

SiC 上の Si 熱脱離法によるグラフェン成長に関する研究

課題責任者

大野 隆央 物質・材料研究機構

著者

奈良 純^{*1}, 山崎 隆浩^{*1}, 甲賀淳一郎^{*1,2}, 田島 暢夫^{*1,3}, 大野 隆央^{*1,3}

*1 物質・材料研究機構

*2 株式会社アスミス

*3 東京大学 生産技術研究所

地球温暖化の主因と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。本研究課題では、低炭素社会実現のために物質材料科学研究分野の研究を推進すべく、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0 の開発・改良を進めると共に、具体的な材料としてグラフェンの生成メカニズムに関する研究を行った。チューニングの結果、PHASE/0 は ES 上で今回シミュレーションを行った系において 64 ノード並列でピーク性能比 20% を達成した。グラフェン成長シミュレーションにおいては以下のような結果を得た。成長初期は 1 次元チェーン構造を形成し、そのチェーン構造の一部が離合集散を繰り返しながら次第に大きな 2 次元構造（環構造の凝集した構造）に成長していく。形成される 2 次元構造には傾斜面によって違いがあり、(0001) 面では平面的な構造（グラフェン）の形成になり、傾斜面では湾曲した 2 次元構造（フラーレンやカーボンなどのチューブ（CNT）の一部とも考えられる）を形成する様子が見られた。今回得られた成長様式の違いを更に調べることで、フラーレン、CNT、グラフェンなどの作り分けのヒントが今後得られることが期待される。

キーワード：グラフェン, 炭化珪素, Si 熱脱離法, 第一原理分子動力学

1. 研究の目的・背景

地球温暖化が言われて久しいが、その主な原因物質と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。例えば、太陽電池などの自然エネルギー利用や、グラフェンなどの次世代半導体デバイス、燃料電池、リチウム二次電池などによる省エネルギー技術などによって化石燃料の利用そのものを削減する方法や、ガスハイドレート構造を利用した水素貯蔵や二酸化炭素固定技術などが考えられているが、これらの技術の基礎には環境エネルギー材料や次世代デバイス材料などの新規開発・改良が非常に重要な位置を占めている。そこで、本研究課題では、低炭素社会実現のために物質材料科学研究分野の研究を推進すべく、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0 の開発・改良を進めると共に、具体的な材料としてグラフェンの生成メカニズムに関する研究を行った。

グラフェンは炭素原子がハニカム構造を持つように平面的に結合した、原子 1 層分の厚さを持つ 2 次元的な物質である。その特異な電子的性質から、将来の高速・省電力電子デバイスとして期待され近年非常に精力的に研究が進められている。

グラフェンの作成法については、グラファイトからの剥離法 [1]、金属上での化学気相成長（CVD）法 [2]、炭化珪素（SiC）上の Si 熱脱離法 [3] などが提案され研究が進められている。なかでも熱脱離法は、SiC という半導体基板上にグラフェンを直接作成出来ることから、他の手

法では不可欠かつ性能劣化の要因となるグラフェン転写という過程が不要という利点があり注目されている。しかしながらその成長メカニズムにはまだ不明な点が多く、良質かつ膜厚のコントロールされたグラフェン作成は難しい状況である。本シミュレーションでは SiC 表面から Si 原子を取り除いた後（熱脱離に相当）、C 原子がどのような過程を経て凝集してグラフェン形成に繋がるのかを有限温度の分子動力学法によって追跡した。

2. 計算手法

PHASE/0 [4] は、東大生産研、及び物材機構が中心となって開発されてきた、密度汎関数理論（DFT）に基づいた擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理分子動力学法のプログラムである。この手法では電子状態を計算することから、原子間結合の切断・再結合などが非常に精度良く計算出来るため、今回のような複雑な成長を追跡するには有力な手法である。

チューニングの結果、PHASE/0 は ES 上で今回シミュレーションを行った系（1536 原子）において 64 ノード並列でピーク性能比約 20%（約 4TFLOPS）を達成している。

