

化学気相蒸着法による強相関電子系 2 次元物質の 基盤的合成技術の確立と創発機能デバイスの創出

柳 瀬 隆^{*1} 福 地 厚^{*2}
高 牟 礼 光 太 郎^{*3}

Synthesis of Strongly Correlated Two-dimensional Materials by Chemical Vapor Deposition and Application to Emergent Functional Devices

Takashi YANASE^{*1}, Atsushi FUKUCHI^{*2} and Kotaro TAKAMURE^{*3}

We demonstrated that epitaxial TaS₂ with triangle domains was unidirectionally grown on sapphire by chemical vapor deposition with a separate-flow system. Fluid simulation verified that the convection and temperature gradient that have effect on the reproducibility exist in the reaction tube. 1T-TaS₂ films occasionally obtained although it was unable to control the phase of TaS₂, which is probably due to the issue of the cooling process. Since the clear metal-insulator transition was observed in the temperature dependence of resistance for 1T-TaS₂, we concluded that our TaS₂ had good quality for applications.

1. 背景と目的

グラフェンの研究が契機となり、他の 2 次元物質も再び注目されるようになった。その中で遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDC, MX₂:M=Mo, Hf, W など, X=S, Se, Te)は 20 種以上からなる 2 次元物質群で、グラフェンにはない特性と多様性から注目されている。実際に、TMDC は半導体や金属のみならず超伝導体等の強相関電子系物質までを含み、ナノエレクトロニクス・太陽電池・触媒などへの応用を目指して研究が行われている、このような 2 次元物質を用いた科学を原子層科学と呼び、原子層科学を更に発展させるためには専門家が集結して包括的かつ探求的な研究を推進する必要がある。

本研究では図 1 に示すように固体化学(柳瀬)、強相関エレクトロニクス(福地)、流体シミュレーション(高牟礼)の専門家が集結して原子層科学に取り組んだ。TMDC 系材料に関する研究フェーズを一段高めるためには、装置の設計と開発→材料の合成→物性評価という一連の流れを構築する必要があった。異分野の専門家が密に連携し、効率的に研究を推進できるスカラー共同研究はまさにうってつけである。スカラー共同研究 Phase1 では、各人が得意とする研究分野を中心として小テーマを設け、互いにフィードバックしながら研究を推進した。共同研究を通じて

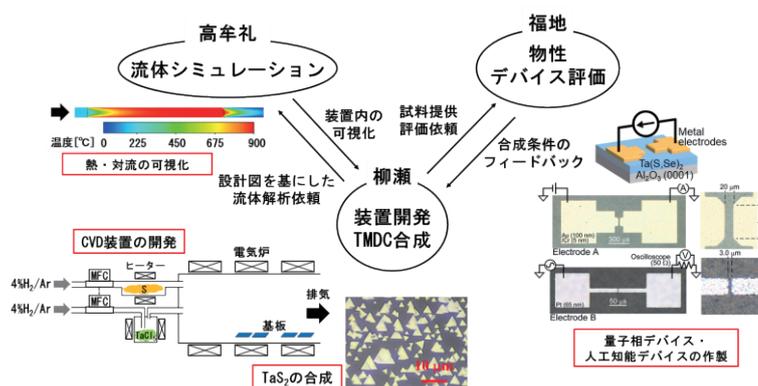


図 1 スカラー共同研究におけるそれぞれの役割とつながり。

TMDC の基盤合成技術を確立し、さらにその多彩な機能物性を活かした創発的電子デバイス(非従来型トランジスタ、高度人工知能素子等)を開発することが本研究の目的である(図 1 参照)。具体的に設定した小テーマは次の 3 つである。

- ① 自動ガス供給システム付き流路分離型化学気相蒸着法(CVD)による TMDC の統一的合成法の確立(柳瀬)
- ② 流体シミュレーションを用いた CVD 装置の最適化(高牟礼)
- ③ 強相関 TMDC 薄膜を利用した新規量子相の探索と抵抗変化デバイスへの応用(福地)

