

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00127

研究課題名（和文）電子輸送の概念に革新をもたらす「二次元モアレポンプ」の実現

研究課題名（英文）Moire pumping in van der Waals junctions of 2D materials

研究代表者

町田 友樹（Machida, Tomoki）

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：00376633

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,000,000円

研究成果の概要（和文）：二次元層状物質とMicro Electro Mechanical Systems（微小電気機械システム、MEMS）を組み合わせた素子を構築すべく、MEMS素子上への原子層の安定的な転写法の開発をまず目指して実験を行った。ポリ塩化ビニル（PVC）粉末にと可塑剤（DOP）を混合し軟質PVC膜を作製し、可塑剤割合及び膜厚、PVC重合度を変化させて原子層転写実験を行った。膜厚及び可塑剤割合により原子層の転写挙動が大きく異なることを見出し、PVC膜からPVC膜への原子層の移動技術を確立した。さらに、MEMS素子のような凹凸表面上への転写も可能となっている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において塩化ビニルを用いた原子層の持ち上げ及び転写法の開発が進み、二次元層状材料の転写効率が飛躍的に向上した。二次元材料の転写は基礎・応用の両面において原子層科学の根本となるものであり、転写技術の向上は本研究分野において多大な貢献をするものである。

研究成果の概要（英文）：We aimed to develop a novel system of a composite device combining 2D materials and Micro Electro Mechanical Systems (MEMS). To realize this system, the transfer of 2D materials onto MEMS is necessary. To do this, we developed a novel transfer technique of 2D materials using polyvinyl chloride (PVC). By tuning the thickness and plasticizer content of the PVC layer, we can change the pickup and releaser temperatures of 2D materials. Also, we can transfer 2D materials from PVC to PVC. Further, we are now improving the PVC transfer technique to transfer 2D materials onto the bumpy surface of MEMS systems.

研究分野：二次元材料

キーワード：グラフェン 二次元層状物質 MEMS

1. 研究開始当初の背景

二次元層状物質を積層した構造であるファンデルワールスヘテロ構造が従来の半導体ヘテロ構造と根本的に異なる点は、界面での格子整合という極めて強い制約から解放される点にある。あらゆる物性の二次元物質を任意の順番で組み合わせることが可能となるだけでなく、従来のヘテロ構造には無かった新たな自由度「原子層間の積層角度」が生じる。材料の組み合わせだけでなく、同一物質であってもこの制御によってファンデルワールス接合の特性は大きく変化する。その代表的なものがモアレ超格子ポテンシャルの導入である。2枚のグラフェン同士またはグラフェンと **h-BN** を積層すると規則的な六角対称性を有するモアレ模様が生じ、そのモアレ周期は角度の増加に伴って減少する。この制御により **nm** オーダーでの極めて精密な周期ポテンシャルが導入されてバンド構造が大きく変化する。周期ポテンシャルにより生じる現象としてホフスタッター蝶がありその原理自体は何十年も前に予測されていたが、その実験的観測はグラフェンと **h-BN** を積層したファンデルワールスヘテロ積層構造におけるモアレモアレポテンシャル導入によって初めて現実となった。原子レベルで規則的な周期構造をもつ二次元層状物質は、このようなモアレ周期ポテンシャルを探究するには理想的な材料である。

これまで、このモアレ周期ポテンシャルは、二次元物質のバンド構造に変調を与え、電気的・光学的特性を変調させるという面において捉えられてきた。ごく最近では魔法角 (**1.05** 度) で積層した二層グラフェンにおいて超伝導性の発現が報告され、それ以後他の **TMD** においても魔法角が存在するのではと注目され研究が盛んに行われている。このように積層角度の精密な制御による新規物性の開拓において話題を集めている超格子ポテンシャルであるが、ここで我々はこのモアレポテンシャルを「動かす」という従来には無かった概念を提案する。単層グラフェンをツイスト角度で積層してモアレ超格子ポテンシャルが生じたツイスト二層グラフェンにおいて上層グラフェンのみを動かした場合のモアレの動きを考える。上層を左右方向に動かすと、モアレ模様はそれと垂直方向、すなわち上下に移動する。実際の二次元物質においてはこのモアレポテンシャル内に電子が閉じ込められているため、このグラフェン間の相対位置の動きがキャリア輸送を引き起こす。つまり、原子層の機械的な動きが電子輸送へと変換されるのである。

