

グラフェンから広がる 二次元物質の 新技術と応用

世界の動向、CVD 合成、転写積層、
量子物性、センサ・デバイス、THz 応用

監修
吾郷浩樹
齋藤理一郎

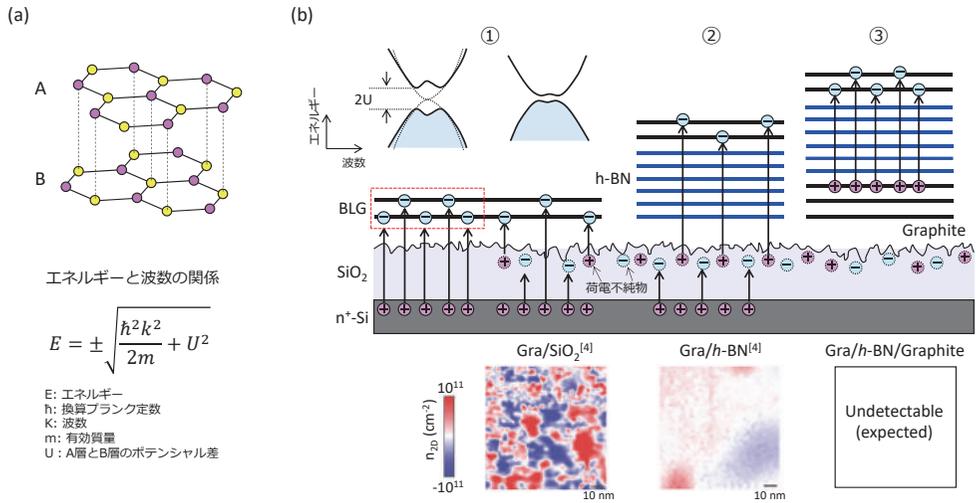
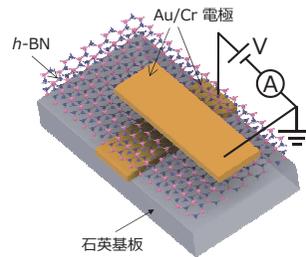
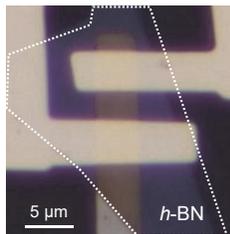


図1 (a) 2層グラフェンの原子模型図, (b) SiO₂/Si 基板上における2層グラフェンの電子密度の空間分布 (p.33)

(a) 層に垂直方向



(b) 層に平行方向

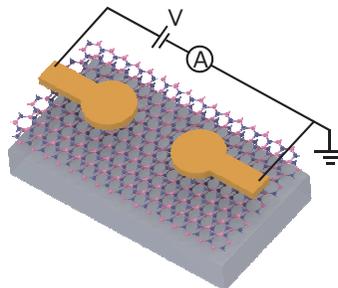
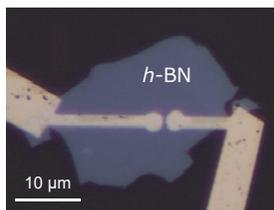


図2 絶縁破壊の異方性を調べるための2種類のデバイス構造 (p.35)

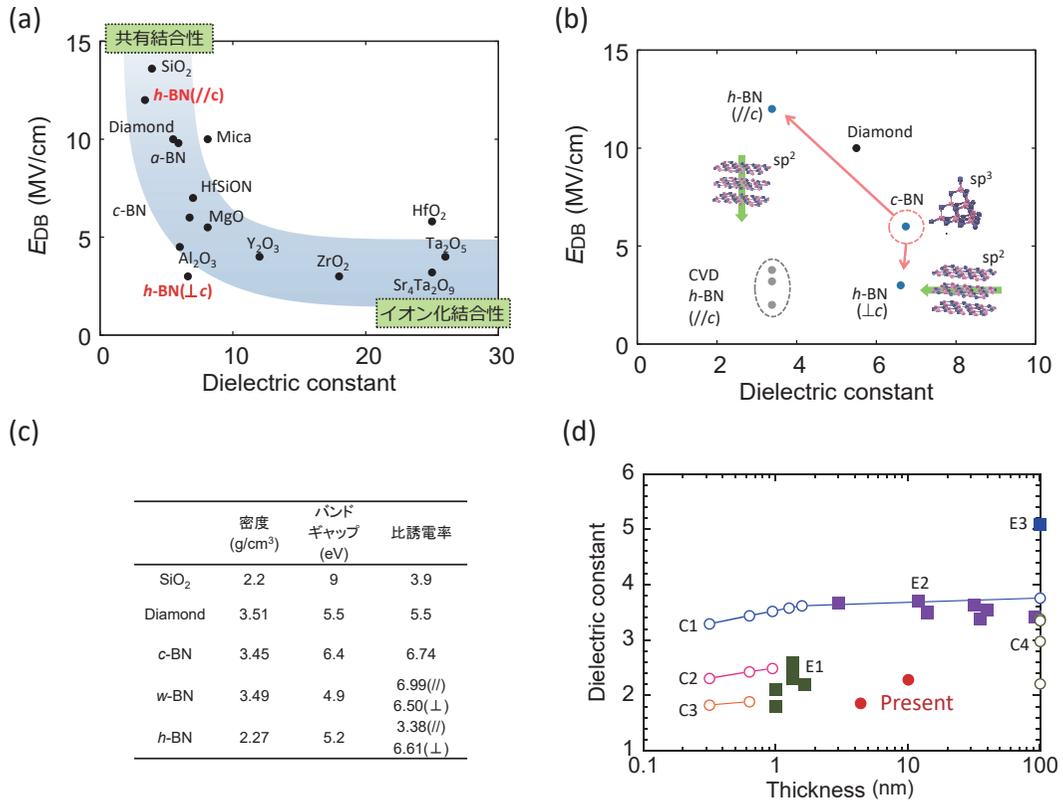


図3 (a)比誘電率と絶縁破壊電界の関係, (b) $h\text{-BN}$ の絶縁破壊の異方性の全体像 $c\text{-BN}$, ダイヤモンドと比較している, (c)物性値の比較表, (d) $h\text{-BN}$ の層に \perp 方向の誘電率の膜厚依存性 C1~C4は理論計算結果であり, E1~E3は実験結果である。100 nmのところの値は, バルク結晶の値である (p.36)

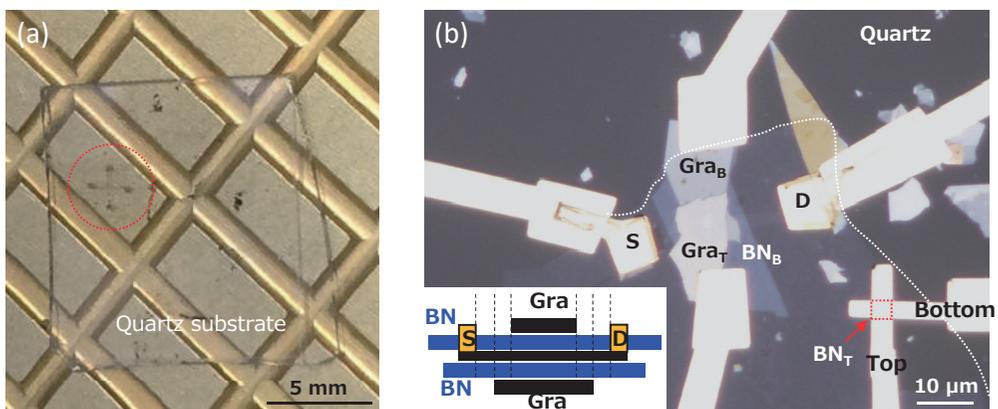


図4 完全二次元層状ヘテロ BLG-FET の(a)光学顕微鏡写真および(b)そのチャネル付近の拡大写真 (p.38)

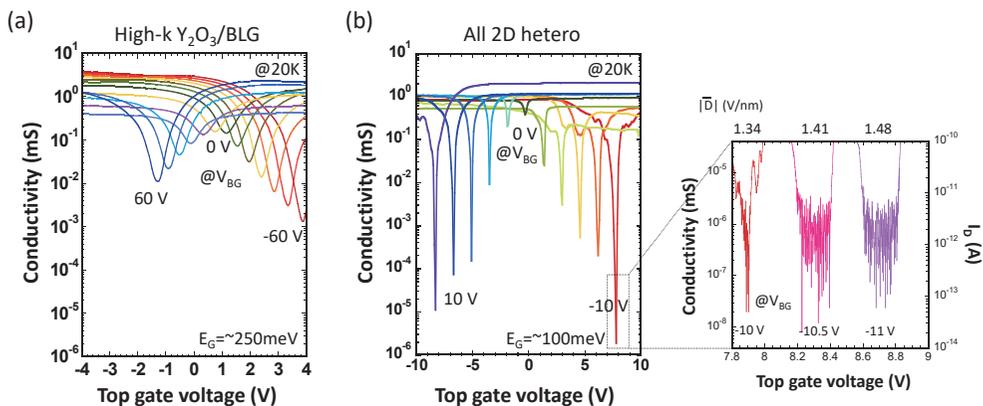


図6 (a) high- k Y_2O_3/BLG -FET の伝達曲線 $V_{BG} = -60$ V, $V_{TG} = 3.8$ V において ~ 250 meV 程度の最大ギャップが得られている, (b) 完全二次元層状ヘテロ BLG-FET の伝達曲線 (p.39) $V_{BG} = -10$ V, $V_{TG} = 7.9$ V において ~ 100 meV 程度の最大ギャップが得られている。

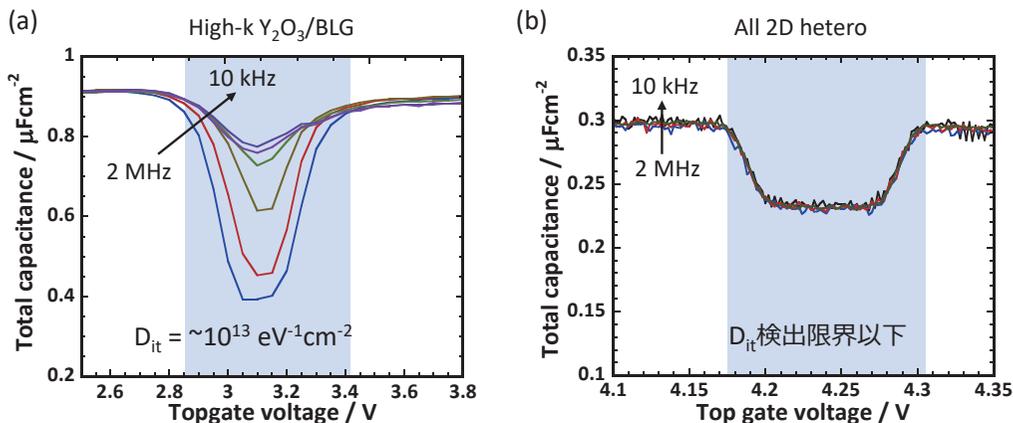


図7 ゲートソース容量の周波数依存性 (p.39)

(a) high- k Y_2O_3/BLG -FET. (b) 完全二次元層状ヘテロ BLG-FET. コンダクタンス法により, 界面準位密度 (D_{it}) を計測した。

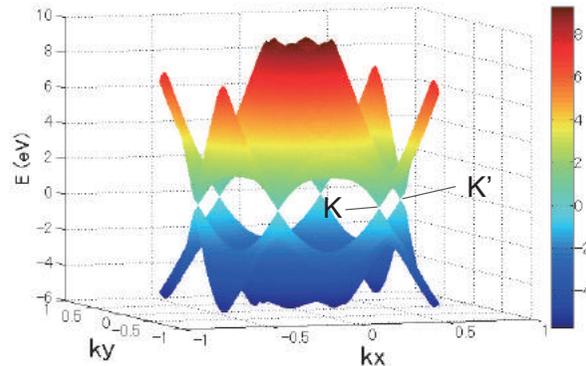


図1 グラフェンの電子状態 (p.44)

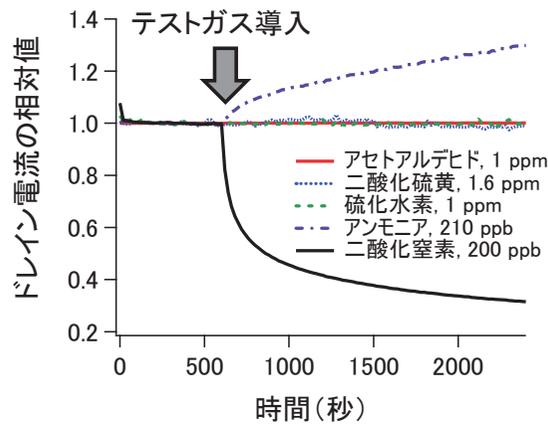


図6 各種テストガス導入時のセンサの応答 (ドレイン電流の変化) (p.48)

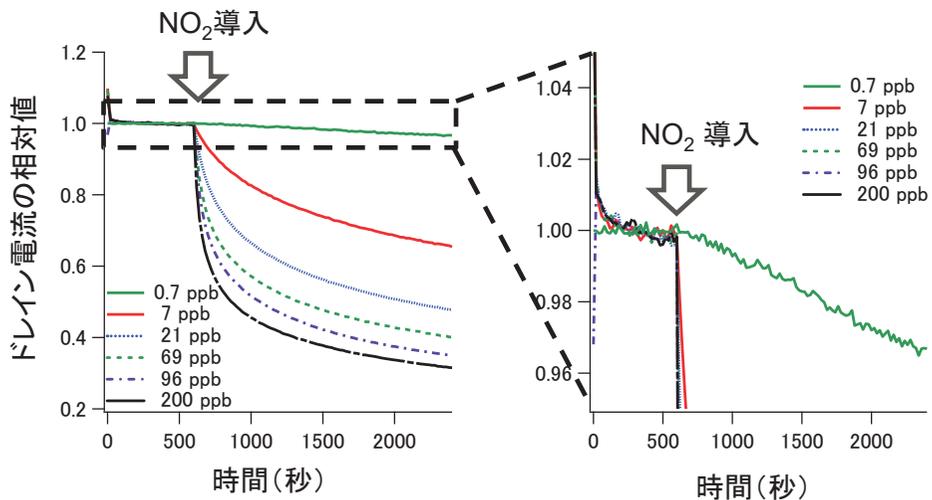


図7 センサの応答の NO₂ 濃度依存性 (p.49)

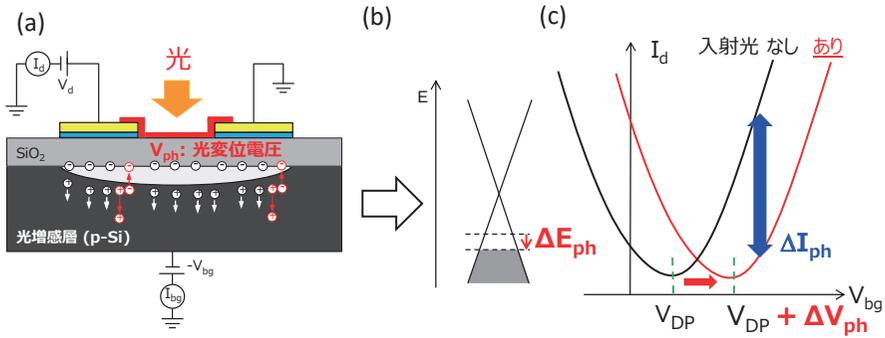


図3 光ゲート効果の原理 (p.65)

(a) グラフェン光センサにおける光キャリアの振る舞い、(b) 光ゲート効果によるフェルミレベルのシフト、(c) 光ゲート効果による電流電圧特性の変化。

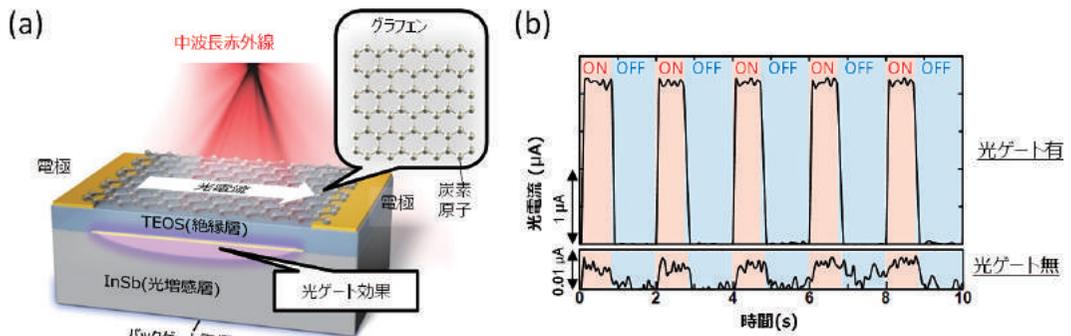


図4 (a) InSb 基板を用いたグラフェン中赤外センサの模式図、(b) パルス応答特性 (p.65)

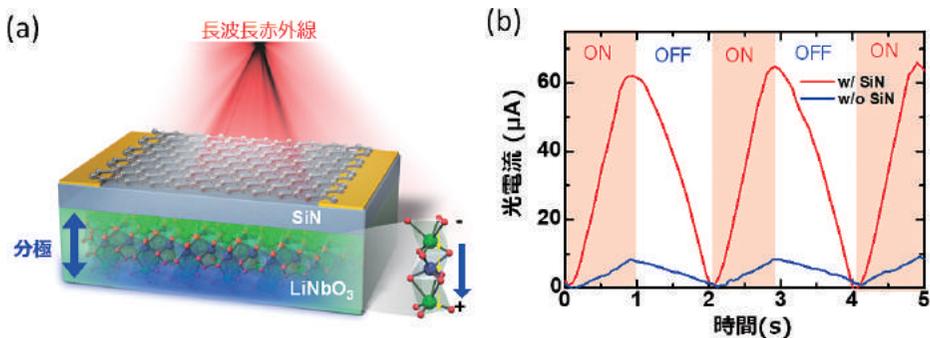


図5 (a) LiNbO3 基板を用いたグラフェン長波長赤外線センサ、(b) 応答特性 (p.66)

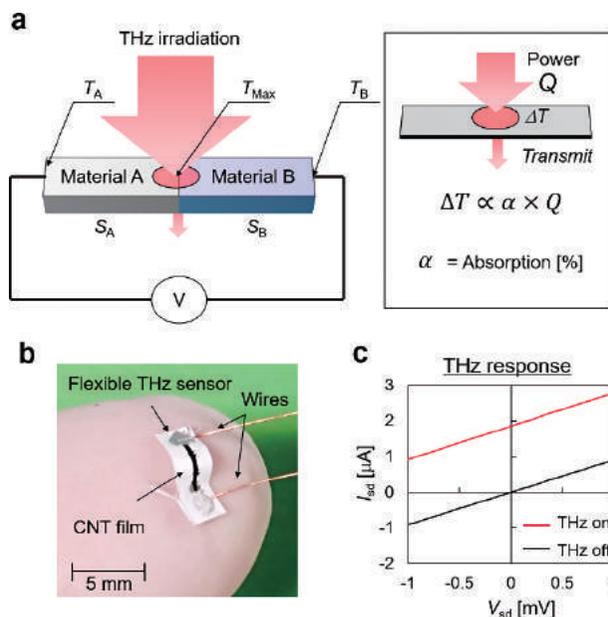


図2 (a)THz波照射による光熱起電力効果の模式図, (b)フレキシブルTHz波検出器, (c)図2(b)に示す検出デバイスのTHz波応答 (p.71)

文献11)より転載。

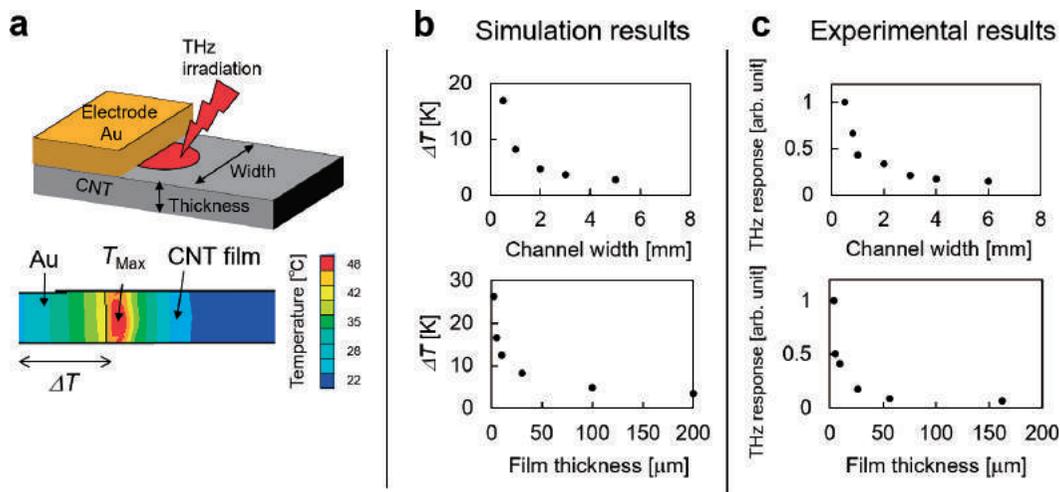


図3 (a)熱伝導解析モデル(上図)および温度分布シミュレーション(下図), (b)(a)に基づく温度勾配のシミュレーション結果, (c)チャンネル幅ならびにチャンネル膜厚に対するTHz波応答の実測結果 (p.73)

文献10)より転載。

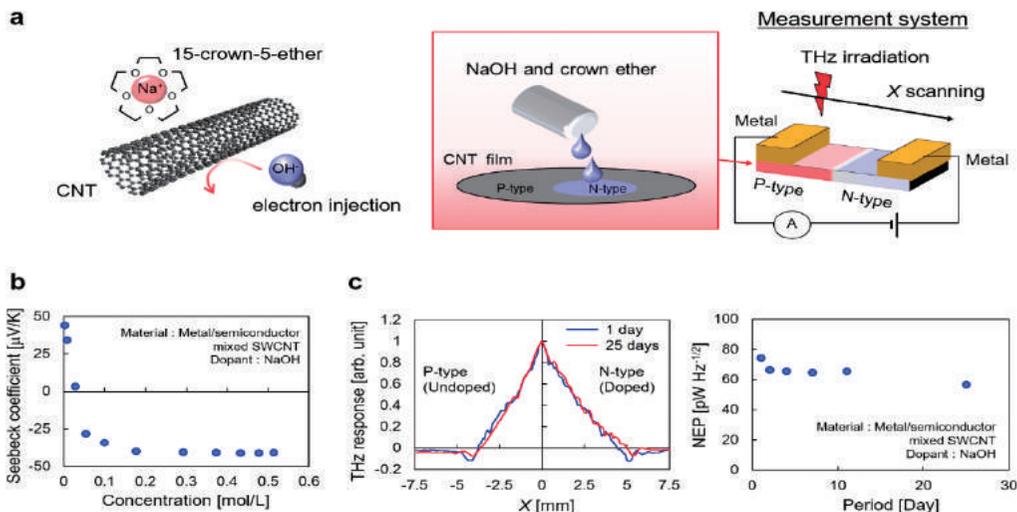
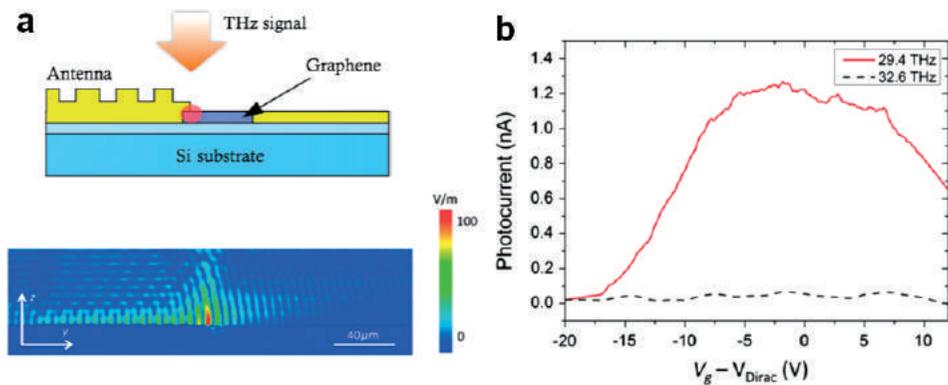


図 4 (a) NaOH と 15-crown-5-ether を用いた化学ドーピング法による CNT フィルム型 THz 波検出器への PN 接合界面形成, (b)ドーパント濃度による CNT フィルムのゼーベック係数の変化, (c)検出器の PN 接合界面ならびに THz 波応答に対する経時安定性評価 (p.74)

