

異なる層状物質を自由に積層し、新物質を生み出す

Keyword: ファンデルワールス・エピタキシー

本稿で紹介する「ファンデルワールス・エピタキシー」は1984年に、当時筑波大助教授であった小間篤（現・東大名誉教授）らによって、世界で初めて提唱・実証された概念である。¹⁾ ある物質の単結晶超薄膜を、異なる物質の表面上に原子レベルで厚さを制御して積層成長できれば、自然界には存在しない人工結晶を創り出すことができる。基板と成長物質が異なる薄膜成長はヘテロ成長と呼ばれ、また基板表面に結晶方位の揃った単結晶薄膜を成長することをエピタキシャル成長という。ヘテロ成長ではほとんどの場合、用いる基板と成長薄膜の間で結晶構造、格子定数、熱膨張率などが異なり、この違いが良質な単結晶薄膜のヘテロエピタキシャル成長を困難にしている。

例えば半導体素子材料として用いられているSi、Ge等の14族元素半導体や、GaN、GaAs等の13-15族化合物半導体などの共有結合性の単結晶清浄表面は、ダングリングボンド（結合手が切れてぶらぶらした状態）が存在するために非常に活性で、化学反応を容易に起こす。このような基板表面上に他の物質をヘテロ成長しようとする場合、その界面に共有結合性の強い結合が生じる。ここで基板と成長しようとする物質の結晶構造や格子定数が異なる場合（図1(a)）、成長する薄膜の構造や格子定数はこの強い結合によって、本来のものからは歪められてしまう（図1(b)）。成長する膜厚がごく薄い間は、薄膜の構造や格子定数が基板と等しくなるように歪み、その結果結晶軸方位が基板と揃ってエピタキシャル成長する場合もある（図1(c)）。しかし膜厚が増加し、蓄積された歪みエネルギーがある臨界値を超えると、薄膜中には格子不整合転位と呼ばれる欠陥が発生し、薄膜の結晶性は悪化してしまう（図1(d)）。

一方、グラファイト、六方晶窒化ホウ素（h-BN）、あるいは二硫化モリブデン（MoS₂）や二セレン化ニオブ（NbSe₂）といった遷移金属ダイカルコゲナイドなどの物質は、強い

共有結合により形成される単位層が、弱いファンデルワールス力を介して積層する2次元的結晶構造を持つ（図2(a)）。このため層状物質はその単位層に沿って容易に劈開し、劈開面は活性なダングリングボンドを持たない。このような層状物質の劈開面を基板として用い、それとは異なる層状物質の薄膜をヘテロ成長しようとする場合、基板に入射する原料物質は反応性が非常に高い場合を除き、不活性な基板表面とは強い結合を形成しない。その一部は再蒸発し、残りは基板表面上を拡散した後に成長核を形成し、薄膜へと成長していく。その際、基板と薄膜との間には弱いファンデルワールス力しか存在せず、強い結合に起因する歪みは生じない。そのため成長する層状物質は、結晶構造や格子定数が基板とは大きく異なっても、それ自身の結晶構造・格子定数を持ってエピタキシャル成長することができる（図2(b)）。さらに成長膜厚を増加させても、格子不整合による歪みは蓄積せず、結晶性は悪化しない、と考えられる。

このようなアイデアの下、小間らは単結晶MoS₂の劈開面上に、NbSe₂薄膜を分子線エピタキシー法（MBE）により成長することを試みた。MoS₂の格子定数は $a=0.316$ nm、NbSe₂の格子定数は $a=0.345$ nmであり、約9%の格子不整合が存在する。反射高速電子回折法や低速電子エネルギー損失分光法により結晶構造、電子状態の測定を行った結果、大きな格子不整合が存在するにもかかわらず、NbSe₂薄膜が界面の第1層目から、それ自身の格子定数と電子状態を保ち、基板とは面内の結晶軸を平行にしてヘテロエピタキシャル成長していることが実証された。^{1,2)} このように異種層状物質間で、弱いファンデルワールス力を介して進行するヘテロエピタキシャル成長を、小間らは「ファンデルワールス・エピタキシー」と命名した。

