

第一原理計算を用いたグラフェン材料の仕事関数エンジニアリング

Workfunction Engineering for New Carbon Allotropes Utilizing First-Principles Calculation

吉田 孝史

■ YOSHIDA Takashi

近年注目されている炭素材料“グラフェン”は、薄く透明な電気伝導材料であることから、その応用が広く検討されている。東芝は、電子デバイスの透明電極や微細化が進んだ電子デバイス内の配線への応用など、様々な研究開発を行っている。今回、デバイス構造を設計するうえで重要なグラフェン材料の仕事関数を第一原理計算により評価した。窒素 (N) 置換及びホウ素 (B) 置換した置換グラフェンの仕事関数の変化をシミュレーションで解析した結果、仕事関数値は N 置換の場合で 20 % 弱の減少が、B 置換の場合で 20 % 程度の増加が見られた。更に、元素置換された局所領域における位置が仕事関数に大きく影響することも確認し、グラフェン材料の仕事関数をコントロールできることを実証した。

Graphene is a crystalline allotrope of carbon that has been attracting increasing research interest due to its potential as a transparent electroconductive material consisting of a thin monatomic layer. Efforts are being made to utilize it in a wide variety of applications.

Toshiba is working toward the practical realization of graphene devices including a transparent electrode and a wire for nanoscale devices. In order to obtain knowledge of the workfunction of graphene materials, which is a key physical parameter corresponding to the contact resistance between a metal and graphene material, we have conducted simulation experiments on the workfunctions of nitrogen (N)- and boron (B)-substituted graphenes utilizing first-principles calculation. As a result, we have found that the workfunction of N-substituted graphene is reduced by almost 20% compared with that of normal graphene, while that of B-substituted graphene is increased by approximately 20%. The workfunction is also affected by the substitution position of N atoms. Through these results of our simulation study, we have confirmed that the workfunction of graphene materials can be controlled.

1 まえがき

単原子層グラファイトであるグラフェンは、2004年にK. S. Novoselovらによって単離され、詳細な解析がなされて以来⁽¹⁾、その特異で優れた物性が明らかになった。これにより、現在、様々な方面への応用について関心が高く、例えば電子デバイスでは、透明電極や超微細領域の配線などへの応用が検討されている。この場合、なんらかの形で金属電極と接触することになるので、効率的に電子デバイスが機能するためには、接触抵抗をより低減するような材料が求められる。そこで、電極との接触抵抗に大きく影響する仕事関数に注目し、グラフェン材料の第一原理計算を行った。

理論計算で原理的にどの程度まで仕事関数をコントロールできるかを理解することは、グラフェンを用いた電子デバイスを設計する際に重要である。例えば、グラフェン材料を透明電極として利用する場合、対電極の材料に何が利用できるか、あるいはより安価な電極材料を利用するにはグラフェン電極側の仕事関数をどの値にすべきかなどについて、理論的な裏付けに基づいた設計指針を提示することができる。

