

# 2010年度ES2利用成果報告

## 機能性ナノ粒子設計シミュレーション

副題: 密度汎関数法計算を用いたグラフェンの基礎解析-仕事関数に対する元素置換効果

株式会社 東芝  
研究開発センター  
吉田 孝史

## 本課題の背景

グラフェン: 炭素原子で構成された単原子層・蜂の巣構造を持つ薄膜物質

すぐれた物性値を持つ事が明らかに

ヤング率:  $\sim 1,100$  GPa

熱伝導率:  $\sim 5,000$  W/m K

電子易動度:  $\sim 200,000$  cm<sup>2</sup>/Vs

→ 電気伝導性が高い

デバイス応用  
への期待

例)

配線

ガスセンサ

DNAシーケンサ

問題意識

デバイスとして組上げるには、金属電極とつなげる必要がある  
→ 金属/グラフェン接合  
どのような電子状態?  
上手くつながる?

## 本課題の目的

**:最終目標:**  
金属/グラフェン接合の電子状態とそれを  
反映した電気伝導性を理解する

でも、その前に

基礎的な知見として、グラフェン  
そのものの性質を理解しましょう

仕事関数

仕事関数(意味):  
物質表面において、表面から1個の電子を無限遠まで取り出す  
のに必要な最小エネルギーのこと(Wikipedia)

電子の授受に関わる  
重要なパラメータ

使いたい金属電極<安価(材料・プロセス)>に応じて適  
切な仕事関数をグラフェン側で調整

## 計算手法(1)

如何にして仕事関数を算出するか?

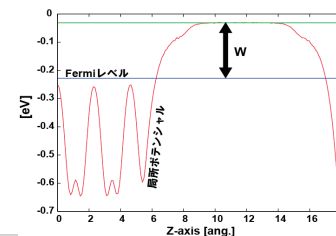
仕事関数の定義

電子のフェルミ準位と真空中の準位との間の位置  
エネルギーの差 (キッテル固体物理学入門(下)第8版)

Fermi準位: 金属では、電子が占有したエネルギーバンドの一番上。半導体では荷電帯と伝導帯の中心

真空中の準位: 計算での扱いは静電ポテンシャルの変化が無くなる位置として近似

例) 白金(111)面の仕事関数



$$W_{\text{calc}} = 5.355 \text{ eV}$$

実測値

$$W_{\text{exp}} = 5.7 \text{ eV}^*$$

\*) H. B. Michaelson, J. Appl. Phys. 48, 4729 (1977).

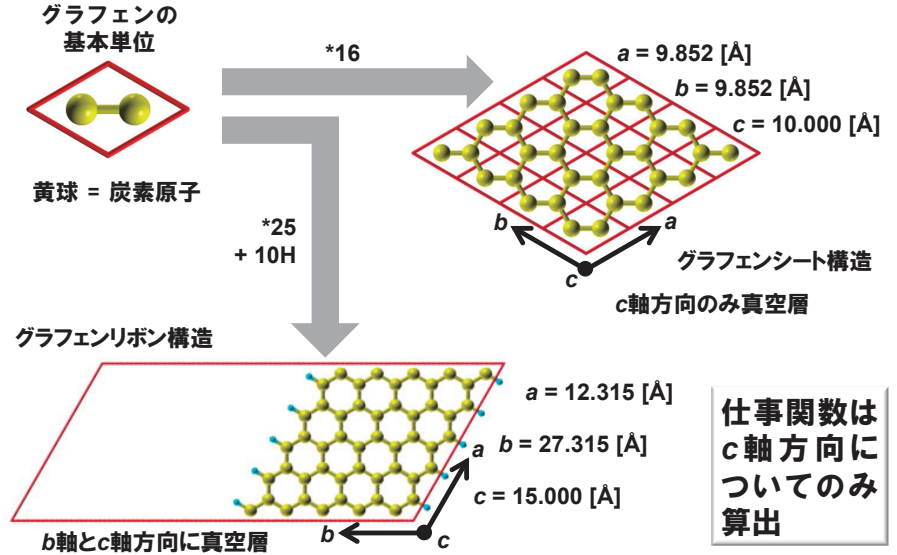
# 計算手法(2)