3. 結果・検討

3.1 グラフェン成長の時間経過

まず、4H-SiC (0001) 上に (11-20) を向いた傾斜面を作り、この傾斜面から Si を 1 層分抜いて（熱脱離に相当）1727℃（2000K）の分子動力学（MD）計算を約 1 ピコ

秒の間行ったのち急冷させるという過程を3回繰り返した。これを前処理段階とする。この前処理段階の最終構造を図1(a)、(b)に示す。(a)は成長面の側面図、(b)は俯瞰図である。この構造を見ると、(b)からは少数の環構造がバラバラに存在していること、(a)からは少数の環構造以外の多くのC原子が中空に飛び出したような1次元的なチェーン構造を形成していることが見て取れる。この構造を初期構造として更に長時間の2000KのMD計算を行った。図1(c)、(d)は9.1ピコ秒後の構造の側面図、俯瞰図である。(d)では(b)と比べて環構造の数が増え凝集して2次元的な構造を形成していることが見て取れる(特に図の中央部や右側に大きく成長した領域があることがわかる)。これらの環構造の凝集過程は以下のようにになっている。C原子同士が結合していき、1次元的な構造が多く形成される。このときに環構造が単独で出来ることはほとんどない。小数のC原子の形成する構造としては、単独の環構造よりも1次元的な構造の方が安定であることがこれまでも報告されている[5]。まれに単独の環構造が出来る場合があるが、その場合は環構造を構成するC原子のうち複数の原子が基板Si原子と結合していて分解しにくい構造になっている場合のみのものである。その後、これらの1次元チェーン構造が互いに結合、分解を繰り返しながら次第に凝集していき、エネルギー的に安定な環構造が多数並んだ2次元的な構造を形成する。(c)

を見ると、これらの2次元構造は完全に平面的になっていない「グラフェン」ではなく、少し湾曲しており、球構造の一部のようにになっていることがわかる。これらの球構造はフラーレンやカーボンナノチューブ(CNT)形成の核となっている可能性がある。

3.2 成長面の影響

SiC上のグラフェン成長は成長面によって大きく変わるが、現状では(0001)傾斜面がもっとも用いられている。傾斜角は実験によって様々である。ここでは傾斜角の異なるシミュレーションを行い、成長への影響を調べた。図2(a)、(b)、(c)はそれぞれ傾斜角 24° の傾斜面の側面図、俯瞰図、C原子2次元構造の拡大図である。(0001)テラスと(11-2n)ファセットが混在している傾斜面となっている。図2(d)、(e)、(f)はそれぞれ傾斜角 30° の傾斜面の側面図、俯瞰図、C原子2次元構造の拡大図である。(11-2n)ファセットのみで形成されており、(0001)テラスは存在しない傾斜面である。Siを取り除く過程は3.1節と同様である。どちらの傾斜面でも1次元的なチェーン構造を形成しつつ、それらが環構造に結合したり、離れたりを繰り返しながら環構造の凝集した2次元構造を形成するという点では同じような過程を経て成長していった。一方で、形成される2次元構造には違いがあった。図(c)の拡大図に見られるように、傾斜角 24° の場合には(0001)テラス