ここでは、まだ実験的な報告例が少ないグラフェンの仕事関数の元素置換による効果、特に窒素 (N) 置換及びホウ素 (B) 置換での効果について述べる。

2 解析の詳細

2.1 解析手法

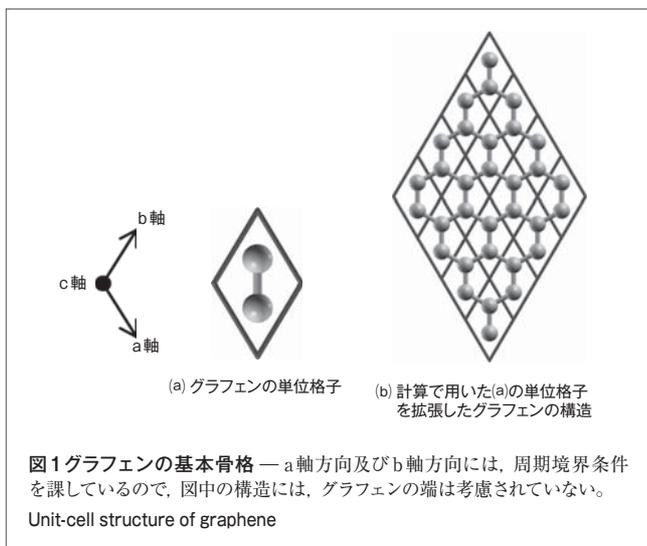
密度汎関数理論 (DFT : Density Functional Theory) の枠組みで構築された計算手法を用いて解析を行っている。DFT 計算にはいくつもの計算手法があるが、ここでは、一般化密度勾配近似 (GGA : Generalized Gradient Approximation) のDFTによる第一原理分子動力学計算を採用し、電子間に働く量子論的相互作用である交換・相関相互作用にはPBE96汎関数を用いた。

DFT 計算には、国立大学法人 東京大学 生産技術研究所及び独立行政法人 物質・材料研究機構で開発されたDFT計算プログラムパッケージ PHASE⁽²⁾を用いた。

2.2 グラフェン構造

グラフェンの構造は特徴的である。蜂の巣格子構造を持った単原子層シート構造であり、対称性を考慮すると、最小の単位構造は、ひし形単位格子の中に、二つの炭素原子が配置した構造として表すことができる (図1(a))。

ここでは、元素置換効果を検証することから、図1(b)に示すような、図1(a)の基本格子をa軸方向及びb軸方向それぞれで4倍に拡張した構造を作成し、更にc軸方向に1 nm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。このモデリング



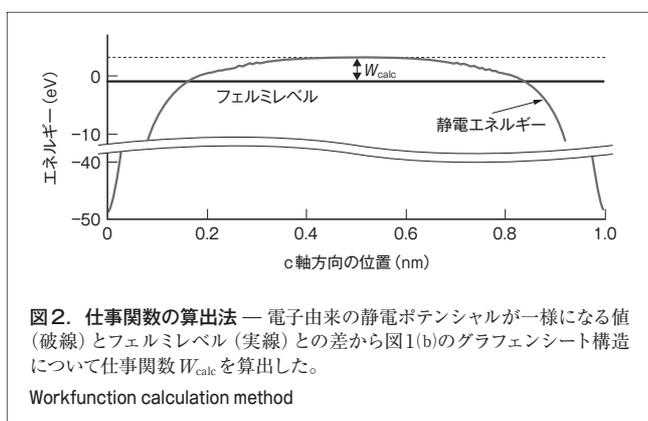
によって拡張した単位胞の大きさは、各結晶軸方向に沿った長さが $a = b = 0.9852 \text{ nm}$, $c = 1.0000 \text{ nm}$, 各結晶軸間の角度が $\alpha = \beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$ に相当し、構成原子数は32原子である。

元素置換は、N原子とB原子とし、置換する数は1原子置換と2原子置換とした。2原子置換では、複数の配置について解析を行ったが、具体的な置換位置は後述する。

2.3 第一原理計算における仕事関数の導出方法

仕事関数はフェルミレベル^(注1)と真空準位^(注2)との差として定義される。グラフェンシート構造(図1(b)の構造)の仕事関数の算出例を図2に示す。今回、真空準位のエネルギーは、電子由来の静電エネルギーが一様になった領域(図2の破線部)の値で近似した。

得られた仕事関数値は4.016 eVであった。H. Hibinoらが行った測定では、およそ4.3 eVを観測したとの報告がある⁽³⁾。それと比較すると、今回用いた手法による仕事関数の計算結果はよく一致している。



(注1) 電子が詰まった軌道の中でもっともエネルギーが高い軌道。
(注2) 真空状態のエネルギー。

3 解析結果

3.1 1原子の元素置換効果

N原子置換及びB原子置換をそれぞれ1原子で行った場合の元素置換効果について解析を行った。解析結果を表1に示す。

1/32の置換密度 = 3.125 at% をN原子あるいはB原子で置換することで、仕事関数が大きく変化していることがわかる。無置換グラフェンの仕事関数値と比較して、N置換の場合で20%弱の減少、B置換の場合で20%程度の増加が見られる。