このような周期ポテンシャルによる「トポロジカル電荷ポンプ」は現実的にありえない空想の産物ではない。この概念の基礎部分は **Thouless pumping** と呼ばれており、実験的にも極低温における原子に光学的な超格子ポテンシャルを与えそれを動かすことで電荷輸送を観測する試みがなされている。今回我々が提唱するものはトポロジカル電荷ポンプの固体素子版、すなわち「原子層モアレポンプ」である。原子層を積層した系におけるトポロジカル電荷輸送は過去の低温で光学ポテンシャルを用いた実験と比べるとその原理は非常に単純明快で分かりやすく、かつ **nm** 単位の精緻なモアレポテンシャルを創り出すことができるという点で非常に優れている。ファンデルワールス接合面では原子間の結合がないために可能となる実験であり、他の固体材料系では実現できない。原子層におけるモアレポテンシャル以上に精密な周期ポテンシャルはこの世で未だ嘗て存在しないと言っても過言ではなく、原子層モアレポンプは高効率のトポロジカル電荷輸送を実現できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究で目指すのは、まさにその「原子層モアレポンプ」の実現である。このためにはファンデルワールスヘテロ構造の概念を覆すことが必要となる。これまで一旦作製すれば内部を動かすことはできない「静的」な積層構造が当たり前であった。同一のデバイスで内部が可変な「動的」積層構造は概念的にも技術的にも未開拓の領域である。我々は既にマイクロポリマードームを用いた二次元結晶上での二次元結晶の滑動・回転を実現している。現時点ではマニュアルによる操作であるが、**MEMS** (微小電気機械システム) と原子層の一体化により、積層構造内部の構造を精密に制御し、かつ **in situ** で特性評価ができるような素子を開発し、固体素子における「トポロジカル電荷ポンプ」を観測する。

原子層のファンデルワール積層作業は手動で行われるのが一般的であるが、研究代表者(町田)は世界に先駆けてこの積層構造作製の自動化をロボティックシステムにより実現し、これまで技術的に不可能であった多層の超格子作製を可能にした[S. Masubuchi, T.M. et al., *Nature Commun.* (2018)]. 機械学習[S. Masubuchi and T.M., *npj 2D Mat.* (2019)]および深層学習を利用した原子層探索システムも開発すると同時に、より複雑なデバイス作製を可能とする手動積層法の開発[K. Kinoshita, T.M. et al., *npj 2D Mat.* (2019)]、原子層の三次元操作技術の開発も進め[Y. Wakafuji, T.M. et al., (in preparation)]、原子層複合構造の作製に関して世界最高の技術を有している。「動的」という新規概念を加えて「動的」ファンデルワールスヘテロ構造の量子輸送現象を開拓するにはこれらの独自技術が必要不可欠である。

3. 研究の方法

原子層モアレポンプにおいて鍵となるのは原子層位置及び原子層間ツイスト角度の精密かつ可変的な制御である。そこで原子層転写技術と MEMS 技術を組み合わせることで、ファンデルワールスヘテロ構造において原子層位置及びツイスト角度の連続的な可変制御を実現する。原子層転写技術により作製する通常の複合原子層構造では、一旦試料を作れば当然その構造は固定される。MEMS を用いた積層構造の機械制御が実現すれば、1 つの試料で構造を自由自在に変化させることができ、物性探索/制御の自由度が飛躍的に向上する。年吉らによって開発された MEMS は位置及び回転角制御において非常に優れた精度をもち、原子層位置の緻密な制御を可能とする。積層構造を移動させたい部分で上下に分け、まず下部となる積層構造を SiO₂/Si 基板上に作製したのち、回転部となる上部の層状物質を MEMS の駆動部に転写する。MEMS の正確な位置制御によって上部の積層構造を移動及び回転させる

作製した動的ファンデルワールス積層構造を用いて物性測定を行う。まず、可動部となる上部の積層構造 (MEMS 上) 及び下部の積層構造 (SiO₂/Si 基板上) を用意する。下部の構造においては薄膜金属電極を埋め込み、測定電極とする。この上下を近づけることでグラフェン同士を接触させるが、このとき下部の電極の凹凸によって上下のグラフェン同士が密着しないことを防ぐため、上部の構造は下部よりも小さく作製し、電極の内側のフラットな面で接するようにする。また、接触前に上部を回転させておくことでモアレの大きさを調整しておく。SiO₂/Si 基板にゲート電圧を印加し下層グラフェンにキャリアを誘起する。上部と下部を接触させた状態で、上層を周期的な交流振動で上下に動かす。すると、モアレポテンシャルに閉じ込められたキャリアは上層の動きと垂直方向に、同一周期をもって振動するはずである。この振動を、ロックインアンプによって交流電圧として観測する。また、モアレ模様の動く速さはモアレ周期によって異なるはずであるので、グラフェン同士の回転角 を微小角度ずつ変化させ、検出電圧が異なることを確認し、理論との比較を行う。