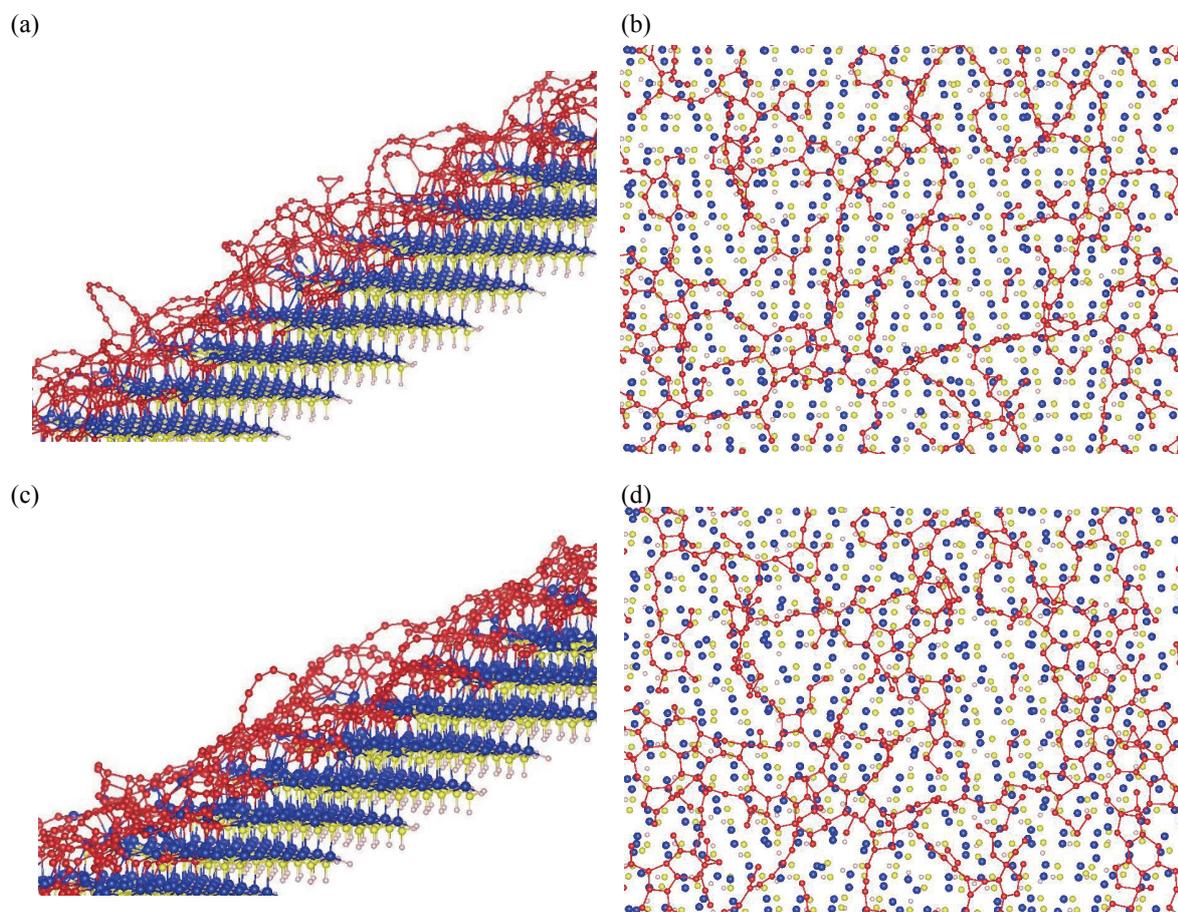


図1 SiC表面上のグラフェン成長中の構造

(a) 初期構造 ($t=0$ 秒) の側面図、(b) 初期構造 ($t=0$ 秒) の俯瞰図、(c) $t=9.1$ ピコ秒の側面図、(d) $t=9.1$ ピコ秒の俯瞰図。赤丸はC-C結合を持つC原子(グラフェン成長に関係すると考えられる)、黄色丸はSiC中のC原子、青丸はSi原子、である。

