

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13283

研究課題名(和文)原子層における超伝導探索

研究課題名(英文)Fabrication and electronic properties of Atomic-layer metals

研究代表者

北浦 良 (Kitaura, Ryo)

名古屋大学・理学研究科・准教授

研究者番号：50394903

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属の原子層を作製する手法を確立することで、2次元金属における超伝導の研究の進展に寄与することを目的とした。そのため、NbS₂やNbSe₂などバルク結晶では超伝導体として知られている層状物質を対象とし、化学気相成長法(CVD法)および分子線エピタキシー法(MBE法)を用いてその単層を選択的に成長させることを目指した。その結果、NbS₂、NbSe₂いずれについても単層を得ることに成功した。特に、NbSe₂についてはMBE法を用いることで単層の選択成長に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we have developed growth method of atomic-layer metals to explore electronic properties, in particular, superconductivity in these metals. For this purpose, we have focused on NbS₂ and NbSe₂, layered metals know as superconductors, and chemical vapor deposition and molecular beam epitaxy method. Through this work, we have successfully grown monolayer NbS₂ and NbSe₂. Selective growth of monolayer NbSe₂ via MBE growth is particularly important for future investigation of superconductivity in 2-dimensional limit.

研究分野：物質科学

キーワード：原子層 結晶成長 超伝導

1. 研究開始当初の背景

“極限の薄膜(原子膜)で超伝導が存在するか?”は興味深い根源的な問題である。近年、Si 基板への Pb 単原子蒸着膜において超伝導が見出され、大きな注目を集めている(Science, 324, 1314 (2009))。しかしながら、報告された Pb/Si 系では、Pb と Si 基板が強く結合しており純粋な原子膜とは言えない。もし、ダングリグポンドを持たない層状物質の1層分(原子層物質)で超伝導が見出されれば、Pb/Si 系とは異なる“極限の薄膜超伝導体”を実現できることになる。

一方、2005年のグラフェン発見を契機とした原子層物質の研究が大きく発展し、さまざまな層状物質について、その1層分に相当する原子層物質を取扱う手法が成熟しつつあるが、金属の原子層を単離することは依然として困難である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属の原子層を作製する手法を確立することで、2次元金属における超伝導の研究の進展に寄与することである。対象とするのは、NbS₂やNbSe₂などバルク結晶では超伝導体として知られている層状物質の単層である。これらは、金属結合に由来する強い層間相互作用によって多層化する傾向が強く、単層を実現するためには精密な結晶成長が必要となる。この結晶成長法として本研究で用いるのが、化学気相成長法(CVD法)および分子線エピタキシー法(MBE法)である。これらの手法を用いて、再現性良く単層を得る手法を開拓し、その基礎的な物性を調べることを目指す。

3. 研究の方法

上記した通り、CVD および MBE 法を用いて結晶成長を行う。CVD 法では、塩化ニオブと硫黄をそれぞれ原料とし、ホットウォールタイプの CVD 装置を用いる。MBE 法では、単体のニオブとセレンをそれぞれ原料とし、電子線加熱および低温 K セルによって蒸発させ、分子線と来て基板上へ照射する。両者とも、基板には六方晶窒化ホウ素(hBN)およびサファイアを用いた。

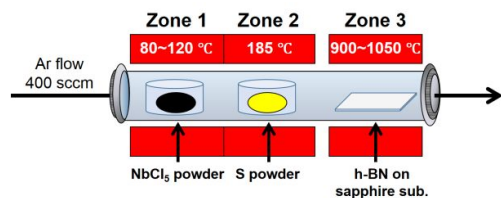


図 1. CVD 法による NbS₂ 成長の概要

図 1 には、CVD 法による NbS₂ 成長の概要を示した。図にあるとおり、最上流に NbCl₅ を二番目に硫黄の粉末をそれぞれ石英製のカップに入れ、反応管の中に設置した。最下流には、基板を設置し、上流で加熱蒸発した原料を流し込むことで、NbS₂ を成長させた。成長させた試料は、Raman 分光および AFM 観察で構造を同定したのち、その電気伝導度

