

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02566

研究課題名（和文）二次元超構造の高度構造制御と革新的物性化学への展開

研究課題名（英文）Exploration of physics of two-dimensional superstructures

研究代表者

北浦 良 (Kitaura, Ryo)

名古屋大学・理学研究科・特任准教授

研究者番号：50394903

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二次元半導体を対象に新たな結晶成長法を適用することで、従来では不可能であったナノスケールの二次元接合構造を実現できることを明らかとした。具体的には、有機金属化学気相成長法を用い、蒸気圧の高いMoおよびW原料を次々と切り替えて成長チャンバーに供給することで、六方晶窒化ホウ素基板上に幅がサブナノから数ナノメートルの接合幅をもつ二次元結晶を実現した。同様の手法は、接合構造を積層させた構造体にも適用可能であることも明らかとなった。また、これら新規ナノ構造に、第一原理計算および分光計測を適用し、次元性が混合した特異な構造に由来する電子状態および光学特性の解明にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の意義は、新たなナノ構造作製手法を開発したことにある。これによって、従来法では実現できなかったナノスケール二次元ヘテロ構造をデザインして実現可能となり、これによって構造のデザインに基づいてさまざまな機能・物性を引き出すことが可能となる。とくに、二次元構造中にナノスケールの局所構造を作り込むことが可能となることから、量子光源や量子ビットといった量子技術への展開も視野に入る。

研究成果の概要（英文）：This study has discovered a new method for growing two-dimensional semiconductor crystals with nanoscale junction structures, which was previously assumed to be impossible. The technique used was organic metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), where high vapor pressure Mo and W precursors were supplied to the growth chamber sequentially. This resulted in the creation of junction widths ranging from sub-nanometers to a few nanometers on hexagonal boron nitride substrates. The same approach was successful in creating stacked structures with junction interfaces. Through first-principles calculations and spectroscopic measurements, the electronic states and optical properties of these new nanostructures were thoroughly examined and verified.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：二次元半導体 結晶成長 光物性

### 1. 研究開始当初の背景

2004年のグラフェン発見を契機に、厚さが1~3原子の極薄結晶(原子層)が大きな注目を集め、質量ゼロのディラック電子などエキゾチックな基礎物性の話題からナノエレクトロニクス応用まで広範な領域で輝かしい成果がもたらされた。近年では、「ポストグラフェン(図1上)」と呼ばれる種々様々な原子層が単離されるとともに、「原子層の研究」から種々の原子層を積層・接合させた「二次元超構造(図1下)の研究」へと大きく発展を遂げている。

二次元超構造では、1+1<sup>2</sup>となる新たな物性が創発する。例えば、グラフェン二枚を「捻って」重ねた二層グラフェンでは平坦なバンドが新たに出現し、それに起因して非従来型超伝導転移を示すという驚くべき報告がなされた(*Nature* 566, 43 (2018))。また、我々は、二枚の原子層(単層 MoS<sub>2</sub> と単層 WS<sub>2</sub>)を積層させることで、層間での超高速電子移動に由来する光学応答が現れることや、層間の軌道混成に起因して暗状態が現れることなどを見出している(*ACS Nano* 12 2498 (2018), *npj 2D Mater. Appl.* 3:26 (2019))。このように、二次元超構造が新たな機能を発掘する場として大きな可能性を持つことが示されており、化学・物理・材料など分野の垣根を超えて大きな注目を集めるに至っている。