文献 11) より転載。



※口絵参照

図 8 (a) グラフェン-BE 構造結合光センサの概要図 (上図) と電磁界解析による電界分布のシミュレーション結果 (下図), (b) グラフェン-BE 構造結合光センサの光応答 構造体の共鳴周波数に対応した光が照射された場合 (赤線) にのみ検出されていることがわかる (p.78)

文献 17) より転載。

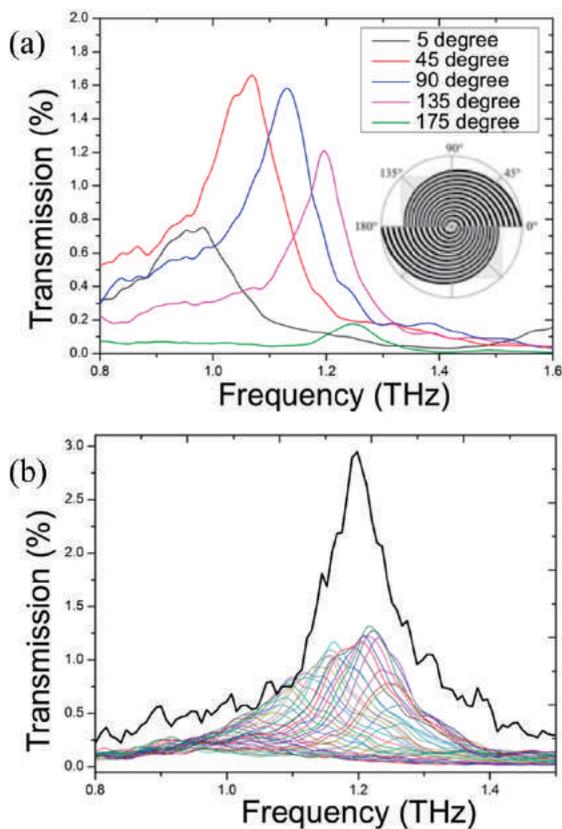


図 10 (a)直線偏光入射時における NBE 構造体の回転角ごとの THz 透過スペクトル, (b)直線偏光入射時 (細線) ならびに円偏光入射時 (太線) の THz 透過スペクトル (p.80)

文献 22) より転載。

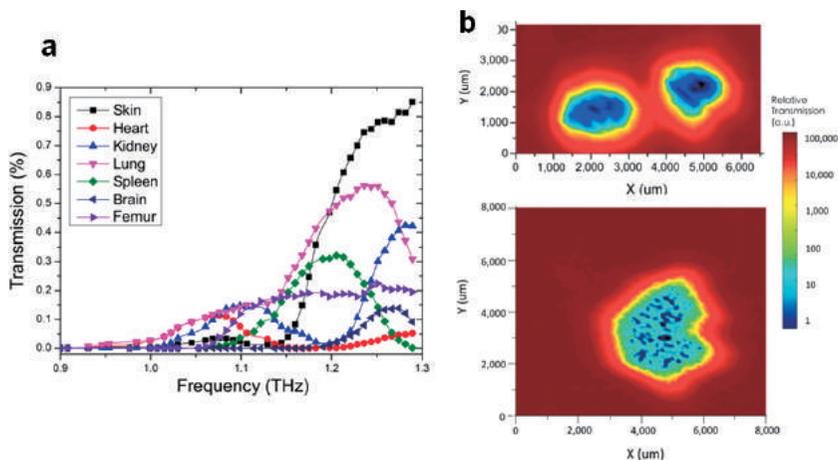
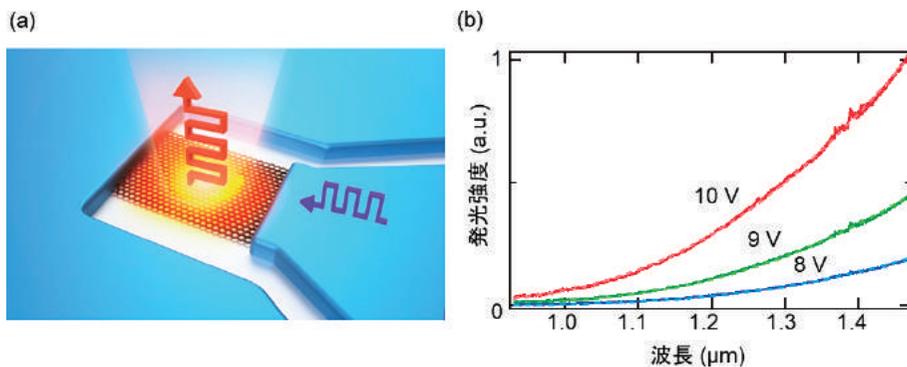


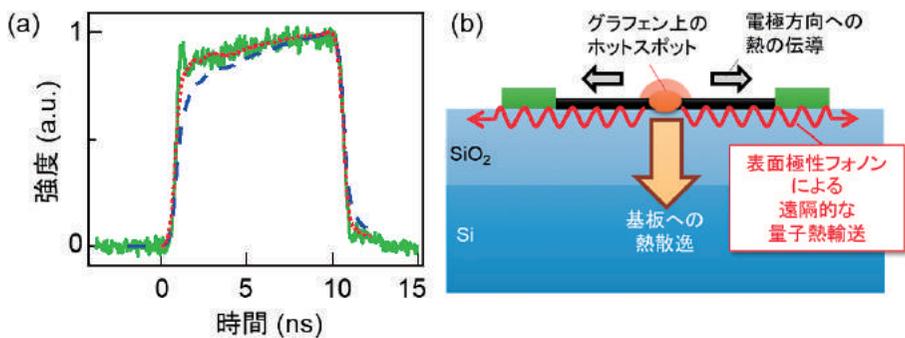
図 11 (a) NBE 構造体を用いたマウス臓器の THz 透過スペクトル測定 臓器の種類ごとに異なる透過スペクトルが観測できる, (b) NBE 構造体を走査することによる, マウスの尾の断面 (上図) と肺断面 (下図) の二次元透過イメージング画像 構造体を用いることでサブ波長解像度でのイメージング測定が行える (p.81)

文献 22) より転載。



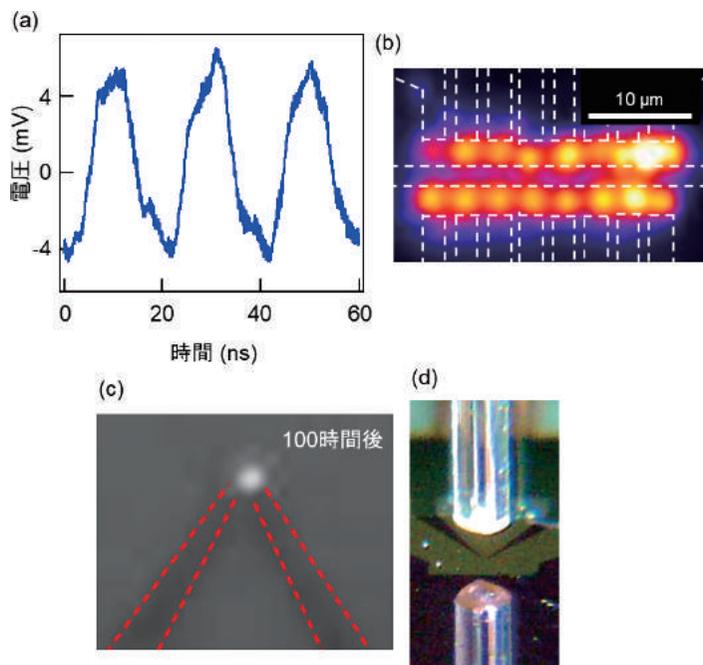
(慶大牧研究室 HP より)

図 1 (a) グラフェン黒体放射発光素子の構造と発光の模式図, (b) 発光スペクトル (実線) とプランク則フィッティングの結果 (点線) (p.85)



(慶大牧研究室より提供)

図 2 (a) グラフェン黒体放射発光素子の高速変調特性 時間分解測定の実験結果 (実線) と (b) 表面極性フォノンの効果の有 (点線) 無 (破線) でのシミュレーション結果 (p.85)



(慶大牧研究室より提供)

図 4 (a) 50 MHz でのリアルタイムでの光送受信実験での波形, (b) アレーグラフェン黒体放射光源の発光の様子, (c) キャップ層形成グラフェン発光素子による大気中動作, (d) 光ファイバーとの直接結合実験の様子 (p.88)

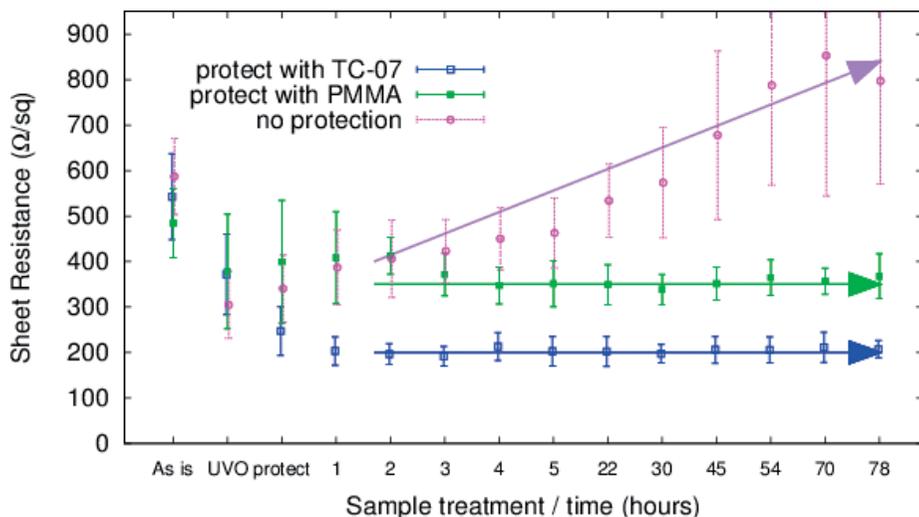


図5 UV オゾン処理によるドーピング状態の維持 (p.103)

PMMA でグラフェンシートをコーティングすることでシート抵抗の上昇は押さえられた。有機導電膜を用いると、シート抵抗はさらに低下し、長期間にわたってその状態が安定に維持された。

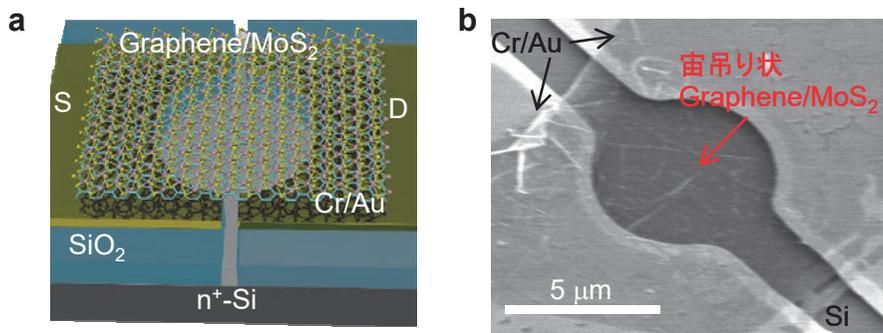


図1 MoS₂/グラフェン積層機械共振器の(a)模式図と(b)SEM像 (p.128)

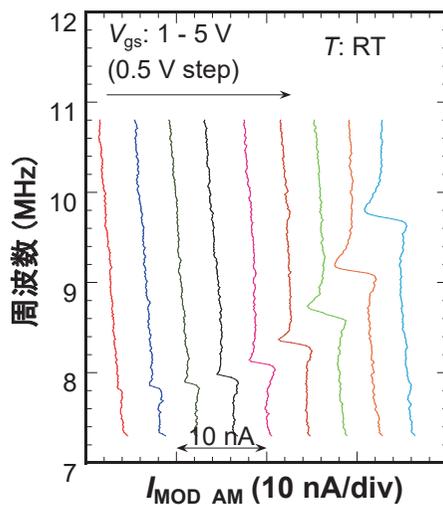


図4 室温における MoS₂/グラフェン機械共振器の共振特性のゲート電圧依存性 (p.130)

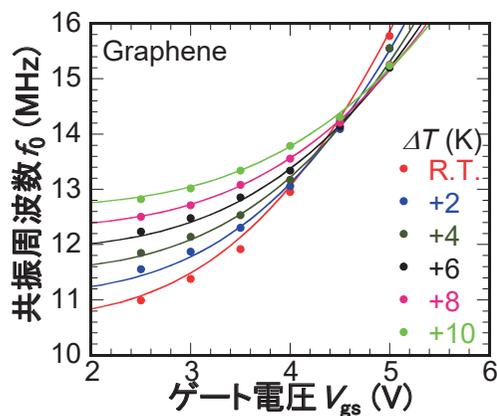


図5 グラフェン機械共振器の温度を変化したときの共振周波数のゲート電圧依存性 (p.130)

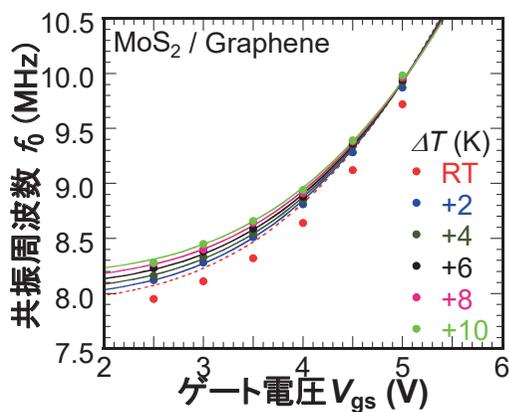


図6 MoS₂/グラフェン積層機械共振器の温度を変化したときの共振周波数とゲート電圧依存性 (p.131)

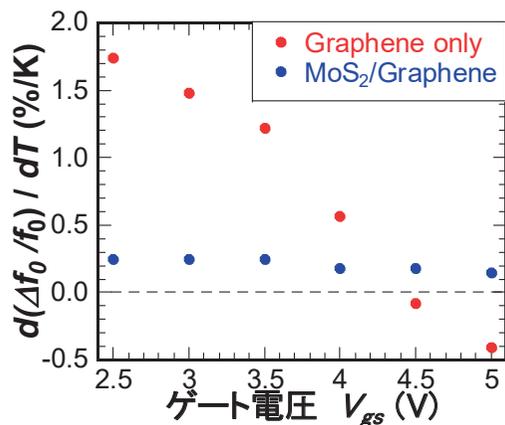


図7 ゲート電圧に対する共振周波数シフト率の温度計数 (p.132)

(赤：グラフェン機械共振器，青：MoS₂/グラフェン積層機械共振器)

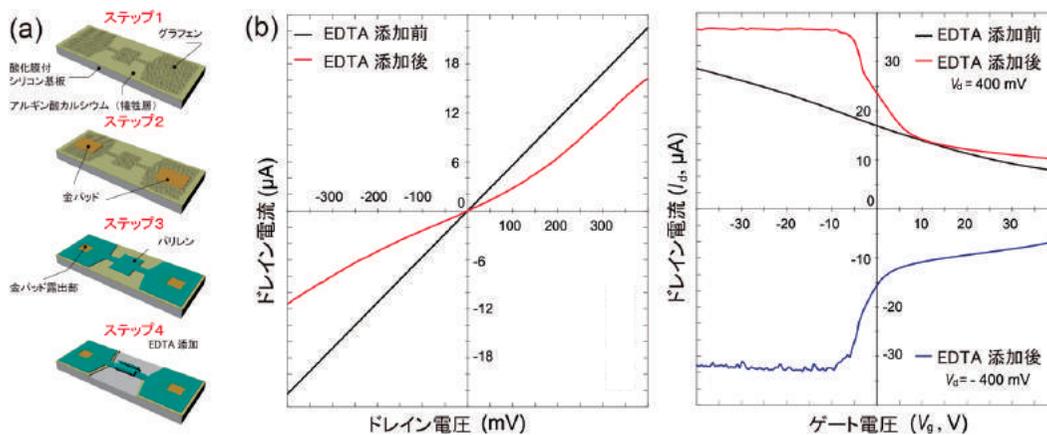


図3 自己組立て前後における導電性変化 (p.166)

(a)導電性評価のための二次元パターン，(b)自己組立て前後での構造変化に伴う I_d - V_d 特性，(b)自己組立て前後での構造変化に伴う I_d - V_g 特性 スケールバー：100 μm 。

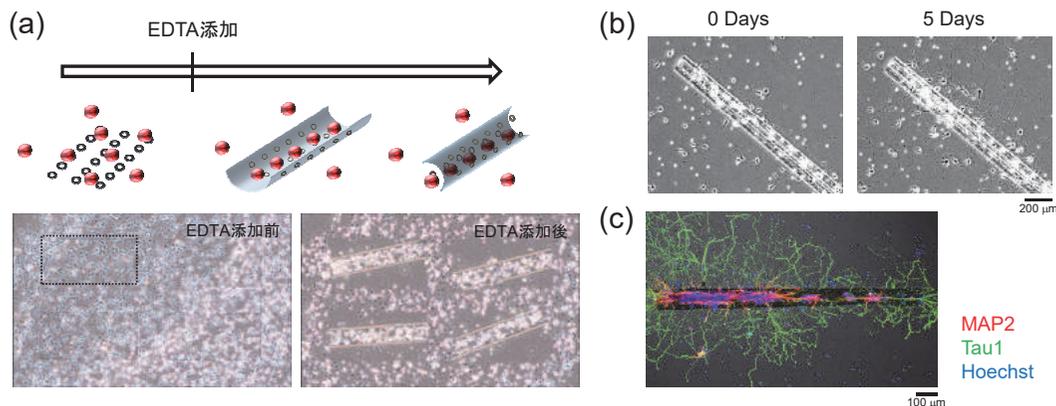


図4 自己組立てによる細胞の内包化 (p.167)

(a) EDTA 添加によるグラフェンの内部への神経細胞の内包化, (b)内包された細胞の神経突起の伸長のタイムラプス像, (c)軸索伸長後の神経細胞の免疫染色像 赤色: MAP2, 緑色: Tau1, 青色: Hoechst (細胞核)

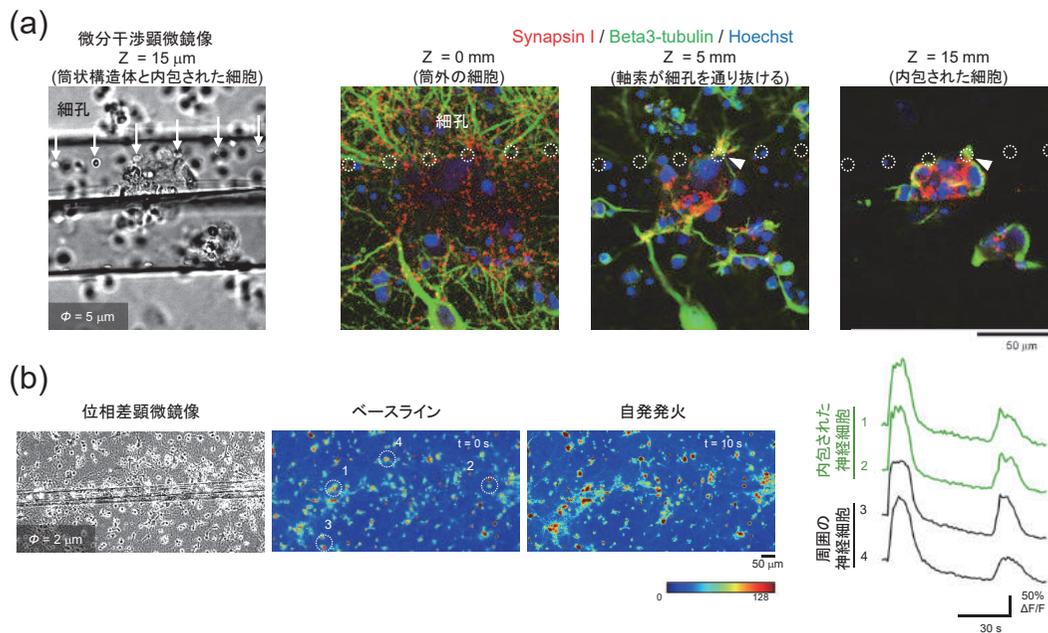


図5 細孔を有する薄膜の神経細胞の内包化と神経突起の伸長 (p.168)

(a)軸索伸長後の内包された細胞の共焦点顕微鏡観察 赤色: Synapsin I, 緑色: β 3-チューブリン, 青色: Hoechst (細胞核), (b)内包された神経細胞の自発発火の様子

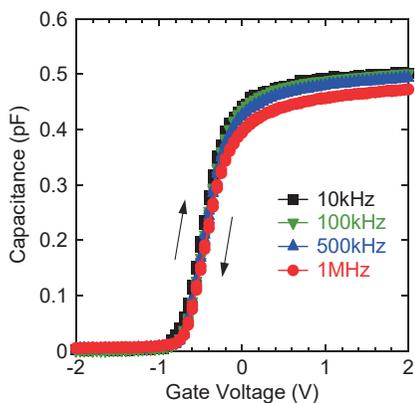


図5 SAM/AlO_x ゲート絶縁膜を用いた MoS₂ FET の C-V 特性の測定周波数依存性 (p.175)

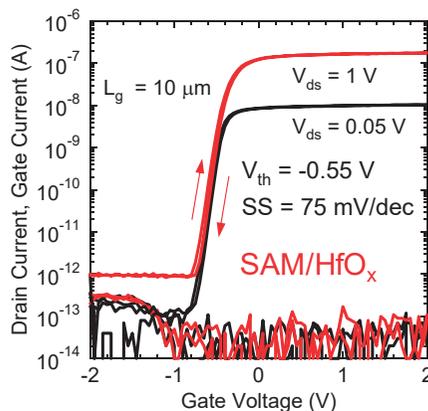


図7 SAM/HfO_x ゲート絶縁膜を用いた MoS₂ FET の I_d-V_g 特性 (p.176)

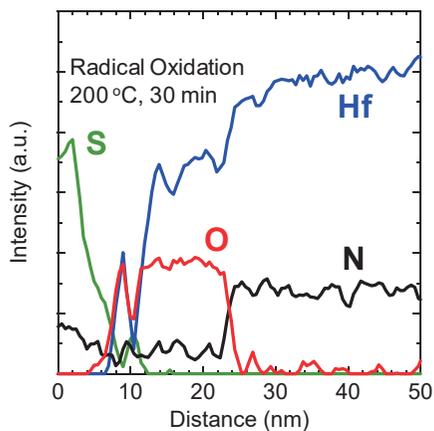


図9 SAM/HfO_x ゲート絶縁膜を用いた MoS₂ FET の EELS 元素プロファイル (p.177)

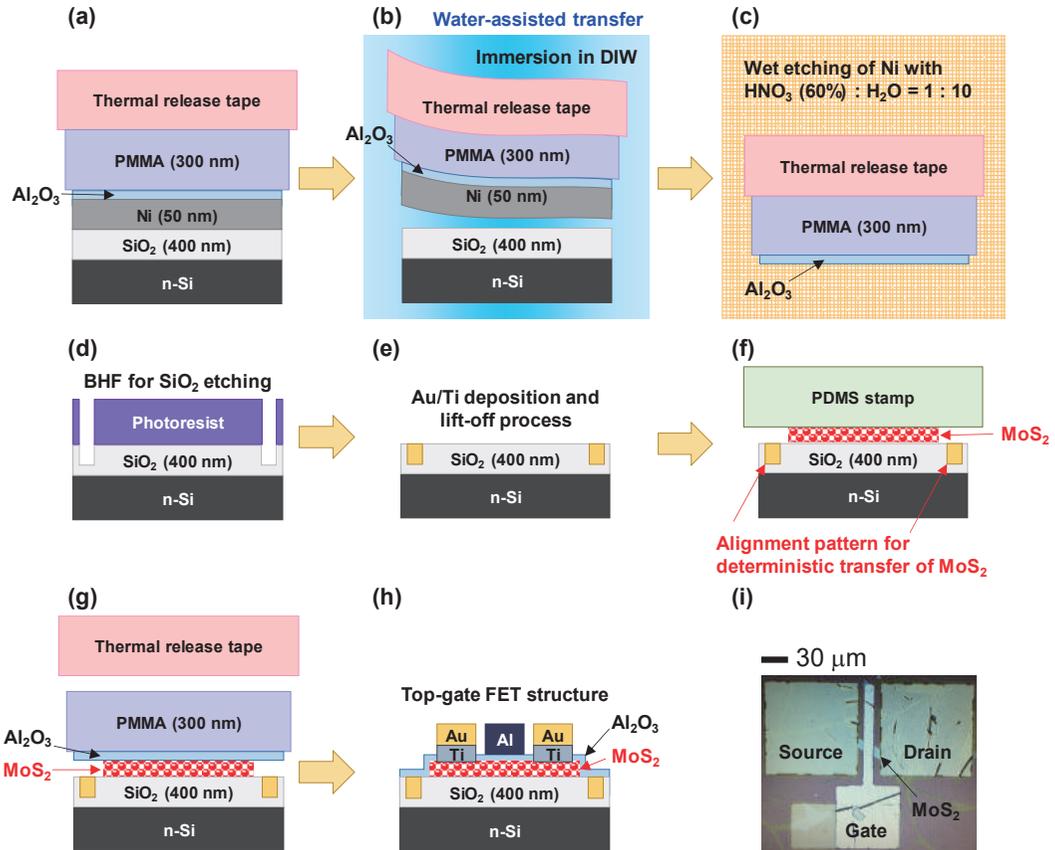


図 11 ゲート絶縁膜転写法を用いたトップゲート MoS₂ FET の素子作製プロセス (p.178)

