

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「ファンデルワールス超格子の作製と  
光機能素子の実現」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者: 町田 友樹  
(東京大学生産技術研究所 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

原子層の探索および積層行程を in-situ で自動的に行うファンデルワールス超格子作製システム(2D Materials Manufacturing System:2DMMS)を開発した。構築した 2DMMS を利用して、グラフェンおよび h-BN を積層した超格子構造を実現した。手作業による作製が一般的なファンデルワールスヘテロ構造の研究分野において、産業革命的な意義がある。さらに機械学習・深層学習を活用した原子層探索アルゴリズムの実装に世界に先駆けて成功し現在も世界をリードしている。作製したファンデルワールス接合においてサイクロトロン共鳴を利用した光機能素子に向けた基礎研究を推進した。ファンデルワールス接合に組み入れるグラフェンおよび h-BN の結晶品質向上に立ち戻って研究を推進した。将来的な応用を念頭に新規メカニズムによる機能素子の実現、基礎物性の探索も推進した。

#### ファンデルワールス超構造作製システムの開発

複合原子層構造を in-situ で高効率・高品質に作製する技術として、ファンデルワールス超格子作製システム(2D Materials Manufacturing System:2DMMS)の開発を進め、計画以上に進展した。2DMMSを構成する①メカニカル劈開、②原子層探索、③原子層積層の3ステップのうち、特に②原子層探索の部分は非常に高い完成度でシステムが構築された。積層行程では原子層の接触させ方の工夫により原子層のシワやバブルを避ける方策を取り入れる。原子層間ツイスト角度の制御精度も向上させ、自由自在なファンデルワールスヘテロ構造作製システムの構築をさらに推進している。

#### 複合原子層量子カスケードレーザの実現に向けて

ファンデルワールス超格子構造による量子カスケードレーザ発振に向けて、要素技術を順調に確立してきた。特にサイクロトロン共鳴吸収は基礎原理の解明から光検出感度の数桁向上を実現した。サイクロトロン共鳴発光および WSe<sub>2</sub> サブバンド発光の実現を目指した。共鳴トンネル、フォノン共鳴、共振器などファンデルワールス量子カスケードレーザの実現に向けた要素技術を確立した。

#### 高品位二次元機能性単結晶の創製

高温高圧合成により作製する二次元結晶のさらなる品質向上を図り、超高純度グラファイトおよび h-BN 単結晶の結晶品質向上を実現し、グラフェン/h-BN 素子特性を向上した。

#### 新機能素子の創製

ファンデルワールスヘテロ構造の最も特徴的な点は、二次元物質と二次元物質が「出会う」ことにより単体での物性からは想像もつかないような新規物性や素子が創出できる可能性である。ファンデルワールス超格子作製システムにより効率的に高品質なファンデルワールス接合が作製できることを活用して、物性発現および新機能素子の実現に向けて研究を展開した。

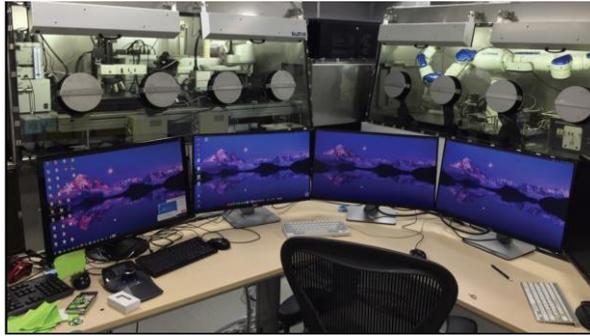


図 1 ファンデルワールス超格子作製システム (2D Materials Manufacturing System: 2DMMS)。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. ファンデルワールス超格子作製ロボティックシステムの構築

概要:

原子層の探索および積層行程を in-situ で自動的に行うファンデルワールス超格子作製システム (2DMMS) を開発した。高度な画像処理アルゴリズムを有する自動原子層探索システムとファンデルワールス力を利用して原子層で原子層をピックアップする自動原子層積層システムから構成されている。構築した 2DMMS を利用して、グラフェンおよび h-BN を積層した超格子構造 ( $N > 30$ ) を実現した。

"Autonomous robotic searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices"

S. Masubuchi, M. Morimoto, S. Morikawa, M. Onodera, Y. Asakawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida

Nature Communications **9**, 1413 (2018).

