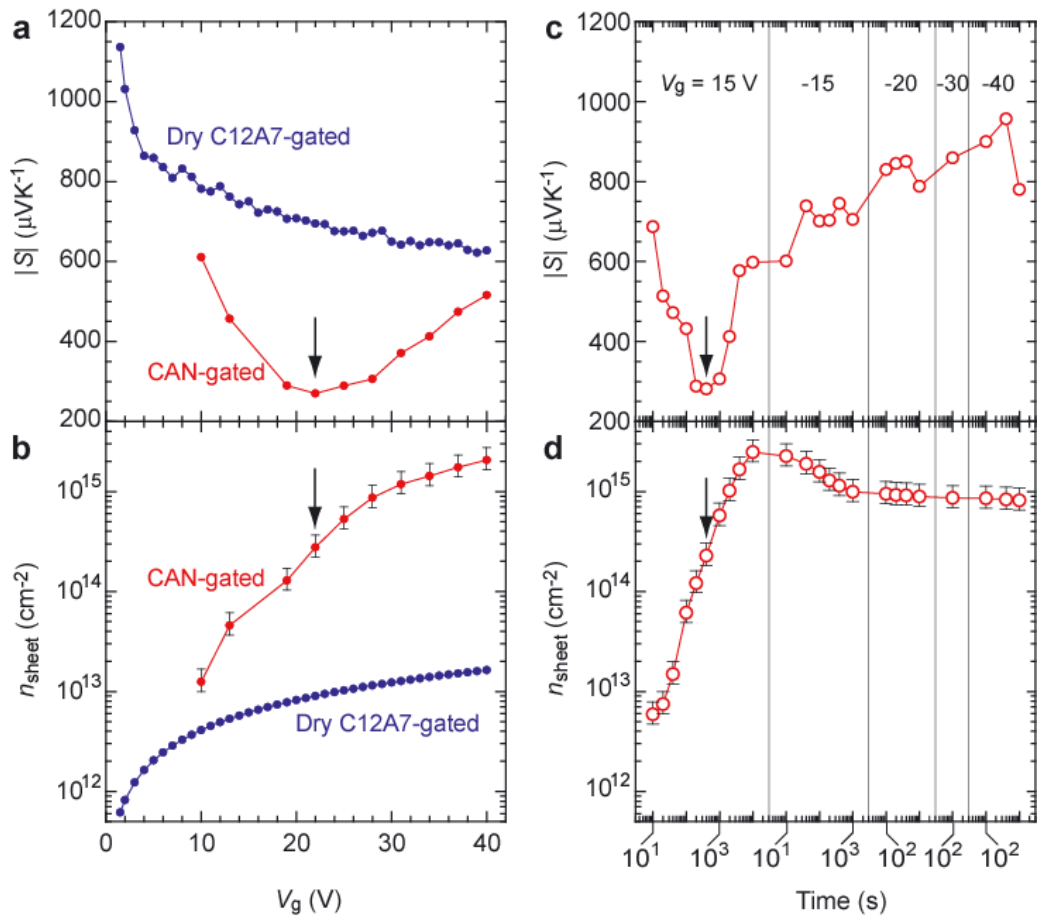


図 5 CAN ゲート SrTiO₃-FET の室温における熱電能 $|S|$ とシートキャリア濃度 n_{sheet} の印加ゲート電圧依存性(a, b)とゲート電圧印加時間依存性(c, d)。