2024年3月1日 受理

^{*1} 東邦大学大学院理学研究科化学専攻

^{*2} 北海道大学大学院情報研究院情報エレクトロニクス部門

^{*3} 名古屋大学未来材料・システム研究所材料創製部門

2. 実験

Phase I では TMDC として TaS_2 に注目した。この材料は電荷密度波 (CDW) による転移が多彩であることに加えて、近年になって新たな量子相が探索されている系であり、さらには金属-絶縁体転移にもとづくスイッチングデバイスへの応用も可能な材料で、基礎と応用両面で興味深い。共同研究を開始するにあたり、柳瀬が独自に考案した流路分離式化学気相蒸着装置¹⁾ (CVD 装置) が TaS_2 の合成に適用可能であるかを検証した (図 2 参照)。この装置の特長は 3 つある。1 つ目は塩化物原料による合成を可能にしたことである。塩化物を利用した合成は従来からあったが大気暴露が避けられず、原料の酸化が常に問題になっていた。本装置では原料容器にバルブを取り付けることで、原料を大気から完全に遮断して取り扱うことができるようにした。その結果、原料の酸化を防止し安定的な合成ができるようになっただけでなく、原料を 20 回以上繰り返し使用できるようになった。2 つ目は原料を基板から切り離し、硫黄と遷移金属原料を独立に供給できるようにしたことである。これにより、精密な条件設定が可能になっただけでなく再現性も向上した。3 つ目はガス供給をコンピュータ制御とすることで人的影響を排除したことである。コンピュータ制御にしたことで、流量の切り替えを一秒未満の速さで出来るようになり条件設定の精密性も向上した。

具体的な合成条件は以下の通りである。6mm×6mm のサファイア基板を電気炉の中心に設置した後、電気炉・ TaCl_5 ・硫黄をそれぞれ 900-950°C・145-160°C・210°C に加熱した。その後、硫黄ラインの流量を 350sccm、 TaCl_5 ラインのそれを 150sccm として反応を開始した。反応時間は 300 秒とし、 TaCl_5 の供給を遮断することで反応を停止させた。

3. 研究結果および考察

CVD による合成を行う前に流体シミュレーションを用いて反応管内における対流の有無を解析した (図 2 参照)。すると、明らかに反応管の下部を通過して両端から中心へと向かい、そして中心から上部を通過して両端へと出ていくという対流が観察された。基板直上のガス速度は 10cm/s と平均流速である 2.19cm/s より大きく、対流の影響は無視できないほど大きいことが示唆された。また、反応管内部には大きな温度勾配が存在することも明らかとなり、これらの結果は基板位置の制御が再現性に影響を与えることを示している。そのため、本研究では ±1mm の精度で基板位置を制御した。

紙面の都合上、以下では反応温度 925°C、 TaCl_5 の温度 150°C、硫黄の温度 210°C で合成した TaS_2 の結果を記す。図 4 に光学顕微鏡像 (OM 像) を示す。結晶構造を反映した三角ドメインが観察され、ドメインサイズは約 5 μm と比較的大きかった。とりわけ注目すべきは三角ドメインが一軸方向に配向していることである。ここには示していないが、ヒストグラムを作成すると 76% のドメインが同一方向に揃って成長している。これはサファイア基板の (0001) 面が三回対称を有するため、特定の方向への成長が最安定になるためと考えられている²⁾。さらに、この試料について X 線回折 (XRD) パターンを取得した (図 5 参照)。すると、(0001) 面に対応する回折ピークのみが見られ基板に対してエピタキシャルに成長していることが確認された。層間距離は 0.596nm と計算され、これはバルク TaS_2 のそれと一致しており TaS_2 が生成していることを示す。エピタキシャル成長の事実は、OM 像で三角ドメインが基板に対して平行に成長している結果と矛盾しない。電子線回折 (SAED) からは (1010) 面に由来する d 値が 0.27nm と得られ、この結果も TaS_2 の生成を支持していた。さらに、X 線光電子分光法を用いて元素分析を行ったところ Ta と S の存在が確認された。ただし、表面から 2nm 程度まで自然酸化膜が形成しており、この表面酸化は単結晶 TaS_2 でも見られる。酸化膜は不動態としての役割を担っており、これ以上酸化が内部に進行することを防いでいる。結晶相を同定するために Raman 分光法を用いて評価・解析を行ったところ、2H 構造に特有の振動モードである E_{2g} (295 cm^{-1}) と A_{1g} (399 cm^{-1}) が観察された。反応温度である 925°C では 1T 構造が最安定であり、室温では 2H 構造が最安定である。まれに 1T 構造が得られることもあり、反応後の冷却過程で 1T から 2H に構造相転移が起こっていると推察している。

