

令和 4 年 5 月 13 日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05248

研究課題名(和文)三元系ミスフィット層状化合物の単結晶育成と新規機能の開拓

研究課題名(英文)Single crystal growth and new function development of ternary misfit-layered compounds

研究代表者

長尾 雅則 (Nagao, Masanori)

山梨大学・大学院総合研究部・准教授

研究者番号：10512478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：Nb-Bi-Se、Nb-Sn-Se系ミスフィット層状化合物の単結晶育成とその物性評価を行った。これらの単結晶は、アルカリ金属塩化物をフラックスに用いることで、その育成に成功した。物性評価は、主に超伝導特性の評価とトンネル分光について行った。バルクでは、初めての報告となる多層構造のミスフィット層状化合物の単結晶育成にも成功し、それらが超伝導になることをあきらかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

層状構造を有する化合物において、様々な機能が報告されている。その一つに低温で見られる超伝導現象があり、それが起こる臨界温度は、総じて層状化合物で高い。高い臨界温度(特に室温)を有する超伝導体の発見は、損失のない電力送電を可能にするなど社会的なインパクトは大きい。そういった状況の中、本研究では、層状化合物の一つであるミスフィット層状化合物に着目し、その単結晶育成と超伝導特性について研究を行った。これは、高い臨界温度の起源をあきらかにするといった目的の研究の一つとして行った。また、ミスフィット層状化合物における新たな機能の探索も焦点に研究を行った。

研究成果の概要(英文)：Nb-Bi-Se, Nb-Sn-Se-based misfit-layered compounds single crystals have been successfully grown using alkali metal chloride. Those grown single crystals were evaluated to the physical properties which were mainly superconductivity and tunneling spectroscopy. Additionally, multi-layered Nb-Bi-Se, Nb-Sn-Se-based compounds bulk single crystals were obtained, which were observed to become superconductivity.

研究分野：単結晶育成, 超伝導

キーワード：ミスフィット層状化合物 フラックス成長 走査トンネル分光法 超伝導

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究で扱った三元系層状カルコゲナイド AMX_3 ($A=Sn,Pb,Bi,Y,La-Lu$ $M=Nb,Ta,Ti,Cr,V$ $X=S,Se$) は、AX 層と MX_2 層が積層した層状構造を有しており、A, M, X の元素選択性が豊富な化合物である。この化合物は、 $(AX)(MX_2)$ と表記することができ、AX 層と MX_2 層は、対称性が異なることから、不整合積層界面が形成され、特異な物性の発現が期待される。このような化合物は、ミスフィット層状化合物と呼ばれている。また、AX 層と MX_2 層を任意に選択することで、様々な機能を実装できる。さらに、これらの層は、ファンデルワールス (vdW) 力によって結合しているため、容易にへき開が可能で、1 ユニットセルの極薄膜の作製も可能と考えられており、ポストグラフェン物質としても期待されている。これらを実現するにあたり、単結晶の育成が必要不可欠である。しかし、系統的な単結晶育成手法が確立しておらず、未だ物性があきらかになっていない組成(化合物)が多く存在する。

2. 研究の目的

$BiNbSe_3$ ($A=Bi$, $M=Nb$, $X=Se$) についてアルカリ金属塩化物をフラックスに用いることで、単結晶の育成に成功しており、その知見を元に、 AMX_3 単結晶の育成手法の確立を行った。育成した単結晶の物性評価として、主に超伝導特性と走査トンネル顕微鏡/分光 (STM/STS) による局所状態の評価を行った。

3. 研究の方法

AMX_3 単結晶を塩化セシウム ($CsCl$) ベースのアルカリ金属塩化物フラックスを用いて育成し、その条件探索を行った。得られた単結晶の組成をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS)、 c 軸方向の格子定数を X 線回折 (XRD) によって調べ、育成結晶が既報の AMX_3 であるか、新規物質であるかを判別した。物性評価として、低温での電気抵抗測定により超伝導性、STM/STS によって、ミスフィット層状化合物特有の不整合積層界面における局所構造及び電子状態を調べた。

