

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25107005

研究課題名(和文)原子層の電子物性、量子輸送および光物性の理論

研究課題名(英文) Theory of electronic properties, quantum transport and optical properties of atomic layer materials

研究代表者

越野 幹人(KOSHINO, Mikito)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：60361797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 91,100,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン、六方晶窒化ホウ素(hBN)、遷移金属カルコゲナイドをはじめとする2次元物質に対して、電子状態、量子輸送現象、光学特性、熱電効果の理論を構築し、また新規2次元物質の第一原理電子状態計算及び物質設計を行った。その結果、モアレ複合膜の有効理論、遷移金属カルコゲナイドにおけるラマン分光理論、原子層ナノ構造及び磁性の理論、原子層熱電効果の理論の発見に代表される、次世代の原子層科学の基礎となる重要な成果をもたらした。また実験グループとの活発な共同研究を行い、ラマン分光による物質評価や、モアレ複合原子膜におけるホフスタッターバタフライの発見などの重要な実験において、結果を理論的にサポートした。

研究成果の概要(英文)：We constructed the basic theories to describe the electronic structure, quantum transport, optical properties and thermoelectric effects for a wide range of two-dimensional (2D) materials including graphene, hexagonal boron-nitride and transition metal dichalcogenides. We also provided the first principles band calculation and the material design for novel 2D materials. We achieved various important results which will be the basis of the 2D material science in the future. This includes the effective theory of moire superlattices, the Raman spectroscopy for the transition metal dichalcogenides, the magnetism in the 2D nano-structures, the thermoelectric effects in 2D and low-dimensional materials. We also closely collaborated with the experimental groups and provided the theoretical supports in several important experiments, such as the interpretation of the Raman spectra and the discovery of the Hofstadter butterfly in the moire superlattice.

研究分野：物性理論

キーワード：2次元物質 グラフェン 遷移金属カルコゲナイド トポロジカル物質 ラマン分光

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンは炭素原子1層からなる物質であり、2004年に初めて実現した純粋な2次元結晶である。以来、グラフェンに続いて酸化物、窒化物、遷移金属カルコゲン系、さらにトポロジカル絶縁体など様々な物質で新しい原子薄膜が相次いで作成された。領域が発足した2012年は、まさにこの分野がグラフェンを超え「2次元物質」という新しい物理分野に発展していく過渡期にあり、増え続ける物質群や多岐にわたる現象を記述する理論体系の確立が急務であった。

2次元物質は、3次元結晶を基本にした従来の固体物理学の手法がそのままでは適用されない新しい物理系である。電気伝導特性、光特性、電子間相互作用効果、また端の形状変化、化学修飾による環境の変化による影響など、互いに複雑にからみあう不可分な現象を記述するための統合的な理論体系を構築することを目的として、計画研究が立案された。

### 2. 研究の目的

原子層系の1層からなる物質をテーマに、電子物性を記述する理論体系の構築と新規物性の理論からの提案を行い、新しい固体物理分野としての確立を目指す。

(1) 原子層膜の基礎有効理論：電子状態、光吸収スペクトル、電気伝導特性、電子格子相互作用に関する原子層膜の諸物性を網羅的に把握する。

(2) 原子層膜における量子ナノ構造：グラフェンの微小構造体や別の系の接合系における新たな物性の探究を通じて、新しい機能の創生や応用の可能性を探究する。

(3) 電子間相互作用とトポロジカル多体状態：超伝導、強磁性も視野に入れ、多体電子系としてグラフェンをとらえ、新たな物性・物質相を探る。

(4) 第一原理的手法による電子物性解明と新物質設計：構造修飾されたグラフェン、新しい原子薄膜の電子状態、未知の原子薄膜の存在可能性を第一原理的手法で探索する。

### 3. 研究の方法

研究班は研究対象ごとに「原子層膜の基礎有効理論」、「ナノ構造」、「電子間相互作用」、「第一原理計算による物質設計」の4部門に分け、実験グループと成果を互いにフィードバックさせながら研究を遂行する。