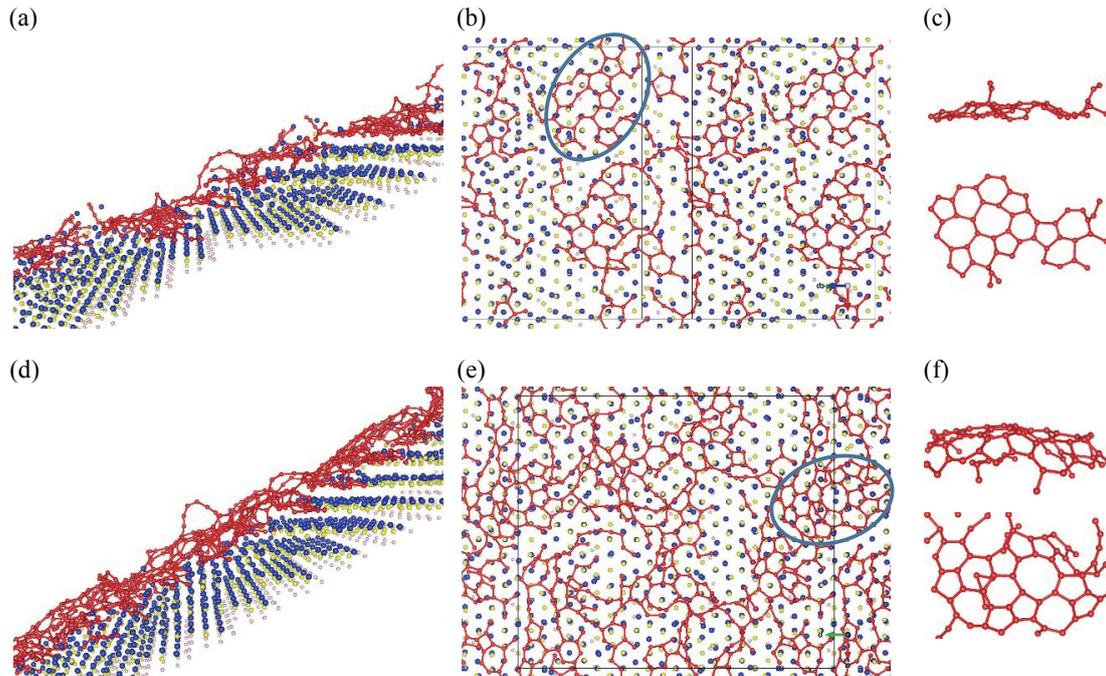


図2 グラフェン成長の傾斜角依存性

(a) 傾斜角 24° の側面図、(b) 傾斜角 24° の俯瞰図、(c) C 原子 2 次元構造 (図 (b) の青丸部分) の拡大図、(d) 傾斜角 30° の側面図、(e) 傾斜角 30° の俯瞰図、(f) C 原子 2 次元構造 (図 (e) の青丸部分) の拡大図。

において比較的平面的な構造を形成するのに対し、(11-2n) ファセットでは図 (f) の拡大図に見られるように湾曲した 2 次元構造を形成する。この理由は基板最表面に露出している Si 原子に由来する。形成される 2 次元構造の C 原子の一部は基板側の Si 原子と結合を持つ。(0001) テラスでは Si 原子と結合する C 原子が多いために面に平行に 2 次元構造が成長し平面的になっていくのに対し、(11-2n) ファセットでは Si 原子と C 原子が結合する箇所が少なく、むしろ表面から浮き上がった湾曲した 2 次元構造を形成する。この湾曲した 2 次元構造はフラーレンやカーボンナノチューブ (CNT) の一部と考えられることも出来る。どの成長面を露出させるかによって、成長をコントロール出来る可能性が考えられる。

3.3 成長温度依存性

グラフェン成長過程に与える温度の影響を考えるため、異なる温度における成長の様子を調べた。今回は 1227°C (1500K) と 2227°C (2500K) とで比べた。ここではまずグラフェン成長の前駆体ともいべき構造である 1 次元チェーン構造と、成長後の 2 次元構造に含まれる C 原子の数の時間変化について調べた。図 3 (a) は 1 次元チェーン構造中の C 原子数の時間推移である。C 原子チェーンの長さは、短いものでは 3 個 (2 個はあまりに短いためチェーン構造からは除いた) 程度から 長いものでは 10 個を超えるものまで共存しており、チェーン毎に大きく異なる。このためチェーン構造の本数ではなくそれらに含まれる C 原子の数を数えることにした。一方、図 3 (b) は環構造中の C 原子数の時間推移である。環構造は一般に単独で形成されることはなく、2 次元構造中に多数の環構造が含まれる形で存在する。また四員環～八員環ま