の温度依存性を測定した。

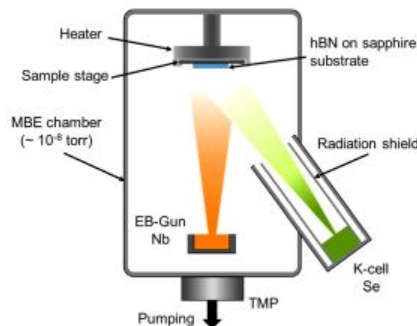


図 2. NbSe₂ の成長に用いた MBE 装置の概略図

図 2 には NbSe₂ の成長に用いた MBE 装置の概略図を示す。図に示した通り、基板を成長室の上面に設置し、Nb および Se を同時に分子ビームとして基板に照射した。分子ビームの強度は、膜厚計およびフラックスモニターでモニターした。作製した試料は、上記と同様に Raman 分光および AFM 観察によってその構造を確認した。

4. 研究成果

図 3 に hBN 基板上に成長した NbS₂ の AFM 像を示す。hBN 上にファセット成長した三角

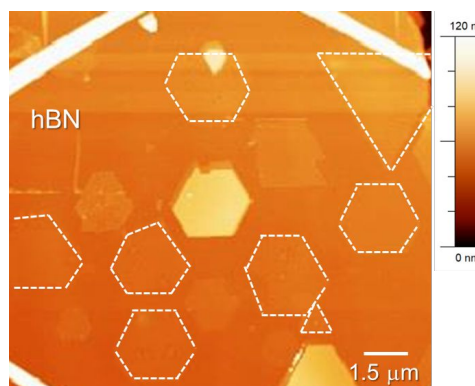


図 3. hBN 上に成長した NbS₂ の AFM 像

形や六角形の結晶が確認できる。Raman スペクトルから、それらは 3R-NbS₂ であることが確認できた。また、成長した NbS₂ はその大部分が 5 層以下であり、これまでに報告されている CVD 成長させたものよりもはるかに薄いことが明らかとなった。さらに、数は少ないものの、単層 NbS₂ も確認され、世界初の単層 NbS₂ の CVD 成長である。

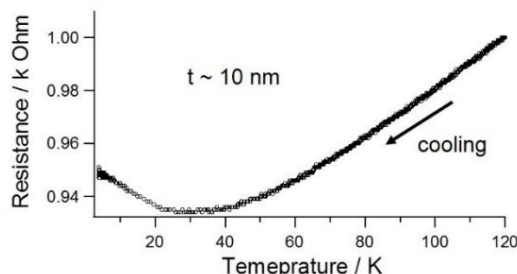


図 4. hBN 上に成長した NbS₂ の電気抵抗の温度依存性

図 4 には、薄層の NbS₂ の電気抵抗の温度依存性を示す。低温で超伝導転移は見られなかったものの、50 K 以上では温度に対してほぼ線形の電気抵抗を示しており、フォノン散乱による電気抵抗の温度依存性が現れる金属の挙動を示している。本手法で合成した NbS₂ は、すべて金属的挙動を示し、以前報告されているギャップがあるかのような報告とは対照的である。



図 5. サファイア上に成長した NbS₂ の AFM 像

図 5 にはサファイア上に成長した NbS₂ の AFM 像を示す。hBN 上へ成長した NbS₂ とはことなり、7~30 層の NbS₂ が成長した。また、成長した結晶の形状は、hBN 上へ成長したものと異なり、不規則な形状となっている。これは、結晶成長の律速過程がサファイア上と hBN 上で異なっていることを反映している。この律速段階の違いは、基板上での原料の拡散速度を反映しており、薄くファセット成長した NbS₂ の実現には hBN 基板が有効であることがわかった。