研究体制：

#### ・光学・輸送物性グループ

越野 幹人 (代表：研究総括)

齋藤 理一郎 (分担：ラマン分光)

安藤 恒也 (連携：輸送理論)

電子状態、光吸収スペクトル、電気伝導特性、電子格子相互作用に関するグラフェンの諸物性を網羅的に把握する。

#### ・ナノ構造グループ

若林 克法 (分担：電子デバイスの輸送特性) グラフェンのナノ構造における新たな物性の探究を通じて、新しい機能の創生、新しいエレクトロニクスへの応用の可能性を探究する。

#### ・電子間相互作用グループ

青木 秀夫 (分担：多体理論)

初貝 安弘 (連携：トポロジカル多体効果)

島 信幸 (連携：超周期グラフェン理論)

超伝導、強磁性も視野に入れ、多体電子系としてグラフェンをとらえ、新たな物性・物質相を探る。

#### ・第一原理物質設計グループ：

齋藤 晋 (分担：新物質設計)

未知の原子薄膜と新しい機能を第一原理的手法で探索。

### 4. 研究成果

代表的な研究成果は以下の通りである。

#### (1) 原子層モアレ複合膜の物性理論

越野、ニューヨーク大学上海 P. Moon との共同研究 [Phys. Rev. B 96, 075311 (2017), New J. Phys. 17, 015014 (2015), Phys. Rev. B 90, 155406 (2014), Phys. Rev. B 87, 205404 (2013)]

回転積層グラフェン (図 1a) や異なる原子層同士からなる複合薄膜など、格子が整合しない「原子層モアレ複合膜」の電子状態を記述する基本理論を確立した。近年グラフェン hBN 系で量子フラクタルが発見され、また2018年には回転積層グラフェンでは超伝導が観測されるなど、複合原子薄膜は当初の予想を超え世界中で爆発的に研究されるようになった。この理論群はその中で複合膜系を記述する基本モデルとして認知され、広く引用されている。

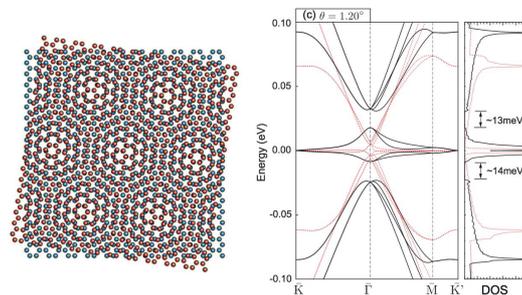


図1. (右) 回転積層グラフェンの原子構造と(左) 計算されたバンド構造

(2) 遷移金属カルコゲナイド原子膜におけるラマン分光の理論

齋藤理、塚越(A03)、上野(A03)、マサチューセッツ工科大との共同研究 [J. Phys.: Cond. Matt. 28, 353002 (2015), Phys. Rev. B 91, 205415 (2015), J. Amer. Chem. Soc. 137, 11892 (2015), Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 14561 (2015)] 遷移金属カルコゲナイド2次元薄膜に対するラマン分光の理論を確立した。ラマン分光は物質の同定に広範に用いられる極めて強力な実験手法であり、この理論の確立により遷移金属カルコゲナイド系の物質評価法に確固たる基盤が与えられた。また応用班との共同でラマンスペクトルの同定、また大面積薄膜の物性評価も行われた。

