

応用物理

O Y O B U T U R I

集積回路配線における自己形成バリア層
高性能Si太陽電池のアトムプローブ解析
2次元物質から2.5次元物質科学へ
常温接合によるセンサ・MEMS作製
GaNの点欠陥評価

Vol. 90 | No. 10

2021

NEWS&TRENDS

富士山測候所における大気環境観測

スマホ顕微鏡

AAPPSとともに拓く未来

フォトニクス分科会

◆基礎講座

省エネ, 高効率化/送電(発電~送電~変電)

【表紙のことば】

高度に制御された2層グラフェンの化学気相成長(CVD成長)のイメージ。Cu(茶色)とNi(緑色)からなる合金薄膜を、高温でメタンガスと反応させて、AB積層した2層グラフェンを選択的に合成することに成功した。長時間のCVDを行うと、黄色で表す回転積層したグラフェンはCu-Ni中に固溶していき、エネルギー的に最安定なAB積層したグラフェンが析出する(水色の炭素原子)。AB積層2層グラフェンはバンドギャップを開くことができることから、高性能の半導体デバイスへの応用が期待される。(p.617参照)

2次元物質から2.5次元物質科学へ

吾郷 浩樹

グラフェンをはじめとする原子厚みの2次元物質は、究極的な2次元構造を反映した極めてユニークな電子・光・磁気物性と多様な応用の可能性をもち、学術から応用まで大きなポテンシャルを有している。近年では、同一、あるいは異なる組成を組み合わせた複数の2次元物質が創り出す新奇な物性や機能が興味深い研究対象として注目されている。我々はこのような新しい研究の方向性や将来性を有する高次構造を「2.5次元物質」と見なし、

新たな物質科学の開拓を目指して研究を進めている。本稿では、筆者らの最近の研究を「2.5次元物質科学」という観点から解説する。具体的な例として、高度に制御された2層グラフェンの化学気相成長（CVD成長）、2層グラフェンの層間（2次元ナノ空間）へのインタカレーション、六方晶窒化ホウ素のCVD成長とヘテロ積層化、そして有機分子による遷移金属ダイカルコゲナイドの電気特性のチューニングについて取り上げる。

1. まえがき

単層グラフェンのテープ剥離とその物性研究を契機として、究極的な原子シートともいえる2次元物質（原子層物質）が世界的に大きな注目を集めている。これは、2次元物質の組成、層数、対称性などに依存したユニークな電子物性や光物性など基礎的な面白さに加え、フレキシブルデバイスやポストシリコンなどエレクトロニクスを中心とする応用の可能性を多数有していることに由来する¹⁻³⁾。炭素（黒鉛）に限らず、多様な組成をもつ層状物質が存在し、それらを剥離することで、金属、半導体、絶縁体、磁性体や超伝導体など多種多様な2次元物質が得られる点が、従来のナノカーボン研究と一線を画すところである。例えば単一組成の2次元物質だけでも、グラフェン、シリセン（Si）、ボロフェン（B）、ゲルマネン（Ge）、スタネン（Sn）、黒リン（P）などがあり、特に黒リンは高い移動度を示す半導体として興味もたれている⁴⁾。また、MoS₂、WS₂、WSe₂などの遷移金属ダイカルコゲナイド（TMDC（図1））の2次元膜は～100 cm²/Vs程度の高いキャリア移動度を示し、かつバルク材料と異なり原子レベルで薄くても界面準位をもたないことからポストシリコン材料として期待される⁵⁾。バレーと関連したTMDCのユニークな光学物性についても盛んに研究がなされている。また後述するように、六方晶窒化ホウ素（hBN）は、層状の絶縁物質として、2次元物質研究で不可欠な材料になっている。MXene（メクセン）と呼ばれる遷移金属の炭化物や窒化物の2次元シートは高い電気伝導性を示す金属として、エネルギー分野などで近年注目されている⁶⁾。そのほかにも2次元強磁性体⁷⁾、超伝導体⁸⁾など多様な物性を示す2次元物質が続々と報告されている。理論的には1800種類以上の層状物質が存在すると推測されており⁹⁾、物質の多様性に基づく幅広い可能性が期待される。

さらに、これら多くの2次元物質の組み合わせを通じて、新しいサイエンスが展開されることが期待できる¹⁰⁾。従来の結晶成長や有機化学は基本的にリジッドな化学結合に立脚しており、格子定数などの制限下で物質が合成されてきた。一方、2次元物質では、ファンデルワールス相互作用に基づいて人為的、かつ自由自在に2次元物質を重ね合わせることができる。特に、「転写」という手法を活用すれば、組成に加えて、角度の自由度まで得られる。「転写」は2次元物質を高分子でキャッチして、ほかの2次元物質の上に重ねるプロセスであり、現在では半自動的に積層が行われるようになってきている¹¹⁾。また、合成時の制御によって、横方向に異なる2次元物質を「つなぐ」ことまで可能である¹²⁾。例えば、原子厚みの磁性体と超伝導体を重ねたとき、予想もできない電子の振る舞いを示す物質につながるかもしれない（現在、これらの材料の組み合わせは安定性などで扱いが難しいため実現されていない）。このように、2次元物質群は、従来にない新しい物質創製の手段を提供しているといえる。加えて、2

