

サファイア上に成長した MoS_2 単層膜の安定性

課題責任者

奈良 純 物質・材料研究機構

著者

奈良 純

物質・材料研究機構

キーワード：二次元系物質， MoS_2 ，面内配向，第一原理計算，密度汎関数法

1. 研究の背景・目的

地球温暖化が言われて久しいが、その主な原因物質と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。例えば、太陽電池、風力発電などの自然エネルギー利用や、グラフェンなどの次世代半導体デバイス、燃料電池、リチウム二次電池などによる省エネルギー技術などによって化石燃料の利用そのものを削減する方法や、ガスハイドレート構造を利用した二酸化炭素固定技術などが考えられているが、これらの技術の基礎には環境エネルギー材料や次世代デバイス材料などの新規開発・改良が非常に重要な位置を占めている。そこで、本研究課題では、低炭素社会実現のために物質材料科学研究分野の研究を推進すべく、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0 の開発・改良を進めると共に、二次元系物質などの新材料の研究を行う。

今年度は特に、サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 上に成長した MoS_2 単層膜の安定性に注目して評価した。 MoS_2 は遷移金属ダイカルコゲナイド (Transition Metal Dichalcogenide, TMDC) と呼ばれる物質群の一つで、積層数によってエネルギーギャップの大きさが変わること、及び直接遷移から間接遷移への変化があるなどの特徴があり、広く研究されている。 MoS_2 は図 1 左上に示すように面に垂直な方向から見ると Mo 原子と S 原子が交互に並んだハニカム構造をしている。図 1 左下に示すように横方向から見ると Mo 原子が中央にあり、S 原子は上下にある。この上下にある S 原子は面と垂直な方向から見ると重なっている (図 1 左上)。 MoS_2 の実際の利用のためには大面積・単結晶・均一な厚さという膜を成長させることが求められる。物質・材料研究機構ではサファイア上に配向性の極めて高い大面積・単層膜の MoS_2 の合成に成功した[1]。ここではその配向が揃うメカニズムについて第一原理計算を用いて解析した結果を紹介する。

2. 計算手法

シミュレーションには PHASE/0[2]を用いた。PHASE/0 は、東京大学大生産技術研究所、及び物質・材料研究機構が中心となって開発されてきた、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理分子動力学法のプログラムである。この手法では実験データに依存したパラメータを用いることなく電子状態

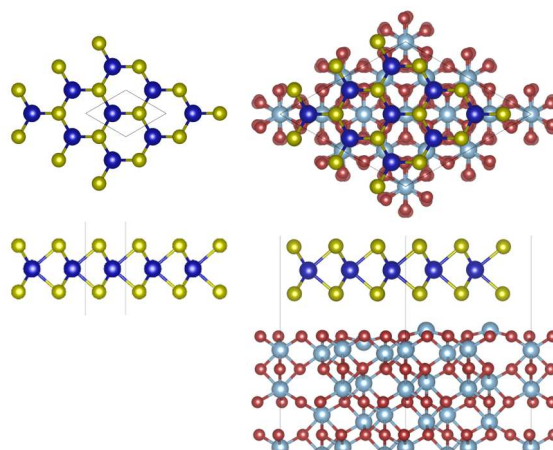


図 1 MoS_2 (左)、及び $\text{MoS}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (右) の構造図 青、黄色、水色、赤の球はそれぞれ Mo、S、Al、O 原子を示す。右図は図 2 におけるツイスト角 0 度に相当する。図中の黒線はユニットセルを示す。

を計算することから、未知物質を含む様々な物質・材料に関して極めて精度の高いシミュレーションが可能であることが知られている。二次元系物質で注目される積層数の変化、層間の方位のズレ (ツイスト角) などの変化による微細な電子状態の変化を調べるには有力な手法である。PHASE/0 はベクトル化率、並列化率が高く、また MathKeisan などのライブラリを非常に有効に利用しているため地球シミュレータ (ES) における実効性能は非常に高い。

本計算では周期境界条件を用いている。 MoS_2 の単層膜、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の基板は面方向には同じ構造が並ぶ形になる。面と垂直方向には真空層を挟むことにより疑似的に表面を扱う。真空層が十分な大きさであれば面と垂直方向に隣り合うセルの間の相互作用はほぼなくなり、表面をシミュレーションできる。

3. 結果・議論

MoS_2 をサファイア上に成長させる際、成長初期には多数の核が生成し、それらの核が成長して大きくなるにしたがって結合していき、大面積の単層膜となる。その間の配向については X 線回折で調べることが出来て、成長初期では様々な配向のものが存在し、成長が進むにつれて配向が揃ってくるのが観察されている。主に見つかる

