

## 光によって誘起される二次元層状物質界面での電子的相互作用

<sup>1</sup>分子研

○飯田健二<sup>1</sup>, 野田真史<sup>1</sup>, 信定克幸<sup>1</sup>

### Electronic Interactions at Interface Between 2-Dimensional Layered Materials Induced by Light Irradiation

○Kenji Iida<sup>1</sup>, Masashi Noda<sup>1</sup>, Katsuyuki Nobusada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute for Molecular Science, Japan*

**【Abstract】** We performed first-principles calculations of the optical response of a MoS<sub>2</sub>-graphene hetero-interface system by using our developed computational program called SALMON. In this program, photoinduced electron dynamics is directly calculated in real-time and real-space. Thus, this program can be applied to complex optical responses that cannot be described by linear response theoretical approaches. The contact between MoS<sub>2</sub> and graphene has negligible effects on the dielectric function of the MoS<sub>2</sub>-graphene system. However, the photoinduced electron dynamics causes the interfacial electronic interactions, and thereby electrons transfer from graphene to MoS<sub>2</sub>. This electron transfer is because of the difference in the amount of the density of states of graphene and MoS<sub>2</sub>, and cannot be explained by band model theories. We have revealed the mechanism of the novel optical response in the atomically thin interface region by using the first-principles computational approach.

**【序】** 異種の物質が積層して構成されたヘテロ界面系の光学応答は太陽電池・光触媒・受光素子等の開発の為にこれまで広く研究が行われてきた。更に近年では、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド等の二次元層状物質を組み合わせた光電子デバイスの開発が急速に進められている[1, 2]。二次元層状物質の間には化学結合が生じない為に、それらの系の機能設計では界面における電子的相互作用の影響は殆ど考慮されてこなかった。しかしヘテロ界面系を構築する技術の進歩に伴い、系を構成する個々の物質の光電子物性だけからでは説明出来ない光学応答現象が徐々に見出されている。例えば MoS<sub>2</sub>-graphene 界面では、MoS<sub>2</sub> から graphene への光誘起電子移動が電圧により制御されている一方で[1]、清浄な界面だと graphene から MoS<sub>2</sub> へと電子移動する事が報告されている[2]。その様な光電子機能の機構を解明するには界面における電子的相互作用についての原子レベルの知見が不可欠である。

光電子物性について原子レベルの知見を得る為に第一原理計算が現在広く使われている。しかし、ヘテロ界面系の光学応答については、その機構の複雑さ及び要する計算コストの大きさから、理論的研究はこれまで殆ど進められてこなかった。その様な中で、我々のグループはナノ構造体の光学応答の機構を解明するべく第一原理計算プログラム SALMON (Scalable Ab-initio Light-Matter simulator for Optics and Nanoscience)の開発を進めてきた[3]。このプログラムでは電子ダイナミクスを実時間・実空間で直接的に取り扱う為に、ヘテロ界面系を含むナノ構造体の複雑な光学応答に適用する事が出来る。そこで本研究では SALMON を用いて、MoS<sub>2</sub>-graphene ヘテロ界面系(図 1)の光学応答について、光照射により誘起される界面での電子的相互作用に着目してその機構を明らかにした。

【理論】 SALMON で用いられる時間依存コーンシヤム方程式は以下の様に与えられる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_i(\mathbf{r}, t)\rangle = [H_{iso} + V_{laser}] |\varphi_i(\mathbf{r}, t)\rangle, \quad (1)$$

ここで  $H_{iso}$  と  $V_{laser}$  はそれぞれ基底状態及びレーザー電場に対するハミルトニアンである。SALMON では実時間・実空間で(1)式を差分法にて直接的に解く方法を採用している。その為、非常に高い並列化効率を有しており、ヘテロ界面系等のナノ構造体に適用可能である[3, 4]。そして実時間で電子ダイナミクスを取り扱う事から、線形応答理論では記述出来ない複雑な光学応答の機構を解明する事が出来る。

