

## 超微細熱電材料用汎用熱電能計測装置の開発 Development of general-purpose thermopower measuring equipment for ultra-fine thermoelectric materials



太田 裕道  
Hiromichi Ohta

温度差を電気に変換することができる熱電変換材料の高性能化の鍵は「ナノ構造化」だが、微細試料の熱電能を正確に計測するのは極めて難しい。この問題を解決するため、本研究では、先端径  $25 \mu\text{m}$  の超極細熱電対を用いて微細デバイスの両端温度と熱起電力を同時に計測可能な、汎用性の熱電能計測装置を開発した。本装置を用いることにより、微細な薄膜トランジスタ構造を有する試料で、熱電能が比較的小さい場合にも熱電能計測が可能であることを実証した。本装置は、二次元電子状態のような特殊な電子状態を可視化するためにも有用なツールとなるだろう。

Thermoelectric materials can convert temperature difference to electricity. Although the most important key toward realization of high-performance thermoelectric materials is “nanostructuring”, it is very difficult to measure accurate thermopower of fine specimen. In order to overcome this issue, I developed general-purpose thermopower measuring equipment using ultra-fine thermocouples ( $25 \mu\text{m} \Phi$ ), which can simultaneously measure both local temperature and thermo-electromotive force of tiny device. It was demonstrated that the equipment can measure accurate thermopower of fine specimen with transistor structure even if the thermopower is relatively small. The present thermopower measuring equipment may be an effective tool for visualizing special electronic states of fine specimen such as two-dimensional electronic states.

### 研究の背景と目的

エネルギーの高効率利用に向けた取り組みの一つとして、近年、熱電変換技術に注目が集まっている。熱電材料と呼ばれる金属や半導体に温度差を付与すると、その温度差が電圧に変換される Seebeck 効果を利用し、廃熱を直接電気に変換することができる。熱電変換技術は、特にハイブリッド自動車に应用することで数%の燃費向上が見込

まれるとして期待されているが、今のところ熱電材料の熱⇄電気変換効率が低いため、大規模な実用化には至っていない。熱電材料には高導電率 $\sigma$ 、大 Seebeck 係数（熱電能） $S$ 、低熱伝導率 $\kappa$ が求められるが、ハイブリッド自動車に応用するためには熱⇄電気変換効率の指標となる熱電材料の性能指数 $ZT(=S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1})$ が少なくとも2を超えなければならない [1] と言われており、現在もなお高 $ZT$ 熱電材料の探索が続けられている。

高 $ZT$ 熱電材料実現の鍵は「ナノ構造化」である。1993年に米国 MIT の Dresselhaus らによって熱電材料のナノ構造化による高性能化の理論が提案 [2] されて以来、熱電材料のナノ構造化がブームとなり、最近 $ZT > 2$ の高 $ZT$ 熱電材料が相次いで開発された [3]。こうしたナノ構造化による高 $ZT$ の起源は主に巨大熱電能である。例えば、我々は人工超格子や電界効果を利用して厚さ数 nm の二次元電子ガスを作製し、その熱電能がバルクの5倍に達する（性能指数は25倍）ことを実験的に明らかにした [*Nature Mater.* **6**, 129 (2007)]。また、米国 Caltech の Boukai らは、Si ナノワイヤーの $ZT$ がバルクの100倍に相当する1に達するという実験結果を報告した [A. I. Boukai *et al.*, *Nature* **451**, 168 (2008)]。

今後ナノ構造化による高 $ZT$ 熱電材料の研究開発が益々進むと予想されるが、物性計測の点で大きな問題がある。例えば、半導体ナノ構造の熱電能を計測する手法として、基板上に書き込んだ抵抗温度計を用いてナノワイヤーの温度差を計測する手法が知られているが、試料ごとに抵抗温度計を校正しなければならないため、全く汎用性がない手法である。これからのナノ構造化熱電材料の研究開発を行うためには、超微細熱電材料用の汎用熱電能計測装置が必要不可欠である。本研究では、局所温度が計測可能な先端径 25  $\mu\text{m}$  の超極細熱電対を用い、超微細デバイスの両端温度と熱起電力を同時に計測可能な、汎用性の高い超微細熱電能計測装置の開発を目的とした。