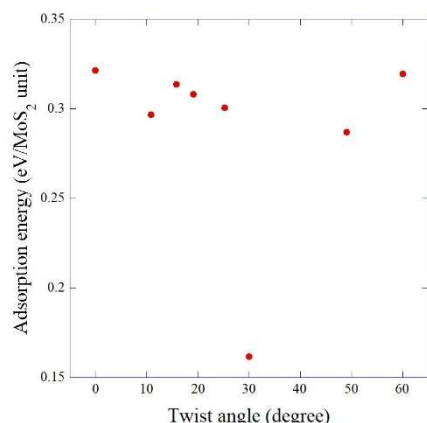


図2 MoS₂の α -Al₂O₃に対する配向（ツイスト角、横軸）に対する吸着エネルギー（縦軸）

配向は0度、60度、11度、49度などである。0度、60度は成長初期から最も多く存在し、11度、49度のものがそれに次ぐ。その他に30度、及びそこから11度ずれた19度、41度なども成長初期には見つかった。このように様々な配向の成長核が、成長が進むにしたがって0度に収束していく。図1（右）に α -Al₂O₃上のMoS₂の単層膜を示す。上図が基板上方から見たもの、下図が横から見たものである。これは配向が0度（最終的にMoS₂の揃う向き）に相当する。この配向ではMoS₂の(3x3)周期と α -Al₂O₃の(2x2)周期で大きさがほぼ一致する。その大きさは図中の黒線で示されている。

サファイアとMoS₂はそれぞれ3回回転対称を持つことから、120度ごとに同じ等価な方位となる。よって正反対の180度は60度と等価である。X線回折では0度と60度の区別を付けることは難しいため、この実験では60度毎にかなり似たデータとなる。本シミュレーションでは0度から60度の間で吸着エネルギー（ E_{ad} ）の角度依存について評価した。図2に配向と吸着エネルギーの関係を示す。吸着エネルギーは以下の式で評価している。

$$E_{ad} = (E(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) + E(\text{MoS}_2) - E(\text{MoS}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)) / S$$

ここで、 $E(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ は吸着前の α -Al₂O₃のエネルギー、 $E(\text{MoS}_2)$ は吸着前のMoS₂のエネルギー、 $E(\text{MoS}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ は吸着後の全体のエネルギー、 S は面積である。ツイスト角が異なるとセルの大きさが異なるために吸着エネルギーは単位面積（MoS₂ unit）あたりで評価した。この定義では正の値が発熱反応を意味し、値が大きいほど安定となる。図から、0度で吸着エネルギーが最も大きく、安定であることが分かる。その値は0.32 eV/MoS₂ unitである。正反対の配向（180度=60度）も誤差レベルで安定である。その他の配向については吸着エネルギーが小さくなり、配向0度と比較すると不安定であることが分かる。この吸着エネルギーの差が、配向が揃うドライビングフォースの一つとなっていると考えられる。

図1（右）に示す構造では、MoS₂のMo原子との基板 α -Al₂O₃の最表面Al原子の距離は4.3 Åであった。透過型電子顕微鏡による観察[3]では、その距離は8.6 Åであっ

た。MoS₂と α -Al₂O₃の間には原子像は見えないことから、原子が整列していない層、つまりアモルファスの存在を示唆する。はっきりとはしないが、この層の存在が配向に関係している可能性がある現状では考えることが出来る。その層の組成、構造などについては不明だが、今後研究を進めることでそれらの点が明らかになっていくと成長が進むにしたがって配向が揃っていくメカニズムについてさらに判明していくことが期待できる。

4. まとめ

サファイア（ α -Al₂O₃）上に成長したMoS₂単層膜の安定性について第一原理計算手法を用いて評価した。MoS₂単層膜の様々な配向について評価したところ、0度の配向が最も安定であるという結果が得られた。MoS₂膜の成長初期には様々な配向の核が出来るものの、成長が進みそれぞれの核が大きくなるにしたがって配向が0度に収束していく理由はこのエネルギー差がドライビングフォースになっていると考えられる。またMoS₂単層膜と基板 α -Al₂O₃の距離についての実験とシミュレーションとの比較から、その間には原子が揃っていない層（アモルファス）が存在することが示唆される。配向が揃うメカニズム、MoS₂と α -Al₂O₃の間に存在する層について更に研究を進めることでMoS₂単層膜のみならず、他のTMDCの大規模単層膜の成長に寄与することが出来るのではないかと期待される。

謝辞

図1の構造図の作成にはVESTAソフトを使用した[4]。

文献

- [1] Y. Sakuma, K. Atsumi, T. Hiroto, J. Nara, A. Ohtake, Y. Ono, T. Matsumoto, Y. Muta, K. Takeda, E. Kano, T. Yasuno, X. Yang, N. Ikarashi, A. Suzuki, M. Ikezawa, S. Li, T. Nishimura, K. Kanahashi, K. Nagashio, “Self-aligned and self-limiting van der Waals epitaxy of monolayer MoS₂ for scalable 2D electronics”, Nat. Commun. **17**, 602 (2026).
- [2] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, and T. Ohno, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network”, Comp. Phys. Comm. **244**, 264 (2019).
- [3] E. Kano, J. Nara, K. Takenaka, T. Yasuno, K. Atsumi, S. Li, T. Nishimura, K. Kanahashi, J. Uzuhashi, K. Nagashio, Y. Sakuma, and N. Ikarashi, “Direct observation of atomic configuration of a highly oriented MoS₂ film/ α -Al₂O₃ (0001) using atomic resolution electron microscopy”, Appl. Phys. Lett. **127**, 252102 (2025)
- [4] K. Momma and F. Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).