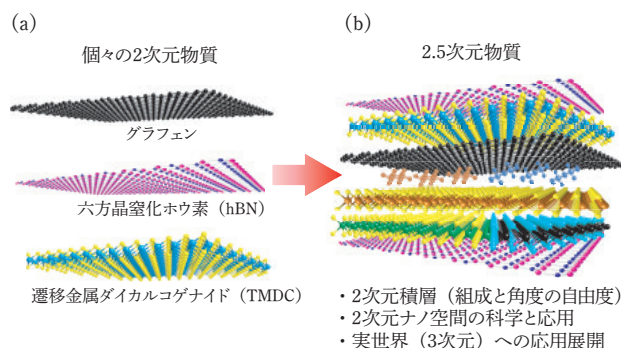


図1 2.5次元物質科学研究のコンセプト。(a) これまでは単一の2次元物質研究が主に行われてきたが、(b) 今後は複数の2次元物質が創り出す物性や機能に興味もたれる。

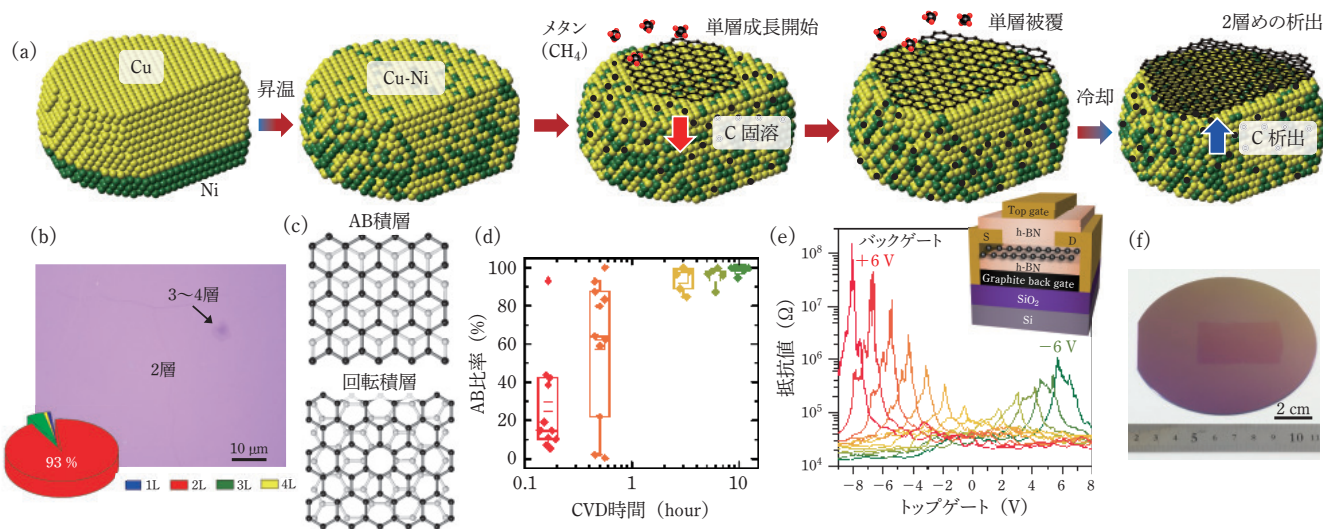


図2 (a)Cu-Ni合金薄膜を用いた2層グラフェンの成長メカニズム。(b)シリコン基板に転写した2層グラフェンの光学顕微鏡像と層数分布。(c)2層グラフェンの積層構造。(d)AB積層の割合のCVD時間依存性。(e)長時間CVDで合成したAB積層2層グラフェンを用いたトランジスタ特性(20Kで測定)。挿入図はデバイス構造で、優れた特性を得るために剝離した多層hBNで2層グラフェンをサンドイッチしている。(f)cmスケールで合成・転写した2層グラフェン。

次元物質の層間に作られる、均一な2次元ナノ空間を利用することも新たな物理や物質探索という面で大変興味深い。我々は、図1に示すように、2次元物質がもたらす新しい自由度や高次構造を「2.5次元物質」と象徴的に表現することで、新たな研究を展開したいと考えている。本稿では、この2.5次元物質という考えに沿って、筆者らの材料創製や応用に関する最近の研究を中心に解説する。

2. 2層グラフェンのCVD成長

グラフェンを2枚重ねた2層グラフェンは最もシンプルな2.5次元物質といえる。単層グラフェンはバンドギャップをもたないが、(黒鉛の積層構造である)AB積層した2層グラフェンは、垂直電場によって0.2~0.3 eVのバンドギャップを示すようになり、半導体応用に有効であることが知られている^{13,14)}。一方、1.1°の魔法角で回転積層(twist)した2層グラフェンでは約1Kと低温であるものの超伝導状態が発現することも知られている¹⁵⁾。応用面では、2層グラフェンの層間には黒鉛の3倍近くリチウムイオンを貯蔵でき、かつリチウムイオンの拡散速度が黒鉛中よりも速いことが実験的に報告されている^{16,17)}。しかしながら、これまで研究されている2層グラフェンのほとんどが黒鉛から剝離したものであり、生産性が低く、かつサイズも数μm程度と小さいものであった。