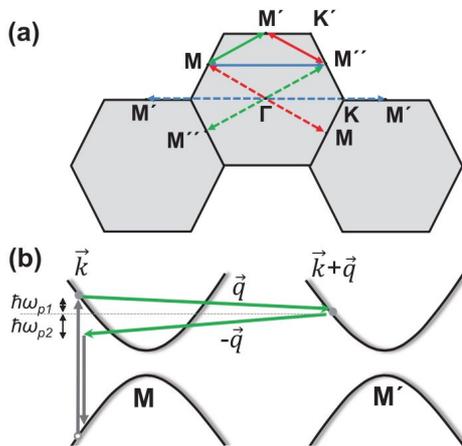


図2. MoTe<sub>2</sub>の2重ラマン共鳴プロセスの(a)波数空間の図と(b)エネルギーと運動量の関係

(3) 複合原子薄膜系における量子フラクタルの実現

越野、渡邊賢司(A03)、谷口尚(A03)、コロンビア大学、ハーバード大学、MIT、復旦大学、マックスプランク研究所 [Nano Lett. 17, 3576 (2017), Nano Lett. 16, 5053 (2016), Science 350, 1231 (2015), Science 340, 1427 (2013), Nature, 497, 598 (2013)] 理論・実験グループの共同で、グラフェンとh-BNの薄膜を重ねた系に磁場を印加することで、量子効果により生ずるフラクタル(自己相似)スペクトルを観測した(図3)。これはホフスタッターの蝶と呼ばれ、1970年代より理論的に予想されたが、実験的観測はこれが初となる。実現にはMoon, 越野による理論予測と、渡邊・谷口(A03)による高品質h-BNの供給が不可欠であった。ホフスタッターの蝶の実験的観測はこれらの仕事により確立され、現在各種2次元物質に対して研究が世界的に広がっている。

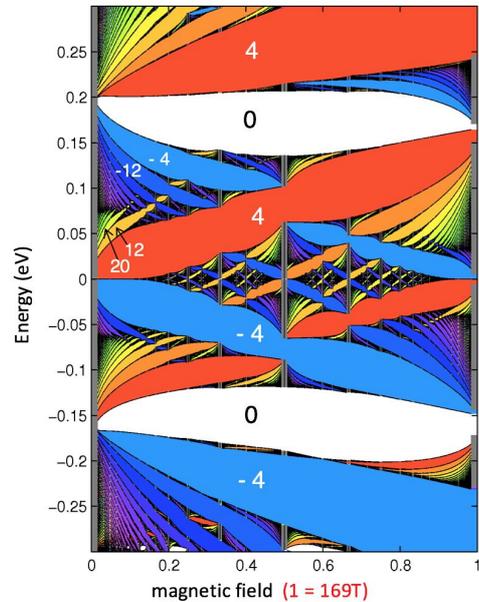


図3. ホフスタッターの蝶の計算例。回転積層グラフェンにおけるエネルギースペクトルの磁場依存性を表した図。色は量子化ホール伝導度。

(4) 原子層ナノ構造と磁性の研究

若林[Scientific Reports 5, 11744 (2015)] グラフェンでは、エッジ、格子空孔、原子吸着など様々な欠陥によって、磁性が誘起されることが知られている。また、化学気相成長法(CVD)などでは、グラフェンの成長過程でグレイン境界が発生し、特異な局所電子状態が期待される。特に、結晶方位は揃っていないが、2つのグラフェン間の距離が格子定数より小さい場合には、特異な局所構造が安定化される。ここでは図に代表されるような、幾つかのドメイン構造に対して構造最適化および磁性計算がなされた。いくつかの場合には境界面に磁化が誘起され、これら磁気的ドメイン境界では、スピンフィルター効果をもつことが予想された。

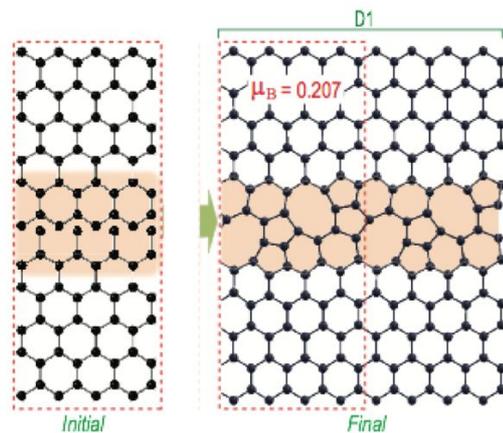


図4. グラフェンにドメイン構造の構造最適化の例

(5) 原子層物質の熱電効果の理論

齋藤理一郎 [Phys. Rev. Lett. 117, 036602 (2016)]

