

原子層科学（グラフェン、2次元物質）へようこそ

東北大学大学院理学研究科 齋藤理一郎

物質を究極まで薄くすると1原子層になる。グラファイト（黒鉛）の1原子層はグラフェンと呼ばれ、理論的には1940年代から研究がされていたが、実際に1原子層のグラフェンを（グラファイトをスコッチテープで劈開することで）取り出して物理量を測定したのは2004年のアンドレ・ガイムとコンスタンチン・ノボセロフの研究までなかった。グラファイトをスコッチテープで劈開する方法自体は、表面物理学などで、グラファイトの清浄表面を作るために2004年以前も広く用いられていた。しかし1原子層まで劈開が可能であることは予想できなかった。ガイムらは、1原子層のグラフェンが光を2.3%吸収する事実を用いて、光学顕微鏡における像の濃淡で層数を測る、という簡単な方法で1原子層を作ることを見いだした。これが原子層科学の始まりである。

その後原子層物質は、別の層状物質を劈開することで次々と作られた。この中には、h-BN やシリセン、ゲルマセンなどの共有結合物質、また遷移金属ダイカルコゲナイド (MX_2 物質)、酸化物原子層、金属原子層、また最近ではヘロブスカイト物質など原子層物質があり、新物質としての探索が広がっている。ここで原子層物質を新物質といったのは、原子層物質原子層物質が3次元の結晶と異なるエネルギーバンドを持ち、2次元物質として特異な性質を示すことから3次元物質とは全く異なる物質と考えてよいからである。例えば、グラフェンの場合には、フェルミエネルギーで電子のエネルギーバンドが線形分散をもち、その結果電子の有効質量が0であるという、いわゆるディラック電子の性質をもち、その結果量子ホール効果や非常に大きな移動度を持つような特徴ある性質を持つ。また機械的にも、面に垂直な方向に非常に大きく変形しても壊れない性質を持つなど、著しい性質を持つ。しかしグラフェンを半導体にするには、エネルギーギャップを開く必要があり、技術上の多くの困難を伴う。これに対し、もともと半導体の性質を持つ遷移金属ダイカルコゲナイド原子層を用いて、半導体デバイスを作る試みがなされている。この際、絶縁層としてh-BN や酸化物原子層が用いられ、また電極としては金属のグラフェンが用いられている。このように異なる原子層を重ねることで、半導体デバイスを原子層の厚さで作るという研究が盛んにおこなわれている。

本講演では、原子層物質の紹介と、現在までに得られている物性とデバイス応用について紹介し、今後の展開と課題についてまとめる。

参考文献：齋藤理一郎著「フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学」物理科学の最前線 No. 5、共立出版、2015年

グラフェンの CVD 合成と太陽電池応用

東京大学 大学院工学系研究科 機械工学専攻

産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 エネルギーナノ工学研究ラボ

丸山 茂夫

グラフェンの優れた特性は結晶粒界によって著しく劣化してしまうため、様々な応用に向けた単結晶大面積グラフェンの化学気相成長 (CVD) 合成法の開発が急務である。エタノールを原料ガスとする CVD 法によって、5 mm サイズの単結晶単層グラフェンの CVD 合成や数百 μm サイズの単結晶 AB 積層 2 層グラフェンの CVD 合成が可能となっている。また、単層カーボンナノチューブ (CNT) ネットワークやグラフェンはフレキシブルかつ高性能な透明導電膜として、CNT-シリコン太陽電池、有機薄膜太陽電池やペロブスカイト型太陽電池などの透明電極としての利用が期待される。これらの太陽電池においては、ドーパされたナノカーボン電極がホール輸送層 (電子ブロック層) としての機能も有する。

