

エコ製品の基礎となる高性能機能性材料の探索 —密度汎関数計算を用いた、新炭素材料の仕事関数エンジニアリング

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^{*1}、相賀 史彦^{*1}、岩沢 美佐子^{*2}

* 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 23 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日

アブストラクト

グラファイトは炭素で構成された層状物質であり、そこから単分子層を剥離した構造はグラフェンと呼ばれ、物性物理の学術研究のみならず、機能材料への応用においても近年注目されている。本稿では、グラフェンの機能材料への応用について注目し、リボン構造を持つグラフェン（グラフェンリボン）の電子状態計算について、その結果と知見について示す。グラフェンリボンは炭素原子から部分的に窒素原子へ置換された場合、その置換状態によって、大きく電子状態が変化するのであるが、今回は、電子状態が変化した結果として現れる『仕事関数の変化』に注目する。炭素と窒素の比率が同じであっても、窒素原子間の位置関係や置換わった場所によって敏感に仕事関数は変化し、グラフェンリボンの端部分に多く置換された場合、仕事関数は小さくなる傾向があることを見出した。

キーワード：グラファイト、グラフェン、ジグザグエッジ、仕事関数、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による物性変化について論じるものである。何某かの電子デバイスに応用することを考えた場合、電流の取り出しに關係する物性を理解することが重要であることは明らかである。地球シミュレータを用いた解析では、外の回路への電流取り出しに関連して、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]。波数空間における波動関数のカットオフエネルギーは 75Ry、実空間における電荷密度のカットオフエネルギーは 525Ry とした。k-点サンプリングは、構造最適化計算を行う際は、Monkhorst-Pack 法を用い、 $16 \times 1 \times 1$ メッシュ分割し、状態密度 (DOS) 解析の際は構造最適化計算で得た電子密度を利用し Mesh 法で $21 \times 1 \times 1$ メッシュ分割で計算を行った。本計算においてスピン分極は、考慮している。

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、この場合の計算性能は 0.770TFLOPS (理論性能の 23.5%) であった。

2.2 モデル構造の作製

計算で用いたグラフェンリボンの構造的特徴は、ナノスケールの幅を持った単原子層であり、端 (エッジ) 部分は水素で終端されている。b 軸方向ならびに c 軸方向について、真空層を設けており、それぞれ 12 Å とした。単位胞に含まれる原子数は炭素 36 原子と水素 6 原子であり、以上までのモデル

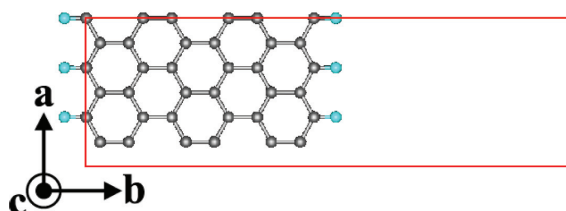


Figure 1. 用いたグラフェンリボンの基本構造

リングで単位胞は $a = 7.386 \text{ \AA}$, $b = 24.466 \text{ \AA}$, $c = 12.000 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$ となった (Figure 1)。この単位胞には、3次元の周期境界条件をかけていることから、a 軸方向にグラフェンリボンは伸びている事になる。

元素置換について、炭素→窒素の置換は、1 原子置換の場合と 2 原子置換の場合を考慮した。窒素 2 原子を置換する場合、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を行うが、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。

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 2 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、端を持たないグラフェンシートの仕事関数を算出すると、その値は 4.016 eV となる。

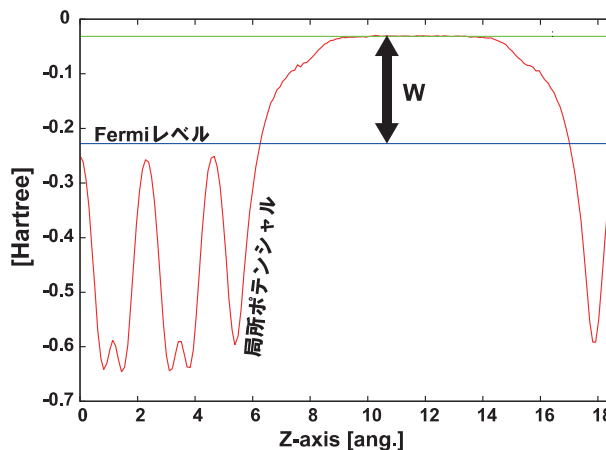


Figure 2. 仕事関数 (W) の算出

例は Pt (111)(2×2) 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 で計算)

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ものの、定性的な傾向を評価する上で、実用上の問題はないものと考えられるので、この算出方法を採用している。

