

令和元年6月3日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H03561

研究課題名(和文) 界面原子・分子層における局所高電界効果の理論計算

研究課題名(英文) Theoretical calculations on the effects of local high electric fields at interface atomic/molecular layers

研究代表者

渡邊 聡 (WATANABE, Satoshi)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：00292772

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：異種材料界面付近の数原子・分子層や二層グラフェンのような原子層物質における印加電圧による原子や電子の振舞いの変化を信頼性の高い計算法を駆使して解析した。その結果、有機分子層において電場による電荷分布変化が大きい領域が一部に限られる場合があること、金属-強誘電体-常誘電体-金属積層構造において負の誘電率が発現しうること、金属-リン酸リチウム接合系で電場によって界面イオン分布が顕著に変化する領域はナノメートル程度の厚さであること、および二層グラフェンにおける電場によるエネルギーギャップの変化の様子等、様々な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

コンピュータ中の不揮発メモリ等の情報素子、二次電池等のエネルギー変換素子等、多くの素子において電圧の印加が動作の鍵を握っている。これは、微視的には電圧印加で発生する電場によって異種材料界面等のナノメートルスケールの領域での原子や電子の振舞いがどのように変化するかという問題に帰着する。この点を明らかにするのは従来難しかった。本研究では信頼性の高い計算法を駆使してこの問題に取り組み、金属基板上の有機分子、二層グラフェン、金属-誘電体-金属積層構造等における原子や電子の振舞いの電場による変化について様々な新たな知見を得ることができた。この点で学術的・社会的意義が大きい。

研究成果の概要(英文)：Changes of behaviors of electrons and atoms due to applied electric fields in the interface regions within the thickness of several atomic/molecular layers and atomic layers like bilayer graphene have been examined using several reliable computational methods. Various findings have been obtained such as the followings: charge density change in an organic molecular layer due to electric fields may be significant only in a part of the molecule; negative dielectric constant may emerge in a metal-ferroelectrics-paraelectrics-metal heterostructure; the region where significant ion distribution change due to electric fields is seen is within the thickness of nanometer scale; how the energy gap changes with electric fields.

研究分野：計算材料物理

キーワード：電界効果 界面原子・分子層 ナノスケール物性 電子状態計算 密度汎関数法

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 多くの電子デバイスやエネルギー変換デバイスでは、動作時に電位差が印加ないし誘起される。この電位差により生じる絶縁層・電解質層・電極界面近傍の数原子層・数分子層における微視的な過程が、デバイス動作に決定的に重要である。しかし、ごく簡単なモデル系は別として、電位差に起因する電場が界面数原子・数分子層における諸過程に及ぼす影響への理解は不十分であった。例えば、オリゴチオフェン誘導体(DH6T)薄膜の X 線蛍光収量分光スペクトルの電場依存性においてスペクトル中のアルキル側鎖に対応する部分のみが強く電場に依存するという実験事実の起源や、二層グラフェンのキャパシタンス測定から推定した電界印加によるバンドギャップ値が理論計算値よりずっと大きい理由等が、理解できていない。

(2) 他方、本研究代表者と研究分担者は、金属-絶縁体-金属系における電界効果を密度汎関数法レベルで解析できる新規手法である軌道分離法の開発、電場印加系に有効な別の手法である有効媒質法を用いた第一原理分子動力学法計算等をこれまで進めており、電場が界面数原子・数分子層における諸過程に及ぼす影響を包括的に理解するための理論研究を他に先駆けて行う準備を整えていた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、電場印加下の電子状態の第一原理計算を主に用いて、この界面層における電場による状態変化・電子移動と静電ポテンシャルプロファイル、およびイオン移動過程を解明する。具体的には金属電極上の有機分子薄膜、金属-誘電体多層構造、グラフェン等の原子層物質とその電界効果トランジスタ構造、抵抗変化素子やリチウム二次電池等の金属-絶縁体ヘテロ構造を対象として取り上げ、その結果の解析から界面層における電場効果の包括的な理解を得るとともに、その理論解析手法を確立することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 標準的な第一原理計算手法である密度汎関数法は、電場印加系に対してはごく限られた状況にしか適用できない。他方、より広範囲に適用できる第一原理計算手法は、計算量を多く要する点で適用できる系に限られる。本研究では複雑な系も対象とするため、適切な方法を使い分けることが研究を効率的に進めるうえで重要である。そこで、以下の4つの方法を使い分けて研究を進めた。原子移動に関しては、後述するようにそれ以外の手法も試みた。