で個数の異なる環構造が存在するため、C 原子の個数に変化がなくても環構造の個数は変化することがある。そのため環の数ではなく C 原子の数を数えることとした。チェーン構造、環構造を形成する C 原子同士の結合の閾値は 2 Å (= 0.2nm) とした。図 3 (a) を見ると、1 次元チェーン構造が最初に多数形成されて、その後時間とともに減っていく様子が見える。1500K ではその減り方は非常に緩慢だが、2500K では非常に急激に減っていく。また、個数は一様に減っていくわけではなく大きな揺らぎを伴っていることがわかる。この揺らぎの原因の一つは環構造への取り込み過程と関係がある。1 次元チェーン構造から環構造の凝集した 2 次元構造環構造に推移する際には、1 原子ずつ成長に寄与するわけではなく、チェーン構造の一部 (複数の C 原子) が一度に既存の 1 次元構造や 2 次元構造に結合する形で取り込まれ、環構造がほぼ同時に複数出来るような成長をする。しかし、取り込まれた環構造はすぐに安定化するわけではなく環構造との結合・離脱を繰り返しながら安定化していく。そのため時間的に揺らぎが観測されることになる。図 3 (b) を見ると環構造に含まれる C 原子が時間とともに増えていく様子が見える。これは 1 次元チェーン構造などの C 原子が凝集して環構造の領域を広げていくためである。チェーン構造の減る様子と同様に、環構造の形成では 1500K ではゆっくりと増えていくのに対し、2500K では素早く成長していく様子が見て取れる。また揺らぎの程度を見ると、1500K では揺らぎが小さいが 2500K では揺らぎが大きい。これらは全て温度に関係しており、C 原子 (C 原子群) の動く速さが 1500K では遅く、2500K では速いため、C 原子群の結合・離脱もまた 1500K では遅く、2500K では速く起こることになる。これらのことから、2500K で

