

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：34303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05274

研究課題名(和文) 第一原理電子状態計算に基づくポストグラフェン薄膜材料設計と物性予測

研究課題名(英文) Design and property prediction of post-graphene thin-film materials based on first-principles electronic-state calculation

研究代表者

中村 康一 (Nakamura, Koichi)

京都先端科学大学・工学部・教授

研究者番号：20314239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属ダイカルコゲナイドを中心に種々のポストグラフェン材料の励起状態も含めた電子構造の詳細を精密な電子状態計算により明らかにし、構成元素の周期や族との関連を定性的・定量的に解析するとともに、得られた電子構造に基づいてポストグラフェン材料の諸物性を予測した。電子励起状態の計算には時間依存密度汎関数法を導入し、光伝導性、誘電関数、I-V特性、piezoresistivity、piezooptical property、thermoelectricity等に関するシミュレーションを実施し、ポストグラフェン材料によるヘテロ接合構造の作製方針や期待される新奇機能について理論的な指標を示して、優れた電子物性をもつ高性能二次元材料の開発についての指針を与えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ホーエンベルク・コーンの定理に基づく密度汎関数法は電子基底状態で成立する手法であり、価電子帯のエネルギーやバンドギャップが過小評価される等、電子励起状態に基づく材料特性の予測シミュレーションには対応できなかったが、材料系において時間依存密度汎関数法による電子状態計算を導入し、適正な電子励起状態のエネルギーバンドやコーン・シャム波動関数から材料物性を予測する手法の開発について先鞭をつけた。本研究で開発されたシミュレーション手法は、電子励起状態への遷移を伴う材料物性を利用した小型デバイス等を開発する際における材料選択に活用できる。

研究成果の概要(英文)：The electronic structures including their excited states in various post-graphene materials such as transition metal dichalcogenides have been clarified by precise electronic structure calculations, and the relationships between the electronic structures and the periods or groups of the constituent elements have been qualitatively and quantitatively analyzed. Time-dependent density functional theory was introduced to calculate the electronic excited states, and simulations were carried out for photoconductivity, dielectric function, I-V characteristics, piezoresistivity, piezooptical property, and thermoelectricity based on the electronic-state calculations. Theoretical indicators were provided for the fabrication policy of heterojunction structures and expected novel functions of post-graphene materials, and guidelines for the development of high-performance 2D materials with excellent electronic properties were presented.

研究分野：量子材料科学

キーワード：ポストグラフェン 遷移金属ダイカルコゲナイド 第一原理計算 時間依存密度汎関数理論 光学物性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

二次元電子材料としてのグラフェンが多様な特長をもつ一方で、バンドギャップを持たないことによる電子材料としてのデメリットにも関心が及び、「ポスト”グラフェン”」としてバンドギャップを有する二次元ナノ材料、とりわけ、モリブデンやタングステンの二硫化物 (MoS_2 および WS_2) に代表される主に 4~6 族に属する遷移金属のカルコゲン化物 (遷移金属ダイカルコゲナイド: **TMDC**) の薄膜が有望なポストグラフェン二次元材料として広く研究されている。

研究代表者も多くの **TMDC** において伝導帯や価電子帯がそれぞれマルチバレー/ピーク構造を持つことに着目し、先行研究として 6 族および 4 族金属の単層 **TMDC** の第一原理電子状態計算に基づいて、熱電変換特性およびピエゾ抵抗特性に関するシミュレーションを発表していたが、発現される新奇量子物性が元素の種類・組み合わせや膜厚(層数)に応じて選択的・偶発的に確認されることから、系統的な物性予測に沿った実験的研究の展開は依然として難しい状況にあった。その大きな一因として、物性予測のための大きな指標となるべきポストグラフェン材料の電子構造に関する多くの研究が、限定的な条件の電子状態計算に基づいて検討されていることが挙げられ、以下の問題点が散見されていた。