1993年 Hicks-Dresselhaus により低次元物質における熱電効果の理論が提唱され、一般に低次元物質では閉じ込め効果によって熱電特性が増強されることが示された。齋藤らは低次元物質の熱電性能のより正確な一般論を提案し、閉じ込め長さが熱的ドブロイ波長に下回るときだけ、増強効果があることを示した。これによって、Hicks-Dresselhaus 理論を上回る熱電性能を持つ原子層系の予測が可能となった。

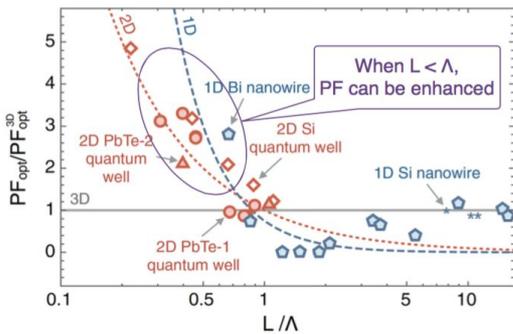


図5. 閉じ込め長さ  $L$  と熱的ドブロイ波長との比を横軸にとった、熱電性能の大きさ

(6) hBN を基軸とする新物質の設計提案

第一原理計算的手法を用いて様々な未知の原子層物質が探索された。

グラフェンと異なり、方向性を持つ原子膜である h-BN 原子膜の3層系では、積層パターンに依存して価電子帯頂上および伝導帯底の電子状態の空間分布が変化し、ドープ層と伝導層の分離が可能となることを示した。(齋藤晋, J. Phys. Soc. Jpn., 84, 121002 (2015), Phys. Rev. B, 91, 165434 (2015), UC Berkely との共同)

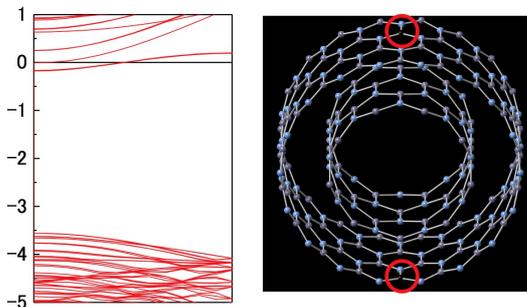


図6. h-BN 原子膜の B 原子を C 原子を置換ドープした系におけるバンド構造と原子構造。

また h-BN 原子膜の B サイトに C 原子を置換ドープすると、深いドナー準位が現れる。半導体応用に向け、その準位をいかに浅くするかが課題であったが、2層 BN ナノチューブ系で曲率の効果を利用することにより、自然に浅いドナー準位を実現できることを発見

した (図6)。(齋藤晋, Phys. Rev. B 93, 045402 (2016); Phys. Rev. B 94, 245427 (2016))

(7) 金属・有機複合構造における強磁性・トポロジカル系の設計

青木, MIT 化学科の Mircea Dinca のグループとの国際共同研究。[Phys. Rev. B 94, 081102(R) (2016).]

有機分子フェナレニルを金属原子で繋いで籠目格子の原子層を合成し、強磁性かつトポロジカルな系を設計した (図7)。このように、有機分子を金属で接合した結晶から成る物質群は「金属・有機フレームワーク (MOF)」と呼ばれる。ここでは固体物理学的に電子のバンド構造に着目し、それに基づく強磁性といった物理現象を、2次元 (原子層) MOF において分子の種類や金属の種類を選ぶことにより理論的に設計することに成功した。

