

研究終了報告書

「層状物質における電子フォノン相互作用の波数・エネルギー分解第一原理解析」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：南谷 英美

1. 研究のねらい

本研究課題では研究のねらいを、申請当初のものから、領域内意見交換・研究交流を通じて変化させた。研究開始1年後ほどで改めて構築し直した研究のねらいは、1)電子フォノンの精密計算と発熱初期過程の定量解析、2)熱輸送の新規シミュレーションの開発の2つに大別される。

1)電子フォノンの精密計算と発熱初期過程の定量解析

電子フォノン相互作用は電流による発熱を支配する素過程である。特に、デバイスの微細化が進み電子系の次元性が下がるにつれ、電子フォノン相互作用由来の発熱を制御することがクリティカルな課題となる。これまでの研究では電子フォノン相互作用は、なんらかのパラメータとして導入されており、電子・フォノンバンドの詳細や波数・エネルギー依存性は反映されていなかった。ゆえに、発熱の初期過程の解析は定量性が不十分であった。本研究では電子フォノン相互作用を密度汎関数摂動理論(DFPT)に基づく第一原理計算によって高精度に計算し、その異方性(エネルギー・波数依存性)を明らかにする。さらに、このエネルギー・波数依存性の情報と、発熱の初期過程をつなぐ理論を構築することを行う。最終的には物質設計や歪の印加などを組み合わせることで電子フォノン相互作用、そして発熱過程を制御する方法を提案することを目指す。

申請時には、上記の電子フォノン相互作用の精密解析について MoS₂ 等の層状半導体を主たるターゲットとして研究を進めることを予定していたが、総括とのディスカッションを通じて、まず Si や GaN といった産業応用に近い半導体材料について研究を行うように変更した。層状物質については電子フォノン相互作用の解析部分をサブテーマとしてすすめることとした。

2)熱輸送の新規シミュレーションの開発

さきがけ研究課題を進める中で、熱輸送プロセスの解明により直接的に貢献する必要性を感じた。研究交流を通じて、熱輸送に関連する物理量のうち、ボルツマン輸送方程式やグリーン・久保公式を用いた熱伝導率シミュレーション手法を知った。いずれの手法においても原子間に働く力の計算精度が得られる熱伝導率の精度を決める。力の計算精度が最も高い方法は密度汎関数理論(DFT)であるが、その計算コストが非常に高いことが熱伝導率の理論研究のボトルネックとなっていた。そこで、DFT と同程度の精度を持ちながら遥かにコストが低い熱伝導率シミュレーション技術を開発することを、研究のねらいに追加した。

2. 研究成果

(1)概要

まず Si や GaN において、DFPT 法と最大局在化ワニエ関数 (MLWF) 法を組み合わせることで、波数・エネルギー依存性を含めた電子フォノン相互作用の定量解析を行った。先行研究が存在するフォノン散乱律速移動度のシミュレーションを行い、逆空間におけるサンプリン

グ数や格子定数依存性などのデータを蓄積した。この知見をもとに、バルク Si における熱生成の初期過程を解析する研究を進めた。電子系からフォノン系へのエネルギー移行レートの理論式とそのシミュレーションコードを構築し、実際に DFPT+MLWF 法に基づいた計算を行った。

熱伝導率シミュレーション開発については、機械学習の応用に挑んだ。具体的には、様々な変位が入った構造における原子の位置の情報を加工した特徴量と、その構造における原子にかかる力を第一原理計算したデータを教師データとして学習させることで、構造を入力とし力を出力とするニューラルネットワークを作成した。このニューラルネットワークによって Si および GaN のバルク結晶における熱伝導率をボルツマン方程式に基づいた手法で計算したところ、第一原理計算の結果が数%以内の誤差で再現できた。

物質設計や歪による電子フォノン相互作用の制御については、いくつかの層状物質において萌芽的な結果が得られた。この項目について層状物質を選んだ理由は、歪の印加や化学的ドーピングが可能であり、理論予測を実際に検証できるからである。単層 h-BN へ、アルカリ・アルカリ土類金属を化学ドーブした場合に強い電子フォノン相互作用が現れるかを探った。その結果、Ca 原子ドーブが有望であり、転移温度 11K 程度の超伝導体になることを見出した。また、Li を層間に挿入した2層 MoS₂ については、歪の印加により超伝導転移温度を変調できることを発見した。これらは熱物性ではなく超伝導化についての成果であるが、化学ドーブや歪による電子フォノン相互作用制御可能性を示しており、今後、熱物性研究へと得られた知見を展開する予定である。