そこで、我々は金属薄膜を触媒として用いる化学気相成長法(Cheical Vapor Deposition: CVD)により、2層グラフェンの選択的な合成を試みた。以前、本誌で解説したとおり¹⁸⁾、単層のグラフェンはCu金属箔を触媒、メタンを炭素原料としたCVD法によって合成することができる。Cuの炭素固溶度は非常に低いことから、CVD中には、Cu表面のみでメタンの分解と炭素-炭素結合の生成が進行し、選択的に単層グラフェンが得られる。しかし、Cu金属箔は多結晶である

うえ、表面に凹凸が多数存在するため、この上に生成する単層グラフェンも異なる向きのグレインからなる多結晶であり、また破れが多いという問題があった。そこで、我々はサファイア基板上に高結晶性のCu(111)薄膜をスパッタ製膜して、それをグラフェンCVDに用いるというヘテロエピタキシャル法を開発し、六員環の方位が揃った高品質の単層グラフェンを合成することを提案してきた^{18~25)}。今回、この手法を発展させ、大気圧CVD法による2層グラフェンの選択成長を試みた。具体的には、c面サファイア上に製膜した0.5μm厚のCu-Ni(111)合金薄膜を触媒として、単層グラフェンの合成時よりも高い濃度のメタンガスを流し、1075℃で合成した。図2(a)に、その概略を示す。Cuの触媒作用によりCu-Ni合金表面に単層グラフェンが生成する一方、炭素固溶度がCuの30倍も高いNiの動きにより炭素原子がCu-Ni合金中に固溶・拡散し、それらが金属表面に析出して2層め以降を形成するようになる。当然ながら、2層で成長が止まる理由はなく、3層、4層、それ以上の層がCu-Ni薄膜表面のいろいろなサイトから析出する。我々は、Ni濃度(Ni 23%)やメタン濃度(0.1 vol%)、さらには冷却時の析出過程を高度に制御することで、図2(b)に示すように90%以上の割合で2層成長を実現することに成功した²⁶⁾。

先述のとおり、2層グラフェンを半導体として利用するにはAB積層(図2(c)上)を選択的に合成する必要がある。しかし、ラマン分光のマッピング測定からは、CVD 2層グラフェンのうち約7割がAB積層であり、残りの3割が回転積層(図2(c)下)であることがわかっている。AB積層の選択成長に向けて検討を行ったところ、興味深いことに、反応時間を延ばしていくとAB積層の割合が劇的に増えていくことを見いだした(図2(d))²⁷⁾。特に、10時間反応を行うと、2層グラフェンの99%がAB積層を有していた。このメカニズムを理解する

ため、 ^{13}C の炭素同位体からなるメタンガス ($^{13}\text{CH}_4$) を最初の 30 分だけ流し、その後、CVD 温度のまま通常のメタンガス ($^{12}\text{CH}_4$) を 5 時間半流した。生成した AB 積層 2 層グラフェン内の ^{13}C の空間分布をラマン分光により調べたところ、2 層グラフェンを構成する炭素原子のほぼ全てが ^{13}C であることが明らかになった。このことは、最初に流した $^{13}\text{CH}_4$ 由来のグラフェンが CVD 反応の最後まで存在していることを示しており、長時間の反応中に (金属触媒にアシストされて) 2 層グラフェンの炭素骨格の再構築が起こり、エネルギー的に最も安定な AB 積層につながったと理解することができる²⁷⁾。さらに、この 2 層グラフェンを用いて、図 2(e) に示すように、3 桁以上のオン - オフ比を示すトランジスタの作製にも成功し、AB 積層していることを確認できた。このほかにも、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、走査型透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope: STEM)、低エネルギー電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction: LEED) などにより AB 積層であることを確認している。なお、剥離法と異なり、CVD 法には図 2(f) のように cm スケールで合成できるという大きなメリットがある。

3. 2 層グラフェンへのインタカレーション

2 層グラフェンの層間には、グラフェンの π 電子雲で挟まれた均一な 2 次元ナノ空間が広がっており、分子やイオンの挿入 (インタカレーション) や、空間内での物質合成・相転移・物性探索は非常に興味深い。なお、黒鉛においては、アルカリ金属のインタカレーションなど長い歴史があり、高電導化、磁性、超伝導などが観察される²⁸⁾。我々は、黒鉛の抵抗を大きく下げると報告されている塩化モリブデン (MoCl_5)²⁹⁾ を用い、2 層グラフェンに対してインタカレーションを行った³⁰⁾。インタカレーションは、2 層グラフェンを転写したシリコン基板と MoCl_5 を真空封入したガラス管を異なる温度で加熱する、two-bulb 法と呼ばれる方法を用いて行った (図 3(a))。図 3(b) と (c) にインタカレーション前後で測定した同じエリアのラマンマッピング像を示す。2D バンドと G バンドの強度比が積層構造を反映し、図 3(b) で赤く見える場所が回転積層、青い場所が AB 積層に相当する。一方、インタカレーションが起こったかどうかは、 MoCl_5 によるグラフェンへのホールドーピング量から判断でき、ドーピング量が多いほどグラフェンのラマン G バンドが高波数側にシフトする (図 3(c) では水色から赤色になるほど高波数シフトを示す)。図 3(c) でわかるように、回転積層していたエリアで大きな高波数シフトが観察されており、回転積層した 2 層領域でインタカレーションが起こっていることを示している。他方、AB 積層では、G バンドのシフトが小さいことから、2 層グラフェンの表面に MoCl_5 が吸着しただけと考えられる。このように、積層構造がインタカレーションに影響を与えること、そしてインタカレーションには回転積層が有利であることを初めて明らかにできた³⁰⁾。黒鉛は AB 積層が基本であるので、CVD 合成した 2 層グラフェンによって初めて得られた

