

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K19037

研究課題名(和文)同位体エンジニアリングが生み出すグラフェンの機能探索

研究課題名(英文)Functional devices of graphene using isotope engineering

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：非常に高い電界移動度や機械的特性、柔軟性から、グラフェンは次世代電子デバイス材料として注目されている。本研究では、グラフェンの合成時に炭素の同位体である炭素<sup>13</sup>Cを任意に導入し、面内に異なる同位体の界面を作製することで、新しい機能を有するデバイスの作製を試みた。炭素<sup>13</sup>Cの導入によりグラフェン面内の電気伝導および熱伝導に異方性をもたせることで、非対角熱電効果を起源とした熱起電圧の発現を確認することに成功した。同位体界面の傾斜角度やデバイスのアスペクト比を変化させることで熱起電圧は変化し、数値計算とあわせ、発生した熱起電圧が非対角熱電効果によるものであると結論づけた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来廃棄されてきた熱エネルギーを再利用できるという観点から、熱を電気に変換する熱電変換は現在非常に重要な技術の一つに位置づけられている。熱電変換の効率を向上させるためには、電気伝導能の向上ならびに熱伝導能の低下が必要不可欠であるが、両方を同時に満たす材料開発は現在のところ困難とされている。本研究で提案した同位体界面による電気・熱特性の異方性に起因した非対角熱電効果は、特性そのものの向上による熱電変換の高効率化のみならず、デバイスサイズの変更によっても変換効率の向上が可能であり、今後のデバイス設計指針を提供可能であるという点で、非常に意義深いと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Graphene is one of the potential candidates for next-generation electronic devices due to its high electrical mobility, mechanical strength, and flexibility. Here, we introduced carbon isotope atoms, <sup>13</sup>C, into graphene networks during growth using chemical vapor deposition to investigate their functions of devices with isotope interfaces. Introducing isotope interfaces into graphene may modify the electrical and thermal transport properties, resulting in the anisotropic electrical and thermal conductivities in the devices. We confirmed the transverse thermoelectric voltage caused by the anisotropy of the graphene devices. The thermovoltage is proportional to the tilt angle of the interfaces and device aspect ratio, indicating that the induced voltage originates from transverse thermoelectric effect of the device.

研究分野：電子物理工学

キーワード：グラフェン 熱電変換 フォノン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは炭素の六員環を二次元に配列したシート状構造で、シリコンと比較して移動度が1~2桁も高いことから、次世代の高速トランジスタへの応用が期待されている。2010年に初めてグラフェンの単離に成功して以来、グラフェンやカルコゲナイド系層状物質といった二次元原子層が注目され、世界中で爆発的に研究が行われている。これら個々の基礎特性が明らかになる一方で、最近異なる原子層を積層させたヘテロ構造(van der Waalsヘテロ構造)が注目されてきた。

研究当初において申請者らは、積層構造とは違ったアプローチとして、炭素の同位体(炭素13)を用いた同一平面内グラフェンヘテロ構造の作製に成功していた。例えば通常の炭素原子(炭素12)に加え炭素13を配列して配置したグラフェンでは、電気的には影響を与えず、界面でフォノン周波数のずれにより熱伝導のみが阻害され、通常のグラフェンに比べ、熱伝導率が1/20に低下した。このことは同位体を任意に配置した界面では、特に熱的性質において、さまざまな新機能を生み出す可能性があることを示唆している。

### 2. 研究の目的

本研究では、同位体を任意に配置したグラフェンを、トップダウンおよびボトムアップの両面から作製し、さまざまな機能デバイス開発につながる物性の発現と、その作製手法の確立に重点を置く。具体的には

(1) トップダウン手法、ボトムアップ手法による同位体グラフェン周期構造の作製

(2) 周期構造を用いた機能発現、特に非対角熱電効果の検証

の2つのフェーズについて、実験と計算の両面から研究を進める。

### 3. 研究の方法

本研究の第一の目的は、もともと等方的な性質をもつグラフェンに対し、炭素12と炭素13の界面を作製することにより物性に異方性をもたせ、非対角熱電効果を発現させることにある。そのために以下の方法で研究を進める。

(1) トップダウン手法による同位体グラフェン周期構造の作製と特性評価

化学気相成長法(CVD)を2回行う従来の手法によりトップダウンでグラフェン周期構造を作製する。酸素プラズマにより部分的にグラフェンをエッチングする際には、界面構造を良好に保つように条件の見直しを図る。作製した周期構造を有するグラフェンデバイスの電気的特性ならびに熱電特性を評価する。