(2) 詳細

1) 電子フォノンの精密計算と発熱初期過程の定量解析

DFPT+MLWF 法を応用して電子フォノン相互作用由来の物性を計算するには、ターゲットとする物質ごとに、ブリルアンゾーンの適切なサンプリング方法などのノウハウを蓄積する必要があった。そこでまず、比較できる先行研究や実験値が存在する移動度の計算を行い、計算条件を確認した。DFPT+MLWF 法による、電子フォノン相互作用の第一原理計算とその補間には Electron Phonon Wannier (EPW) パッケージを用いた。バルク Si については電子の波数とフォノンの波数をそれぞれ 20 万点ずつランダムにサンプリングすると、350K でホール伝導度が 396.4 cm²/Vs、電子伝導度が 912.9 cm²/V と、先行研究および実験値に近い値が得られることが確認できた。GaN については Si と異なり、極性を持つ半導体であるため、polar electron-phonon coupling と呼ばれる「点に局在した特徴的な強い電子フォノン相互作用を持つ。そのため、Si よりもブリルアンゾーンのサンプリング方法が移動度の計算結果に対して強い影響を持つことが判明した。フォノンの波数について 80 万点以上をランダムにサンプリングする必要があった。電子の波数については価電子帯頂上と伝導帯下端がいずれも「点に存在することから、「点周辺を重点的にサンプリングする重みをつけたランダムサンプリングを行う方法を試した。電子の波数については「点周辺のみが重要であるので、それぞれのバンド端から 0.2eV の範囲内で電子状態が存在する波数空間内で 4 万点程度サンプリングできていれば、300K での電子伝導度がおおよそ 1000 cm²/V に収束し、先行研究や実験値を再現することが確認できた。しかし、Si よりもサンプル点のランダムさに由来す

る最終的な結果のばらつきが大きく、10%程度あり、信頼できる議論を行うには複数回の計算を行って統計処理を行うことが必要であることも判明した。

次に、上記の移動度計算で確認した計算設定を用いて、半導体におけるジュール発熱の初期過程を第一原理計算から求める核心部分へと研究を進めた。ボルツマン輸送方程式に基づいて電子系からフォノン系へのエネルギー移行レートの理論式を導出し、それを第一原理計算から求めるためのコードを EPW 内部に独自に実装した。Si の方が GaN に比べて定量的な計算に適していたため、実際の計算はまず Si について行った。理論の詳細や得られた結果はまだ公開していないため、非公開の成果欄で述べるが、これまでの単純化したモデルやパラメータでは解明できていなかった発熱初期過程の詳細について新たな知見を得ることができた。そのため、第一の研究のねらいについては、基本事項は達成できたと考えている。Si 以外の物質、GaN や、歪印加時についても、いくつかのチューニングは必要であるが研究期間で作り上げた方法論を応用できるので、継続して研究を進め、物質設計指針にまでつなげることを目指している。

2) 熱輸送の新規シミュレーションの開発

さきがけ領域内で、研究を進め領域内研究者と交流する中で、熱伝導のシミュレーション手法に関する知識を得た。非調和格子動力学に基づくボルツマン輸送方程式と分子動力学法を用いてグリーン・久保法から格子熱伝導率を求める方法が主流であることを知り、その詳細を学びつつ試す中で、いずれの手法においても原子間に働く力をいかに精度良く求めるかが結果の正確性を決める鍵であるが、原子間力の計算精度を上げるとシミュレーション時間が莫大になるというトレードオフがあることを実感した。原子間力の計算については、DFT 計算の信頼性が高いが、DFT 計算のコストが高いため、現実的にはボルツマン輸送方程式を用いた方法を、欠陥などのない理想的なバルク物質に応用することにとどまっている。近年、Behler らによって、ニューラルネットワークを用いることで、系のエネルギーや原子間力を精度良く再現するポテンシャル (high-dimensional neural network potential: HDNNP) を作成することが報告されており、DFT と遜色のない精度で、100~1000 倍高速に計算できる方法として注目を集めている。