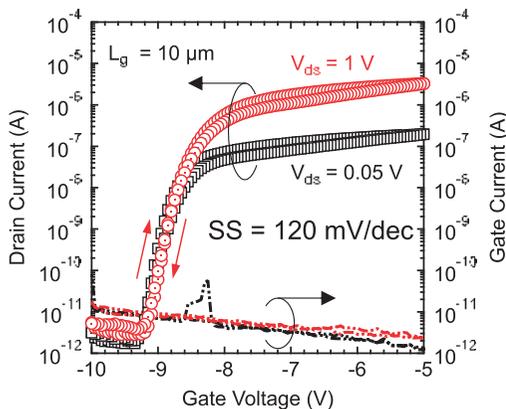


図 12 ゲート絶縁膜転写法を用いた MoS₂ FET の I_d - V_g 特性 (p.179)

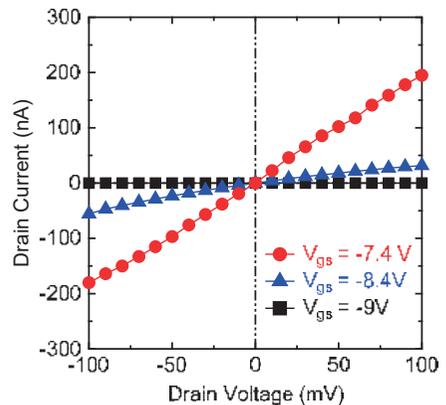


図 14 低ドレイン電圧領域の I_d - V_g 特性 (p.180)

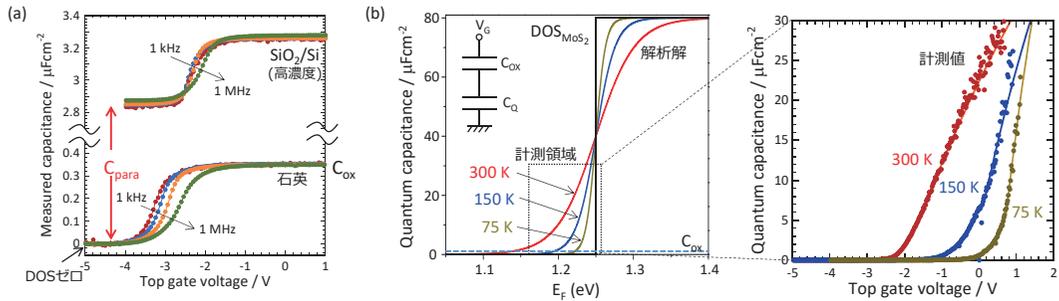


図2 (a) SiO₂/Si 基板および石英基板上の単層 MoS₂ FET のゲート容量の比較, (b)左: 単層 MoS₂ の量子容量の解析解 ここでは, 単層において E_G=2.5 eV, ミッドギャップをエネルギーの基準 (E=0 eV) とした 1.25 eV が伝導帯下端である。挿入図は単純化した等価回路 右: ゲート容量計測から求めた量子容量の温度依存性 (p.185)

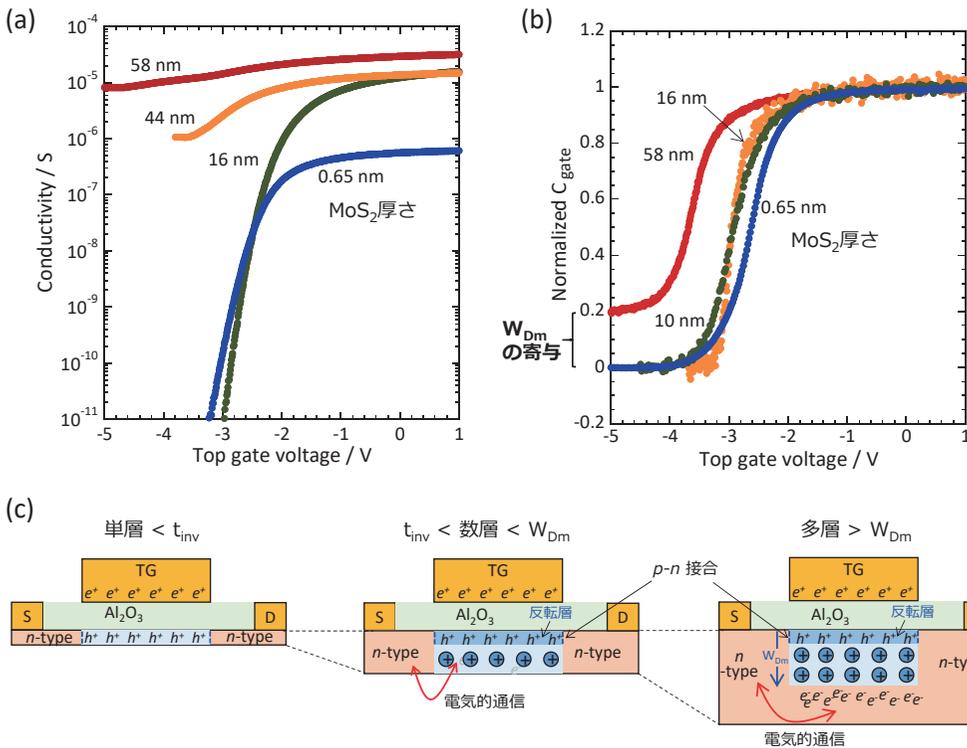


図3 (a)さまざまなチャネル厚さの MoS₂ FET のトランスファー曲線, (b)さまざまなチャネル厚さの MoS₂ FET のゲート容量, (c)負のゲートバイアスを印加した際の空乏層および反転層形成の概念図 単層は, 膜厚を無視し空乏化ととらえるより E_F がミッドギャップ方向に移動したと捉えるほうが描像としては正しい。t_{inv} は反転層厚さであり, W_{Dm} は最大空乏層厚さである (p.186)

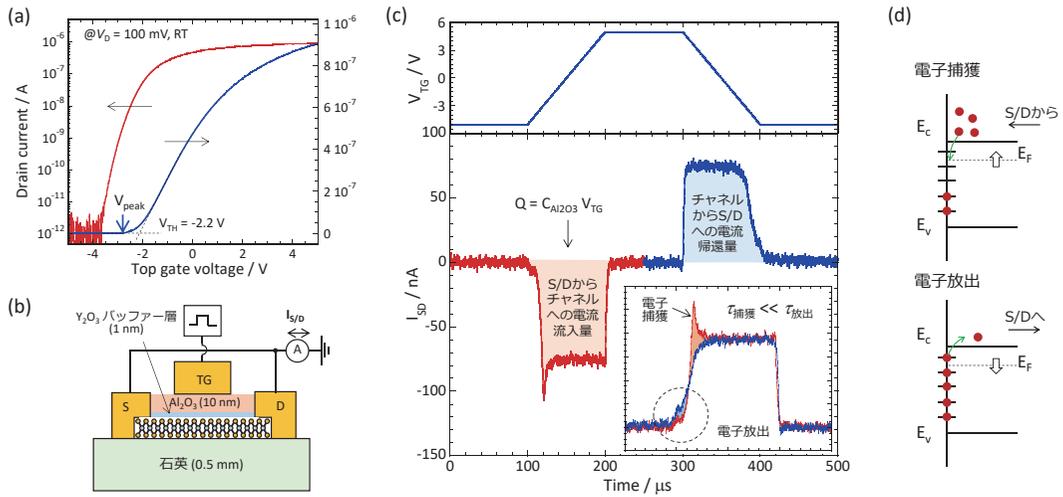


図6 (a) Al_2O_3 トップゲート単層 MoS_2 FET のトランスファー曲線 V_{TH} は閾値電圧であり、 V_{peak} は(c)において電子捕獲のピーク時間をゲート電圧に変換したもの、(b)計測系の概念図 ソース/ドレインは接続され、ゲートにパルス電圧を印加している、(c) V_{TG} と $I_{\text{S/D}}$ の時間依存性、(d)電子捕獲時および電子放出時における界面準位とトラップされたキャリアの関係 (p.190)

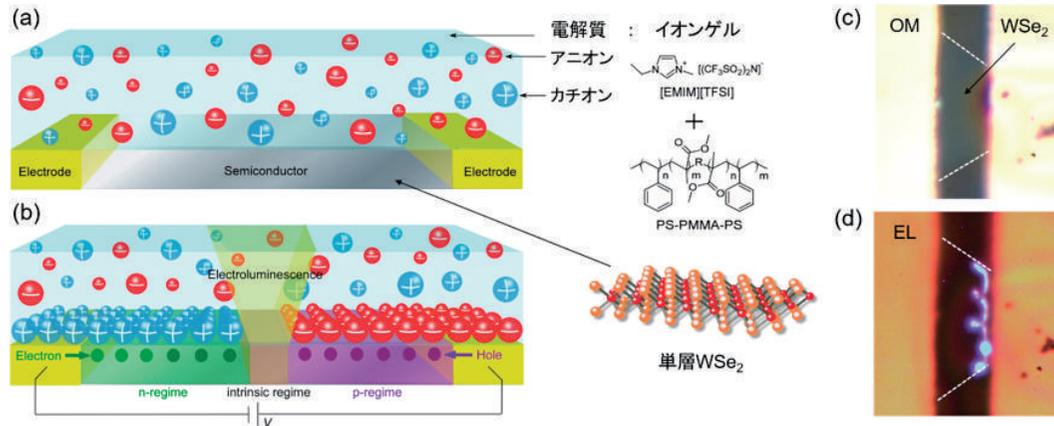


図4 (a)両極性材料である WSe_2 単層膜とイオンゲルを組み合わせた素子、および(b)pin 接合からの電流励起発光 (EL) の模式図、(c) CVD 合成した WSe_2 単層発光素子の光学写真、および(d)素子からの EL 写真 (p.207)

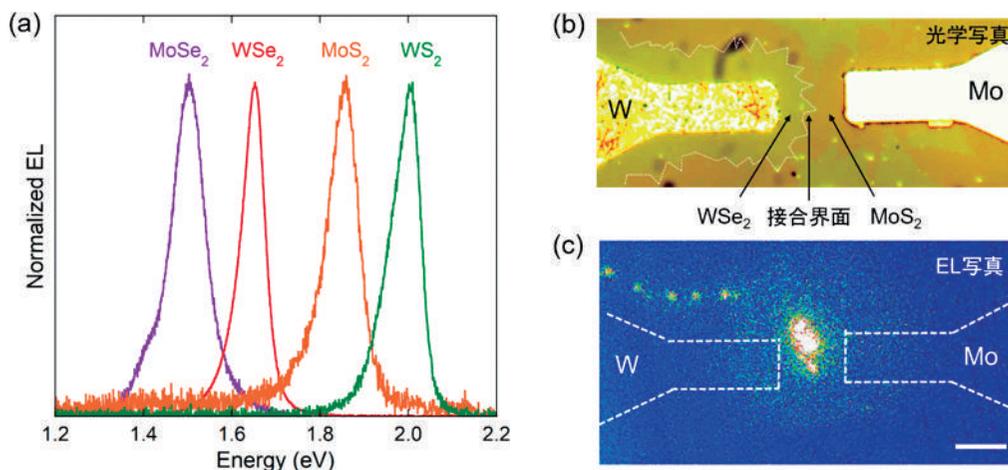


図5 (a)CVD 成長した MoSe₂, WSe₂, MoS₂, WS₂ 単層膜を用いた電解質発光素子から得られた EL スペクトル, および WSe₂-MoS₂ 面内ヘテロ接合単層膜を用いた発光素子の(b)光学写真と(c) EL 写真 (p.208)

図中のスケールバーは 10 μm

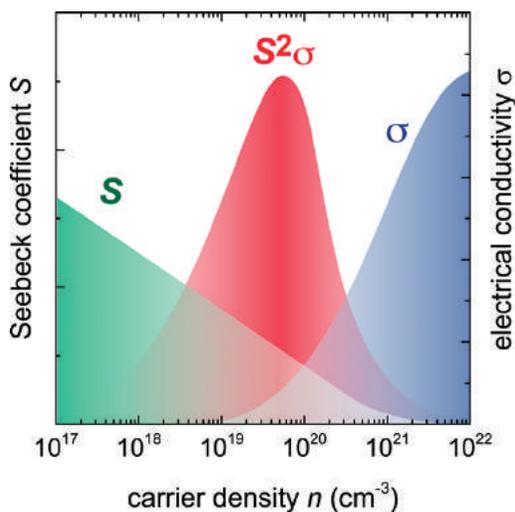


図1 半導体材料におけるゼーベック係数 S , 電気伝導度 σ , パワーファクター $S^2\sigma$ のキャリア密度 n 依存性の模式図 (p.212)

パワーファクターは $n \sim 10^{19}$ cm⁻³ 程度で最大値をとることが知られる。

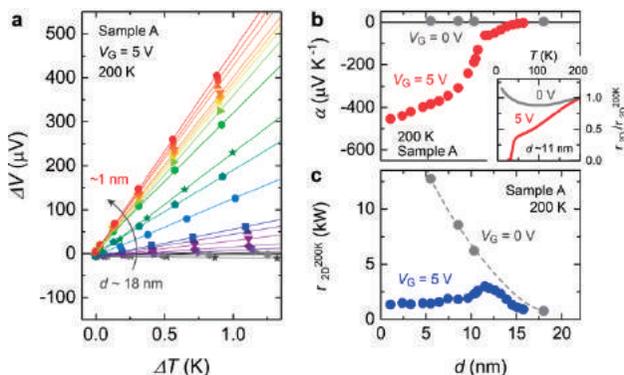


図5 (a) FeSe 薄膜における、温度差 ΔT と熱起電力 ΔV の膜厚依存性、(b)ゼーベック係数の膜厚依存性 挿入図は膜厚 11nm のときの電気抵抗の温度依存性、 $V_G=5V$ では高温超伝導を示す、(c)シート抵抗の膜厚依存性 エッチングにより膜厚が減少しても低い電気抵抗を保つ²²⁾ (p.216)

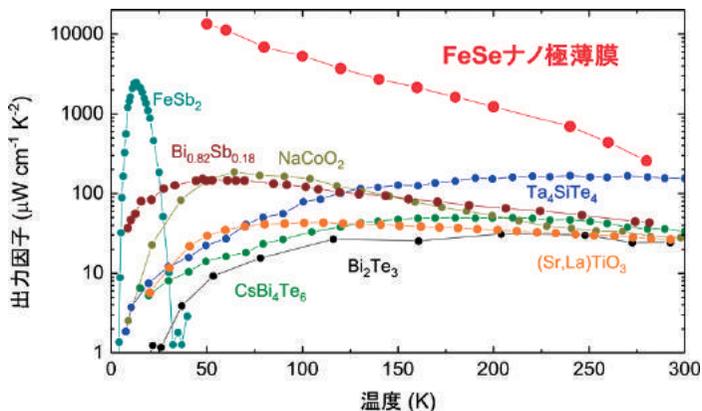


図6 FeSe および代表的な熱電半導体のパワーファクターの温度依存性²²⁾ (p.217)

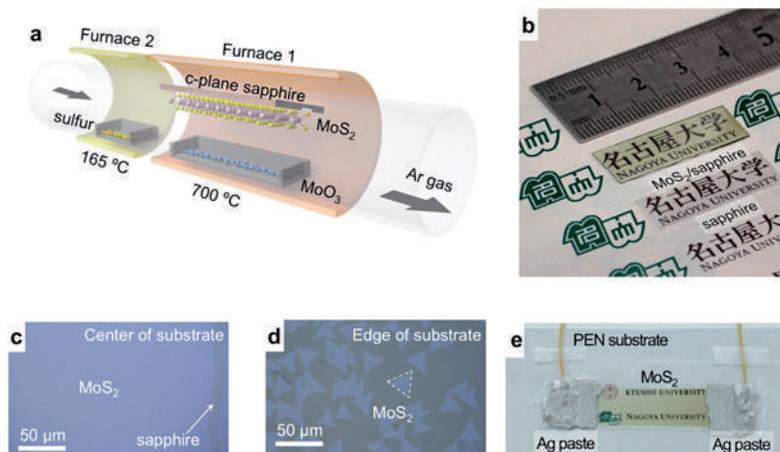


Figure 1. Synthesis and fabrication of large-area MoS₂ nanogenerator for harvesting electricity from liquid motion. (a) Schematic view of CVD setup to grow large-area MoS₂. (b) Photograph of as-grown MoS₂/sapphire and bare sapphire. OM images of MoS₂ on sapphire in the (c) center and (d) at the edge of the sapphire substrate. (e) Photograph of the fabricated MoS₂ nanogenerator⁸⁾. (p.223)

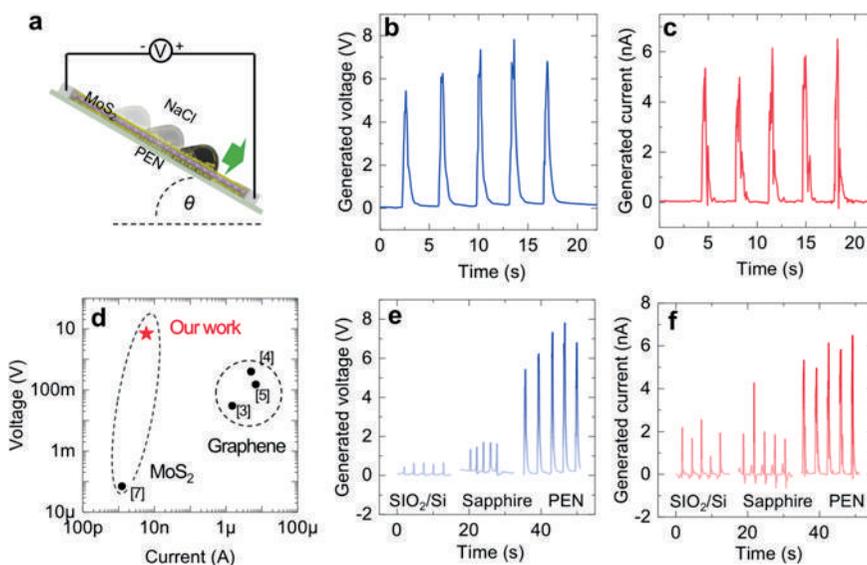


Figure 2. Electricity generation by liquid motion on MoS₂ surface. (a) Schematic diagrams of the experimental setup to harvest energy by dropping droplets on MoS₂ film. (b) Voltage and (c) current responses generated by dropping droplets on MoS₂ film. (d) Summary of reported generated voltage and current by liquid movement on two-dimensional materials. (e) Voltage and (f) current generation of MoS₂ with different underlying substrates⁸⁾. (p.224)

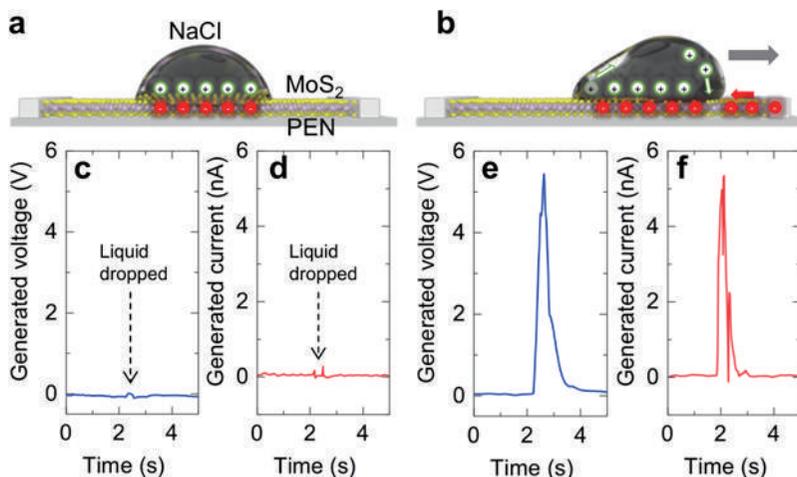


Figure 3. Mechanism of electricity generation by using single-layer MoS_2 . Schematic view of the formation of EDL formation at the interface between liquid and MoS_2 at (a) static- and (b) dynamic-state. (c) Generated voltage and (d) current by only dropping droplet on MoS_2 film without dragging it. (e) Generated voltage and (f) current by dragging droplet on MoS_2 film⁽⁸⁾. (p.226)

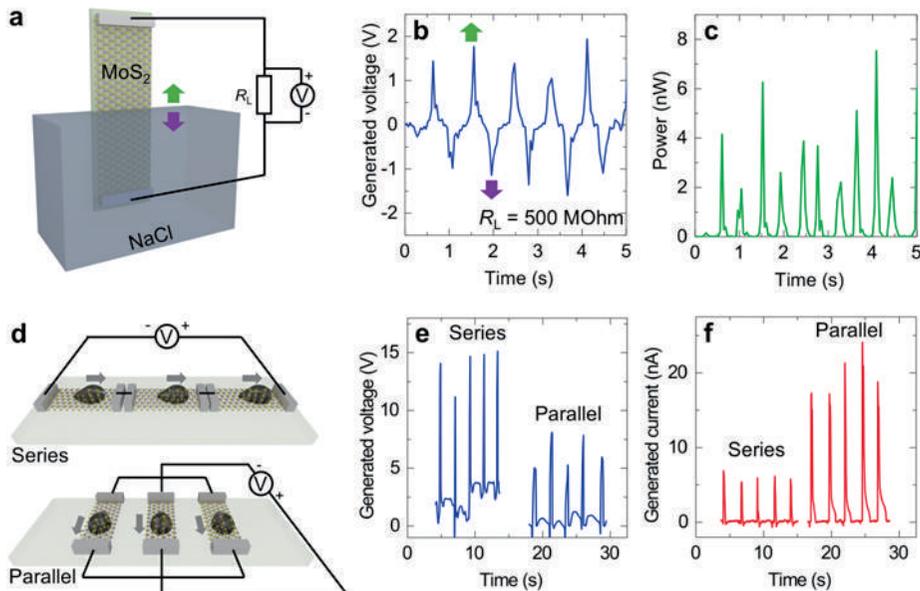


Figure 4. Application and scalability of MoS_2 nanogenerators. (a) Illustration of the experimental setup to draw electricity from the movement of wave on MoS_2 surface. Generated (b) voltage and (c) power harvested from movement of seawave by MoS_2 nanogenerator. (d) Schematic images of the series and parallel connections of three MoS_2 nanogenerators. (e) Open-circuit voltage and (f) short-circuit current generated by series and parallel connections. (p.227)

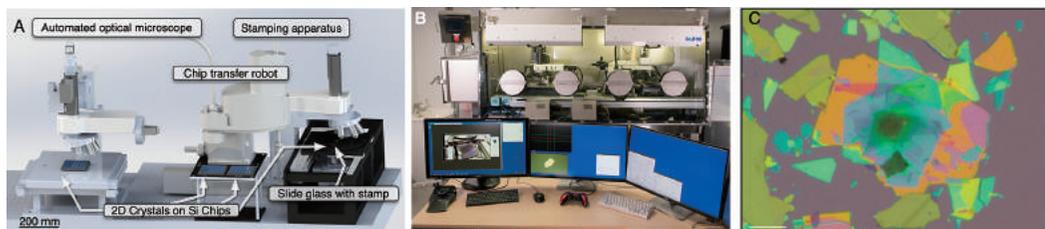


図6 ロボット積層システム (p.235)

(A)概略図, (B)写真, (C)ロボット積層システムを用いて作製したh-BN/グラフェンファンデルワールス超格子の光学顕微鏡写真。文献10)より許可を得て転載。

