

SiC 上に成長したグラフェンと水素の相互作用に関する研究

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}, 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、省電力電子デバイス材料として期待されているグラフェンを利用する際に重要となる SiC 上のグラフェンバッファレイヤー (BL) と水素ガスの相互作用に関して第一原理電子状態計算手法を用いて調べた。BL への水素分子の吸着過程を調べたところ、吸着は 1.6eV の発熱反応のため結合した方が安定であるものの、脱離過程のエネルギー障壁が 2.5eV 程度であり、実験温度 (約 600°C 以上) では脱離してしまっているのではないかと考えられる。水素原子の BL 上から BL 下への侵入についてはエネルギー障壁が 4.9eV と非常に大きく、この過程で侵入する前に水素分子として脱離してしまうと考えられる。一方、BL に対する分子動力学計算からは、BL が大きく浮かび上がる動きが観察されたことから、H 原子が BL 下に入れば、拡散することか可能と思われる。今回得られた BL と水素の相互作用に関する結果は、BL のグラフェン化過程の理解を深めること、ひいてはグラフェンの実用化に向けて非常に有用であると考えられる。

キーワード：グラフェン, 炭化珪素, Si 熱脱離法, 水素, 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、グラフェンデバイス実用化に重要な炭化珪素 (SiC) 上に生成されたグラフェンと水素ガスの相互作用に関する研究を行った。

グラフェンは炭素 (C) 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 次元の物質である。その特異な電子の性質から、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]、SiC 上の珪素 (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注目され勢力的に研究されている。

SiC 上に形成された C 原子層 (この層をバッファレイ

ヤー (BL) と呼ぶ) は図 1 に示すような $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ 周期の構造 (以下では $6\sqrt{3}$ 構造とする) を形成することが知られている。BL は幾何学的にはグラフェンと同様に C 原子が 2 次元的に結合したハニカム構造を持つ。しかし、下層にある SiC 基板表面にある Si 原子の未結合手 (dangling bond, DB) と共有結合を形成しており、グラフェンのような均質な 2 次元構造ではなく乱れた構造をしている。電子構造的にもグラフェンとは大きく異なり、全ての C 原子が sp^2 混成軌道を持つわけではなく、SiC 基板と結合する C 原子は sp^3 混成軌道となっており、高い移動度の源であるディラックコーンも形成されないことが知られている。

このように SiC 基板に強く結合した BL だが、水素ガス (H_2) 雰囲気中でアニールすると、水素 (H) 原子が BL 下

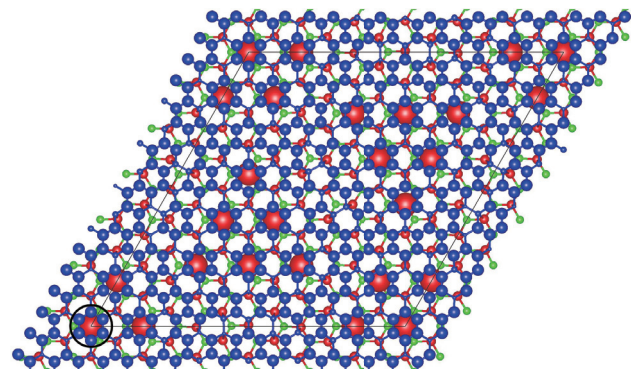


図 1 BL の $6\sqrt{3}$ 構造 小さい青丸は sp^3 混成軌道を持ち基板 Si 原子と結合している C 原子。大きい青丸は sp^2 混成軌道を持つ C 原子で、隣接している同種の C 原子との間に π 結合を持っている。緑色は SiC 基板の C 原子。赤丸は SiC 基板の Si 原子で、大きい丸は DB があるもの、小さい丸は BL の C 原子と結合しているものである。

に侵入し、SiC 表面の Si 原子と結合することにより、BL と SiC 基板の結合が切断され、グラフェンの性質を回復することが知られている。しかしながら H 原子の侵入過程については未だ不明な点が多く、その過程の解明が良質なグラフェンの分離をコントロールするには重要である。

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過程を追跡するには有力な手法である。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約 20% (約 4TFLOPS) を達成している。