### 2. グラフェンモアレ超格子の van Hove 特異点における軌道磁気モーメントの実験的観測

概要:

反転非対称な二次元電子では軌道磁気モーメントが自由電子の値と異なると予想されていたが、これまで明確な結果はなかった。本研究では軌道磁気モーメントの観測を目指し、0 度に相対角度を揃えたグラフェン/h-BN モアレ超格子を作製し、その磁気熱電効果を測定した。実験と理論の比較により h-BN 上のグラフェンが電子の約 70 倍の軌道磁気モーメントを持つことを発見した。これは角度制御された二次元物質積層構造が、物質のバンド構造や波動関数を劇的に変化させる可能性を示している。

"Emergence of orbital angular moment at van Hove singularity in graphene/h-BN Moiré superlattice"

R. Moriya, K. Kinoshita, J. A. Crosse, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Masubuchi, P. Moon, M. Koshino, and T. Machida

Nature Communications **11**, 5380 (2020).

### 3. 二次元物質の三次元操作

概要:

微小ポリマードーム構造と、PVC(ポリ塩化ビニル)ポリマーを使用した二次元物質マニピュレ

ーターを作製し、それを光学顕微鏡と XYZ 電動ステージとあわせたシステムを構築することで、複雑な二次元物質ヘテロ構造作製技術を実現した。顕微鏡で観察しながら二次元物質を滑動、回転させる二次元操作に加え、二次元物質をひっくり返す、ちぎる、劈開する、折りたたむといった三次元的な操作を実現した。

"3D manipulation of 2D materials using micro-dome polymer"

Y. Wakafuji, R. Moriya, S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida  
Nano Letters **20**, 2486 (2020).

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1. 深層学習を利用した二次元結晶フレークのセグメント化

概要:

光学顕微鏡により収集された二次元結晶の写真を用いて深層学習アルゴリズム (Mask-RCNN) を訓練することで、様々な二次元結晶を、人間の作業者と比べて 90% 以上の再現率で認識させることに成功した。深層学習アルゴリズムは、多くの特徴量をもとに物体の認識を行うため、画像品質や照明の強度などが変化しても検出結果が影響を受けない頑健な認識が実現する。二次元結晶をシリコン基板に剥離して自動探索をスタートさせるだけで、ほぼ全自動で薄層化された二次元結晶が探索できるようになった。

"Deep-Learning-Based Image Segmentation Integrated with Optical Microscopy for Automatically Searching for Two-Dimensional Materials"

S. Masubuchi, E. Watanabe, Y. Seo, S. Okazaki, T. Sasagawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida  
NPJ 2D Materials and Applications **4**, 3 (2020).

### 2. 常圧合成 h-BN 結晶のファンデルワールス接合への応用可能性評価

概要:

金属触媒を用いて常圧下で合成された h-BN 結晶の二次元材料研究への応用可能性を定量的に評価する実験を行った。常圧合成 h-BN を用いて作製したグラフェンデバイスの移動度及び荷電不純物濃度は高温高压合成 h-BN デバイスのものに匹敵する良い値を示し、また常圧合成 h-BN 結晶には高压合成 h-BN 結晶にみられるような不純物過多領域 (ドメイン) が存在しないことがわかった。常圧合成 h-BN がドメインフリーな高品質二次元基板として応用できることを示した。

"Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure Using Metal Alloy Solvents: Evaluation as a Substrate for 2D Materials"

M. Onodera, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Isayama, S. Masubuchi, R. Moriya, and T. Machida  
Nano Letters **20**, 735 (2020).

### 3. 数層 WSe<sub>2</sub> におけるサブバンド量子化を用いた室温共鳴トンネル効果デバイス

概要:

数層の WSe<sub>2</sub> は面直方向の量子閉じ込め効果により、サブバンド準位を形成する。三層 WSe<sub>2</sub>/h-BN バリア/p<sup>+</sup>-MoS<sub>2</sub> ファンデルワールス接合において、サブバンド量子準位を介した共鳴トンネル効果および微分負性抵抗を室温で実現した。共鳴ピークの位置は理論計算と良い一致を示した。WSe<sub>2</sub> で実現可能なサブバンド量子準位間隔は層数により制御することが可能で、層数 3~7 層では 2~30 nm の波長のエネルギーに相当する。数層 WSe<sub>2</sub> を用いた長波

長赤外光デバイス、特に量子カスケードレーザの実現可能性を示す。

"Resonant tunneling due to van der Waals quantum-well states of few-layer WSe<sub>2</sub> in WSe<sub>2</sub>/h-BN/p<sup>+</sup>-MoS<sub>2</sub> junction"

K. Takeyama, R. Moriya, S. Okazaki, Y. Zhang, S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Sasagawa, and T. Machida  
Nano Letters **21**, 3929 (2021).