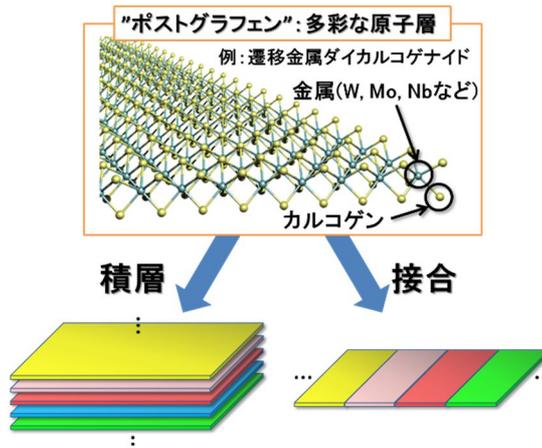


図1. ポストグラフェンの一つである遷移金属ダイカルコゲナイド原子層と二次元超構造(積層および接合)のモデル図。接合・積層の組み合わせもありうる

### 2. 研究の目的

二次元超構造を基盤とする物性科学のさらなる進展には「新たな試料作製法」が必要である。現在、二次元超構造の作製には、主に「原子層を1枚ずつ貼り付ける」(スタンプ転写法)によって行われている。この方法は汎用性の高い優れた方法であるが、接合構造は作製できないことに加え、貼り付ける際に発生するシワ、層間へのバブル・不純物の混入が避けられず、貼り付ける回数を重ねるほどに良質な領域は失われる。一方、薄膜成長法では大面積かつ清浄な界面が得られるものの、現在主流となっている方法には「再現性」および「切り替え」に問題があり(詳細後述)、積層・接合を自由自在に作製する手法として限界がある。本研究では、化合物半導体で発展してきた薄膜成長法を二次元ヘテロ構造に適用することで、上記の限界を打破し二次元系に基づく新奇な構造体を創出する基盤を確立し、それを基盤とした革新的な物性科学を切り開くことを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、有機金属化学気相成長(MOCVD)法を二次元半導体に適用し、新奇な二次元ヘテロ構造を創出する。用いるMOCVD装置は、左図に示したように縦型であり、成長チャンパーは水冷パイプによって冷却されていることが特徴の一つである。本研究では、本装置を高度化するとともに、種々の二次元半導体へ適用し積層および接合構造を創出する。さらに、極低温顕微分光分光および発光寿命測定などによる発光特性の解明も併せて進め、ナノ構造に特徴的な応答を見出すことも進めていく。

### 4. 研究成果

本研究では、基本的なMOCVDセットアップに対して、生産性を上げるためのいくつかの改良を進めた。一つは、ロードロックチャンパーを用いて基板交換の効率を改善したこと、バルブの自動制御プログラムを導入して、成長実験を自動化したこと、チャンパーの水冷機構を強化して、条件を安定化したこと、などである。こうして改善した成長システムを用いて、六方晶窒化ホウ素基板上に Et<sub>2</sub>S 供給下で (t-Bu=N)<sub>2</sub>W(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> と (t-Bu=N)<sub>2</sub>Mo(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> を交互に供給して、2次元接合構造(WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>)を作製した。なお、交互供給の切り替え時間は典型的には数十秒程度である。結晶成長速度は十分遅く、この程度の切り替え時間でナノスケールのストライプ構造を一つの結晶内に作り込むことが可能であると期待される。

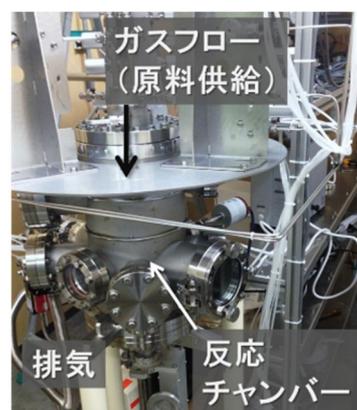


図2. 導入したMOCVD装置の写真。チャンパー上部から原料蒸気を流し込み、チャンパー中の基板へ吹き付ける。

作製した試料の AFM 像 (図 3 に一例を示す) には、結晶内部に  $\text{WS}_2$  および  $\text{MoS}_2$  に対応する明暗のコントラストが見られ、 $\text{MoS}_2$  幅は典型的に 10 nm 以下と極めて細いことがわかった。また、AFM の高さプロファイルより、結晶の厚みはおよそ 1.0 nm であったことから作製した構造は単層であることも併せて明らかとなった。AFM 観察では横方向の分解能が十分ではなく、ストライプ構造の幅がどの程度であるかを明らかにすることは難しい、このため球面収差を補正した走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた高角度環状暗視野 (HAADF) 観察によって、接合界面の原子レベルの構造解析を行った。

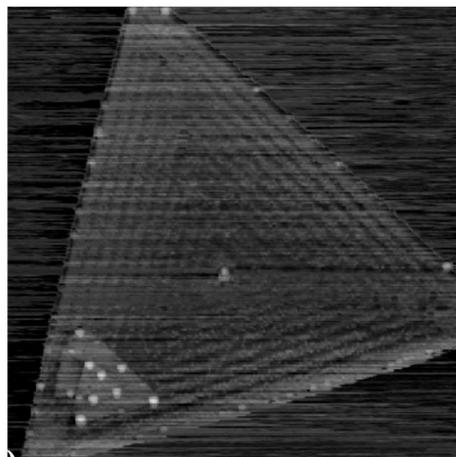


図 3 作製した試料の AFM 像

図 4 に示したのは、異なる太さをもつ  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  接合構造の HAADF-STEM 像である。HAADF 像では、原子番号に強く依存したコントラストが付き、W 原子が最も明るく、Mo 原子がそれよりも暗く観察される。左から Mo 原料の供給時間を 15~60 秒で変化させて成長させた 2 次元接合構造の界面付近の像であり、供給時間に応じて 0.8~3 nm の接合幅が実現できていることがわかる。0.8 nm の接合幅は、これまでに報告されている作製された 2 次元接合構造の中で最も細いものである。また、予備的結果ながら、最近単元素の接合も実現することができた。実現した接合界面は原子レベル急峻であり、接合界面で原子の混合は起こっていない。これは、金属-カルコゲン結合が十分に強く、成長温度 (600-700 °C) では、界面での原子拡散が起こらないためであると考えられる。