3. 結果・検討

3.1 H 原子の吸着サイト

BL の C 原子は大きく 2 種類に分けられる。一方は、 sp^3 混成軌道を持ち、SiC 基板の Si 原子と共有結合している (図 1 中の小さい青丸)。他方は sp^2 混成軌道を持ち、同じように sp^2 軌道を持つ C 原子と隣接している場合、それらとの間に π 結合を形成している (図 1 中の大きい青丸)。この違いにより、2 種類の C 原子は反応性が大きく異なると考えられる。様々な箇所の C 原子に H 原子を結合させてそのエネルギーを調べた。エネルギーは真空中の H_2 分子を基準 (0eV) とした。つまり、正の値 (吸熱反応を意味する) であれば真空中の H_2 分子の方が安定であり、負の値 (発熱反応) であれば BL に結合した方が安定ということになる。 sp^2 軌道を持つ C 原子ではエネルギーは $-0.9eV \sim -0.1eV$ となり、全てのサイトで発熱反応であった。一方、 sp^3 結合を持つ C 原子では $-0.3eV \sim 0.4eV$ となり、一部は発熱反応だったが、多くは吸熱反応であった。詳細な説明は省くが、このように結合エネルギーがサイトによって大きく変わるの、それぞれの C 原子で局所的な構造が異なることを反映している。 sp^3 結合を持つ C 原子が吸熱反応になりやすい理由は、H 原子が結合するために SiC 基板の Si 原子との強い共有結合を切断する必要があるからである。一方、 sp^2 結合を持つ C 原子が発熱反応となるのは、弱い π 結合を切断すれば H 原子が吸着出来るからと考えられる。

次に複数の H 原子が吸着する場合を考える。H 原子が結合すると、BL の C 原子の電子状態が変わる (結合前に形成されていた π 結合が変化するため、2 個目以降の H 原子のエネルギーは変わる。そのため、単純なエネルギーの和とはならない。ここでは、図 1 の左下部分の π 結合を持つ C 原子が六角形を形成している部分に、H 原子を複数吸着させる場合のエネルギーについて調べた。因みに、この 6 個の C 原子のいずれか 1 個だけ H 原子が結合した場合のエネルギーは全て約 $-0.8eV$ である。図 2 は、結合した H 原子の個数 (横軸) と、H 原子が一つ増えた

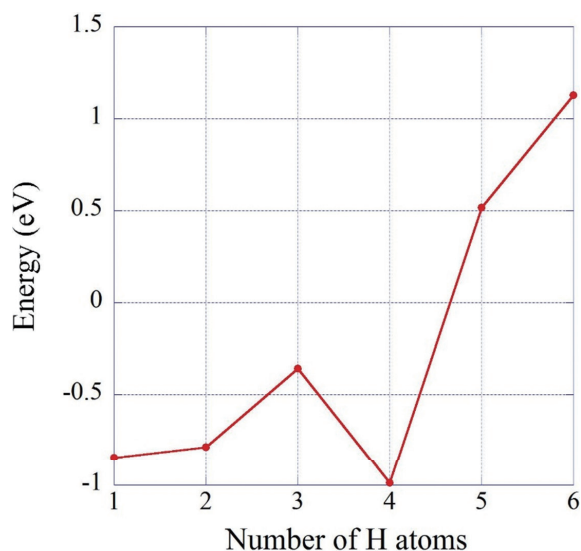


図 2 複数の H 原子が吸着した場合のエネルギー 0eV は真空中の H_2 分子である。正の値は吸熱反応を、負の値は発熱反応を意味する。

場合のエネルギー (縦軸) を示している (平均値ではないことに注意)。2 個目の H 原子の吸着は 1 個目とあまり変わらない。3 個目の吸着ではエネルギーが少し高いものの負の値 (発熱反応) であり吸着した方が安定である。4 個目の吸着では著しくエネルギーが低くなっている。3 個目が単独で吸着するよりも 4 個目と同時に吸着すると考えた方が良さそうである。5 個目以降はエネルギーが正 (吸熱反応) となり、BL に結合するよりも、真空中の H_2 分子でいる方が安定である、つまり、それ以上の H 原子吸着はエネルギー的に起こりえないことを示す。これは、BL の C 原子同士の距離が近いために、結合した H 原子同士の距離が近くなりすぎて反発力が生じているからだと考えられる。

