

# グラフェンと SiC の界面における水素の挙動に関する研究

課題責任者

大野 隆央 物質・材料研究機構

著者

奈良 純<sup>\*1,2</sup>, 山崎 隆浩<sup>\*1</sup>, 甲賀 淳一郎<sup>\*1,3</sup>, 田島 暢夫<sup>\*1</sup>, 大野 隆央<sup>\*1,2</sup>

\*1 物質・材料研究機構, \*2 東京大学 生産技術研究所, \*3 株式会社アスミス

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の生成手法の一つである SiC の熱分解法において生成後必要となる水素処理に関して第一原理電子状態計算手法を用いて調べた。バッファーレイヤー (BL) 中の Stone-Wales 欠陥の形成過程、この欠陥中の七員環を H 原子が透過する過程、SiC 上の H<sub>2</sub> 分子の解離吸着過程、及び SiC 上の H 原子の拡散過程について調べた。これらの計算結果から H 原子は BL 上から BL/SiC 界面に侵入するのは難しいと考えられる。一方、大きな欠陥などから H<sub>2</sub> 分子が界面に侵入すれば、分子はエネルギー障壁なしに解離吸着すること、解離した H 原子は非常に素早く拡散することを見出した。そのため、H 原子濃度は侵入口近くでは高く、離れるにしたがって低くなるのではないかと考えられる。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、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グラフェンの生成における炭化珪素 (SiC) 上に生成されたグラフェンの界面への水素ガスの侵入過程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]、SiC 基板の熱分解法 [3] などが提案され研究が進められている。なかでも SiC 熱分解法は、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精力的に研究されている。

SiC 上に形成された C 原子層 (この層をバッファーレイヤー (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 基板に強く結合しグラフェンの特徴を失った BL だが、水素ガス (H<sub>2</sub>) 雰囲気中でアニールすると、

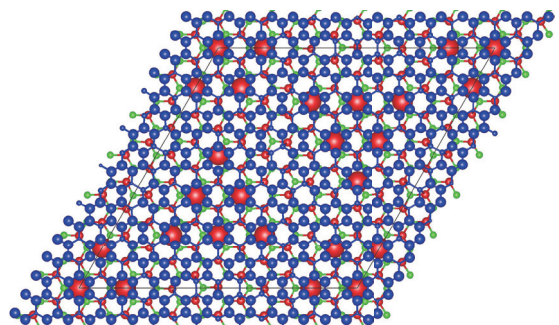


図 1 BL の  $6\sqrt{3}$  構造 小さい青丸は  $sp^3$  混成軌道を持ち基板 Si 原子と結合している C 原子。大きい青丸は  $sp^2$  混成軌道を持つ C 原子で、隣接している同種の C 原子との間に  $\pi$  結合を持っている。緑色は SiC 基板の C 原子。赤丸は SiC 基板の Si 原子で、大きい丸は DB があるもの、小さい丸は BL の C 原子と結合しているものである。

水素 (H) 原子が BL 下に侵入し、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。これまでに H<sub>2</sub> 分子の解離吸着過程、H 原子の BL 上の拡散過程、BL の六員環の H 原子透過過程を調べて H 原子が通常構造の BL/SiC 界面に侵入する可能性がほとんどないことを見出した。今年度は欠陥を透過する可能性がないか検討した。

## 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、今回のような結合の組み換え (化学反応) のある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 25% (約 4TFLOPS) を達成している。