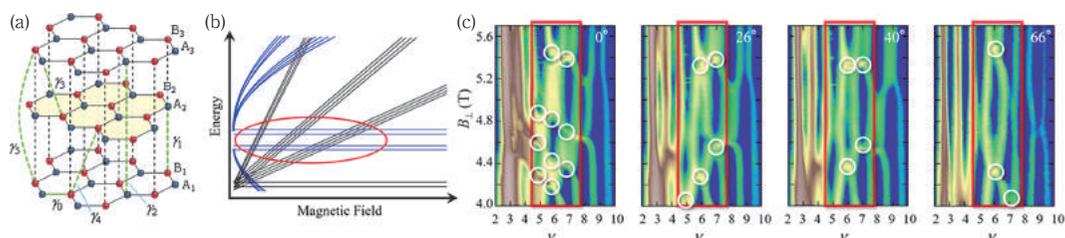


図7 (a)三層グラフェンの結晶構造, (b)単層的ランダウ準位 (青線) と二層グラフェンのランダウ準位 (黒線) が交差する箇所では, 面直磁場を印加した場合準位の混成が生じる, (c)面直磁場の印加によるランダウ準位反交差の観測 (p.261)

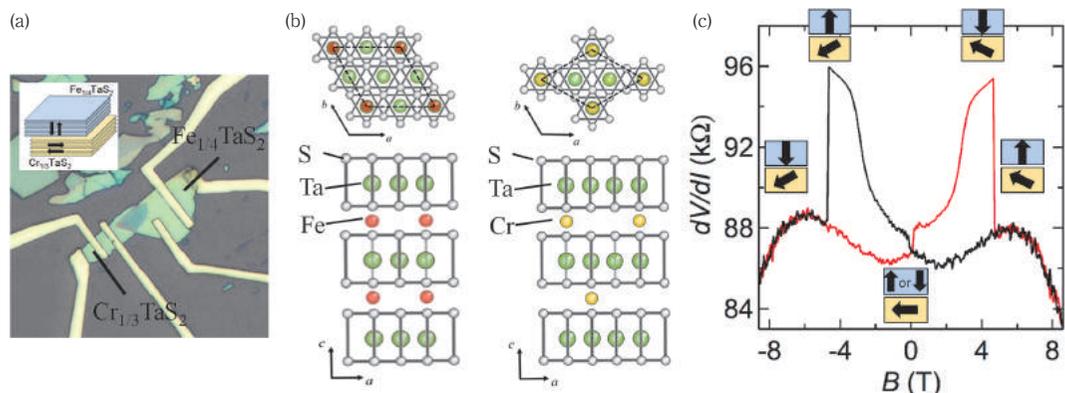


図9 (a) $\text{Cr}_{1/3}\text{TaS}_2/\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$ 接合の光学顕微鏡写真像, (b) $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$ (左) と $\text{Cr}_{1/3}\text{TaS}_2$ (右) の結晶構造 どちらも TaS_2 層の間に磁性原子 (Fe or Cr) がインターカレートしている構造となっている, (c) トンネル磁気抵抗効果 (青の長方形は $\text{Fe}_{1/4}\text{TaS}_2$, 黄色の長方形は $\text{Cr}_{1/3}\text{TaS}_2$, 中の黒の矢印は磁化の向きを表している) (p.263)

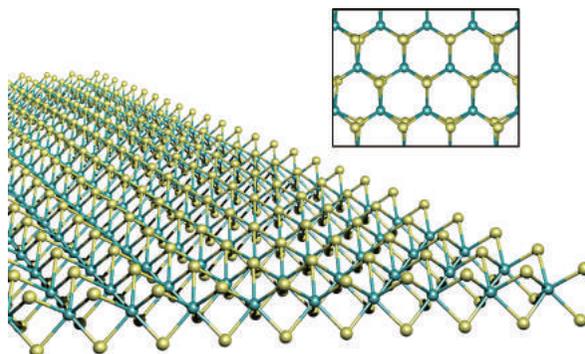


図1 TMDの構造モデル図 (p.266)

図からわかるとおり、厚さが3原子の層状構造を持つ。右上の挿入図には層に垂直な方向から見下ろした構造を示す。グラフェンなどと同様の六角形で構成されるネットワーク構造が見てとれる。

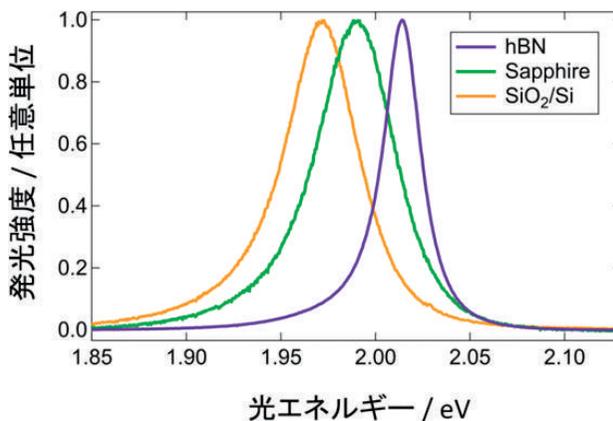


図3 (a)典型的なTMD成長のための熱CVD法の装置の模式図, (b)サファイア上に成長した単層WS₂の単結晶の光学顕微鏡像, (c)h-BN上に成長した単層WS₂の走査型電子顕微鏡像 (p.269)

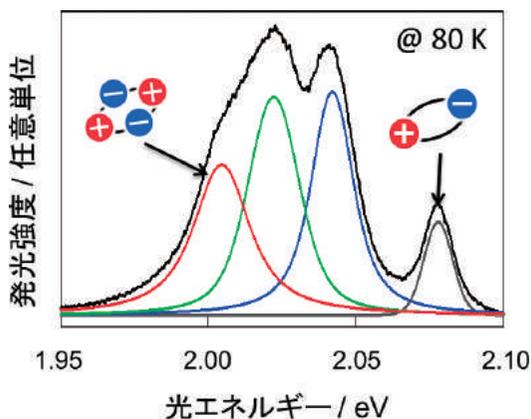


図4 80 K における $WS_2/h\text{-BN}$ の PL スペクトル (p.269)

最も低エネルギーにあるピークが、励起子分子の輻射再結合による発光である。

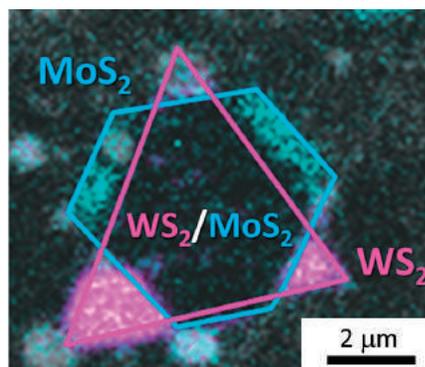
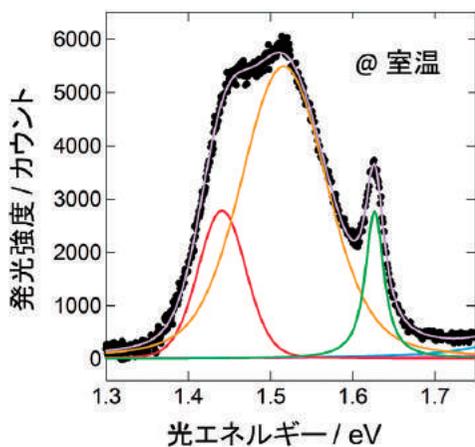


図5 (左) 80 K における $h\text{-BN}/WS_2/MoS_2/h\text{-BN}$ の PL スペクトル, および (右) 室温における PL 像 (p.270)

PL スペクトルに現れる 3 本のピークはすべて層間励起子からの発光である。

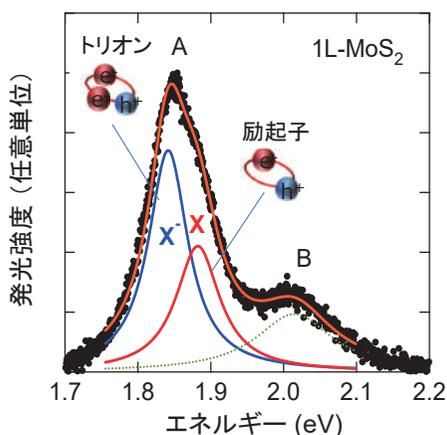


図1 室温での単層 MoS₂の発光スペクトル (p.274)
 励起子, トリオンの模式図を示している。
 (Adapted with permission from7),
 Copyright 2016 American Chemical Society)

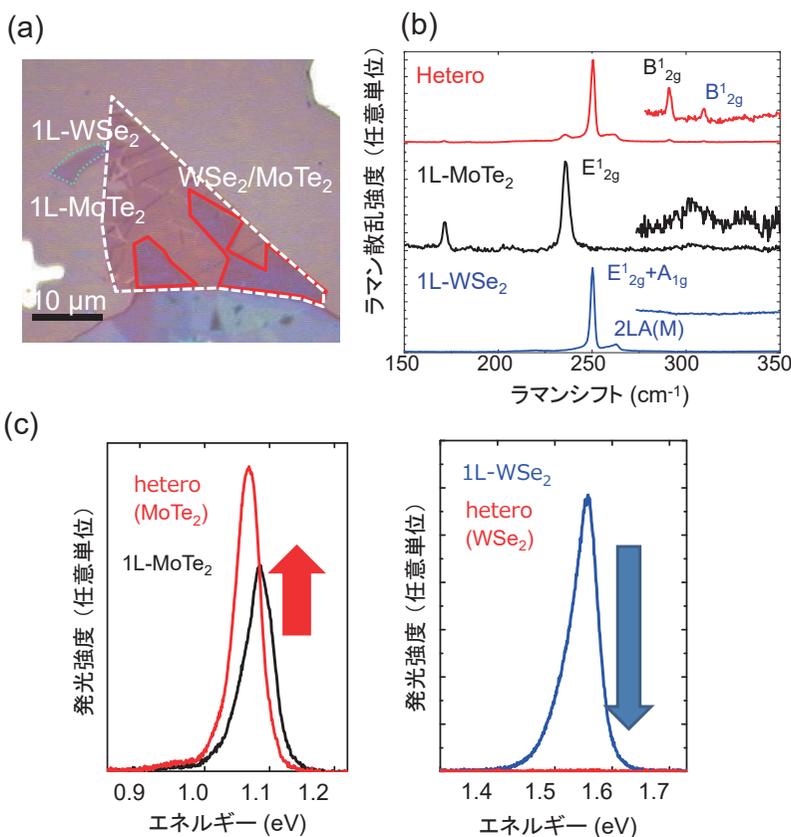


図3 (a)ヘテロ構造 (MoTe₂/WSe₂) の光学顕微鏡像, (b)ヘテロ構造 (MoTe₂/WSe₂), 参照となる MoTe₂, WSe₂ でのラマン散乱スペクトル, (c)ヘテロ構造 (MoTe₂/WSe₂) ならびに MoTe₂, WSe₂ の発光スペクトル (p.275)
 (Adapted with permission from12), Copyright 2018 John Wiley & Sons, Inc.)

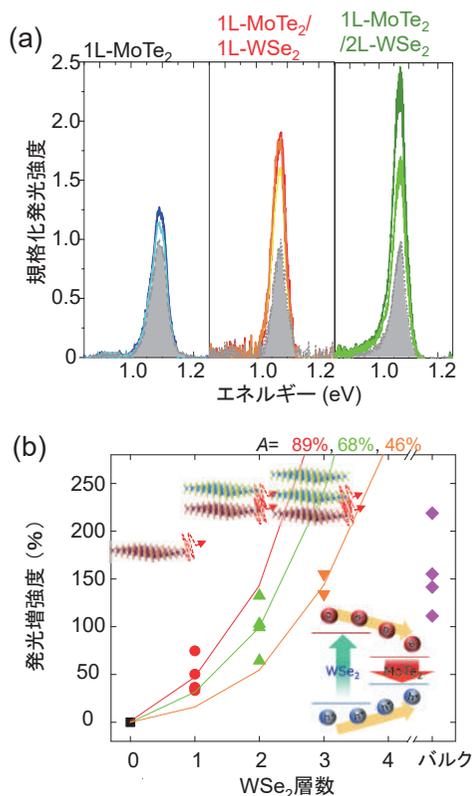


図4 (a)ヘテロ構造 (1L-MoTe₂/1L-WSe₂, 1L-MoTe₂/2L-WSe₂) と参照となる 1L-MoTe₂ の発光スペクトル, (b)発光増強度に対するバリア層 (WSe₂) 数の依存性 (p.276)

バリア層から井戸層へのキャリア移動効率 A に対する解析結果を示している。(Adapted with permission from12), Copyright 2018 John Wiley & Sons, Inc.)

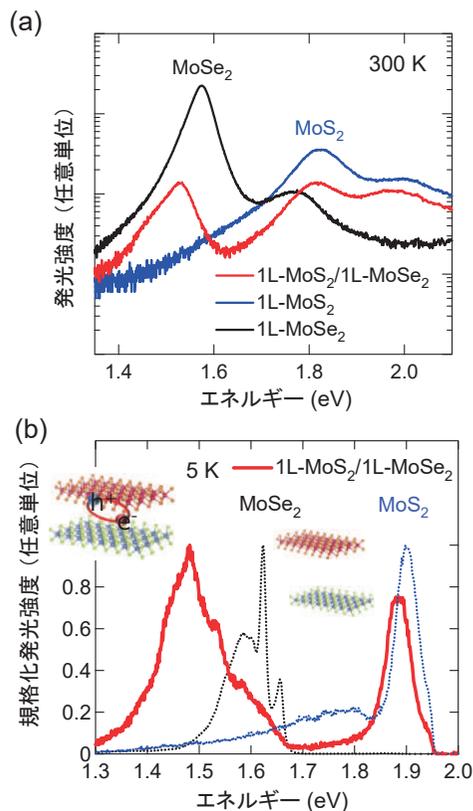


図5 (a)室温での MoS₂/MoSe₂ ヘテロ構造と単層 MoS₂, MoSe₂ の発光スペクトル, (b)MoS₂/MoSe₂ヘテロ構造と単層 MoS₂, MoSe₂ の低温での発光スペクトル (p.277)

層間励起子の模式図を示している。(Adapted with permission from22), Copyright 2017 Royal Society of Chemistry)

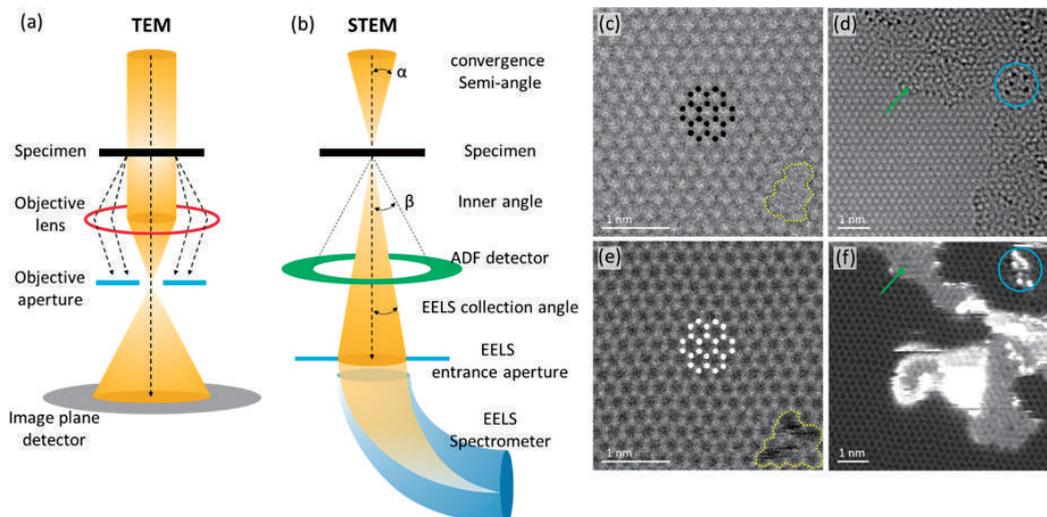


Figure 1. Schematic diagrams of TEM and STEM modes. The specimen is illuminated by a parallel beam in TEM mode. (p.284)

(a) The structure information of the specimen is projected to the image plane as the phase contrast image. (b) The STEM imaging is using finely focused electron beam probing on the specimen with a convergence semi-angle α , and an annular dark-field (ADF) detector collect electron with scattering angles greater than β . The inelastic scattered electrons can be detected in the spectrometer and give rise to the electron energy loss spectroscopy (EELS) signal. (c)(d) HRTEM images of monolayer graphene. (e)(f) STEM ADF image of monolayer graphene. Black dots in (c) and white dots in (e), respectively. Yellow dotted lines highlight the damaged lattice (hole) in graphene. Green arrows point out the location of addition layer of carbon contamination on the graphene surface. Blue circles indicate the metal particles attached to graphene.

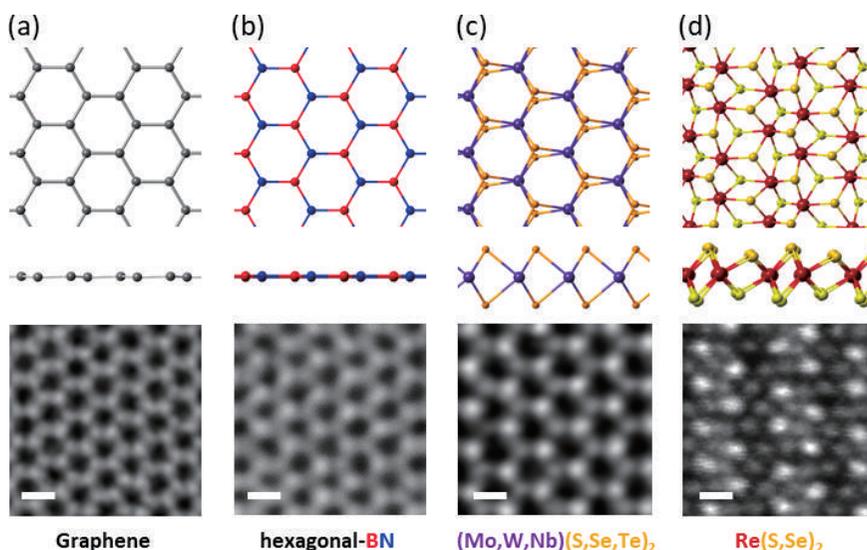


Figure 4. Examples of 2D materials. (p.287)

(a) graphene and (b) hexagonal boron nitride. (c)(d) TMDCs MX_2 , $M=Mo, W, Nb, Re$, while $X=S, Se, Te$. Scale bars are 0.25 nm.

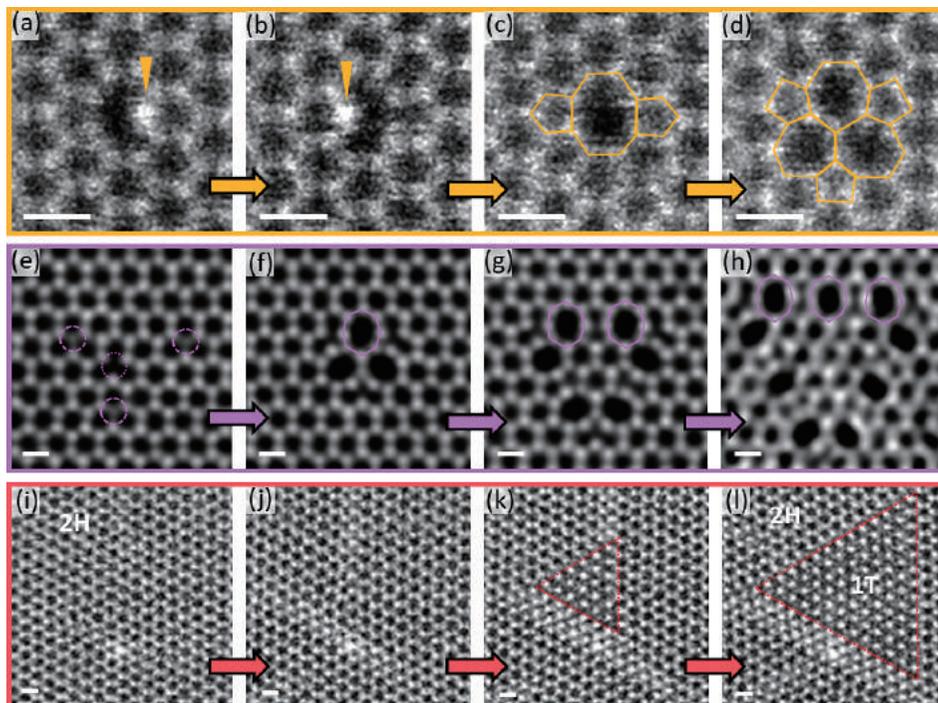


Figure 5. Structure transformation in 2D materials. (p.288)
 (a)(b) Pyridinic-N defect in graphene pointed by orange arrows. (c) 5-8-5 defect in graphene. (d) 5-5-5-7-7 defect in graphene. (e)-(h) Defect transformation in WSe₂. (i)-(l) Phase transformation of MoS₂ from 2H phase to 1T phase. The 1T phase is highlighted by red triangles. Scale bars are 0.3 nm.

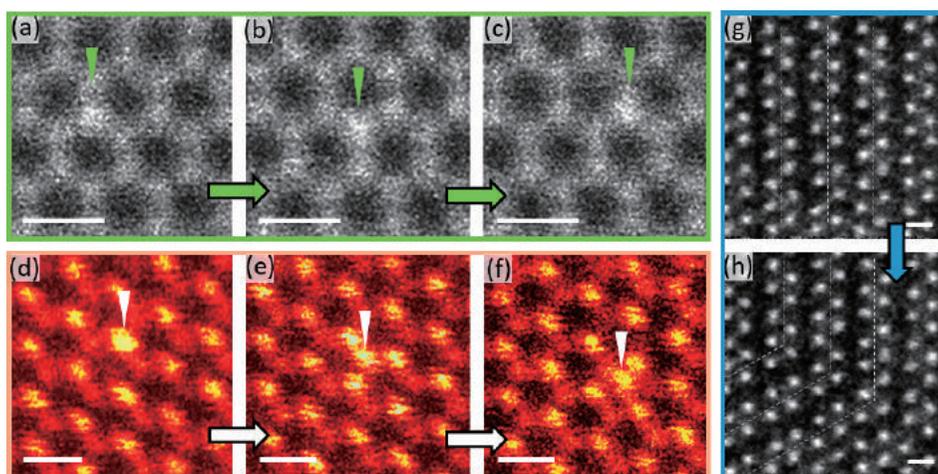


Figure 6. (a)-(c) Graphitic-N defect pointed by green arrows migrate in graphene lattice. (d)-(f) Au adatom migrate on top of MoS₂. (g)(h) The conducting DS chain structure of ReS₂ changes direction under electron beam. Scale bars are 0.3 nm. (p.289)

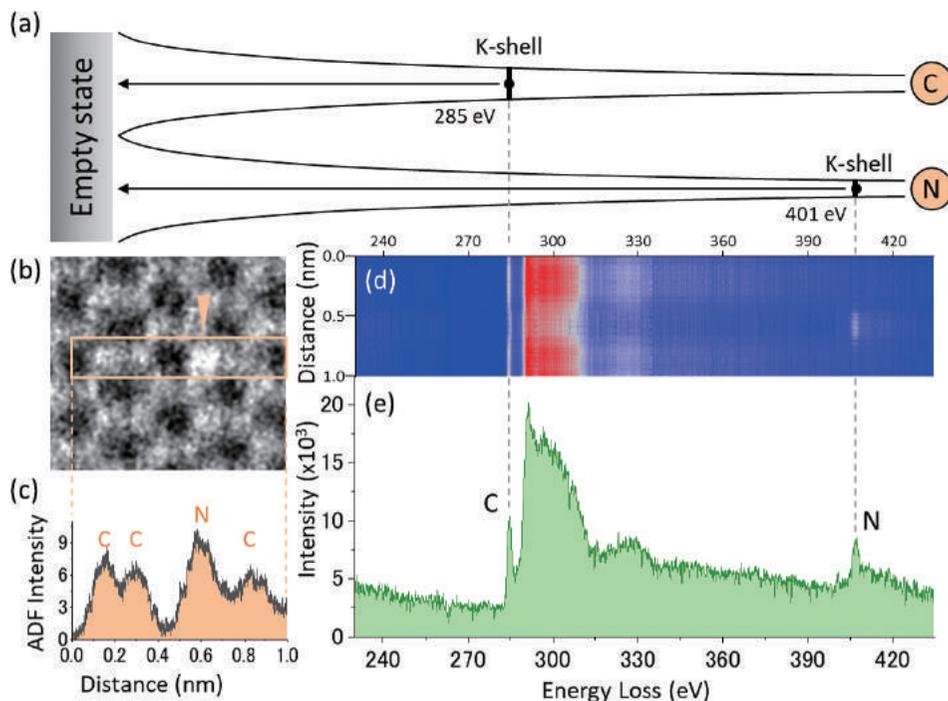


Figure 7. (a) Schematic of the relation of EELS and the specimen properties. (b) ADF image of graphene with a graphitic-N defect. (c) ADF intensity profile taken simultaneously with the EELS line scan along the orange box in (b). (d) The colored 2D spectrum image of the EELS line scan. (e) The EELS spectrum extracted from the 2D spectrum at the N existing range. (p.290)