グラフェンのデバイス応用

株式会社富士通研究所 佐藤信太郎

グラフェンは炭素からなる原子一層分の厚みの二次元材料である。古くからその存在は知られており、バンド計算などもなされていたが、2004年に優れた電気特性が実験的に初めて報告され、大きなブームを巻き起こした。特異な電子状態に起因する物理的性質に興味が集まるとともに、各種デバイス応用を目指した研究が精力的に行われてきた。本報告では、グラフェンの基本的な電気特性や、電子デバイス応用—主としてトランジスタや配線応用—に関する近年の研究動向をレビューする。グラフェンのトランジスタ応用において重要な、バンドギャップ制御技術、パッシベーション技術、コンタクト形成技術などの要素技術について紹介するほか、グラフェントランジスタ実用化に向けた課題を議論する。また、グラフェンならではの新しいコンセプトのデバイス—歪グラフェンを利用したトンネルトランジスタや、両極性を利用したインバータ、他の材料との積層を利用した新規デバイスなど—を紹介する。グラフェンの配線応用に関しては、グラフェンを含むナノカーボン材料が期待される背景や、最近の研究動向に加え、我々の研究成果—銅を凌駕する抵抗、信頼性を持つグラフェン微細配線—について紹介する。

謝辞

ここで紹介された我々の研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものである。また本研究の一部は、(国)産業技術総合研究所 IBEC イノベーションプラットフォームの支援を受けて、ナノプロセッシング施設において実施されたものである。

グラフェンと関連二次元材料の成長とキャラクタリゼーション

NTT 物性科学基礎研究所 鈴木 哲

グラフェンは2004年の最初の単離からしばらくの間、専ら剥離法によって得られていた。しかしここ数年の間に、産業応用を見据えた大面積成長技術も著しく進展してきている。試料の大面積化に伴ってそのキャラクタリゼーションに様々な分析手法を利用することができるようになってきている。また、グラフェンと類似の構造を持ち、バンドギャップのないグラフェンと相補的な物性を示す関連二次元材料も大きな注目を集めるようになってきている。ここではグラフェンと絶縁体である六方晶窒化ホウ素 (h-BN) および半導体遷移金属ダイカルコゲナイドである二硫化モリブデン (MoS_2)、二硫化タングステン (WS_2) の成長とキャラクタリゼーションについて概観する。

チップ増強ラマン散乱法によるカーボン材料の評価

関西学院大理工 尾崎幸洋

これまでカーボンナノチューブ、グラフェンなどのカーボン材料の評価にはラマン分光法が活発に用いられてきた。ラマン分光法を用いることにより、あるがままの状態では非破壊的にカーボンナノチューブやグラフェンの構造、欠陥、電子状態などを詳細に調べることができる。カーボン材料のラマンバンドの帰属はすでに確立されている。すべてのカーボン材料は 1580cm^{-1} 付近に G バンドに帰属されるバンドを与える。G バンドはしばしば G^+ と G^- バンドの 2 つに分裂する。Single wall carbon nanotubes (SWCNTs) の場合、 1590cm^{-1} 付近の G^+ バンドはナノチューブの軸方向の炭素原子の振動に帰属され、 1570cm^{-1} 付近の G^- バンドは円周方向の炭素原子の振動に帰属される。 1355cm^{-1} 付近に観測されるバンドは D バンドと呼ばれ、カーボン材料の欠陥を反映する。 2700cm^{-1} 付近には G' バンドが観測される。

このようにラマン分光法はカーボン材料を評価する強力な手法ではあるが、ラマン分光法の空間分解能はせいぜい $500\mu\text{m}$ 程度で、カーボン材料、たとえばグラフェンのナノ構造などを詳細に調べることは難しい。

そこで最近チップ増強ラマン散乱法 (Tip-enhanced Raman Scattering: TERS) が注目されている。この方法は、金属性ナノチップからの近接場電場増強を用いる方法である。空間分解能は最高 10nm くらいまで達する。TERS 法の原理は基本的には SERS と同じであるが、TERS チップの大きさ、形、材料が強いラマン散乱の励起を得るために非常に重要である。TERS 法はグラフェンのナノ構造、ポリマーナノコンポジットのポリマーとフィラー (たとえばカーボンナノチューブ) との分子間相互作用などを研究するのに非常に有効である。

MoS₂系 2次元物質の基礎物性

東大院工・理研 CEMS 岩佐 義宏

2010年以降、グラフェンと同様に機械的剥離法による単層レベルの極薄膜単結晶が注目を集めるようになり、2次元物質(2D material)と呼ばれるようになった。2次元物質は、半導体、金属、超伝導体など多様な物性を示し、これまでグラフェン一辺倒だった世界が急に豊穡になってきた。その理由は、①機械的剥離法という比較的簡便な方法で物質が形成できること、②単層を含めた極薄膜の物性がバルクと異なる場合が多々ある、という2つの理由によるものと思われる。その中で特に注目を集めているのは、二硫化モリブデン MoS₂をはじめとする半導体性の遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)である。

