

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

○吉田孝史[†]、相賀史彦[†]、岩沢美佐子[‡]

[†]株式会社東芝 研究開発センター, [‡]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]、現在はそれら特性の応用について関心が高まっている。本報告では、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示す。具体的には、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ており、それと関連を持つ仕事関数の元素置換効果について注目し解析を行ったのである。今回は、窒素（N）置換ならびにホウ素（B）置換における仕事関数の変化について解析を行っている。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。

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]。波動関数のカットオフエネルギーは 75 Ry、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ている。逆格子空間のメッシュ分割は、シート構造の場合 4×4×1 メッシュで分割、リボン構造の場合は 16×1×1 で分割とした。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が、一方のリボン構造の場合、つまりエッジ部分を持つ場合はスピン分極を考慮した計算を行っている。

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（実効性能: 23.5%）であった。

結果

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

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

程度の増加が見られる事が明らかとなった (Table 1)。そして、N原子2つ置換において、同じ置換密度であるにも関わらず、相対的により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 Fermi レベルと交差しており、そのことが影響して仕事関数のさらなる低下が起きていることを明らかにした。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。さらに、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。

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) 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) a) T. Yamamoto, T. Uda, T. Yamasaki and T. Ohno, *Phys. Lett. A*, **373**, 3989 (2009). b) <https://azuma.nims.go.jp/cms>