

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：24405

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18880

研究課題名（和文）二次元原子層における異種層間熱伝達機構の実験的解明

研究課題名（英文）Mechanism of interfacial thermal transport of 2D materials

研究代表者

有江 隆之（Arie, Takayuki）

大阪公立大学・大学院工学研究科 准教授

研究者番号：80533017

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：原子層材料の積層デバイスの高性能化・高機能化において非常に重要となるのはデバイスの熱設計である。層間熱伝導、熱電気伝導を明らかにすることは、原子層材料の積層ヘテロ構造デバイス実用化に向けて非常に重要となってくる。本研究ではvan der Waalsヘテロ構造における異種原子層間の熱伝導機構を明らかにするため、デバイス動作させながら熱輸送計測可能なデバイス構造を構築するとともに、原子層内の精密温度をラマン分光および量子センサを用いた手法の両面から検討した。さらに積層構造デバイスの熱電特性を明らかにすることで、積層デバイス作製時の不純物が熱特性および熱電特性へどのように影響するかを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱マネジメント技術の代表である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。本研究では原子層材料であるグラフェンや六方晶窒化ホウ素を積層構造としたときの層間熱伝導および熱電特性を明らかにすることで、熱マネジメント材料として応用するための指針を明らかにした。層間の状態が熱輸送及び熱電性能に与える影響を調べることで、より高効率な熱電特性を有する積層構造を設計する上で非常に重要な知見を得ることに成功した。

研究成果の概要（英文）：Thermal design is crucial for van der Waals heterostructure devices using 2D materials. In particular, understanding of interfacial thermal resistance and thermoelectric properties are important for 2D heterostructure devices toward thermal management applications. Here, we investigate the interfacial thermal and thermoelectric properties of 2D heterostructure devices during device operation. Two methods were performed to elucidate the interfacial thermal transport properties: Raman spectroscopy and optically driven magnetic resonance spectroscopy using NV centers in diamonds. Our findings of interfacial thermal and thermoelectric properties of 2D heterostructure devices indicate the importance of impurities within layers during device fabrication.

研究分野：電子物理工学

キーワード：原子層材料 グラフェン 層間熱伝導 熱電変換 h-BN

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (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、次世代のデバイスとしての応用が期待されている。2010年にNovoselovとGeimが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、世界中で活発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、最近原子層同士を積層させた van der Waals 積層構造が注目され、新奇な機能デバイス実現に関する報告が次々になされている。さらに最近では、ほぼ自動で様々な原子層材料を選択し、積層構造を形成する技術も開発されており、今後ますます積層構造のデバイス応用に関する研究が進んでいくことが期待される。

積層構造デバイスの高性能化・高機能化において非常に重要となるのはデバイスの熱設計である。デバイス動作時にはデバイス内が高温になると動作が制限されることがあり、システム全体で熱の振る舞いを制御し放熱、排熱を効率化する必要がある。基本的に原子層材料ごとに異なる熱伝導率を有しており、積層構造としたときには層間に無視できない熱抵抗も存在するが、層間の熱伝導に関する研究はまだ多くない。加えて熱マネジメント応用を見据えた熱電特性も含む熱・電気特性評価に関する研究はほとんど見られない。様々な種類がある原子層材料においては、今後デバイス応用の見込みのある組みあわせの層間熱伝導、層間熱電気伝導を明らかにすることは、原子層材料の積層ヘテロ構造デバイス実用化に向けて非常に重要となってくる。

### 2. 研究の目的

本研究では van der Waals ヘテロ構造における異種原子層間の熱伝導機構を明らかにするため、デバイス動作させながら熱輸送計測可能なデバイス構造を構築するとともに、原子層内の精密温度計測法を確立する。具体的には以下に示す3つのフェーズについて実験し、ヘテロ積層構造のデバイス応用における重要な熱設計指針を得ることを目的とした。