4. 研究成果

本研究期間において、 AMX_3 ($A=Sn,Pb,Bi$ $M=Nb,Ta$ $X=S,Se$) について単結晶の育成を行った。 $BiNbX_3$ ($A=Bi$, $M=Nb$, $X=S,Se$) について単結晶の育成を確認した。この中で、 $X=Se$ の単結晶育成において、これまでに報告のない超伝導転移温度を有する層が intergrowth していることをあきらかにした [1]。また、 $BiNbSe_3$ に対する STM/STS 測定を行い、 $BiSe$ 層や $NbSe_2$ 層での表面原子構造の観察や電子状態観測に成功した。さらに、同一視野内に両方の層が存在する積層領域の観測にも成功しており、不整合積層に関する情報を直接議論できると期待される。現在データの解析を進めている。

$SnNbSe_3$ ($A=Sn$, $M=Nb$, $X=Se$) の単結晶育成では、育成条件 (各元素の仕込み組成や育成時の熱処理温度など) を変えることで、 $SnSe$ 層が多層構造となった $(SnSe)_n(NbSe_2)$ (n : 自然数) 単結晶が得られることがあきらかとなった。 $n=1, 2, 3, 5$ の単結晶について育成が確認された [2]。 $n=1$ については、バルク単結晶の育成が報告されている [3] が、 $n=2, 3, 5$ については、薄膜での報告のみである [4]。図 1 にこれら試料の電気抵抗率の温度依存性 ($\rho-T$ 特性) を示す。すべての試料において超伝導転移を確認するとともに、 n の増加に伴って超伝導転移温度 T_c が低下した。これは、薄膜での研究と同様の傾向となった [5]。 $n=2$ については、緩やかな 2 段転移が見られ、異相が存在する可能性が示唆された。これまでに薄膜試料で得られている T_c [5] と比べ、高い値となり、バルク単結晶特有の振る舞いである可能性が示唆された。現在、得られた単結晶の構造解析等を進め、この理由をあきらかにするため、研究を進めている。

$SnNbS_3$ ($A=Sn$, $M=Nb$, $X=S$) および $SnTaS_3$ ($A=Sn$, $M=Ta$, $X=S$) についてもミスフィット層状化合物の単結晶育成を確認しており、 AMX_3 系化合物の単結晶育成に $CsCl$ 系のフラックスが有用であることがあきらかとなった。図 2 に $Sn-Nb-S$ 系単結晶の走査電子顕微鏡像 (SEM 像) を示す。

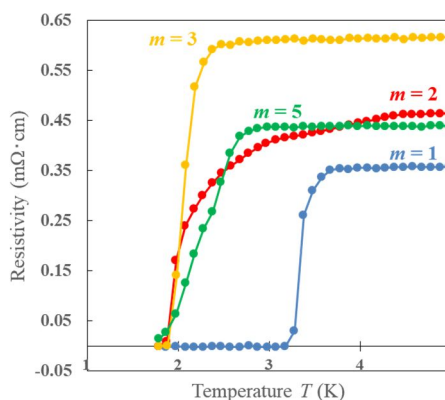


図 1 $(SnSe)_n(NbSe_2)$ 系ミスフィット層状化合物単結晶の $\rho-T$ 特性

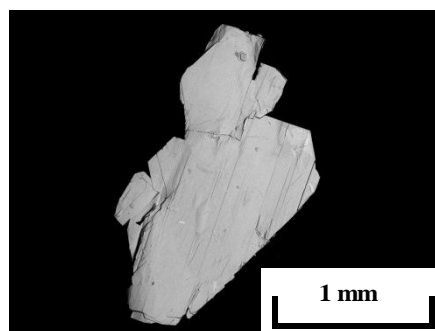


図 2 $Sn-Nb-S$ 系ミスフィット層状化合物単結晶の SEM 像

PbNbS₃(A=Pb, M=Nb, X=S)の単結晶育成では、PbNbS₃単相の結晶を得ることができなかったが、異相としてCsがインターカレーションしたNbS₂(Cs-NbS₂)が生成することがあきらかとなった。これは、フラックスとして用いたCsClの一部がPbによって還元され、PbCl₂が生成することで、CsがNbS₂にインターカレーションしていることがわかった。そこで、Pbの代わりにCdを用いることで、Cs-NbS₂の単結晶が得られることがあきらかとなった[6]。この結果から、アルカリ金属塩化物に還元剤を加えることで、アルカリ金属をターゲット物質にインターカレーションすることができる新たな手法であることがわかり、本研究を別の方向へと発展させた。