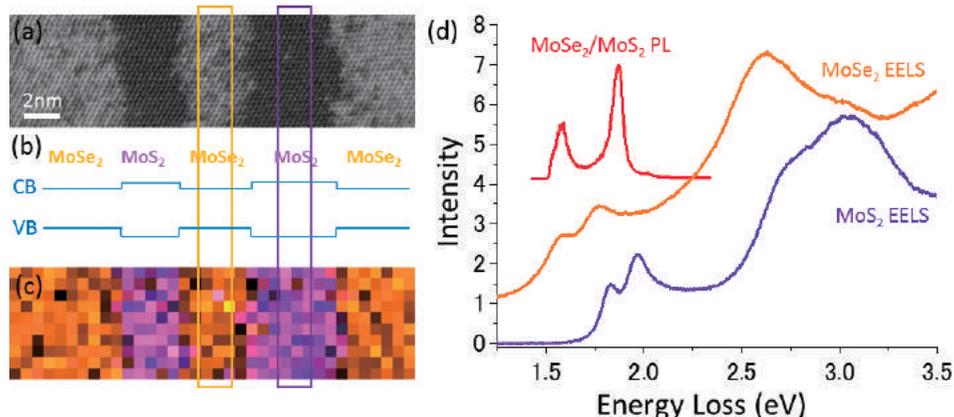


Figure 9. (a) ADF image of the MoSe₂/MoS₂ lateral heterostructure. (b) Schematic of the simplified energy band diagram corresponding to the structure in (a). (c) EELS color map of Se M-edge (~55 eV, orange color) and S L-edge (~160 eV, purple color). (d) PL of the MoSe₂/MoS₂ lateral heterostructure (red curve) and Low-loss EELS spectra from MoSe₂ domain (orange curve) and the MoS₂ domain (purple curve). (p.292)

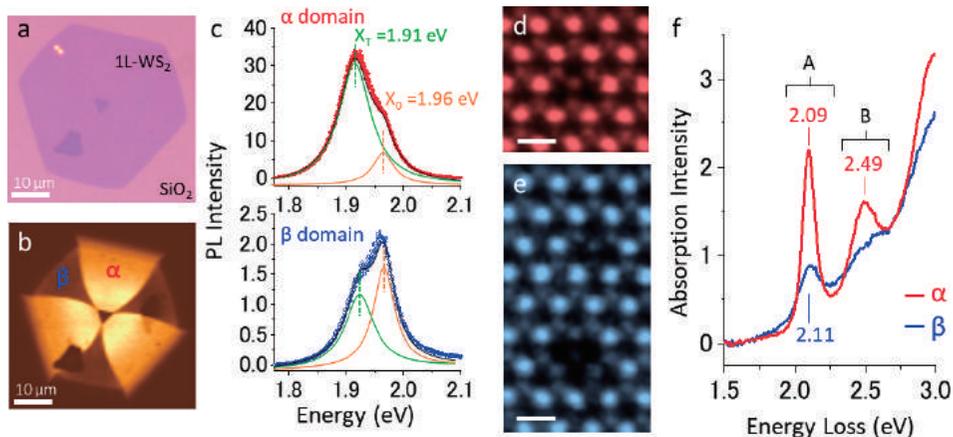


Figure 10. (a) Optical image of WS₂ grown on SiO₂/Si substrate. (b) PL mapping of the same sample of (a). (c) PL spectra of the α domain and β domain. (d) ADF image of the dominant defect, Cr_(w), in the α domain. (e) ADF image of the dominant defect, Fe_(w), in the β domain. (f) Low-loss EELS spectra of the α and β domain. Scale bars are 0.3 nm. (p.293)

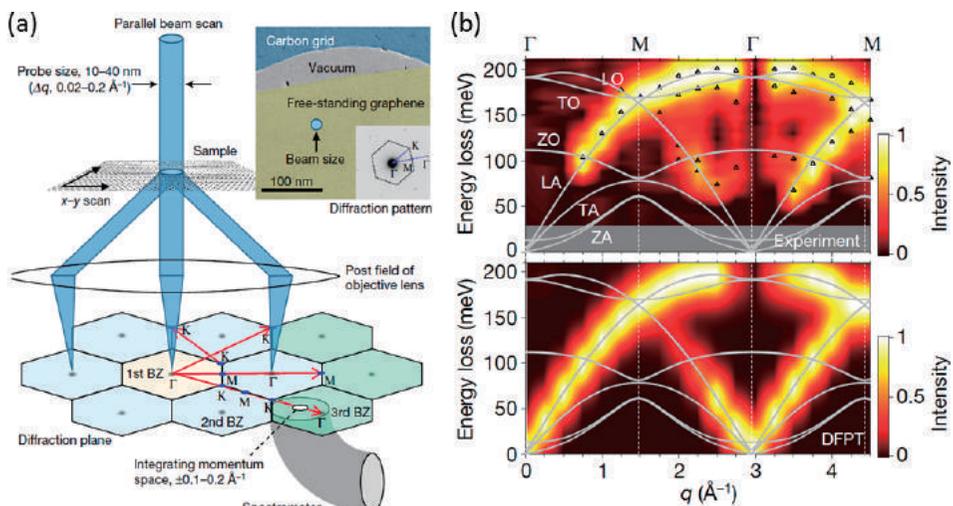


Figure 11. (a) Schematic of the parallel beam set-up in monochromatic STEM. (b) Low-loss EELS experimental data (upper panel) and the theoretical calculation result (lower panel) of the phonon dispersion of graphite. (p.294)

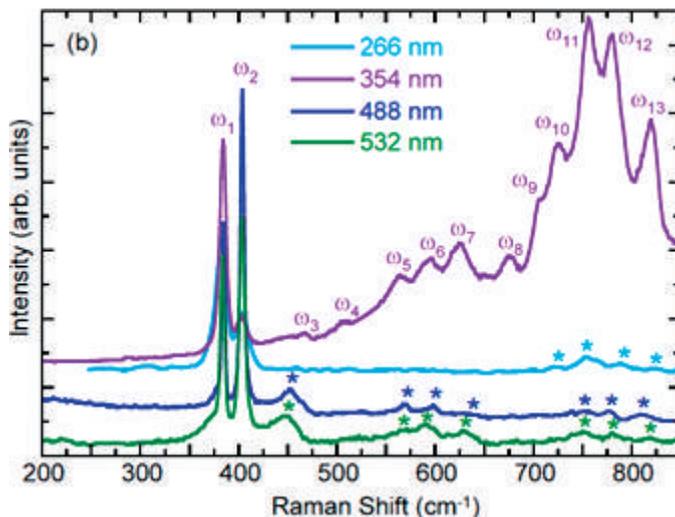


図4 MoS₂のラマンスペクトル⁵⁾ (p.309)

354 nm の入射光のときに、二重共鳴ラマンスペクトル ω_3 から ω_{13} が強く観測される。

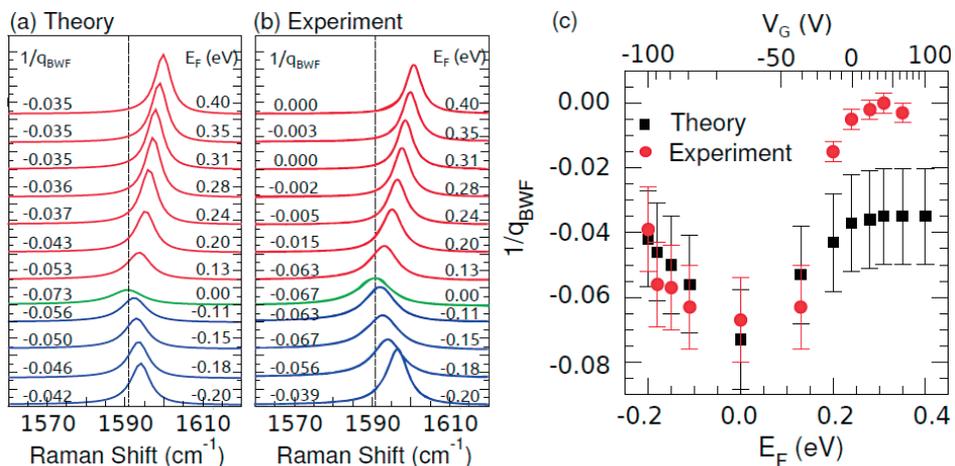


図5 グラフェンのゲート変調ラマンスペクトル⁶⁾ (p.310)

(a)理論、(b)実験、(c)はスペクトルの左右対称性が壊れていることを示す指標 $1/q_{BWF}$ の値をフェルミエネルギーの関数でプロットしたもの(黒：理論、赤：実験)。

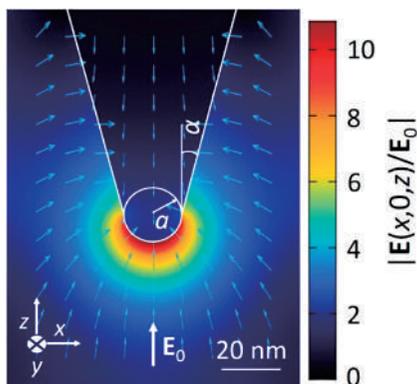
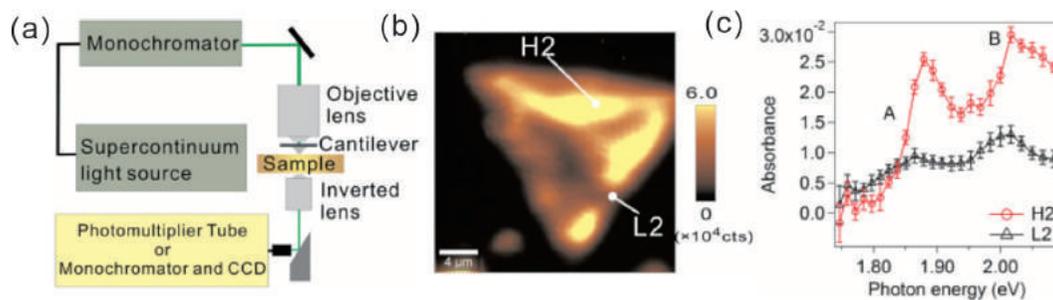
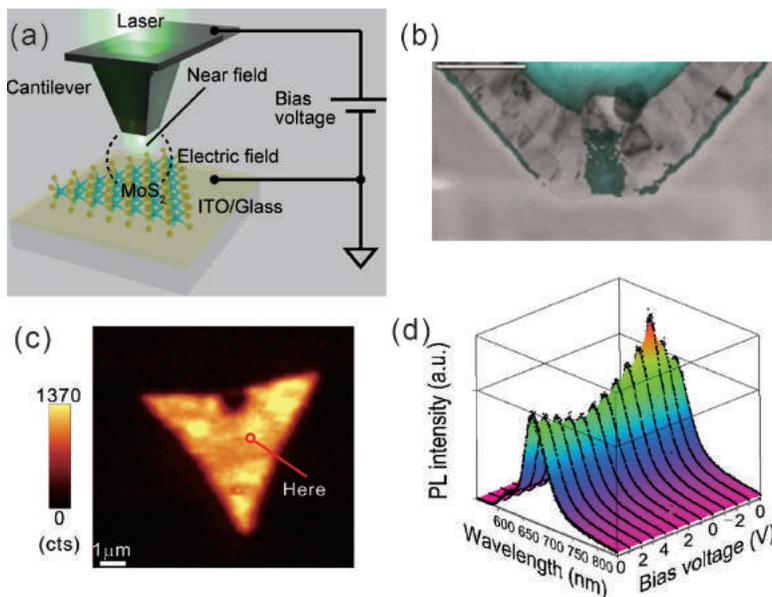


図6 金属チップ先端に発生した近接場⁷⁾
(p.311)
入射電場 E_0 より大きな電場が発生している。



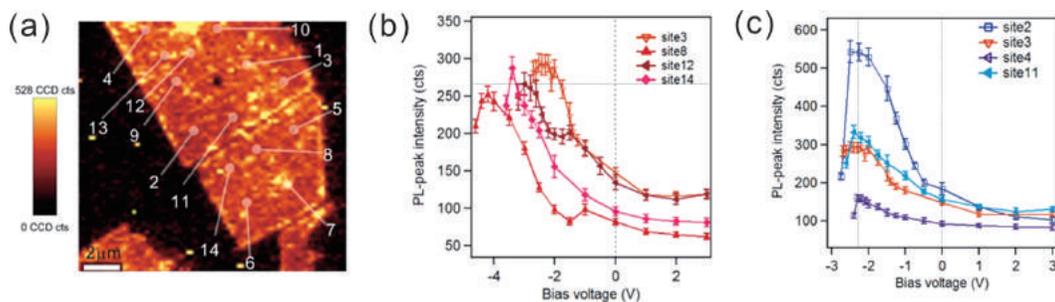
Copyright 2016 IOP Science

図1 (a)筆者らが用いた SNOM 系の概略図⁷⁾, (b)化学気相法で合成した単層 MoS₂ 結晶の発光マッピングの様子⁷⁾, (c) H2 および L2 のサイトの光吸収スペクトル構造⁷⁾ (p.334)



Copyright 2019 IOP Science

図3 (a)カンチレバからバイアス電圧を印加した状況での近接場分光測定(EF-SNOM)⁹⁾, (b)カンチレバ先端の断面像 緑色が酸素元素を示しており、カンチレバのアルミ表面が酸化膜で覆われていることがわかる(スケールバーは 250 nm)¹⁰⁾, (c) EF-SNOM を行ったサイト⁹⁾, (d)そのサイトにおける発光スペクトルのバイアス電圧依存性⁹⁾ (p.336)



Copyright 2019 IOP Science

図5 (a)劈開単層 MoS₂ 試料の発光マッピングの様子¹⁰⁾, (b)発光の量子効率は等しいが初期ドーピング量が異なる振る舞いを示すサイト¹⁰⁾, (c)初期ドーピング量は等しいが発光の量子効率が異なる振る舞いを示すサイト¹⁰⁾ (p.338)

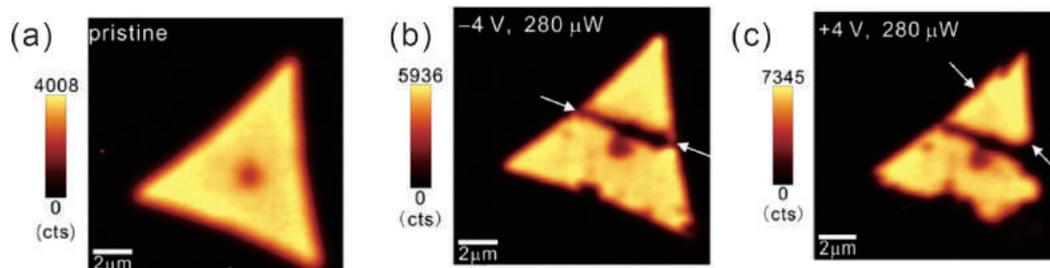
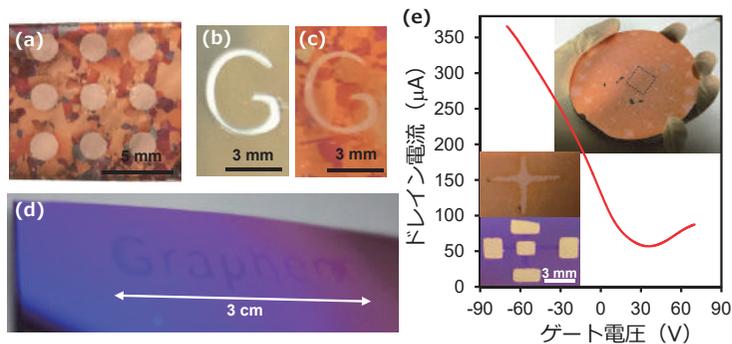


図6 (a)初期の状態の単層 MoS₂ 結晶の発光マッピング, (b)-4 V のバイアス電圧と近接場照射を行った状況で矢印で示されたラインでスキャンした場合, (c)+4 V のバイアス電圧と近接場照射を行った状況で矢印で示されたラインでスキャンした場合⁹⁾ (p.338)



※口絵参照

図6 (a)9 個の穴を開けた Ni ホイルを用いて作製した多結晶の単層グラフェンのパターン, 「G」という文字の Ni マスク(b)と合成後のグラフェン(c)の写真, (d)シリコンに転写後のパターン (「Graphene」という文字でグラフェンが成長している), (e)4 インチの Cu(111)/サファイアを用いてグラフェンをパターン成長させた写真, およびグラフェンデバイスの写真と輸送特性 (p.363)

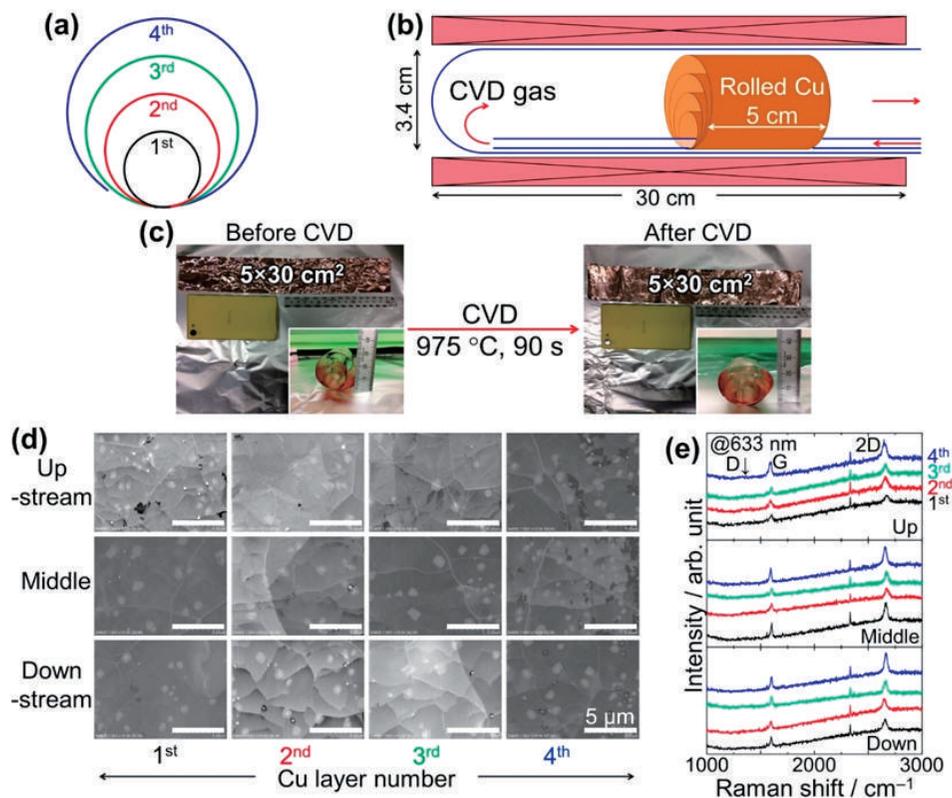


図2 C_2H_4 を炭素原料とした三次元らせん状銅箔 ($5 \times 30 \text{ cm}^2$) 上のグラフェン合成 (p.367) (a)らせん状銅箔の断面の模式図とラベル付け。(b)円管型 CVD 装置への銅箔の設置の仕方。(c) CVD 前後の銅箔の様子。CVD 後も Cu 箔は融着することなく容易に展開可。(d), (e) 975°C , 1.5 min で合成した銅箔上グラフェンの平面 SEM 像とラマンスペクトル。文献 8) より転載。

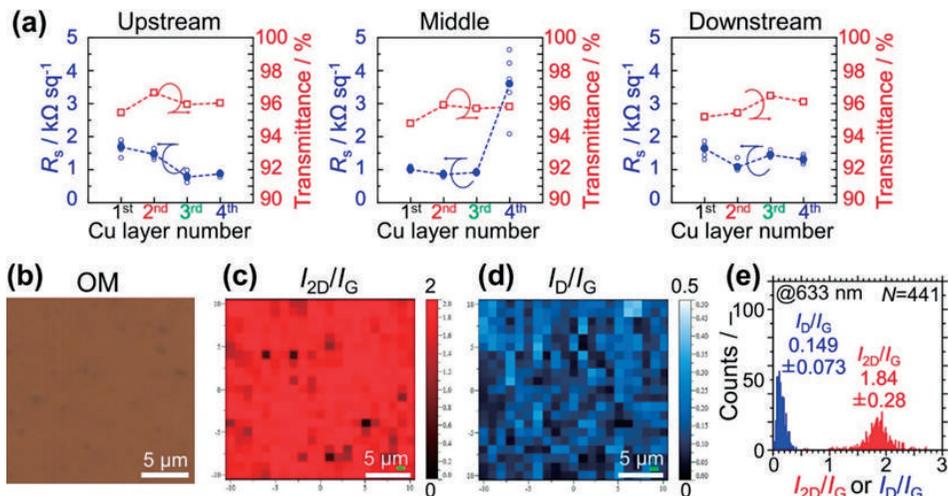


図3 らせん状銅箔上に合成したグラフェンの分析結果 (p.368)

(a) SiO₂ 基板に転写したグラフェンのシート抵抗と透過率。シート抵抗は5点測定 (○生データ, ●平均値), 透過率は550 nmでの値 (□)。(b)-(e)らせん状銅箔の1st・中央部に合成されたグラフェンのSiO₂/Siへの転写後の分析結果, (b)光学顕微鏡像, (c) I_{2D}/I_G マッピング結果, (d) I_D/I_G マッピング結果, (e) I_{2D}/I_G および I_D/I_G の測定値の頻度分布。マッピングは20×20 μm²の領域を1 μm間隔で励起波長633 nmで実施。文献8)より転載。

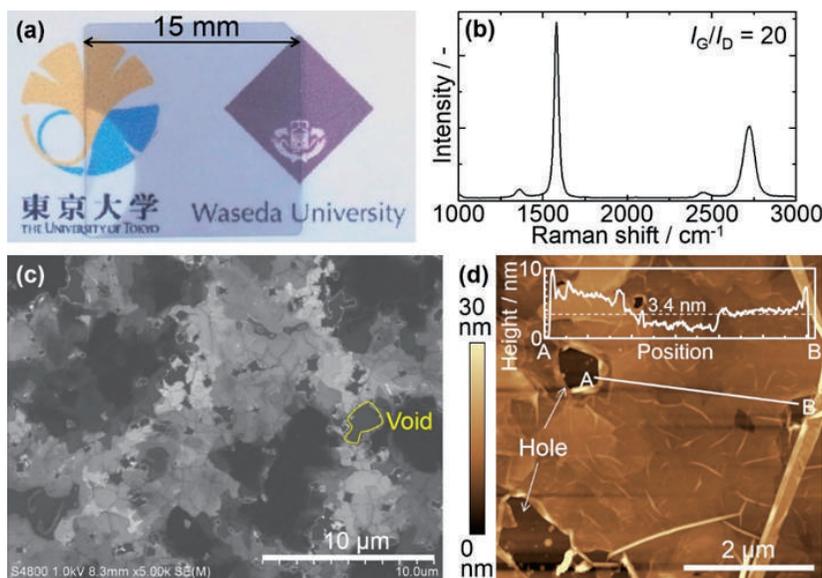


図5 石英ガラス基板にエッチング析出法で合成した多層グラフェン 光透過率86%, シート抵抗340-460 Ω/sq (p.370)

(a)写真。(b)ラマンスペクトル (励起波長488 nm)。(c)SEM像。(d)AFM像。炭素チップを貼った鉄ターゲットのスパッタリングで石英ガラス基板に製膜した厚さ100 nmのFe-C膜を, 0.05 vol% Cl₂/Ar 流通下, 5 Torr, 650℃にて60 min エッチングしてグラフェン膜を形成。AFMはグラフェンをSiO₂/Si基板に転写して観察。文献12)より転載。

