

# 機能性ナノ粒子設計シミュレーション

## プロジェクト責任者

吉田 孝史 株式会社東芝 研究開発センター

## 著者

吉田 孝史<sup>\*1</sup>、伊藤 聡<sup>\*1</sup>、相賀 史彦<sup>\*1</sup>、内藤 勝之<sup>\*1</sup>、岩沢 美佐子<sup>\*2</sup>

\* 1 株式会社東芝 研究開発センター

\* 2 独立行政法人海洋研究開発機構

利用施設：独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ

利用期間：平成 22 年 4 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日

## アブストラクト

グラフェンと金属表面における接触抵抗について知見を得ることを目指し、それと関連を持つ仕事関数に注目した。まだ実験的な報告例の少ない仕事関数の元素置換効果、特に窒素 (N) 置換ならびにホウ素 (B) 置換におけるその変化について解析を行った。加えて、N 原子のグラフェンシート内での置換位置 (配置) が仕事関数に与える影響について解析を行った。これらの結果は、N・ホウ素置換をそれぞれ 1 原子行った場合、無置換グラフェンの仕事関数値と比較し、窒素置換の場合で 2 割弱の減少、ホウ素置換の場合で 2 割程度の増加が見られる事が明らかとなった。そして、N 原子 2 つ置換において、小さな仕事関数を与える配置では一部コンダクションバンド側の状態が下がり M 点近傍で Fermi レベルと交差する事が明らかとなった。これは、窒素置換されたローカル領域の対称性が仕事関数に影響を与えている事が考えられ、窒素置換位置を互いに離すことで (高分散化)、グラフェン表面の対称性が崩れた領域を大きく取ることが、仕事関数の低下をもたらしていることを見出した。本稿では、端 (ジグザグエッジ) を持つグラフェンについても窒素置換とその位置が電子状態ならびに仕事関数へ与える影響についても解析を行い、その中で興味深い傾向を得ることが出来たので併せて報告する。

キーワード：グラフェン、仕事関数、元素置換効果、密度汎関数法計算

## 1. 本プロジェクトの目的

単原子層グラファイトであるグラフェンは、2004 年に Novoselov らによって単離されて以来 [1]、その特異で優れた物性が明らかとなり [1-4]、現在はその応用面について関心が高まっている。本報告は、窒素置換ならびにホウ素置換グラフェン材料の第一原理計算を行い、その解析結果から窒素置換、ホウ素置換による物性変化について論じるものである。電極触媒を考えた場合、反応活性点に関わる電子構造だけではなく、電流として取り出す際に関わる物性の最適化もまた重要となる。地球シミュレータを用いた解析では、電極との接触抵抗に影響する仕事関数に注目し、まだ実験的な報告例の少

ない仕事関数の元素置換効果、特に窒素 (N) 置換ならびにホウ素 (B) 置換におけるその変化について解析を行ったのでその結果について報告する。最終的な目標としては、『電気伝導性』に関する知見を得ることに有り、それから見れば、甚だ基礎的知見に留まるものであるが、本稿で得られる結果や、あるいは用いた手法は、後のシミュレーションや解析の参考となるものと期待できる。

## 2. 計算の詳細

### 2.1 第一原理電子状態計算に関して

本計算は一般化密度勾配近似 (GGA) の密度汎関数理論 (DFT) を用いた第一原理分子動力学法計算であり、交換相関関数は PBE96 である。基底関数は平面波基底関数で、Vanderbilt 型のウルトラソフト擬ポテンシャルを用いている [5]。逆格子空間における波動関数のカットオフエネルギーは 75 Ry、実空間における電荷密度のカットオフエネルギーは 525 Ry とした。k- 点サンプリングはメッシュ法を用い、逆格子空間をシート構造の場合  $4 \times 4 \times 1$  メッシュで分割し、リボン構造の場合は  $16 \times 1 \times 1$  とした。本計算においてスピン分極は、シート構造の場合は考慮していない。一方、リボン構造の場合、つまりエッジ部分を持つ場合はスピン分極を考慮して計算を行っている。