この HDNNP を半導体における熱伝導率の計算に応用できないかと考えた。Si と GaN をターゲットとして様々な変位が入った構造における原子の位置の情報を加工した特徴量と、その構造における原子にかかる力を第一原理計算したデータを教師データとして学習させることで、構造を入力とし力を出力とする HDNNP を作成した。HDNNP による力の予測とオープンソースの計算パッケージ phono3py と組み合わせることによって、熱伝導率計算を行い、DFT 計算と同程度の精度、かつ 1/800 の計算時間で実行できることを示した。Si については論文発表時に計算値だけでなく実測値とも整合する結果が得られていたが(図1 a))、GaN については、DFT による計算値は再現するものの実測値より低い値が得られる課題が残っていた。論文発表後、さらに、DFT 計算条件および、ポストプロセスとしての phono3py を用いた熱伝導率計算の設定を比較検討し、実測値もよく再現できる方法を見出した(図1 b),c))

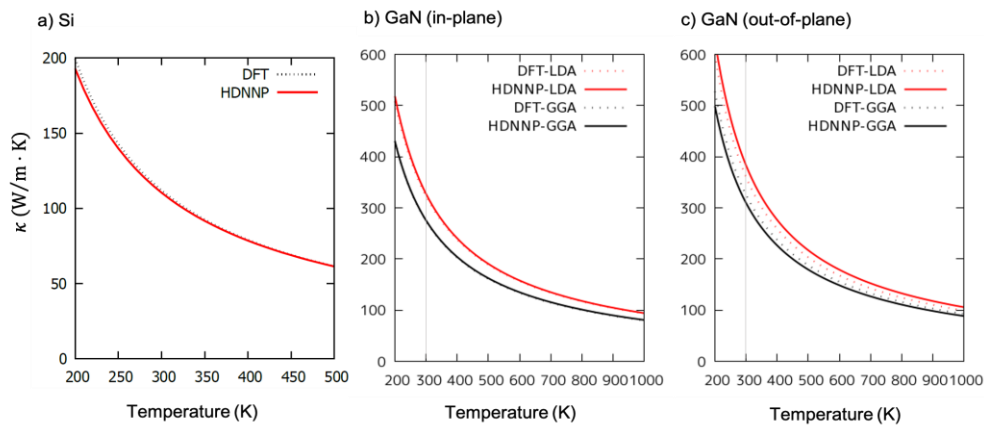


図1 ニューラルネットワークポテンシャルとDFT計算による熱伝導率計算比較

3) 新規層状超伝導体の物性解析

層状物質の電子フォノン相互作用の解析をすすめる中で、グラフェンがアルカリ金属の添加といった化学ドーピングによって超伝導化することが注目されていることを知り、以前より、グラフェン以外の層状物質が超伝導化しないかということに興味を持っていた。さきがけに採択される直前に、2層 h-BN の間に Li をインターカレートすると転移温度 25K 程度と予測できるという結果が得られていたので、領域会議や学会等で紹介し、いくつかディスカッションを行ったところ、想定していた構造は実際には作りにくいことが判明したため、もう少し実際に作りやすい現実的な構造を探索した。それが、単層 h-BN に様々なアルカリ金属・アルカリ土類金属を吸着させるというものである。