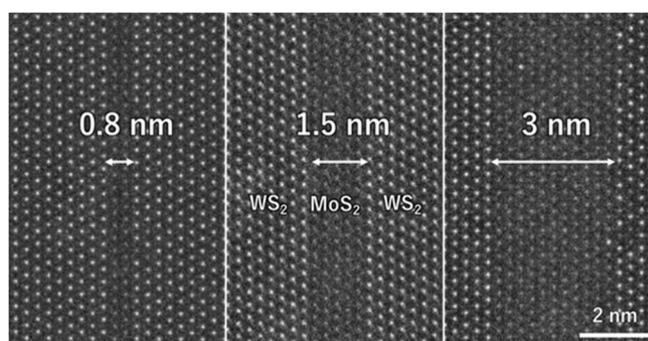


図 4.  $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  接合構造の HAADF-STEM 像。接合界面が原子レベルで平坦であることがわかる。

$\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  接合構造の光応答性には、 $\text{WS}_2$  や  $\text{MoS}_2$  単体では現れない新たなピークが低エネルギー領域に観測された。また、シグナル強度は、励起パワーに対して強い飽和を示し、蛍光寿命は典型的な  $\text{MoS}_2$  および  $\text{WS}_2$  の励起子に比べて数倍程度長いことも判明した。これらのことは、新規に現れた光学応答が、接合構造の中に存在している局所構造に由来することを示唆している。さらに、 $\text{WS}_2/\text{MoS}_2$  接合構造のバンド計算の結果を考え合わせると、この発光は  $\text{MoS}_2$  の伝導帯から  $\text{WS}_2$  の価電子帯への遷移によるものと考えて矛盾はない。ただし、ピークのアサインを確定させるためには、偏光特性およびマッピングを含めた詳細な検討が必要であり、今後の課題である。また、予備的結果ながら、接合構造の積層体の実現にも成功し、そこでも類似のピークが低エネルギー領域に現れることを見出している。これらの結果は、本研究で発展させた結晶成長法を用いた二次元ヘテロ構造を用いることで、様々なサイズ・形状の低次元局所構造をデザインし、それに基づく新たな機能を引き出すことが可能であることを示唆している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S Zhao, R Kitaura, P Moon, M Koshino, F Wang	4. 巻 9
2. 論文標題 Interlayer Interactions in 1D Van der Waals Moire Superlattices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2103460
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202103460	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 該当する
1. 著者名 K Hisama, Y Gao, M Maruyama, R Kitaura, S Okada	4. 巻 61
2. 論文標題 Continuous Fermi level tuning of Nb-doped WSe2 under an external electric field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 15002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac3726	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 Umeda, N Higashitarumizu, R Kitaura, T Nishimura, K Nagashio	4. 巻 14
2. 論文標題 Identification of the position of piezoelectric polarization at the MoS2/metal interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 125002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac3d1f	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 Yuya Murai, Shaochun Zhang, Takato Hotta, Zheng Liu, Takahiko Endo, Hiroshi Shimizu, Yasumitsu Miyata, Toshifumi Irisawa, Yanlin Gao, Mina Maruyama, Susumu Okada, Hiroyuki Mogi, Tomohiro Sato, Shoji Yoshida, Hidemi Shigekawa, Takashi Taniguchi, Kenji Watanabe, Ruben CantonVitoria, Ryo Kitaura	4. 巻 15
2. 論文標題 Versatile Post-Doping toward Two-Dimensional Semiconductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 19225-19232
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c04584	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 Saito, M Okada, R Kitaura, H Kishida, T Koyama	4. 巻 103
2. 論文標題 Femtosecond photoluminescence from monolayer MoSe <sub>2</sub> : Time-domain study on exciton diffusion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 L201401
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.L201401	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 Canton-Vitoria Ruben, Hotta Takato, Liu Zheng, Inoue Tsukasa, Kitaura Ryo	4. 巻 153
2. 論文標題 Stabilization of metallic phases through formation of metallic/semiconducting lateral heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 084702 ~ 084702
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0012782	査読の有無 無
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 Hotta Takato, Ueda Akihiko, Higuchi Shohei, Okada Mitsuhiro, Shimizu Tetsuo, Kubo Toshitaka, Ueno Keiji, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Kitaura Ryo	4. 巻 15
2. 論文標題 Enhanced Exciton?Exciton Collisions in an Ultraflat Monolayer MoSe <sub>2</sub> Prepared through Deterministic Flattening	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 1370 ~ 1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c08642	査読の有無 無
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 Hotta Takato, Higuchi Shohei, Ueda Akihiro, Shinokita Keisuke, Miyauchi Yuhei, Matsuda Kazunari, Ueno Keiji, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Kitaura Ryo	4. 巻 102
2. 論文標題 Exciton diffusion in hBN-encapsulated monolayer MoSe <sub>2</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115424-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.102.115424	査読の有無 無
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 Okada Mitsuhiro, Maruyama Mina, Okada Susumu, Warner Jamie H., Kureishi Yusuke, Uchiyama Yosuke, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Shimizu Tetsuo, Kubo Toshitaka, Ishihara Masatou, Shinohara Hisanori, Kitaura Ryo	4. 巻 5