計算プログラムは、東京大学生産技術研究所で開発・公開されている PHASE ver. 9.00[6] を用いた。計算は主に 4 ノードを使用し、この場合の実行性能は 0.770 TFLOPS (effective: 23.5%) であった。

### 2.2 モデル構造

#### グラフェンシート構造：

グラフェンの結晶構造は、蜂の巣格子構造の単原子シート構造である。この構造の特徴として、ひし形の単位格子の中に、結晶内座標で  $(1/3, 2/3, 0)$  と  $(2/3, 1/3, 0)$  の二つに炭素原子が位置する構造となる (Figure 1)。今回、元素置換効果について検証することから、Figure 2 に示した基本格子を a 軸方向、b 軸方向それぞれ 4 倍に拡張した構造とし、c 軸方向に  $10 \text{ \AA}$  の真空層を設けることで『グラフェンシート』構造を再現した。以上までのモデリングより、単位胞は  $a = b = 9.852 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.000 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$  となり、原子数は 32 原子となった。元素置換は、窒素とホウ素とし、元素置換数は 1 原子、2 原子とした。2 原子置換に関しては、置換元素の配置について議論する事から、複数の配置について解析を行うこととした。具体的な置換位置に関しては、後のセクションに譲ることとする。

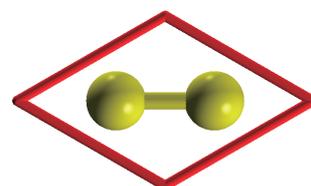


Figure 1. グラフェンの単位胞

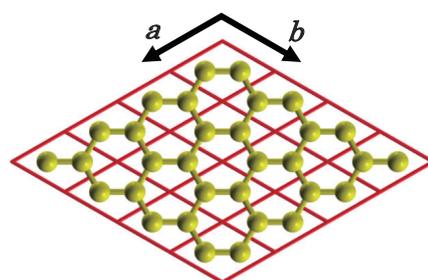


Figure 2. 本計算で用いたグラフェン構造

#### グラフェンリボン構造：

グラフェンシート構造と同様の基本骨格を用いた。異なるのは端 (エッジ) を持ち、水素で終端されているということである。グラフェンシートの場合では、c 軸方向に真空層を設けたが、リボン構造の場合、b 軸方向についても真空層を設けており、それぞれ  $15 \text{ \AA}$  ずつとした。単位胞に含まれる原子数はグラフェンシートの場合よりも若干多く炭素 50 原子と水素 10 原子であり、以上までのモデリ

ングで単位胞は  $a = 12.315 \text{ \AA}$ ,  $b = 27.315 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.000 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 120.0^\circ$  となった (Figure 3)。元素置換は窒素とし、置換数は1原子とした。置換位置はエッジ部分に置く場合やリボンの中心部分に置く場合と複数の可能性について解析行うが、具体的な置換位置に関しては、後のセクションで示すこととする。

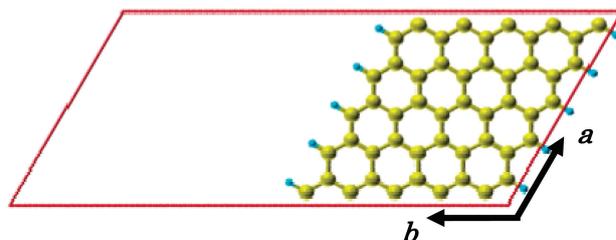


Figure 3. ジグザグエッジを持ったグラフェンリボン構造

## 2.3 仕事関数の算出

仕事関数は Fermi レベルと真空準位との差として定義されるが、今回、真空準位に関しては、局所ポテンシャルエネルギーの変化が無くなった領域における、その平均値を以って近似している。Figure 4 に白金 (111) 面 -3 層スラブにおける仕事関数の算出を例にしてその算出法について示す。同様の算出方法で、単位セル 32 原子のグラフェンについて仕事関数を算出すると、その値は 4.016 eV となる。相当する実験値に関して、参考となる文献値は少ないのであるが、例えば Hibino らの行った PEEM (Photoelectron Emission Microscopy) 測定では、グラファイトより 0.3 eV 程度小さな値であるとの報告である [7]。グラファイトの実測値を 4.6 eV [8] と考えるとおよそ 4.3 eV である。今回用いた手法による仕事関数の計算結果は、実測値より若干過小に評価している。