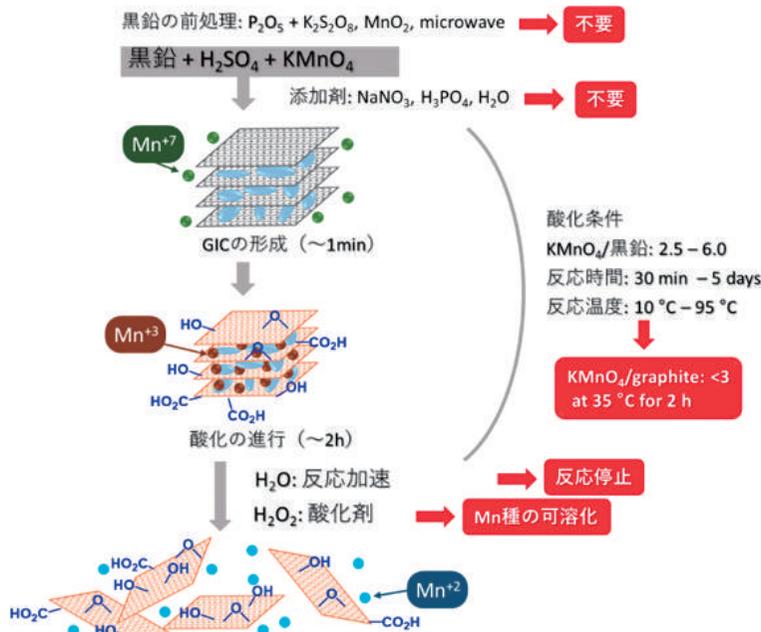


図 1 黒鉛の化学的酸化のメカニズム解明と条件最適化 (p.377)

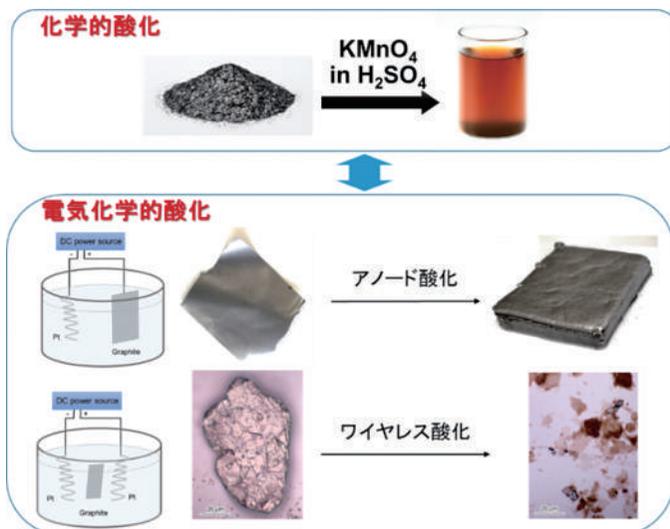


図 3 黒鉛の電気化学的酸化 (p.380)

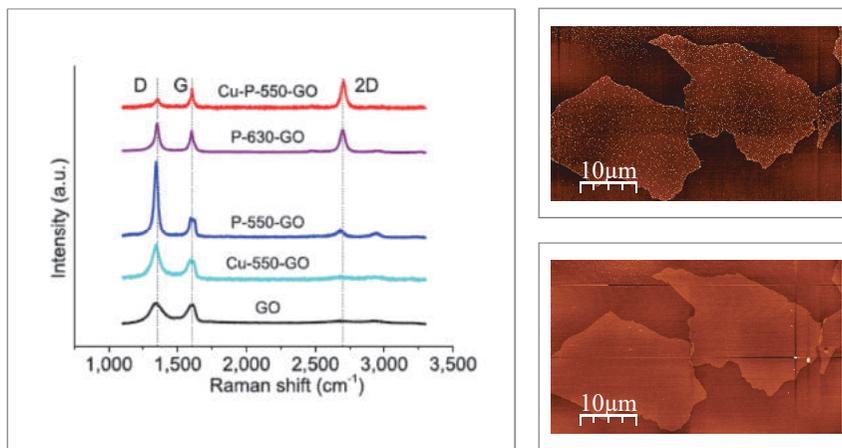


図5 酸化グラフェン試料の各種条件でのラマンスペクトル (左図) とプラズマ還元前 (右上図), 後 (右下図) のAFM像 (p.382)

数字は処理温度, Cuは銅触媒使用, Pはプラズマ処理を表す。プラズマ条件: 全圧 9.7-9.8 Pa, 混合比メタン/水素=1:1, 周波数 13.56 MHz, 出力 10 W。

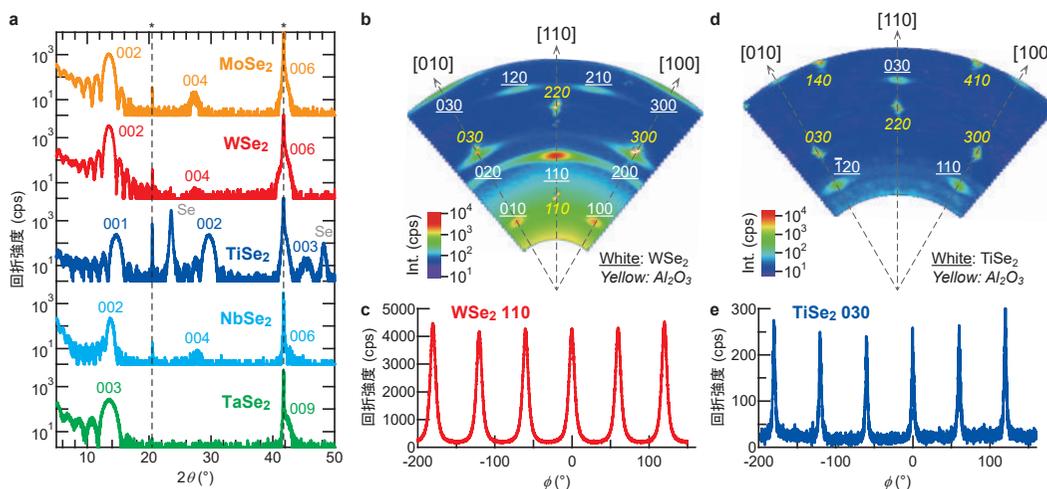


図2 (a)さまざまなSe系TMDC薄膜の面直XRDパターン (*は基板のピーク), (b)10層のWSe₂薄膜の面内逆格子空間マッピング, (c)110回折点周りの面内φスキャン, (d)10層のTiSe₂薄膜の面内逆格子空間マッピング, (e)030回折点周りの面内φスキャン (p.399)

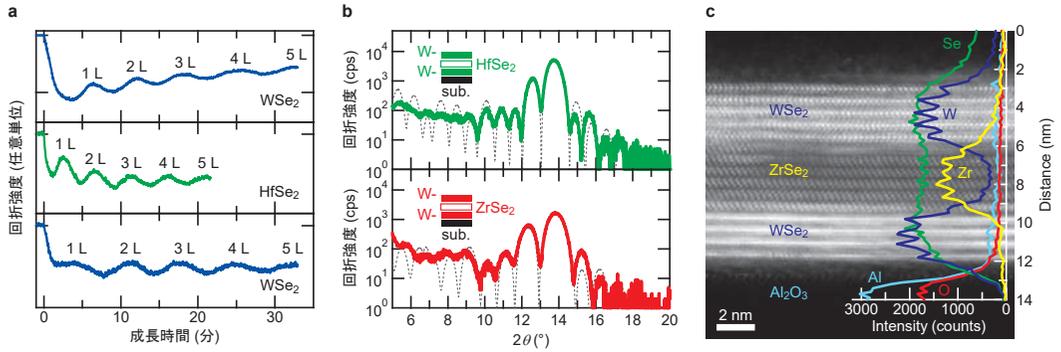


図3 (a) $WSe_2/HfSe_2$ ヘテロ構造作製時の RHEED 振動, (b) $WSe_2/HfSe_2$ および $WSe_2/ZrSe_2$ ヘテロ構造の面直 XRD パターン (点線は計算), (c) $WSe_2/ZrSe_2$ ヘテロ構造の断面 STEM 像と EDX プロファイル (p.401)

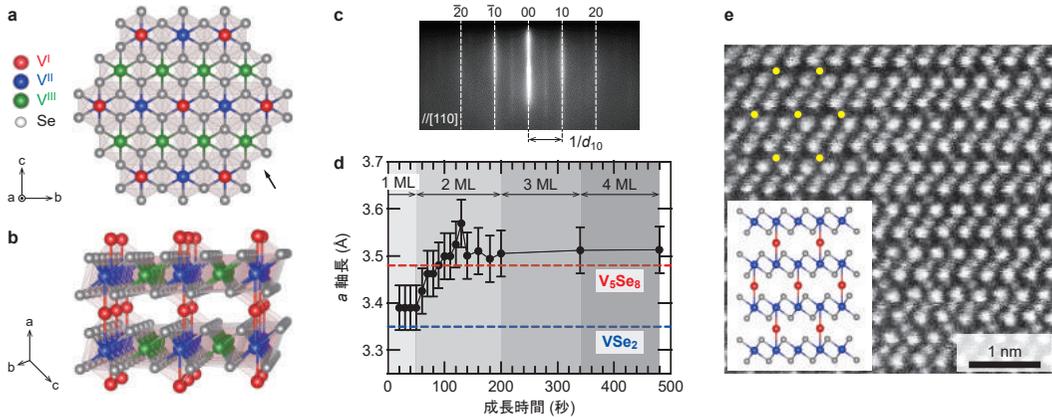


図5 (a) V_5Se_8 の結晶構造 (top view), (b) V_5Se_8 の結晶構造 (side view), (c) V_5Se_8 薄膜作製時の RHEED パターン, (d) V_5Se_8 薄膜作製時の a 軸長の時間変化, (e) V_5Se_8 薄膜の断面 STEM 像 (図5(a)の矢印の方向から観察) (p.403)

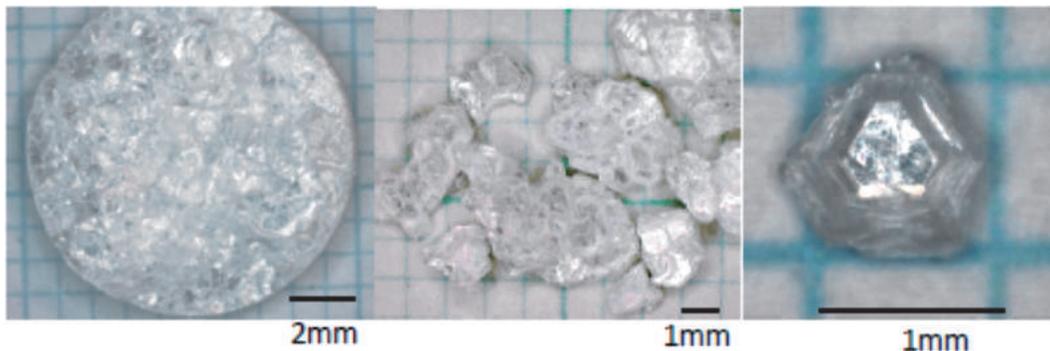


図2 高圧合成 h-BN 結晶 (左: 試料全体, 中・右: 個別粒子) (p.409)

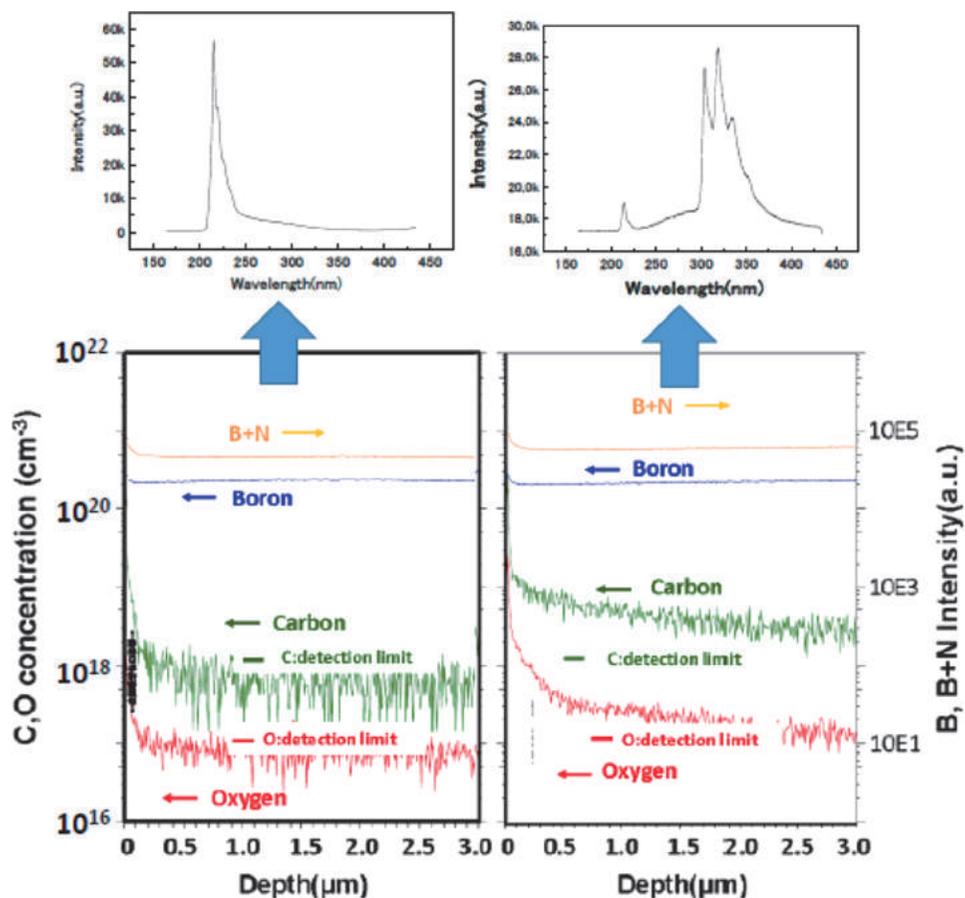


図4 h-BN単結晶のCL発光スペクトルとSIMSによる酸素・炭素不純物深さ方向分析 (p.410)

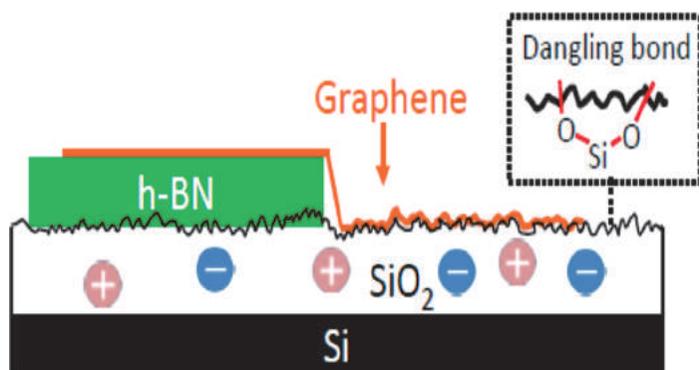


図5 h-BN単結晶の二次元電子系デバイス用基板としての活用 (p.411)

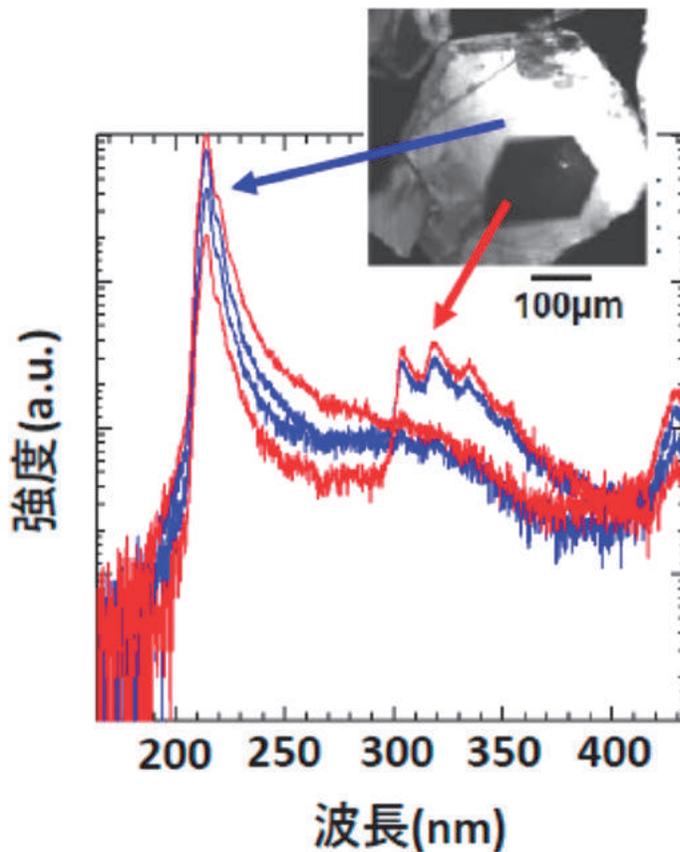


図6 h-BN 結晶のバンド端発光と CL 発光像 (λ : 215 nm) (p.412)

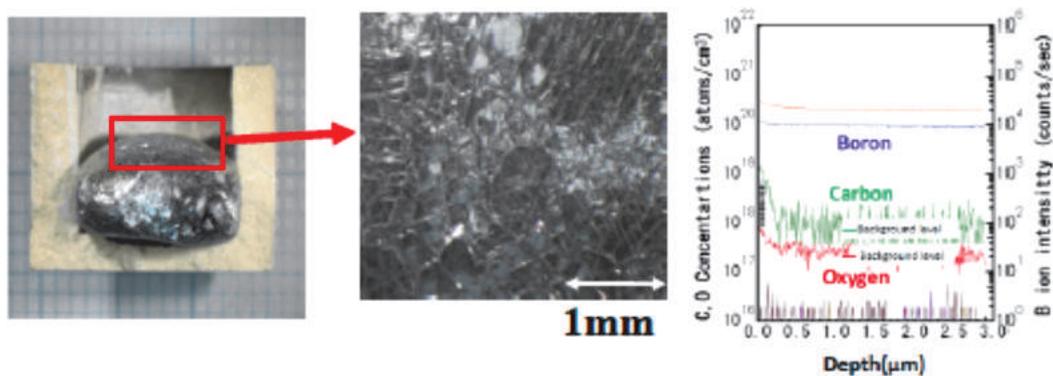


図8 常圧合成 h-BN 結晶 (p.414)

(左) h-BN 容器中で溶融・凝固した Ni-Cr 合金。(中) 合金表面に析出した h-BN 結晶。(右) h-BN 結晶単結晶領域の SIMS 不純物深さ方向分析。

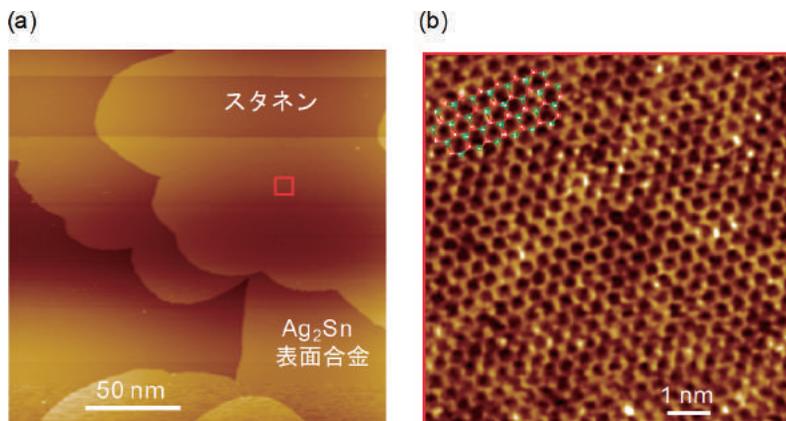


図3 Ag_2Sn 表面合金上のスタネンの(a)広域STM像と(b)原子スケールSTM像 (p.447)

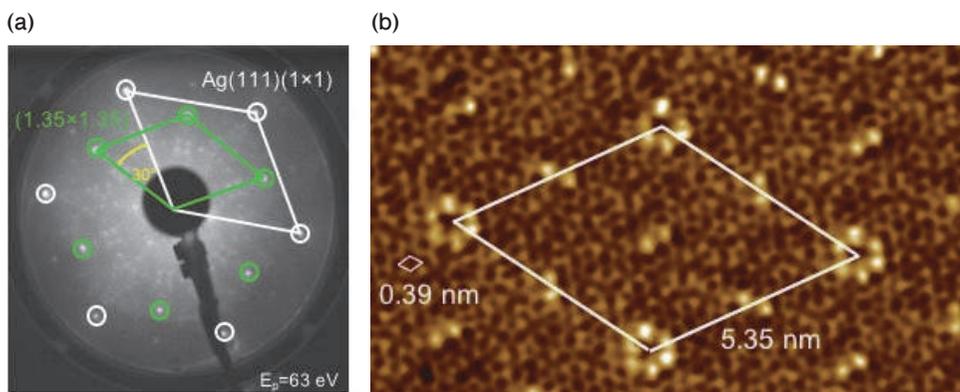


図5 $\text{Ag}(111)$ 薄膜表面上のゲルマネンの(a)LEEDパターンと(b)原子スケールSTM像 (p.448)

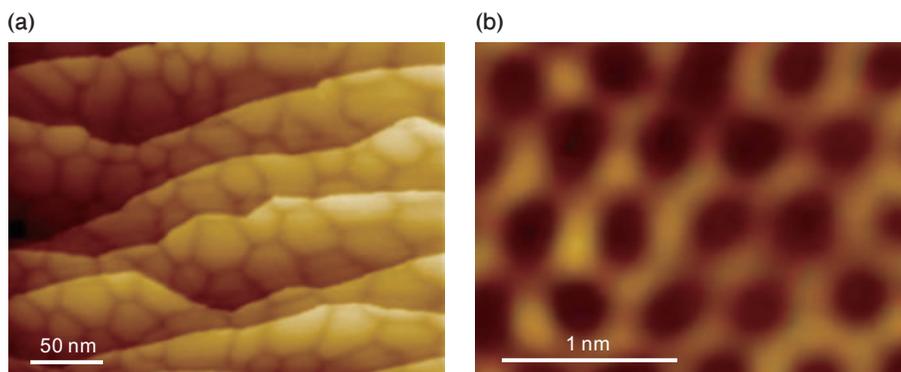


図7 プランベンの(a)広域STM像, (b)原子スケールSTM像 (p.449)

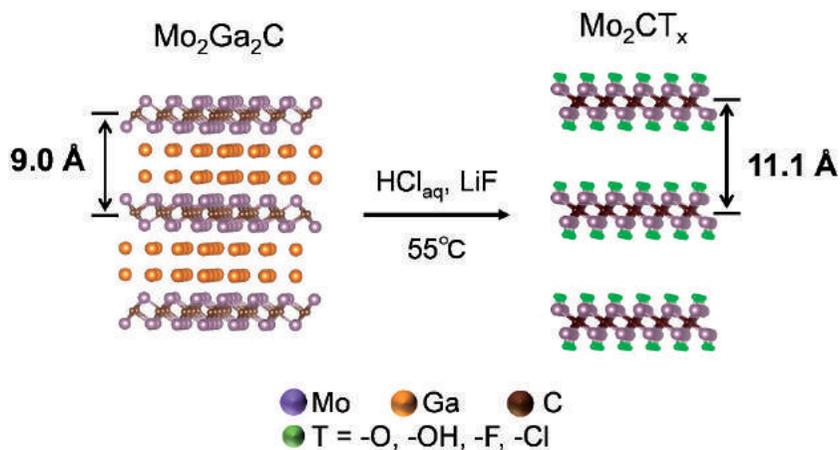


図4 MAX相 $\text{Mo}_2\text{Ga}_2\text{C}$ から MXene Mo_2CT_x への変換 (p.453)

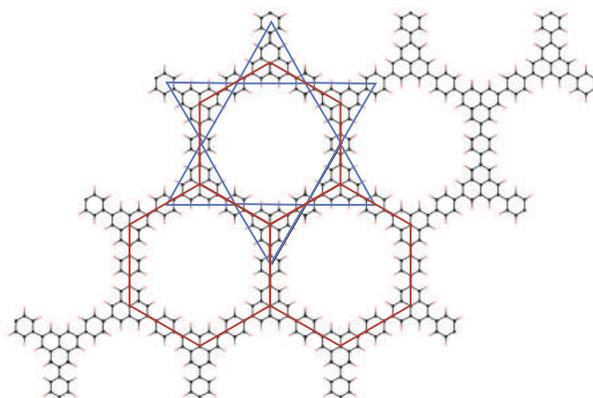


図1 フェナレニル-フェニル共重合ネットワークの構造 (p.466)