(2) ボトムアップ手法による同位体グラフェン周期構造の作製と特性評価

上記トップダウン手法における酸素プラズマエッチングでは、欠陥の導入を避けることができない。より品質の良いデバイス作製には、界面に欠陥を含まないデバイス作製法の確立が必要不可欠である。ここでは原料ガスを間欠的に流入させ、同位体周期構造を作製するボトムアップ手法の確立を行う。単一ドメインからなる周期構造作製に向けて合成条件の最適化を行う。

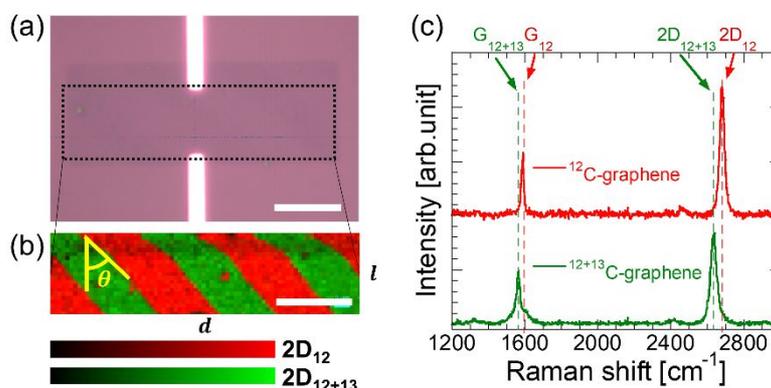
(3) グラフェン周期構造を用いた非対角熱電効果の検証

デバイスの電気、熱特性に異方性をもたせることで、熱勾配に垂直な方向に熱起電圧が現れる非対角熱電効果が発現する。本研究では、炭素12と炭素13の界面をデバイス内に有するグラフェンを用い、界面角度やデバイスのアスペクト比を変化させることで、熱起電圧がどのように変化するかを計測し、数値計算とあわせて非対角熱電効果を検証する。

### 4. 研究成果

(1) トップダウン手法による同位体グラフェン周期構造の作製

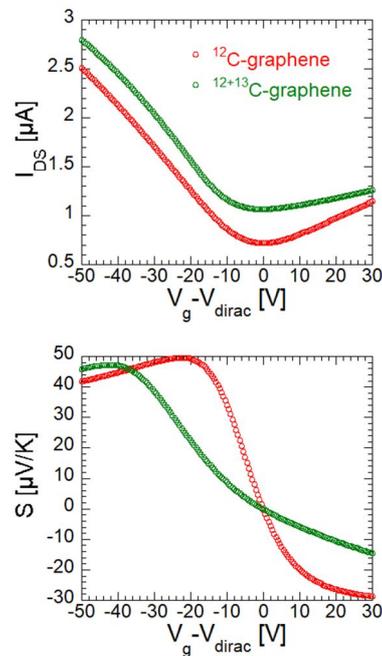
CVDと酸素プラズマエッチングによりトップダウンで作製したグラフェンをSi基板に転写し、ラマン分光法により周期構造を確認した。CVD合成時の原料ガスの導入により炭素12と炭素13の含有量は任意に調整可能であり、ラマンスペクトルのピーク位置により含有量の定量的な評価も可能である。非対角熱電効果検証のためのデバイスには、炭素12からなるグラフェン( $^{12}\text{C}$ -graphene)と、熱伝導率が最小となる炭素12と炭素13を50%ずつ含有させたグラフェン( $^{12+13}\text{C}$ -graphene)とで周期構造を作製した。これにより非対角効果を最大限引き出すことができる。図



のようにラマンマッピング像から周期構造が確認でき、実際にピーク位置から炭素 13 の含有量は 40% と見積もられた。(上図: グラフェン周期構造の (a) 光学顕微鏡像、(b) ラマン 2D の二次元マッピング像、(c) それぞれのグラフェンからのラマンスペクトル)

### (2) グラフェン周期構造の特性評価

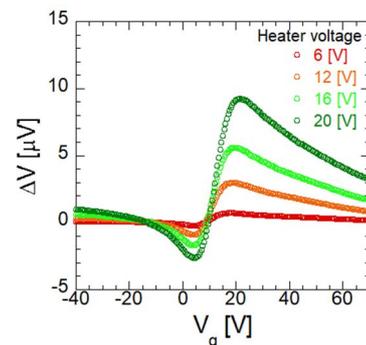
得られた  $^{12}\text{C}$ -graphene と  $^{12+13}\text{C}$ -graphene の電気特性および熱電特性を計測した。グラフェンを電界効果トランジスタとしたときの電気特性評価において、電界効果移動度は  $^{12}\text{C}$ -graphene で  $805\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、 $^{12+13}\text{C}$ -graphene で  $882\text{cm}^2/\text{Vs}$  とほぼ同程度となった。一方熱電特性評価においては、どちらのグラフェンでもゲート電圧によりゼーベック係数が変化することが確認され、その最大値はどちらのグラフェンでも  $50\mu\text{V}/\text{K}$  と同程度の値を示した。またゼーベック係数の最大値を与えるゲート電圧は、 $^{12+13}\text{C}$ -graphene の方が若干大きくなったが、これはグラフェン内部の欠陥密度の違いによる影響であると考えられる。以上より、同位体自身は電気的特性にはほぼ影響を与えないことが確認できた。(右図: それぞれのグラフェンの伝達特性(上)とゼーベック係数のゲート電圧依存性(下))