- (1) ポストグラフェン材料の電子構造の特徴を解析する鍵となるスピン軌道相互作用について、電子状態計算に一応の考慮はされていても深い議論が行われているケースは少ない。
 - (2) 密度汎関数理論(ホーエンベルク・コーンの定理)は電子基底状態で成立する手法であり、価電子帯のエネルギーやバンドギャップが過小評価され、電子励起状態に対応できない。
 - (3) 多層形状の場合、層間のファンデルワールス相互作用についての定量的取り扱いが困難で、層構造や安定化エネルギーの計算結果が交換相関汎関数の選択によって大きく変動する。
- いくつかのポストグラフェン材料において選択的に観察される新奇量子物性がその電子構造に基づいて発現することを踏まえると、外部ひずみ応答、スピン軌道相互作用、励起状態補正等を含めた電子構造の特徴を系統的に分析することが重要であり、精密な電子構造の分析に基づいた系統的な材料物性予測手法の開発が求められていた。

2. 研究の目的

種々のポストグラフェン材料の電子構造の詳細について上記の問題点をカバーする精密な電子状態計算により明らかにし、構成元素の周期や族との関連を定性的・定量的に解析するとともに、得られた電子構造に基づいてポストグラフェン材料の諸物性を予測することを目的とした。具体的な項目を以下に示す。

(1) 光伝導性に関する固体物理理論と非経験的電子状態計算を結び付け、光伝導性を定性的・定量的に予測する新しいシミュレーション手法を創出する。単層または数層のポストグラフェン材料を表現するシンプルな単位格子モデルを用いて、新しいシミュレーション手法による結果を実測値と比較するとともに、複雑な原子レベルの構造を単位格子の形で与えるだけで光伝導性のドーピング濃度依存・温度依存を解析するプログラムコードを開発する。

(2) **TMDC** の周期系単位格子モデルや超格子モデルを導入し、精密な第一原理電子状態計算により電子構造の外部ひずみや膜厚(層数)に対する依存性を周期表の周期や族の変化に応じて系統的に明らかにする。スピン軌道相互作用の詳細を解析するとともに、時間依存密度汎関数法(**TDDFT**法)等を利用して厳密な電子励起状態についても検討し、得られた電子構造を用いて電気機械特性、熱電変換特性、光伝導性、トポロジカル絶縁性に関するシミュレーションを行う。

(3) ヘテロ接合デバイスのパーツとなる層間相互作用を含む局所構造モデルの第一原理電子状態計算と電子物性シミュレーションを実行し、得られた種々の結果を記述子とした人工ニューラルネットワークによって、ポストグラフェン材料を複数組み合わせた大規模かつ複雑なヘテロ接合デバイスの安定構造やデバイス特性を予測して、ポストグラフェン材料による高性能電子デバイスの開発方針と全く新しいポストグラフェン材料候補を示唆する。

3. 研究の方法

(1) MoS_2 および WS_2 の 1~4 層モデル構造をターゲットとして、**TDDFT** 法により計算した励起状態のコーン・シャム波動関数に基づいて信頼性の高い遷移確率を導出し、マルチバレー/ピーク構造のそれぞれのバレー/ピーク周辺の逆格子空間を領域的に積分することにより、光照射時のキャリア分布や電流密度を評価するプログラムコードを開発した。このプログラムコードを用いて、6 族金属に加えて、ジルコニウムやハフニウムの二硫化物 (ZrS_2 および HfS_2) についても光伝導性のドーピング濃度依存や温度依存に関するテスト計算を実行した。また、多重縮退トップ半金属の光伝導性を線形応答理論に基づいて最小理論モデルで解析する研究も実施した。

(2) ポストグラフェン材料モデルとして、上記の 6 族および 4 族金属の **TMDC** だけでなく、シリセンや 2 次元炭化ケイ素 (SiC)、ヨウ化ビスマス (BiI_3) についても **TDDFT** 法を含めた精密

な第一原理電子状態計算を実施し、諸物性のひずみ応答や、光学物性を定性的・定量的に予測するシミュレーションを行い、電子構造の外部ひずみや膜厚（層数）・曲率に対する依存性を系統的に明らかにした。さらに機械学習によるポストグラフェン材料ヘテロ接合構造の設計と関連して、異種 **TMDC** による金属-半導体-金属面内接合のモデルを導入し、横方向ヘテロ接合の電子構造と輸送特性を理論的に解析した。

