

# エコ製品の基礎となる高機能性材料の探索

副題：密度汎関数法計算を用いた新炭素材料の仕事関数エンジニアリング

○吉田孝史<sup>†</sup>、相賀史彦<sup>†</sup>、岩沢美佐子<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>株式会社東芝 研究開発センター, <sup>‡</sup>独立行政法人海洋研究開発機構

## はじめに

単原子層グラファイトであるグラフェンは、2004年に Novoselov らによってグラファイトから単離され詳細な解析が行われて以来[1]、その特異で優れた物性が明らかとなった[1-4]。現在、その応用面について関心は高く、透明電極応用や超微細配線への応用などが考えられている。我々は、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ポスター発表を行う。グラフェン材料を電子デバイス材料として応用する場合、電流取り出しに関する物性を理解することは重要であり、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、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。

## 計算手法

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, 6]。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、 $16 \times 1 \times 1$  メッシュとした。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用い 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、考慮されている。

計算プログラムは、東京大学生産技術研究所で開発・公開された PHASE ver. 9.00[7]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。

## 結果

ここでは、ジグザグエッジを持つグラフェンリボンの窒素置換についてのみ考慮する。グラフェンリボンを構成している炭素原子数の内、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)について解析を行っている。窒素原子1つ置換するだけでも、置換位置は複数考えられ、Figure 1にその置換位置について示す。Figure 1で示した置換位置それぞれについて、構造安定性と仕事関数変化についてTable 1に示す。Table 1で示した結果から、ジグザグエッジグラフェンリボンにおける窒素置換は、ジグザグエッジ近傍の1~2原子層の領域が最も置換されやすい事がわかる。そして、仕事関数変化の傾向に注目すると、

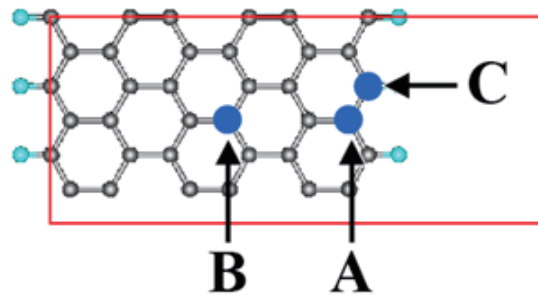


Figure 1. 窒素1原子を置換する位置.

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

Table 1. 窒素1原子置換における構造安定性と仕事関数

エネルギー差の算出は、 $\Delta E = E_{tot}^n - E_{tot}^A$  ( $n = A, B$  or  $C$ )であり、A置換よりも $\Delta E$ 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
$\Delta E$ [eV]	—	0.000	0.343	-1.066
$W$ [eV]	3.691	3.411	3.502	3.411

窒素置換する事で仕事関数の低下が見られた。これは、過去に我々が行った計算結果と同様の傾向である[8]。今回の解析では、Figure 1の位置Aや位置Cのようなエッジ領域に窒素置換がなされた場合、より大きく仕事関数の低下がみられる事を明らかにした。仕事関数は、フェルミレベルがどの様にシフトしたかを反映しており、グラフェンエッジ部分の窒素置換がそれに大きく影響しているのであるが、その詳細は窒素2原子置換の場合と合わせ、ポスター発表時に報告する。

#### 参考資料

- 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) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 6) K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47**, 10142 (1993).
- 7) <http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/riss/>
- 8) 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