### (3) グラフェン周期構造の非対角熱電効果による熱起電圧

CVD により作製したグラフェン周期構造において、デバイス近傍に設けたヒーターによりデバイス内部に温度差を設けたときの、温度勾配と直交する方向への熱起電圧をロックインアンプで測定した。ヒーターに印加する電圧を変化させ温度を上昇させると、それに合わせて熱起電圧も線形的に上昇した。直交方向には温度差がほとんど現れないことも有限要素法から確認しており、本測定で得られた電圧は非対角熱電効果によるものであると結論づけた。ここで電子側と正孔側で起電圧に差が生じているのは、得られたグラフェンの導電率最小点(ディラック点)を与えるゲート電圧の差によるものであると考えられる。

(右図: ヒーターにより温度を変化させたときの熱起電圧のゲート電圧依存性)



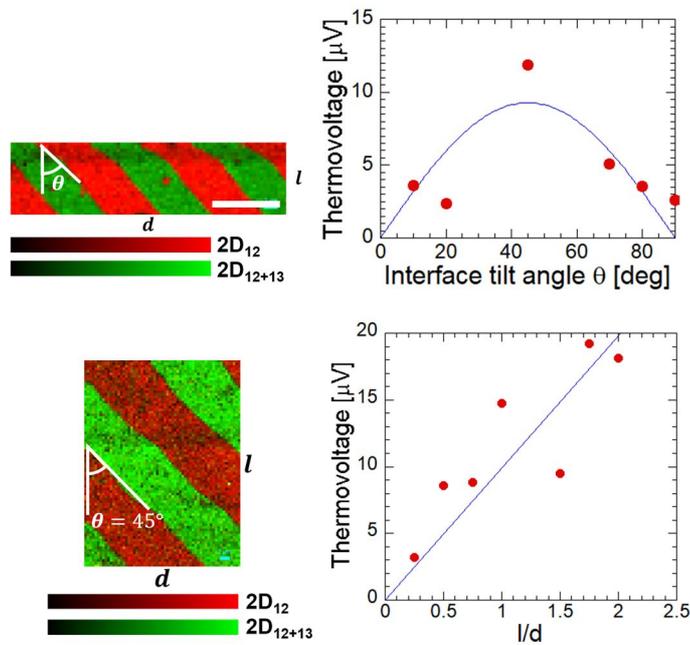
### (4) 非対角熱電効果の界面角度とデバイスのアスペクト比依存性

非対角効果ではデバイス特性の異方性によりゼーベックテンソルの非対角成分がゼロとはならず、温度勾配と直交方向に熱起電圧が生じる。非対角熱電効果による電圧は次式で表される。

$$|\Delta V| = \frac{|\Delta T|}{2} \frac{l}{d} (S_{//} - S_{\perp}) \sin 2\theta$$

ここで、 $\Delta T$  は起電圧と直交方向に設けた温度差、 $l$  と  $d$  はデバイスの長さ と幅 ( $l/d$  はデバイスアスペクト比)、 $S_{//}$ 、 $S_{\perp}$  はデバイス内の界面に平行方向と垂直方向のゼーベック係数、 $\theta$  は界面角度である。上式より、非対角熱電効果により得られる熱起電圧は、デバイスのアスペクト比に比例するとともに、界面角度に対し 2 の正弦で変化することが分かる。

(3) で得られた熱起電圧が非対角熱電効果によるものであることを再度確認するために、熱起電圧の界面角度ならびにデバイスアスペクト比依存性を測定した。熱起電圧は個々のグラフェンのディラック点の位置などの特性に依存して変化するため、ここでは熱起電圧のゲート電圧依存性を測定し、その最大値と最小値の差を熱起電圧として定義している。熱起電圧は確かに  $\theta = 45^\circ$  において最大値をとり、上式が成立することを確認した。一方デバイスのジオメトリを  $l=30\mu\text{m}$ 、 $\theta = 45^\circ$  に固定し、アスペクト比のみを変化させたときの熱起電圧測定では、アスペクト比に線形的に変化することを確認した。以上のことから二次元材料であるグラフェンを用い、デバイス内に同位体界面による異方性を設けることで、グラフェン面内における非対角熱電効果の検証に初めて成功した。(下図: ヘテロ界面の角度による熱起電圧の変化(上段)とデバイスのアスペクト比による熱起電圧の変化(下段))

