

令和 6 年 6 月 11 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K03844

研究課題名（和文）二次元層状物質の積層構造によるバンドエンジニアリングの理論

研究課題名（英文）Theory of band engineering on van der Waals heterostructures of atomically thin materials

研究代表者

苅宿 俊風（Kariyado, Toshikaze）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・ナノアーキテクトニクス材料研究センター・主任研究員

研究者番号：60711281

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）：本研究では主に電子のバンド構造のデザインの観点から2次元物質の人工積層系に着目し理論解析を進め、結果として新物質の提案に関して成果を上げることができた。例えばグラフェンに似た八面体構造を持つBC3の角度非整合二層系においてバンド構造の次元性制御や電荷・スピンに次ぐ電子の自由度であるバレーの制御が可能であることを理論的に示した。また研究を進める中で人工積層系の理論解析のためのモデル化や手法の理論整備にもつとめ今後の研究にもつながる基礎を固めることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子のバンド構造をデザインすることは固体電子の運動の制御につながり、ひいては特異な量子状態を実現することや新規デバイスの開発にも発展し得る。本研究で扱った人工積層系は積層する物質の組み合わせや積層方法の多彩さを活かした電子状態制御が期待されている分野であり、本研究の成果であるところの新物質の提案は関連研究を推進させることができる。2次元物質元来の薄さからくる集積可能性と多彩さを組み合わせることで低消費電力な新規デバイス応用に結びつけることが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this project, artificial stacked systems of atomically thin materials are theoretically studied focusing on designs of electronic band structures. As a result, the project leads to a proposal for stacking designs of new materials. For instance, it is theoretically demonstrated that a graphene derivative BC3 with a honeycomb structure leads to dimensionality control of its electronic band structure and has a potential for manipulating valley degrees of freedom, which are extra degrees of freedom of electron over charges and spins, upon making twisted bilayers. Through this project, modeling and analyzing methods for artificially stacked systems are elaborated, which accelerates further studies in relevant fields.

研究分野：物性理論

キーワード：原子層物質 人工積層系 物質設計 バンドエンジニアリング バレートロニクス

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、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

物質中の電子状態を知る第一歩はそのバンド構造を知ることである。バンド構造にはエネルギーギャップや有効質量など半導体技術の重要要素が含まれ、その制御、即ちバンドエンジニアリングは長く物性科学の主要課題であり続けている。近年に至っても、例えば有効質量ゼロの極限であるディラック電子はグラフェンなどで実現し盛んに研究されている。一方有効質量無限大の極限とみなせる平坦バンドは電子相関由来の新奇物性の舞台としての期待を持たれている。さらに現代的観点ではバンド構造だけでなくそれに付随する波動関数のデザインも近年注目を集めているトポロジカル状態との関係から重要である。

研究開始当初(及び現在に至るまで)バンド構造制御の有望な舞台として2次元物質の巧みな人工積層構造、van der Waals (vdW) ヘテロ構造(図1)の研究が急速に発展しているところであった。その要点としては特に二層間に角度、格子定数、層の種類等の非整合があると電子の局所的な環境に空間変調が生じ、バンドエンジニアリングが可能となるという機序である。典型的には二層間に角度非整合があるとき(上層と下層で角度が異なるとき)、全体の結晶構造にはモアレ縞(図1右)と呼ばれる長周期構造が出現し電子はそれに応じた長周期ポテンシャルを感知し振る舞いを変える。実際、銅酸化物高温超伝導体を想起させる相図とともに超伝導が報告され多大な注目を集めている角度非整合二層グラフェン (twisted bilayer graphene) において、モアレ縞による長周期ポテンシャルが平坦バンドを生み、それが炭素ベース物質での強相関現象といった特異性の背後にあるとされていた。注目すべき点は、これらの系がゲート電圧によるキャリア数制御など2次元系特有の利点を当然引き継いでいること、研究開始当初時点でも実験技術も更新されつつあったことから、vdW ヘテロ構造がバンドエンジニアリングの舞台としてより理想的となってきた点である。