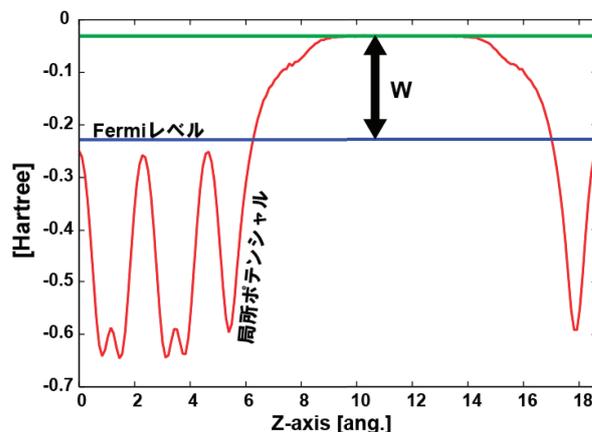


Figure 4. 仕事関数の算出 例は Pt(111)( $2 \times 2$ ) 表面の 3 層スラブ (板状) 構造について。局所ポテンシャルがフラットとなった時の値 (緑線) とフェルミレベル (青線) との差より算出。この例では  $W_{\text{calc}} = 5.355 \text{ eV}$ 。(1 Hartree = 27.211 eV)

## 3. 計算結果と議論

### 3.1 グラフェンシート (窒素置換、ホウ素置換)

まず始めに、N 原子・B 原子置換をそれぞれ 1 原子行った場合の元素置換効果について述べる。Table 1 がその結果であるが、1/32 の密度 = 3.125 atom% の置換で大きく変化している。無置換グラフェンの仕事関数値と比較して、窒素置換の場合で 2 割程度の減少、ホウ素置換の場合で 2 割程度の増加が見られる。続いて、バンド構造について解析したものを Figure 5 に示す。無置換グラフェンの高い構造対称性は、元素置換によって崩れていることから、それを反映してバンド構造はより複雑なものとなっている。しかしながら、このような複雑なバンド構造においても、無置換グラフェンで見られるバンド構造の特徴は一部維持されている。無置換グラフェンの場合、K 点、K' 点部分でディラックコーンと呼ばれるゼロギャップ

Table 1. 1 原子置換 (3.125 atom%) における仕事関数. 単位: eV

無置換	N置換	B置換
4.016	3.301	4.821

ブ状態が現れるが（縦軸 0 eV の位置）、ホウ素置換において、その K 点、K' 点部分は小さくギャップは開き、ディラックコーンが消えてしまうものの、バンド分散は似た形状を維持している。（縦軸 +1 eV の位置）。この状態は窒素置換においても同様である（縦軸 -1 eV の位置）。違いは、ホウ素置換の場合では電子減少、窒素置換では電子増加をそれぞれ反映した Fermi レベルのシフトが見られることであり、無置換グラフェンを基準に見て、各々バレンスバンド側（ホウ素置換）、コンダクションバンド側（窒素置換）にシフトしている。

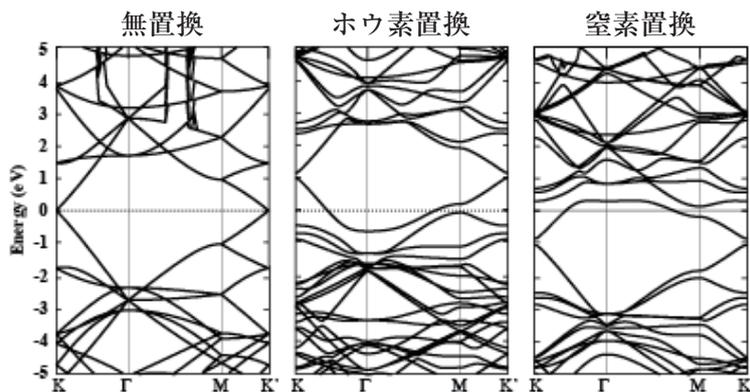
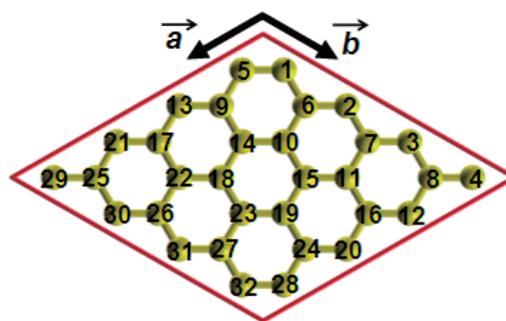


