

## 第一原理計算を用いた $\text{MoS}_2$ の結晶成長理論検討

### Theoretical Study of $\text{MoS}_2$ Crystal Growth by First Principles Calculation

□<sup>(M1)</sup>岡田 克也、影島 博之(島根大学 総合理工)

□<sup>(M1)</sup>Katsuya Okada, Hiroyuki Kageshima (Shimane University)  
E-mail:s159611@matsu.shimane-u.ac.jp

【はじめに】 近年、グラフェンや遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)を用いた新たなデバイスの開発に注目が集まっている[1]。グラフェンや TMD は原子一層から数層であるので、集積化の面で非常に有利である。二硫化モリブデンは遷移金属ダイカルコゲナイドの一つであり、モリブデンと硫黄から構成される物質である。 $\text{MoS}_2$ は TMD として唯一天然単結晶が産出されるため、多くの基礎的研究が行われてきた。 $\text{MoS}_2$ はバルクで 1.1eV の間接遷移型半導体であり、単層では 1.8eV の直接遷移型半導体であることがわかっている。また、 $\text{MoS}_2$ は三角形に結晶成長することが知られており、実験による観測結果[2]や理論計算[3]による検討が行われている。本研究では、実験的観測が困難である微小な  $\text{MoS}_2$  クラスターの結晶成長過程を第一原理計算を用いて解析する。

我々は前回、Mo 原子が 1 つ、2 つ、3 つと増えたときにどのように  $\text{MoS}_2$  クラスターが成長するかを順を追って調べ、良好な品質の  $\text{MoS}_2$  結晶成長に必要なとされる硫黄の化学ポテンシャルの範囲を探求した[4]。しかし、Mo 原子の数が増えると検討すべきモデルの数が急速に増加し、また平面上  $\text{MoS}_2$  へ成長しないパスも現れてくると予想される。そこで今回は、実験的に観測されている三角形の  $\text{MoS}_2$  クラスターを出発点に、時間を巻き戻すように Mo や S 原子を一つずつ取り除いていくことで、結晶成長過程を調べてみることにした。

【計算方法】 本研究では、第一原理計算ソフト PHASE を用いた。計算はウルトラソフト擬ポテンシャルを用い密度汎関数法 PBE96 に基づいて行った。計算する対象は結晶性を持たないためスーパーセル法を採用した。計算精度は全エネルギーが 0.001eV となるように k 点サンプリングを  $1 \times 1 \times 1$ 、波動関数のカットオフエネルギーを 30Ry とした。計算モデルは、実験結果を参考に  $n=4$  で S-edge 100%である三角形の  $\text{MoS}_2$  クラスター( $\text{Mo}_{10}\text{S}_{30}$ ) [2]を出発点とした。まずこのクラスターを構造最適化したのだが不安定となってしまう、全ての角の S 原子を取り除くことで安定したので、この  $\text{MoS}_2$  クラスター( $\text{Mo}_{10}\text{S}_{24}$ )を初期構造(Fig.1)として採用した。そしてこの初期構造から原子を一つずつ取り除き構造最適化を行い、原子の抜けやすさを全エネルギーを比較して決定した。

【結果】 全エネルギーを比較した結果、原子が 1 つ抜ける時、S が抜ける場合は Fig.1 の 1 の硫黄が抜け、Mo が抜ける場合は 4 の Mo が抜けるという結果となった。原子が 2 つ抜ける時、S が 2 つ抜ける場合は、1 と 3 が抜け、S と Mo が抜ける場合は 1 と 3 が抜け、Mo が抜ける場合は、4 と 6 が抜けるという結果となった。どの場合においても、エッジに近い原子ほど抜けやすいという結果となった。

【謝辞】 本研究の一部は科研費(26289107)により助成を受けて行われました。また、計算の一部は東京大学物性研究所スーパーコンピュータセンターにて行われました

- [1] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, Nature **499**, 419 (2013).  
[2] J. V. Lauritsen, Nature Nanotech. **171**, 53 (2007).  
[3] T. Li and G. Galli, J. Phys. Chem. C **111**, 16192 (2007).  
[4] 岡田克也、影島博之、2015 年第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋、15p-2U-10.  
[5] 原子構造の描画に VESTA を使用: K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

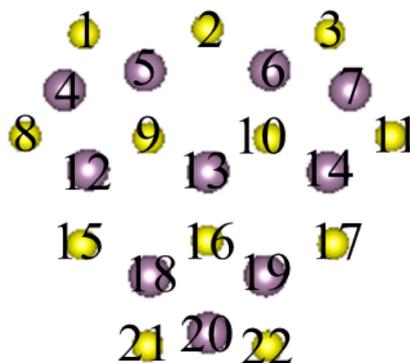


Fig.1 Atomic model of the initial  $\text{MoS}_2$  cluster [5]. Yellow and violet circles denote S and Mo atoms, respectively.