## 3. 結果・検討

### 3.1 BL 中の Stone-Wales 欠陥の形成過程

BL 中では先述したように C 原子がハニカム構造を形成している。その六員環を H 原子が透過する可能性が低いことは昨年までに確認した。一方、グラフェンなどの六員環構造をもつ物質では、2つの六員環の間の C-C 原子ペアが 90 度回転して形成される欠陥 (Stone-Wales 欠陥、以下 SW 欠陥と呼ぶ) が存在することが知られているが、その構造では2つの五員環と2つの七員環からなり、六員環より大きい七員環が H 原子の透過パスとなりえる可能性がある。そこで、この欠陥の形成過程について Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて計算した。図 2 にそのエネルギー変化、及び初期構造、遷移構造、最終構造を示す。初期配置では青色で示される BL 中の C 原子が全て六員環を形成しているが、最終構造では C-C 原子ペアが 90 度回転した SW 欠陥になっている。この過程のエネルギー障壁は初期構造のエネルギーを基準として約 6.9eV であり、最終構造のエネルギーは約 3.7eV 程度となった。また、その逆過程のエネルギー障壁はそれらの差となるため、約 3.2eV ということになる。6.9eV のエネルギー障壁は非常に大きい。水素アニールが行われる温度の 800°C における発生確率を概算すると 10<sup>-19</sup>/秒という非常に低い確率になる (この数値は  $v = v_0 \cdot \exp(-E_a/k_b T)$  から計算した。ここで  $v_0$  は基準振動数で 10<sup>14</sup>/秒とした。E<sub>a</sub> はエネルギー障壁、k<sub>b</sub> はボルツマン定数である)。この過程の計算では絶対零度を仮定しており、成長温度における他の原子の自由な熱運動を考慮していないことからこの数値をそのまま評価することは難しいが、非常にまれにしか発生しない構造変化であることが予想され

る。また、もし発生したとしても欠陥のエネルギーは 3.7eV と非常に高く不安定であると考えられる。このことは、逆過程のエネルギー障壁 3.2eV を発生確率に換算するとわかりやすい。上式で換算すると発生確率は約 0.2/秒となり、欠陥形成の数値 10<sup>-19</sup>/秒より桁違いに大きいことがわかる。よってこの欠陥は発生してもすぐに戻ることが予想される。この SW 欠陥は孤立したグラフェンでも存在することが知られており、その形成のエネルギー障壁は約 10.0eV、形成エネルギーは約 4.9eV である。よって、SiC 上の BL では、π 結合が多数壊されていることなどの影響で、エネルギー障壁については約 3.1eV、形成エネルギーについては約 1.2eV も低下していることになり、孤立しているグラフェンと比べると相対的に SW 欠陥が生じやすくなっていることがわかる。また逆過程の障壁は約 5.1eV となり、BL と比べると 1.9eV も高い。そのため、グラフェン中の SW 欠陥よりも BL 中の SW 欠陥の方が、六員環に戻りやすいことが予想される。

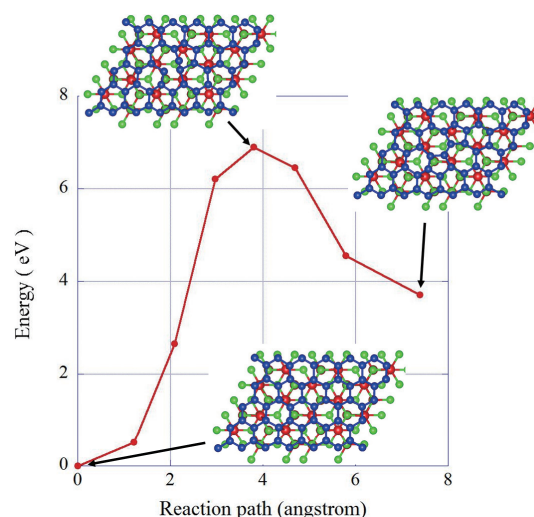


図 2 Stone-Wales 欠陥形成過程 0eV は全ての C 原子が六員環 (ハニカム構造) を形成している構造を基準にしている。構造図の黒丸、青丸、緑丸、赤丸はそれぞれ水素原子、BL の C 原子、SiC 基板の C 原子、SiC 基板の Si 原子である。

### 3.2 七員環の H 原子透過過程

次に SW 欠陥の七員環を H 原子が透過する過程について調べた。図 3 にそのエネルギー変化、及び初期構造、遷移構造、最終構造を示す。エネルギー障壁は初期構造を基準として約 3.5eV、最終構造のエネルギーは約 0.5eV 程度となった。逆過程のエネルギー障壁はその差となるため、約 3.0eV となる。六員環の H 原子の透過ではそれぞれ、4.9eV、0.8eV、4.0eV (数値が 0.1eV ずれているのは少数第 2 位の値の四捨五入による) であったことから、より広い七員環の方が透過しやすいということになる。しかし、この H 原子透過過程が起こるためには、その前に前項で示した SW 欠陥形成過程が必要であることから、この 2つの過程が連続的に起こるものとしてエネルギー障壁を見積もると、七員環形成後の構造から 3.5eV のエネルギー障壁を超えることになるため、全体としては約 7.2eV のエネルギー障壁となる。この値は非常に大きく、