Figure 5 無置換グラフェン、1 原子ホウ素置換ならびに窒素置換グラフェンのバンド構造。

Fermi レベル = 0.0 eV. K → K' までの総 k 点数は 81 点。

窒素ならびにホウ素置換をそれぞれ 2 原子行った場合、置換元素の配置に仕事関数はどのような影響を受けるかについて解析を行った。これは、何がしかの形でグラフェン内に窒素乃至はホウ素を添加した場合において、どの程度仕事関数のばらつき、言い換えれば電子供与・電子受容の性質に対して、それぞれどのような差異が現れるかに関して示唆を与えるものと考え、解析を行うものである。Figure 6 に今回検証した置換位置を示す。基本的には、番号 1 の位置で元素置換を行い、その位置に元素置換を行ったまま第二の置換元素の位置を決定するという手順を踏んでいる。Figure 7 に置換位置と構造安定性ならびに仕事関数についてそれぞれプロットした。置換位置と構造安定性についてであるが、窒素置換・ホウ素置換双方とも、置換元素が結合を形成する様な形で隣接する構造は大きく不利であり、特にホウ素置換ではその傾向は強く現れている。次に、仕事関数の平均値 ( $W_{avg}$ ) と標準偏差 (SD) を見てみると、窒素置換に関してはそれぞれ  $W_{avg} = 3.179$ ,  $SD = 0.095$  であるのに対して、ホウ素置換の場合では  $W_{avg} = 5.058$ ,  $SD = 0.068$  とホウ素置換の場合、若干標準偏差が小さい。以降は、仕事関数で置換位置の影響で値のばらつきが大きく現れた窒素置換の場合に関して注目し、バンド解析よりそのような差異が現れたことについて解析を行う。



1 Bond	2 Bonds	3 Bonds	4 Bonds	5 Bonds
(1, 5)	(1, 10)	(1, 7)	(1, 3)	(1, 23)
		(1, 14)	(1, 11)	

Figure 6 元素置換の位置 "n Bond" の記述は、基準炭素 C(1) から幾つ結合が離れているかを示し、n が大きければより二つの炭素間距離は離れている。

### 窒素 2 原子置換における仕事関数のばらつきに関するバンド構造からの示唆：

まず、バンド解析結果を示す前に、Figure 7 で示した構造安定性と仕事関数よりどのような傾向を持っていたかをまとめて以下に示す。

1. N=N 構造を持つ場合、仕事関数は相対的に大きな値となる。加えて、その様な窒素置換グラフェンはエネルギー的に不利となる [(1, 5) 置換]
2. 1, 4-diazabenzene (Pyrazin) 骨格を形成するような窒素置換の場合、仕事関数は相対的に大きな値となる。このタイプの窒素置換グラフェンは安定である [(1, 14) 置換]
3. 1, 3-diazabenzene (Pyrimidine) 骨格を形成するような場合では仕事関数は相対的に小さな値をとるが、構造としては最安定 (あるいはそれに準ずる) 構造ではない [(1, 10) 置換他]
4. 窒素置換が、二つの Pyridine 骨格が形成される様になされた場合、仕事関数はほぼ近い値を取る。しかしながら、構造安定性に関しては Pyridine 骨格の位置関係に依存して上下する [(1,7) 置換他]