(3) TMDC のヘテロ接合構造を想定して層間相互作用を含む局所構造モデルを多数導入し、これらの第一原理電子状態計算による構造最適化やゼーベック係数等の電子物性シミュレーションを実行して、人工ニューラルネットワークの記述子となるヘテロ接合デバイスのパーツ物性データベース構築を進めた。ヘテロ接合構造や電子物性に関する簡単なテストシミュレーションも実行した。

4. 研究成果

(1) 非経験的電子状態計算に基づく光伝導性シミュレーション手法の創出に関連する主な研究成果は下記の ~ である。

TDDFT 法により計算した励起状態のコーン・シャム波動関数に基づいて信頼性の高い遷移確率を導出し、マルチバレーノピーク構造のそれぞれのバレーノピーク周辺の逆格子空間を領域的に積分することにより、照射時のキャリア分布や電流密度を評価するプログラムコードを開発した。このプログラムコードをもとに、**MoS₂**、**WS₂**、**ZrS₂**、**HfS₂** の多層積層構造や単層湾曲構造のモデルを用いて光伝導性のドーピング濃度依存や温度依存に関する応用計算を実行したところ、**n** 型にドーピングされた **MoS₂** の積層構造モデルで比較的大きな遷移確率に基づく有意な光伝導性が出力された。

三重ホップ半金属の光伝導性を線形応答理論に基づいて最小理論モデルで解析した。光伝導率の周波数スペクトルは、電子バンド構造が完全に等方的であっても、入射光子の偏光角に対して異方的な依存性を示し（図1）、この異方性が三重ホップ半金属の点ノードを保存する対称性に起因すること、および、ホップ半金属の三重フェルミオンが **spin-1** フェルミオンとは質的に異なることを明らかにした。直線偏光光子もホール電流を誘起するが、光子の偏光軸がベリー双極子軸に平行な場合にはホール電流は消失し、このような特徴的な性質が温度や乱れがゼロでなくても観測できることを数値計算により示した。

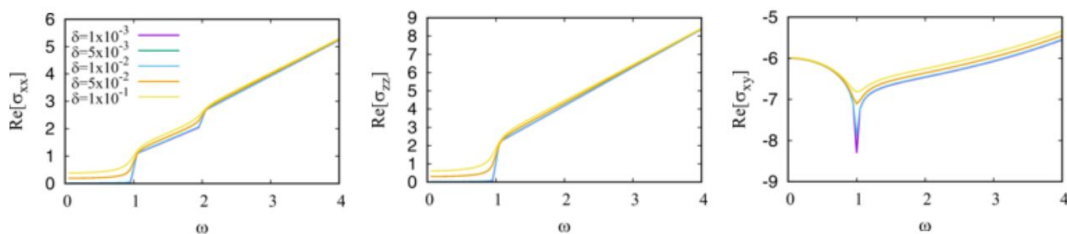


図1 緩和時間 $\tau = \hbar/2\delta$ でのホップ半金属光伝導性の周波数スペクトル ($T = 1 \times 10^{-3}$)

(2) ポストグラフェン材料モデルの電子状態計算と電子物性シミュレーションに関連する主な研究成果は下記の ~ である。材料系において **TDDFT** 法による電子状態計算を導入し、適正な電子励起状態のエネルギーバンドやコーン・シャム波動関数から材料物性を予測する手法の開発について先鞭をつけた。

TDDFT 法に基づく電子励起状態計算手法を用いて、2次元 **BiI₃** の **1~3** 層構造における誘電関数のエネルギースペクトル等、いくつかの光学物性を定性的・定量的に予測するシミュレーションを行った。得られたシミュレーション結果は高い精度で実測値を再現し、ヨウ化ビスマスの単層結晶構造に限りバンド間励起に関連する共鳴ピークの下に励起子が発現することを理論的にも明らかにした（図2）。この結果は、光学的に **BiI₃** の単層領域を同定可能であることを示しており、光吸収スペクトルが単層材料の作成を確認する有効な測定量であることが明らかになった。