## + 第一原理密度汎関数法計算

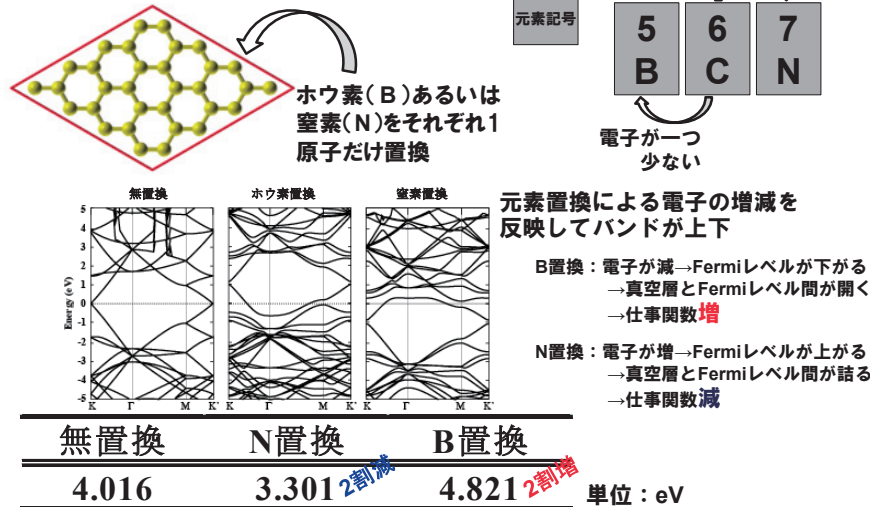
<利用プログラム: PHASE ver. 9.00>

- 汎関数: 一般化密度勾配近似 (GGA)
- 交換相関汎関数: PBE96
- 基底関数: 平面波基底
- 擬ポテンシャル: ウルトラソフト
- カットオフエネルギー:
  - 波動関数: 75 Ry
  - 電子密度: 525 Ry