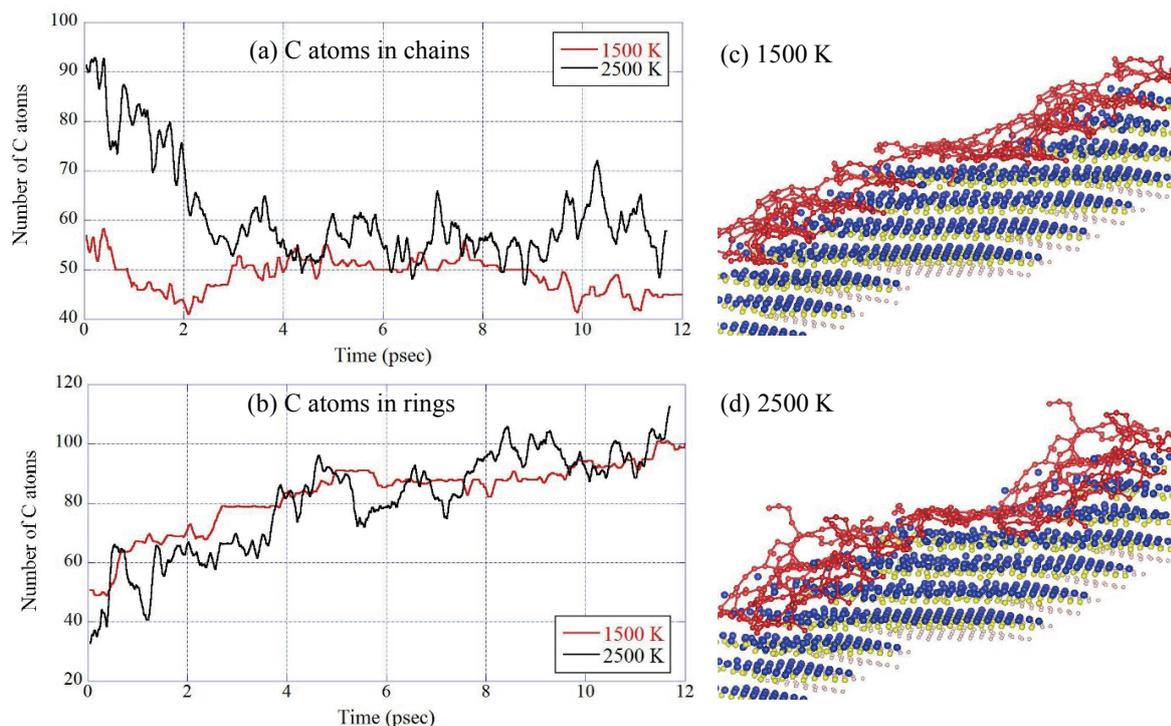


図3 グラフェン成長の温度依存性

(a) 1次元チェーン構造に含まれるC原子の時間変化、(b) 2次元（環）構造に含まれるC原子の時間変化、(c) 1500Kにおける成長の12ピコ秒後の構造（側面図）、(d) 2500Kにおける成長の12ピコ秒の構造（側面図）。

の方がよりダイナミックに動いて成長していく様子がわかる。温度の違いは形成される2次元構造にも反映される。図3(c)、(d)は成長開始後12ピコ秒後の構造である。1500Kでは比較的斜面に沿って2次元構造が形成されるに対し、2500Kでは表面から離れて少し立体的になってきている様子が見える。これは3.2節で述べた表面Si原子による2次元構造の固定化に関係するかもしれない。つまり、2500Kの高い温度では原子の動きが激しすぎるために、表面Si原子による2次元構造の固定化（平坦化に繋がると思われる）が1500Kでの成長に比べると弱いと思われる。これらは平坦なグラフェン成長と丸みを持ったカーボンナノチューブやフラーレンの成長に関係するのかもしれない。

4. まとめ

以上の結果と我々のこれまでの研究から次のことが言える。(0001)表面と傾斜面ではC原子の凝集の初期過程は似ている。成長初期はチェーン構造を形成し、そのチェーン構造の一部が環構造の形成・分解を繰り返しながら安定な凝集した環構造（2次元構造）に至る。一方で、形成された2次元構造には面方位によって違いがある。2次元構造の一部は表面に露出しているSi原子と結合しているが、Si原子の並びの周期が(0001)面と傾斜面で異なることから、(0001)面では表面に固定された平面的な構造（グラフェン）の形成になり、傾斜面では環構造が表面に固定されないため湾曲した構造を形成するのだと考えられる。

今回得られた成長様式の違いを更に調べることにより、温度、面方位、面角度などのパラメータを調整することによってフラーレン、CNT、グラフェンなどの作り分けのヒントが今後得られることが期待される。

謝辞

一般財団法人高度情報科学技術研究機構の小野裕己博士には非常に有意義な議論をしていただいた。ここに感謝します。

文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306, pp666-669 (2004).
- [2] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, "Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces", *Phys. Rev. Lett.* 64, pp768-771 (1990).
- [3] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, and K. Kaneko, "A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001)", *Appl. Phys. Lett.* 77, pp531-533 (2000).
- [4] <https://azuma.nims.go.jp/>
- [5] R. G. V. Wesep, H. Chen, W. Zhu, and Z. Zhang, "Stable carbon nanoarches in the initial stages of epitaxial growth of graphene on Cu(111)", *J. Chem. Phys.* 134, pp171105-1-171105-4 (2011).

Graphene Growth on SiC Substrate by Si Sublimation

Project Representative

Takahisa Ohno National Institute for Materials Science

Authors

Jun Nara^{*1}, Takahiro Yamasaki^{*1}, Junichiro Koga^{*1,2}, Nobuo Tajima^{*1,3} and Takahisa Ohno^{*1,3}

*1 National Institute for Materials Science

*2 ASMS, Co. Ltd.