MoS₂系 TMD の第1の特徴は、グラフェンと類似のハニカム格子を有することである。バルク TMD は間接ギャップ半導体なのに対し、単層では六角形のブリルアン域の端の K 点と K' 点で直接ギャップを持つ半導体となっており、バンドギャップの開いたグラフェンとみなせる電子状態を持っている。バンドギャップは1~2 eV なので、グラフェンで困難だった半導体としての物性・機能が期待でき、実際単層での発光強度は非常に強くなる。また、K 点と K' 点付近のエネルギー分散は縮退したバンド端(谷、バレーと呼ぶ)をもつため、これらを意図的に選択することができれば、バレーが情報担体としての機能を持つ可能性がある。この電子・光機能は、バレートロンクスと呼ばれ、実際、円偏光を用いてバレーを意図的に選択できることが理論、実験によって示されている。

もう一つグラフェンと異なる TMD の特徴は、スピン-軌道相互作用(SOI)である。軽元素物質グラフェンはそれが非常に小さいが、比較的軽元素をから構成される TMD は SOI が大きく、その結果単層 TMD のバンド端は磁場を印加していないにもかかわらず Zeeman 分裂している。この分裂は物質のみならず、バンドにも依存し、MoS₂ と WSe₂ の荷電子帯でそれぞれ 1000T、4000T 程度と見積もられている。これらは Si や GaAs にはない単層 TMD の大きな特徴である。

このように特異な電子状態を有する TMD 単層物質に対し、光物性、FET デバイス、超伝導デバイス、熱電特性、圧電デバイスなどの基礎研究が盛んにおこなわれている。講演では、TMD の基礎物性、特に FET と光電機能についての解説を行う。

カルコゲナイド系層状物質の原子層形成と応用

埼玉大学 大学院理工学研究科 上野啓司

2004年にマンチェスター大学のノボゼロフ、ガймらによって、グラファイトからグラフェンが初めて絶縁性基板上に形成され、グラフェンの持つ特異な物性に関する研究が目覚ましく進展した。さらに、グラファイトと同様な積層構造を持つ他の層状物質も近年注目を集めている。層状物質はその2次元異方的構造に起因する特徴的な物性に興味を持たれ、古くから多くの研究が行われてきているが、最近はその1単位層、あるいは数単位層が積層した薄膜、いわゆる原子層（原子膜）が示す物性にも興味を持たれている。また基礎物性研究に加えて、層状物質原子層を電界効果トランジスタ(FET)や光電変換素子の材料に用いることも試みられている。

層状物質のうち、グラフェンは室温でも非常に高いキャリア移動度が報告されており、高速素子材料として期待されている。しかしグラフェンはバンドギャップを持たないため、FETでは大きなオフ電流が生じてしまい、低消費電力な論理デバイスを実現することが難しい。そのため、元々バンドギャップを持っている層状物質半導体に目が向けられ、FET応用の可能性が追求されている。層状物質半導体の中では、天然単結晶鉱物が産出するMoS₂に代表される、遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC)の研究が特に活発化している。その中で、6族Mo、Wを中心金属とする三角プリズム型配位構造のTMDCは、バルク単結晶がバンドギャップ1~1.2eV程度の間接遷移半導体である。ところが劈開により単層化すると電子帯構造が直接遷移に変化し、多くの化合物でバンドギャップが拡大することが判明している。これらの半導体TMDC原子層をチャネルとするFETの形成が試みられ、室温で数十cm²/Vsに達する移動度を示すFET素子が実現しており、CMOS論理回路素子、フレキシブル素子等の開発も数多く報告されている。またバルク単結晶の劈開以外にも、化学気相成長(CVD)法や、分子線エピタキシー(MBE)法によるTMDC原子層成長の研究も活発化している。

講演では、まずTMDCを始めとするカルコゲナイド系層状物質の結晶構造と物性について解説し、続いてバルク単結晶と、単層~数層の原子膜作製手法を概説する。最後に、TMDC原子膜を用いたFETの形成と評価に関する我々の研究を紹介する。