

# 環境エネルギー材料に関する電子状態シミュレーション

課題責任者  
大野 隆央 物質・材料研究機構

著者

奈良 純\*<sup>1</sup>、山崎 隆浩\*<sup>1</sup>、甲賀 淳一郎\*<sup>1</sup>、田島 暢夫\*<sup>1</sup>、田中 喜典\*<sup>1</sup>、大野 隆央\*<sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> 物質・材料研究機構

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、及び、燃料電池に用いられる有機電解質と白金触媒と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。グラフェンについては、バッファレイヤー (BL) 下の 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いだした。また、表面 H 原子濃度の異なる 2 つの系のシミュレーションから、表面 H 原子拡散の速さが濃度に依存する可能性を見いだした。有機電解質と白金触媒との相互作用については、有機電解質中のスルホ基と白金触媒の間の相互作用が水の影響によって非常に弱められているという結果が得られた。スルホ基は白金触媒表面に強く結合して白金触媒活性を著しく低下させる可能性が指摘されているが、それとは大きく異なる結果となった。今後の更なる研究が待たれるところである。今回得られた結果は今後のグラフェン研究、燃料電池研究に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、水素、有機電解質、白金触媒、第一原理計算

## 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電池材料や次世代デバイス材料などの新規材料の開発・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、省エネルギー電子デバイス材料として期待されているグラフェンや、電池材料として研究が進められている有機電解質 (アイオノマ) の研究を行った。

## 2. 計算手法

PHASE/0 [4] は、東京大学大生産技術研究所、及び物質・材料研究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シミュレーションするには有力な手法である。PHASE/0 はバクトル化率、並列化率が高く、また MathKeisan などのライブラリを非常に有効に利用して

いるため地球シミュレータ (ES) における実行性能が非常に高い。今回シミュレーションを行った系においては、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. グラフェンの研究

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 次元物質である。他物質と比較して桁違いに高い移動度など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 (この層をバッファレイヤー (BL) と呼ぶ) は図 1 に示すような (6√3x6√3) 周期の構造 (以下では 6√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<sup>2</sup> 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<sup>3</sup> 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。

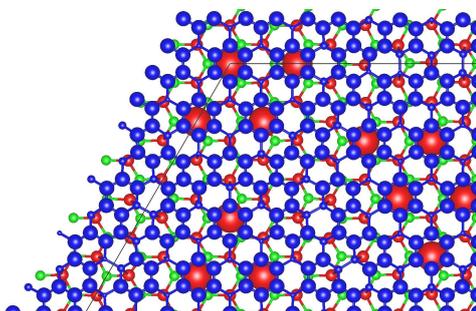


図1 BLの $6\sqrt{3}$ 構造 小さい青丸は $sp^3$ 混成軌道を持ち基板Si原子と結合しているC原子。大きい青丸は $sp^2$ 混成軌道を持つC原子で、隣接している同種のC原子との間に $\pi$ 結合を持っている。緑色はSiC基板のC原子。赤丸はSiC基板のSi原子で、大きい丸はDBがあるもの、小さい丸はBLのC原子と結合しているものである。

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 ( $H_2$ ) 雰囲気中でアニールすると、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。このことは、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起こっていると解釈されている。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生成をコントロールするには重要である。これまでに  $H_2$  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、Stone-Wales 欠陥の生成及びそこから  $H_2$  透過を調べて 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、同定されていない大きな侵入口が存在する可能性を提案した。今年度は BL と SiC の界面へ侵入後の H 原子の拡散についてシミュレーションした。

まず、BL/SiC 界面に  $H_2$  分子を置いて、その安定性について調べたところ、試した  $H_2$  分子は全て解離して基板 SiC の Si 原子と結合を形成するという計算結果が得られた。そのため、 $H_2$  分子は安定に存在しないか、若しくは準安定状態があったとしても非常に解離しやすいものと考えられる。このことから、界面の H 原子の拡散については  $H_2$  分子として拡散することはなく、2つの基板 Si サイトに解離吸着した後、Si 原子間をホッピングして拡散するものと考えられる。その拡散のバリアについて計算したところ、約 1.2eV であった。これを  $H_2$  ガス雰囲気中のアニール温度でのホッピング回数に換算すると、約  $10^8$ /秒となる。H 原子の拡散は非常に起こりやすいことが示唆される。