やはりそうそう起こるものとは考えられない。

以上のことから、少なくとも均質なBL膜に関しては、H原子は安定的に吸着するものの、透過してBL膜の下に透過することは非常に難しいと考えられる。よって均質な部分からはH原子はBL/SiC界面に浸潤することはなく、H原子は他の大きな欠陥ないしは亀裂から侵入していると考えるのが妥当ではないかと考えられる。その場合には、H原子の濃度は均一にはならないで、侵入口近くは濃度が高く、離れるにしたがって濃度が低くなるのではないかと考えられる。

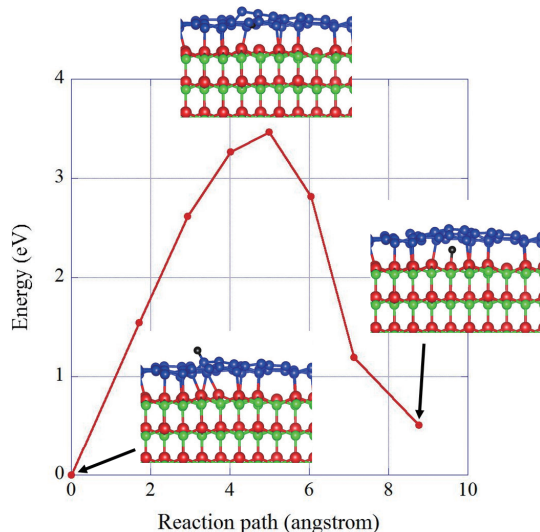


図3 H原子がStone-Wales欠陥の七員環を透過してBL/SiC界面に侵入する過程

### 3.3 H<sub>2</sub>分子のSiC表面における吸着過程

次にBL下でのH<sub>2</sub>分子の挙動について調べた。前項まで、BL上にH<sub>2</sub>分子が解離吸着してH原子になったとしてもBL下には侵入しにくいという結果が得られたことから、H<sub>2</sub>分子は大きな欠陥などから侵入していることが示唆されるが、その挙動は不明である。そこでBL下にH<sub>2</sub>分子が侵入した場合の解離吸着過程について調べた。どのような欠陥から侵入しているかを調べることも重要だが、現状では実験的にも全く不明なため（そのために、これまでは六員環を透過すると考えられていた）、H<sub>2</sub>分子が侵入した後のことに集中する。図4にそのエネルギー変化、及び初期構造、遷移構造、最終構造を示す。ここでは、グラフェンに大きな裂け目がありSiC表面がH<sub>2</sub>ガス雰囲気に暴露されている状況を想定した。エネルギーの原点は真空中のH<sub>2</sub>分子である。図にあるように分子はエネルギー障壁なしで解離吸着する。これは表面Si原子が未結合手を持つため活性であることと、表面Si原子同士の距離が短いために、H<sub>2</sub>分子の両方のH原子がSi原子と結合を形成しようとすることから解離に余分のエネルギーが必要なくなっているためだと考えられる。エネルギー障壁がないことから、亀裂のようなどころからH<sub>2</sub>分子が侵入してSiC表面に近づくと自発的に解離吸着すると考えられる。また、解離吸着によってエネルギー的に約3.8eV安定化するため、逆過程で脱離するには3.8eVのエネルギーが必要

となる。よって解離吸着したH<sub>2</sub>分子は脱離しにくいと考えられる（前述の式で確率を計算すると、10<sup>-4</sup>/秒となる）。また、亀裂などから侵入したH<sub>2</sub>分子がすぐに解離吸着せずにBLのある領域まで拡散した場合を想定して、BL/SiC界面にH<sub>2</sub>分子を置いて構造緩和を行ったところ、BLのないSiC表面と同じくエネルギー障壁がなく自発的に解離吸着した（試したのは4例）。BL下で解離吸着したH原子は、これまでの計算からBLの六員環を透過してBL上に移動することは難しい（エネルギー障壁は約4eV）。よってそのような過程で侵入・解離吸着したH原子はBL/SiC界面に滞在し続けると考えられる。