3.2 2原子の元素置換効果

2原子のN置換を行った場合、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。グラフェン内にNを添加すると仕事関数がどの程度ばらつくかに注目することで、N原子どうしの位置関係がどのように影響するかがわかる。

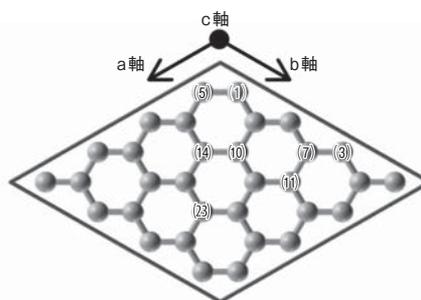
今回検証した置換位置を図3に示す。まず番号(1)の位置で元素置換を行い、その元素置換位置は固定したまま、第二の置換元素の位置を決定するという手順を踏んでいる。

置換位置と相対的な構造安定性及び仕事関数について、それぞれの解析結果をプロットしたのが図4である。まず、置換位置と構造安定性について注目する。N原子どうしが隣接して結合を形成するような(1, 5)配置の構造は、他の配置と比較して安定化エネルギーの利得が小さく、このような形態でグラ

表1. N原子及びB原子置換後の仕事関数

Workfunctions of normal graphene and N- and B-substituted graphenes

項目	無置換	B置換	N置換
仕事関数 (eV)	4.016	4.821	3.301



項目	1 Bond	2 Bond	3 Bond	4 Bond	5 Bond
置換位置*	(1, 5)	(1, 10)	(1, 7) (1, 14)	(1, 3) (1, 11)	(1, 23)

*括弧内の数字の対が二つのN原子の置換位置を表している

図3. 二つのN原子を置換する際の位置関係 — “n Bond” ($n=1\sim 5$) の記述は、基準となる原子位置(1)からいくつ結合が離れているかを表し、n値が大きいくほど2原子間距離は離れている。

Positional relationships between two sites of N substitution

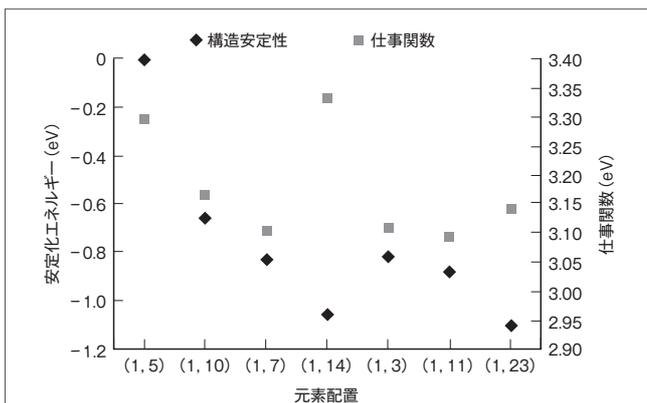


図4. 2原子置換の位置と構造安定性及び仕事関数 — 安定化エネルギーは、N原子が隣接して置換した場合(1, 5)配置を基準にして各配置のエネルギー差を算出した。負の値が大きいくほど、その配置は相対的に安定な構造である。

Relationships between substitution position, structural stability, and workfunction

フェン内に存在することは困難であることがわかる。一方、二つのN原子が、2結合以上離れることで、N原子どうしが結合を形成した場合よりもグラフェン内に安定して存在できることがわかる。

また、図4をみると、グラフェンの仕事関数は置換元素の位置に強く影響されて値が変化している。仕事関数の平均値 W_{avg} とその標準偏差 SD を解析してみると、N置換に関してはそれぞれ $W_{avg} = 3.179$ eV, $SD = 0.095$ eV である。

