

3A04

電圧の印加による二次元層状物質界面での光誘起電子移動の制御

¹分子科学研究所, ²筑波大学

○飯田 健二¹、野田 真史²、信定 克幸¹

Control of Photoinduced Electron Transfer at the Interface between Heterogeneous Two-Dimensional Layered Materials by Applied Electrode Bias

○Kenji Iida¹, Masashi Noda², Katsuyuki Nobusada¹

¹Institute for molecular science, Japan,

²University of Tsukuba, Japan

【Abstract】

Hetero-interface systems consisting of two-dimensional (2D) layered materials have been extensively investigated in relation to the development of optical and electronic devices. To reveal their electronic functions, it is required to clarify the details of the electronic structure under the applied bias and the photoinduced electronic interactions at the atomically-thin interfacial region. Our group has developed the first-principles computational program named SALMON for electron dynamics of nanostructures. By using the program, we elucidate the optical and electric properties of a MoS₂-Graphene heterostructure. It is found that the electron transfer from graphene to MoS₂ is induced by the photoexcitation, and can be readily controlled by an applied bias voltage. This electron transfer strongly depends on the details of the electronic structure in the interfacial region. It is revealed that the photoexcitation of this heterostructure causes the electron dynamics inherent in atomically-thin interfacial regions.

【序】 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用いて、光と電圧の印加で機能の発現・制御を行うデバイスの開発が進められており[1]、原子レベルの詳細がその機能をしばしば決定づける事が明らかになってきている。例えば MoS₂-Graphene 界面では、MoS₂ 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[2]、欠陥のない界面だと Graphene から MoS₂ へと電子移動する事が報告されている[3]。しかし、応用工学的な研究の急速な発展に比して、ヘテロ界面系の光電子物性についての基礎的理解は進んでいない。光電子機能の設計およびその制御の為に、界面の役割についての原子・電子レベルの理解が強く求められている。

我々のグループはナノ構造体の光学応答や電圧印加による電子ダイナミクスを実時間・実空間で記述する第一原理計算プログラム SALMON の開発を進めてきた[4]。そこで本研究では SALMON を用いて、MoS₂-Graphene ヘテロ構造の電圧印加による光物性変化について機構を解明した。

【方法】 対象とする系を図1に示す。電極及びシリカは古典的なマクロモデルと近似し、印加電圧下でのMoS₂-Grapheneへテロ構造の電子状態を開放系に対する量子力学に立脚した方程式である有限温度密度汎関数理論で記述する。これにより、光と電圧の印加を露わに考慮したTD-DFT方程式が以下の様に与えられる。

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi_{j,k}(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{1}{2} (-i\nabla + \mathbf{A}(t))^2 + v_{\text{nuc}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{h}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{ele}}(\mathbf{r}, t) \right] \psi_{j,k}(\mathbf{r}, t)$$

ここで v_{ele} が電極電圧による外場である。各状態(j, k)の占有数 $n_{j,k}$ はフェルミ-ディラック分布で与えられる。

$$n_{j,k} = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\epsilon_{j,k} - \mu}{k_B T}\right) \right\}^{-1}$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は温度、 $\epsilon_{j,k}$ は各状態の固有エネルギー、 μ は化学ポテンシャルであり、 μ が電位に対応する。本研究では、MoS₂-Graphene領域が電気的中性となる状態を電位の基準としている。

電極電圧による外場 v_{ele} は我々が開発した手法[5]を用いて計算した。この手法では、電極を完全導体と仮定することで、ある電圧における電極電場並びに電圧の印加による帯電の両者を実験条件に即して取り込む事が出来る。

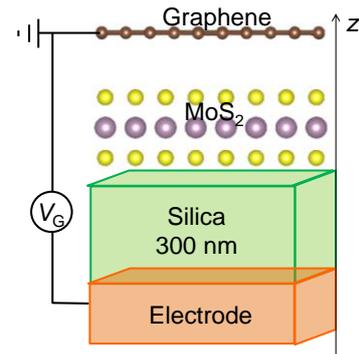


図 1. MoS₂-Graphene へテロ構造

【結果】 図 2 に示したのは、界面に水平な x 軸方向に偏光した 2 eV のレーザー光を照射した時に、MoS₂-Graphene 界面に垂直な z 軸方向に誘起される電子分極である。MoS₂ や Graphene のみでは幾何的対称性から電子分極は生じていない。しかし、MoS₂-Graphene へテロ構造では光照射によって大きな電子分極が生じている。これは Graphene から MoS₂ への電子移動による物であり、このような光誘起電子移動は近年実験からも報告されている[3]。更に、40 V と -40V の電圧をかけると、電子分極の大きさがそれぞれで増加・減少している。この電圧依存性は、電子移動度が界面電子状態の原子レベルの詳細に依存する事に由来する。当日は、電圧の印加や欠陥に対する電子移動度の依存性について詳細を説明する予定である。

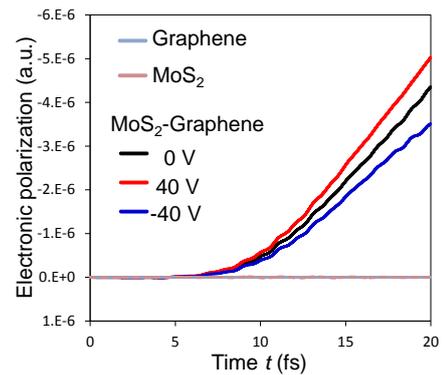


図 2. 2 eV のレーザー光照射による MoS₂-Graphene 界面垂直方向の電子分極

【文献】 [1] F. H. L. Koppens, et al., *Nature Nanotech.* **9**, 780 (2014). [2] W. Zhang, et al., *Sci. Rep.*, **4**, 3826 (2014). [3] Q. Liu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 12728 (2017). [4] M. Noda, et al., *J. Comput. Chem.* **265**, 145 (2014); http://salmon-tddft.jp/wiki/Main_Page. [5] K. Iida, M. Noda and K. Nobusada, *J. Chem. Phys.*, **146**, 084706 (2017).