*3 Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

We investigated the growth mechanism of graphene on SiC substrate by Si sublimation by using first-principles molecular dynamics simulations. We observed C atoms first form one dimensional (1D) structures rather than two dimensional (2D) structures consisting of ring structures. Then, 1D structures get together to form 2D structures through the repeat of combination and separation. 2D structures have different shapes depending on the substrate surface structures. On (0001) terraces, 2D structures become relatively flat, while on (11-2n) facets, 2D structures have curves like a part of spherical structures. This difference comes from the difference in the bond density between 2D structures and Si atoms of the substrate surface. On (0001) terraces, surface Si atoms are almost commensurate with 2D structures and form Si-C bonds with high density, making 2D structures flat, while on (11-2n) faces, due to less density of surface Si atoms, Si-C bonds are not formed so much, resulting in forming curved structures. These findings must provide the knowledge for controlling the fabrication of high quality graphene or other C-based structures like carbon nanotubes. As for the tuning for the Earth Simulator (ES), our code, PHASE/0, exhibited the performance of 4TFLOPS with 64 nodes of ES, which corresponds to 20 % of the peak performance.

Keywords: graphene, silicon carbide (SiC), Si sublimation, first-principles molecular dynamics

1. Purpose

To stop the global warming, the decrease of the amount of carbon dioxide in atmosphere is one of urgent issues. For it, materials science can play roles through the development of new materials such as solar battery, fuel cell, and low energy device systems. Graphene, which is made of only carbon (C) atoms and has a two-dimensional structure, is known to have characteristic physical properties, such as high electron mobility, and then expected as low energy electron device materials. So far, several fabrication methods have proposed, such as the graphite-peeling method [1], the chemical vapor deposition method [2], and the Si sublimation method [3]. Especially, the Si sublimation method is expected to fabricate high-quality graphene, and then has been intensively studied. However, it is known to be difficult to control the thickness and the quality of graphene and one of the reasons of this difficulty comes from the lack of knowledge with regard to the growth mechanism. In this study, we investigated the growth mechanism of graphene on SiC substrate by Si sublimation by using first-principles molecular dynamics simulations.

2. Calculation method

PHASE/0 is an electronic structure calculation program, which has been developed by Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, and National Institute for Materials Science (NIMS) [4]. This program is based on the density

functional theory and the pseudopotential scheme. This code can calculate electronic structure and then describe the bonding state between atoms quite well. This is important for the molecular dynamics simulations for complicated systems such as the graphene growth studied in this work.

PHASE/0 exhibited the performance of 4 TFLOPS with 64 nodes of the Earth Simulator (ES), which corresponds to 20 % of the peak performance.

3. Results and discussions

We investigated the effect of the inclination of the substrate on the graphene growth. Here, we simulated two different inclination angles. One has the inclination angle of 24 degrees inclined from (0001) surface and the other has 30 degrees. Figure 1(a), (b), and (c) show the result for the 24-degree system; (a) side view, (b) top view and (c) the magnified figure of the two dimensional (2D) structure circled with the blue line shown in (b). The 24-degree system consists of (0001) terrace and (11-2n) facet, as shown in Fig. 1(a). Figure 1(d), (e), and (f) show the result for the 30-degree system; (a) side view, (b) top view and (c) the magnified figure of the 2D structure shown in (e). The 30-degree system consists of only (11-2n) facet, as shown in Fig. 1(d). On both surfaces, the growth process is almost same. We observed C atoms first form one dimensional (1D) structures rather than 2D structures consisting of ring structures. Note that

