

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24740297

研究課題名(和文) 第一原理計算に基づくシリコンナノシートの有機分子修飾による機能化

研究課題名(英文) Ab initio study of organomodified silicon nanosheets

研究代表者

森下 徹也 (Morishita, Tetsuya)

独立行政法人産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員

研究者番号：10392672

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、近年注目を集めている2次元ナノ物質の一つであるSiナノシート(シリセン)、特に有機分子修飾されたSiナノシートの構造と電子物性の解明を実施した。ナノシートは体積に対する表面積の割合が高いため、2次電池電極や太陽電池、分子センサーなどへの応用が期待されている。本研究ではフェニル基、フェノール基及びdeanol基修飾されたSiナノシートの安定構造と電子物性を解明し、電池電極などへの適用性を示した。

研究成果の概要(英文)：Silicon nanosheets are a two-dimensional nanomaterial with large lateral dimensions and thickness of only nanometers, which are considered to be promising candidates for electrodes or sensing devices. Here, we have investigated the properties of silicon nanosheets modified with phenyl, phenol, or deanol groups. We have found that these nanomaterials can be applied to electrodes in a secondary battery.

研究分野：分子動力学計算による凝縮及びナノ物質の研究

キーワード：ナノシート シリセン シリコン 第一原理 分子動力学 有機分子

1. 研究開始当初の背景

デバイスの高集積化や低消費電力化の実現に向けて、ナノスケールの材料開発は近年ますます盛んになっている。特に最近ではグリーンイノベーションと関連して2次電池材料としての利用も試みられており、特定の元素によらず様々な物質による低次元ナノ構造が提案されている。

カーボンナノチューブを筆頭とする1次元系の物質は1990年代から盛んに研究されている。一方、2次元系の物質が注目を集めるようになったのは、2004年のグラフェンの合成以降の最近のことである。しかしながら、グラフェンの電子エネルギーギャップはほぼ0であることから、半導体材料の観点からは応用が難しく、他の物質による2次元シートの研究がこの2、3年急激に増えている。ナノシートは体積に対する表面積の割合が高いため、2次電池電極や太陽電池、分子センサーなどへの応用が期待されている。特にSiナノシートは分子修飾しやすいため、修飾分子に応じて多様な性質の発現が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、密度汎関数理論(DFT)や第一原理分子動力学(FPMD)計算によって様々なタイプの有機分子修飾Siナノシートの構造や電子物性を明らかにし、Siナノシートのデバイス応用を検証する。

2010年に有機分子で修飾されたSiナノシートが初めて作成され、大きな注目を集めている。Si原子1層から成る有機分子修飾Siナノシート(単層シート)は、実験では溶液中の有機反応を用いて作成することができ、適切な溶媒においては簡単に分散し単層剥離が可能である。溶媒中の反応物質に応じて、様々なタイプの有機分子で修飾された単層ナノシートが作成可能であるため、多様な性質のSiナノシートの作成が可能である。しかしながら、実際に多くの種類の有機合成を系統的に実行し、様々なタイプの有機分子で修飾されたナノシートの物性を実験的に検証するには、大変な時間と労力が必要である。本研究では実験グループと密接に協力しながら、有機分子Siナノシートの特性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では有機分子修飾Siナノシート及びpristineなSiナノシートを研究対象とした。ナノシートの構造安定性は、DFTに基づく電子状態エネルギーと、室温下のFPMD計算における構造変化から検証した。安定構造の解明後に精密な電子状態計算を行い、ナノシート全体の電子状態密度やエネルギーバンドの分散関係、各原子毎の電子状態密度や実効電荷分布、ELF(electron localization function)関数などを求めて、ナノシートの電子物性を明らかにした。全期間を通して実験グループ

と密接に連携し、Siナノシートの電池電極の応用などにおいて協力した。また構造モデリングを海外理論グループと共同で実施した。

4. 研究成果

(1) deanol 基修飾 Si ナノシート

Si(111)面を表面に持つSiナノシートにdeanol基が吸着した系の、安定構造と電子物性を調べた。このナノシートは有機溶媒反応により実験的に合成されているが、構造等の詳細は不明であった。本計算では、deanol基の吸着構造をDFTに基づく構造最適化と分子動力学計算から明らかにし、deanol基修飾ナノシートの単層状態における電子状態を解明した。