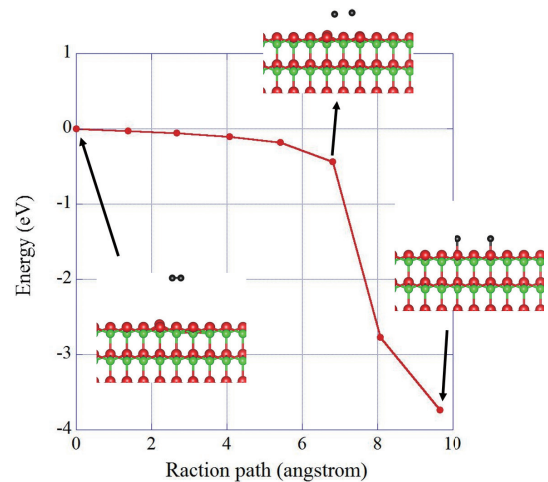


図4 H<sub>2</sub>分子がSiC表面で解離吸着する過程

### 3.4 BL/SiC界面におけるH原子の拡散

解離吸着したH原子がBL/SiC界面にどのように拡がるかを調べるために、SiC上のH原子拡散過程について計算した。まずは、NEB手法を用いてエネルギー障壁について計算した。図5にそのエネルギー変化、及び初期構造、遷移構造、最終構造を示す。拡散のエネルギー障壁は約1.2eVと非常に小さく、H<sub>2</sub>ガス雰囲気中でのアニールが行われる温度では、非常に速く拡散していることが予想される（前述の式で簡単に移動の確率を見積ると10<sup>8</sup>/秒となる）。次にBL/SiC界面の下にH原子を置いた場合の実際の移動を調べるためにMD計算を行った。温度は1000Kとした。図6は約3psecのMD計算を実行した際のH原子の移動の軌跡を追ったものである。H原子は黒線で示されるユニットセル内に18個置いた。移動の軌跡は60fsec毎に描画したため、各原子について50個の球が描画されている。エンジと水色の球はH<sub>2</sub>分子が解離吸着したことを想定して隣り合う吸着サイトに置いた。移動の軌跡を示す50の球が一か所に集中している場合は、H原子がMD計算の間一つのサイトで振動していることを意味する。しかし、ユニットセルの上辺付近の原子のように軌跡が拡がっている場合は異なるサイトへと移動したことを意味する。3psecという決して長くはないMD計算の時間にこれだけサイト間の移動が見られるということは、H原子は非常に素早く拡散していることと考えられる。