3.2 H_2 分子の吸着過程

次に H_2 分子の吸着過程について考える。図 3(a) は H_2 分子の BL への解離吸着過程のエネルギー変化である。図 2 で示した水素原子の 1, 2 番目の吸着に相当する。図 3(b) は更に H_2 分子が BL へ解離吸着する過程のエネルギー変化である。図 2 で示した水素原子の 3, 4 番目の吸着に相当する。図 3(a) の H_2 吸着過程のエネルギー障壁は $0.9eV$ であった。一方、脱離過程はこの逆過程になるので、そのエネルギー障壁は $2.5eV$ ということになる。その差の $1.6eV$ は吸着エネルギーに相当する。図 3(b) の H_2 吸着過程のエネルギー障壁は $1.4eV$ であった。脱離過程のエネルギー障壁は $2.7eV$ となり、その差の $1.3eV$ が吸着エネルギーに相当する。どちらの場合も大きな発熱反応であることから、真空中の H_2 分子はエネルギー障壁を越えて吸着出来れば脱離しにくいことを示す。BL 上の H 原子については実験的情報がほとんどないため、Si 上の H 原子の昇温脱離実験 [5] を元に類推してみる。Si(001) 面上の H 原子では脱離のエネルギー障壁は約 $2.5eV$ 、脱離温度は $780K$ ($510^\circ C$) 程度と報告されている。系が異なるためかなり大胆な推論になるが、似たような温度 ($510^\circ C$ 程度) で BL 上の H 原子は

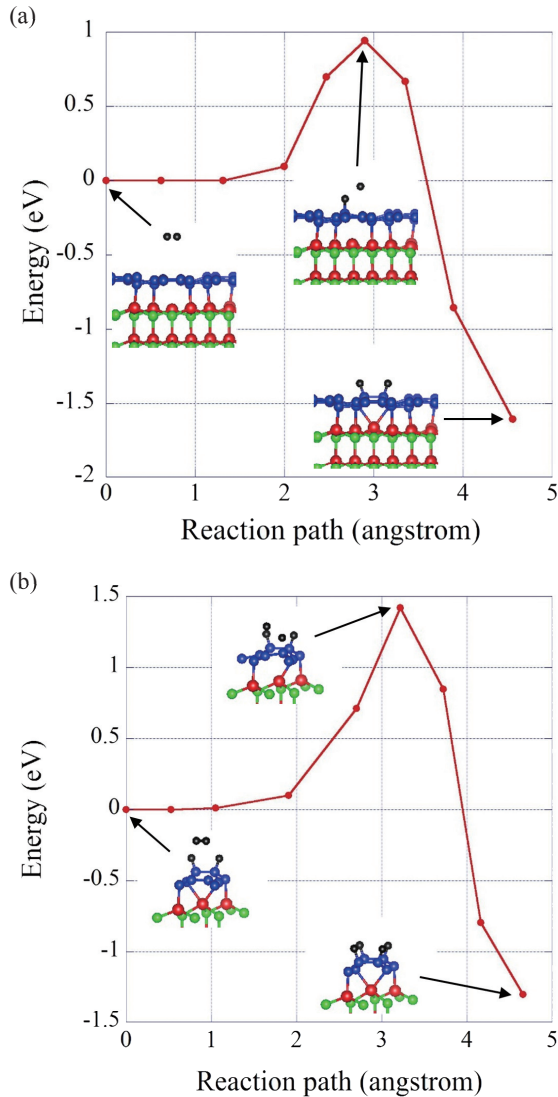


図3 H₂分子のBL上への吸着過程 (a) H₂分子1個目(図2のH原子1, 2番目に相当)の吸着過程 (b) H₂分子2個目(図2のH原子3, 4番目に相当)の吸着過程。エネルギーの基準(0eV)は真空中のH₂分子である。

