

称号及び氏名 博士（工学） 安野 裕貴

学位授与の日付 平成 29 年 3 月 31 日

論文名 「Thermal and Thermoelectric Properties of Graphene with  
Phonon Modulation Induced by Isotopes and Structural Defects」  
(フォノン変調したグラフェンの熱特性と熱電特性)

論文審査委員 主査 秋田 成司

副査 石田 武和

副査 石原 一

副査 平井 義彦

## 論文要旨

近年、生活に身近な場所での発電が可能な熱電変換材料に注目が集まっており、その性能向上に向け、様々な材料探索や界面・構造制御が活発に行われている。効率的に電力を生むには、高いゼーベック係数と導電率に加え、低い熱伝導率が求められる。ゼーベック係数と導電率は、電荷密度に対して逆の傾向を示すためそれぞれ独立な向上が困難である。また、金属では電荷が電気と熱の主なキャリアとなっているため、電気と熱の伝導を独立に制御することは困難であり、性能向上が困難となっている。しかし半導体では、熱のキャリアが電荷と格子振動（フォノン）の二種類のため、フォノン伝導を抑制することで、電気伝導を阻害せず熱伝導を低下させることが可能である。グラフェンは金属的性質を示すにも関わらず、熱のキャリアはほとんどフォノンが支配的であるため、半導体と同様にフォノン伝導のみを抑制すれば熱電性能向上が見込める。熱電性能は  $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$  で表すことができ、 $S, \sigma, \kappa$  はそれぞれゼーベック係数、導電率、熱伝導率である。ゼーベック係数 ( $S$ ) は材料の両端に温度差が生じたときの単位温度当たりの起電力であるため、高い性能には、発電性能を示すパワーファクター ( $PF=S^2\sigma$ ) の向上と、より温度勾配を生じさせるために熱伝導率 ( $\kappa$ ) の低下が必要である。グラフェンは優れた電気的特性から、室温で金属・半導体よりも非常に高いパワーファクターを示すが、その非常に高い熱伝導率によって熱電性能は低くなってしまふ。この熱伝導率を効率よく減少させることが可能になれば、グラフ

エンの熱電材料としての応用が期待できる。

グラフェン中の熱の伝導はフォノン伝導が支配的なので、欠陥を始め、同位体原子、しわ、ドメイン境界などによってフォノン伝導を抑制すれば、その熱伝導を低下させることが可能である。同位体原子の導入では、同位体原子は電子構造に影響を与えないので、優れた電気的特性を維持したまま熱伝導率の低下が可能であり、効率的に熱電性能の向上が見込める。 $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の二種類の同位体炭素原子を50%ずつランダムに混ぜることで熱伝導率が50%低下することが報告された。しかし、グラフェン中の同位体の位置制御が不可能であるため、任意のフォノン伝導制御が不可能であり、さらなる熱伝導率低下が困難であった。また、欠陥導入においては、その熱伝導率を1/10以下に低下させることが容易であるが、電気的特性にも影響を与えてしまう。しかし、欠陥の量・種類により導電率が上昇する理論研究の報告があり、また実験的に欠陥がグラフェンのゼーベック係数に与える影響が未解明であるため、欠陥導入による熱電性能(ZT)への影響はいまだ未解明のままである。

本研究ではこれらの観点から、同位体・欠陥導入によるグラフェンの熱伝導低下を狙い、同位体導入においてはグラフェン中での $^{12}\text{C}$ グラフェンと $^{13}\text{C}$ グラフェンの位置制御を目指し、 $^{12}\text{C}$ と $^{13}\text{C}$ の二種類の同位体炭素原子をランダムに混ぜたグラフェン以上の熱伝導制御に取り組んだ。それと同時に、同位体導入されたグラフェンのゼーベック係数の測定から、同位体導入によるグラフェンの熱電性能への影響を評価した。また欠陥導入においては、欠陥導入による熱電性能向上に向け、まず欠陥導入によるゼーベック係数への影響を明らかにし、この結果に加え、欠陥による導電率・熱伝導率の変化を測定することで、欠陥密度によるグラフェンの熱電性能への影響を評価した。