基板上に展開した原子層材料から積層した原子層材料に熱が効率良く輸送される積層ヘテロ構造デバイス作製法を確立する。

各原子層の面内温度可視化手法を確立し層間熱抵抗を明らかにする。従来のラマン分光法を用いた手法に加え、量子センサによる高感度温度計測法についても検証する。

原子層積層構造における熱電特性を評価することにより、電子輸送を熱輸送とあわせて議論することで、原子層材料の熱電変換性能の向上についての指針を得る。

### 3. 研究の方法

#### 熱伝導計測可能な積層ヘテロ構造デバイスの構築

本研究で用いたデバイス構造の模式図を図1に示す。基板上に機械剥離により作製した多層 $^{12}\text{C}$ グラフェンと電極を配置し、その上部に原子層膜である h-BN 膜、さらに化学気相成長法により $^{13}\text{CH}_4$  から合成した単層 $^{13}\text{C}$ グラフェンを積層し、最下層のグラフェンを通電した際のジュール熱を面外に伝導させる構造となっている。

最下層のグラフェンを加熱する上で、電極材料がグラフェン面内の温度と分布に影響を与えることが考えられる。当初使用した金電極に加え、白金電極を用いた場合の温度分布への影響を数値計算により明らかにする。

#### 各原子層の精密温度計測法の確立

ラマンスペクトルは温度依存性があるため、スペクトルのシフトから温度を見積もることができる。さらに $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ では質量が異なるためラマンスペクトルにおけるピーク位置が異なる(図2)。そのため上記ヘテロ構造の下層の $^{12}\text{C}$ グラフェンと上層の $^{13}\text{C}$ グラフェンを、同時かつ個別にシフト量を計測可能な高精度温度計とみなすことができる。本研究ではこのピークシフトの違いによる各層の温度を計測した。

一方ダイヤモンド中の窒素-空孔中心(NVセンター)は、温度や磁場により敏感にスピンの状態を変化させるため、スピンの状態を読み出すことによりNVセンター近傍の温度を高感度に計測することができる。本研究で

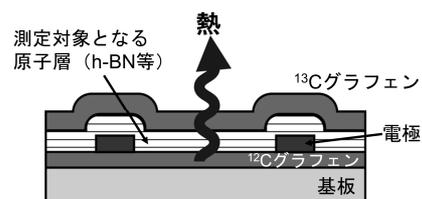


図1 層間熱伝導計測用積層デバイスの模式図

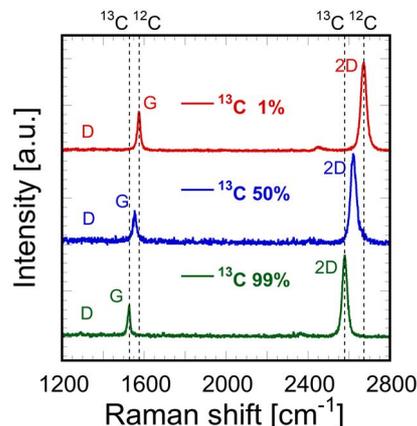


図2  $^{13}\text{C}$ の含有量によるラマンスペクトル変化

は上記ラマン分光による温度計測に加え、NV センターによる原子層材料の面内温度計測の妥当性も検証した。

#### 原子層積層構造の熱電特性の評価

機械剥離した h-BN 上のグラフェンについて、両端に温度勾配を設けたときの熱電特性を評価した。ヒーターに印加した交流電圧でヒーターをジュール加熱し、図 3 中グラフェンの左から右へ温度勾配を設ける。同時に左右に設置した電極によりヒーター加熱に同期した起電圧をロックインアンプで計測した。グラフェン内のキャリア密度をバックゲート電圧で制御することにより、同じデバイスで伝達特性と熱電特性計測可能となる構造とした。

### 4. 研究成果

#### (1) 積層ヘテロ構造デバイスの構築と熱伝導評価

まず機械剥離して積層した h-BN/<sup>12</sup>C グラフェンの二層構造について、グラフェンを通電してジュール加熱した際の h-BN への熱輸送を調べた (図 3)。その際、グラフェンと h-BN のエッジの角度から層間角度を見積もると、およそ 24° と見積もられた。投入した電力に対して、ラマンスペクトルのピークシフトから見積もった各層の温度を算出すると、界面熱コンダクタンスは 17.4MW/m<sup>2</sup>K と見積もられた。層間角度により若干の熱コンダクタンスに違いがあることが予測されるが、この値はこれまで報告されている値と同程度と判断でき、本研究の手法で三層積層構造による精密な計測が可能であることを示した。