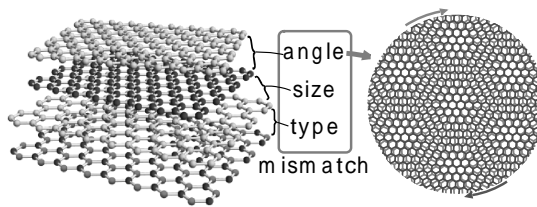


図1：非整合とvdWヘテロ構造。右は角度非整合によるモアレ縞。上層と下層で逆回転。

## 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究課題の広い枠組みでの目的はvdWヘテロ構造によるバンドエンジニアリングで何が実現できるのかを包括的な理論研究を通じて明らかにすることと定めた。これは、平坦バンドやトポロジを念頭にバンドエンジニアリングの可能性を最大限追求する試みの一環と位置付けられる。以下より具体的な目的について述べる。

vdWヘテロ構造はグラフェンが端緒となった研究であり、グラフェン自体最も典型的な2次元物質であるため、研究開始当初vdWヘテロ構造の研究は主にハニカム格子とその類縁系を対象とするものが大半であった。しかしモアレ縞とそれによる長周期ポテンシャルはより一般的な格子構造において出現する。研究代表者は本研究課題開始時点までに各層が一般の格子構造を持つ角度非整合積層系におけるバンドエンジニアリングの理論研究を平坦バンドの形成に着目して進めており、その時点で平坦バンドが出現しやすい系の判別に用いることができる理論的ガイドラインや新奇現象としての異方的バンド平坦化の可能性を示す結果を得ていた。これを受け、その知見に基づいて新奇現象を見出すことやそれを実験と関連付けること、またこの基礎理論自体を拡張することを当初の目的と定めた。目的を細分し具体化すると(1)物質設計・物質探索、(2)基礎理論の整備、(3)異方的バンド平坦化による新奇物性、(4)トポロジカル平坦バンドの可能性の追求、となる。(1)では研究開始時点までに得ていた理論的ガイドラインを活用し、興味深い現象が期待できる候補物質(バンド平坦化が容易な系など)を発見・設計することを目的とした。(2)に関しては研究開始時点までに研究代表者が行った「一般化」は主に各層の対称性についてであり、電子状態としては各層が単一バンドで記述されることを前提としており、これを各層が多バンド系となる場合に拡張することで新奇量子物性発見を目指すこととした。(3)に関して異方的なバンド平坦化は新しい擬一次元系の実現方法を与え、かつゲート電圧によるキャリア数制御などの利点に加わるため、これを低次元物性の検証・再検証に活用することを目指すものとした。また異方的なバンド平坦化はしばしばバレー依存性(バレーごとに異方化軸が異なる)を持つことが研究開始時点までに示唆されており、輸送係数や光学応答の計算からバレー依存性を活かしたバレートロンニクスの可能性を検討することを目的に含めた。(4)については前提として現代的なバンドエンジニアリングはバンドのトポロジの設計も含む。実際角度非整合二層グラフェンではバンドの平坦化による強相関効果とトポロジカルな性質が共に議論されており、これを一般化してより広くトポロジカル平坦バンドの可能性を探るものとした。

### 3. 研究の方法

基本的にモアレ縞のスケールは原子間隔に比べてかなり大きく単位胞あたりの原子数が多くなる．それに伴う計算コストの増大を避けるため適切な有効模型の構築及びそのための基礎理論の開発が重要となる．本研究課題では主に局所近似と呼ばれる非整合によるモアレ縞の存在下でも局所的には非整合性を無視することができ，全体の有効模型は局所的な情報を貼り合わせて構築していく手法を採用した．これにより局所的な情報の収集には第一原理計算を活用することができ，各物質の実際の特徴を捉えた有効模型構築が可能となった．もちろんこれは近似的手法であるため，より直接的な（大きな単位胞をそのまま扱う）第一原理計算も計算コストとのバランスをとりながら行いチェックすることも研究を進める中で行った．