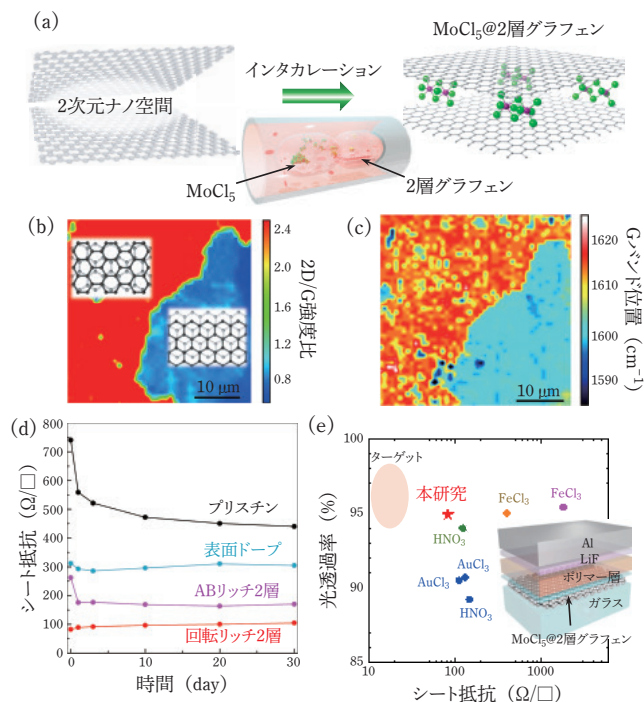


図 3 (a) 2 層グラフェンの層間への MoCl_5 分子のインタカレーションの模式図。(b) インタカレーション前の 2 層グラフェンの 2D/G 強度比のラマンマッピング像。青いエリアが AB 積層、赤いエリアが回転積層を示す。(c) インタカレーション後の G バンド位置のラマンマッピング像。インタカレーションが起こると G バンドが高波数側シフトする。(d) 大気中でのシート抵抗の時間変化。(e) 2 層グラフェンの透明電極としての特性の比較。 FeCl_3 のみがインタカレーションされており、ほかは塗布などが用いられている。挿入図はインタカレーションした 2 層グラフェンを用いた有機太陽電池。

知見といえる。

MoCl_5 をインタカレーション後のシート抵抗の大気中での安定性を図 3(d) に示す³⁰⁾。プリステンの 2 層グラフェンについては、最初に真空中で加熱して吸着物を除去した後、大気中に放置して測定した。大気中では酸素分子などの吸着によって p 型のドーピングが徐々に起こり、 $500 \Omega/\square$ 程度で落ち着く。CVD 条件を制御して AB 積層と回転積層をそれぞれ多く含む 2 層グラフェンを利用したところ、回転積層においては $100 \Omega/\square$ を下回る低い抵抗値が得られた。特筆すべきは、大気中に 1 か月放置しても抵抗値はそれほど変化せず、大気安定性に優れている点である。これは 2 枚のグラフェンで MoCl_5 分子が保護されていること、そして一部酸化してできた MoO_3 も p 型ドーパントとして作用していることで説明できる³⁰⁾。図 3(e) は、これまで報告されている 2 層の特性と本研究とを比較したものである。本研究で作製した、 MoCl_5 をインタカレーションした 2 層グラフェンは光透過率が 95 % と非常に高いうえ、これまでの 2 層グラフェンの中で最も低い抵抗値を示しており、柔軟な透明電極として期待できる。特に、本研究の 2 層グラフェンは剥離ではなく、CVD 法で作ったものなので、1 cm 角以上の比較的大きなサイズで利用できる。そこで、インタカレーションした 2 層グラフェンを透明電極とする有機太陽電池を作製し (図 3(e) 挿入図)、6.8 % の高い光変換効率を得ることができた。通常の ITO (Indium Tin Oxide) 電