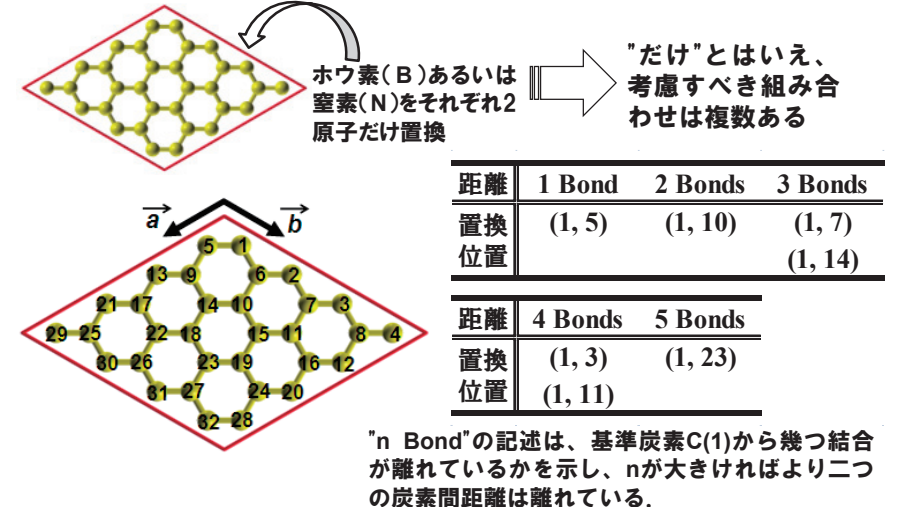
# モデル構造



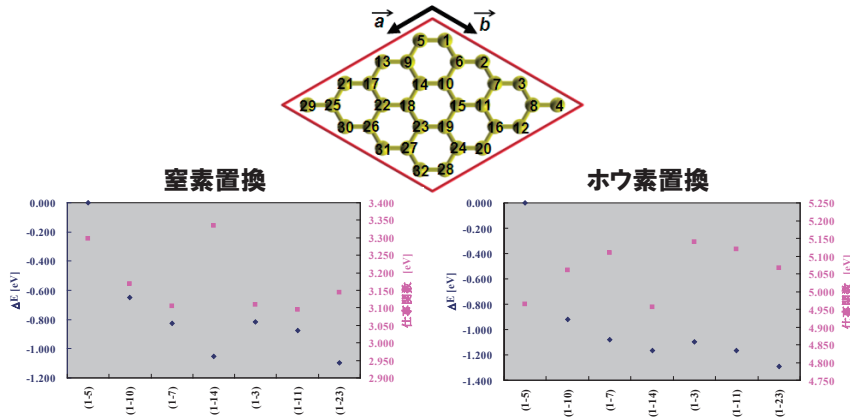
# 計算結果: グラフェンシートへの他元素置換 およそ3atm%置換の場合



# 計算結果: グラフェンシートへの他元素置換 およそ6atm%置換の場合 (1)

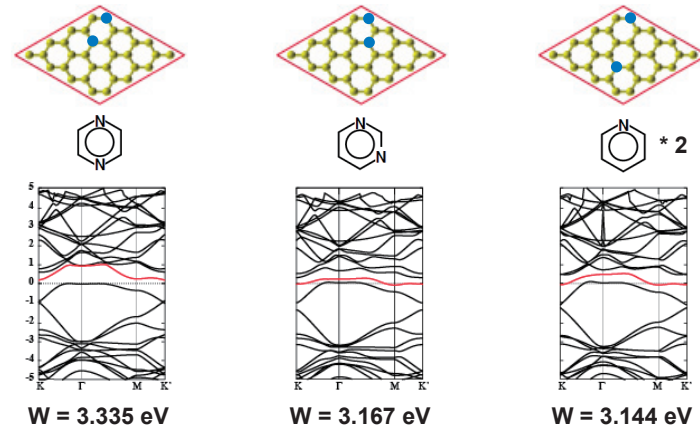


## 計算結果: グラフェンシートへの他元素置換 およそ6atm%置換の場合 (2)



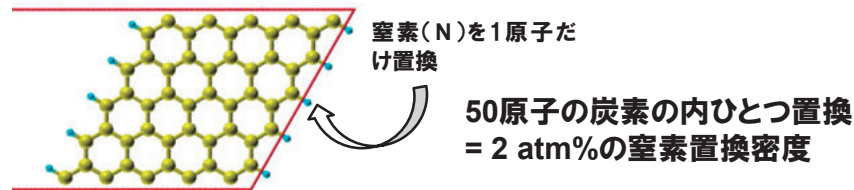
仕事関数の変化は、窒素置換・ホウ素置換で鏡写しの様な傾向

## 計算結果: グラフェンシートへの他元素置換 窒素置換の場合を例に ●: 窒素置換位置

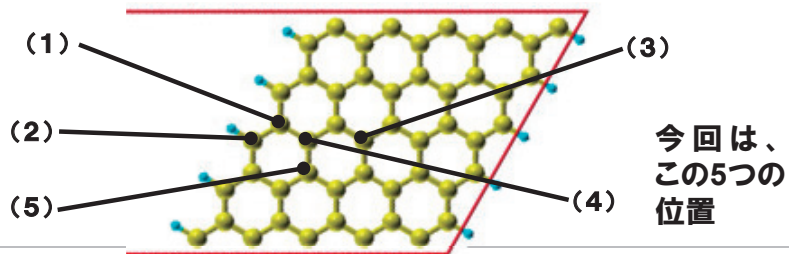


窒素置換位置の少しの違いから、電子状態に差異が生じる  
⇒ 仕事関数の違いとして反映

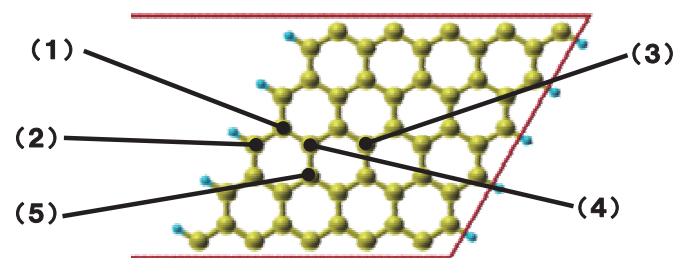
## 計算結果: グラフェンリボンへの窒素置換



リボンの場合、一つだけの置換であっても複数の置換位置が考えられる



## 計算結果: グラフェンリボンへの窒素置換



	$\Delta E$ [eV]	W [eV]
無置換		3.7745
置換位置 (1)	0.0000	3.8251
置換位置 (2)	-1.1264	3.7923
置換位置 (3)	0.2119	3.5533
置換位置 (4)	-0.0630	3.7281
置換位置 (5)	0.2485	3.5772

構造として安定なのは、リボン端位置一方で、仕事関数を下げる効果は薄い

仕事関数を下げるのは、リボン中央位置への置換。一方で、構造安定性は若干低い

## まとめ

- ◆窒素原子・ホウ素原子置換をそれぞれおよそ3 atom%置換した場合、仕事関数は無置換グラフェンと比較して、2割弱の増(ホウ素置換)/減(窒素置換)がおきる
- ◆2原子置換において、置換原子同士が隣接し、結合構造を持つ場合、仕事関数の増減幅は小さい。加えて構造は不安定である。
- ◆窒素2原子置換において、特異的に小さな仕事関数を与える配置が存在する。
- 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。