まず候補となる複数の構造に対し構造最適化を行い、各構造のエネルギー比較を行い候補構造を絞り込んだ。その後、各候補構造に対し300KのFPMD計算を行い有限温度下での構造安定性を検証し、最終的に実験結果と調和するシート構造を得ることができた。deanol基は酸素原子がSiのダングリングボンドと結合することで、シート面に垂直に近い形状で吸着することがわかった。吸着によりSiシートは若干ひずみが生じるものの、シートの(111)面は安定に保持されていた。

deanol修飾ナノシートの構造を確定した後、BF₄アニオンのシートへの吸着を検証した。deanol基修飾ナノシートは、BF₄アニオンを電荷担体とする新しいタイプの2次電池電極材料としての利用が考えられており、BF₄アニオンの吸着構造の解明は強く求められている。DFTに基づく構造最適化とFPMD計算より、BF₄アニオンが吸着する際の安定構造を同定した。さらに吸着前後のナノシートの電荷分布を計算し、アニオンとシート間に電荷移動が生じることを明らかにした。これより、2次電池電極としての機能が確認された。

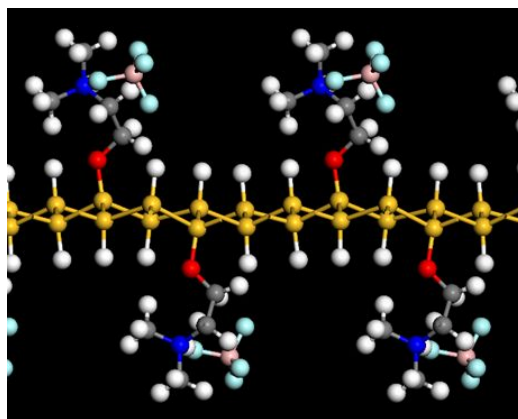


図1: BF₄アニオンが吸着したdeanol基修飾Siナノシートの安定構造

(2) フェニル基 Si ナノシート

フェニル基で表面が修飾されたSiナノシートのシート間相互作用について検証した。既に実験や我々の以前の計算から、フェニル基

Si シートは単層で安定に存在できることが確認されている。一方シートが合成される際には複数シートが重なっていると考えられるが、そのような場合の構造やシート間相互作用などは実験でわかっておらず、理論計算による検証が必要である。本計算では、シート間の相互作用エネルギーの評価を DFT 計算により試みた。計算では、Si ナノシート間の距離 d を変化させ、エネルギー変化を距離の関数として評価した。各距離において構造の最適化も行った。

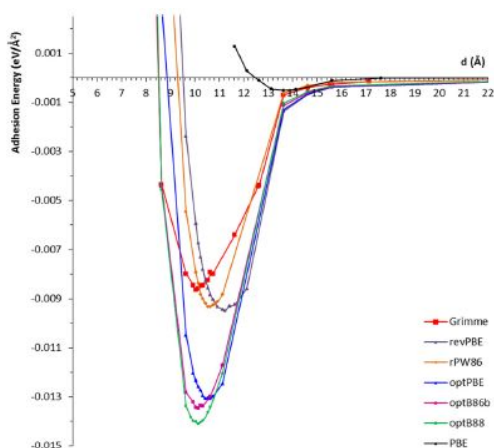


図 2: フェニル基 Si ナノシート間の距離 d に対するエネルギー変化

図 2 に単位面積当たり (Å^{-2}) のエネルギー変化を距離の関数として示す。通常の PBE-GGA 汎関数では引力が殆ど得られなかったため、ファンデルワールス力を加味した複数の汎関数を用いて、各汎関数の傾向を評価した。その結果、大きく分けて 2 つのタイプに分れることがわかった。一つは Grimme 形式を含むもので、シート間において約 0.009 eV/Å^{-2} の引力の相互作用が得られた。もう一方は OptB88 形式などの汎関数で、約 0.013 eV/Å^{-2} の引力エネルギーとなった。前者は経験的な手法に近いものであり、後者のタイプの方がより正確であることが期待される。ただし差は非常に僅かであり、DFT の枠内では、およそ 0.01 eV/Å^{-2} ほどのエネルギー差を生じる引力が、シート間に働くと結論づけられる。

興味深いことに、構造や電子状態密度などには汎関数依存性は殆ど見られなかった。むしろ、構造のシート間距離の依存性が顕著であり、汎関数の違いによる効果はそれに比べれば小さいことが明らかになった。このような知見はシートを積み上げてデバイスを設計する際に重要となる。

(3) フェノール基 Si ナノシート

フェニル基修飾ナノシートと同様に、フェノール基で修飾されたナノシートの安定構造と電子物性を調べた。フェニル基とフェノール基は、後者では炭素原子と結合している水

素原子の 1 つが OH 基に置換されている以外は、同じ構造を持つ。しかしながら OH 基の存在により C_6 平面構造の安定な位置が両者で異なり、ファンデルワールス相互作用の影響がフェノール基ナノシートでは顕著であることがわかった。一方、それにもかかわらず電子状態に関して大きな差はなく、バンドギャップやバンド構造は似通っていた。