4. 研究成果

二次元材料と MEMS を組み合わせた素子の実現のためには、MEMS 素子への原子層の転写技術が重要となる。そこで塩化ビニールを用いた原子層転写法の開発に取り組んだ。PVC 膜の可塑剤量及び膜厚を変化させて原子層の持ち上げ及びリリースを行ったところ、可塑剤量の増加及び膜厚の増加に伴って持ち上げ・リリース温度が低下する傾向が見られた。可塑剤の変化よりも膜厚の変化のほうが持ち上げ温度に与える影響は大きかった。この結果は非常に予想外のものである。可塑剤添加によって PVC のガラス転移温度 T_g が低下することは既知の事実であるが、膜厚が増加した場合の T_g の低下は自明ではない。なぜ膜厚が増えると持ち上げ温度が低下するのかのメカニズムは不明である。膜厚の変化による持ち上げ温度の差を利用すると、原子層を厚い PVC 膜から薄い PVC 膜へと移動させることができる。薄い PVC 膜の持ち上げ温度において厚い PVC 膜はリリース温度となる温度条件にすると、原子層が高確率で薄い膜 厚い膜に移動することが確認された。この現象を用いると原子層積層構造を上下ひっくり返すことができる。従来のスタンプ法では最上層はある程度厚みをもつ層となるため薄い層を露出させることができなかつたが、このひっくり返しを用いれば単層グラフェンなどの薄膜を上部に露出させることができ、作製できるデバイスの幅を広げることができる。この一連の結果について論文を発表した (M. Onodera et al., Sci. Repo. 2022)。現在この転写法をさらに発展させ、MEMS 素子のような凹凸表面上にも原子層を転写できるようになっている。今後論文発表等を行う予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10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 Kei Takeyama, Rai Moriya, Shota Okazaki, Yijin Zhang, Satoru Masubuchi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takao Sasagawa, and Tomoki Machida	4. 巻 21
2. 論文標題 Resonant Tunneling Due to van der Waals Quantum-Well States of Few-Layer WSe ₂ in WSe ₂ /h-BN/p+-MoS ₂ Junction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 3929-3934
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c00555	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 -
1. 著者名 Rai Moriya, Sabin Park, Satoru Masubuchi, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida	4. 巻 104
2. 論文標題 Probing many-body interactions in the cyclotron resonance of h-BN/bilayer graphene/h-BN	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 245137-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.245137	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 -
1. 著者名 Yijin Zhang, Rei Taniguchi, Satoru Masubuchi, Rai Moriya, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Takao Sasagawa, Tomoki Machida	4. 巻 120
2. 論文標題 Switchable out-of-plane shift current in ferroelectric two-dimensional material CuInP ₂ S ₆	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 013103-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0074371	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 -
1. 著者名 Yuta Seo, Satoru Masubuchi, Momoko Onodera, Yijin Zhang, Rai Moriya, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Tomoki Machida	4. 巻 120
2. 論文標題 Subband-resolved momentum-conserved resonant tunneling in monolayer graphene/h-BN/ABA-trilayer graphene small-twist-angle tunneling device	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 083102-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0080215	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 -

1. 著者名 M. Onodera, M. Isayama, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Masubuchi, R. Moriya, T. Haga, Y. Fujimoto, S. Saito, and T. Machida	4. 巻 20
2. 論文標題 Cyclotron Resonance Study of Monolayer Graphene under Double Moire Potentials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 4566-4572
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.0c01427	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 -

1. 著者名 M. Onodera, M. Isayama, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Masubuchi, R. Moriya, T. Haga, Y. Fujimoto, S. Saito, and T. Machida	4. 巻 167
2. 論文標題 Carbon annealed HPHT-hexagonal boron nitride: exploring defect levels using 2D materials combined through van der Waals Interface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 785-791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2020.05.032	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 -

1. 著者名 K. Takeyama, R. Moriya, K. Watanabe, S. Masubuchi, T. Taniguchi, and T. Machida	4. 巻 117
2. 論文標題 Low-temperature p-type ohmic contact to WSe2 using p+-MoS2/WSe2 van der Waals interface	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 153101-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0016468	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 -

1. 著者名 R. Moriya, K. Kinoshita, J. A. Crosse, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Masubuchi, P. Moon, M. Koshino, and T. Machida	4. 巻 11
2. 論文標題 Emergence of orbital angular moment at van Hove singularity in graphene/h-BN Moire superlattice	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5380-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-19043-x	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 -

1. 著者名 T. Kuroda, Y. Hoshi, S. Masubuchi, T. Taniguchi, and T. Machida	4. 巻 102
2. 論文標題 Dark-state impact on the exciton recombination of WS2 monolayers as revealed by multi-timescale pump-probe spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Rev. B	6. 最初と最後の頁 195407-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.195407	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 -

1. 著者名 Y. Seo, S. Masubuchi, E. Watanabe, M. Onodera, R. Moriya, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida	4. 巻 117
2. 論文標題 Selective etching of hexagonal boron nitride by high-pressure CF4 plasma for individual one-dimensional ohmic contacts to graphene layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Appl. Phys. Lett.	6. 最初と最後の頁 243101-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0022557	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0件

〔図書〕 計0件

〔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	年吉 洋 (Toshiyoshi Hiroshi) (50282603)	東京大学・生産技術研究所・教授 (12601)	
研究分担者	越野 幹人 (Mikito Koshino) (60361797)	大阪大学・理学研究科・教授 (14401)	

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