脱離してしまうことは十分あり得ると考えられる(振動数はC-H結合の方がSi-H結合より2倍程度高いがここでは考慮しない)。もし観測するならもう少し低温でということになると思われる。実験的にはH原子の侵入は600℃程度以上で行われている[6]。つまり、その温度ではH原子は表面からはほぼ脱離している可能性が高いと思われる。

3.3 H原子の拡散過程

続いて、吸着したH原子のBL上での拡散について考える。3.1節で示したようにBLのC原子には、sp²混成軌道を(同時にπ結合を)持ちH原子が吸着しやすいものと、sp³混成軌道を持ちH原子が吸着しにくいものがある。図4(a)に、sp²混成軌道を持つ隣接する2つのC原子の間のH原子の拡散過程を示す(例えば、図1の左下の黒い丸で囲んだ6個のC原子の隣接する2個)。図4(b)はsp²混成軌道を持つC原子からsp³混成軌道を持つC原子への拡散過程を示す(例えば、図1の左下の黒い丸で囲んだ6個のC原子のいずれかからその外側のC原子への

拡散)。エネルギーの基準(0eV)は真空中のH₂分子である。前者の過程では、移動前は-0.8eV、最高点は0.9eV、移動後は-0.8eVであり、エネルギー障壁は1.7eVとなった。一方、後者の過程では、移動前のエネルギーは-0.8eV、最高点は1.4eV、移動後は約0.1eVであった。エネルギー障壁は2.3eVとなる。拡散後のH原子のエネルギーは拡散前と比べて1.0eV程度高く、正の値となっているためエネルギー的には不安定である。後者の拡散過程であるが、このエネルギー障壁は、3.2節で示した脱離のエネルギー障壁2.5eVにかなり近い。つまり、単独で存在しているH原子ならこの過程を経て拡散することはあり得るかもしれないが、もし2個のH原子が近くに存在したなら、この過程で拡散するよりも脱離することは十分ありえる。

次にH原子がBL上からBL下に拡散する過程について調べた(図5)。移動前は-0.8eV、最高点は4.0eV、移動後は約0eV(真空中のH₂分子とほぼ同じ)であり、エネルギー障壁は4.9eVとなった。この過程の障壁は、上述のBL上の拡散や、脱離過程と比べると著しく高い。また、

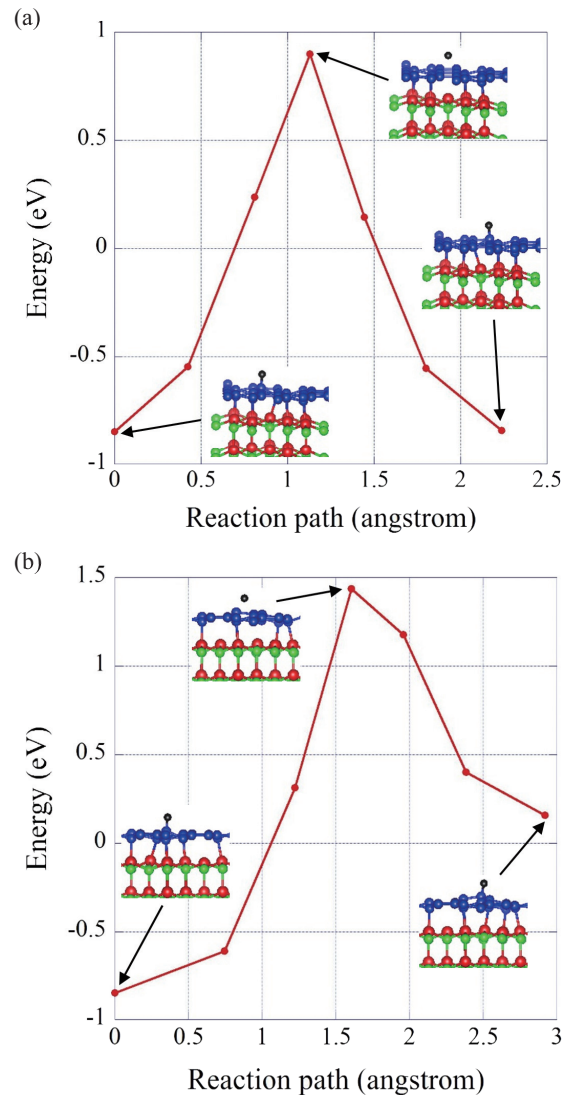


図4 BL上のH原子の拡散過程 (a) sp²混成軌道を持つ隣接する2つのC原子の間のH原子の拡散過程。(b) sp²混成軌道を持つC原子からsp³混成軌道を持つC原子への拡散過程。エネルギーの基準(0eV)は真空中のH₂分子である。

