

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02082

研究課題名(和文) 歪みエンジニアリングによるフォノンダイナミクス制御とデバイス展開

研究課題名(英文) Strain engineering of graphene towards phonon dynamics control and device development

研究代表者

有江 隆之(Arie, Takayuki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80533017

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：熱電変換の性能を向上させるためには、なるべく熱伝導率を低下させることが重要である。二次元原子層材料であるグラフェンの熱は、電子ではなくフォノンと呼ばれる準粒子が運ぶため、本研究ではグラフェンをモデル材料として用い、歪みを導入することで熱伝導率を低減させることを試みた。気圧差を利用したグラフェンデバイスでは、気圧を制御することにより0.07%歪みを導入することで、熱伝導率を60%低下させることに成功した。さらに静電引力を利用したグラフェンデバイスでも0.1%の歪みで70%の熱伝導率低減を実現した。これらの知見はフォノンが熱伝導を担う材料について、熱伝導率を低減させるための重要な方策を与える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱を電気に変換する熱電変換は、従来廃棄されていた熱エネルギーを再利用するという観点から、現在非常に重要な技術と位置づけられている。熱電変換ではできるだけ電気特性を向上させるとともに熱伝導特性を低下させると性能が向上するが、両立させるのは困難である。本研究では二次元原子層材料であるグラフェンをモデル材料とし、面内にわずかな歪みを導入することで、熱伝導特性を大幅に低下させることに成功した。今後さらに高性能の材料を使う上でも本研究で得られた知見は有用である。

研究成果の概要(英文)：The performance of thermoelectric conversion relies on both the higher electrical and lower thermal properties of the materials. Since the main heat carrier of graphene is phonon, in this study we investigate the thermal transport properties of graphene by introducing biaxial strains. The introduction of strain reduces the thermal conductivity of graphene by approximately 70% with the applying strain of only 0.1%. This result suggests that introducing strain is an effective way of enhancing the performance of the thermoelectric devices using graphene.

研究分野：電子物理工学

キーワード：グラフェン フォノン 歪み 熱電変換

### 1. 研究開始当初の背景

代表的な二次元材料であるグラフェンの熱伝導は主にフォノンが担っているため、同位体や構造欠陥によりその伝導を制御することが可能である。我々はこれまで、グラフェン内に同位体元素、構造欠陥、アンチドット(細孔)を導入し、フォノン伝導への影響を調べてきた。例えば同位体の界面を導入したグラフェンでは、ヘテロ界面により熱伝導を大幅に抑制可能であることを実証した。また、構造欠陥を導入したグラフェンでは、0.1%の割合で導入した欠陥により熱伝導率が一桁低下することも見いだした。同位体界面や細孔、構造欠陥によって伝導が阻害されるフォノンの周波数はそれぞれ異なっていると考えられるため、これらの構造を適切に組み合わせ、任意に配置することにより、熱伝導の方向性まで自在にコントロールすることが期待されるが、ナノスケールにおけるフォノン伝導に関しては、いまだ明らかになっていない部分も多い。

### 2. 研究の目的

本研究では二次元原子層材料であるグラフェンをモデル材料とし、ナノスケール熱伝導の根源的な理解のため、グラフェン内に同位体などの構造変調に加え、面内に歪みを導入したときの電子やフォノンのダイナミクスを解明する。得られた知見は、歪みの印加を可逆的に行うことで熱を能動的にコントロールするアクティブ型熱デバイスの創成に繋がる。さらにバンドギャップを持たないグラフェンの熱電変換性能を歪みにより向上させることで、現状ではあまり熱電変換が進んでいない低温領域の廃熱を再利用するための新しいデバイスモデルの機軸を提案する。具体的には以下に示すとおりである。

- (1) 歪みを制御して印加可能なデバイス設計と計測法の確立
- (2) 歪み印加時のグラフェン熱伝導の計測
- (3) 歪みを抑制した転写法の開発と熱ダイオードの設計指針考察

### 3. 研究の方法

#### (1) 歪みを制御して印加可能なデバイス設計と作製

グラフェン面内に歪みを制御して印加しながら熱伝導計測可能なデバイスを作製した。グラフェンを境に表裏に気圧差を設けることで歪み印加可能なデバイス I と、グラフェン-基板間に電界を印加することで歪みを導入可能なデバイス II を試作した(図 1)。デバイス I では機械剥離した多層グラフェンを、直径 15 $\mu\text{m}$ 、深さ 170 $\mu\text{m}$  の細孔を設けたシリコン基板上に転写して作製した。デバイス II では、直径 15 $\mu\text{m}$ 、深さ 1 $\mu\text{m}$  の細孔を設けた SiO<sub>2</sub>/Si 基板に Cr/Au 電極を蒸着し、機械剥離した多層グラフェンを転写して作製した。