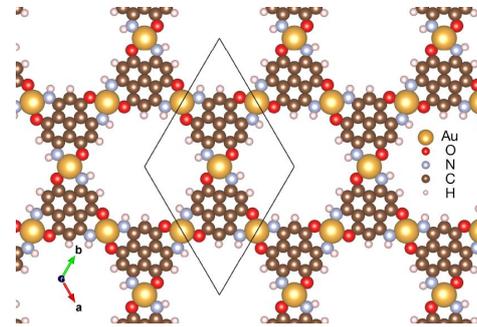


図7. 金属・有機フレームワーク (MOF) の例

(8) 炭素新物質グラフィジンのトポロジカル電子状態

越野・合成班公募研究坂本良太との共同研究 [Phys. Rev. Mater. 2, 054204 (2018)]

近年坂本らによって合成された新しい炭素物質グラフィジン (図8) に関して、第一原理計算及び有効質量近似を用いた電子状態計算がなされた。その結果、価電子帯と伝導帯が波数空間上のリングで接する「トポロジカルノーダル半金属」であることが証明され、また表面にはトポロジカルな性質に起因する表面状態が存在することも示された。

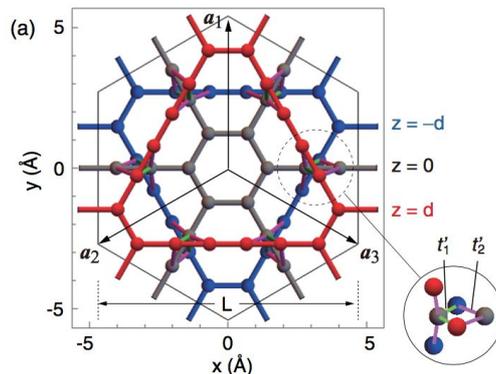


図8. グラフィジンの原子構造

5 . 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 182 件)