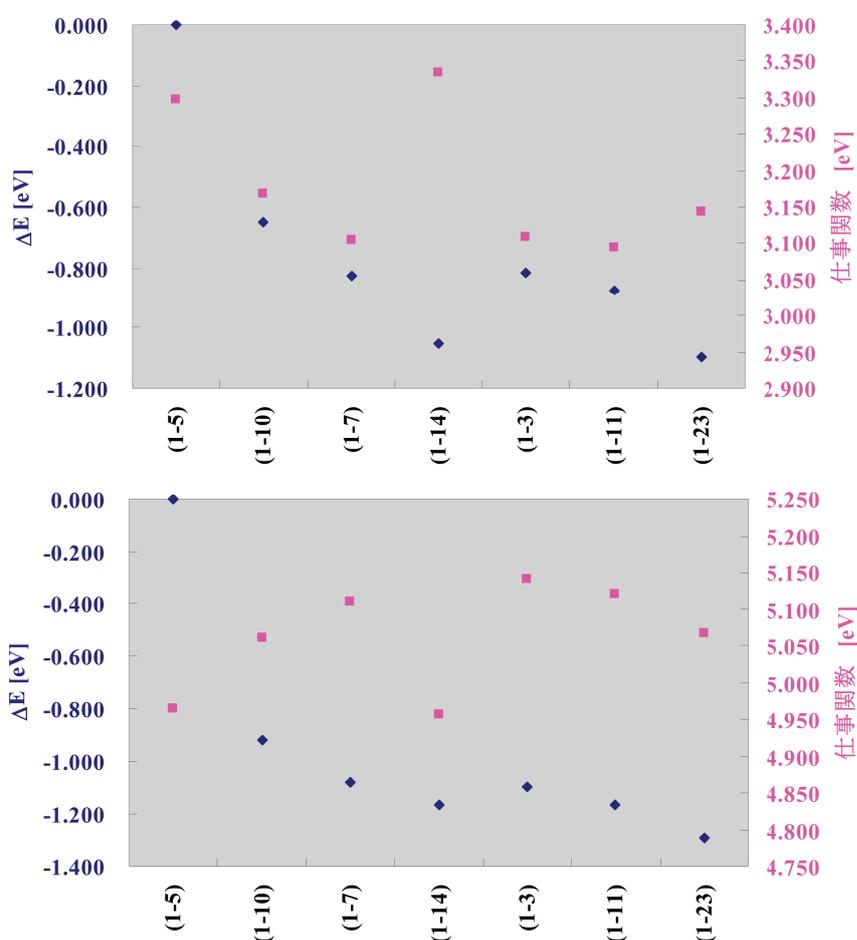
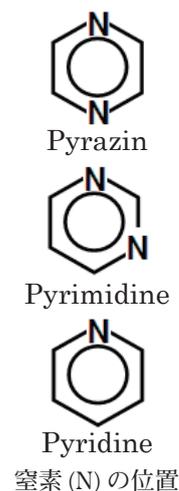


Figure 7 多元素置換位置と構造安定性 (◆) ならびに仕事関数 (■) の変化。  
上) 窒素 2 原子置換の場合、下) ホウ素 2 原子置換の場合

これら傾向を見ると、窒素置換されたローカル領域の対称性が仕事関数に影響を与えている事が伺える。そこで、特徴的な配置と仕事関数を与える窒素置換グラフェンの配置として (1, 14), (1, 10), (1, 23) の 3 例を選択しバンド解析を行う事とした。結果を Figure 8 に示す。相対的に大きな仕事関数を与える (1,14) と、一方で小さな仕事関数を与える (1,10), (1,23) との間には Fermi レベル近傍に違いが

見られる。Figure 8に赤線で指し示したバンドが(1,14)ではコンダクションバンドにまだ位置しているのに対して、(1,10)ならびに(1,23)ではFermiレベル近傍まで降りており、M点近傍でFermiレベルと交差している。この事が仕事関数の違いとして現れていることが考えられる。構造対称性の崩れの影響で縮退が分離したことが影響していることは容易に考えられるが、何故、一部の非占有状態がFermiレベルまで降りてくるかに関しては解を得ていない。恐らくは、元素置換したことで誘起した表面双極子が影響を及ぼしていると考えられるが、詳細は今後の課題となる。