そこでさらに、分子修飾された多層シートに対して計算を実行し、層数が構造や電子状態に与える影響も調べた。

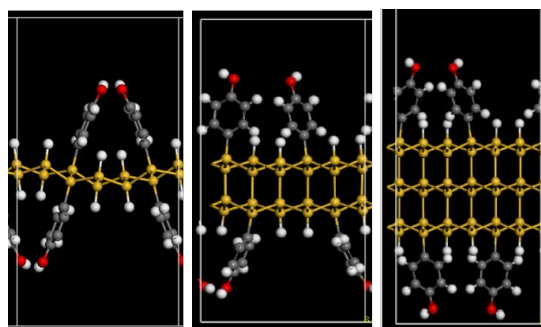


図 3: フェノール基修飾された 1 - 3 層ナノシートの安定構造

図 3 にフェノール基修飾された 1 層、2 層、3 層シートの安定構造を示す。フェノール基の安定配置構造は層数に依存しており、特に 1 層の場合とそれ以外の場合の差が大きい。これは、1 層の場合は Si ナノシート骨格の柔軟性が高いために、隣接するフェノール基間の相互作用の影響が大きく出る為と考えられる。バンドギャップも異なっており、フェノール基シートでは、 1.92 eV (1 層) $\rightarrow 1.36 \text{ eV}$ (2 層) $\rightarrow 1.10 \text{ eV}$ (3 層) と層数が増えるにつれバンドギャップが減少することが確認された。一方、バンド分散の振る舞いは層数にあまり依存しないことがわかった。エネルギーギャップ近傍のバンドは Si 由来のものがメインであり、バンドギャップが層数に依存するのはそのためであると考えられる。フェニル基シートでも同様に、 1.92 eV (1 層) $\rightarrow 1.29 \text{ eV}$ (2 層) $\rightarrow 1.03 \text{ eV}$ (3 層) と層数が増えるにつれバンドギャップが減少することが確認された。層数が増えると分子種によるバンドギャップの差も大きくなることがわかる。これは層間の距離が分子種の影響を受けて若干変化するためと考えられる。今回計算対象とした有機分子修飾ナノシートにおいては、分子種の違いが電子状態に与える影響はしたがって間接的と思われる。

(4) 金属基板上シリセン

金属基板上の pristine な Si シート (シリセン) は、主に銀の (111) 表面上で合成されており他の金属基板ではあまり合成されていない。そこで他の金属基板上での合成の可能性を調べるために、DFT に基づく FPMD 計算を行った。その結果、アルミニウムの (111) 面上でも八二カム格子を持つシリセンが安定に存在できることが明らかになった。また AFM 操

作による原子の引っ張り実験を LogMFD 法によりシミュレーションしたところ、八ニカム型ではない新しい2次元格子構造を持つ新しいシリセン（ポリゴナルシリセン）が形成されることもわかった。ポリゴナルシリセンは八ニカムシリセンよりも高い電子分布密度を有し、電気伝導性が高い可能性がある。さらに振動スペクトルの計算も行い、基板原子と Si 原子との相互作用の評価も行った。

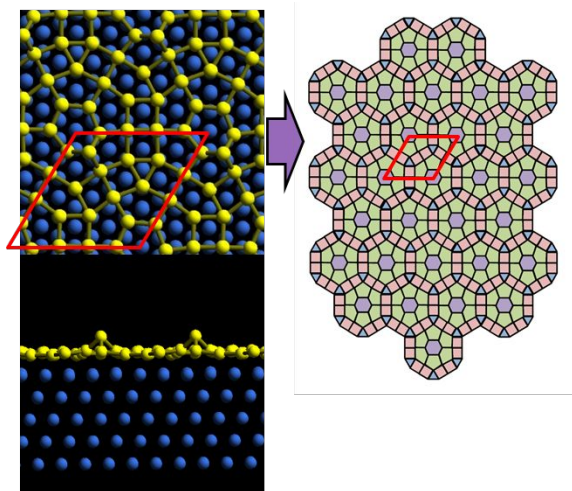


図 4：ポリゴナルシリセン。(左図) Al 基板上 2 次元構造の top 及び side view。黄色と青色の球はそれぞれ Si と Al 原子を示す。(右図) ポリゴナルシリセンの模式構造。赤線は単位構造を示す。

また銀(111)面上のシリセンの酸化過程についても調べた。銀基板上シリセンに対して酸素分子一つが近づいた場合のエネルギー変化を計算したところ、銀側の Si 原子から 3 ほどの距離まではエネルギーが上昇するものの、さらに近づくと Si 原子と酸素原子がボンドを形成し、エネルギーが減少することがわかった。より詳細に調べるために FPMD 計算を実行したところ、酸素分子軸とシリセン表面が成す角に応じて、酸素分子が感じるエネルギー障壁が大きく変わることがわかった。実際には、酸素分子はエネルギー障壁の低い反応経路を経由して容易に Si 原子と結合することがわかり、銀基板上のシリセンは容易に酸化されることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Tetsuya Morishita*, Satoru. G. Itoh, Hisashi Okumura and Masuhiro Mikami, “On-the-Fly Reconstruction of Free Energy Profiles Using Logarithmic Mean-Force Dynamics”, *J. Comp. Chem.* **34**, 1375-1384 (2013).
DOI: 10.1002/jcc.23267 査読有