3. 計算結果と議論

本稿は、窒素置換についてのみ考慮する。炭素原子数 36 原子の内、1 原子を窒素原子に置換した場合 (= 2.8 atom% の置換密度) と 2 原子置換 (= 5.6 atom% 置換密度) を想定している。窒素原子がグラフェンのどの位置に置換され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、近年注目されている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ものと期待できる。

それでは、Figure 3 に窒素原子の置換位置を示す。各置換位置における全エネルギーの比較から、窒素置換構造の安定性について述べ、続いて仕事関数と DOS 解析結果を示す。まず、Table 1 に窒素原子を 1 つ置換した場合におけるグラフェンリボンの構造安定性と仕事関数を示す。窒素置換時に構造的に安定なものは C 位置のアミン形として置換されたものである。位置 A と位置 B の置換を比較した場合、エネルギー差は小さいものの、外側に置換された場合がより安定であることが分かる。これらの結果から、窒素置換はエッジ近傍の 1 ~ 2 原子層の領域がより置換されやすい傾向にあることを示している。この傾向の解釈は、C-C 結合長と C-N 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。つまり、この系において C-C 結合長は概ね 1.41Å ~ 1.44Å であるのに対して、C-N 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。一方で、リボン中心部分、言い換えれば C-C 結合で硬く構造が固められている状態では、構造の一部を歪ませ

る事による緩和がし難い。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考える事ができる。さらに、仕事関数の傾向から Table 1 に注目すると、窒素置換することで仕事関数値が

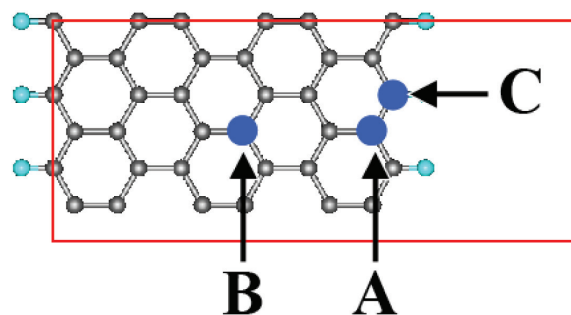


Figure 3. 窒素 1 原子を置換する位置
特徴は、A) グラフェンリボンエッジ部分 3 つの炭素原子が結合、B) グラフェンリボン内部、C) グラフェンリボンエッジ部分で 1 つが水素終端

る事による緩和がし難い。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考える事ができる。さらに、仕事関数の傾向から Table 1 に注目すると、窒素置換することで仕事関数値が

Table 1. 窒素 1 原子置換における構造安定性と仕事関数、そしてフェルミレベル

エネルギー差の算出は、 $\Delta E = E_{\text{tot}}^n - E_{\text{tot}}^A$ ($n = A, B$ or C) であり、A 置換よりも ΔE 値がマイナスの場合はより安定で、プラスの場合は不安定であるということ。

	無置換	N置換-A	N置換-B	N置換-C
E [eV]	—	0.000	0.343	-1.066
W [eV]	3.691	3.411	3.502	3.411
E _f [eV]	-2.521	-2.241	-2.332	-2.241

低下する事が見て取れる。これは、過去に行った我々の計算結果と同様の傾向であり [10]、加えて外側に置換された位置 A と位置 C の場合が若干小さな値であることが分かる。フェルミレベル近傍の電子状態は、グラフェンリボンのジグザグエッジ端領域が関係しており、その事から、位置 A や位置 C の置換位置の場合、ジグザグエッジ領域の電子状態は、無置換グラフェンと比較して大きく変化してしまう。一方で、位置 B のようなリボンの中に置換された場合、窒素置換による電子状態の影響は、ジグザグエッジ部分まで大きくは影響を与えない。それら状況は Figure 4 のバンド分散解析の結果から理解できる。位置 B の場合では、元の無置換グラフェンのバンド構造を保持している事がわかる。炭素から窒素に置換することで、電子数は一つ増加しそれに伴うフェルミレベルのシフトは A, B, そして C 置換それぞれ等しく起きているが、電子が収まるべき状態（バンド）は窒素置換の位置の違いで大きく異なっており、その結果として仕事関数の差異が現れていることが分かる。このように、元素置換位置がデリケートにグラフェンの電子状態に影響してしまうことが理解できる。