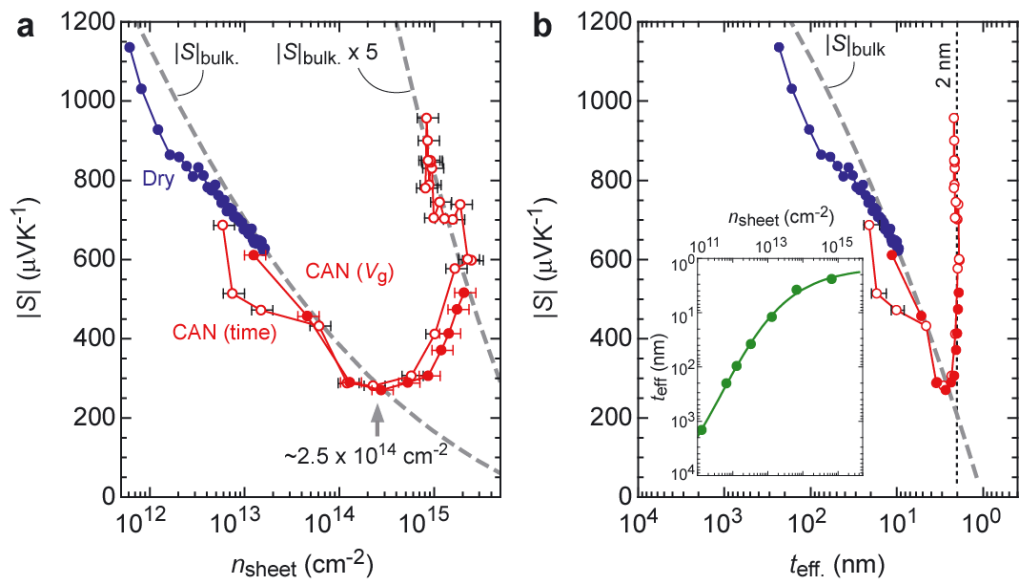


図 6 CAN ゲート SrTiO₃-FET の熱電能 $|S|$ の(a)シートキャリア濃度 n_{sheet} 依存性と(b)チャンネル有効厚さ t_{eff} 依存性。

ナノメートルオーダーの極細半導体細線に蓄積される一次元電子ガス(1DEG)は伝導帯電子状態密度の離散化に伴う量子サイズ効果に起因したユニークな光・電子・磁気物性を示すことから、1DEG 形成により金属酸化物半導体の物性を化合物半導体以上に高めることが可能と考えられる。今後は、AFM リソグラフィー技術などを利用して、金属酸化物半導体上にナノメートルオーダーの極細 1DEG を電界誘起することで超巨大熱電能の観測を試みたい。

4. 自己評価

巨大熱電能の電界変調に成功したことにより、熱電材料の探索研究に新たな手法を提案できたと考えている。偶然にも含水ナノ多孔性ガラスを発見し、理想的な電界変調に繋がった。当初目標は概ね達成できたと考えている。

5. 研究総括の見解

本研究では、より実用的でかつ簡便な視点から、独創的なアイデアとして電界効果トランジスタ構造を採用することで、高電界印加による伝導層厚さを制御して二次元伝導層を形成し、これにより生じる巨大ゼーベック係数を利用した高効率熱電変換材料の創製を目指した。その結果、酸化物熱電材料であるSrTiO₃を用い、ゲート絶縁膜としてアルミナセメントの主成分である12CaO・7Al₂O₃(C12A7)を用いることで良好なSrTiO₃-FETの作製に成功した。しかしながら本構造だけでは、三次元伝導から二次元伝導薄層へ繋がる熱起電力(熱電能)の回復増大は見られなかったが、改めて水を含む多孔性ガラスを開発することで、水の電気分解を利用して10E15レベルの高濃度シートキャリア(薄層金属)の蓄積効果を発現出来た意義は非常に大きい。新たな含水ナノ多孔性ガラスを開発してゲート絶縁膜とすることで、熱電能のV字型回復が観測され、バルクの5倍に相当する熱電能の電界変調の実証に成功したことは、新しい熱電変換材料の探索加速に対して、大きな貢献があったと認められ学術的な視点も含めて大きく評価できる。今後は、これを利用した熱電材料の開発を含めてさらなる展開を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表: 10件

1. **H. Ohta**, Y. Masuoka, R. Asahi, T. Kato, Y. Ikuhara, K. Nomura, and H. Hosono, "Field-modulated thermopower in SrTiO₃-based field-effect transistors with amorphous 12CaO・7Al₂O₃ glass gate insulator", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 113505 (2009)
2. **H. Ohta**, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Field-induced water electrolysis switches an oxide semiconductor from an insulator to a metal", *Nature Commun.* **1**:118 (2010)
3. **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.* DOI: 10.1002/adma.201103809