上記の拡散バリアの評価には温度の効果(エントロピー効果)は取り入れていない。そこで、温度を考慮した H 原子拡散のシミュレーションを行った。ここでは濃度の異なる 2 種類の計算を行った。一つは  $6\sqrt{3}$  構造に  $H_2$  分子を 9 個置いたものである。他方は 4 個である。H 原

子の個数にすると前者は 18、後者は 8 となる。このユニットセルには基板表面 Si 原子が 36 がある。そのため、H 原子被覆率で言えばそれぞれ 1/2、2/9 となる。

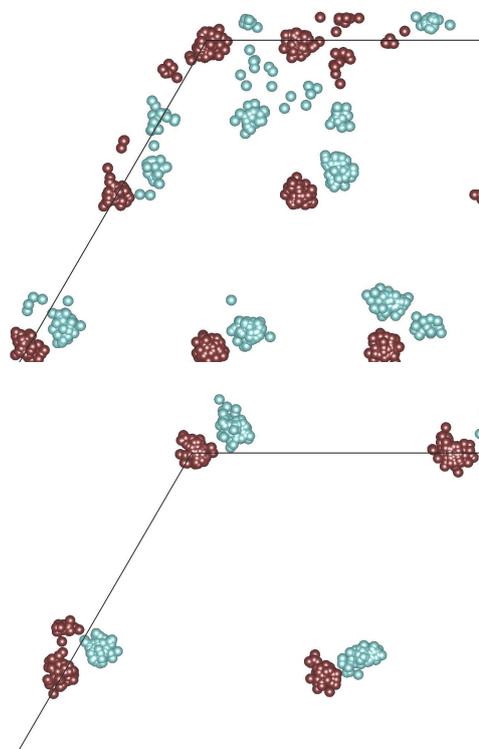


図2 SiC/グラフェン界面における水素(H)原子の移動経路 上図は18個のH原子(9個の $H_2$ 分子)を界面に置いた時の、下図は8個のH原子(4個の $H_2$ 分子)を界面に置いた時のMD計算の結果である。えんじ色と水色のペアは当初水素分子( $H_2$ )として界面にあったものが分解したものである。上図では一つのH原子について、3600MDステップ(下図は1100MDステップ)のうち40MDステップ毎(下図では約12MDステップ毎)に91個の球を表示している。

図2に結果を記す。上図はH原子の表面被覆率が1/2の場合、下図は2/9の場合である。上図では、元の吸着サイトから全く動いていない(球が集まっているところ)少数のH原子があるものの、多くのH原子は大きく動いている様子が見て取れる(球が分散しているところ)。特に右上のH原子対については、元の位置がどこかわからないほどにいくつものSiサイトを移動している。下図ではほとんどのH原子について球が集中しており、拡散していないことが見て取れる。唯一の例外が、左端中段のえんじ色のH原子で、これだけは上方に1サイト分動いていた。この様子から、H原子の拡散は表面H原子濃度に依存しており、濃度が高い場合には速く、低い場合には遅い可能性がある。なぜそうなるかの一つの考察の手がかりとして、BLの高さの時間変化について論ずる。図1に示すBLはSiC基板表面と共有結合をもっている。一般に共有結合は強いいため非常に安定であるが、H分子雰囲気中のアニール温度ともなるとかなり揺らいでいる。図3にH原子が18個の場合での、BLの動きの時間変化を示す。