【結果・考察】 図2に示したのは、2 eV のレーザー光照射による状態占有数の変化である。縦軸はフェルミレベルを基準に取ったバンドエネルギーであり、横軸は MoS<sub>2</sub>-graphene 界面に垂直な方向の座標である。それぞれの原子層は、Mo:  $z \sim 3.1 \text{ \AA}$ , S:  $z \sim 4.6 \text{ \AA}$ ,  $1.5 \text{ \AA}$ , C:  $z \sim -1.9 \text{ \AA}$  にある。電子は光照射によって青(負)から赤(正)の分布の領域に遷移している。分布は白の点線で区切られた A, B, C, D の4つの領域に主に存在し、MoS<sub>2</sub> 及び graphene 上で A→C と B→D の入射光と同じ 2 eV(白矢印)の励起が生じている。更にそれに加えて、黒点線で囲った所で graphene や MoS<sub>2</sub> のみでは生じない光励起が発現している。これらは graphene(青)から MoS<sub>2</sub>(赤)へと電子が移動した事を示している。この様な MoS<sub>2</sub> と graphene の接合の影響は誘電関数には見て取れず、線形応答理論に基づく理論的手法では記述出来ない物である。また実験からも、清浄な MoS<sub>2</sub>-graphene 界面で同様の光誘起電子移動が生じる事が近年報告されている[2]。

そこでこの光誘起電子移動の解析を更に行った所、graphene と MoS<sub>2</sub> の状態密度の大きさの違いにより光照射で電子的相互作用が誘起され、それによって graphene から MoS<sub>2</sub> へと電子が移動するという事が明らかになった。この電子移動はマクロなバンドモデルに基づき解釈されてきた内部電場による電子移動とは全く異なるものである。第一原理計算により、二次元層状物質からなるヘテロ界面系で発現する新奇な光学応答の機構が明らかになった。

【参考文献】 [1] F. H. L. Koppens, et al., *Nature Nanotech.* **9**, 780 (2014). [2] Q. Liu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 12728 (2017). [3] [http://salmon-tddft.jp/wiki/Main\\_Page](http://salmon-tddft.jp/wiki/Main_Page); M. Noda, et al., *J. Comput. Phys.* **265**, 145 (2014). [4] K. Iida, et al., *J. Chem. Phys.* **146**, 084706 (2017).

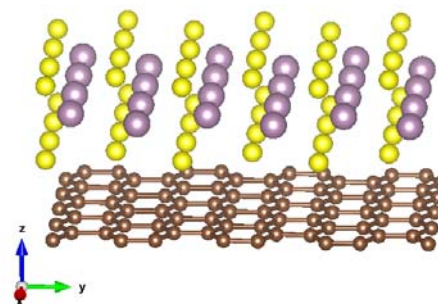


図1. MoS<sub>2</sub>-graphene ヘテロ界面系

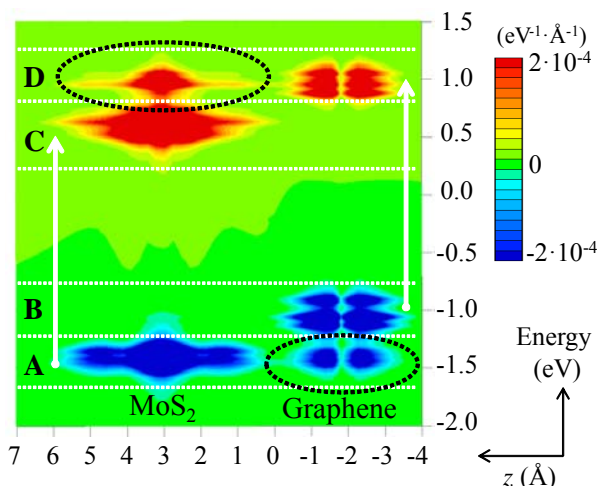


図2. MoS<sub>2</sub>-graphene 界面系の光照射による状態占有数の変化。