グラフェンと同様の構造をもつシリセンおよび2次元 **SiC** の **1~3** 層構造について、諸物性のひずみ応答を非経験的電子状態計算に基づくシミュレーションにより解析した。2次元 **SiC** は異なる導電特性をもつ2種類の谷（**M**谷および**K**谷）による多谷構造の伝導帯をもち、その単層構造においては、伝導帯の**M**谷間のキャリア電子移動による有意なピエゾ抵抗物性が確認されるとともに、2層構造では伝導帯の**K**谷と**M**谷のエネルギー差がきわめて小さいことから、ピエゾ光学物性をもつ可能性があることが示された（図3）。

TDDFT 法に基づく電子励起状態計算手法を用いて、**2**次元 **MoS₂** の **1~4** 層構造における誘電関数のエネルギースペクトル等、いくつかの光学物性を定性的・定量的に予測するシミュレーションを行った。これらの **2** 軸伸長ひずみ応答の積層構造依存を解析したところ、**2eV** 以下の入射光エネルギー領域にある誘電関数の小さなピーク構造は結晶の伸長によって積層構造によらず赤方に偏移し、実験的に示されている光学スペクトルの赤方偏移が理論的に検証された。一方で、電子の励起状態の存在を示す **2eV** より高エネルギー側に出現するピークについては結晶の伸長に対する応答に積層構造依存が観察され、多層膜の積層においては結晶伸張変形に伴う電子構造の変化に起因して光学特性が変化することを明らかにした。(図4)

モリブデン・タングステンの二セレン化物 (**MoSe₂** および **WSe₂**) と二硫化ニオブとの **1H-TMDC** 金属-半導体-金属面内接合のモデルを導入し、横方向ヘテロ接合の電子構造と輸送特性の理論的解析により、ゲート電極などの結晶対称性を壊す外部加工を行うことなく、本質的にスピン-パレーロッキングに基づく電子の伝導チャネルを有することを明らかにした。とりわけ、**WSe₂** のヘテロ接合は、長い半導体領域においてもスピン-パレーロッキング状態の電子が高い透過確率をもつことが理論的に導出され、有用な電子輸送特性であるステップ状の **I-V** 特性を実現できることが示された(図5)

(1) に関連して、**MoS₂**, **WS₂**, **ZrS₂**, **HfS₂** のそれぞれ **1~3** 層の湾曲構造のモデルを用いて電子物性のドーブ濃度依存や温度依存に関する応用計算を実行した。**MoS₂** および **WS₂** の湾曲構造においては、 0.1\AA^{-1} 以下の曲率では安定性が損なわれなるとともに、**LCAO** 基底に射影して得られる結合次数等やゼーベック係数等のシミュレーション値の曲率依存性は比較的小さいことが示された。一方で、**ZrS₂** および **HfS₂** の湾曲構造においては湾曲によって不安定化しやすく、バンドギャップや結合次数に関して **6** 族金属の二硫化物よりも大きな曲率依存性が確認された(図6)