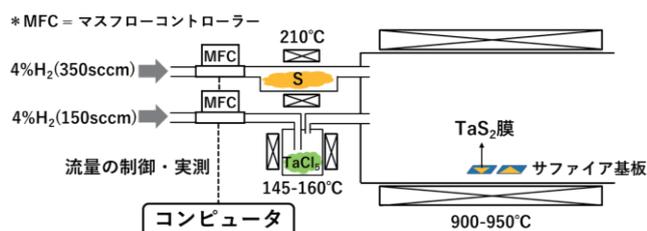


図 2 流路分離式化学気相蒸着装置 (CVD 装置)。

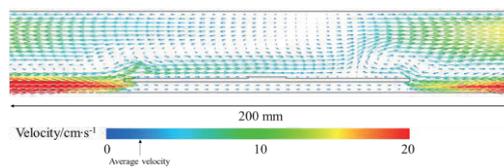


図 3 反応管内の流速分布に関するシミュレーション。

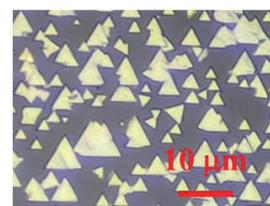


図 4 TaS_2 の光学顕微鏡像。

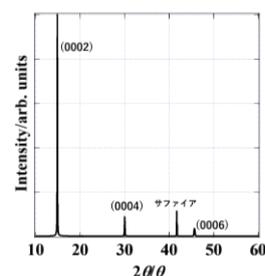


図 5 TaS_2 の XRD パターン。

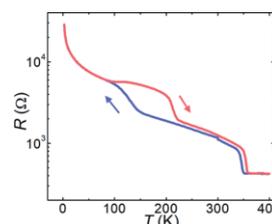


図 6 抵抗の温度依存性。

1T 構造の TaS₂ に対する抵抗の温度依存性を測定した結果を図 6 に示す。1T 相には 3 つの CDW が存在し、それぞれ Commensurate CDW (CCDW)・Nearly commensurate CDW (NCCDW)・Incommensurate CDW (ICCDW) である。ICCDW \leftrightarrow NCCDW の転移は 350K で NCCDW \leftrightarrow CCDW の転移は 215K/150K で起こる。NCCDW \leftrightarrow CCDW の転移は金属-絶縁体転移であり、大きな抵抗変化を示すと共にヒステリシスがあるのが特徴である。今回測定した 1T-TaS₂ の試料ではこの金属-絶縁体転移が明瞭に観測されており、非常に良質な膜が形成していることが示されている。

4. 結論および今後の展望

柳瀬が独自開発した流路分離式 CVD 装置が TaS₂ の合成にも有効であることを実証した。その上で、合成条件を適切に制御すれば一軸配向したエピタキシャル膜を作製できることを示した。得られた薄膜は XRD, SAED, XPS, Raman 分光より評価・解析を行い、TaS₂ であることを確認した。本研究で得られた TaS₂ はほとんどが 2H 構造であったが、まれに 1T 構造のものも見られた。1T 構造を選択的に得るためには合成後の急冷操作が必要で、今後の課題である。流体シミュレーション結果からは、反応炉内において大きな対流と温度分布が発生していることが明らかとなった。これは基板位置が再現性に影響を与えることを示している。また、対流と温度分布の発生は大面積化を妨げる要因となるので、将来的には電気炉を縦型化することでそれらを抑える必要があると考えている。1T-TaS₂ に対する抵抗の温度依存性を評価したところ明瞭な金属-絶縁体転移が観測されたことから、良質な膜が形成していることが示唆された。今後は 1T-TaS₂ を用いたスイッチングデバイスの作製と新規量子相の探索を行いたい。

今回は Phase2 への移行が叶わなかったが、本共同研究を通じて得られた協力関係は非常に強力なものとなった。研究期間内に論文を掲載できたことは大きな成果である³⁾。この協力関係を継続させ、科研費等への共同研究へと繋げたいと考えている。

謝辞

本研究は北海道大学大学院工学研究院の島田敏宏教授、東京都立大学大学院理学研究科の廣瀬靖教授、お茶の水女子大学基幹研究院の近松彰准教授の協力を得て行われました。この場を借りて感謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) T. Yanase, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 4467.
- 2) J. Dong, *et al.*, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 5862.
- 3) T. Yanase, *et al.*, *CrystEngComm*, **26** (2024) 341.

研究成果

- 1) 柳瀬 隆, 江橋美羽, 島田敏宏, 化学気相蒸着法によるエピタキシャル TaS₂ 薄膜の作製, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 2023 年 9 月 19 日.
- 2) Takashi Yanase, Miu Ebashi, Kotaro Takamura, Wataru Ise, Hiroki Waizumi, Akira Chikamatsu, Yasushi Hirose, Toshihiro Shimada, "Unidirectional growth of epitaxial tantalum disulfide triangle crystals grown on sapphire by chemical vapour deposition with a separate-flow system", *CrystEngComm*, **26** (2024) 341.