Hideyuki Nakano*, Yusuke Sugiyama, Tetsuya Morishita*, Michelle J. S. Spencer, Ian K. Snook,

Yoko Kumai and Hirotaka Okamoto, “Anion secondary batteries utilizing a reversible BF_4 insertion/extraction two-dimensional Si material”, *J. Mater. Chem. A*, **2** 7588-7592 (2014).
DOI: 10.1039/c4ta00456f 査読有

Michelle J S Spencer*, Michael R Bassett, Tetsuya Morishita*, Ian K Snook and Hideyuki Nakano, “Interactions between stacked layers of phenyl-modified silicene”, *New J. Phys.* **15** 125018 (2013).
DOI:10.1088/1367-2630/15/12/125018 査読有
【"Highlights of 2013 collection" に選出
<http://iopscience.iop.org/1367-2630/page/highlights-of-2013>】

Tetsuya Morishita*, Michelle J. S. Spencer*, Shuhei Kawamoto and Ian K. Snook, “A New Surface and Structure for Silicene: Polygonal Silicene Formation on the Al(111) Surface”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 22142-22148 (2013).
dx.doi.org/10.1021/jp4080898 査読有

Masataka Ohashi*, Hideyuki Nakano, Tetsuya Morishita, Michelle J. S. Spencer, Yuka Ikemoto, Chihiro Yogi and Toshiaki Ohta, “Mechanochemical lithiation of layered polysilane”, *Chem. Comm.* **50**, 9761-9764 (2014).
DOI: 10.1039/c4cc03850a 査読有

Xun Xu, Jincheng Zhuang, Yi Du*, Haifeng Feng, Nian Zhang, Chen Liu, Tao Lei, Jiaou Wang*, Michelle Spencer, Tetsuya Morishita, Xiaolin Wang, and Shi Xue Dou, “Effects of Oxygen Adsorption on the Surface State of Epitaxial Silicene on Ag(111)”, *Sci. Rep.* **4**, 7543 (2014).
DOI: 10.1038/srep07543 査読有

Makoto Nakamura*, Masao Obata, Tetsuya Morishita, and Tatsuki Oda*, “An ab initio approach to free-energy reconstruction using logarithmic mean force dynamics”, *J. Chem. Phys.* **140**, 184110 (2014).
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4874654> 査読有

森下徹也「平均力ダイナミクスによる“レア・イベント”サンプリングと自由エネルギー計算 - LogMFD 法の開発とその応用 -」*固体物理* **49**, 577-587 (2014).
<http://www.agne.co.jp/kotaiabutsuri/> 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

森下徹也, M. Spencer, 川本周平, I. Snook 「新しいシリセン構造の Al(111)表面上での形成」日本物理学会秋季大会 徳島大学 2013 年 9 月

Tetsuya Morishita (invited), “Logarithmic mean-force dynamics for rare events sampling and free energy reconstruction”, Workshop on Recent Advances in Modeling Rare Events, Kerala, India, May 2014.

Tetsuya Morishita (invited), “First-principles study on two-dimensional silicon”, Ian Snook Conference on Chemical Physics, Melbourne, Australia, Dec. 2014.

森下徹也 (招待講演) 「対数平均力ダイナミクス (LogMFD) による自由エネルギー曲面の探索」化学反応経路探索のニューフロンティア 2014 広島大学 2014 年 9 月

Tetsuya Morishita, M. Spencer, and I. Snook, “Formation of honeycomb and polygonal silicene on the Al(111) surface using logarithmic mean-force dynamics (LogMFD)”, Computational Science Workshop 2014, Tsukuba, Aug. 2014.

森下徹也, M. Spencer 「Ag(111)表面上シリセンの酸化過程の解明」日本物理学会秋季大会 中部大学 2014 年 9 月

森下徹也, M. Spencer, 川本周平, I. Snook 「LogMFD 法によるシリセンの Al 基板上での構造転移シミュレーション」第 28 回分子シミュレーション討論会 仙台市民会館 2014 年 11 月

森下徹也, M. Spencer 「Ag(111)表面上シリセンの酸化過程の解明 II」日本物理学会第 70 回年次大会 早稲田大学 2015 年 3 月

〔その他〕

ホームページ

https://staff.aist.go.jp/t-morishita/index_jp.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 徹也 (MORISHIA Tetsuya)
産業技術総合研究所・ナノ材料研究部門・主任研究員
研究者番号：10392672

(2) 研究協力者

Michelle J. S. Spencer (RMIT University)

中野 秀之 (豊田中央研究所)