#### 研究経過

本研究の目的は、微細試料に有意な温度差（ $\sim \pm 1\text{ K}$ ）を付与する加熱・冷却機構を設計・制作することである。初年度は、真空環境下で超微細試料の熱電能が計測可能な「超微細熱電材料用熱電能計測装置」を設計・制作した（図1）。当初、必要な設備としてナノボルトメータとスイッチを予算計上したが、汎用性を高めるために高精度デジタルマルチメータと温度コントローラを購入した。また、消耗品としては予算計上通り超極細熱電対（先端径 25  $\mu\text{m}$ ）およびコネクタを購入した。真空環境内で計測を行うため、既存設備である極低温プローバーを改造した。薄膜トランジスタなどの超微細試料に温度差を付与するため、二枚のペルチェ素子をセットした試料ホルダを自作した。また、ペルチェ素子に同時に電流を印加できるようにアクリル製のフィードスルーを自作した。

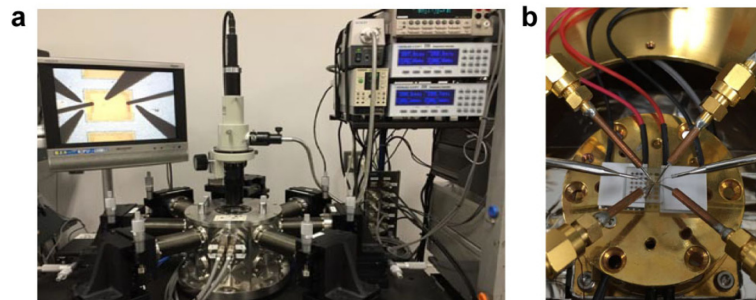


図1. 極低温プローバーに組み込んだ超微細熱電材料用熱電能計測装置の (a) 外観と (b) 計測時の様子

Fig.1. Thermopower measurement system for tiny thermoelectric material, which is attached in a cryogenic probing station; (a) appearance and (b) measurement area.

二枚のペルチェ素子の下部にはヒートシンクとなる銅板が接着してあり、同時に逆極性の電流を流すことで、それぞれの表面を加熱・冷却し、最大 70 K の温度差が付与できる。次いで真空チャンバー内で二本の極細熱電対がプロービングできるような治具を制作（依頼）した。GPIB 制御可能な直流電源を用いてペルチェ素子に逐次的に電流を流し、超微細試料に温度差を付与することで熱起電力を発生させ、デジタルマルチメータで起電力を計測すると同時に温度差が計測できるよう計測プログラムを制作した。このシステムを用いることにより、クリック1回で熱電能が自動計測可能になった。

研究成果及び考察

まず、制作した超微細熱電材料用熱電能計測装置の性能を検査するため、既に開発済の SrTiO<sub>3</sub>-FET を用いて熱電能の自動計測を試みた。800 μm のチャンネルの FET にゲート電圧を印加して二次元電子ガスを誘起し、計測システムを実行することで熱電能の全自動計測に成功した（大気中、真空中）。

次に、制作した装置の汎用性を調べる目的で、VO<sub>2</sub>薄膜の熱電能計測を行った。VO<sub>2</sub>は、単斜晶から正方晶への構造相転移（68 °C）に伴い、金属-絶縁体（M-I）転移や、赤外線透過率が変化するサーモクロミズムを示す物質として古くから知られている。また、この相転移温度は W ドーピングやプロトンドーピング、電界効果ドーピングなどの電子ドーピングによって大幅に変調可能であることも知られている。この転移に伴う電子構造変化の描像には諸説あるが、相転移温度以下では ~0.6 eV のバンドギャップがあり、相転移温度以上で消滅するという基本的な描像は共通である。