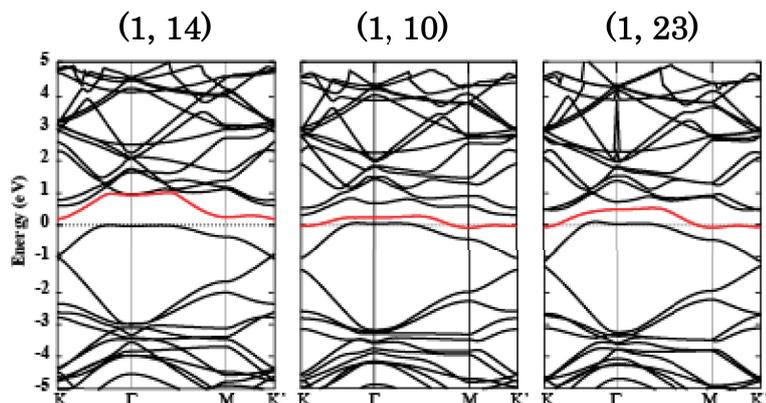


Figure 8 バンド構造 Fermiレベルの位置 = 0 [eV], 括弧内の数字は窒素置換位置であり、Figure 6を参照。赤で示したバンドについては本文参照のこと

### 3.2 グラフェンリボン (窒素置換)

グラフェンリボンでは、窒素置換についてのみ考慮する。炭素原子数 50 原子の内、1 原子を窒素原子に置換した場合 (= 2 atom% の置換密度) を想定している。窒素原子をどの位置に置換するかで、電子状態が変わることは、カーボンアロイ触媒と呼ばれるグラフェン骨格を基本にする材料において指摘されており、そのことが触媒反応に影響を与えていると考えられている [9]。本稿では、電子伝導性に関するものとして解析を行っているが、この解析結果は、同じくカーボンアロイ触媒に関する反応性評価に関しても示唆を与える。Figure 9に窒素原子の置換位置を示す。本項では、各置換位置における全エネルギーの比較より、構造の安定性について述べ、仕事関数と DOS 解析結果を示す。

Table 2は窒素置換グラフェンリボンの構造安定性と仕事関数を示したものである。窒素置換

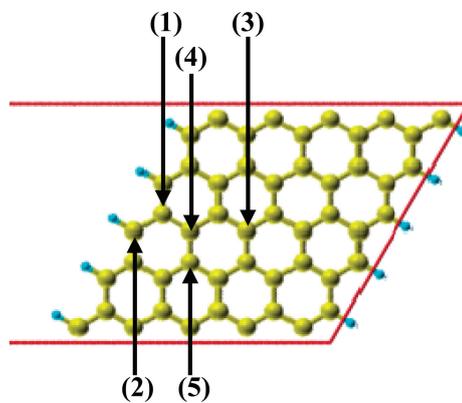


Figure 9. 窒素原子置換位置

Table 2. 構造安定性 ( $\Delta E$ ) と仕事関数 ( $W$ ).  
 $\Delta E = E_X - E_1$ , ( $X = 1, 2, 3, 4, 5$ : 置換位置)

	Etot [Hartree]	$\Delta E$ [eV]	$\epsilon_f$ [Hartree]	$W$ [eV]
<b>No-subs.</b>	-290.9726768280		-0.10881055	<b>3.7745</b>
<b>N-subs. (1)</b>	-295.2142440934	<b>0.0000</b>	-0.10754404	<b>3.8251</b>
<b>N-subs. (2)</b>	-295.2556401281	<b>-1.1264</b>	-0.10649996	<b>3.7923</b>
<b>N-subs. (3)</b>	-295.2064553754	<b>0.2119</b>	-0.09892205	<b>3.5533</b>
<b>N-subs. (4)</b>	-295.2165596637	<b>-0.0630</b>	-0.10434787	<b>3.7281</b>
<b>N-subs. (5)</b>	-295.2051116653	<b>0.2485</b>	-0.09951295	<b>3.5772</b>