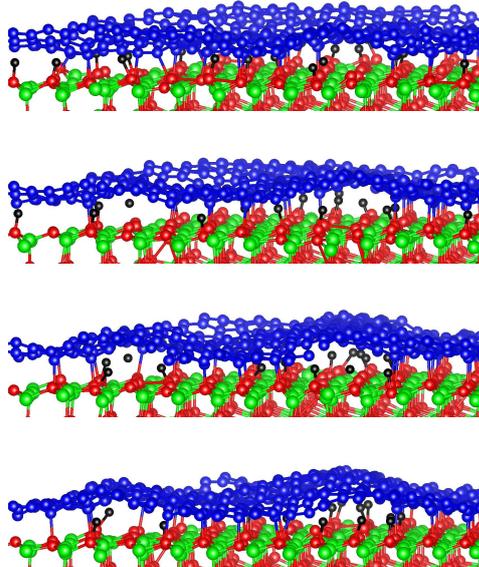


図3 18個のH原子が界面にある場合のMD計算のスナップショット(900MDステップ毎)。グラフェンが大きく揺らいでいる様子が見られる。

図に見られるようにBLは非常に大きく上下に揺らいでいる様子が見られる。例えば図の右端の時間変化を見ると、1コマ目はBLが浮いて隙間が空いていることがわかる。隙間が空いているということは基板表面のSi原子がBLと結合していない(ダングリングボンドが露出している)ということであり、H原子が移動することが可能であることを意味する。このような時間帯にはH原子が動きやすいのではないかと考えられる。一方、時間が経過すると、3コマ目、4コマ目に見えるように隙間が少し小さくなっている。このような状況では基板表面のSi原子はBLと近くなっており、ダングリングボンドがない、つまり、H原子が拡散していく先がないと考えられる。このような時間帯にはH原子の拡散が抑制されるのではないかと考えられる。この考えを濃度依存に適用する。H原子濃度が高い場合には、元々BLとSiC基板表面との共有結合の数が少ないため、BLの上下の揺らぎが起りやすいと考えられる。その分だけH原子の動きやすい時間帯が存在するのではないかと考えられる。一方、H原子濃度が低い場合にはBLとSiC基板表面との共有結合が多いため、BLの上下の揺らぎが起りにくいのではないかと考えられる。そのためにH原子の拡散が抑えられているのではないかと考えられる。低濃度(被覆率2/9)のMD時間が短いため、今後、このMD時間を高濃度(被覆率1/2)と同程度にすることや、BLのうねりの変化を数値化することで、さらに調べていく予定である。

#### 4. 燃料電池材料の研究

燃料電池の開発において、プロトン(H<sup>+</sup>)の白金(Pt)/アイオノマ(+水)界面における移動度・反応性は電池性能に大きな影響を及ぼすため非常に精力的に研究

が進められている。それらの性質に非常に強く関係しているのがその界面構造であるが、それについて分かっていることは少ない。これは、アイオノマ+水に覆われたPt触媒表面を原子レベルで測定することが非常に難しいことに起因しており、いくつかの提案はあるものの全く分かっていない。本研究ではアイオノマと白金の接点と言われているスルホ基(-SO<sub>3</sub>H)とPtとの相互作用について調べた。ここではスルホ基と結合している炭素骨格としてはCF<sub>3</sub>を用いた。炭素骨格については炭化水素も考えられるが、FとHの電気陰性度の大きな違いがスルホ基の電離に影響を及ぼすため、ここでは実験的に最も用いられるフッ素系(F)を採用した。

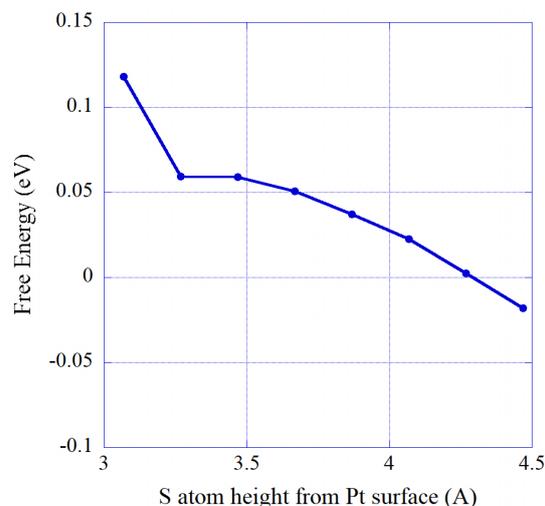


図4 スルホ基/Pt間の距離と自由エネルギー 高さの原点はPt最表面のPt原子位置とした。各点で平均自由力(mean free force)を計算し、その積分として自由エネルギーを評価した。