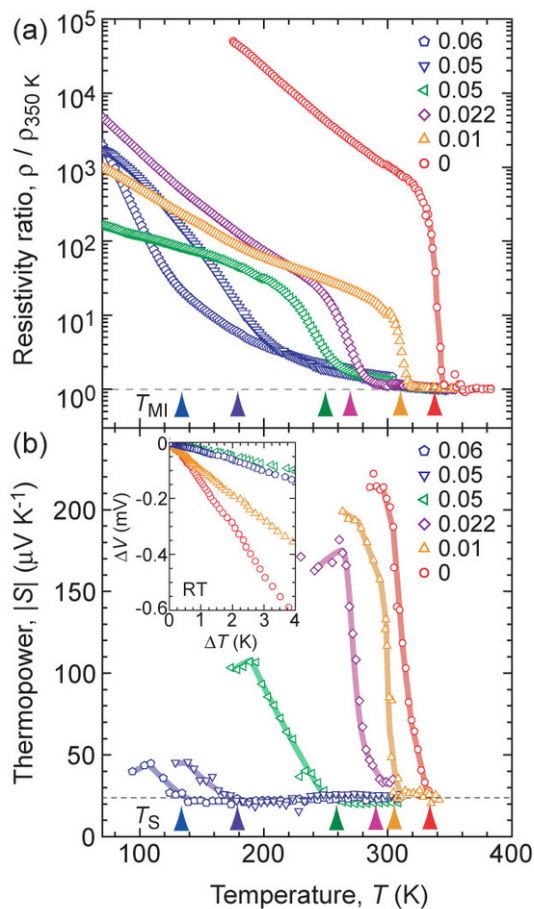


図2. W ドープVO<sub>2</sub>薄膜 (V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) の(a)抵抗率と(b)熱電能の温度依存性

Fig.2. Temperature dependence of (a) resistivity and (b) thermopower of W-doped VO<sub>2</sub> (V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>) thin films.

図2にW濃度の異なるVO<sub>2</sub>薄膜試料の(a)比抵抗  $\rho$  - $T$ 曲線と(b)熱電能  $S$ - $T$ 曲線を示す。全ての試料において、 $S$ 値の符号は全温度域で負であったことから、 $E$ - $k$ 曲線は下に凸であることが分かった。W濃度の増加に伴い  $S$ 値の転移温度 ( $T_S$ ) は単調に低温化した。転移温度以上 ( $T > T_S$ ) では、 $S$ 値は温度依存性を示さず一定 ( $-23 \mu\text{V K}^{-1}$ ) であった。また、転移温度以下 ( $T < T_S$ ) では  $|S|$  値の増大が見られた。以上の結果から、 $T_{MI}$ 以上の温度域ではW濃度に依らず金属の電子構造であり、 $S$ 値は変化しないが、 $T_{MI}$ 以下では絶縁体の電子構造であり、伝導電子濃度の変化に伴って  $S$ 値が変化することが分かった。

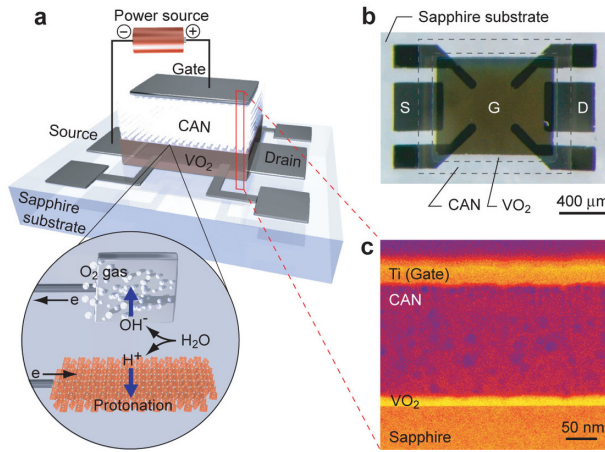


図3. CANゲートVO<sub>2</sub>薄膜トランジスタの(a)模式図, (b)デバイス写真と(c)断面HAADF-STEM像  
 Fig.3. CAN-gated VO<sub>2</sub> thin film transistor. (a)Schematic illustration, (b)picture of a TFT, and (c) cross-sectional HAADF-STEM image.