標準的密度汎関数法：鋸歯状ポテンシャルを加えることにより電場の効果を導入でき、計算効率が良い。しかし電極のチャージング等を考慮することはできない。

有効遮蔽媒質法[1]：電極のチャージングを考慮でき、分子動力学計算も可能であるが、金属-絶縁体-金属接合系の絶縁体部分への電場印加はうまくできない場合がある。この方法で電場印加が困難である理由を図1に図示した。外部から印加した電場が金属層で遮蔽されてしまうため、この遮蔽で生じる電場と外部電場とが絶縁体部分で相殺し(図の赤線)絶縁体部分に電場が印加できない。

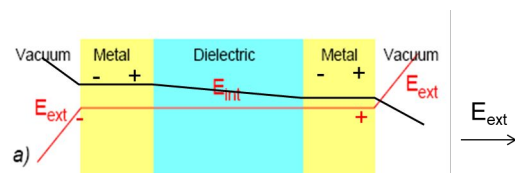


図1：金属-絶縁体(誘電体)-金属接合系の絶縁体部分への電場印加が困難であることを示す概略図。

軌道分離法[2]：上記の困難を解消し、金属

絶縁体-金属接合系の絶縁体部分への電荷印加を可能とするために考案された方法論である。ただし、フェルミ準位近傍の電子状態を2つの電極にうまく振り分けられることを前提としている。

非平衡グリーン関数法：用いる方法論の中で扱える系の制約が最も少ないが、計算量も大きい。本研究においては、計算結果の妥当性の確認にのみこの方法を用いた。

(2) 有機分子薄膜、金属基板上の有機単分子については、標準的密度汎関数法において鋸歯状ポテンシャルを加えることにより電場の効果を導入して計算を行った。

(3) 二層グラフェン等の原子層物質については、標準的密度汎関数法に鋸歯状ポテンシャルにより電場印加効果を導入する方法の他、電荷ドーピングの影響を考察するには有効遮蔽媒体法を用いた計算を行った。

(4) 金属と誘電体の多層構造については、標準的密度汎関数法や有効遮蔽媒体法では誘電体層への電場印加が難しいことに鑑み、軌道分離法を用いた計算を行った。

(5) 抵抗変化素子等のイオン移動によるスイッチング素子については、複雑な系における原子移動が重要な研究対象となる。そこで、欠陥生成エネルギーの第一原理計算結果と連続体模型とを連成させた計算や、機械学習を用いて構成した原子間ポテンシャル等、様々な方法を用いて解析を試みた。

4. 研究成果

(1) 有機分子薄膜および金属基板上の有機単分子については、以下のような成果を得た。

オリゴチオフェン誘導体(DH6T)薄膜においては、電場による電荷密度分布の変化が主に末端のヘキシル基で生じることがわかった。この結果から、X線蛍光収量分光スペクトルの電場依存性の実験データが理解できる。さらにハロゲン化アルキル-セキチオフェン分子についても同様に計算した結果、電場応答が側鎖部分で生じていることがわかった。一方、ペンタセン分子の場合には、電場印加に伴う状態密度変化が小さいことがわかった。

Fephen ($\text{Fe}(1,10\text{-phenanthroline})_2(\text{NCS})_2$)分子をCu(001)基板上に載せた系において、Fephenの磁性の外部電場に対する応答を第一原理計算により解析した。この分子はスピントロニクス分子のプロトタイプの一つであり、高スピン・低スピンの2つの状態を有する。計算の結果、5.1V/nmまでの電場の範囲では、電場印加により両状態のエネルギー差は変化するものの、両者の逆転は見られなかった。また、電場印加により最安定な吸着構造が変化することがわかった。

千葉大学山田豊和准教授との共同研究により、CO分子によって修飾されたSTM探針持つ静電ポテンシャルが生じる、吸着分子と探針間の斥力による新しいタイプの分子マニピュレーション法を開発した。