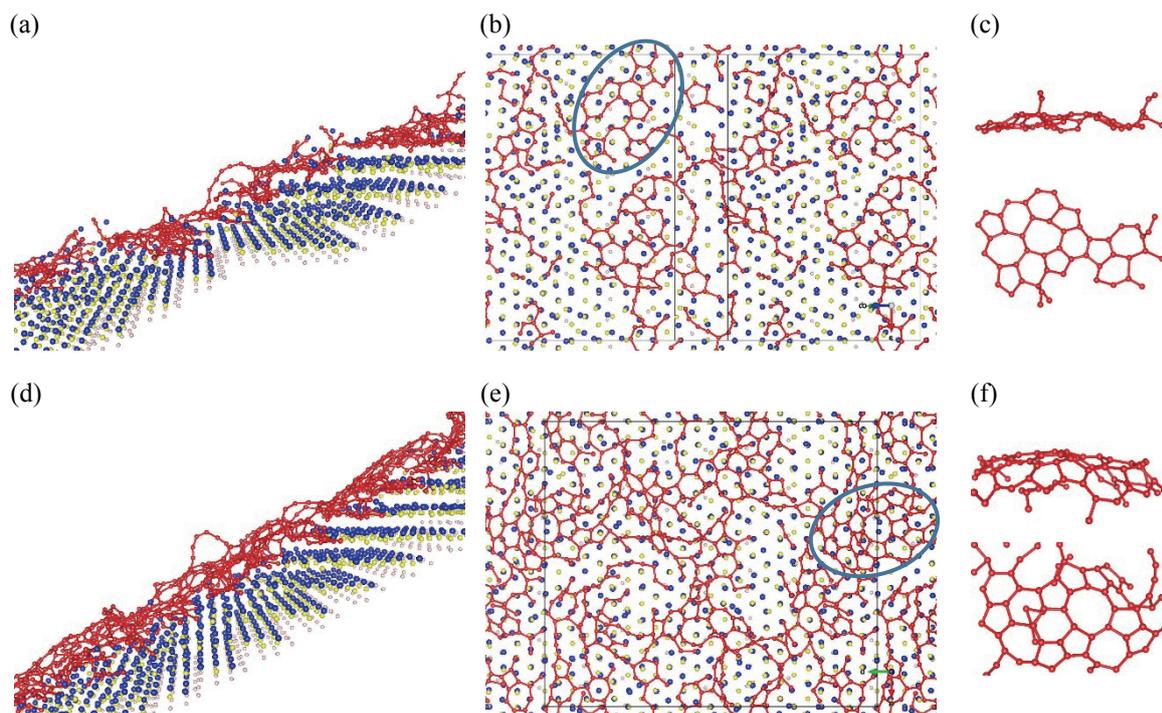


Fig. 1 Graphene growth depending on the inclination angle:

(a) side view of the 24-degree system, (b) top view of the 24-degree system, (c) magnified figure of the 2D structure circled with a blue line shown in (b), (d) side view of the 30-degree system, (e) top view of the 30-degree system, and (f) magnified figure of the 2D structure shown in (e).

single ring structures are hardly formed. There is a theoretical report that 1D structures are more stable than ring structures for small number of C atoms on metal surfaces [5]. Then, 1D structures get together to form 2D structures through the repeat of combination and separation. On the other hand, the shape of 2D structures depends on the substrate surface structures. On (0001) terraces, 2D structures become relatively flat, as shown in Fig. 1(c), while on (11-2n) facets, 2D structures have curves like a part of spherical structures, as shown in Fig. 1(f). This difference comes from the difference in the bond density between 2D structures and Si atoms of the substrate surface. On (0001) terraces, the array of surface Si atoms are almost commensurate with 2D structures and Si-C bonds are formed with high density, making 2D structures flat, while on (11-2n) faces, due to less density of surface Si atoms, Si-C bonds are not formed so much, resulting in forming curved structures. We also investigated the effect of growth temperature on the growth process and the shape of 2D structures and found that the shape of 2D structures may depend on the growth temperature. These findings must provide the knowledge for controlling the fabrication of high quality graphene or other C-based structures like carbon nanotubes.

4. Summary

We investigated the growth process of graphene on SiC substrate by Si sublimation by using first-principles molecular dynamics simulations. It is found that the growth temperature and the substrate surface structure have much influence on the shape of formed 2D structures. The findings obtained in this study must help control the fabrication of high quality graphene or other C-based structures like carbon nanotubes.

Reference

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 306, pp666-669 (2004).
- [2] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, "Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces", *Phys. Rev. Lett.* 64, pp768-771 (1990).
- [3] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, and K. Kaneko, "A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001)", *Appl. Phys. Lett.* 77, pp531-533 (2000).
- [4] <https://azuma.nims.go.jp/>
- [5] R. G. V. Wesep, H. Chen, W. Zhu, and Z. Zhang, "Stable carbon nanoarches in the initial stages of epitaxial growth of graphene on Cu(111)", *J. Chem. Phys.* 134, pp171105-1-171105-4 (2011).