(2)特許出願

研究期間累積件数: 4件

国内出願: 4件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【招待講演 13 件】

1. **太田裕道**, 「金属酸化物による熱電変換 - エピタキシャル薄膜によるアプローチ -」、第 70 回応用物理学会学術講演会(『機能性酸化物研究グループ・合同セッション: ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス・応用電子物性分科会』企画「社会の持続的発展を目指す酸化物研究開発の現状と未来」)、富山大学(富山)、2009 年 9 月 8 日
2. **Hiromichi Ohta**, "Thermoelectric Seebeck effect of SrTiO_3 - Electron doped bulks, superlattices and field effect transistors", The 16th Workshop on Oxide Electronics, Tarragona (Spain), 2009 年 10 月 6 日
3. **Hiromichi Ohta**, "Electric Field Modulation of Thermopower for SrTiO_3 ", MRS 2010 spring meeting (Symposium M), San Francisco (USA), 2010 年 4 月 5 日-9 日

【学会発表】 10 件、学生 36 件

1. **太田裕道**, 増岡優美, 旭 良司, 加藤丈晴, 幾原雄一, 野村研二, 細野秀雄, 「アモルファス $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ をゲート絶縁膜とする SrTiO_3 電界効果トランジスタ」、第 70 回応用物理学会学術講演会(酸化物エレクトロニクス)、富山大学(富山)、2009 年 9 月 8 日(口頭)
2. **太田裕道**, 増岡優美, 旭 良司, 野村研二, 細野秀雄, 安部勝美, 雲見日出也, 「熱起電力計測による SrTiO_3 電界効果トランジスタチャネルの可視化」、第 70 回応用物理学会学術講演会(酸化物エレクトロニクス)、富山大学(富山)、2009 年 9 月 8 日(口頭)
3. **H. Ohta**, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Field-Induced Water Electrolysis Switches SrTiO_3 from an Insulator to a Metal", The 17th Workshop on Oxide Electronics, Awaji Yume Butai (Hyogo, Japan), 2010 年 9 月 20 日(口頭)
4. **太田裕道**, 水野 拓, Shijian Zheng, 加藤丈晴, 幾原雄一, 安部勝美, 雲見日出也, 野村研二, 細野秀雄, 「電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能変調」、第 72 回応用物理学会学術講演会(応用物性・熱電変換)、山形大学小石川キャンパス(山形)、2011 年 8 月 30 日(口頭)
5. **H. Ohta**, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Water Electrolysis Induced 2D Metal Formation in SrTiO_3 ", the XX International Materials Research Congress 2011 (IMRC 2011), Cancun (Mexico), 2011 年 8 月 14 日 - 19 日(口頭)

【解説 4 件】

1. **太田裕道**, 「「たかが水、されど水」—水の電気分解を利用して絶縁体を大きな熱電効果を示す金属に—」、現代化学 480、23 (2011)
2. **太田裕道**, 「JST 戦略的創造研究推進事業個人型研究さきがけ 電界誘起 2 次元伝導層の熱起電力と制御」、未来材料 11、54 (2011)

【受賞 4 件】

第 32 回 (2010 年度) 応用物理学会優秀論文賞

薄膜材料デバイス研究会 第 7 回研究集会 ベストペーパーアワード (2010 年)

薄膜材料デバイス研究会 第 8 回研究集会 ベストペーパーアワード (2011 年)

平成 23 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀講演賞 (2011 年)

【プレス発表 2 件、関連報道 13 件】

プレス発表： 水を使って絶縁体から効率のよい熱電材料を作することに成功 -希少・毒性金属を含まない安価・簡便な熱電材料創製に新たな道- 2010 年 11 月 15 日、科学技術振興機構、名古屋大学 共同発表

(関連報道)

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

2. 「熱を電気に。新材料」、NHK おはよう日本 (2010 年 11 月 17 日)

プレス発表： 試料 1 個で熱電材料の性能を最適化することに成功 -高性能な熱電材料探索を加速- 2011 年 12 月 28 日、科学技術振興機構、名古屋大学 共同発表

(関連報道)

3. 「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)