図4にスルホ基とPt表面との距離と自由エネルギーの関係を示す。それぞれの点における構造については図5に示す。それぞれ、MD中の一コマのみのスナップショットを掲載した。スルホ基とPtとの関係は水の配置に応じて大きく変わる。そのため、水の配置については多数の統計平均を扱う必要がある。ここではSprikらによって提案された手法を用いる[5]。この方法では反応座標を定義して各反応座標において温度一定のMD計算を行い、その統計平均として評価した平均自由力を反応座標に沿って積分することで自由エネルギーとする。反応座標としては、スルホ基に含まれるS原子のPt表面からの高さを採用した。温度としては室温として300Kを用いた。各反応座標において3400MDステップの計算を行い、最初の400MDステップについては平衡化過程と見なして平均自由力の計算には含めなかったため、各反応座標においては3000MDステップの統計を用いたことになる。スルホ基は水中では電離して-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>とH<sup>+</sup>が水と結合したH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>になることが知られている。図5の各スナップショットではCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>とH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>が離れていることからしっかりと電離していることがわかる。

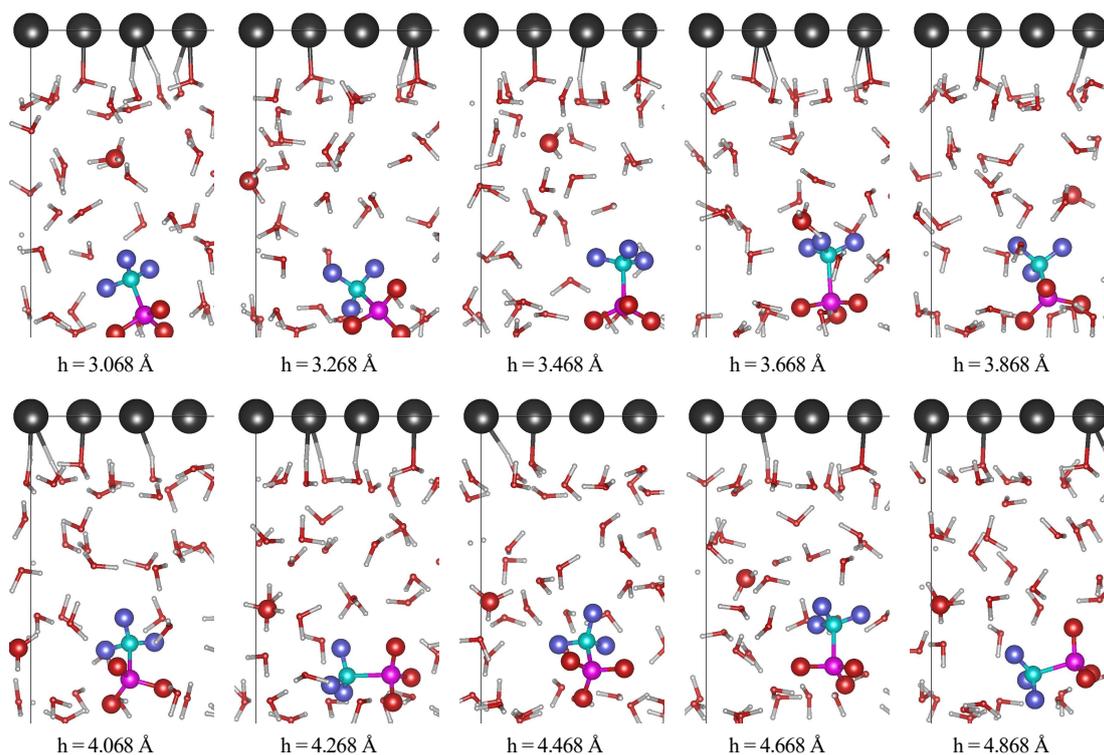


図5 スルホン酸の白金 (Pt) からの高さ毎の MD シミュレーションのスナップショット 各イメージの高さ (h) は図4の横軸に相当する。赤は酸素 (O) 原子、白は水素 (H) 原子、黒は白金 (Pt) 原子、ピンクは硫黄 (S) 原子、水色は炭素 (C) 原子、薄紫色はフッ素 (F) 原子を表す。各スナップショット中の少し大きい赤丸で表している O は  $\text{H}_3\text{O}^+$  となっている。