次に、微細試料としてVO<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜上に薄膜トランジスタ構造(図3)を作製し、電界+H<sup>+</sup>(プロトン)ドーピングに伴う $\rho$ および $S$ の変化を計測した。室温(300 K)における $\rho$ は正ゲート電圧(実際に効くのはゲート電流×印加時間)の増加に伴い徐々に減少し、また、低抵抗化した試料に負のゲート電圧を印加したところ $\rho$ は逆に増大した。この現象はゲート電圧印加によってゲート絶縁体CAN中の水が電気分解し、VO<sub>2</sub>薄膜のプロトン化・脱プロトン化が起こったと考えられる。

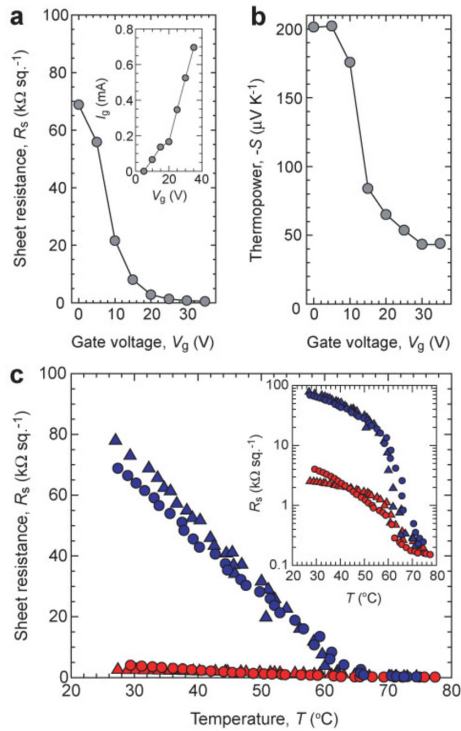


図4. CANゲートVO<sub>2</sub>薄膜トランジスタの電子輸送特性. (a) シート抵抗のゲート電圧依存性, (b) 熱電能のゲート電圧依存性, (c) シート抵抗の温度依存性  
 Fig.4. Electron transport properties of CAN-gated VO<sub>2</sub> thin film transistor. (a) Gate voltage dependence of sheet resistance, (b) gate voltage dependence of thermopower, and (c) temperature dependence of sheet resistance.

図4に各正ゲート電圧を10 min印加することでプロトン化したVO<sub>2</sub>薄膜のS値(符号はすべて負)の温度依存性と、シート抵抗変化を示す。シート抵抗は、温度上昇とともに減少し340 K以上ではすべて金属化した。また、印加ゲート電圧の増加に伴ってシート抵抗は減少し、相転移温度も5 Kほど低温側へシフトした。また、ゲート電圧印加前の|S|値は約200 μV K<sup>-1</sup>であり温度上昇とともに単調に減少したが、印加ゲート電圧の増加に伴って大きく減少し、ゲート電圧を20 V以上印加したときの|S|値は室温においてもほとんど一定(約20~30 μV K<sup>-1</sup>)であった。この|S|値はプロトン化されていないVO<sub>2</sub>薄膜の相転移温度以上の温度における|S|値(約20 μV K<sup>-1</sup>)と同程度である。20 V以上のゲート電圧を印加することでVO<sub>2</sub>薄膜表面近傍が金属化することが分かった。

以上の結果のように、本研究で制作した超微細熱電材料用熱電能計測装置を用いることにより、微細な薄膜トランジスタ構造を有する試料で、熱電能が比較的小さい場合にも熱電能計測が可能であることが示された。