2. 論文標題 Microscopic Mechanism of Van der Waals Heteroepitaxy in the Formation of MoS <sub>2</sub> /hBN Vertical Heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 31692 ~ 31699
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c04168	査読の有無 無
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 Sideri Ioanna K., Jang Youngwoo, Garc?s Garc?s Jose, Sastre Santos ?ngela, Canton Vitoria Ruben, Kitaura Ryo, Fern?ndez L?zaro Fernando, D'Souza Francis, Tagmatarchis Nikos	4. 巻 60
2. 論文標題 Unveiling the Photoinduced Electron Donating Character of MoS <sub>2</sub> in Covalently Linked Hybrids Featuring Perylenediimide	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9120 ~ 9126
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202016249	査読の有無 無
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 Kitou Shunsuke, Hosogi Yuto, Kitaura Ryo, Naito Toshio, Nakamura Toshikazu, Sawa Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct Observation of Molecular Orbitals Using Synchrotron X-ray Diffraction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 998 ~ 998
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst10110998	査読の有無 無
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 Kuroda Takashi, Hoshi Yusuke, Masubuchi Satoru, Okada Mitsuhiro, Kitaura Ryo, Watanabe Kenji, Taniguchi Takashi, Machida Tomoki	4. 巻 102
2. 論文標題 Dark-state impact on the exciton recombination of WS <sub>2</sub> monolayers as revealed by multi-timescale pump-probe spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review 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 無
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 Saito Yuika, Kondo Takahiro, Ito Hiroki, Okada Mitsuhiro, Shimizu Tetsuo, Kubo Toshitaka, Kitaura Ryo	4. 巻 59
2. 論文標題 Low frequency Raman study of interlayer couplings in WS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub> van der Waals heterostructures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 062004 ~ 062004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab9400	査読の有無 無
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11件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 北浦 良
2. 発表標題 二次元系をベースとした混合次元系への展開
3. 学会等名 第16回酸化グラフェン研究会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 An exploration of mix-dimensional structures
3. 学会等名 the International Workshop on Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 An exploration of mix-dimensional systems
3. 学会等名 MANA Special Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 Two-dimensional ultrathin lateral heterostructures
3. 学会等名 The 11th A3 symposium on emerging materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kitaura, Ryo
2. 発表標題 One- and two-dimensional superlattices: Fabrication and properties
3. 学会等名 Pacifichem (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Nanami Ichinose, Satoshi Iida, Zheng Liu, Ryo Kitaura
2. 発表標題 Tailor-made two dimensional nano-scale super-structures
3. 学会等名 第61回フーレン・ナチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mengsong Xue, Takato Hotta, Ruben Canton-Vitoria, Ryo Kitaura
2. 発表標題 Transport behaviors of excitonic carriers in monolayer transition metal dichalcogenides
3. 学会等名 第61回フーレン・ナチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ruben Canton-Vitoria, Ryo Kitaura
2. 発表標題 Optical properties of Zn-porphyrin covalently bounded to MoS <sub>2</sub> and WS <sub>2</sub>
3. 学会等名 The 60th Fullerene Nanotube Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shaochun Zhang, Yuya Murai, Toshinori Shirafuji, Ryo Kitaura
2. 発表標題 Transport properties of two-dimensional n/p-doped Transition Metal Dichalcogenides prepared through a post-doping method
3. 学会等名 The 60th Fullerene Nanotube Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Mengsong Xue, Yuya Murai, Shaochun Zhang, Toshinori Shirafuji, Ryo Kitaura
2. 発表標題 Building of Platforms to Explore Transport Dynamics of Excitons and Trions in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides
3. 学会等名 The 60th Fullerene Nanotube Graphene General Symposium
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村井 雄也, 劉崢, 入沢 寿史, 遠藤 尚彦, 宮田 耕充, 吉田 昭二, 岡田 晋, 北浦 良
2. 発表標題 ポストドーピングによる遷移金属カルコゲナイド原子層のp/n型制御
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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