本論文は全6章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、グラフェンの発見とグラフェンの研究をより促進させるきっかけとなったグラフェンの合成方法の確立について記述した。また、グラフェンの熱伝導とゼーベック係数をこれまで報告されている事例を基に説明した。これらから、本研究の目的でもあるグラフェンの熱電性能向上に向けた課題と方法を述べた。

第2章では、グラフェン中の同位体の位置制御を目的として、従来のグラフェンの合成メカニズムに縛られない新たな手法を提案した。近年のグラフェンの主流な合成方法は化学気相成長(CVD)であり、金属触媒の種類(特に炭素の溶解度)によってその合成メカニズムは大きく異なる。Niのように炭素の溶解度の大きい金属触媒では、反応中に溶け込んだ炭素原子が冷却中に析出するため、層数の不均一なグラフェン膜が合成される。一方、Cuのように炭素の溶解度が小さい金属触媒では炭素原子は金属中に溶け込まず、金属表面を拡散してグラフェン膜を形成する。そのため、単層かつ大面積なグラフェンを効率よく合成できる。しかし、この合成法はまず成長の核となる部分が形成され、その周囲に炭素原子が付着するようにその膜を拡大していく。そのため、グラフェン成長時のグラフェンの位置制御は不可能である。そこで、同位体によるグラフェン中の熱伝導制御を目的として、グラフェン中の同位体の位置制御をフォトリソグラフィとプラズマエッチングによる簡便な方法で行った。その合成方法は銅触媒上に合成された $^{13}\text{C}$ グラフェンをフォトリソグラフィとプラズマエッチングにより任意のパターンに形成する。その後

エッチングした部分に再度 CVD を行い、 $^{12}\text{C}$  グラフェンを合成する。この手法によって合成されたグラフェンはどちらも欠陥の少ない単層グラフェンであり、大面積かつ任意のパターンでのグラフェンの位置制御が可能になった。この合成により作製された同位体ヘテロ接合界面では、急激なキャリア移動度の低下・電気抵抗の増加が観測されず、電氣的に非常に良好な接合をしていることを示した。一方、熱伝導に着目すると同位体ヘテロ接合界面で熱抵抗が大きく増加していることが観測され、熱の伝導を阻害していることが確認できた。提案した合成法により、同位体の位置制御を可能にし、電氣的特性を低下させず、熱伝導のみの阻害に成功した。

第 3 章では、第 2 章で合成した同位体ヘテロ構造グラフェンのゼーベック係数の測定により熱電性能を評価した。まず初めに、グラフェンにおける導電率とゼーベック係数の関係性を調べたところ、導電率の増加に伴いゼーベック係数が低下する従来の傾向と一致することが確認できた。この傾向は同位体導入したグラフェンや第 2 章で提案した方法により合成された同位体ヘテロ接合界面を含むグラフェンでも確認された。また、同位体ヘテロ界面は電荷キャリア移動度同様にゼーベック係数にも影響を与えなかった。これらの結果から、同位体導入によるグラフェンの熱伝導率の低下が直接熱電性能の向上につながるということが明らかになった。つまり、同位体ヘテロ界面を用いることで熱電性能は 10 倍程度の向上が見込める。さらに、同位体ヘテロ界面の数の増加や界面間の距離の制御、またそれらの周期的構造作製によりさらなる熱伝導率の低下と熱電性能の向上が見込める。

第 4 章では、欠陥導入による熱電性能向上に向け、その前段階としてこれまで調べられていなかった、欠陥によるグラフェンのゼーベック係数への影響を調べた。グラフェンのゼーベック係数は、電荷キャリア移動度やその品質に大きく影響されることが知られている。本章では、酸素プラズマによる欠陥導入を行いグラフェンのゼーベック係数の電荷密度依存性を測定した。その結果、ゼーベック係数の最大値は欠陥密度が上昇するにつれ減少する傾向を示した。これは、グラフェンの電荷キャリア移動度低下に起因していると考えられる。さらに欠陥密度を増やしていくと、ゼーベック係数の減少がゆるやかになった。これは、電荷不純物の増加による影響であり、大気中でグラフェンの不安定な欠陥部分に官能基が結合した影響だと考えられる。この官能基の増加は X 線光電子分光 (XPS) でも確認できた。また、ゼーベック係数の電荷密度依存性から欠陥によるグラフェン中の電荷キャリアの散乱機構を評価したところ、フォノンによる散乱から電荷不純物による散乱が強くなっていることが観測された。この現象は、欠陥の種類が  $\text{sp}^3$  タイプから空孔タイプに変わった後に強く現れた。これらのことから、グラフェンの欠陥の種類と電荷キャリアの散乱機構は、ゼーベック係数の電荷密度依存性を評価することで明らかになることがわかった。