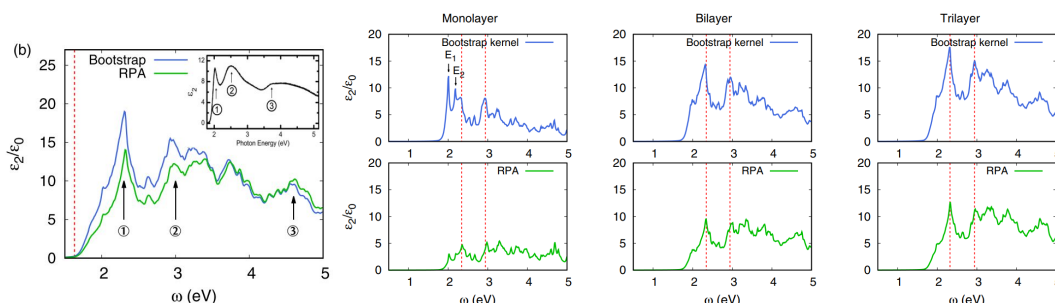


図2 **BiI₃** バルク (左; 枠内グラフは実測値) および **2** 次元 **1~3** 層構造の誘電関数

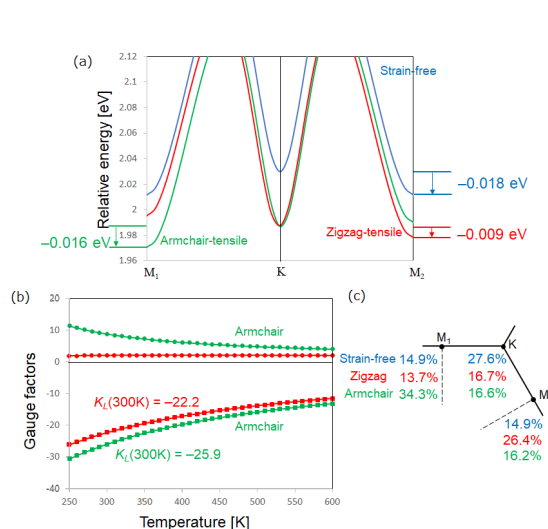


図3 **2**次元 **SiC** の **2**層構造モデルにおける (a)伝導帯ダイアグラム, (b)ゲージ率シミュレーション結果, および(c) 伝導帯パレ-ごとのキャリア電子分布