上述の目的欄で述べたサブテーマ（1）～（4）の研究方法は以下の通りである．（1）については2次元物質（新物質の探索も目的に含むため理論的な提案のみの物質も含む）の単層のバンド構造の先行研究の調査を行い，先述の理論的ガイドラインに照らし合わせて興味深いものを抜き出し二層系の電子状態を局所近似と第一原理計算により解析することを行った．（2）の基礎理論の整備については具体的な物質の解析を通して局所近似の適用範囲の確認を行った．（3）についても具体的な物質を対象にバレー依存の輸送現象の可能性を探るため有効模型に基づく光学応答の計算（及びその計算のためのプログラム開発）を行った．（4）に関しては研究当初想定していたバンドトポロジーに関する研究より，（1）～（3）の研究で得た新物質の強相関極限における量子液体の可能性を，強相関模型の固有状態を（限定的な形ではあるものの）解析的に求めることによって検証した．

### 4. 研究成果

本研究課題における最大の成果は物質探索関連の研究によりグラフェンの辺縁物質であり八二カム構造を持つ  $BC_3$  を角度非整合二層系にすることで興味深い性質を示すことを発見したことである [T. Kariyado, Phys. Rev. B **107**, 085127 (2023)]． $BC_3$  には実験的合成の報告もあり今後の発展も期待できることは注目に値する．先行研究により単層の  $BC_3$  (図2) のバンド構造の理論的な結果は報告されており，それによると六方晶のブリルアン帯の中の3つのM点にバレーを持つ3バレー系であると知られていた．この場合先述した研究代表者による理論的ガイドラインによれば角度非整合二層  $BC_3$  におけるバレー依存の電子状態の一次元化が予言される．このことから  $BC_3$  の電子状態の解析・有効模型の構築を進めた．第一原理計算を援用し構築した角度非整合二層  $BC_3$  の有効模型のバンド構造を計算することで，バレー依存の一次元化が起こり得ることが確かめられた(図2)．電子状態の低次元化は新奇量子相の開拓という観点で興味深く，またバレー依存性は  $BC_3$  がバレートロニクス（電荷に対するエレクトロニクス，スピンに対するスピントロニクスに次ぐ新しい電子制御のスキーム）の舞台として有望であることを示唆している．これを踏まえて有効模型に基づく  $BC_3$  の光学応答の計算を行ったところ，入射光の偏光方向を変えることでバレー選択的な励起を起こすことを示せた．

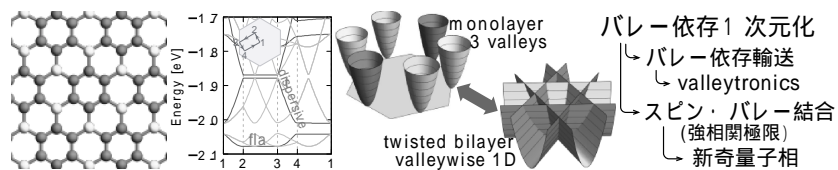


図2：  $BC_3$  の結晶構造と角度非整合二層  $BC_3$  のバンド構造（左，図中濃色が1バレーの寄与），一次元化の概念図（右）．

以上は一体問題の範囲内での  $BC_3$  の理論解析の結果であるが，電子間相互作用も考慮した多体問題・強相関極限の範囲でもバレー依存一次元化が興味深い現象を引き起こすことも示せた．まず強相関領域での角度非整合二層  $BC_3$  の有効模型を導出すると3つのバレー自由度を3つの軌道とみなした多軌道ハバード模型に帰着することがわかる．さらに相互作用（いわゆるハバードパラメータ）がバンド幅より十分大きい領域を考えるとバレー由来の軌道自由度とスピン自由度が絡み合う Kugel-Khomskii 模型の形に書き直すことができる．Kugel-Khomskii 模型はバルクの多軌道系の典型的なモデルとして知られており，それが vdW ヘテロ構造のスキームの中で実現できることは興味深い．特にバレー自由度とスピン自由度の絡み合いは新奇量子相の発見にもつながり得る．実際限定的ではあるもののこの有効模型の（おそらく基底状態と思われる）固有状態も解析的に得られており，かつその状態がマクロな数の縮退を持つことを明らかにすることができた．マクロな縮退は有効模型の改善により生じる項の影響により量子液体状態になる可能性を秘めており，今後の研究の発展が期待される．