引用文献

- [1] M. Nagao, A. Miura, Y. Horibe, Y. Maruyama, S. Watauchi, Y. Takano, I. Tanaka, *Solid State Commun.* **321** (2020) 114051.
- [2] 周 日発, "フラックス法による Nb-Sn-Se 系ミスフィット層状化合物[(SnSe)₁₊]_m(NbSe₂)_nの単結晶育成と超伝導特性評価", 山梨大学 先端材料理工学科 2021 年度 卒業論文.
- [3] H. Bai, X. Yang, Y. Liu, M. Zhang, M. Wang, Y. Li, J. Ma, Q. Tao, Y. Xie, G.-H. Cao, Z.-A. Xu, *J. Phys.: Condens. Matter* **30** (2018) 355701.
- [4] M. B. Alemayehu, M. Falmbigl, K. Ta, C. Grosse, R. D. Westover, S. R. Bauers, S. F. Fischer, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* **27** (2015) 867–875.
- [5] M. Trahms, C. Grosse, M. B Alemayehu, O. K Hite, O. Chiatti, A. Mogilatenko, D. C Johnson, S. F Fischer, *Supercond. Sci. Technol.* **31** (2018) 065006.
- [6] M. Nagao, A. Miura, Y. Maruyama, S. Watauchi, Y. Takano, I. Tanaka, *Z. Naturforsch. B* **76** (2021) 739-743.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nagao Masanori, Miura Akira, Horibe Yoichi, Maruyama Yuki, Watauchi Satoshi, Takano Yoshihiko, Tanaka Isao	4. 巻 321
2. 論文標題 Growth and anisotropy evaluation of NbBiCh ₃ (Ch = S, Se) misfit-layered superconducting single crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Communications	6. 最初と最後の頁 114051 ~ 114051
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssc.2020.114051	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 Fujita Yuma, Kinami Koki, Hanada Yuji, Nagao Masanori, Miura Akira, Hirai Shigeto, Maruyama Yuki, Watauchi Satoshi, Takano Yoshihiko, Tanaka Isao	4. 巻 5
2. 論文標題 Growth and Characterization of R0BiS ₂ High-Entropy Superconducting Single Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 16819 ~ 16825
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01969	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 Nagao Masanori, Miura Akira, Urushihara Daisuke, Maruyama Yuki, Goto Yosuke, Mizuguchi Yoshikazu, Moriyoshi Chikako, Kuroiwa Yoshihiro, Wang Yongming, Watauchi Satoshi, Asaka Toru, Takano Yoshihiko, Tadanaga Kiyoharu, Tanaka Isao	4. 巻 8
2. 論文標題 Flux Growth and Superconducting Properties of (Ce,Pr)0BiS ₂ Single Crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry	6. 最初と最後の頁 44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2020.00044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Masanori Nagao, Yuji Hanada, Akira Miura, Yuki Maruyama, Satoshi Watauchi, Yoshihiko Takano, Isao Tanaka
2. 発表標題 Growth of (La,Ce,Pr)0BiS ₂ system superconducting single crystals
3. 学会等名 The 8th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 根岸瑞樹, 出村郷志
2. 発表標題 フラックス法によるミスフィット化合物(SnSe) _{1.16} (NbSe ₂) ₂ の合成条件の確立と物性評価
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長尾雅則, 丸山祐樹, 綿打敏司, 高野義彦, 田中功
2. 発表標題 BiNbSe ₃ 層状超伝導体単結晶の育成とその超伝導異方性の評価
3. 学会等名 2019年 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019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
研究分担者	出村 郷志 (Demura Satoshi) (90734939)	日本大学・理工学部・助手 (32665)	

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