

## 炭素結晶の構造の特徴とバンドギャップの相関

<sup>1</sup>北大院総化, <sup>2</sup>北大院理

○高木牧人<sup>1</sup>, 前田理<sup>2</sup>

### Correlation between structure features and band gap of carbon crystal structures

○Makito Takagi<sup>1</sup>, Satoshi Maeda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, Japan

<sup>2</sup> Graduate School of Science, Hokkaido University, Japan

**【Abstract】** Properties of materials depend not only on their composition but also on their crystal structure. In material development, a database of crystal structures and their properties, if available, would be very useful. Structures are always required before computing their properties, and hence, crystal structure prediction would be the first step to build such a database. For this purpose, we have developed a method to perform the global search for low-lying crystal structures from first principles<sup>[1]</sup>, by combining the artificial force induced reaction (AFIR) method<sup>[2]</sup> and the periodic boundary conditions (PBCs). In this study, we performed an exhaustive search for carbon crystal structures by the PBC/AFIR method. Based on these data, correlation between structure features and band gap of carbon crystal were discussed. Our method generated more than 10000 crystal structures and band gap data for them. These data also include reported structures such as graphite, diamond, *M*-carbon, Cco-C<sub>8</sub> (*Z*-carbon). By analyzing these data, the correlation between the ratio of the number of *sp*<sup>3</sup> carbon to the number of *sp*<sup>2</sup> carbon (*sp*<sup>3</sup>/*sp*<sup>2</sup> ratio) and band gap was discussed.

#### 【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であるが、結晶構造から物性は計算できるため、結晶構造予測が重要な課題である。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。

一方で、当研究室で開発を進めている反応経路自動探索法の1つである人工力誘起反応法(AFIR法)<sup>[2]</sup>は、効率的な反応経路と構造探索が可能な手法でありこれまでは分子系に適用されてきた。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)<sup>[1]</sup>。

また、炭素はダイヤモンドやグラファイト、フラーレンなどの多形を取ることが知られているが、近年は理論計算から *M*-carbon や Cco-C<sub>8</sub> (*Z*-carbon)など様々な結晶構造が予測されている。現在、炭素結晶の構造データベース SACADA<sup>[3]</sup>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<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>/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】

AFIR 法による構造探索では、ある構造のフラグメントペアを押し付ける(または引き離す)ことによって構造変化を誘起する。この操作を別のフラグメントペアや、得られた構造に対して繰り返し行うことで、入力構造から出発して様々な安定構造を効率的に探索できる。結晶構造探索では、原子や分子間だけではなく格子ベクトル間や格子ベクトルと原点の間にも AFIR 法を適用することで、単位格子の変形も考慮した探索を行った。また、探索の終了条件は「 $10f$ 本の経路を探索した際に安定な  $3f$ 個の構造が更新されなければ探索を終了する。」とした。ここで  $f$  は系の自由度である。

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  $4 \times 4 \times 4$  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  $30 \times 30 \times 30$  とした。

## 【結果・考察】

PBC/AFIR 法による結晶構造探索の結果 10000 種類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<sub>8</sub> (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。得られた構造のエネルギー分布を Fig.1 に示す。単位格子中の原子数が増えると記述できる空間が広くなり、構造数は増える。また、系が大きくなると低エネルギーの構造の分布が大きくなる。例えば C<sub>8</sub>/unit-cell では 963 構造得られているのに対し、C<sub>16</sub>/unit-cell では 5519 構造が得られている。一方で、C<sub>8</sub>/unit-cell よりも C<sub>16</sub>/unit-cell の方がエネルギーの低い構造の分布が多く、C<sub>8</sub> で記述できないエネルギーの低い構造を効率的に探索できている。

得られた結晶構造の解析として、 $sp^3$  炭素の個数と  $sp^2$  炭素の個数の比( $sp^3/sp^2$  ratio)を横軸に、密度を縦軸にプロットした。この際に構造のエネルギーで重みを付けたガウス関数でデータに幅をつけた(Fig.2)。 $sp^3/sp^2$  ratio が小さい領域では密度が小さく、 $sp^3/sp^2$  ratio の増加に伴い密度は大きくなっていく傾向が得られた。

同様に  $sp^3/sp^2$  ratio とバンドギャップにも相関関係があることが明らかになった。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] Samara Carbon Allotrope Database (SACADA) <http://sacada.sctms.ru>

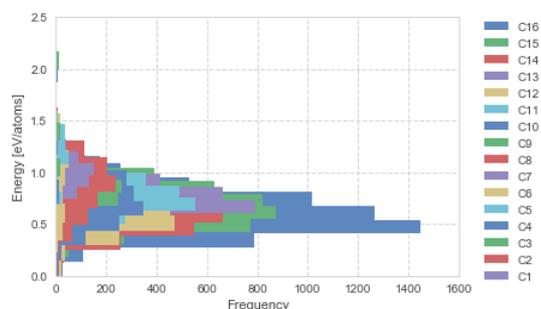


Fig. 1. Energy distribution of the obtained structures. The color corresponds to the composition (/unit-cell).

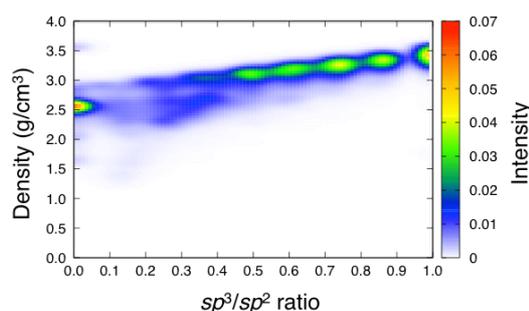


Fig. 2.  $sp^3/sp^2$  ratio versus density for the obtained structures.