3.3 二つのN原子を置換したグラフェンのバンド構造

置換位置の影響で仕事関数の値にばらつきが現れた原因について、バンド解析で検討する。

図4に示した置換位置と仕事関数の関係のプロットから明らかかなことは、N原子どうしの位置関係が仕事関数に影響を与えていることである。これらがどのような傾向を持っているかを以下に示す。

- (1) N=N構造を持つ(1, 5)配置の場合、仕事関数は相対的に大きな値になる。
- (2) Pyrazine骨格(図5(a))を形成するような(1, 14)配置の場合、仕事関数は相対的に大きな値になる。
- (3) Pyrimidine骨格(図5(b))を形成するような(1, 10)配置の場合、仕事関数は他の置換形態と比較して相対的に小さな値になる。
- (4) N置換で二つのPyridine骨格(図5(c))が形成されるような(1, 7), (1, 3), (1, 11), 及び(1, 23)配置の場合、仕事関数はほぼ近い値になる。

このような傾向を踏まえたうえで、特徴的な配置と仕事関数を与えるN置換グラフェンとして、Pyrazine型の(1, 14)配置、Pyrimidine型の(1, 10)配置、そしてPyridine型が二つ埋め込まれた(1, 23)配置の3例を選択し、バンド解析を行った。バンド解析とは、結晶中の電子のふるまいについて、運動量変化とエネルギー変化の関係に注目して解析を行うものである。電子が周囲の環境によってどのように束縛されているのか、あるいは自由に結晶中を運動しているのかといった材料の個性ともいべき情報が得られる。

バンド解析の結果を図6に示す。他の置換構造と比較して相対的に大きな仕事関数を与えている(1, 14)配置と小さな仕

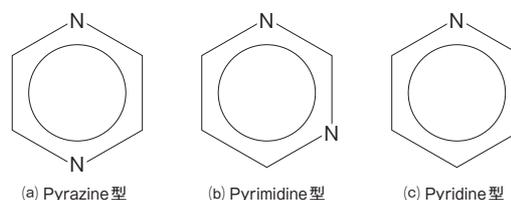


図5. N置換グラフェン内にみられる含窒素6員環構造 — それぞれの化学物質の型は、N原子を含んだ6員環の構造的な特徴を示している。 Structural formulas of six-membered rings with N atoms in N-substituted graphenes