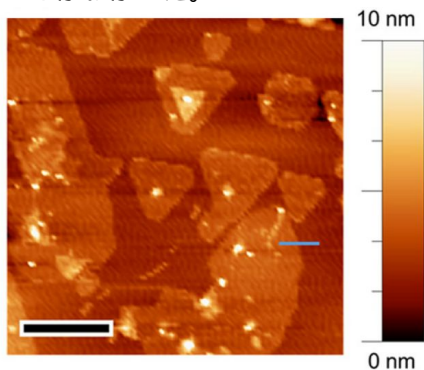


図 6. hBN 上に成長した NbSe₂ の AFM 像

図 6 には、hBN 上へ MBE 成長させた NbSe₂ の典型的な AFM 像を示す。頂点を切り落とした三角形の形状で、NbSe₂ の結晶が成長していることがわかる。AFM の高さ分析から、成長した NbSe₂ は大部分が単層であることが分かった。MBE 法では、Nb および Se の供給速度を精密にコントロール可能であり、この制御性が単層の選択的実現に有効であったと考えられる。また、NbS₂ の CVD 成長と同じく、サファイア上と hBN 上での成長には大きな違いがあり、サファイア上では hBN 上比べて分厚く形の揃った結晶が得られた。これも、CVD 成長と同様に律速段階の違いに

起因していると考えられ、単層の金属を得るためには、hBN 基板が有効であった。

上述のように、本研究では CVD 法および MBE 法を用いることで、二次元金属（単層 NbS₂, 単層 NbSe₂）を得ることができた。さらに、NbS₂ については電気伝導度の測定を行い、超薄膜でも金属的伝導を示すことを明らかとした。本研究で確立した方法を用いることで、今後二次元金属の理解が進むことが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

S. Zhao, et. al., Two-dimensional metallic NbS₂: growth, optical identification and transport properties, *2D Materials*, 3 (2), 025027 (2016)、査読有り

T. Hotta et. al., Molecular beam epitaxy growth of monolayer niobium diselenide flakes, *Appl. Phys. Lett.*, 109 (13), 133101 (2016)、(査読有り)

〔学会発表〕(計 7 件)

Sihan Zhao et. al., Single- and few-layer metallic transition metal dichalcogenides: growth, optical and electronic transport properties, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, the Hynes Convention Center (Boston, 米国), 2016.11.29-12.4

Sihan Zhao et. al., Single- and few-layer metallic NbS₂: growth, optical identification and transport properties, Recent Progress in Graphene Research, Mantra Resort (Victoria, Australia), 2015. 10.24-30

Sihan Zhao et. at., Single- and few-layer metallic NbS₂: growth, optical identification and transport properties, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場(名古屋市) 2015.9.13-16、

Takato Hotta et. al., Growth and characterization of single- and few-layer NbS₂ and NbSe₂, 第 49 回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、北九州国際会議場(北九州市) 2015.9.7-9

Sihan Zhao et. al., Two-dimensional metallic niobium disulfide (NbS₂): preparation, optical characterizations and transport properties, NT15, 豊田講堂(名古屋大学) 2015. 6.28-7.3

Sihan Zhao, et. al., Few-layer-thin Two-dimensional Metallic Niobium Disulfide Nanosheets: Preparation, Optical Characterization and Transport Properties, APS March Meeting 2015, サンアントニオ、テキサス(米国) 2015.3.2-6, ポスター

Sihan Zhao et. al., Few-layer-thin Two-dimensional Metallic Niobium Disulfide Nanosheets: Preparation, Optical

Characterization and Transport Properties 、
The 29th International Winter School on
Electronic Properties of Novel Materials、キ
ルヒバーク(オーストリア) 2015.3.7.-14
〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/people/
kitaura/index.html](http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/people/kitaura/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北浦 良 (Kitaura, Ryo)

名古屋大学・理学系研究科・准教授

研究者番号：50394903

(4) 研究協力者

趙思瀚 (Zhao, Sihan)

堀田 貴都 (Hotta, Takato)