1. T. Nomura, T. Habe, R. Sakamoto, and M. Koshino, "Three-dimensional graphdiyne as a topological nodal-line semimetal", Phys. Rev. Mater. 2, 054204 (2018). (査読有)
2. F. Liu, K. Wakabayashi, "Novel Topological Phase with a Zero Berry Curvature", Phys. Rev. Lett. 118, 076803 (2017). (査読有)
3. Nguyen N. T. Nam, M. Koshino, "Lattice relaxation and energy band modulation in twisted bilayer graphene", Phys. Rev. B, 96, 075311 (2017). (査読有)
4. R. Saito, Y. Tatsumi, S. Huang, X. Ling, M.S. Dresselhaus, "Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides" Journal of Physics: Condensed Matter 28, 353002 (2016). (査読有)
5. N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, E. H. Hasdeo, M. S. Dresselhaus, R. Saito, "Quantum Effects in the Thermoelectric Power Factor of Low-Dimensional Semiconductors", Phys. Rev. Lett, 117, 036602 (2016). (査読有)
6. Y. Tanabe, Y. Ito, K. Sugawara, D. Hojo, M. Koshino, T. Fujita, T. Aida, X. D. Xu, K. K. Huynh, H. Shimotani, T. Adschiri, T. Takahashi, K. Tanigaki, H. Aoki, M. W. Chen, "Electric Properties of Dirac Fermions Captured into 3D Nanoporous Graphene Networks", Adv. Mater., 28, 10304 (2016). (査読有)
7. H. Guo, T. Yang, M. Yamamoto, L. Zhou, R. Ishikawa, K. Ueno, K. Tsukagoshi, Z. Zhang, M.S. Dresselhaus, R. Saito, "Double resonance Raman modes in monolayer and few-layer MoTe<sub>2</sub>", Phys. Rev. B, 91, 205415-1-8 (2015). (査読有)
8. L. Wang, Y. Gao, B. Wen, Z. Han, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Koshino, J. Hone, and C. R. Dean, "Evidence for a fractional fractal quantum Hall effect in graphene superlattices", Science, 350, 1231-1234 (2015). (査読有)
9. H.L. Liu, H. Guo, T. Yang, Z. Zhang, Y. Kumamoto, C.C. Shen, Y.T. Hsu, R. Saito, S. Kawata, "Anomalous lattice vibrations of monolayer MoS<sub>2</sub> probed by ultraviolet Raman scattering", Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 14561-14568 (2015), (査読有)
10. H.Y. Deng, K. Wakabayashi, "Vacancy effects on electronic and transport properties of graphene nanoribbons" Phys. Rev. B 91, 035425 (2015). (査読有)
11. T. Habe and M. Koshino, "Spin-dependent refraction at the atomic step of transition-metal dichalcogenides", Phys. Rev. B, 91, 201407-1-5(R) (2015). (査読有)
12. M. Yamamoto, S. Dutta, S. Aikawa, S. Nakaharai, K. Wakabayashi, M. Fuhrer, K. Ueno, \*K. Tsukagoshi, "Self-Limiting Layer-by-Layer Oxidation of Atomically Thin WSe<sub>2</sub>", Nano Letters, 15, 2067-2073 (2015). (査読有)
13. A. L. Grushina, D. K. Ki, M. Koshino, A. A. L. Nicolet, C. Faugeras, E. Mccann, M. Potemski and A. F. Morpurgo, "Insulating state in tetra layers reveals an even-odd interaction effect in multilayer graphene" Nature Communications 6, 6419-1-7 (2015)
14. Y. Fujimoto, S. Saito, "Electronic structures and stabilities of bilayer graphene doped with boron and nitrogen", Surface Science, 634 57-61 (2015). (査読有)
15. Y. Sakai, S. Saito, and M.L. Cohen, "Electronic properties of B-C-N ternary kagome lattices", Phys. Rev. B, 91, 165434-1-6 (2015). (査読有)
16. M. Koshino, P. Moon, Y.-W. Son, Incommensurate double-walled carbon nanotubes as one-dimensional moiré crystals, Phys. Rev. B 91, 035405-1-13 (2015). (査読有)
17. P. Moon and M. Koshino, "Electronic properties of /hexagonal-boron-nitride moire superlattice", Phys. Rev. B, 90, 155406 (2014). (査読有)
18. Y. Sakai, S. Saito, and M.L. Cohen, "Lattice matching and electronic structure of finite-layer graphene/h-BN thin films", Phys. Rev. B 89 115424-1-6 (2014). (査読有)
19. E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus, R. Saito, "Breit-Wigner-Fano line shapes in Raman spectra of graphene", Phys. Rev. B 90 245140-1-8 (2014). (査読有)
20. J. F. Rodriguez-Nieva, E. B. Barros, R. Saito, and M. S. Dresselhaus, "Disorder-induced double resonant Raman process in graphene", Phys. Rev. B 90, 235410-1-9, (2014). (査読有)
21. Y. Hatsugai and H. Aoki, "Polarization as a topological quantum number in graphene", Phys. Rev. B 90, 045206-1-6 (2014). (査読有)
22. H.-Y. Deng, K. Wakabayashi, C.-H.Lam, "Formation Mechanism of Bound States in Graphene Point Contacts", Phys. Rev. B 89, 045423-1-9 (2014). (査読有)
23. K. Hosono, K. Wakabayashi, "Theory of Carrier Transport in Graphene Double-Layer Structure with Carrier Imbalance", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 06JD07 (2014). (査読有)
24. M. Ni, K. Wakabayashi,

- “Stacking sequence dependence of electronic properties in double-layer graphene heterostructures”, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 06JD03-1-4 (2014). (査読有)
25. S. Dutta, K. Wakabayashi, "Spin and charge excitations in zigzag honeycomb nanoribbons: Effect of many body correlation", Jpn. J. Appl. Phys. 53, 06JD01-1-4 (2014). (査読有)

〔学会発表〕(計 131 件)