$BC_3$  は炭素からなるグラフェンにホウ素を導入することで正孔ドーブを施したと見てもできるが，その反対に窒素を導入して電子ドーブを施した  $C_3N$  も興味深い研究対象となり得る．本研究課題では  $C_3N$  についても有効模型の構築とそれに基づく角度非整合二層系の電子状態の解析を行った．単層のバンド構造を見る限り  $BC_3$  と  $C_3N$  はよく似ているものの波動関数の違いから

角度非整合二層系の電子状態は大きく異なることを見出した。これは今後一般的な枠組みで人工積層系のデザインを考える上で、波動関数の情報も重要な意味を持つことを示唆する結果となっている。

以上の他、GeSe の角度非整合二層系の研究も行い、バンド平坦化のメカニズムを知るための有効モデルの構築と解析を行った。また研究代表者が自ら導出し本研究課題に用いていた理論的ガイドラインを角度非整合系だけでなく格子定数の非整合がある場合にも拡張し、バンド平坦化を予言するための角度非整合の場合と類似のガイドラインを構築することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Toshikaze Kariyado  | 4. 巻<br>107               |
| 2. 論文標題<br>Twisted bilayer BC3: Valley interlocked anisotropic flat bands | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review B   | 6. 最初と最後の頁<br>085127-1-12 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1103/PhysRevB.107.085127                    | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|   |                      |
|---|----------------------|
| 1. 著者名<br>Toshikaze Kariyado, Hiroyasu Matsuura, and Ogata Masao                | 4. 巻<br>90           |
| 2. 論文標題<br>Disentangling Orbital Magnetic Susceptibility with Wannier Functions | 5. 発行年<br>2021年      |
| 3. 雑誌名<br>Journal of the Physical Society of Japan                              | 6. 最初と最後の頁<br>124708 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.7566/JPSJ.90.124708                               | 査読の有無<br>無           |
| オープンアクセス<br>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<br>-            |

|  |                      |
|--|----------------------|
| 1. 著者名<br>Manato Fujimoto and Toshikaze Kariyado   | 4. 巻<br>104          |
| 2. 論文標題<br>Effective continuum model of twisted bilayer GeSe and origin of the emerging one-dimensional mode | 5. 発行年<br>2021年      |
| 3. 雑誌名<br>Physical Review B  | 6. 最初と最後の頁<br>125427 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1103/PhysRevB.104.125427   | 査読の有無<br>無           |
| オープンアクセス<br>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<br>-            |

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshikaze Kariyado                                 |
| 2. 発表標題<br>Valley physics in twisted bilayer BC3              |
| 3. 学会等名<br>American Physical Society March Meeting 2023（国際学会） |
| 4. 発表年<br>2023年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshikaze Kariyado   |
| 2. 発表標題<br>Spin-valley coupling in the strongly correlated limit of twisted bilayer BC3 |
| 3. 学会等名<br>Novel Quantum States in Condensed Matter (国際学会)                              |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|                            |
|----------------------------|
| 1. 発表者名<br>苅宿俊風            |
| 2. 発表標題<br>角度非整合二層BC3の電子状態 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会2022年秋季大会 |
| 4. 発表年<br>2022年            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Toshikaze Kariyado, Ashvin Vishwanath                           |
| 2. 発表標題<br>Valley dependent band engineering in twisted bilayer BC3        |
| 3. 学会等名<br>29th International Conference on Low Temperature Physics (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Toshikaze Kariyado and Ashvin Vishwanath   |
| 2. 発表標題<br>Symmetry-Based Constraints on Interlayer Tunneling in Generic Twisted Bilayers: Theory and Implication for Band Flattening                                     |
| 3. 学会等名<br>24th International Conference on Electronic Properties of Two-Dimensional Systems / 20th International Conference on Modulated Semiconductor Structures (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2021年   |

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>藤本大仁, 苅宿俊風             |
| 2. 発表標題<br>ツイスト二層GeSeにおける異方的平坦バンド |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会2021年秋季大会        |
| 4. 発表年<br>2021年                   |

|                               |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名<br>苅宿俊風               |
| 2. 発表標題<br>非整合ヘテロ二層系の層間結合と対称性 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会秋季大会         |
| 4. 発表年<br>2021年               |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
|---------------------------|-----------------------|----|

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|