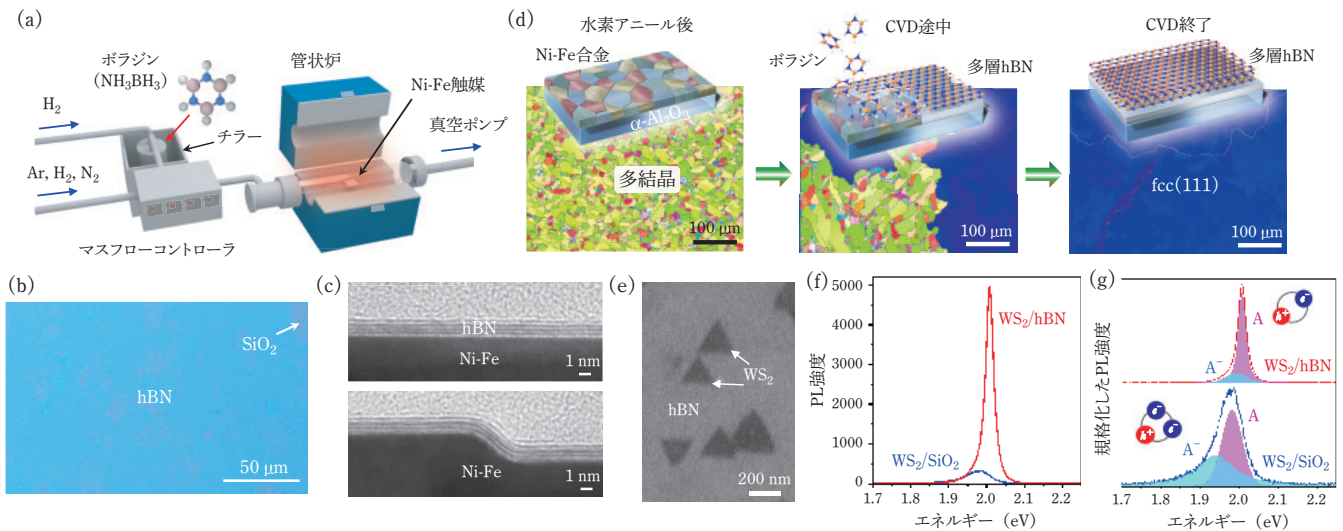


図4 (a)hBNのCVD合成装置のイメージ。(b)Ni-Fe合金を用いてCVD合成し、SiO₂基板上に転写した多層hBNの光学顕微鏡像。(c)触媒上の多層hBNの断面TEM像。(d)Ni-Fe触媒の結晶構造(EBSD像)の変化と、その原子モデル。多結晶のNi-Fe金属がhBNの成長と同時にfcc(111)に変化していくことがわかる。(e)多層hBN上に成長した単層のWS₂グレインのSEM像。(f),(g)hBN上とSiO₂上に成長したWS₂のPLスペクトルの比較。

極を使った太陽電池の効率(7.5%)と比べるとまだ不十分ではあるが、3層、4層と増やして抵抗値をさらに下げることや、ITOにはないフレキシビリティという面で応用の可能性はあると考えられる。

なお、最近では、異なる2種の分子の同時挿入(コインタカレーション)にも成功している³¹⁾。グラフェン層間に挟まれた分子をSTEMにより測定したところ、通常バルク結晶とは異なるユニークな構造が多く観察された。このことは、2次元物質で挟まれた特異な2次元ナノ空間が新しい構造体を与え、新たなサイエンスにつながる可能性を示すものである。

4. 六方晶窒化ホウ素のCVD成長と絶縁基板応用

2次元物質は、その原子厚みゆえに、その下に存在する基板、および表面に吸着したガスやレジスト残渣などの影響を強く受け、本来の特性を得るのが難しい。2次元物質を真空中で浮かすことが理想的ではあるものの、デバイスや物性評価を考えると現実的でない。そこで、重要な役割を果たすのがhBNである³²⁾。hBNはグラフェンの炭素原子がホウ素と窒素で置き換わったもので、約6 eVのバンドギャップをもつ絶縁体であり、基板表面の凹凸や電荷不純物、ガス吸着などの影響を遮へいすることができ、多層hBNで単層グラフェンをサンドイッチすることで極めて高いキャリア移動度が得られることが知られている³³⁾。ちなみに、先述の2層グラフェンの超伝導の観測にも多層hBNが使われている¹⁵⁾。現在、物質・材料研究機構のチームで高温・高圧法によって合成される超高品質の単結晶hBNからの剝離片が世界中で使われている³²⁾。

グラフェンやTMDCがウェーハスケールで合成できるようになっているのとは対照的に、hBNだけはCVD合成で十分なオリティで大面積のものは得られていない。そのため、我々はCVD法による大面積hBNの合成にチャレンジしてきた。まず、

グラフェン合成と同様にサファイア上のCu(111)などの金属を触媒として、ホウ素と窒素を含むアンモニアボラン(NH₃BH₃)を用い、高温(~1050℃)で反応させた^{34,35)}。Cuの窒素固溶度がほぼゼロのため、単層グラフェンと同様にCu表面に単層のhBNを得ることができた。しかし、外部環境の遮へいには単層hBNは薄すぎるため、数~10 nm程度の厚みをもった多層hBNが望まれる。そこで、図4(a)に示すような装置で、蒸気圧の低いボラジン(B₃N₃H₆)を原料として、触媒金属にホウ素と窒素を固溶・析出させる方法を検討した^{36,37)}。触媒としてはNi-Fe合金薄膜を用いることで、図4(b),(c)に示すように厚さが2~5 nmで、均一性の高い多層hBNが得られるようになってきている。

多層hBN合成時のサファイア上のNi-Fe合金の結晶構造変化を、電子線後方散乱回折(Electron Backscatter Diffraction: EBSD)により詳しく検討した結果が図4(d)である。ボラジン導入前のNi-Fe合金は多結晶であるが、hBNが析出する際に面心立方のfcc(111)構造に変化していくことがわかった。多結晶のNi-Feにホウ素と窒素が溶解後、Ni-Fe合金のダイナミックな結晶構造変化を伴いながら、多層のhBNが押し出されるようなイメージであり、非常に興味深い成長メカニズムである³⁷⁾。

CVD法で作られる多層hBNが2次元物質の絶縁膜として有効かどうかを調べるため、TMDCの一種である二硫化タングステン(WS₂)の蛍光(PL)に対するhBNの影響を調べた。多層hBN/SiO₂基板上に単層WS₂をCVD法で合成し(図4(e))、WS₂からの蛍光をSiO₂上のものと比較した。hBN上に成長したWS₂のPLは、SiO₂上のそれよりもはるかに強く、かつシャープであることがわかった(図4(f),(g))。WS₂のPLピークはエキシトン(A)と、シリコン基板からの負電荷の影響を受けて生成したトリオン(A⁻)に分離できる。