#### 今後の展望

本研究で開発した超微細熱電能計測装置により、従来は計測不可能であった超微細熱電材料の熱電能が汎用的に計測可能になることから、新しい高ZT熱電材料の発見に繋がると期待している。今後は低次元物質を合成している研究者と積極的に共同研究を行い、高ZT熱電材料の実現に貢献したいと考えている。また、近年、多くの研究者がイオン液体やゲル電解質を用いたイオンFETを作製し、材料の二次元電子輸送特性を計測している。本装置は、こうした二次元電子の特異な電子状態を可視化するためにも有用なツールとなるであろう。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたって、北海道大学 情報科学研究科 修士課程の遠藤賢司君(2015年度修了)、および共同研究者である北海道大学 電子科学研究所の片瀬貴義 助教に協力していただいた。ここに記して感謝する。

#### 引用文献

- [1]C. B. Vining, *Nature Mater.* **8**, 83 (2009).
- [2]L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B.* **47**, 12727 (1993).
- [3]C. J. Vineis *et al.*, *Adv. Mater.* **22**, 3970 (2010).

#### 本助成研究にかかわる成果

[論文発表]

1. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, "Thermopower analysis of the electronic structure around the metal-insulator transition in V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>" , *Phys. Rev. B* **90**, 161105(R) (2014).
2. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, "Characterization of electronic structure around metal-insulator transition in V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thin films by thermopower measurement" , *J. Ceram. Soc. Jpn.* **123**, 307 (2015).
3. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, "Thermopower analysis of metal-insulator transition temperature modulations in vanadium dioxide thin films with lattice distortion" , *Phys. Rev. B* **92**, 035302 (2015).
4. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, "Electrolysis-induced protonation of VO<sub>2</sub> thin film transistor for the metal-insulator phase modulation" , *Proc. SPIE* 9749, Oxide-based Materials and Devices VII, 974916, 974916 (2016).

## 〔口頭／ポスター発表〕

1. T. Katase and H. Ohta, “All-Solid-State Electro-Magnetic Phase Switching Device Operating at Room Temperature”, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Ceramics, Hong Kong, China, 2016.1.25-28 (Invited)
2. H. Ohta and T. Katase, “Electro-chemical redox switching of functional oxide thin films using water-infiltrated nanoporous glass”, International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX-X), Dalian / Liaoyang, China, 2016.1.10-15 (Invited)
3. H. Ohta, T. Katase, “Water electrolysis induced modification of functional oxides-Thermoelectric properties-”, IUMRS-ICAM 2015, Jeju island, Korea, 2015.10.25-29 (Invited)
4. 太田裕道, “水の電気分解を利用した機能性酸化ナノ層創製”, 日本金属学会 2015 年秋期講演大会, 九州大学伊都キャンパス, 福岡, 2015.9.16-18 (基調講演)
5. H. Ohta, “Development of oxide-based nanostructured thermoelectric materials”, 4th International Symposium on Energy Challenges and Mechanics -working on small scales”, Scotland, UK, 2015.8.11-13 (Keynote)
6. H. Ohta, “Two-dimensional giant thermopower –SrTiO<sub>3</sub>-based superlattices and transistors-”, The American Ceramic Society’ s 11th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE-11), Vancouver, Canada, 2015.6.14-19 (Invited)
7. H. Ohta, “Thermopower enhancement of two-dimensional electron gas in oxide semiconductors”, The American Ceramic Society’ s Electronic Materials and Applications 2015 (EMA2015), Orlando, Florida USA, 2015.1.21-23 (Invited)
8. 太田裕道, 片瀬貴義, “水電気分解を利用した酸化物の熱電能変調”, 第 75 回 応用物理学会秋季学術講演会(シンポジウム: 固液界面を使った新しい酸化物エレクトロニクス: 化学とデバイスの融合), 北海道大学, 札幌, 2014 年 9 月 17 日 -20 日 (招待講演)
9. H. Ohta, “Epitaxial Film Growth and Application of Functional Oxides”, HOKUDAI-NCTU Joint Symposium on Nano, Photo and Bio Sciences, RIES, Hokkaido University, Japan, 2014.9.10-11 (Invited)
10. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, “Metal-insulator transition and thermopower modulation of VO<sub>2</sub> thin film by electric-field induced hydrogenation”, Oxide Thin Films for Advanced Energy and Information Applications; Materials Chemistry of Thin Film Oxides, Chicago, USA, 2014.7.13-16 (Invited)
11. 遠藤賢司, 片瀬貴義, 太田裕道, “オンデマンド電気抵抗 - 赤外線透過率切替デバイス”, 第 51 回 応用物理学会北海道支部学術講演会, 北海道大学 学術交流会館, 札幌, 2016.1.9-10 (一般口頭)
12. M. Hirono, T. Katase, H. Ohta, “A transparent electro-chromic transistor”, PACIFICHEM2015 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015), Honolulu, Hawaii, 2015.12.15-20 (contributed, oral)
13. 廣野未沙子, 片瀬貴義, 太田裕道, “全固体エレクトロクロミック WO<sub>3</sub>薄膜トランジスタ”, 第 62 回 応用物理学会春季学術講演会, 東海大学湘南キャンパス, 神奈川, 2015.3.11-14 (一般口頭)
14. 遠藤賢司, 片瀬貴義, 太田裕道, “水電気分解を利用した VO<sub>2</sub>薄膜のプロトン化と金属 - 絶縁体可逆制御”, 第 50 回 応用物理学会北海道支部学術講演会, 旭川市・勤労者福祉会館, 北海道, 2015.1.9-10 (一般口頭)
15. K. Endo, T. Katase, and H. Ohta, “AFM lithography using water infiltrated nanoporous glass”, THE 15th RIES-HOKUDAI INTERNATIONAL SYMPOSIUM “響” [Hibiki], Gateaux Kingdom SAPPORO, Sapporo, Japan, 2014.12.16-17 (ポスター)
16. 遠藤賢司, 片瀬貴義, 太田裕道, “水電気分解トランジスタによる VO<sub>2</sub>薄膜へのプロトン挿入と金属 - 絶縁体相転移制御”, 平成 26 年度 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 秋田市にぎわい交流館 AU, 秋田, 2014.11.6-7 (一般口頭)
17. 片瀬貴義, 遠藤賢司, 太田裕道, “電解誘起水素化による VO<sub>2</sub>薄膜トランジスタの金属 - 絶縁体相制御”, 薄膜材料デバイス研究会 第 11 回研究集会「薄膜材料デバイスの機能と物理」, 龍谷大学 響都ホール校友会館, 京都, 2014.10.31-11.1 (一般口頭)