移動後のエネルギーは移動前のエネルギーよりも 0.9eV も高い。このことから、BL 上に吸着した H 原子は BL 下に拡散する前に、BL 上を拡散して他の H 原子と近づきペアとなって H₂ 分子として真空中に脱離する方が十分起こりやすいと考えられる。この過程を経て BL 下に H 原子が侵入するとは考えにくい。

ここでは詳細は記さないが、BL + SiC 基板について約 700°C 及び 1200°C で第一原理分子動力学シミュレーションを行ったところ、BL の C 原子と SiC 基板の Si 原子の間の強い共有結合にもかかわらず、BL はかなり浮かび上がる様子が得られた。浮いた BL の下には H₂ 分子などが入り込める十分な大きさの空間が出来ているようである。図 5 で示した拡散過程では H 原子が BL 下に侵入するとは考えにくい、他の箇所から（例えば、BL から C 原子が抜けている欠陥や、ステップなどに生じる隙間など）侵入して拡散するという事は十分考えられる。

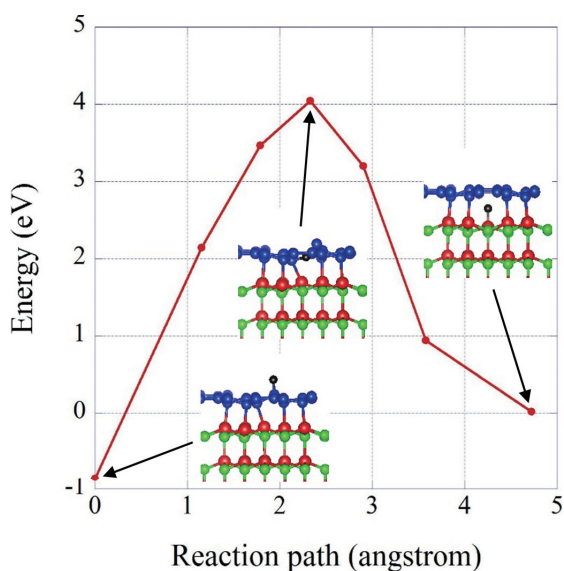


図 5 H 原子が BL 上から BL 下に拡散する過程

4. まとめ

SiC 上に形成された BL (SiC と強く結合したグラフェン) と H 原子の相互作用について第一原理電子状態計算手法を用いて調べた。BL の C 原子には大きく 2 種類あり、一方は sp² 混成軌道と π 結合を持ち H 原子が吸着しやすいこと、他方は sp³ 混成軌道を持ち (π 結合は持たない) H 原子が吸着しにくいことがわかった。吸着過程を調べたところ、エネルギー障壁は 0.9eV 程度であり、比較的吸着しやすいと考えられるが、一方で脱離のエネルギー障壁が 2.5eV 程度であり、BL を H₂ ガスに暴露して侵入させる実験温度の 600°C では脱離してしまっているのではないかと考えられる。H 原子の BL 下への侵入についても調べたがエネルギー障壁は 4.9eV と非常に大きく、この過程で侵入する前に H₂ 分子として脱離してしまうと考えられる。一方、BL に対する分子動力学計算からは、BL が大きく浮かび上がる動きが観察されたことから、H 原子が BL 下に入れば、分子として拡散することか可能と思われる。

今回得られた BL と H 原子の相互作用に関する研究結果は、今後の BL と SiC 基板への H 原子の侵入、つまり、BL のグラフェン化過程の理解を深めるのに役立つと考えられる。

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**, pp.666-669 (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**, pp.768-771 (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**, pp.531-533 (2000).
- [4] <https://azuma.nims.go.jp/>
- [5] M. C. Flowers, N. B. H. Jonathan, Y. Liu, and A. Morris, "Temperature programmed desorption of molecular hydrogen from a Si(100)-2x1 surface: Theory and experiment", *J. Chem. Phys.* **99**, pp.7038-7048 (1993).
- [6] Y. Murata, T. Mashoff, M. Takamura, S. Tanabe, H. Hibino, F. Beltram, and S. Heum, "Correlation between morphology and transport properties of quasi-free-standing monolayer graphene", *Appl. Phys. Lett.* **105**, pp.221604/1-221604/4 (2014).