次に上記計測を <sup>12</sup>C グラフェン/h-BN/<sup>13</sup>C グラフェン積層構造に適用するため、二層積層構造の上部に化学気相成長 (CVD) により合成した <sup>13</sup>C からなるグラフェンを転写して成形した。下層の <sup>12</sup>C グラフェンに通電してジュール熱による上層の h-BN と <sup>13</sup>C グラフェンの温度計測から、<sup>12</sup>C グラフェン内の温度はほとんど変化がないにもかかわらず、h-BN と <sup>13</sup>C グラフェンの温度はそれぞれ 1mW の電力投入辺り 36K、47K 上昇している結果となった。この値は先の二層積層構造の結果から求められる界面熱コンダクタンスから予測される温度差とは一致せず、CVD によるグラフェン転写を含めた行程により作製されたデバイス構造においては、熱輸送に大きく影響を及ぼす可能性があることが分かった。

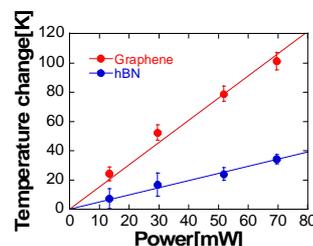
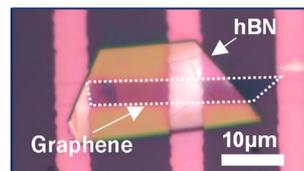


図 3 積層構造の顕微鏡像(上)と投入パワーに対する各層の見積もり温度(下)

#### (2) NV センターによる原子層内の温度・磁場計測

積層構造における各層の温度分布の測定を高感度で行うため、ラマン分光に加えてダイヤモンド中の NV センターを用いた方法の確立も行った。外界の温度や磁場は NV センターの電子状態に影響を与え、蛍光測定により容易にその状態を読み取ることで高感度に計測することができる。本研究では SN 比向上のため、マイクロ波の変調周波数に同期したシングルフォトンカウンタからの信号をロックインアンプで検出する手法を開発した。

NV センター近傍の磁場は共鳴周波数のピーク間周波数から、温度は共鳴周波数のピークシフトから算出できる。本研究で採用したロックインアンプによる検出では高 SN 比、及び従来と比較して短時間で計測可能となった。例えばグラフェンをチャンネルとした電界効果トランジスタ (FET) を作製し、チャンネル上に塗布したナノダイヤモンド中の NV センターを温度センサとして、グラフェン内の温度分布のマッピング計測に成功し、6.6mW の電力投入で面内におよそ 3°C の温度差が生じることを明らかにした。

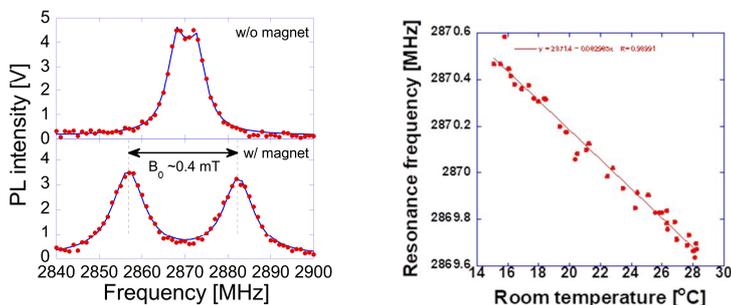


図 4 NV センターによる磁場検出 (左) と温度検出 (右)

### (3) NV センターによる原子層デバイス内の電流分布計測

グラフェン FET 内の電流も、その電流が作る Oersted 磁場を計測することで可視化することができる。ソース - ドレイン間電流を一定として、グラフェンチャンネル上に塗布したナノダイヤモンド中の NV センターにより磁場を計測すると、チャンネルを流れる電流が一定にも関わらず、ナノダイヤモンドごく近傍の電流が計測中に変化している様子が見られた。これはチャンネル内の局所的な抵抗が時々刻々と変化しているということであり、基板との界面に存在するドーパントである酸素分子の吸着及び脱着によりよく説明できることを明らかにした。このように NV センターを用いて、原子層材料の面内温度や局所的な磁場を高感度に検出する手法を確立した。