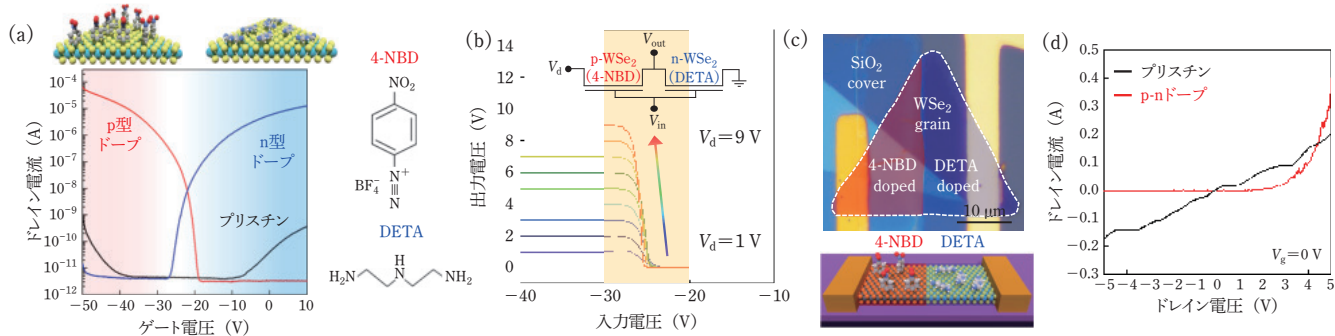


図5 (a)ドーピングによる単層 WSe₂ のトランジスタ特性の変化. 4-NBD, DETA 分子がそれぞれ p 型, n 型特性を与える. (b)2つのデバイスを組み合わせた CMOS インバータの出力特性. (c)1 個の WSe₂ グレインに対して空間的に制御してドーピングしたデバイスの光学顕微鏡写真とイラスト. (d)(c)に示した WSe₂ グレインのドーピング前後の電流変化.

SiO₂ 上の WS₂ の PL はトリオンからの発光も強いに対し、WS₂/hBN からの PL はエキシトンからの発光がほとんどであり、hBN がシリコン表面の負電荷の影響を効果的に遮へいできていることが確かめられた³⁶⁾. また、CVD-hBN 上に成長させた WS₂ からの PL 線幅は、剝離 hBN 上の WS₂ のそれ³⁸⁾ とほぼ同じであり、CVD 法による hBN でも絶縁膜として十分な効果が得られることがわかっている. 最近では、ポリマーを用いた「転写」によって CVD 多層 hBN 上に CVD グラフェンを積層すると、グラフェンのラマンスペクトル (2D バンド) がよりシャープになることを見いだし、SiO₂ 基板表面からのドーピング効果を大幅に低減できることを確認している.

5. 遷移金属ダイカルコゲナイドの分子ドーピングによる極性制御

最後の「2.5 次元物質」の例として、半導体性の 2 次元物質である TMDC の表面に分子が吸着した系を取り上げる. TMDC はポストシリコンとしてのチャンネル材料や層間トンネリングを利用した超低消費電力トランジスタ, フレキシブルデバイスなどへの応用が期待されている. しかし, MoS₂, WS₂ などの一般的な TMDC のほとんどが n 型の特徴を示し (硫黄などのカルコゲンの欠損に由来するとされている), p 型のトランジスタを得るのは容易ではない^{39,40)}. 我々は両極性を示す WSe₂ を使い, 電子吸引性の 4-NBD (4-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate), 電子供与性の DETA (diethylenetriamine) 分子をそれぞれ WSe₂ に吸着させた電界効果トランジスタを作製し, p 型 (赤線) と n 型 (青線) に輸送特性を制御して作り出すことに成功した (図 5(a))⁴¹⁾. これらの分子の吸着後はメインキャリアの移動度が向上し, p 型, n 型それぞれで 82 cm²/Vs, 25 cm²/Vs と TMDC としてはかなり高い値が得られている. なお, この手法は, 分子の溶液に浸漬, あるいは蒸気にさらすだけでよく, 簡便であるという利点がある. さらに, p 型のトランジスタと n 型のトランジスタを組み合わせることで, CMOS インバータも作製した (図 5(b)). このインバータの消費電力は 170 pW と, 従来の TMDC の報告⁴²⁾ よりも 3 桁も小さい値を得ることができた.

単一の三角形の WSe₂ グレインに対して, リソグラフィを用いて, 位置選択的なドーピングも試みた. 図 5(c) は三角形の WSe₂ グレインの左右半分ずつを p 型と n 型にドーピングしたデバイスである. つまり 1 個の WSe₂ グレイン内に p-n 接合を作り出すことにも成功している. 図 5(d) にあるように, p-n 接合に由来する整流性が観察されるとともに, 明瞭な光応答性も得られている⁴¹⁾. なお, これらの分子でドーピングされた状態は大気中では不安定であるため, 絶縁性と透明性を兼ね備えた hBN でデバイス表面を保護することで, 安定性が向上できると期待される.