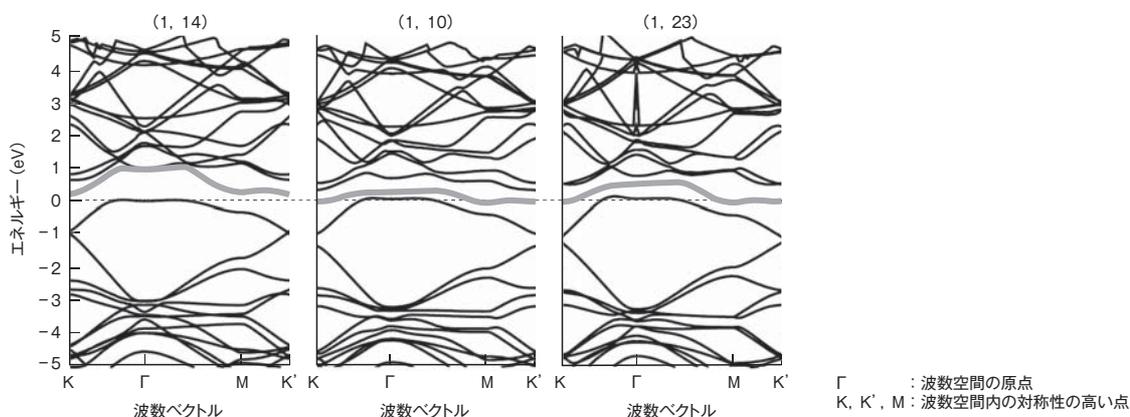


図6. 2原子N置換後のバンド分散 — (1, 10)配置及び(1, 23)配置では、グレーの線で示したバンドが価電子帯まで下がっている。

Band dispersions of two-N substituted graphenes

仕事関数を与えている (1, 10) 及び (1, 23) 配置とでは、フェルミレベル近傍に違いが見られる。図6にグレーの線で示したバンドが、(1, 14) 配置では伝導帯 (縦軸ゼロから上の領域) に位置しているのに対し、(1, 10) 配置及び (1, 23) 配置では、フェルミレベルより下の価電子帯にまで降りていて、M点近傍でフェルミレベルと交差している。伝導帯に位置していた状態が価電子帯にまで下がったことで、そこに電子が占有できる。このことは、価電子帯が伝導帯へ染み出したとも理解できる。フェルミレベルは、電子が占有した状態のもっとも高い準位であることを思い起こせば、フェルミレベルが高エネルギー側へシフトしたことがわかる。2.3節で述べたように、仕事関数は真空準位とフェルミレベルとの差なので、フェルミレベルの高エネルギーシフトが起きたことで仕事関数の減少が起きたものと理解できる。

4 あとがき

DFT 計算を用いて、グラフェンにおける元素置換が仕事関数や構造安定性へ与える影響について解析を行った。この解析結果から、以下の傾向を明らかにした。

- (1) N原子及びB原子の1原子置換 (3.125 at% の置換) をそれぞれ行った場合、無置換グラフェンの仕事関数値と比較して、N置換の場合で20%弱の減少、B置換の場合で20%程度の増加が見られる。
- (2) N原子の2原子置換において、置換原子どうしが隣接しN=N結合を形成する場合、その構造は、N原子どうしが離れて置換された場合と比較して構造は不安定である。
- (3) N原子の2原子置換において、小さな仕事関数を与える配置では、伝導帯のバンドの一部が下がり、価電子帯にまで落ちている。その結果としてフェルミレベルが上昇し、仕事関数は減少するようになる。

少量の元素置換をグラフェン内でどのように分散させるか調整することで、グラフェン材料の仕事関数がコントロールできることが今回の解析で確認できた。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できれば、グラフェン材料の汎用性が増すことになり、用途はおおいに広がるものと期待できる。

ナノスケールのシミュレーションは、実験データと比較、検証することで、現実に即した系を解析するだけでなく、研究開発途上の新規材料が持つ潜在的な優位性を迅速に解析することができる。ここでは、その一端を述べたが、実験、理論、及びシミュレーションのそれぞれが強く連携することで、原理原則を深く理解しつつ、より迅速に機能性材料の設計を進めることができる。

ここで述べた解析は、文部科学省の先端研究施設共用促進事業による補助を受け、独立行政法人 海洋研究開発機構が実施した地球シミュレータ産業戦略利用プログラムの採択課題として行ったものであり⁽⁴⁾、全て地球シミュレータを用いて解析を行った。

謝 辞

地球シミュレータを利用するにあたり、ご支援いただいた独立行政法人 海洋研究開発機構の岩沢美佐子博士ほか、関係各位に心より感謝の意を表します。

文 献

- (1) Novoselov, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. **306**, 5696, 2004, p.666 - 669.
- (2) 物質・材料研究機構 (NIMS). "PHASE: First-principles Electronic Structure Calculation Program". NIMS/Nano-simulation Software. <<https://azuma.nims.go.jp/software/phase/>>, (参照 2014-08-01).
- (3) Hibino, H. et al. Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy. *Phys. Rev. B*. **79**, 12, 2009, p.125437-1 - 125437-7.
- (4) 吉田孝史 他, "機能性ナノ粒子設計シミュレーション". 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」成果報告書. 海洋研究開発機構, 2013, p.113 - 122.



吉田 孝史 YOSHIDA Takashi, Ph.D.

研究開発センター 有機材料ラボラトリー研究主務, 博士 (工学)。分子動力学計算やDFT計算を用いた材料解析の研究に従事。日本化学会, 分子科学会会員。Organic Materials Lab.