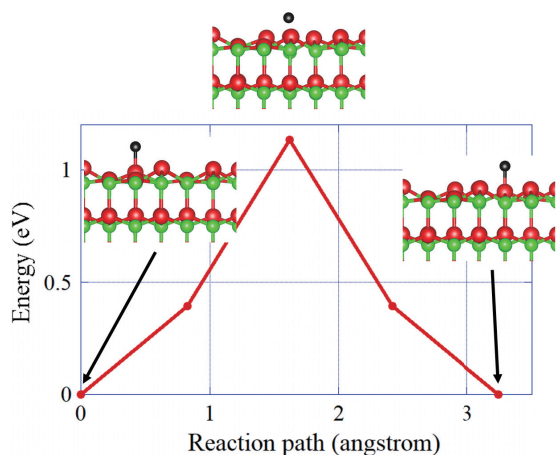


図5 SiC表面上のH原子の拡散過程

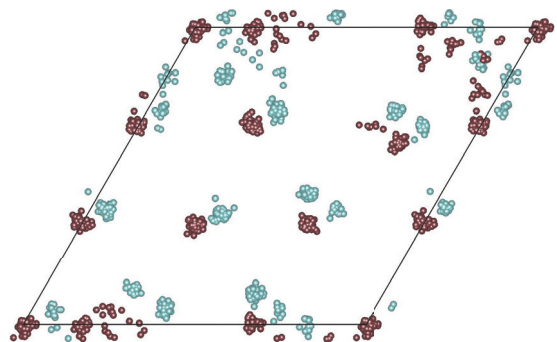


図6 BL/SiC界面におけるH原子の移動の軌跡。BLとSiCは表示していない。

#### 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中のSW欠陥の形成過程、SW欠陥の七員環をH原子が透過する過程、SiC上のH<sub>2</sub>分子の解離吸着過程、及びSiC上のH原子拡散過程について調べた。これらの計算結果からH原子はBL上からBL/SiC界面に侵入するのは難しいと考えられる。一方、現在は不明ながらもなんらかの侵入経路(大きな欠陥など)があれば、

H<sub>2</sub>分子はエネルギー障壁なしに解離吸着すること、解離したH原子は非常に素早く拡散することを見出した。ここから推察されるのは、H原子の濃度は均一にはならないで、侵入口近くは濃度が高く、離れるにしたがって濃度が低くなるのではないかということである。一方、文献[5]では、H原子が多数BL上に吸着することによりH原子の化学ポテンシャルが高くなると、BL下のH原子の化学ポテンシャルが想的に低下し、その結果としてH原子がBL/SiC界面に浸潤すると主張しているが、その主張が正しいとするとH原子の濃度は全面的に均一になるはずであり、我々の計算結果と異なる。近年、実験研究者との議論により界面水素の濃度が均一でないことが得られた。今後、我々の計算科学的研究とともに論文化する予定である。

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] I. Deretzis, and A. La Magna, "Interaction between hydrogen flux and carbon monolayer on SiC(0001): graphene formation kinetics", *Nanoscale* **5**, 671-680 (2013).

# Behavior of Hydrogen Atoms in the Interface between Graphene Buffer Layer and SiC Substrate

Project Representative

Takahisa Ohno      National Institute for Materials Science

Authors

Jun Nara<sup>\*1,2</sup>, Takahiro Yamasaki<sup>\*1</sup>, Junichiro Koga<sup>\*1,3</sup>, Nobuo Tajima<sup>\*1</sup> and Takahisa Ohno<sup>\*1,2</sup>

\*1 National Institute for Materials Science, \*2 Institute of Industrial Science, the University of Tokyo, \*3 ASMS, Co. Ltd.

We investigated the interaction between graphene buffer layer (BL) grown on SiC substrate by SiC thermal decomposition method and hydrogen atoms by using first-principles calculations. We found that H molecules put in a BL/SiC interface are spontaneously dissociated and adsorb at Si dangling bonds of SiC surface with no energy barrier. For H atoms diffusion in a BL/SiC interface, we found that the activation energy is only 1.2 eV, meaning that a H atom diffuses in BL/SiC interface quite quickly. We also performed a molecular dynamics simulation at a temperature of 1000 K for a time period of three picoseconds and observed that H atoms diffuse on a SiC surface quickly. 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 25% 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 the 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 honeycomb 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 been proposed, such as the graphite-peeling method [1], the chemical vapor deposition method [2], and the SiC thermal decomposition method [3]. Especially, the SiC thermal decomposition method is expected to fabricate high-quality graphene, and then has been intensively studied. The C-atom layer grown on a 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 a 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 molecular dynamics simulations on 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 25% of the peak performance.

## 3. Results and discussions

We already obtained the result that H<sub>2</sub> molecules dissociatively adsorb on BL with a small energy barrier but cannot penetrate through BL because of a quite large activation energy. This suggests that H atoms intercalate into a BL/SiC interface through unknown large defects. It is difficult to know the H<sub>2</sub> penetration path and then we investigate the H<sub>2</sub> molecule behavior after the penetration. We first investigated the adsorption process of H<sub>2</sub> molecule on SiC surface, as shown in Fig. 1, in which energy values are based on that of a H<sub>2</sub> molecule in vacuum. It is found that there is no energy barrier during this process. This means that H<sub>2</sub> molecules spontaneously dissociate and adsorb on SiC surface. The adsorption energy is 3.7 eV, which means that H atoms on SiC surface are quite stable. We also studied a H<sub>2</sub> molecule put in a BL/SiC interface (results are not shown). We found that a H<sub>2</sub> molecule spontaneously

dissociate and adsorb on a Si dangling bond of SiC substrate in all four cases studied here.

