

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Geometries and Electronic Properties of Transition Metal Dichalcogenide 2D Layers and Nanotubes: A First-Principles Study
著者(和文)	大島駿太郎
Author(English)	Shuntaro Oshima
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11365号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:齋藤 晋,村上 修一,笹本 智弘,橋詰 富博,西田 祐介
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11365号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	大島 駿太郎		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	斎藤 晋	教授	審査員	西田 祐介	准教授
	審査員	村上 修一	教授			
		笹本 智弘	教授			
		橋詰 富博	特任教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Geometries and Electronic Properties of Transition Metal Dichalcogenide 2D Layers and Nanotubes: A First-Principles Study」と題し、6章からなる。

第1章「Introduction」では、ナノカーボン系と称される、0次元フラーレン系、1次元カーボンナノチューブ系、さらに2次元のグラフェンについて、その発見の歴史と今後の応用に向けた期待と課題について述べられている。そして、2次元のグラフェンの電子構造が金属であることから、半導体である遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) 原子膜系が現在、非常に注目されていることを紹介している。さらに、平面 TMD 原子膜とともに円筒状の TMD ナノチューブについての合成研究の歴史についてまとめられている。

第2章「Theoretical Method」では、本研究で用いた電子構造計算手法の詳細について説明がなされている。まず、密度汎関数理論について紹介した後、交換・相関汎関数に対する局所密度近似、および一般化勾配近似が導入されている。さらに、擬ポテンシャル法についての説明の後、これら手法を TMD のバルク相に適用した場合の結果について述べている。

第3章「TMD nanotubes」では、本研究で扱ういわゆるジグザグ型のナノチューブは独立な構造パラメータを6個持つことを述べた後、 MoS_2 、 MoSe_2 、 MoSSe 、さらには酸素を含む MoOS 等、様々な TMD ナノチューブについて、密度汎関数法によって全エネルギーが極小になるように構造最適化された系の構造パラメータの詳細が報告されている。また、TMD ナノチューブの一原子当たりのエネルギーから、TMD 平面シートを円筒形に変形する際に必要なエネルギーの詳細も議論されている。さらに、ナノチューブに応力が加えられた場合の構造パラメータの変化および電子構造の変化が報告されている。特に、将来の電子デバイスへの応用に重要な物性値であるバンドギャップ値が、直接遷移か間接遷移かの区別とともに、その応力依存性が詳細に報告されている。

第4章「Planar TMDs」では、まず、H型と称される MoS_2 と、T型と称される MoS_2 の各平面構造について説明がなされた後、両者のエネルギー差とともに、H型からT型に変形する際のエネルギー障壁の計算結果が示されている。また、より安定と考えられるH型の単層 MoS_2 の二軸性応力下での電子構造の変化、特にバンドギャップの変化の詳細が報告されている。同様に、一軸性の応力下での構造とバンドギャップの変化の詳細も報告されている。そして、非常に興味深い研究展開として、3章と4章の結果を総合的に解析することで、構造パラメータの組み合わせから得られるある特徴的なパラメータ値によって、様々な TMD 平面および TMD ナノチューブのエネルギーギャップの値が予想できるといふ、大変興味深い発見を報告している。このことは、今後、多様な TMD ナノチューブに対して構造の詳細を知ることができれば、膨大な計算量の必要な第一原理電子構造計算を行わなくともバンドギャップ値が得られることを意味しており、今後の TMD 研究で広く活用される可能性のある、重要な発見と位置付けられる。

第5章「T-type-like Nanostructures」では、平面構造において明確な区別があったH型とT型が、円筒形のナノチューブ構造をとった場合、もはや厳密には対称性でお互いを区別できないことをまず指摘している。その上で、T型のTMD平面リボンを展開図とするTMDナノチューブを初期構造として構造最適化を行った結果、通常のH型の初期構造から得られる円筒型ナノチューブではなく、断面が正方形または長方形などの四角柱に近いチューブ、そして楕円に近いチューブ等が安定構造として得られることが判明した。さらに興味深い研究結果として、T型の四角柱形TMDナノチューブのエネルギーは、同じ周長を持つ通常のH型の円筒形TMDナノチューブよりもエネルギー的に安定になることを報告している。これは、今後カーボンナノチューブ、あるいはBNナノチューブをテンプレートとして用いた比較的細い直径を持つ MoS_2 ナノチューブの合成が期待されるが、合成されるナノチューブはH型ではなくT型の構造を持つ可能性があることを示唆する結果である。また、これらT型の四

角柱形 TMD ナノチューブは、電子構造的にも比較的狭いギャップ値を持つ半導体であり、しかも、ギャップ値がチューブの周長に依存しない可能性があるなど、非常に特異かつ興味深い TMD 物質群を構成する可能性があることが報告されている。

本論文の最後、第 6 章「Summary」では、これまでに得られた知見についてまとめており、TMD ナノチューブ系の歪センサへの応用の可能性も指摘している。

以上をまとめると、本論文では、遷移金属として **Mo** を選び、酸素を含むカルコゲン元素との間の多様な遷移金属ダイカルコゲナイド系について、平面構造とナノチューブ構造を研究対象として、幾何構造の詳細と電子状態について、応力下の振る舞いも含めて詳細に報告がなされている。そして、それらの定量的な知見を組み合わせることにより、構造パラメータを組み合わせ得られるパラメータ値からバンドギャップが定量的に予測できることを発見したこと、さらに、ナノチューブにおいて H 型と T 型の安定性が逆転し、T 型の四角柱形 TMD ナノチューブが最安定となる周長があることも、新たな知見として報告されている。これらの発見および新たな知見は、TMD 原子膜および TMD ナノチューブの研究領域において非常に重要なものであり、本論文は博士（理学）の学位論文として十分な価値があると認められる。