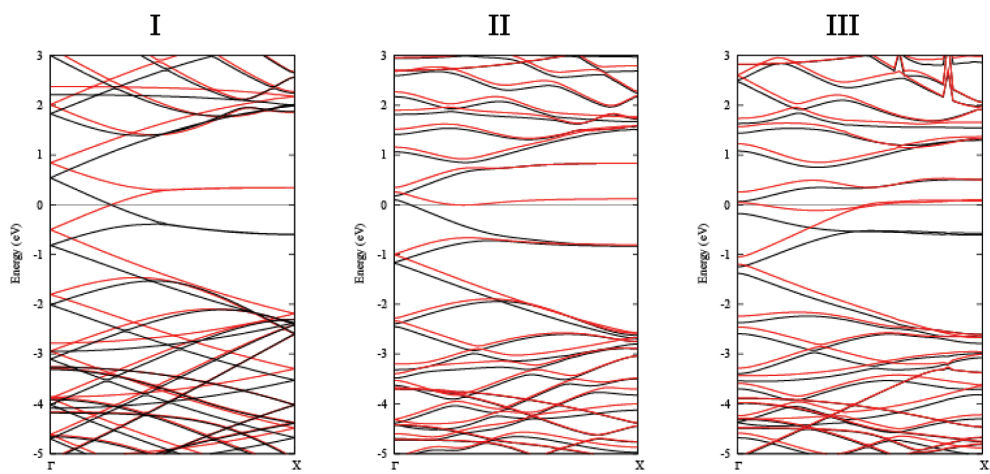


Figure 4. グラフェンのバンド分散

I) 無置換グラフェン。II) 位置 A (リボンエッジ) に窒素置換したグラフェン。III) 位置 B (リボン中心) に窒素置換したグラフェン。実線の赤・黒は、それぞれ up-spin, down-spin の電子状態を示している。縦軸のエネルギーは、フェルミレベルを 0 とし、そこからエネルギー差を表す。

前述の窒素置換位置の影響は、窒素 2 原子置換で更に大きくなる。36 炭素原子中の 2 原子を窒素置換と言うだけでも複数の場合が考えられるので、ここでは、幾つか状況を絞ったものを示す。置換位置は Figure 5 に示すが、条件として『2 つの窒素の内一つはグラフェンリボンエッジ部分に 3 つの炭素原子と結合を形成する形 (Figure 3A) で置換させる』これは、エッジ部分に現れる特異な電子状態を変調させるという意味合いで置換したものである。残りもう一つの窒素原子の置換位置にバリエーションを持たせており、Figure 5 のローマ数字は以下に対応している。

- i. 同じエッジに 2 炭素結合する形でアミンとして置換
- ii. 同じエッジに同じく 3 炭素結合する形で置換
- iii. 逆のエッジに同じく 3 炭素結合する形で置換
- iv. グラフェンリボン内側に置換で二つの窒素間は奇数の結合で隔たれている
- v. グラフェンリボン内側に置換で二つの窒素間は偶数の結合で隔たれている
- vi. 同じエッジに 2 炭素結合する形でピリジンとして置換

vii. 逆のエッジに2炭素結合する形でピリジンとして置換

Table 2に構造安定性と仕事関数ならびにフェルミレベルを示す。構造安定性についてみると、配置*i*の場合で今回評価した構造の中では最も安定な構造である事が分かり、エッジ部分への窒素置換が有利となる。この配置*i*は、仕事関数についても最も小さな値を持ち、無置換の場合と比較すると2割程低下している。仕事関数の低下という事で言えば、配置*vi*や配置*vii*のピリジン型で置換された場合を除いて、無置換グラフェンよりも小さな仕事関数を持つ事がわかる。『4級アミンとしてエッジに置換』されている事は*i* - *vii*まで同じ条件であるが、もう片方の窒素原子がピリジン型で導入されている場合と、他の場合との間には電子状態として大きな相違が見られる。例として、Figure 6に2N置換グラフェンリボンのバンド分散図を示すが、ピリジン型窒素で置換された場合 (Figure 6B)、フェルミレベル近傍の電子状態は、アミ

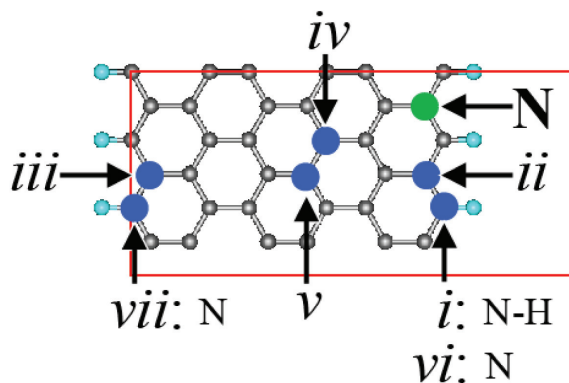


Figure 5. 窒素2原子置換する位置
緑丸の位置は必ず窒素置換を行う。ローマ数字の部分は本文を参照のこと

Table 2. 窒素2原子置換における構造安定性と仕事関数、そしてフェルミレベル

エネルギー差の算出は Table 1と同様で $\Delta E = E_{\text{tot}}^n - E_{\text{tot}}^i$ ($n = i - v$)。置換タイプ*i*よりも ΔE 値がマイナスの場合はより安定で、プラスの場合は不安定であるということ。置換タイプ*vi*と*vii*は水素原子が無く電子数が異なるのでエネルギー差の算出は省く