ファンデルワールス・エピタキシーは、当初は層状物質

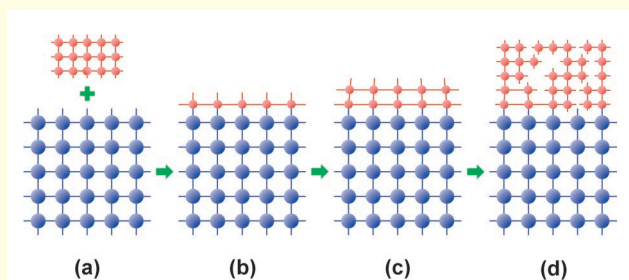


図1 ダングリングボンドを有する基板表面上での格子不整合ヘテロ成長における欠陥生成の模式図。

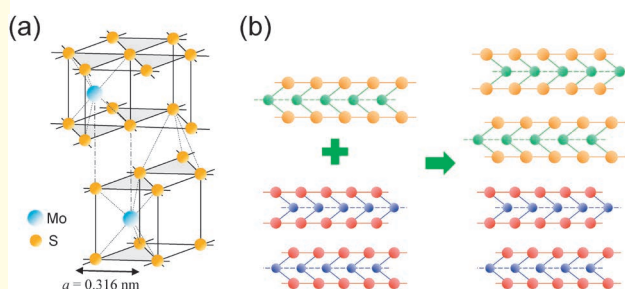


図2 (a) 2H-MoS₂の結晶構造. (b) ファンデルワールス・エピタキシーの模式図.

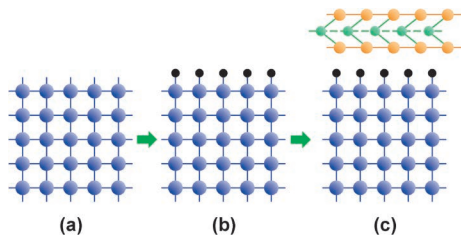


図3 3次元の結晶構造を持つ物質表面のダングリングボンドを終端不活性化して基板に用いたファンデルワールス・エピタキシー。

間でのヘテロエピタキシャル成長として研究されたが、活性的なダングリングボンドが存在するSiやGaAsなどの単結晶(図3(a))が基板であっても、それらのボンドを適当な原子によって規則的に終端し不活性化することができれば(図3(b))、その表面は層状物質劈開面に類似した不活性表面となり、ファンデルワールス力を介した層状物質薄膜のヘテロエピタキシャル成長が可能となる(図3(c))。このような不活性化基板表面としては、硫黄あるいはセレン終端したGaAs(111) A, B面、水素終端Si(111)面、フッ素終端CaF₂(111)面などがある。これらの基板上で、遷移金属ダイカルコゲナイドや層状13-16族化合物(GaS, GaSe等)のファンデルワールス・エピタキシーが実証されている。²⁻⁴⁾

その後世紀が変わり2004年、英マンチェスター大のA. Geim, K. Novoselovらのグループが、粘着テープを利用した「機械的剥離法」と呼ばれる手法により、グラファイトの単位層であるグラフェンを、絶縁性基板上へ転写することに成功した。⁵⁾ これにより可能となった様々なグラフェン物性研究の成果により、二人は2010年ノーベル物理学賞を授与された。機械的剥離法による単層薄片転写は、グラフェン以外にもh-BNやMoS₂等の、数多くの種類の層状物質について実現している。⁶⁾ さらに、種類が異なる層状物質の単層薄片を、何回も繰り返して剥離・転写してヘテロ積層し、自然には存在しない構造を持つ新物質を作製することも可能となっている。Geimらはこのような層状物質ヘテロ積層構造を「ファンデルワールスヘテロ構造(van der Waals heterostructure)」と名付けたが、⁷⁾ 「層状物質をヘテロ積層することで新物質を創り出す」という概念は、それに先立つこと約30年前に、小間らを実証していたのである。