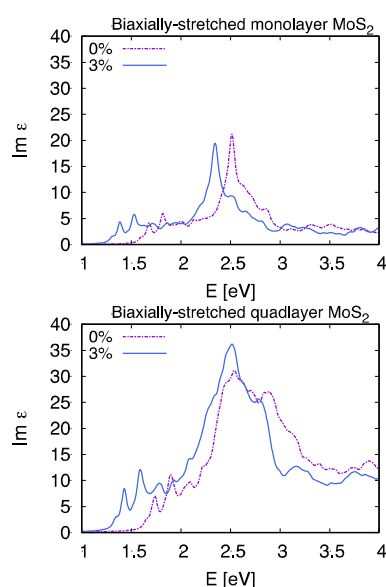


図4 **2**次元 **MoS₂** の単層および **4**層構造モデルにおける誘電関数の **2** 軸伸長ひずみ応答

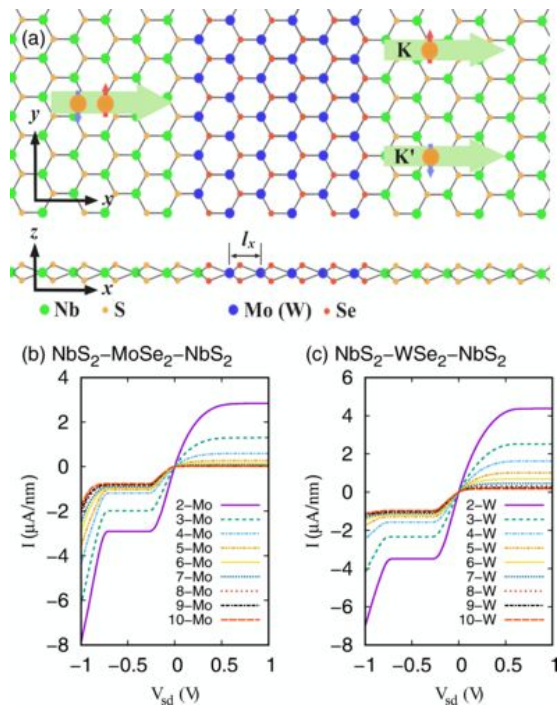


図5 **TMDC** 金属-半導体-金属面内ヘテロ接合の(a)モデル構造および(b)(c)半導体領域長ごとのI-V特性

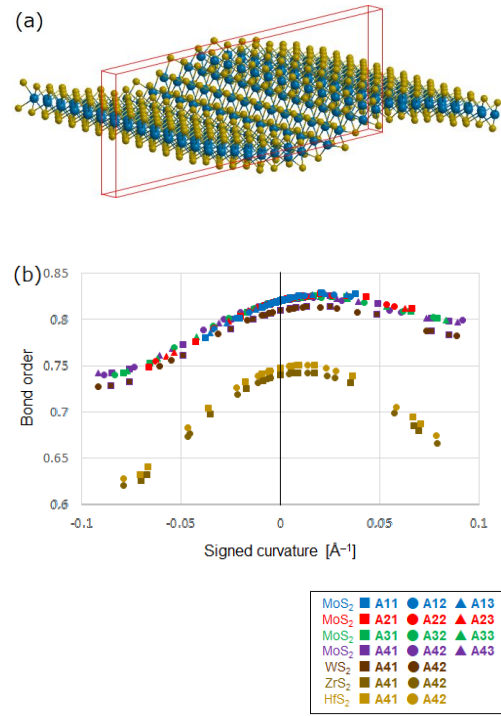


図6 **TMDC** 二硫化物湾曲薄膜の(a)アームチェア型モデル構造(単層 MoS_2)および(b)面外化学結合の結合次数の曲率依存性

(3) 機械学習によるポストグラフェン材料ヘテロ接合構造の設計と特性予測に関連する主な研究成果は下記である。

4族(ジルコニウム・ハフニウム)、5族(ニオブ・タンタル)、6族(モリブデン・タングステン)のそれぞれ二硫化物および二セレン化物のヘテロ接合構造を想定して、シンプルな基本格子を組み合わせた層間相互作用を含む局所構造モデルを多数導入し、これらの第一原理電子状態計算による構造最適化やゼーベック係数等の電子物性シミュレーションを実行して、人工ニューラルネットワークの記述子となるヘテロ接合デバイスのパーツ物性データベース構築を進めた。(2)に関連する内容も含めて、ヘテロ接合構造や特性の予測に関する簡単なテストシミュレーションを実行したところ、層間距離等の構造パラメータについては妥当な数値が出力される例も多かったが、電子物性については特異な特性値が得られる例は少なく、特性予測に基づいて新しいポストグラフェン材料候補を示唆するまでは至らなかった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tetsuro Habe	4. 巻 105
2. 論文標題 Intrinsic spin-valley locking for conducting electrons in metal-semiconductor-metal lateral heterostructures of 1H-transition-metal dichalcogenides	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115401-1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.115401	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 Hideki Matsuoka, Tetsuro Habe, Yoshihiro Iwasa, Mikito Koshino, Masaki Nakano	4. 巻 13
2. 論文標題 Spontaneous spin-valley polarization in NbSe2 at a van der Waals interface	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5129-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-32810-2	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 -
1. 著者名 Tetsuro Habe	4. 巻 106
2. 論文標題 Optical conductivity of the threefold Hopf semimetal	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 205204-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.205204	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 Habe Tetsuro, Nakamura Koichi	4. 巻 103
2. 論文標題 Optical properties of monolayer, multilayer, and bulk Bi13 studied using time-dependent density functional theory	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115409-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.115409	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 羽部哲朗, 中村康一
2. 発表標題 静的変形を加えた MoS ₂ における電子状態と 光学応答の変化に対する時間依存密度汎関数法を用いた理論解析
3. 学会等名 第7回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽部哲朗
2. 発表標題 1H-遷移金属ダイカルコゲナイド 金属-半導体-金属面内接合におけるスピン-バレー結合
3. 学会等名 日本物理学会 2022年年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽部哲朗
2. 発表標題 対称なバンド構造をもつ多重縮退ホップ半金属の光学伝導度
3. 学会等名 日本物理学会 2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 First-Principles Simulation of Stability and Electronic Properties in Curved Sheet Structures of Transition Metal Dichalcogenides
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 羽部哲朗、中村康一
2. 発表標題 原子層材料BiI3の光学応答への積層の効果に関する時間依存密度汎関数理論をもちいた理論的研究
3. 学会等名 第6回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽部哲朗、中村康一
2. 発表標題 電子励起状態計算による低次元ナノ材料光物性の力学応答解析
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 羽部哲朗、中村康一
2. 発表標題 原子層材料BiI3の光学応答の層数依存性に関する理論的研究
3. 学会等名 日本物理学会 2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Koichi Nakamura
2. 発表標題 First-Principles Simulation of Strain Response in Two-dimensional Silicon Carbide Nanolayers
3. 学会等名 33rd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

「先生に聞いてみた」(大学ウェブページ)
<https://www.kuas.ac.jp/interview/archives/269>

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	羽部 哲朗 (Habe Tetsuro) (60737435)	京都先端科学大学・ナガモリアクチュエータ研究所・助教 (34303)	

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