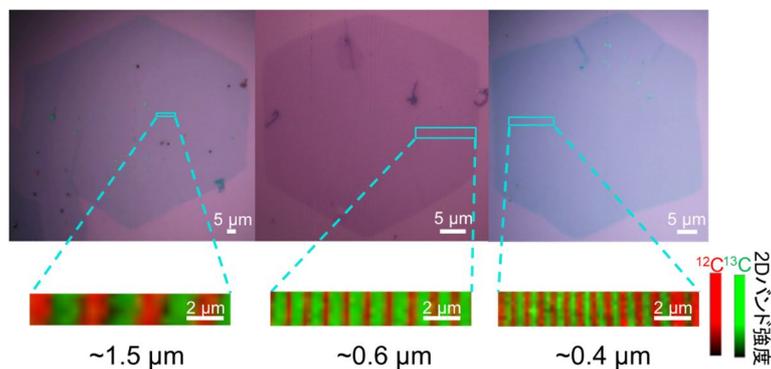


(5) ボトムアップ手法による同位体グラフェン周期構造の作製と特性評価

上に示したトップダウン手法による周期構造作製と並行して、ボトムアップ手法による周期構造作製も確立した。ボトムアップ的な合成法では原料ガスを間欠的に流入させることで、目的の同位体含有量によるグラフェン周期構造を作製することが可能である。まず炭素 12 グラフェンと炭素 13 グラフェンの成長速度をそれぞれ 560nm/min と 460nm/min と見積もった。これに基づいて周期幅をガス流入時間で調節することが可能となり、幅 400nm の周期幅をもつデバイス作製まで制御可能であることが分かった。

ボトムアップ手法によるグラフェン周期構造の電界効果移動度測定では、炭素 12 からなるグラフェンが  $820\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、炭素 13 からなるグラフェンが  $1,033\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、炭素 12 と炭素 13 の界面を有するグラフェンが  $1,088\text{cm}^2/\text{Vs}$  となり、界面の有無による際だった移動度低下は見られなかった。このことからボトムアップ手法においてもトップダウン同様、同位体による電気特性への影響はほぼないと考えられ、良好な界面を形成しているといえる。しかも条件の最適化により単結晶内にヘテロ界面の周期構造を作製することが可能である。今後デバイスに用いる際には非常に有用な合成法であると期待できる。

( 下図：周期幅を制御して作製したグラフェン単結晶中の同位体ヘテロ界面の周期構造 )



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Y. Mochizuki, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Transverse thermoelectric voltage in isotopic graphene
3. 学会等名 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Notani, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Thermal transport of $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ graphene phononic crystals
3. 学会等名 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (NT18) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Mochizuki, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Transverse thermoelectric effect of graphene isotopic heterostructures
3. 学会等名 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Y. Notani, K. Takei, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ graphene superlattice for phonon modulation
3. 学会等名 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有江隆之
2. 発表標題 グラフェンのフォノンエンジニアリングと環境発電への展開
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野谷曜司、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 12C/13Cグラフェンフォノンニック結晶の作製と評価
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 有江隆之
2. 発表標題 グラフェンのフォノンエンジニアリングによる熱輸送制御の可能性
3. 学会等名 「非線形エネルギー輸送による新しい物性理論の探求」第7回研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 有江隆之
2. 発表標題 熱マネジメントに向けたグラフェンのフォノンエンジニアリング
3. 学会等名 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 望月裕太、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 Transverse thermoelectric voltage in 12C/13C-graphene heterostructures
3. 学会等名 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 望月裕太、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 12C/13Cグラフェンヘテロ構造における非対角熱電効果
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 野谷曜司、竹井先生、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 グラフェンフォノンニック結晶の熱伝導
3. 学会等名 新学術領域「ハイブリッド量子科学」第8回領域会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 望月裕太、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 グラフェン熱電特性の歪みエンジニアリング
3. 学会等名 新学術領域「ハイブリッド量子科学」第8回領域会議
4. 発表年 2019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

〔図書〕 計0件

〔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
研究協力者	秋田 成司  (Akita Seiji)		
研究協力者	竹井 邦晴  (Takei Kuniharu)		
研究協力者	岡田 健  (Okada Takeru)  (90616385)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	