<代表的な論文>

1.

"Autonomous robotic searching and assembly of two-dimensional crystals to build van der Waals superlattices"

S. Masubuchi, M. Morimoto, S. Morikawa, M. Onodera, Y. Asakawa, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida  
Nature Communications **9**, 1413 (2018).

概要:

原子層の探索および積層行程を in-situ で自動的に行うファンデルワールス超格子作製システム (2DMMS) を開発した。高度な画像処理アルゴリズムを有する自動原子層探索システムとファンデルワールス力を利用して原子層で原子層をピックアップする自動原子層積層システムから構成されている。構築した 2DMMS を利用して、グラフェンおよび h-BN を積層した超格子構造 ( $N > 30$ ) を実現した。

2.

"Detection of cyclotron resonance using photo-induced thermionic emission at graphene/MoS<sub>2</sub> van der Waals interface"

Y. Wakafuji, R. Moriya, K. Kinoshita, S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida  
Applied Physics Letter **115**, 143101 (2019).

概要:

グラフェン/MoS<sub>2</sub>/三層グラフェン縦型 FET 構造を作製し、サイクロトロン共鳴を利用した中赤外光検出に成功した。従来のグラフェンのみを用いた赤外光検出に比べ、縦型 FET 構造を用いることで数桁の高感度化を実現した。また、縦型 FET 構造での光検出は動作温度が液体窒素温度 77 K 程度で十分であると考えられ、応用への展開に適合している

3.

"Electrical Control of Cyclotron Resonance in Dual-Gated Trilayer Graphene"

M. Onodera, M. Arai, S. Masubuchi, K. Kinoshita, R. Moriya, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida  
Nano Letters **19**, 8097 (2019).

概要:

グラフェンを用いた広い波長領域に検出感度を持つ中赤外~THz 光検出素子を目標として、三層グラフェンに中赤外光を照射し光応答を観測した。三層グラフェンのランダウ準位は単層グラフェン的なランダウ準位と二層グラフェン的なランダウ準位から構成される。垂直電場の印加によりランダウ準位の混成が生じるため、ランダウ準位およびサイクロトロン吸収エネルギーが変調される。実際、バックゲート電圧の印加により共鳴磁場が変化するため、サイクロトロン共鳴吸収/発光波長を外部電場によって変調可能であることを示唆している。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ①「町田」グループ

研究代表者: 町田 友樹 (東京大学生産技術研究所 教授)

研究項目

・ファンデルワールス超格子の作製と光機能素子の実現

#### ②「谷口」グループ

研究代表者: 谷口 尚 (物質・材料研究機構 フェロー)

研究項目

・高圧下液相成長法による高品位二次元機能性単結晶の創製と光物性評価

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

埼玉大学理工学研究科 上野啓司准教授:

強磁性金属層状物質  $\text{Fe}_{0.25}\text{TaS}_2$  および  $\text{Cr}_{0.33}\text{TaS}_2$  結晶の提供を受けている。

名古屋大学理学研究科 北浦良准教授:

CVD 成長した  $\text{WS}_2$  結晶の提供を受けている。

東京大学生産技術研究所 岩本敏准教授:

フォトニック結晶の提供を受けていたが共同研究完了。

大阪府立大学工学系研究科 高橋和准教授:

フォトニック結晶の提供を受けている。

Professor Charles G. Smith (Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge):

Scanning Gate Microscopy を用いた空間分布測定で協力を受けている。

Professor Bernard Plaçais (Department of Physics, Ecole Normale Supérieure):

ディラックフェルミオン光学を利用した新機能素子の数値シミュレーションで協力を受けている。

Professor Jérôme Faist (ETH Zurich):

量子カスケードレーザを世界で初めて実現した第一人者。量子カスケードレーザ技術で協力を受けている。

Professor Tobin Fillter (Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto):

ファンデルワールスヘテロ構造のナノトライボロジー (摩擦測定) で協力を受けている。