さて、ここまでの議論では、層状物質の単位層間に働く結合力は弱く、ヘテロ成長する薄膜は歪まない、としてきた。しかし、単層化された層状物質の電子状態は、層間結合の消失によりバルク固体の電子状態から大きく変化することが報告されている。^{8,9)} 格子定数が異なる層状物質を

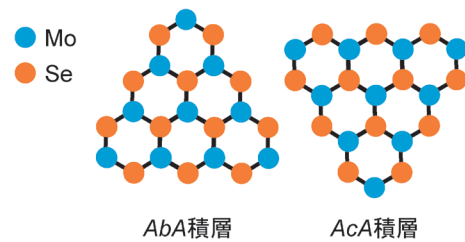


図4 MoSe₂単層膜を上から見たときの、Mo, Se各原子層の積層構造。二つの積層構造は鏡像関係の双晶となり、間に境界欠陥が生じる。

ヘテロ積層する際に、層間に働く力によって結晶格子に歪みや欠陥が生じることは本当に無いのであろうか。

実は近年、単結晶グラファイト基板上にヘテロ成長したMoSe₂の単層膜(結晶構造はMoS₂と同一)を走査型トンネル顕微鏡や走査型透過電子顕微鏡により観察したところ、Se-Mo-Seの3原子層からなる広く連続したMoSe₂単層膜中で、AbA積層構造とAcA積層構造(図4)が、基板の炭素原子との位置関係に応じて周期的に現れることが発見されている。¹⁰⁻¹²⁾ すなわちMoSe₂単層膜中で、上下のSe層は広く連続した3角格子(原子位置A)を形成する一方で、Se層に挟まれるMo原子のSe原子に対する位置が、グラファイト基板表面の炭素原子の位置に応じて、bサイトあるいはcサイトと周期的に変化する、というのである。AbA積層領域とAcA積層領域は鏡像関係の双晶となり、間には境界欠陥が生じる。この現象は成長条件に依存して現れ、¹¹⁾ また他の層状物質基板/薄膜の組み合わせでも観察されている。¹³⁾ 今後は層状物質の層間に働く「ファンデルワールス力」を正確に理解し、ヘテロ成長時にどのようにして薄膜の構造が決まっていくのか、実験、理論の両面から詳細に解明していくことが必要であろう。

参考文献

- 1) A. Koma et al., *Microelectron. Eng.* **2**, 129 (1984).
- 2) 小間 篤, *応用物理* **62**, 758 (1993).
- 3) A. Koma et al., *Appl. Surf. Sci.* **41-42**, 451 (1990).
- 4) K. Ueno et al., *Appl. Phys. Lett.* **56**, 327 (1990).
- 5) K. S. Novoselov et al., *Science* **306**, 666 (2004).
- 6) K. S. Novoselov et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **102**, 10451 (2005).
- 7) A. K. Geim and I. V. Grigorieva, *Nature* **499**, 419 (2013).
- 8) T. Li and G. Galli, *J. Phys. Chem. C* **111**, 16192 (2007).
- 9) A. Splendiani et al., *Nano Lett.* **10**, 1271 (2010).
- 10) H. Liu et al., *Phys. Rev. Lett.* **113**, 066105 (2014).
- 11) L. Jiao et al., *New J. Phys.* **17**, 053023 (2015).
- 12) Y. Ma et al., *ACS Nano* **11**, 5130 (2017).
- 13) H. Diaz et al., *Appl. Phys. Lett.* **108**, 191606 (2016).

上野啓司<埼玉大学大学院理工学研究科 kei@chem.saitama-u.ac.jp>

(2017年11月1日原稿受付)