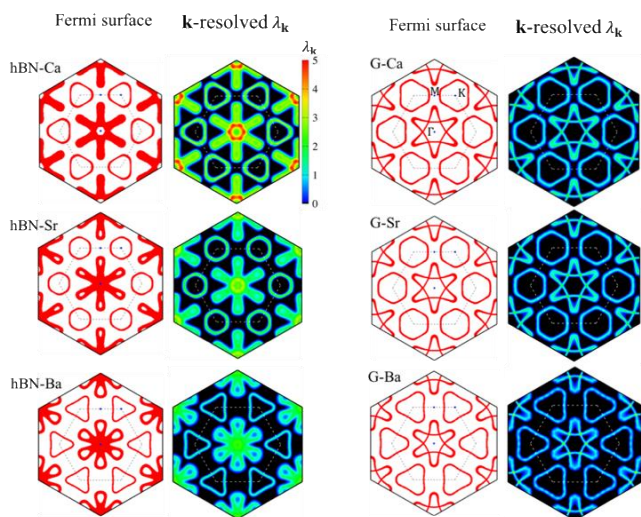


図2 ドープした h-BN とグラフェンでのフェルミ面・波数分解電子フォノン相互作用

その結果、h-BN に一様な引張歪をかけた上で Ca を吸着させた状態では 11K 程度の転移温度が実現することが判明した。またこの超伝導化に関わるフェルミ面と、フェルミ面に射影した電子フォノン相互作用を計算したところ、同様の元素でドーピングしたグラフェンとは全く異なるフェルミ面と電子フォノン相互作用の分布を持つことが判明した。層状物質でのバンドエンジニアリングによる超伝導物性制御を示唆する結果である。

この、バンドエンジニアリングの観点をもう少し掘り下げたものが、Li をインターカレートした 2 層 MoS₂ における超伝導転移温度についての研究である。Na のインターカレート系では、引張歪によって転移温度を上昇させられるという報告が存在した。この Li インターカレート系では圧縮・引張の両方の歪で転移

温度が変化すること、さらにその機構が異なることを発見した。引張歪については、歪にともなうフェルミ面の形状変化によって、ネスティングが強化されることに由来する。一方で、圧縮歪は、ネスティングには変化がなく、その代わりにフォノンのソフト化を伴うことが判明した。ソフト化するフォノン波数の解析から、圧縮歪によって新たに生じた電子ポケットが関与するバンド間遷移が関係しており、電子フォノン相互作用の増強にも寄与していることが判明した。

上記は熱物性ではなく超伝導化についての成果であるが、化学ドーピングや歪を組み合わせた電子フォノン相互作用制御可能性を示しており、今後、熱物性研究へと得られた知見を展開する予定である。

3. 今後の展開

さきがけの研究期間で、半導体における電子系からフォノン系へのエネルギーの授受を第一原理計算で求める基盤技術と、ニューラルネットワークポテンシャルを用いた熱伝導シミュレーションのノウハウを得ることができた。今後は、応用により近い、乱れ・界面が含まれた系にこれらを応用することを展開したい。そのために、電子フォノン相互作用の第一原理計算結果に基づいた新たな多項式やモデルを構築するために、統計解析テクニックとの組み合わせを試していきたい。

また、さきがけ研究期間では物質の対象を主に Si や GaN といった半導体材料に絞っていたが、電子系の緩和現象や電子フォノン相互作用の影響については、ワイル半金属・ディラック半金属でも注目を集めているトピックでもある。このような新規材料についても上記技術を応用し新たな物性発現の可能性がないかを探していきたい。

4. 自己評価

詳細な研究のねらいや目的・ターゲットは申請当初とはかなり変化したが、根本である「電子フォノンの精密計算と発熱初期過程の定量解析」については、プログラムコードの開発と実際の物質への応用が進み、基本事項は達成できたと考えている。計算条件の検討やコーディングに長時間かかり、まだ論文発表に至っていないため、早急に進めたい。フォノン波数について分解しての定量解析や、マテリアルデザインへの貢献などの発展項目がまだ残っているので今後進める予定である。

また、さきがけ研究が開始してから、領域内研究交流の中で着想し、新たに研究のねらいとして追加した熱輸送の新規シミュレーションの開発については、ニューラルネットワークポテンシャルの応用で達成した。まだ詰めきれていない箇所がいくつか残っているが、半導体の熱輸送のシミュレーションにも機械学習ポテンシャルが有用であることを示す成果をいち早くあげたと考えている。さらに、領域内共同研究として開始した、アモルファス材料におけるトポロジーと熱伝導率の相関を機械学習によって探る研究は、さらなる展開の余地があるため、研究期間終了後にも継続できる新たな研究テーマを見つけることができたと考えている。

サブテーマの形で進めていた層状超伝導体における電子フォノン相互作用精密計算についても一定の成果を出せた。このテーマを通じて得られた層状物質における電子・フォノンの波数に分解した電子フォノン相互作用データと発熱過程解析のテーマと組み合わせて相乗効果が出せないか検討している。