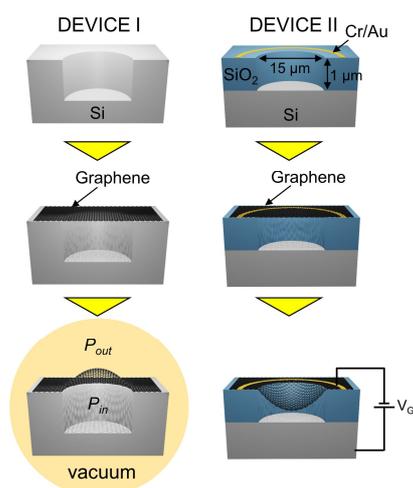


図 1 歪み印加可能なデバイス構造

#### (2) AFM による印加した歪み量の計測

デバイス I では、真空チャンパー内にデバイスを設置し、チャンパー内の真空度を変化させることで歪み量を制御した。デバイス II ではグラフェンと接触した電極とシリコン基板間に電圧を印加することにより歪み量を制御して印加した。いずれのデバイスでも印加した歪み量は原

子間力顕微鏡 (AFM) により見積もった。

### (3) 歪みを印加したグラフェンの熱伝導率計測

歪みを印加したグラフェンの熱伝導率はラマン分光を用いて行った。まずデバイスを設置したステージの温度を変化させてラマンスペクトルを測定し、グラフェンの G バンドの温度依存性を計測した。次にレーザー強度を変化させたときのグラフェンの G バンドスペクトル変化を測定することで、熱伝導率を計測した。デバイス II に関しては、歪みを導入するために印加した電圧により静電ポテンシャルがグラフェンに印加され、同時にラマンピークも変化するため、歪みと静電ポテンシャルの切り分けをスペクトルのピーク変化から行った。

## 4. 研究成果

### (1) 気圧差により歪み制御したデバイス作製と評価

二次元原子層内の電気・熱特性への歪みによる影響を明らかにするため、歪みを制御して印加しながら熱電特性、熱伝導特性を計測可能なデバイス設計と計測法の確立を目的として研究を進めた。まず二次元原子層の面内温度を高精度で可視化可能となるようラマン分光装置の改造を行った。また基板に作製した細孔上に多層グラフェンを配置し、孔内外に圧力差を設けてグラフェンに印加した歪みを原子間力顕微鏡、ラマン分光装置を用いて評価した。光学的手法により得られた知見と機械的手法に得られた知見を組み合わせることで、グラフェンの機械特性を詳細に計測することが可能となった。例えば、歪み 1%あたり、ラマンスペクトルの波数変化は $-56.8\text{cm}^{-1}$ と見積もることができ、得られた応力-歪み曲線からグラフェンのヤング率は 780GPa であることを示唆された。

### (2) 静電引力により歪み制御したデバイス作製と評価

二次元原子層内の電気・熱特性への歪みによる影響を明らかにするため、歪みを制御して印加しながら熱電特性、熱伝導特性を計測可能なデバイス設計と計測法の確立を目的として研究を進めた。静電引力により歪みを印加可能なデバイス作製と、歪みを印加したときの熱伝導率への影響を調べた。

実際にデバイスに電圧を印加し、静電引力により変形させたときの変位を原子間力顕微鏡で調べ、印加した電界と歪みの関係を明らかにした。初期位置からの変位はおよそ  $0.5\text{nm/V}$  であった。またラマン分光法によっても電圧印加により歪みに起因したラマンピークの波数変化を確認した。

電圧によりグラフェン内へ印加された歪みの同定は、ラマン分光法で行った。ここでラマンピークは電圧によるキャリアドーピング効果と変形による歪み効果でシフトするため、まずドーピング効果のみによるピークシフトを明らかにするため、基板上グラフェンを用い、電圧に対するシフト量を見積もった。さらに歪みのみによるピークシフトを気圧差による変形から算出し、ベクトル成分による分解を用いてそれぞれの効果を同定した。その結果、70V の電圧印加によりおよそ 0.1%歪みが印加されていることが分かった。

静電引力により歪みを印加し、歪みによるラマンピークシフトから熱伝導率の変化を計測した。歪みが入っていないグラフェンの熱伝導率と比較し、0.1%歪みを印加すると熱伝導率はおよそ 70%低下することを明らかにした。各歪み量に対する熱伝導率変化は以前の気圧差による変化とほぼ同傾向を示し、歪みによる熱伝導の変化がグラフェン固有の特性であると結論づけた。これは歪みによりフォノン-フォノン散乱が増加し、平均自由行程が短くなることに起因し