18. 片瀬貴義, 遠藤賢司, 太田裕道, “VO<sub>2</sub>薄膜トランジスタの電解誘起水素化と金属 - 絶縁体相転移制御”, 第34回エレクトロセラミックス研究討論会, 東京工業大学, 東京, 2014.10.24-25 (一般口頭)
19. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, “Field-induced hydrogenation of VO<sub>2</sub> thin film transistor for modulation of metal-insulator transition and thermopower”, 21st International Workshop on Oxide Electronics (WOE21), The Sagamore Resort, NY, USA, 2014.9.28-10.1 (Poster)
20. K. Endo, T. Katase, and H. Ohta, “Electric-field induced hydrogenation of VO<sub>2</sub> thin film transistor for modulation of metal-insulator phase transition” (Poster), The 1st Korea-Japan Bilateral Workshop on Functional Materials Science -Thermoelectrics, Spintronics, Low-dimensional Materials, and Soft Matter-, Sapporo, Japan, 2014.8.1 (Poster)
21. T. Katase, K. Endo, and H. Ohta, “Electric-field induced hydrogenation of VO<sub>2</sub> thin films; toward the modulation of metal-insulator transition and thermopower”, The 8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-8), Kanagawa, Japan, 2014.6.25-27 (contributed, oral)
22. 片瀬貴義, 遠藤賢司, 太田裕道, “電界 + 水素化による VO<sub>2</sub>薄膜の絶縁体 - 金属転移と熱電能変調”, 2014年第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 神奈川, 2014.3.17-20 (一般口頭)
23. 遠藤賢司, 片瀬貴義, 太田裕道, “(W<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>エピタキシャル薄膜の熱電能”, 2014年第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 神奈川, 2014.3.17-20 (一般口頭)