第 5 章では、欠陥密度制御によるグラフェンの熱電性能向上を目指した。グラフェンの熱伝導率は欠陥を導入することにより大幅に低下させることが可能である。しかし、4 章で示すようにゼーベック係数・導電率も欠陥導入によって低下する。本章では、欠陥密度によるパワーファクターと熱伝導率の減少率を比較することにより、欠陥がグラフェンの熱電性能に与える影響を調べた。グラフェンのパワーファクターはゼーベック係数・導電率がともに欠陥によって低下するため、欠陥密度増加につれ減少した。一方、グラフェンの熱伝導率も欠陥密度増加にしたがって

減少した。パワーファクター・熱伝導率それぞれの減少率を、同等の欠陥密度で比較し熱電性能を評価したところ、低欠陥密度（0.1%未満）ではその性能はほとんど変化がない反面、高欠陥密度（0.1%以上）ではその向上が確認され、最大で3倍程度上昇した。これは欠陥密度増加による電荷不純物増加の影響が起因している。これらの結果からグラフェンの熱電性能は、欠陥導入においてもその欠陥密度を制御することで向上が可能であることが明らかになった。また、高欠陥密度状態においても、グラフェン面内にはまだ多くの六員環構造を有しているため、欠陥導入に同位体の導入を組み合わせることでさらなる熱電性能向上が見込める。

第6章では、本研究で得られた結果および今後の展望をまとめ記載した。

## 審査結果の要旨

本論文はフォノン変調したグラフェンの熱特性と熱電特性の解明を目的とし、炭素同位体導入および欠陥導入の熱電変換特性への影響を熱キャリアであるフォノン輸送特性と電子構造により決定されるゼーベック係数および電荷キャリアの輸送特性の観点から研究を行ったもので以下の成果を得ている。

- (1) フォノン輸送特性の変調の鍵となるグラフェン中の同位体の位置制御を、フォトリソグラフィとプラズマエッチングによる簡便な方法により実現した。これにより、大面積かつ任意のパターンでの同位体領域の位置制御が可能となった。作製した同位体ヘテロ接合界面では、電気的には散乱の無い非常に良好な接合であり、且つ、フォノン伝導のみ変調できることを実験的に明らかにした。
- (2) 同位体ヘテロ構造はフォノン伝導のみに寄与し電子構造には影響を与えないため、電子構造によって決定されるゼーベック係数は変化しないことを実験的に確認した。同位体ヘテロ接合界面の有無にかかわらず導電率とゼーベック係数の関係は一致し、電子構造が影響を受けないことを証明した。さらに、同位体ヘテロ接合界面導入により、熱電性能が 10 倍程度の向上が見込めることを明らかにした。
- (3) 酸素プラズマにより欠陥導入したグラフェンのゼーベック係数は欠陥密度の増加により減少し、さらに欠陥密度を増加すると減少がゆるやかになった。これは電荷キャリアの散乱機構が欠陥の増加によりフォノン散乱から電荷不純物散乱へと移行するためである。この時、欠陥の種類が  $sp^3$  タイプから空孔タイプに変化した。
- (4) 欠陥密度の増加による熱起電力および熱伝導率それぞれの減少率を比較し熱電性能を評価したところ、導入した欠陥が電荷キャリア散乱よりも熱キャリアであるフォノンの散乱を優位に増加させることが明らかになった。その結果、低欠陥密度ではその熱電変換性能はほとんど変化しないが、高欠陥密度ではその向上が確認され、最大で 3 倍程度上昇することを見出した。

以上の諸成果は、フォノン変調したグラフェンの熱特性と熱電特性に関し重要な知見を与えるとともに、熱電デバイスの実用化へ向けた有益な情報を提供した独創的な研究であり、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。