1. Katsunori Wakabayashi, “Topological Properties and Edge Effects on Electronic States of Graphene and Related Nanomaterials”, The 10th International Conference on Advanced Materials and Devices (ICAMD 2017), Jeju, Korea, 5-8 Dec. 2017.
2. Riichiro Saito, “Thermoelectric power and circular dichroism of single wall carbon nanotubes”, International Symposium on Carbon Nanotube (CNT25), Tokyo, Nov. 15-18 2016.
3. S. Saito, M. Toyoda, and Y. Fujimoto, “Doping and interlayer interaction in h-BN monolayer and bilayer sheets and BN nanotubes”, 7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, Buyeo, Korea, October 30- November 3, 2016.
4. Hideo Aoki, "Designing carbon-based systems into ferromagnetic and topological", Global Graphene Forum, Stockholm, Sweden, 23 Aug 2016.
5. T. Ando, "Topological transport phenomena in graphene and related materials", 2015 International Symposium on Advanced Nanodevices and Nanotechnology (ISANN 2015), Hawaii, USA, November 29-December 4, 2015.
6. Mikito Koshino, “Electronic properties of 1D and 2D moiré superlattices”, 7th International Conference on Recent Progress in Graphene Research (RPGR2015), Lorne, Australia, October 25-29, 2015.
7. Yasuhiro Hatsugai, “Geometric aspects of graphene: chiral symmetry and polarization”, Geometric Aspects of Quantum States in Condensed Matter, Natal, Brazil, August 18-29, 2014.

〔図書〕(計 14 件)

1. 齋藤理一郎, 「グラフェンの基礎」: 「二次元物質の科学 グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界」 2017, 日本化学会編 化学同人 p14-24.
2. 青木秀夫, 「グラフェンの物性理論 量子化学的観点から」: 「二次元物質の科学 グラフェンなどの分子シートが生み出す新世界」, 2017, 日本化学会編 化学同人 p46-60.

3. 齋藤理一郎, 「フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学」, 2015, 物理科学最前線 5, 163 頁, 共立出版.
4. "Physics of Graphene", Eds. Hideo Aoki and Mildred S. Dresselhaus, Springer-Verlag, 2013.

〔その他〕

一般講演 (21 件)

- ・2017 年 1 月 20 日, 齋藤理一郎, 「グラフェンと原子層科学」 炭素材料学会セミナー, 化学会館, 80 人.
- ・2014 年 8 月 1 日, 越野幹人, 「グラフェン: 質量の無い電子」の物理」物性若手夏の学校 2014 集中ゼミ, 浜松市, 60 人.

ホームページ等

越野: <http://qp.phys.sci.osaka-u.ac.jp/index-j.html>  
 齋藤理: <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/japanese/>  
 若林: <http://www.kg-nanotech.jp/tmd/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越野 幹人 (KOSHINO, Mikito)  
 大阪大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号: 6 0 3 6 1 7 9 7

(2) 研究分担者

齋藤 理一郎 (SAITO, Riichiro)  
 東北大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号: 0 0 1 7 8 5 1 8

青木 秀夫 (AOKI, Hideo)  
 国立研究開発法人産業技術総合研究所・  
 エレクトロニクス・製造領域・招聘研究員  
 研究者番号: 5 0 1 1 4 3 5 1

若林 克法 (WAKABAYASHI, Katsunori)  
 関西学院大学・理工学部・教授  
 研究者番号: 5 0 3 2 5 1 5 6

齋藤 晋 (SAITO, Susumu)  
 東京工業大学・理学院・教授  
 研究者番号: 0 0 2 6 2 2 5 4

(3) 連携研究者

初貝 安弘 (HATSUGAI, Yasuhiro)  
 東京工業大学・理学院・教授  
 研究者番号: 8 0 2 1 8 4 9 5

安藤 恒也 (ANDO, Tsuneya)  
 東京工業大学・理学院・教授  
 研究者番号: 9 0 0 1 1 7 2 5

島 信幸 (NOBUYUKI, Shima)  
 兵庫県立大学・物質理学研究科・准教授  
 研究者番号: 9 0 1 6 7 4 4 5