19a-B3-3

グラフェンエッジ近傍不純物の構造安定性と電子状態

Structural stability and electronic structures of impurities near the edge of graphene

電通大院先進理工[1]，JST-CREST[2]　○内田　優希[1,2]，赤石　暁[1,2]，中村　淳[1,2]

Dep. of Engineering Science, The Univ. of Electro-Communications (UEC-Tokyo)[1]
Japan Science and Technology Agency (JST), CREST[2]
○Yuuki Uchida[1,2], Akira Akaishi[1,2], Jun Nakamura[1,2]
E-mail: uchida@natori.ee.uec.ac.jp

最近、カーボンアロイと呼ばれる材料群が、固体高分子型燃料電池の Pt-free な電極触媒として期待されている。カーボンアロイ触媒は、グラフェンをベースとするカーボン材料に窒素やホウ素がドーピングされたものである。カーボンアロイの触媒活性は窒素やホウ素のドープされ方によって大きく変わると予測されるが、ドーピングサイトを実験的に観測し、その触媒活性との関連を確かめるのは非常に困難であり、理論的なアプローチによる考察が必要不可欠となっている。過去の理論計算により、窒素原子はグラフェン面内よりもエッジ位置にドープされる方が安定であることが示されている[1]。グラフェンのジグザグエッジではいわゆるエッジ状態と呼ばれる特異的な電子状態が存在し、このエッジ状態が構造安定性に何らかの役割を果たしていることが考えられる。そこで、本研究では、エッジ状態がドーパントの構造安定化に果たす役割を明らかにすることを目的として、エッジ-ドーパント間の距離に依存した構造安定性の系統的変化を、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を用いて検証した。

本研究では、構造安定性の評価の指標としてドーパントの生成エネルギーE_fを用いる。

$$E_f = (E_{B,N} + \mu_C) - (E_0 + \mu_{B,N})$$

ここで $E_{B,N}$ は図 1 に示すような異なるエッジ境界（ジグザグ、アームチェア）をもつグラフェンナノリボン(GNR)にホウ素または窒素をドープした系の全エネルギー、E_0 はドープをしない GNR の全エネルギー、$\mu_{B,N}$ はホウ素または窒素の化学ポテンシャル、μ_C は炭素の化学ポテンシャルを表す。μ_C としては graphene、μ_N としては N_2 分子、μ_B としは β-rhombohedral 結晶における値を用いた。

生成エネルギーE_f を計算した結果、ジグザグエッジ近傍では生成エネルギーはエッジから奇数番目と偶数番目のサイトで二通りに系統的に変化することがわかった(図 2:N 原子の場合)。ジグザグエッジ近傍ではグラフェンの副格子に依存したスピン分極、すなわち奇数番目位置には majority-spin が、偶数番目位置には minority-spin が局在していることが知られているが、これに対応してドーパントの安定性が変化していることがわかった。一方、アームチェア近傍では、生成エネルギーは、ジグザグエッジのようには系統的に変化していないことがわかる。

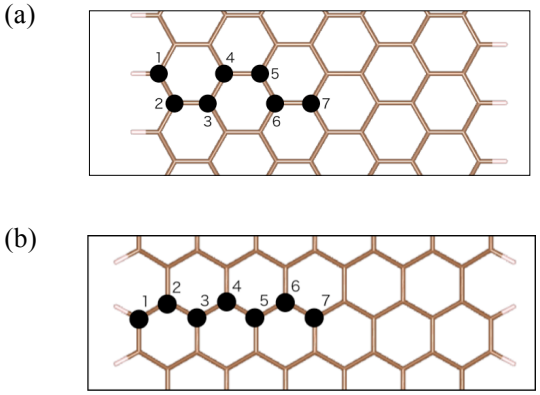


図 1. 計算モデルとドーピングサイト
(a) ジグザグエッジ (b)アームチェアエッジ
黒丸はドーピングサイトを示す

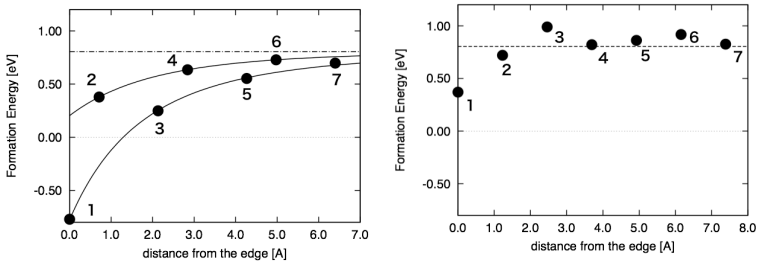


図 2. エッジからの距離に依存した生成エネルギーの変化（N ドープ）(左)ZGNR (右)AGNR
図中の横破線はグラフェン中にドープされる単独 N 原子に対する生成エネルギーを表す

[1]S. F. Huang *et al.*, Phys. Rev. B 80, 235410 (2009)

© 2014 年　応用物理学会