

炭素結晶構造の網羅探索と物性に基づく解析： 構造の特徴とバンドギャップの相関

¹北大院総化, ²北大院理

○高木牧人¹, 前田理²

【序論】

材料の性質はその組成だけではなく、その結晶構造にも依存する。そのため、最安定な結晶構造だけでなく、準安定な結晶構造が重要な性質を持つこともある。効率的な材料開発のためには実験データだけではなく、理論計算によるデータに対しても、総合的に解析していくことが求められている。この際、いかに多くのデータを用意するかが重要になる。近年は計算手法が向上し、結晶構造が決まってしまうと物性はある程度計算可能なため、このようなデータベース作りの第一歩としては結晶構造予測が重要となる。理論計算による結晶構造予測はポテンシャルエネルギー曲面上の極小点を探索することに対応するが、その数は膨大であり、効率的な結晶構造探索法が望まれている。近年、我々は AFIR 法を周期系へと拡張することで効率的な結晶構造探索を実現した(PBC/AFIR 法)^[1]。

また、炭素は実験・理論からダイヤモンドやグラファイト、*M*-carbon や *Cco*-*C*₈ (*Z*-carbon) など様々な結晶構造が報告されている。現在、炭素結晶の構造データベース SACADA^[3]には 500 種類以上の多形が登録されている。

本研究では PBC/AFIR 法を用いて単位格子中に炭素原子が 1–16 原子含まれている系(*C*_{1–16}/unit-cell)を対象に結晶構造探索を行ない、構造とバンドギャップのデータを得た。これらのデータを解析し、構造の特徴とバンドギャップの相関を議論した。

【計算手法】

通常の AFIR 法では原子や分子間に人工力を加え構造変化を誘起する。結晶構造探索では、これらに加え格子ベクトル間や格子ベクトルと原点の間にも人工力を加えることで、単位格子の変形も考慮した探索を行った。反応経路探索には GRRM プログラム開発者版を用いた。エネルギーとエネルギー勾配の計算、バンドギャップの計算には DFTB+プログラムを用いた。探索の際の *k* 点サンプリングは 4×4×4 とし、電子温度は 100 K とした。バンドギャップを計算する際の *k* 点サンプリングは 30×30×30 とした。

【結果・考察】

PBC/AFIR 法による結晶構造探索の結果 10000 以上の構造とバンドギャップのデータが得られた。得られた構造の中にはグラファイトやダイヤモンド、*M*-carbon, *Cco*-*C*₈ (*Z*-carbon) など先行研究で報告されている構造も含まれている。得られた結晶構造の解析として、直接バンドギャップを横軸に、*sp*²/*sp*³ 炭素の個数と *sp*² 炭素の個数の比(*sp*³/*sp*² ratio)を縦軸に、プロットした。この際にボルツマン分布を仮定した重みを付けた (Fig.1)。バンドギャップが 0.5 eV 以下の領域では、*sp*²/*sp*³ ratio が 1.0 の graphite 領域の分布が最も多く、広い *sp*²/*sp*³ ratio 領域に構造が分布している。バンドギャップが 0.5 eV 以上の領域ではバンドギャップの増加に伴い *sp*²/*sp*³ ratio も小さくなっていく傾向が得られた。得られた結晶構造の詳細は当日報告する。

【参考文献】

- [1] M. Takagi, T. Taketsugu, H. Kino, Y. Tateyama, K. Terakura, and S. Maeda, *Phys. Rev. B* **95**, 184110 (2017). [2] S. Maeda, Y. Harabuchi, M. Takagi, K. Saita, K. Suzuki, T. Ichino, Y. Sumiya, K. Sugiyama, and Y. Ono, *J. Comput. Chem.*, **39**, 233 (2018). [3] <http://sacada.sctms.ru>

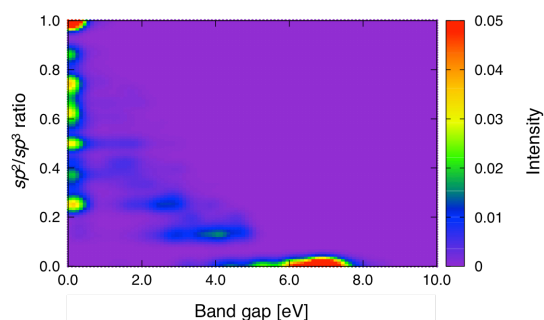


Fig. 1. 探索で得られた炭素結晶のバンドギャップに対する *sp*²/*sp*³ ratio.