赤線がフェナレニルの作る蜂の巣格子, 青線がフェニルの作るカゴメ格子を表す。図中の灰色の球が炭素, 白色の球が水素を表す。

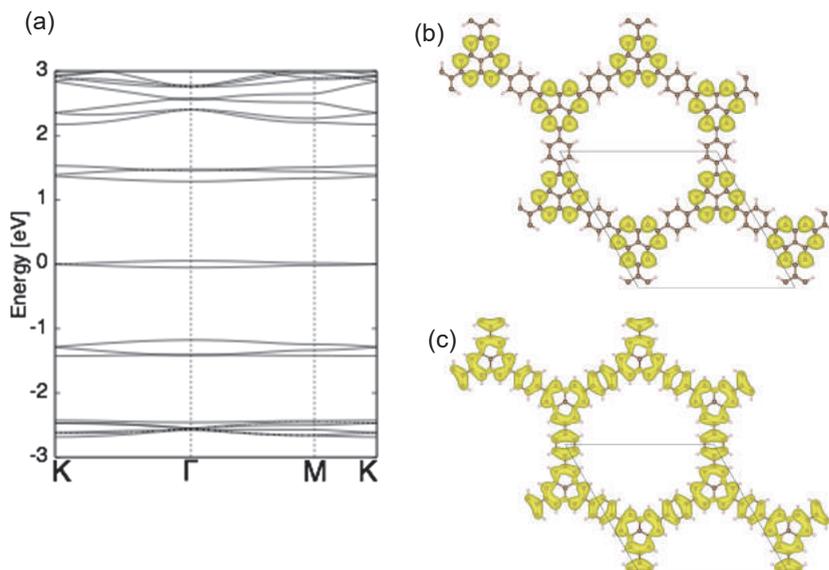


図 2 (a)フェナレニル-フェニル共重合ネットワークの電子構造 エネルギーの原点はフェルミレベルに対応する, (b)フェナレニル-フェニル共重合ネットワークのフェルミレベルでの波動関数分布 K点において縮退した最高占有状態と最低空状態の和, (c)Γ点におけるフェナレニル-フェニル共重合ネットワークのカゴメバンドの波動関数分布 (p.467)

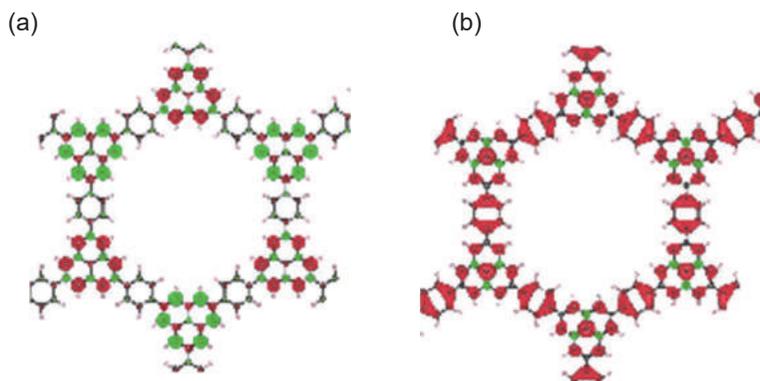


図 3 (a)フェナレニル-フェニル共重合ネットワークの基底状態のスピン密度分布, (b)フェナレニル-フェニル共重合ネットワークの正孔注入下でのスピン密度分布 (p.468)

各図において、赤と緑の等値面はアップスピン、ダウンスピンを有する電子密度を表す。

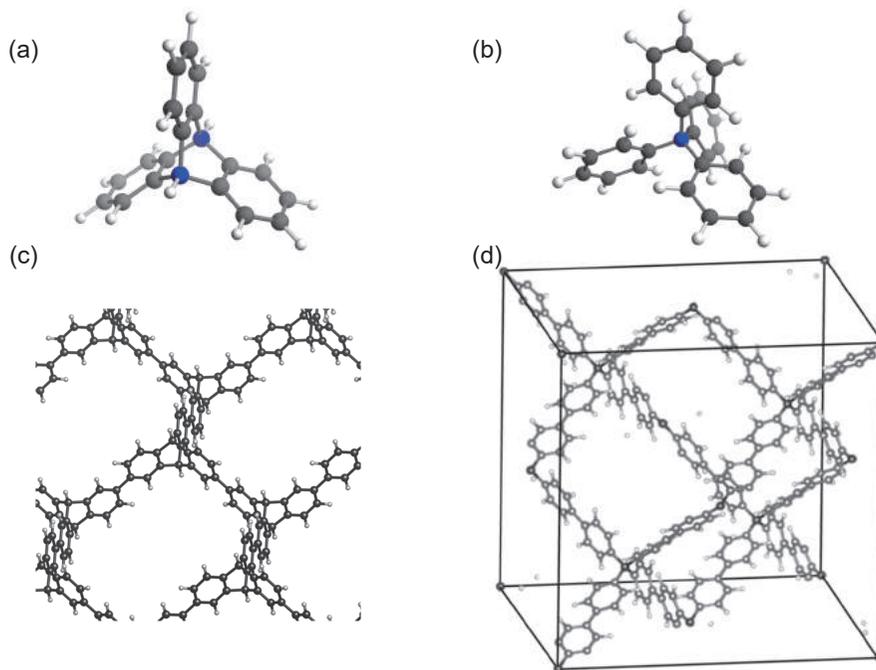


図4 (a)トリプチセン分子と(b)テトラフェニルメタン分子の構造 青い球が sp^3 炭素原子, 灰色の球が sp^2 炭素原子, 白い球が水素を表す, (c)トリプチセン重合体と(d)テトラフェニル重合体の構造 (p.469)

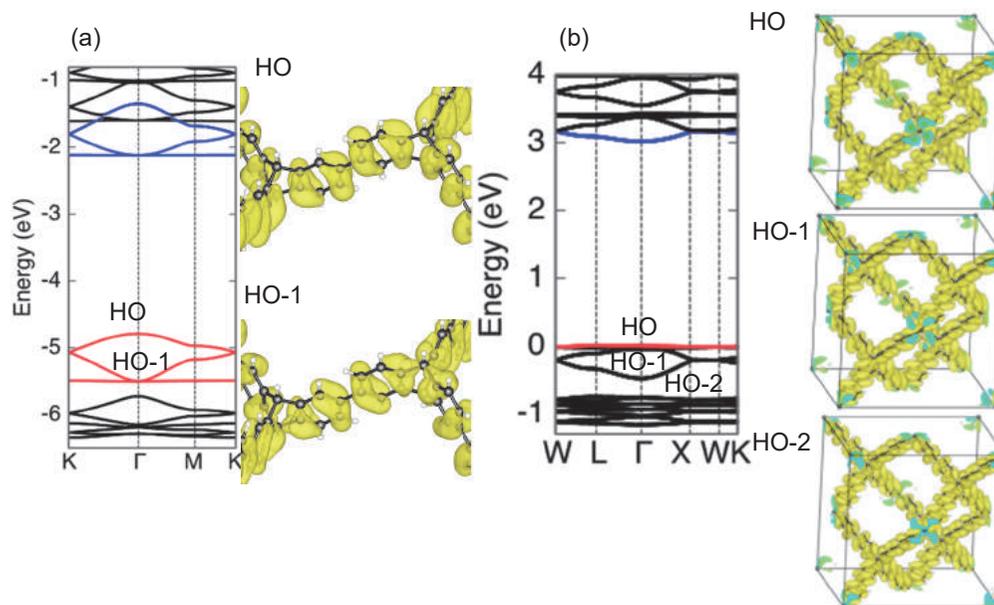


図5 (a)トリプチセン重合体の電子状態と, 最高占有状態 (HO), カゴメ平坦バンド (HO-1) の波動関数分布, (b)テトラフェニルメタン重合体の電子構造と, 最高占有状態 (HO) から第3最高占有状態 (HO-2) までの波動関数分布 (p.470)

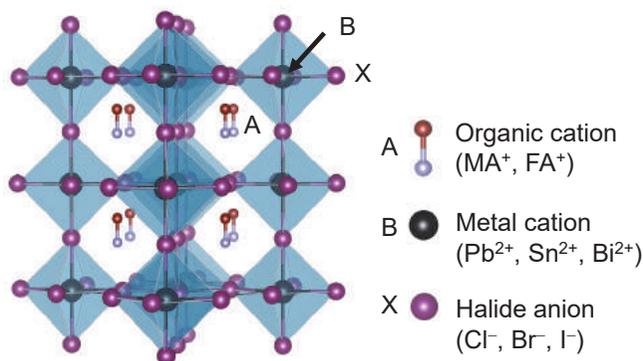


Figure 1. Atomic model of organic-inorganic hybrid perovskite. (p.474)

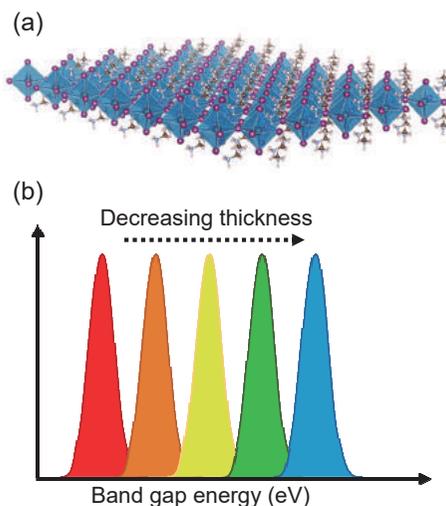


Figure 2. (a) Atomic model of 2D perovskite with a single-unit-cell thickness, (b) Thickness dependence of the bandgap of 2D perovskites. (p.474)

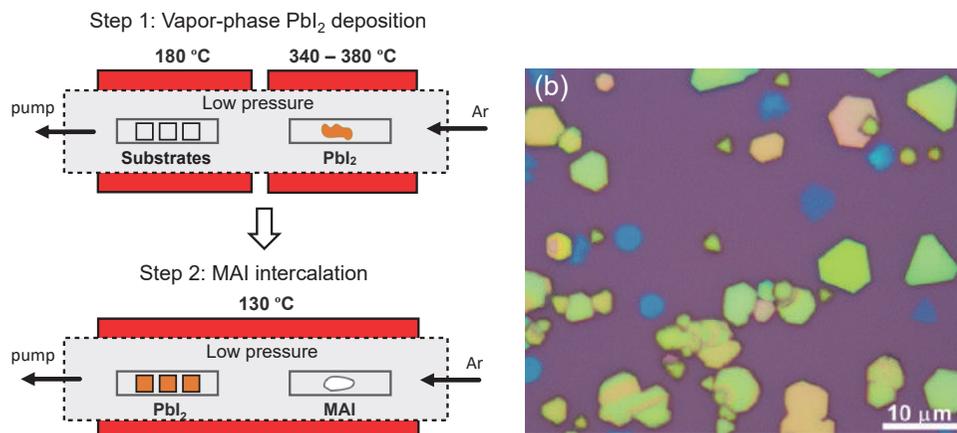


Figure 3. (a) Schematic of two-step vapor-phase growth of 2D MAPbI₃ perovskite, (b) Optical image of MAPbI₃ crystals grown on SiO₂ substrate by this method⁵⁾. (p.475)

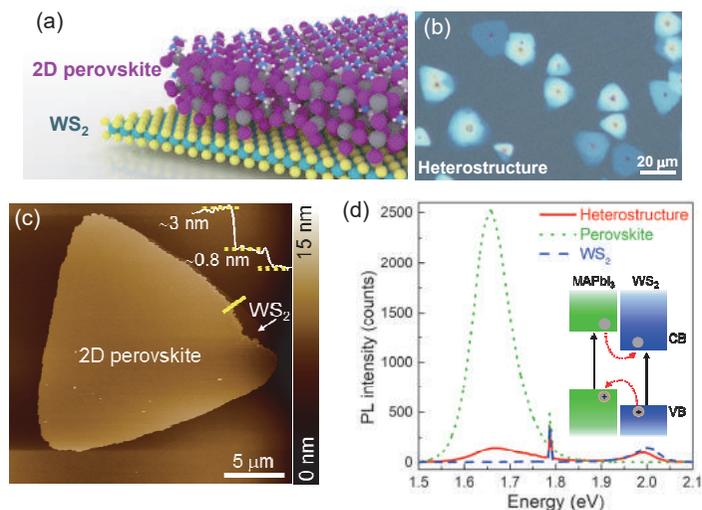


Figure 4. (a) Schematic illustration of the 2D MAPbI₃/WS₂ heterostructure, (b) A low magnification optical image of MAPbI₃/WS₂ heterostructures on sapphire substrate, (c) AFM image of a WS₂ grain covered with 3 nm-thick uniform perovskite layer. The inset shows the height profile measured along the solid line, (d) PL spectra of the heterostructure, isolated perovskite, and monolayer WS₂ measured at room temperature. Inset shows the type II band alignment between MAPbI₃ perovskite and WS₂⁵⁾. (p.476)

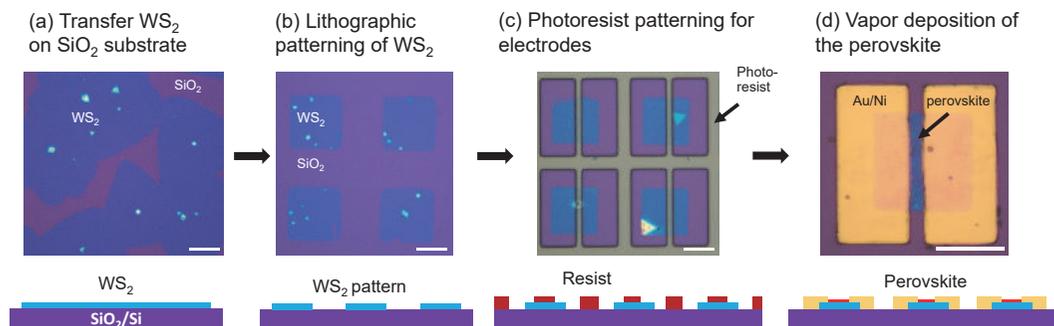


Figure 5. Device fabrication process of the perovskite/WS₂ patterned array for photodetector application. All scale bars are 20 μm⁵⁾. (p.478)

はじめに

2004年に、スコッチテープを用いた機械的剥離という極めてシンプルな方法によって黒鉛からグラフェンが基板上に得られて以降、原子の厚さしかもたない究極的に薄い二次元シート（ここでは二次元物質と呼ぶ）が、その低次元構造に由来したさまざまなユニークな物性、優れた光・電気特性やフレキシビリティ、安定性、そして多様な応用の可能性から、極めてアクティブな研究領域を形成するようになった。当初は物質中で最高ともいわれるキャリア移動度をもつことから、グラフェンを中心に研究が行われてきたが、近年では遷移金属ダイカルコゲナイド、六方晶窒化ホウ素、シリセン、黒リンをはじめ、二次元磁性体や超伝導体、トポロジカル絶縁体、あるいは有機二次元シートなど、材料のバリエーションが飛躍的に増加しており、新たな物理・化学・材料科学の学理へと研究が展開されている。

さらに注目すべきは、これら二次元物質の転写法や合成法の進展とともに、多様な二次元物質を積層することが可能となったことである。ファンデルワールス力 (vdW) で積層する二次元物質間にまたがる励起子の存在、原子層間での p-n 接合やトンネリングなどユニークな物性が多数報告されている。これらはすべて vdW で積層させるので、格子定数の制限を受けないことから、材料の選択の幅が非常に広く、さらに回転の自由度まで得られる。最近では、このような積層の自由度を活かした2層グラフェンにおける超伝導やモアレによる周期的な長距離ポテンシャルによる物性の変調など大きなブレイクスルーがなされており、今後もさらに二次元物質のサイエンスが進化していく様相を示している。実際、二次元物質に関する論文の数は増加の一途をたどっており、新しい芽が次々と生まれてきている。

わが国では新学術領域「原子層科学」(領域代表、齋藤理一郎、2013年～2017年度)が発足し、合成、理論、物性を中心に分野を超えた融合研究が展開された。また、JST CREST『二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出』(研究総括、黒部篤、2014年～2020年度)も、戦略目標に基づくプロジェクトとして動いている。今後もサイエンスのフロンティアを担うため、そしてこれまでの知見を発展させ社会に還元していくために、このようなイノベティブな研究を推進していくことは極めて重要であると考えている。

本書では、「原子層科学」の成果を総括するとともに、未来に向けた二次元物質の応用の可能性、二次元積層系の最新のトピックスを中心に取り上げ、さらにそれらを支える評価技術、合成技術について、各分野の第一線で活躍中の研究者に執筆いただいた。そういう意味で本書では、二次元物質そのものの多様性や優れた特徴に加え、積層、面内接合などさまざまな組み合わせや集積化を通じて新たなパラダイムがもたらされることを期待して監修を行った。さらに、国内外で進行中のプロジェクトや学会活動を紹介するというユニークな試みも第1章で行った。この分

はじめに

野が世界的に注目を集め、研究が活発に行われていることが理解いただけると思う。本書の主旨に賛同いただき、多忙のなか、執筆いただいた多くの研究者の方に厚く御礼申し上げます。この書籍が二次元物質研究の次なるステージへの研究開発に役立つとともに、異分野からの新たな研究者の参入につながり、より広く、アクティブで、先進的な研究領域が形成されていくことを強く期待している。

2020年2月

九州大学 吾郷 浩樹
東北大学 齋藤理一郎

監修者・執筆者一覧

【監修者】

吾郷 浩樹 九州大学グローバルイノベーションセンター 教授
齋藤理一郎 東北大学大学院理学研究科 教授

【執筆者】(執筆順)

吾郷 浩樹 九州大学グローバルイノベーションセンター 教授
齋藤理一郎 東北大学大学院理学研究科 教授
Jari Kinaret Chalmers University of Tehcnology Professor
Vladimir Fal'ko The University of Manchester Professor
Zhongfan Liu Peking University Professor
Young Hee Lee Sungkyunkwan University Professor
黒部 篤 株式会社東芝研究開発本部研究開発センター 首席技監
長谷川雅考 国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 研究グループ長
松本 泰道 熊本大学 理事・副学長
速水 真也 熊本大学大学院先端科学研究部 教授
丸山 茂夫 東京大学大学院工学系研究科 教授
長汐 晃輔 東京大学工学系研究科 准教授
佐藤信太郎 株式会社富士通研究所デバイス&マテリアル研究センター次世代材料プロジェクト プロジェクトディレクター
舘野 泰範 住友電気工業株式会社伝送デバイス研究所電子デバイス研究部 主幹
小川 新平 三菱電機株式会社先端技術総合研究所先進機能デバイス技術部画像センサ技術グループ 主席研究員
李 恒 東京工業大学工学院電気電子系
菅谷 俊夫 東京工業大学工学院電気電子系
河野 行雄 東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所/工学院電気電子系 准教授
牧 英之 慶應義塾大学理工学部 准教授
志村 惟 慶應義塾大学理工学部
高橋 英統 慶應義塾大学理工学部

監修者・執筆者一覧

中川 鉄馬	慶應義塾大学理工学部／地方独立行政法人神奈川県立産業技術総合研究所 博士研究員
熊田 倫雄	日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 特別研究員
高村 真琴	日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 主任研究員
沖川 侑揮	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員
水谷 亘	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員
竹井 邦晴	大阪府立大学大学院工学研究科 教授
松本 和彦	大阪大学産業科学研究所 名誉教授
井上 太一	大阪府立大学大学院工学研究科
秋田 成司	大阪府立大学大学院工学研究科 教授
高橋 一浩	豊橋技術科学大学大学院工学研究科 准教授
福田 将大	熊本大学大学院先端科学研究部
手島 哲彦	日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所機能物質科学研究部 分子生体機能研究グループ 研究主任
川那子高暢	東京工業大学科学技術創成研究院未来産業技術研究所 助教
入沢 寿史	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門 主任研究員
宮田 耕充	首都大学東京*大学院理学研究科 准教授
蒲 江	名古屋大学大学院工学研究科 助教
竹延 大志	名古屋大学大学院工学研究科 教授
清水 直	一般財団法人電力中央研究所材料科学研究所 主任研究員
岩佐 義宏	東京大学大学院工学系研究科 教授／国立研究開発法人理化学研究所創発物 性科学研究センター創発デバイス研究チーム チームリーダー
Adha Sukma Aji	名古屋大学未来材料・システム研究所 博士研究員
大野 雄高	名古屋大学未来材料・システム研究所 教授
増淵 覚	東京大学生産技術研究所 特任講師
町田 友樹	東京大学生産技術研究所 教授
山田 貴壽	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 主任研究員
北浦 良	名古屋大学大学院理学研究科 准教授
松田 一成	京都大学エネルギー理工学研究所 教授
林 永昌	国立研究開発法人産業技術総合研究所材料・化学領域ナノ材料研究部門 研究員

末永 和知	国立研究開発法人産業技術総合研究所材料・化学領域ナノ材料研究部門 首席研究員
菅原 克明	東北大学大学院理学研究科 准教授
高橋 隆	東北大学材料科学高等研究所 客員教授
佐藤 宇史	東北大学材料科学高等研究所 教授
日比野浩樹	関西学院大学理工学部 教授
茂木 裕幸	筑波大学数理物質系 助教
吉田 昭二	筑波大学数理物質系 准教授
重川 秀実	筑波大学数理物質系 教授
柳 和宏	首都大学東京*理学部 教授
中島 秀朗	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター CNT 評価チーム 特別研究員
森本 崇宏	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター CNT 評価チーム 主任研究員
岡崎 俊也	国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センター CNT 評価チーム 副研究センター長・研究チーム長 (兼務)
斉木幸一朗	東京大学名誉教授
野田 優	早稲田大学理工学術院 教授
仁科 勇太	岡山大学異分野融合先端研究コア 研究教授
小幡 誠司	岡山大学異分野融合先端研究コア 特任教授
中野 匡規	東京大学大学院工学系研究科 特任准教授/国立研究開発法人理化学研究所 創発物性科学研究センター統合物性科学研究プログラム創発機能界面研究ユ ニット ユニットリーダー
谷口 尚	国立研究開発法人物質・材料研究機構 フェロー
河原 憲治	九州大学グローバルイノベーションセンター テクニカルスタッフ
笹川 崇男	東京工業大学科学技術創成研究院 (フロンティア材料研究所) 准教授
長田 俊人	東京大学物性研究所 准教授
袖原 淳司	名古屋大学大学院工学研究科 准教授
大久保将史	東京大学大学院工学系研究科 准教授
坂本 良太	京都大学大学院工学研究科 准教授
米田 丈	東京大学大学院理学系研究科
丸山 実那	筑波大学数理物質系 助教
岡田 晋	筑波大学数理物質系 教授

監修者・執筆者一覧

Ufuk Erkiliç 九州大学大学院総合理工学府

*首都大学東京の名称は、2020年4月から東京都立大学となります。

※本書に記載されている会社名、製品名、サービス名は各社の登録商標または商標です。なお、本書に記載されている製品名、サービス名等には、必ずしも商標表示 (®、TM) を付記していません。

目次

第1章 世界と日本の研究動向

第1節 Graphene Flagship (2013–2023) (Jari Kinaret)

【要旨】	7
1. Brief description of the project	7
2. The goal of the project	8
3. The status up to now	9
4. International collaboration	10
5. Messages	10

第2節 National Graphene Institute (NGI) (Vladimir Fal'ko)

【要旨】	11
1. Brief description of the project	11
2. The goal and status of the project	12
3. Collaboration	12
4. Message from Prof Vladimir Fal'ko, Director of NGI	12

第3節 Beijing Graphene Institute (2016–) (Zhongfan Liu)

【要旨】	15
1. Brief description of the project	15
2. The goal of the project	16
3. The status up to now	16
4. International collaboration	17
5. Messages	17

第4節 Center for Integrated Nanostructure Physics (Young Hee Lee)

【要旨】	19
1. Brief description of the project	19
2. The goal of the project	20
3. The status up to now	20
4. International collaboration	21
5. Messages	21

**第5節 二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する
基盤技術の創出** (黒部 篤)

1. 概要 23
 2. 研究課題 23
 3. 運営 23
 4. 進捗状況 24

第6節 グラフェンコンソーシアム (長谷川 雅考)

1. 概要 25
 2. 発足の背景 25
 3. 運営 25
 4. 研究会の今後 26

第7節 酸化グラフェン研究会 (松本 泰道, 速水 真也)

1. 概要 27
 2. 発足の背景 27
 3. 運営 28
 4. 研究会の今後 28

第8節 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 (丸山 茂夫)

1. 概要 29
 2. 発足の背景 30
 3. 運営 30
 4. 学会の今後 30

第2章 グラフェンを中心とした応用研究

第1節 完全二次元層状ヘテロ2層グラフェントランジスタ (長沼 晃輔)

1. はじめに 33
 2. h-BNの絶縁破壊挙動および誘電率 34
 3. 完全二次元層状BLG-FET 37
 4. おわりに 40

第2節 グラフェン, グラフェンナノリボンの トランジスタ・センサ応用

(佐藤 信太郎)

1. はじめに	43
2. グラフェンのトランジスタ応用	43
3. グラフェンのセンサなどへの応用	46
4. おわりに	51

第3節 グラフェン高周波トランジスタ

(館野 泰範)

1. はじめに	53
2. グラフェン高周波トランジスタの構造と等価回路	53
3. グラフェントランジスタの課題	56
4. グラフェントランジスタの現状	58
5. グラフェン高周波機能素子の開発状況	59
6. おわりに	59

第4節 グラフェン光センサ

(小川 新平)