研究経費については当初の予定通り、専有利用のための計算機の購入と、計算データ解析の補助者雇用経費に充てた。電子フォノン相互作用の計算に必要なメモリ量と計算スペックは非常に莫大で、この経費によって購入した特注システムがなければ研究を進めることができなかった。また、様々な計算条件での莫大なシミュレーションを整理・解析を分担する専任の補助者(日野出憲治氏、奥川伸一氏)が居なくては、プログラムコード作成のための時間が確保できなかった。研究課題を進めるために必須な支出をバランス良く行えたと考えている。

以上の状況から、総じて、「半導体の内部で熱がどのように生じるかをスペクトル分解する」という基礎基盤は達成できたと考えている。ただ、今後の展開でも述べたような産業応用に向けた発展的な部分、たとえば、乱れ・不純物や界面の効果、電子フォノン相互作用によるフォノン生成がフォノンフォノン相互作用によって熱化し実際に熱伝導するに至るまでの中間過程については踏み込めていない点があり、さきがけ研究期間で築いた基盤技術を用いて今後集中して取り組むべきだと考えている。この発展的な部分についても研究を進めることで、半導体産業・デバイス産業に大きな波及効果をもたらす基礎研究を実現することを目指す。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 4件

1. Emi Minamitani*, Masayoshi Ogura, Satoshi Watanabe “Simulating lattice thermal conductivity in semiconducting materials using high-dimensional neural network potential”, Applied Physics Express, 2019, 12, 095001

Si と GaN をターゲットとして、様々な変位が入った構造における原子にかかる力を第一原理計算したデータを教師データとして、系のエネルギーや原子間力を精度良く再現するニューラルネットワークポテンシャルを構築し、フォノン分散の計算及び熱伝導率の計算に応用した。DFT 計算と同程度の精度、かつ 1/800 の計算時間で実行できることを示した。

2. Nao H. Shimada, Emi Minamitani*, Satoshi Watanabe “Theoretical prediction of superconductivity in monolayer h-BN doped with alkaline-earth metals (Ca, Sr, Ba)”, Journal of Physics: Condensed Matter, 2020, 32, 435002

単層 h-BN に様々なアルカリ金属・アルカリ土類金属を吸着させ超伝導化の可能性を探った。その結果、h-BN に一様な引張歪をかけた上で Ca を吸着させた状態では 11K 程度の転移温度が実現することが判明した。またこの超伝導化に関わるフェルミ面と、フェルミ面に射影した電子フォノン相互作用を計算したところ、同様の元素でドーピングしたグラフェンとは全く異なるフェルミ面と電子フォノン相互作用の分布を持つことが判明した。

3. Poobodin Mano, Emi Minamitani*, Satoshi Watanabe “Straintronic effect for superconductivity enhancement in Li-intercalated bilayer MoS₂”, Nanoscale Adv. 2020, 2, 3150-3155

Li をインターカレートした2層 MoS₂ において圧縮・引張の両方の歪で転移温度が変化すること、さらにその機構が異なることを発見した。引張歪については歪にともなうフェルミ面の形

状変化によって、ネスティングが強化されることが原因である。圧縮歪では、ネスティングは変わらず、代わりにフォノンのソフト化を伴うことが判明した。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件 (特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果 (主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(著作物)

総説論文:

Emi Minamitani, Noriaki Takagi, Ryuichi Arafune, Thomas Frederiksen, Tadahiro Komeda, Hiromu Ueba, Satoshi Watanabe. "Inelastic electron tunneling spectroscopy by STM of phonons at solid surfaces and interfaces". Progress in Surface Science. 2018, 93, 131-145

日本語解説:

南谷英美「固体表面と舞台とした電子フォノン相互作用の研究」、2018 年、固体物理、53 号、p45-p54

(受賞)

2019 年 平成 31 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰・若手科学者賞

2020 年 第 1 回日本表面真空学会若手女性研究者優秀賞

(招待講演)

E. Minamitani, "Ab-initio simulation of phonon related transport phenomena: inelastic electron tunneling spectroscopy & thermal conductivity", Electron-phonon coupling: Computational methods for electronic transport in nanostructures and in bulk materials, 2019 年 10 月, Lugano, Switzerland