	無置換	2N置換- <i>i</i>	2N置換- <i>ii</i>	2N置換- <i>iii</i>	2N置換- <i>iv</i>	2N置換- <i>v</i>
ΔE [eV]	—	0.000	1.133	0.207	0.791	0.714
W [eV]	3.691	2.831	3.176	3.191	3.208	3.175
E_f	-2.521	-1.662	-2.006	-2.021	-2.038	-2.006

	無置換	2N置換- <i>vi</i>	2N置換- <i>vii</i>
ΔE [eV]	—	—	—
W [eV]	3.691	3.706	3.840
E_f	-2.521	-2.536	-2.670

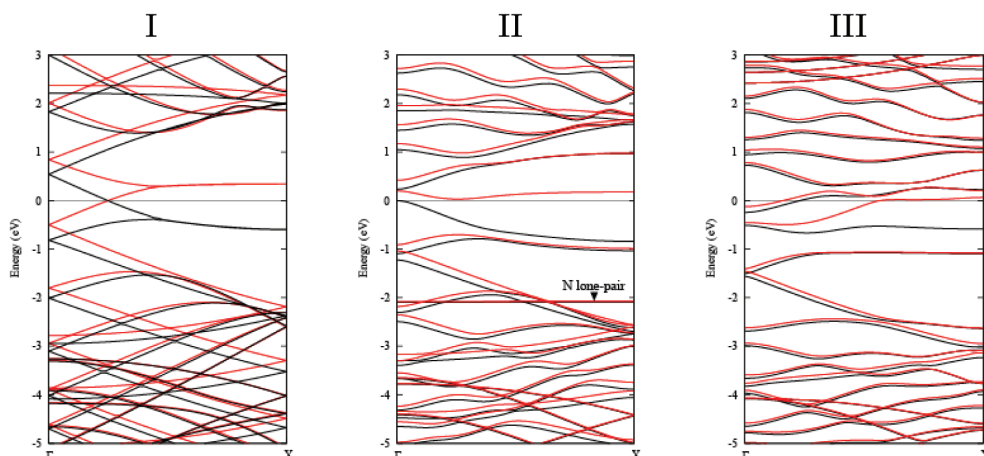


Figure 6. グラフェンリボンのバンド分散 (2)

I) 無置換グラフェンリボン。II) 窒素配置 *iv*。III) 窒素配置 *v*。黒線・赤線はそれぞれ、up-spin, down-spin を示している。縦軸のエネルギーはフェルミレベルを0とし、そこからのエネルギー差を表す。

ン型やリボン内側に4級アミンとして置換された場合と比較して、よりもとの無置換グラフェンの状態を保持しており、先の Figure 4B の窒素1置換の場合と非常に良く似た電子状態になっている。これは、ピリジン窒素のもつ分子軌道のグラフェンリボンに対する向きの違いにある。ピリジン窒素の場合、非共有電子対は、グラフェンリボンが形成している非局在化した炭素の π 電子系に対して直交した方向を向いている、したがって、その非共有電子対はグラフェンリボンの非局在化した軌道の中に参加することができず、局在化した状態にある。その事は Figure 6B の -2 eV 付近のフラットバンドに帰属する事ができる。ピリジン窒素には、 σ 結合を形成していないpz軌道に電子が一つ占有しており、これはグラフェンリボンの π 電子系に入ることが可能となる。しかしながら、その軌道に含まれる電子数は炭素のpz軌道と同じ1つであり、グラフェンリボンの π 電子系から見ると、核種が異なるため、原子核からの相互作用は異なるもののsp²炭素そのままに近い。その事からピリジン置換の場合では、他の置換状態と比較してより無置換グラフェンリボンに近い電子状態を保持しているという結果になったものと理解する事ができる。

4. まとめ

地球シミュレータを用いたジグザグエッジを持ったグラフェンリボンのDFT計算より、仕事関数や構造安定性に与える元素置換の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。

- 窒素原子の置換は、エッジ近傍の場合で構造が安定になる傾向がある。
- 窒素置換後の仕事関数を評価した場合、エッジ部分に置換が行われた場合により小さな値を持つ。
- 一方で、同じエッジ部分に置換された場合でも、ピリジン構造で置換された場合では、仕事関数の低下は見られなくなる。

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).
- 10) 平成 24 年度先端研究施設共用促進事業「地球シミュレータ産業戦略利用プログラム」利用成果報告書、pp.113-122(2013)