1. 背景	61
2. グラフェン光センサ	62
3. 高感度赤外線センサへの応用	64
4. おわりに	67

第5節 ナノカーボンテラヘルツデバイス

(李 恒, 菅谷 俊夫, 河野 行雄)

1. 背景—テラヘルツ帯とナノカーボン材料—	69
2. カーボンナノチューブ THz センサ・カメラ	70
3. プラズモニック構造体によるサブ波長集光—超解像 THz 分光画像計測の開拓—	76
4. おわりに	79

第6節 チップ上・超高速グラフェン発光デバイス

(牧 英之, 志村 惟, 高橋 英統, 中川 鉄馬)

1. はじめに	83
2. ナノカーボン黒体放射発光素子	84
3. グラフェン黒体放射発光素子とその特性	85
4. グラフェン黒体放射発光素子の光通信応用	87
5. おわりに	89

第7節 グラフェンプラズモンの応用

(熊田 倫雄, 高村 真琴)

1. はじめに	91
---------	----

目 次

2. プラズモンの電氣的制御	91
3. プラズモンのロス	96
4. プラズモンの閉じ込め	97
5. おわりに	97

第 8 節 透明電極応用

(長谷川 雅考, 沖川 侑揮, 水谷 亘)

1. はじめに	99
2. 高分子有機 EL 素子への応用	99
3. リーク電流発生メカニズムとグラフェンの特徴	100
4. 透明電極応用のための低抵抗化技術	101
5. ドーピングの長期安定化	102
6. 光ドーピンググラフェンによる有機 EL 素子	104

第 9 節 ナノカーボンを用いたフレキシブルセンサシート (竹井 邦晴)

1. はじめに	107
2. カーボンナノチューブを用いたフレキシブルセンサ	107
3. グラフェンを用いた歪みセンサとその応用展開	112
4. おわりに	116

第 10 節 グラフェンのバイオセンサ応用

(松本 和彦)

1. はじめに	119
2. グラフェン FET によるバイオセンサの原理	119
3. グラフェン FET による IgE 抗体の検出	121
4. グラフェン FET によるインフルエンザウイルスの検出	121
5. おわりに	125

第 11 節 積層した二次元物質のナノ電気機械システムへの応用

(井上 太一, 秋田 成司)

1. はじめに	127
2. 異なる二次元材料を積層したナノ機械共振器	128
3. 測定方法	129
4. グラフェン機械共振器の共振周波数の温度依存性	130
5. MoS ₂ /グラフェン機械共振器の共振周波数の温度依存性	131
6. グラフェン共振器と MoS ₂ /グラフェン共振器での比較	132
7. おわりに	133

第12節 MEMS センサ

(高橋 一浩)

1. はじめに 135
2. 架橋グラフェンの製作方法 136
3. 架橋グラフェンを用いた生体分子検出 138
4. おわりに 142

第13節 酸化グラフェンの多機能性から応用まで

(福田 将大, 速水 真也)

1. はじめに 145
2. 酸化グラフェンの合成および性質 145
3. 酸化グラフェンの半導体特性 146
4. 酸化グラフェンのプロトン伝導性 148
5. 燃料電池の固体電解質としての応用 150
6. 酸化グラフェンのプロトン・電子混合伝導 151
7. オールカーボンキャパシタへの応用 152
8. 酸化グラフェンの気体, 液体, イオンの透過性能 153
9. 酸化グラフェンの医療応用 155
10. 酸化グラフェンハイブリッド 157
11. おわりに 160

第14節 自己組立てによるグラフェンの三次元構造の作製と 生体インターフェースへの応用

(手島 哲彦)

1. グラフェンの三次元化 163
2. 高分子薄膜を用いたグラフェンの自己組立て 164
3. 自己組立てされたグラフェンの特性 165
4. 三次元グラフェンの生体インターフェースへの応用 167
5. まとめと展望 169

第3章 遷移金属カルコゲナイドを中心とした応用研究

第1節 TMDC 半導体デバイス

(川那子 高暢)

1. はじめに 173
2. 材料によるアプローチ：自己組織化有機単分子ゲート絶縁膜 173
3. デバイスプロセスによるアプローチ：ゲート絶縁膜転写法 177
4. おわりに 181

第2節 MoS₂FETにおけるゲート容量の理解

(長汐 晃輔)

1. はじめに	183
2. 単層 MoS ₂ FET におけるゲート容量の理解：量子容量	184
3. 多層における空乏層および反転層形成	186
4. 時間分解電流計測による界面準位計測	188
5. おわりに	189

第3節 トンネル FET 応用

(入沢 寿史, 宮田 耕充)

1. トンネル FET の意義と TMDC ヘテロ構造利用への期待	193
2. TMDC ヘテロ構造を利用したトンネル FET の実証例	195
3. CVD 成長した二層積層 TMDC のトンネル FET 応用	195
4. 今後の課題と展望	199

第4節 イオンゲルによるトランジスタと受光・発光素子

(蒲江, 竹延 大志)

1. はじめに	203
2. イオンゲルを用いた EDLT	204
3. イオンゲルを用いた受光・発光素子	206
4. 電解質を用いたさまざまな原子層発光素子	207
5. 原子層発光素子の新機能	209
6. おわりに	209

第5節 熱電応用

(清水 直, 岩佐 義宏)

1. はじめに	211
2. 電気二重層トランジスタを用いたキャリア密度の電界制御	211
3. フェルミレベルの電界制御による熱電効果の最適化	213
4. ナノ超薄膜における巨大熱電応答	216
5. おわりに	217

第6節 電解液流体による起電力の発生と応用

(Adha Sukma Aji, 大野 雄高)

【要旨】	221
【Abstract】	221
1. Introduction	222
2. Synthesis of centimeter-scale single-layer MoS ₂	223
3. Fabrication of MoS ₂ nanogenerator	223
4. Electrical energy harvesting by using MoS ₂ nanogenerator	224

5. Mechanism of electricity generation from liquid movement on MoS ₂ nanogenerator	225
6. Application and scalability of MoS ₂ nanogenerator	226
7. Summary	228
8. Acknowledgements	228

第4章 ヘテロ構造体への新たな展開

第1節 積層ヘテロ構造のドライ転写とロボット作製

(増 淵 覚, 町田 友樹)

1. はじめに	231
2. 二次元結晶の自動探索	232
3. 積層ヘテロ構造のCAD設計	234
4. 積層ヘテロ構造ロボット積層	234
5. ロボットシステムのオープンソース化	235
6. おわりに	236

第2節 二次元ヘテロ構造の直接成長

(宮田 耕充)

1. 二次元ヘテロ構造とその作製法	237
2. グラフェン/h-BN 面内ヘテロ構造の直接成長	238
3. TMDC 面内ヘテロ構造の直接成長	239
4. TMDC/グラフェン (h-BN) 積層ヘテロ構造とスライド可能な原子層	242
5. まとめ	243

第3節 転写法を用いたCVDグラフェン/高温高压合成h-BNの形成と電気伝導特性

(沖川 侑揮, 山田 貴壽)

1. はじめに	245
2. 二次元材料の積層	245
3. グラフェン/h-BNによる高移動度化	246
4. CVDグラフェン/HPHT h-BNの積層方法	247
5. CVDグラフェン/HPHT h-BNの電気特性	248
6. CVDグラフェン/HPHT h-BNにおけるラマン分光評価と電気特性との関連	250
7. CVDグラフェン/HPHT h-BNにおける表面形状と電気特性との関連	253
8. おわりに	255

第4節 ファンデルワールス接合における量子伝導

(町田 友樹)

1. グラフェン/h-BNにおける量子伝導	257
-----------------------	-----

目 次

2. グラフェン/h-BN 接合におけるサイクロトロン共鳴吸収 259
 3. 強磁性層状物質接合および超伝導層状物質接合における量子伝導 262

第 5 節 積層ヘテロ構造の結晶成長と光学応答 (北浦 良)

1. はじめに 265
 2. 遷移金属ダイカルコゲナイドの結晶成長と評価 266
 3. おわりに 272

第 6 節 二次元物質および積層ヘテロ構造の光物性 (松田 一成)

1. はじめに 273
 2. 単層二次元物質の基礎光学特性 273
 3. 二次元半導体物質ヘテロ構造のバンドアラインメント 274
 4. タイプ I : 二次元物質ヘテロ構造の発光特性とキャリアダイナミクス 275
 5. タイプ II : 二次元物質ヘテロ構造の層間励起子 277
 6. おわりに 278

第 5 章 最先端測定技術

第 1 節 二次元材料の TEM, STEM 観察技術と可能性 (林 永昌, 末永 和知)

【概 説】 283
 1. Introduction to the TEM and STEM 283
 2. TEM specimen preparation for 2D materials 286
 3. *In-situ* visualization of structure transformations in 2D materials 287
 4. Single atom spectroscopy in 2D materials 289
 5. Exciton absorption of 2D materials 291
 6. Vibration spectroscopy of 2D materials 293

第 2 節 ARPES を用いた二次元原子層材料の電子状態 (菅原 克明, 高橋 隆, 佐藤 宇史)

1. はじめに 295
 2. 2層グラフェン層間化合物および TMCs 原子層薄膜の作製 295
 3. 2層グラフェン層間化合物 C_6CaC_6 の電子構造 297
 4. 原子層 WSe_2 の電子構造 299
 5. 原子層 $TiSe_2$ の電子構造 301
 6. 今後の展望 302

第3節 ラマン分光法による二次元材料の構造・電子状態解析

(齋藤 理一郎)

1. ラマン分光法の概略と理論的解析	305
2. 共鳴ラマン分光と偏光ラマン分光	306
3. 円偏光共鳴ラマン分光と角運動量保存則	307
4. 二重共鳴ラマン分光スペクトル	308
5. ゲート変調ラマン分光とファノ共鳴	310
6. 近接場を用いたラマン分光技術	311
7. まとめと今後の展開	312

第4節 LEEM

(日比野 浩樹)

1. 低エネルギー電子顕微鏡	315
2. グラフェン成長の動的観察	316
3. 結晶方位分布解析	317
4. 2D物質の層数決定	319
5. 積層構造解析	320
6. おわりに	322

第5節 STM

(茂木 裕幸, 吉田 昭二, 重川 秀実)

1. はじめに	323
2. 遷移金属ダイカルコゲナイド単原子層ヘテロ接合のSTM/STS計測	323
3. 複数探針による二次元材料計測	325

第6節 近接場分光と電界効果を組み合わせた原子層物質の局所光物性研究

(柳 和宏)

1. 原子層物質の光物性と近接場分光	333
2. SNOMを用いたMoS ₂ およびh-BN積層系における局所光吸収構造と発光との相関	334
3. 局所バイアス電圧引加とSNOM測定を組み合わせた局所電界と光学特性の相関の解明と構造制御	336
4. おわりに	339

第7節 ロックイン赤外線発熱解析法

(中島 秀朗, 森本 崇宏, 岡崎 俊也)

1. はじめに	341
2. 赤外線サーモグラフィ	341
3. ロックイン赤外線発熱解析法 (LIT)	342
4. まとめ	347

第6章 材料合成の最前線

第1節 リアルタイム観察によるグラフェン化学気相成長機構の解明

(斉木 幸一朗)

1. はじめに 351
2. 成長の様子と成長速度 351
3. 核密度の低減によるグラフェンドメインサイズの増加 353
4. 銅箔結晶粒界がグラフェン成長に与える影響 354
5. 補助フィラメントの効果 355
6. おわりに 356

第2節 高品質グラフェンのCVD成長

(吾郷 浩樹)

1. はじめに 357
2. エピタキシャルCVD法 357
3. 二層グラフェンのCVD成長 360
4. グラフェンの位置選択成長 361
5. まとめと今後の展開 363

第3節 グラフェンの実用的合成技術

(野田 優)

1. グラフェンの化学気相成長(CVD)法による大面積合成の概略と課題 365
2. 大面積・短時間CVD合成 365
3. 誘電体・絶縁体基板上直接合成 369
4. おわりに 373

第4節 酸化グラフェンの合成と還元

(仁科 勇太, 小幡 誠司)

1. はじめに 375
2. 化学的酸化方法 375
3. 電気化学的酸化方法 378
4. 酸化グラフェンの還元方法 380
5. おわりに 382

第5節 TMDCのCVD成長

(宮田 耕充)

1. はじめに 385
2. 固体原料を用いたCVD 386
3. 成長補助剤 388
4. 成長基板の影響 389
5. 有機原料を用いたCVD(MOCVD) 391

6. 金-SiO ₂ 界面への直接成長	392
7. おわりに	393

第6節 遷移金属カルコゲナイド薄膜・ヘテロ構造の MBE 成長

(中野 匡規, 岩佐 義宏)

1. はじめに	395
2. 単層 TMDC の MBE 成長と物性開拓	396
3. 絶縁体基板上への TMDC 超薄膜の MBE 成長	397
4. VI族-IV族半導体 TMDC ヘテロ構造の MBE 成長と界面伝導	400
5. 遍歴反強磁性体 V ₅ Se ₈ 薄膜の MBE 成長と創発強磁性	402
6. まとめと将来展望	404

第7節 h-BN の結晶成長

(谷口 尚)

1. はじめに	407
2. 窒化ホウ素結晶の高圧合成	407
3. グラフェンデバイス用高品位基板などとしての展開	411
4. 常圧下金属系溶媒による h-BN 結晶合成高純度単結晶合成	413
5. おわりに	414

第8節 大面積 h-BN の CVD 成長

(吾郷 浩樹, 河原 憲治)

1. はじめに	417
2. 単層 h-BN の CVD 成長	418
3. 多層 h-BN の CVD 成長	422
4. まとめ	425

第9節 単結晶を基軸とする次世代原子層研究

(笹川 崇男)

1. はじめに	427
2. 単結晶育成技術	427
3. 単結晶の高品質化と物性へのインパクト	429
4. 積層単結晶の原子層化で現れるエキゾチック物性	433
5. おわりに	435

第10節 黒リン超薄膜の電子構造と物性

(長田 俊人)

1. はじめに：黒リン結晶から黒リン原子層へ	437
2. 黒リンの合成と超薄膜素子の作製	438
3. 黒リン超薄膜の電子構造	438
4. 黒リン超薄膜 FET の伝導特性	440

第 11 節 IV 属原子シートの合成と物性 (袖原 淳司)

1. はじめに	445
2. 表面合金を利用した平面スタネンの創製	446
3. 偏析法によるゲルマネンの創製	447
4. 合金薄膜を利用したプランベンの創製	449
5. おわりに	450

第 12 節 MXene の合成と物性 (大久保 將史)

1. はじめに	451
2. Ti 系 MXene	452
3. Mo 系 MXene	453
4. おわりに	455

第 13 節 分子性ナノシートの精密合成およびその物性評価 (坂本 良太, 米田 丈)

1. はじめに	457
2. 分子性ナノシート	457
3. ジチオレンナノシート	458
4. グラフィジイン	461
5. おわりに	463

第 14 節 新奇マルチディメンジョナル π 電子系の物質設計と物性探索 (丸山 実那, 岡田 晋)

1. はじめに	465
2. 計算手法	465
3. 周期的な穴空きグラフェンネットワーク	466
4. 立体炭化水素からなる π 電子ネットワーク物質	468
5. おわりに	470

第 15 節 二次元ペロブスカイト (Ufuk Erkiliç, 吾郷 浩樹)

【要旨】	473
1. Introduction	473
2. Synthesis methods of 2D perovskites	475
3. TMDC-templated 2D perovskite growth	476
4. Application of 2D perovskite/TMDC heterostructure to photodetector	477
5. Summary	479
6. Acknowledgements	479

第1章

世界と日本の研究動向

1 原子分の厚さしかない究極に薄い物質を、二次元物質（または原子層物質）と呼ぶ。二次元物質の研究は、2010年代から世界中で巨額な研究予算が投下され開発競争が激化している。本章では世界と日本の研究動向を説明し、いくつかのプロジェクトからの生のメッセージをお伝えする。

二次元物質の母物質である層状物質の研究は、歴史が古い（1841年）。しかし、1原子の厚さが正確に意識されたのは、2004年のガイムとノボセロフによるグラフェン（グラファイトの1原子層）の発見からである。グラフェンは、エネルギーギャップがないゼロギャップ半導体であるが、電子の有効質量が0であるため、非常に特異な物理的性質（物性）を示した。その後半導体、絶縁体の二次元物質も発見され、ただちに各種二次元物質をレゴ（パーツを組み立てるおもちゃ）のように組み合わせた人工的な二次元ヘテロ構造がシリコンにかわるデバイスとして注目を集めるようになった。今後、二次元物質の集積化を通じた新しいサイエンスの創出と実社会への応用展開、ヘテロ積層や面内ヘテロ構造合成による新たな可能性、そして、多様な組成と物性を持つ二次元材料ライブラリとの融合が期待される。

グラフェンをはじめとする二次元物質は、単に基礎研究としての価値よりも、いくつかのシーズ（製品化の可能性のある技術）としての価値が重要である。これが、世界における巨大な予算投下につながった。予算の目的は、(A) シーズの探索と、(B) 応用・実用に向けた開発競争において知的財産権を得ることであり、科学政策における国家的な戦略である。具体的なシーズとしては、(1) 皮膚上に直接つけて利用できるような、フレキシブルデバイス、(2) 循環可能な資源だけを用いた、持続可能デバイス、(3) 低消費電力を実現する、省エネルギーデバイス、(4) バイオや健康を維持する、ウエルネスデバイス、(5) AI（Artificial Intelligence）と連携した自動化を目指す、新産業革命デバイス、など現在の日本の科学政策と共通点が多い。いずれも、従来のシリコンデバイスで実現するのが容易ではないシーズである。

世界を見回して、最も注目されるプロジェクトがEUのGraphene Flagshipである。これはEU全体で最も注目される科学政策の2つのうちの1つとして、2016年にスタートした。この二次元物質のプロジェクトは総額1000億円で、10年間のプロジェクトの成果として世界を驚愕させた。Flagshipの狙いは、EUを再び産業の中心にするための新しい応用技術の開拓である。巨額の予算を投下しても、EU独自で研究を進めるのには、プロジェクト内の連携だけでは十分でなく、海外との共同研究や開発を積極的に行っている。日本とも毎年（場所は相互）EU-Japan Meetingが、日本のJST-CRESTプロジェクトのサポートで行われている。

また、英国のNGI（National Graphene Institute）、中国のBGI（Beijing Graphene Institute）、韓国のIBS（Institute of Basic Science）のCINAP（Center for Integrated Nanostructure Physics）、カナダNRC、シンガポール国立大学のCentre for Advanced 2D Materialsなどは、国家戦略として100～300億円、研究者数300～500人という研究所を作り、重点政策を行っている（）。これらは、EUのGraphene Flagshipに対抗するものとして、また経済の起爆剤として、次の世代の研究開発に重点的に投資するという色合いが強い。

そのほか、米国や日本、またシンガポールやブラジル、インドなどは、そこまでの重点政策を行っていないが、いずれも10～100億円規模の研究開発費を投入している。米国や日本は、いろ

第1章 世界と日本の研究動向

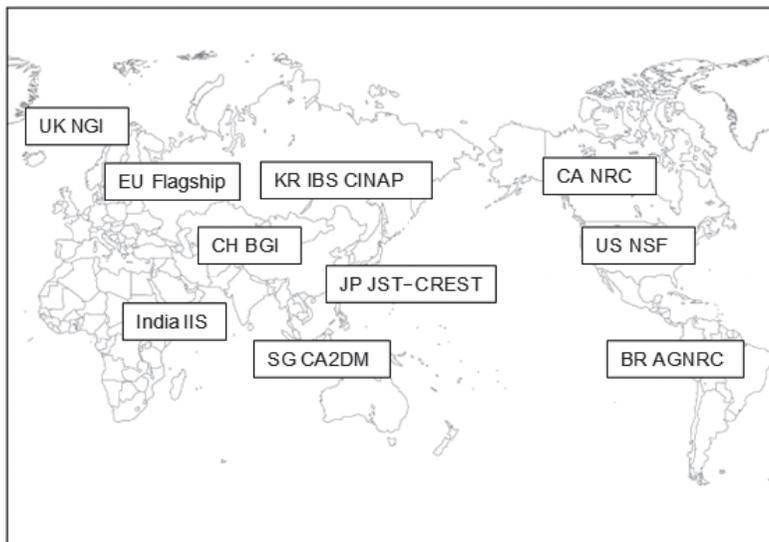


図 世界における二次元物質のプロジェクトの動向

いゝな科学技術がひしめくなか、重点政策を講じる必然性を勝ち取ることが難しいということ、その他の国は経済に見合った重点投資額として世界に追従するというスタンスをとっているということができる。

日本においては、2013年から2018年に文科省の新学術領域研究「原子層科学」が5年間15億円のプロジェクトとして、研究分野の横の連携強化となる共同研究体制を実現した。しかし、NGI、BGI、CINAPのように、独自の建物を持ち、多数の研究者を雇用して知的財産権を得るような戦略とは違い、基礎研究を強化するという意味合いが強く、科研費の性格を逸脱するものではない。これに対し戦略的政策として、2014年から2022年まで、JST-CREST『二次元機能性原子・分子薄膜の創製と利用に資する基盤技術の創出』が現在進行中である。CRESTプロジェクトは、1つの研究単位に5年間で3億円を重点投資することで、基礎研究だけでなく、『出口イメージ（実用化を意識した研究）』を求める戦略的な研究予算である。CRESTの成果は二次元物質における、日本の科学政策にとって重要であると考えている。

また、大きな研究予算はないが、研究者が自主的に集まり研究を進める組織として、学会、研究会、コンソーシアムがある。FNTG（フラーレン・ナノチューブ・グラフェン）学会は、ナノカーボンを中心に原子層物質まで議論する中心となる学会といえる。会議の半分が英語で行われ、物理、化学、バイオなどの分野との人的交流もできる点が、その他の分野に特化した学会と大きく異なる。酸化グラフェン研究会は、酸化グラフェンと呼ばれる比較的大量に（そして廉価に）供給可能な材料として工業的に注目されている点から、比較的特化された物質群の研究を進めている研究会であり、組織として、他に競合するものがないユニークな集まりといえる。グラフェンコンソーシアムは、企業の研究者が中心となって、グラフェンの応用研究に関して相互に情報交換をし、実用研究プロジェクトを模索する研究会である。企業もこのまま世界に後れをとらないような勉強会と企業連合の模索を狙っている。このように、日本でも世界の動向に注目

し、積極的に活動がされている。

今後の日本の科学政策の中で、これまでの上記の研究成果の蓄積を発展させるべく、二次元物質は重点的かつ分野を超えて取り組む必要があると考えている。1つの理由は、取り巻く世界が分野を問わずプロジェクトに重点的に予算を投入していることから、日本でも実用レベルで遅れないことが必要であるからである。現存する政策としては、NEDOからの新政策を期待したい。一方、基礎科学的に、二次元物質の複合化や新材料の創出などの二次元集積科学として学理を確立する必要がある。世界の応用研究でも、学理なく実用研究の方向を定めるのは難しい。最近では、学理がなくても膨大に蓄積されたデータを用いてAIで物質設計をする、という考え方もある。AIから興味深い結果を得るには、非常に膨大な基礎データが必要になり、創造的な研究にはすぐにはなじまない。しかし、人間の想定できることには限界があるので、多くの分野で導入されるなど注目する方法である。21世紀のシーズの動向も見据えて、新たな基礎研究のプロジェクトを立ち上げる必要があるように感じている。

本章の以下の節では、内外の研究機関、学会のプロジェクトの生の声(1~2ページの分量)をそのまま掲載する。どの機関も非常に忙しい状況にも関わらず、プロジェクトを担当する著者が、本書の意図に賛同いただき原稿よりもいち早く情報を寄せていただいた。ここに深く感謝する。

(文責：吾郷浩樹，齋藤理一郎)

この先をご覧いただくには、パスワードが必要です。

制限つきPDFで全ページをご覧いただけます。
(制限内容：閲覧期間の設定、コピーやプリントの禁止など)

- ・ PDFの閲覧

「パスワード」と「専用のビューア」（無料）が必要です。
費用は一切かかりません。

※WindowsのPCでのみご覧いただけます。予めご了承ください。

- ・ パスワード ※電子試読ページよりお申込みください

<https://www.nts-book.com/ntsの電子試読>

ページ下部にお申込みフォームがあります。

右のQRコードからも
電子試読ページにアクセス
いただけます。



- ・ ビューアのダウンロード

PDFは、株式会社スカイコムのSkyPDF Viewer（無償のPDFビューア）をダウンロードしてご覧いただけます。

※Adobe Acrobat Readerなど他のPDF閲覧アプリケーションではご覧になれません。

SkyPDF Viewer 無償ダウンロード：

<https://www.skycom.jp/free/>