Interaction between Graphene Buffer Layer Grown on SiC Substrate and Hydrogen Atoms

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 interaction between graphene buffer layer (BL) grown on SiC substrate by Si sublimation and hydrogen atoms by using first-principles calculations. We found that H atom adsorption energy largely depends on C atom sites in BL, because each of them has different local structure and reactivity. The activation energy of the adsorption of H₂ molecule is 0.9 eV and that of the desorption process is 2.5 eV. It is considered that H atoms on BL would desorb from it at the temperature at which the experiments are conducted. We also found that the activation energy of the H penetration through BL is 4.9 eV, which is quite larger than that of H₂ desorption, then we consider that H atoms would desorb from BL rather than penetrate through BL. These findings must provide the knowledge for controlling the fabrication of high quality graphene on SiC substrate. 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, hydrogen, first-principles molecular dynamics

1. Purpose

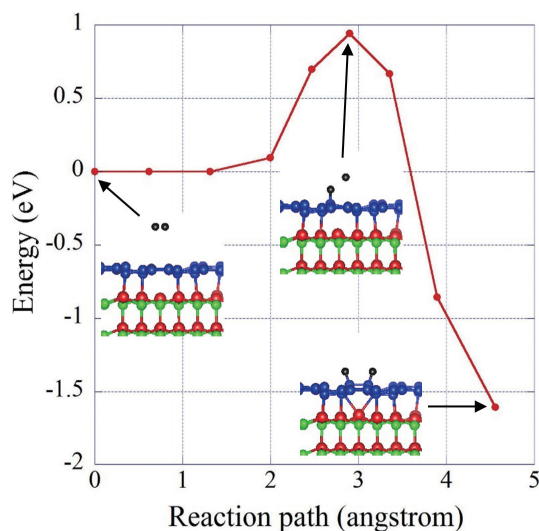
To stop the global warming, the decrease of the amount of carbon dioxide in atmosphere is one of urgent issues. For it, materials science can play roles through the development of new materials such as solar battery, fuel cell, and low energy device systems. Graphene, which is made of only carbon (C) 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. In reality, the C-atom layer directly attached to the SiC substrate is not graphene but so-called buffer layer (BL), which has similar honeycomb structure to graphene but does not have the graphene's characteristic electronic structures due to the lack of the Dirac cone. To utilize BL grown on SiC substrate as graphene, it is necessary to anneal it under hydrogen (H) ambient to intercalate H atoms between BL and SiC substrate to break the covalent bond between C atoms of BL and Si atoms of SiC surface. However, the lack of knowledge on the intercalation mechanism make it difficult to control this process to obtain high quality graphene. In this study, we investigated the interaction between BL grown on SiC substrate and H atoms by using first-principles density functional calculations.

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

3. Results and discussions

We first investigated the adsorption process of H₂ molecule on BL, as shown in Fig. 1, in which energy values are based on that of H₂ molecule in vacuum. The total adsorption energy for two H atoms is 1.6 eV, meaning that each atom has the adsorption energy of 0.8 eV and then H₂ molecules prefer to dissociatively adsorb on BL. The activation energy of this process is 0.9 eV and that of the reverse process is 2.5 eV. Considering the fact that H atoms on Si(001) surface desorb from the surface at around 780K with the activation energy of about 2.5eV [5], we conjecture that H atoms on BL would also desorb from it at the temperature at which the experiments are conducted (above 870K) [6].

Fig. 1 Adsorption process of H_2 molecule on BL.