東京大学物性研究所三輪真嗣准教授との共同研究により、Fe(001)表面上にコバルトフタロシアニンを吸着させた系における磁性変調と界面電荷移動の関係を明らかにした。

(2) 原子層物質に関しては、以下の成果を得た。

二層グラフェンの電子状態の電場応答について詳細な検討を行い、単層グラフェンとは異なり、電場に対して誘電体的な応答を見ることがわかった。図2に局所的な誘電率とその印加電場依存性を示す。図から明らかなように、誘電率は電場強度と共に減少することがわかった。さらに、二層グラフェンへの電荷ドーピングにより、最初バンドギャップが増加し、さらにドーピングを増やすと減少に転じることを明らかにした。

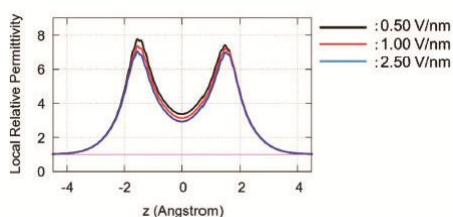


図2：局所誘電率とその印加電場依存性の計算結果。(主な発表論文等、雑誌論文より)

Ca原子をインターカレートした多層グラフェンである C_6CaC_6 の超伝導特性に対する電場効果を第一原理計算により検討し、印加電場によるエネルギーバンド構造の変化が限定的であり、超伝導特性への影響はほとんどないことがわかった。

ゲルマネンおよびスタネンについて、デバイスに適した基板材料を探索した上で候補材料について電子状態を解析した。強結合モデルハミルトニアンを用いた考察の結果、基板の影響を擬電場の影響として記述できることを見出した。

WTe_2 薄膜について第一原理計算による構造と電子状態の解析を進めた。表面構造緩和により、フェルミ面の形状とトポロジーが顕著に変化することを明らかにし、実験と一致する結果を得る上で表面緩和の効果が重要であることを示した。さらに、層内の電荷補償の様子が層数に対して単調でない振舞いを見せること、これにより電気双極子が力学的に制御可能となることや表面と裏面でフェルミ面が異なること等を明らかにした。

MXene電極がもつ静電容量を、古典溶液理論(RISM)と第一原理計算を組み合わせた計算により解析した。その結果、電極-イオン間の誘電率は空間的に一様ではなく、強く水和するLiイオンおよびNaイオンでは水和水が過剰遮蔽を起し局所的に「負の誘電率」を示すことを明らかにした。

(3) SrRuO_3 (金属)/ BaTiO_3 (強誘電体)/ SrTiO_3 (常誘電体)/ SrRuO_3 (金属)積層構造については、本グループの予備的な検討の中で強誘電体層において負の誘電率が発現する可能性が示唆されていた。本研究の中でより詳細に検討した結果、連続体モデルを用いた先行研究同様、分極ドメイン構造によって負の誘電率効果が抑制されることを確認した。さらに、バイアス電圧印加の影響を詳しく調べ、半導体デバイスでは標準的といえる0.2V程度の電圧範囲で分極ドメイン構造が消失し、負の誘電率が発現するというメカニズムを明らかにした。

(4) 抵抗変化素子等の状態スイッチング素子については、以下の成果を得た。

金属-リン酸リチウム接合系においては、リン酸リチウム内の金属との界面近傍においてリチウムイオン濃度がリン酸リチウムバルク内と異なる。第一原理計算と連続体模型の連成計算から、この濃度が異なる領域、および電場印加によりイオン分布の顕著な変化が見られる領域の厚さはいずれもナノメートルスケールに留まることを明らかにした。

電場印加によるイオン移動挙動の素過程を明らかにすることを旨とし、電場応答を考慮した機械学習ポテンシャル(ニューラルネットワークを用いたポテンシャル)の作成を進め、電場応答に重要なボルン有効電荷を予測するニューラルネットワークを作成できた。さらに、このネットワークを用いて電場による力の変化を計算した上で、機械学習ポテンシャルにより分子動力学計算を行うプログラムを作成できた。

引用文献

- [1] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B 73, 115407 (2006).
[2] S. Kasamatsu, S. Han, and S. Watanabe, Phys. Rev. B 84, 085120 (2011).