### (4) 原子層積層構造における熱電特性評価

グラフェンや h-BN といった原子層物質を熱マネジメント材料として応用するためには、熱輸送のみならず熱電特性も明らかにすることが必要不可欠である。本研究では下層に h-BN を設置したグラフェン/h-BN 積層構造について、熱勾配を設けたときの起電圧を計測した。h-BN 上のグラフェンは移動度の向上が予想されるため、積層構造にすることで熱起電圧の向上が期待できる。

ゲート電圧を変化させたときの積層構造における熱起電圧変化は、グラフェン単体のときと同様、ディラック点を境に正孔キャリア側ではプラス、電子キャリア側ではマイナスとなった。また熱起電圧は正孔側でどちらも最大値をとり、その値はおよそ  $14\mu\text{V}$  であった。熱電変換の性能指数に影響を与えるパワーファクタ ( $S^2\sigma$ :  $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は導電率) を、数値計算から求めたチャンネル両端の温度差および伝達特性の結果とともに計算すると、h-BN/グラフェン積層構造の方がグラフェン単体より 80% 増加することが分かった。ただし、これは期待される移動度向上から見積もられる増加量にはおよばない。積層構造としたときのパワーファクタ増加の妨げとなっている要因を明らかにするため、Ioffe による半古典近似を用いた散乱解析を行ったところ、フォノン散乱が支配的であるグラフェン単体と比べ、h-BN との積層構造においては、不純物による散乱がより支配的になる散乱機構を呈することが明らかとなった。以上の結果から、CVD によるグラフェンをウェット転写して作製した積層構造をこれらの計測に用いる場合、(1) に述べた熱伝導計測だけでなく熱電特性評価においても、界面に残る残渣を最小限にする工夫が精密な計測には特に必要であることが分かった。

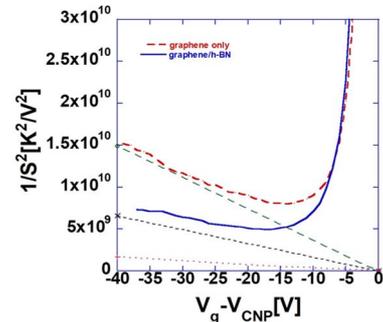
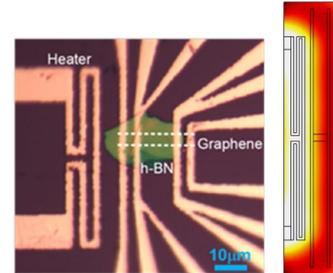


図5 原子層積層材料の熱電特性計測デバイス(左上)と温度勾配の数値計算結果(右上)、キャリア散乱解析の結果(下)

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 0件）

1. 著者名 K. Yasoshima, R. Oishi, T. Arie, S. Akita	4. 巻 62
2. 論文標題 Unusual resonance property of graphene/h-BN stacked mechanical resonators	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SG1025
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acbc83	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Nishibara, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Hysteresis in the transfer characteristics of graphene field-effect transistors elucidated by nitrogen vacancy centers in nanodiamonds
3. 学会等名 24th International Conference on Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT24) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 K. Nishibara, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Local current modulation in graphene channel under nanodiamonds
3. 学会等名 第66回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 K. Nishibara, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Measurement of temperature distribution in graphene device by nitrogen vacancy centers in diamond
3. 学会等名 第65回フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 K. Yamamoto, M. Shinogi, S. Akita, T. Arie
2. 発表標題 Modulation of thermoelectric performance through graphene/h-BN stack
3. 学会等名 第65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 2023年

1. 発表者名 K. Yasoshima, R. Oishi, K. Takei, T. Arie, S. Akita
2. 発表標題 Unusual resonance property of graphene/h-BN stacked mechanical resonators
3. 学会等名 MNC 2022, 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 掛谷昂平、竹井邦晴、秋田成司、有江隆之
2. 発表標題 二次元材料の積層デバイスにおける層間熱輸送
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 八十島和輝、大石竜、竹井邦晴、有江隆之、秋田成司
2. 発表標題 グラフェン/h-BN機械共振器の特異な共振特性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Takayuki Arie and Seiji Akita	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer Nature Singapore Pte Ltd.	5. 総ページ数 17
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	秋田 成司 (Akita Seiji) (60202529)	大阪公立大学・大学院工学研究科 ・教授  (24405)	

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
---------	---------