時に構造的に安定なものは(2)位置のアミン形として置換されたものである。(1)と(5)位置の置換ではエネルギー差は小さいものの、より内側に置換された場合がより安定であることが分かる。しかしながら、より内側に置換されることが、構造安定化を促すというものではない。それは、(3)位置や(4)位置では(1)位置置換と比較して0.2 eV程度不安定化していることで分かる。これら結果を勘案すると、窒素原子置換は、エッジ近傍の1~2原子層の領域に、より置換されやすい傾向があると見ることが出来る。この結果は、C-C平衡結合長とC-N平衡結合長の違いとそれに起因する構造ひずみを考えれば容易に理解することが出来る。この系においてC-C平衡結合長は1.41Å~1.44Åであるのに対して、C-N平衡結合長は1.37 Å~1.41 Åと0.3 Å程度短くなっている。それに伴って窒素置換された領域は無置換の場合と比較して若干縮んだ様な構造を持つことになる。エッジ部分に置換された場合であれば比較的容易にこの「縮み」を許容できるのであるが、一方のリボン中心部分への置換、言い換えれば周囲がC-C結合で固められている状態では、構造歪を緩和しにくくなる。つまり、窒素置換による構造歪を緩和させる事が出来ないためリボン中心領域の窒素置換は不利となると理解することが出来る。

引き続きTable 2に注目し、仕事関数について検証する。構造安定性の低い窒素置換位置(3)や(4)が他の置換状態と比較して相対的にW値が小さい。これは、Fermiレベルが他のものと比べて0.004 Hartree程度(=0.109 eV)高いことに由来しており、これは構造が不安定であることに主な原因があることと理解することが出来る。一方で、(1)置換の場合、(2)置換や(5)置換の場合と比較して構造的には不安定であるにもかかわらずW値は(2)、(5)置換と比較して大きな値を示している。Fermiレベルは(2)置換( $\epsilon_f = -0.1065$  Hartree)や(5)置換( $\epsilon_f = -0.1043$  Hartree)とより若干小さな値( $\epsilon_f = -0.1075$  Hartree)を示しており、この事が主な原因と考えられる。構造安定性(歪の大きさ)由来による差異よりは、先のグラフエシートで述べた窒素位置周辺に誘起された双極子が影響しているものと考えられるが、今回はそれらに関する詳細な解析までは進んでおらず、今後の課題と考えている。

#### 4. まとめ

地球シミュレータを用いたグラフェンのDFT計算より、元素置換の仕事関数や構造安定性に与える影響について解析を行った。この解析結果から、以下の傾向が明らかとなった。

- 窒素原子・ホウ素原子置換をそれぞれ1原子行った場合(3.125 atom%の置換)、無置換グラフェンの仕事関数値と比較して、窒素置換の場合で2割程度の減少、ホウ素置換の場合で2割程度の増加が見られる。
- 2原子置換において、置換原子同士が隣接しX-X(X=N, B)結合構造を持つ場合、仕事関数の低下(窒素置換)乃至は増加(ホウ素置換)は小さく、加えて構造として不安定な為、仕事関数のコントロールに寄与しない。
- 窒素2原子置換において、小さな仕事関数を与える配置では一部コンダクションバンド側の状態が下がり、バレンスバンド側の領域にまで落ちている。その結果としてFermiレベルは上昇している。
- ジグザグエッジを持つグラフェンリボンの解析より、窒素原子はエッジ近傍に置換される場合が構造として安定である。

窒素原子やホウ素原子の元素置換によって、グラフェン材料の仕事関数がコントロール可能である事を今回の解析で理解する事ができた。デバイスによって要求される仕事関数値は様々であるが、そ

れが同一のグラフェン材料でコントロールし提供できるのであるとすれば、グラフェン材料が持つポテンシャルは更に広がるものと期待される。地球シミュレータによって得られるナノスケールのシミュレーション結果は、実験データと比較・検証していくことでより現実に即した系を解析できるだけではなく、こうした知見が産業応用上重要な製品の研究開発に大きな寄与を与えるであろう事が期待できる。

## 参考文献

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- 2) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- 3) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- 4) K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- 5) a) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990). b) K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10142 (1993).
- 6) <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/riss/>
- 7) a) H. Hibino, H. Kageshima, M. Kotsugi, F. Maeda, F.-Z. Guo, Y. Watanabe, *Phys. Rev. B* **79**, 125437 (2009). b) <http://www.brl.ntt.co.jp/J/activities/file/report08/report08.html>
- 8) C. Oshima, A. Nagashima, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1 (1997).
- 9) a) H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J.-I. Ozaki, and S. Miyata, *J. Power Sources* **187**, 93 (2009). b) T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, and J. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **112**, 14706 (2008).