ていると考えられる。

### (3) 初期歪みを排除した転写法の検討

グラフェン内の電気・熱特性への歪みによる影響を明らかにするため、歪みを制御して印加しながら熱電特性、熱伝導特性を計測可能なデバイス設計と計測法の確立を目的として研究を進めた。ここでは歪みを制御するため、デバイス作製時の初期歪みを低減する転写法の確立と、熱ダイオード作製のためのデバイス設計指針に繋がるグラフェン熱伝導の温度依存性の計測を行った。

化学気相成長法 (CVD) で作製したグラフェンを従来の転写法と高温で圧着させて転写する方法とで、デバイス作製時の初期歪みをラマン分光装置により計測した。高温圧着法と比較して、従来の転写法ではおよそ 0.12% の歪みが作製時に印加されていることが判明し、歪みを制御し、かつ再現良く印加してデバイス測定を行うためには、高温での圧着等、従来とは異なる転写法を用いることが重要であることが分かった。

グラフェン熱伝導の温度依存性を計測するため、SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に CVD により成長したグラフェンを転写し架橋構造を作製した。室温付近ではおよそ 2500W/mK を示した熱伝導率は、温度 (T) が上昇するにつれて  $T^{-1}$  の関係で減少し、330K 付近ではおよそ 1000W/mK を示した。温度に対する熱伝導率の低下はフォノン-フォノン散乱が支配的であり、フォノンの平均自由行程が短くなったことが要因である。今後は歪みや同位体を導入した系についても温度依存性を調べ、熱ダイオード設計に役立てる予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nakagawa Kaito, Satoh Kazuo, Murakami Shuichi, Takei Kuniharu, Akita Seiji, Arie Takayuki	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlling the thermal conductivity of multilayer graphene by strain	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 19533-1~11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-98974-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件／うち国際学会 5件）

1. 発表者名 中川魁斗、佐藤和郎、村上修一、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 熱スイッチ応用を目指した不均一歪みによるグラフェンの熱輸送制御
3. 学会等名 応用物理学会関西支部2020年度第1回+第2回合同講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川魁斗、佐藤和郎、村上修一、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 静電引力で印加した歪みによる多層グラフェンの熱輸送制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有江隆之
2. 発表標題 二次元原子層のフォノンダイナミクス制御
3. 学会等名 フォノンエンジニアリング研究グループ第3回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川魁斗、佐藤和朗、村上修一、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 グラフェン膜に印加された歪みの解析
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畑芳斗、野谷曜司、飛田聡、竹井邦晴、秋田成司、石橋幸治、有江隆之
2. 発表標題 同位体界面を用いたグラフェン中のフォノン伝導制御
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Nakagawa, K. Satoh, S. Murakami, K. Takei, S. Akita,
2. 発表標題 Controlling the thermal transport of mechanically exfoliated graphene by strain
3. 学会等名 The 21st International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and Nanostructures (EDISON21) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nakagawa, K. Satoh, S. Murakami, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Strain dependent thermal transport in graphene
3. 学会等名 Recent Progress in Graphene & 2D Materials Research (RPGR2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 K. Nakagawa, K. Satoh, S. Murakami, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2 . 発表標題 Strain analysis in graphene bulges for phonon engineering
3 . 学会等名 International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2019 (HQS2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Notani, A. Hida, K. Takei, S. Akita, K. Ishibashi, T. Arie
2 . 発表標題 Quasi-ballistic phonon transport in graphene isotopic heterostructures
3 . 学会等名 International Symposium on Hybrid Quantum Systems 2019 (HQS2019) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 Y. Hata, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2 . 発表標題 Limited heat conduction in graphene by isotopic interfaces
3 . 学会等名 International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT21) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 Y. Hata, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2 . 発表標題 Quasi-ballistic heat transport in graphene elucidated by isotopic interface
3 . 学会等名 第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4 . 発表年 2021年

1. 発表者名 大石竜、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 欠陥の導入によるグラフェンの非対角熱電効果
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Y. Hirayama, H. Yamaguchi, T. Arie et. al	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Nature	5. 総ページ数 341
3. 書名 Quantum Hybrid Electronics and Materials	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 和郎  (Sato Kazuo)  (30315163)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主幹 研究員   (84431)	
研究分担者	村上 修一  (Murakami Shuichi)  (70359420)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主幹 研究員   (84431)	
研究分担者	中山 健吾  (Nakayama Kengo)  (00736275)	地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・研究 員   (84431)	削除：2020年9月2日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------