6. むすび

本稿では「2.5 次元物質」という観点から筆者らの研究を紹介した. 2 次元物質の積層のユニークな点は, 格子定数に制限されない斬新な物質創製の手法を提供し, 長距離秩序をもったモアレポテンシャルやフラットバンドなど全く新しい現象をもたらすところである^{15,43,44)}. また, 通常の数十~100 nm もあるような薄膜とは異なり, 究極的に薄いので, 物性の異なる 2 次元物質の間で電氣的・光学的・磁氣的に強く影響を及ぼし合い, これまででは見られなかったような現象も起こりうる. また, 2 次元膜を重ねていっても, 角度の自由度, 組成の自由度があることから, 単純な 3 次元のバルク層状物質にはならず, 人為的に新しい層状物質の創製にたどりつくことになる. ここが 2.5 次元物質の興味深い点である. さらに, グラフェン, hBN, TMDC など異なる材料, あるいはそれらの組み合わせが作り出す 2 次元ナノ空間も新しいサイエンスの舞台となりうる⁴⁵⁾. 今後, 本稿で紹介したように, 2 次元物質を 2.5 次元物質と捉え, 次元性を拡張していくことで, 新たな世界が見えてくるのではないかと考えている. 応用面においても, シリコンウェーハのような高純度化・標準化や 2 次元物質の転写プロセス開発などを通じて, 有望なアプリケーションが創出され, 2 次元物質の 3 次元 (実世界) 応用が展開されることを強く期待している.

謝辞

本研究をともに進めてくれた研究室のメンバー (スタッフ・

院生・修了生)に心より感謝します。本稿で紹介した研究については、岡田晋教授、長汐晃輔教授、末永和知教授、宮田耕充准教授、日比野浩樹教授、松尾豊教授、Y.-C. Lin 博士、松本里香教授、山本圭介助教、中島寛名誉教授、光原昌寿准教授、山崎重人准教授、丸山実那助教など多くの共同研究者の協力の下に行われたものです。また、研究を進めるにあたり、科学研究費補助金(15H03530, 17K19036, 18H03864, 19K22113, 21K18878)、(国研)科学技術振興機構(JST)CREST(JPMJCR18I1, JPMJCR20B1)、および横山直樹総括によるJST さきがけ(JPMJPR1322)の支援を受けました。ここに深く感謝の意を表します。