Next, we investigate the diffusion process of H atoms on SiC surface, as shown in Fig. 2, in which energy values are based on that of H atom on SiC surface. The initial/final state has almost the same value and the transition state, which correspond to the highest point along the reaction path, has an energy of 1.2 eV. It is considered that H atoms quickly diffuse on a SiC surface.

We also performed a molecular dynamics (MD) simulation to study H atom diffusion in a BL/SiC interface in detail at the temperature of 1000 K. The H atom diffusion trajectories are shown in Fig. 3. Eighteen H atoms are put in a unit cell

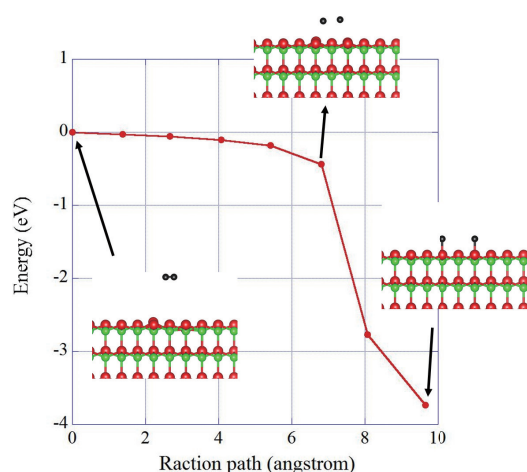


Fig. 1 Dissociative adsorption process of  $H_2$  molecule on SiC surface. Black, red, and green balls denote H, C and Si atoms, respectively.

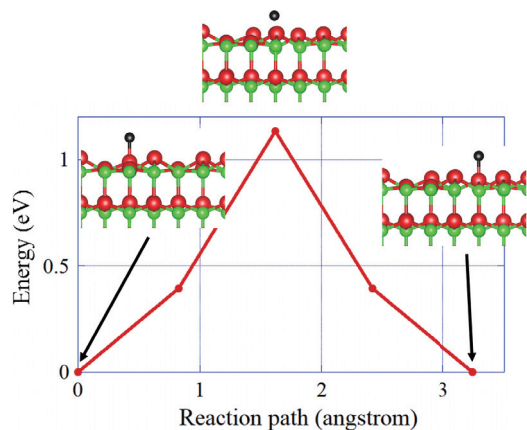


Fig. 2 Diffusion process of H atom on SiC surface

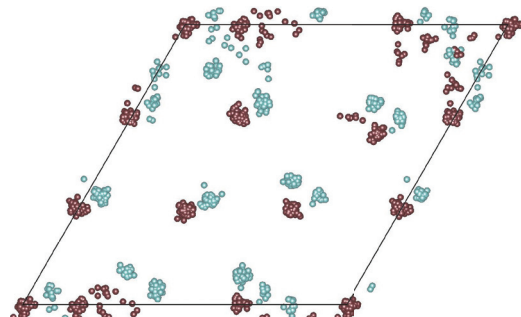


Fig. 3 H atom diffusion trajectories. Eighteen H atoms are contained in a unit cell denoted by black lines. BL and SiC are not shown.

denoted by black lines. The MD simulation period is about three picoseconds. Every 60 femtoseconds, balls are put in the figure to show the trajectories, that means there are 50 balls for each H atom. If 50 balls gather at one place, the corresponding H atom do not diffuse but stay at one site. If 50 balls scatter in a wide area, the corresponding H atom widely diffuse on a SiC surface like H atoms around the upper black line. This result means even in short time period as 3 picoseconds, H atoms diffuse on a SiC surface. Our results obtained here means that after  $H_2$  molecules enter a BL/SiC interface through a large defect, which are unknown yet, resultant H atoms diffuse on a SiC surface quite quickly and spread in wide area.

#### 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 cannot penetrate through BL at the experimental temperature. This suggests that H atoms enter a BL/SiC interface through unknown large defects. We also studied the diffusion of H atoms in a BL/SiC interface and found that they diffuse quite quickly and then spread in a wide area.

#### References

- [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/>