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

Shusuke Kasamatsu, Satoshi Watanabe, and Seungwu Han, “ First-principles calculation of charged capacitors under open-circuit conditions using the orbital-separation approach, ” Physical Review B, Vol. 92, Article No. 115124 (4 pages), 2015, 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.92.115124

Shusuke Kasamatsu, Satoshi Watanabe, Cheol Seong Hwang, and Seungwu Han, “ Emergence of Negative Capacitance in Multidomain Ferroelectric-Paraelectric Nanocapacitors at Finite Bias, ” Advanced Materials, Vol. 28, pp. 335-340, 2016, 査読有

DOI: 10.1002/adma.201502916

Yutaro Mori, Emi Minamitani, Yasunobu Ando, Shusuke Kasamatsu, and Satoshi Watanabe, “ Electric field response in bilayer graphene: Ab initio investigation, ” Applied Physics Express, Vol. 9, Article No. 115104 (3 pages), 2016, 査読有

DOI: 10.7567/APEX.9.115104

Zeyuan Ni, Emi Minamitani, Yasunobu Ando, and Satoshi Watanabe, “ Germanene and stanene on two-dimensional substrates: Dirac cone and Z_2 invariant, ” Physical Review B, Vol. 96, Article No. 075427 (10 pages), 2017, 査読有

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.075427

Akira Sugahara, Yasunobu Ando, Satoshi Kajiyama, Koji Yazawa, Kazuma Gotoh, Minoru Otani, Masashi Okubo and Atsuo Yamada, “ Negative dielectric constant of water confined in nanosheets ”, Nature Communications, Vol. 10, Article No. 850 (7 pages), 2019, 査読有

DOI: 10.1038/s41467-019-08789-8

〔学会発表〕(計 66 件)

Shusuke Kasamatsu, Satoshi Watanabe, Seungwu Han, and Cheol Seong Hwang, “ The Negative Capacitance of Multidomain Ferroelectric Nano-Capacitors Simulated Using the Orbital-Separation Approach, ” 18th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Nov. 2015, Kashiwa, Japan. (招待講演)

Yutaro Mori, Emi Minamitani, Yasunobu Ando, Shusuke kasamatsu, and Satoshi Watanabe, “ Ab Initio Investigation of the Response of Bilayer Graphene to Electric Field and Carrier Doping, ” 19th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Nov. 2016, Hsinchu, Taiwan.

Tomotaka Moriya, Emi Minamitani, and Satoshi Watanabe, “ Ab Initio Calculation of Electric Field Effects in Organic Molecular Layers, ” 19th Asian Workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations, Nov. 2016, Hsinchu, Taiwan.

Satoshi Watanabe, Wei Liu, and Koji Shimizu, “ Theoretical Analysis on Li Ion Behavior near Li3PO4/Metal Interfaces and Its Response to Applied Voltages, ” 12th General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, Dec. 2017, Sendai, Japan. (招待講演)

Takanori Moriya, Wenwen Li, Koji Shimizu, Emi Minamitani, and Satoshi Watanabe, “ Construction of Neural Network Potential to Study Ion Migration Behavior under Applied Voltages, ” Materials Research Society 2018 Fall Meeting, Nov. 2018, Boston, U.S.A.

〔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://cello.t.u-tokyo.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：南谷 英美

ローマ字氏名：(MINAMITANI, Emi)

所属研究機関名：東京大学

部局名：大学院工学系研究科

職名：助教（研究開始当初）、講師（平成 27 年 10 月より）

研究者番号（8 桁）：00457003

研究分担者氏名：安藤 康伸

ローマ字氏名：(ANDO, Yasunobu)

所属研究機関名：東京大学（研究開始当初）、産業技術総合研究所（平成 28 年 4 月より）

部局名：大学院工学系研究科（研究開始当初）、機能材料コンピューテーショナルデザイン

研究センター（平成 28 年 4 月より）

職名：助教（研究開始当初）、研究員（平成 28 年 4 月より）

研究者番号（8 桁）：00715039

(2)研究協力者

研究協力者氏名：笠松 秀輔

ローマ字氏名：(KASAMATSU, Shusuke)

研究協力者氏名：戸塚 英臣

ローマ字氏名：(TOTSUKA, Hideomi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。