Next, we investigate the diffusion process of H atoms on BL, as shown in Fig. 2, in which energy values are based on that of H_2 molecule in vacuum. The initial/final state has the energy of -0.8 eV and the transition state which correspond to the highest point along the reaction path has the energy of 0.9 eV. Then, the activation energy of the H atom diffusion is 1.7 eV. It is considered that H atoms can diffuse only in a limited area of BL, because some sites in BL has higher energy to diffuse, then H atoms would desorb from BL rather than diffuse further.

We also investigate the penetration process of H atoms through BL, as shown in Fig. 3, in which energy values are based on that of H_2 molecule in vacuum. The initial state has the energy of -0.8 eV and the final one has the energy of about 0 eV. So, H atoms prefers to stay on BL rather than penetrate through BL. The transition state which correspond to the highest point along the reaction path has the energy of 4.0 eV and then the activation energy of the penetration process is 4.9 eV, which is quite larger than that of H_2 desorption process shown in Fig. 1. This means that H atoms prefer to desorb from BL rather than penetrate through BL to intercalate between BL and SiC substrate.

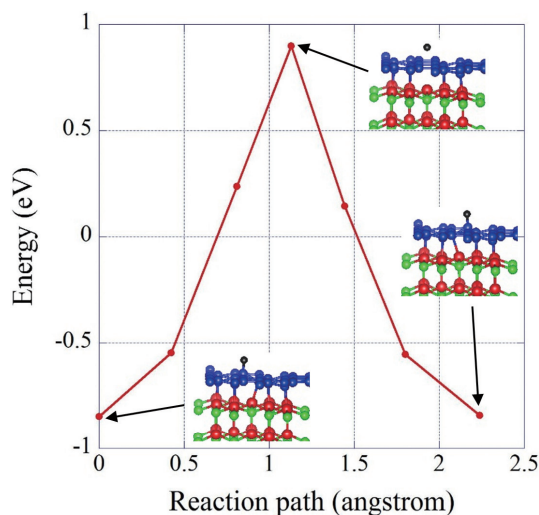


Fig. 2 Diffusion process of H atom on BL.

These findings must provide the knowledge for controlling the fabrication of high quality graphene on SiC substrate.

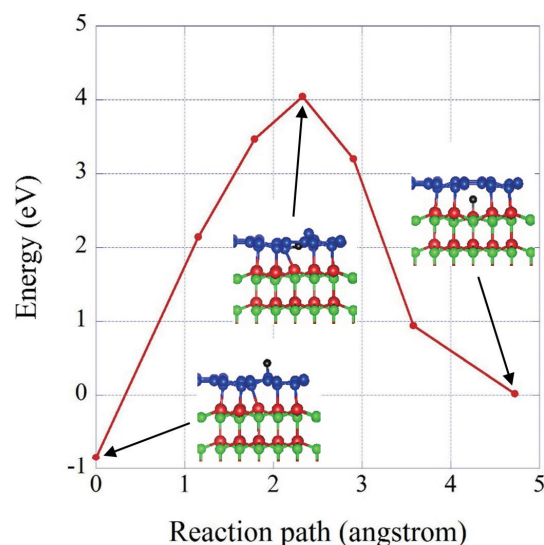


Fig. 3 Penetration process of H atoms through BL.

4. Summary

We investigated the interaction between BL grown on SiC substrate and H atoms by using first-principles density functional calculations. It is found that H atoms would not stay on BL but desorb from it at the temperature at the experiments are conducted. We have to consider other processes for the H intercalation between BL and SiC substrate. The findings obtained in this study must help control the fabrication of high quality graphene.

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**, pp.666-669 (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**, pp.768-771 (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**, pp.531-533 (2000).
- [4] <https://azuma.nims.go.jp/>
- [5] M. C. Flowers, N. B. H. Jonathan, Y. Liu, and A. Morris, "Temperature programmed desorption of molecular hydrogen from a Si(100)-2x1 surface: Theory and experiment", *J. Chem. Phys.* **99**, pp.7038-7048 (1993).
- [6] Y. Murata, T. Mashoff, M. Takamura, S. Tanabe, H. Hibino, F. Beltram, and S. Heum, "Correlation between morphology and transport properties of quasi-free-standing monolayer graphene", *Appl. Phys. Lett.* **105**, pp.221604/1-221604/4 (2014).