文献

- 1) 吾郷浩樹, 齋藤理一郎(監修): グラフェンから広がる二次元物質の新技術と応用(エヌ・ティー・エス, 2020).
- 2) 柚原淳司(監修): ポストグラフェン材料の創製と用途開発最前線(エヌ・ティー・エス, 2020).
- 3) W. Kong, H. Kum, S.-H. Bae, J. Shim, H. Kim, L. Kong, Y. Meng, K. Wang, C. Kim, and J. Kim: *Nat. Nanotechnol.* **14**, 927 (2019).
- 4) A.J. Mannix, B. Kiraly, M.C. Hersam, and N.P. Guisinger: *Nat. Rev. Chem.* **1**, 0014 (2017).
- 5) Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, and M.S. Strano: *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).
- 6) Y. Gogotshi and Q. Huang: *ACS Nano* **15**, 5775 (2021).
- 7) B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla, D.R. Klein, R. Cheng, K.L. Seyler, D. Zhong, E. Schmidgall, M.A. McGuire, D.H. Cobden, W. Yao, D. Xiao, P. Jarillo-Herrero, and X. Xu: *Nature* **546**, 270 (2017).
- 8) Y. Yu, L. Ma, P. Cai, R. Zhong, C. Ye, J. Shen, G.D. Gu, X.H. Chen, and Y. Zhang: *Nature* **575**, 156 (2019).
- 9) N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohier, I.E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi, and N. Marzari: *Nat. Nanotechnol.* **13**, 246 (2018).
- 10) P. Solís-Fernández, M. Bissett, and H. Ago: *Chem. Soc. Rev.* **46**, 4572 (2017).
- 11) S. Masubuchi, M. Morimoto, S. Morikawa, M. Onodera, Y. Asakawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida: *Nat. Commun.* **9**, 1413 (2018).
- 12) Y. Kobayashi, S. Yoshida, M. Maruyama, H. Mogi, K. Murase, Y. Maniwa, O. Takeuchi, S. Okada, H. Shigekawa, and Y. Miyata: *ACS Nano* **13**, 7527 (2019).
- 13) J.B. Oostinga, H.B. Heersche, X. Liu, A.F. Morpurgo, and L.M.K. Vandersypen: *Nat. Mater.* **7**, 151 (2008).
- 14) S.-L. Li, H. Miyazaki, H. Hiura, C. Liu, and K. Tsukagoshi: *ACS Nano* **5**, 500 (2011).
- 15) Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero: *Nature* **556**, 43 (2018).
- 16) M. Kühne, F. Börrnert, S. Fecher, M. Ghorbani-Asl, J. Biskupek, D. Samuelis, A.V. Krasheninnikov, U. Kaiser, and J.H. Smet: *Nature* **564**, 234 (2018).
- 17) M. Kühne, F. Paolucci, J. Popovic, P.M. Ostrovsky, J. Maier, and J.H. Smet: *Nat. Nanotechnol.* **12**, 895 (2017).
- 18) 吾郷浩樹: *応用物理* **82**, 1030 (2013).
- 19) B. Hu, H. Ago, Y. Ito, K. Kawahara, M. Tsuji, E. Magome, K. Sumitani, N. Mizuta, K. Ikeda, and S. Mizuno: *Carbon* **50**, 57 (2012).
- 20) C.M. Orofeo, H. Hibino, K. Kawahara, Y. Ogawa, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, and H. Ago: *Carbon* **50**, 2189 (2012).
- 21) Y. Ogawa, B. Hu, C.M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, S. Mizuno, H. Hibino, and H. Ago: *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 219 (2012).
- 22) H. Ago, Y. Ogawa, M. Tsuji, S. Mizuno, and H. Hibino: *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2228 (2012).
- 23) H. Ago, K. Kawahara, Y. Ogawa, S. Tanoue, M.A. Bissett, M. Tsuji, H. Sakaguchi, R.J. Koch, F. Fromm, T. Seyller, K. Komatsu, and K. Tsukagoshi: *Appl. Phys. Express* **6**, 075101 (2013).
- 24) Y. Ogawa, K. Komatsu, K. Kawahara, M. Tsuji, K. Tsukagoshi, and H. Ago: *Nanoscale* **6**, 7288 (2014).
- 25) H. Ago, Y. Ohta, H. Hibino, D. Yoshimura, R. Takizawa, Y. Uchida, M. Tsuji, T. Okajima, H. Mitani, and S. Mizuno: *Chem. Mater.* **27**, 5377 (2015).
- 26) Y. Takesaki, K. Kawahara, H. Hibino, S. Okada, M. Tsuji, and H. Ago: *Chem. Mater.* **28**, 4583 (2016).
- 27) P. Solís-Fernández, Y. Terao, K. Kawahara, W. Nishiyama, T. Uwanno, Y.-C. Lin, K. Yamamoto, H. Nakashima, K. Nagashio, H. Hibino, K. Suenaga, and H. Ago: *ACS Nano* **14**, 6834 (2020).
- 28) M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus: *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- 29) R. Matsumoto and Y. Okabe: *Synth. Met.* **212**, 62 (2016).
- 30) H. Kinoshita, I. Jeon, M. Maruyama, K. Kawahara, Y. Terao, D. Ding, R. Matsumoto, Y. Matsuo, S. Okada, and H. Ago: *Adv. Mater.* **29**, 1702141 (2017).
- 31) 本山周, 河原憲治, 松本里香, Y.-C. Lin, 末永和知, 吾郷浩樹: 第 67 回応用物理学会春季学術講演会予稿集, 14p-A403-9 (2020).
- 32) 谷口尚: *応用物理* **90**, 314 (2021).
- 33) L. Banszerus, M. Schmitz, S. Engels, J. Dauber, M. Oellers, F. Haupt, K. Watanabe, T. Taniguchi, B. Beschoten, and C. Stampfer: *Sci. Adv.* **1**, e1500222 (2015).
- 34) Y. Uchida, T. Iwaizako, S. Mizuno, M. Tsuji, and H. Ago: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8230 (2017).
- 35) A.B. Taslim, H. Nakajima, Y.-C. Lin, Y. Uchida, K. Kawahara, T. Okazaki, K. Suenaga, H. Hibino, and H. Ago: *Nanoscale* **11**, 14668 (2019).
- 36) Y. Uchida, S. Nakandakari, K. Kawahara, S. Yamasaki, M. Mitsuhara, and H. Ago: *ACS Nano* **12**, 6236 (2018).
- 37) Y. Uchida, K. Kawahara, S. Fukamachi, and H. Ago: *ACS Appl. Electron. Mater.* **2**, 3270 (2020).
- 38) M. Okada, T. Sawazaki, K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Hibino, H. Shinohara, and R. Kitaura: *ACS Nano* **8**, 8273 (2014).
- 39) B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis: *Nat. Nanotechnol.* **6**, 147 (2011).
- 40) H. Schmidt, F. Giustiniano, and G. Eda: *Chem. Soc. Rev.* **44**, 7715 (2015).
- 41) H.G. Ji, P. Solís-Fernández, D. Yoshimura, M. Maruyama, T. Endo, Y. Miyata, S. Okada, and H. Ago: *Adv. Mater.* **31**, 1903613 (2019).
- 42) H. Zhang, C. Li, J. Wang, W. Hu, D.W. Zhang, and P. Zhou: *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1805171 (2018).
- 43) C.R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. L. Shepard, J. Hone, and P. Kim: *Nature* **497**, 598 (2013).
- 44) C. Jin, E.C. Regan, A. Yan, M.I.B. Utama, D. Wang, S. Zhao, Y. Qin, S. Yang, Z. Zheng, S. Shi, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Tongay, A. Zettl, and F. Wang: *Nature* **567**, 76 (2019).
- 45) Y.-C. Lin, A. Motoyama, S. Kretschmer, S. Ghaderzadeh, M. Ghorbani-Asl, Y. Araki, A.V. Krasheninnikov, H. Ago, and K. Suenaga: 投稿中.
(2021年5月15日 受理)

Profile



吾郷 浩樹 (あごう ひろき)

九州大学グローバルイノベーションセンター(GIC)教授。1997年京都大学大学院工学研究科博士課程修了。同年、日本学術振興会博士特別研究員、英国ケンブリッジ大学キャンベンディッシュ研究所客員研究員、99年産業技術総合研究所(旧・物質工学工業技術研究所)研究員、03年九州大学助教授を経て、16年より現職。専門はナノ材料科学、ナノテクノロジー。趣味はテニス。