図4に示すように、スルホ基は Pt 表面に近づくとエネルギー的に高くなる。つまり、スルホ基は Pt 表面から離れていく傾向にある。水がないときにはスルホ基と Pt 表面の間には非常に強い引力があるので、水の存在によってそれが弱められるだけでなく、定性的に逆転しているという結果になった。しかし、その斥力は非常に弱く、せいぜい 0.05eV 程度となっている。この手法を用いた計算としては MD ステップ数が多くない場合にはそこまでの精度は期待出来ないと考えられるため、相互作用が非常に弱い、という結論になると考えられる。また、本シミュレーションでは水+スルホ基が Pt スラブに挟まれている周期境界条件を用いているため、Pt スラブを挟んで電離した  $-\text{SO}_3^-$  と  $\text{H}_3\text{O}^+$  が相互作用してしまっている可能性があり、本来の相互作用になっていない可能性がある。Pt スラブを介した相互作用を遮断するために、水の上側の界面 (Pt スラブの下側の界面に相当) に真空を挟み、そこに有効遮蔽媒質法 (Effective Screening Medium) [6]を適用して更なる検討を進めたい。これまでスルホ基は Pt 表面に結合して触媒活性を損なうと考えられてきたが、それらに反する結果となった。計算による研究の更なる追求と共に今後の実験的検証にも期待したい。

## 5. まとめ

第一原理計算手法を用いてグラフェン及び有機電解質+Pt 触媒表面との相互作用について調べた。得られた

成果は今後のこれらの材料の研究に進展に大きく寄与することが期待される。

## 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. Sprik and G. Ciccotti, "Free energy from constrained molecular dynamics", *J. of Chemical Physics* 109, pp.7737-7744 (1998).
- [6] M. Otani and O. Sugino, "First-principles calculations of charged surfaces and interfaces: A plane-wave nonrepeated slab approach", *Physical Review B* 73, 115407 (2006).

# First-Principles Calculations for Energy Materials

Project Representative

Takahisa Ohno      National Institute for Materials Science

Authors

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

<sup>\*1</sup> National Institute for Materials Science

We investigated the interaction between hydrogen atoms and graphene buffer layer (BL) grown on SiC substrate 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-atom diffusion in a BL/SiC interface, we found that the activation energy is only 1.2 eV, meaning that H atoms diffuse in BL/SiC interface quite quickly. We also performed a molecular dynamics simulation at a temperature of 1500 K for two systems with different H coverage and found that H atoms diffusivity may depend on a H coverage i.e. H atoms diffuse faster on higher H coverage system than those on lower H coverage system.

**Keywords** : graphene, silicon carbide (SiC), hydrogen (H), 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 in momentum space. 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 H atoms and BL grown on SiC substrate 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 the interface 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 how H atoms spread widely in a BL/SiC interface after the penetration. H<sub>2</sub> molecule put in a BL/SiC interface spontaneously dissociated and H atoms separately adsorbed on Si dangling bonds of SiC substrate in all four cases studied here. The activation energy for the H diffusion is estimated to be about 1.2 eV, which means that H atoms diffuse easily at the H annealing temperature. Then, to investigate how H atoms spread in a BL/SiC interface, we performed the constant temperature molecular dynamics simulation. We set the temperature at 1500K, which is slightly higher than the experimental annealing one, to accelerate the H diffusion. We

prepare two systems with different H coverage. The first one contains eighteen H atoms in a  $6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3}$  unitcell denoted by the black line shown in Fig. 1. In the unitcell, there are 36 substrate Si atoms and then its coverage corresponds to 1/2. The other contains eight H atoms, whose coverage is 2/9. The H atom diffusion trajectories are shown in Fig. 1. The upper (lower) panel is for the higher (lower) H coverage case. The MD simulation period is about three and one picoseconds for the former and the latter cases, respectively. H atoms denoted by dark red and light blue balls were put in the figure every 40 (12) femtoseconds for the higher (lower) H coverage case to show the H-atom trajectories. This means that 91 balls were drawn for each H atom. If 91 balls scatter in a wide area, the corresponding H atom widely diffuse on a SiC surface like H atoms around the upper right of the upper panel. If 91 balls gather at one place like many of H atoms shown in the lower panel, the corresponding H atom does not diffuse but stay at one Si site. In case of higher H coverage, many of H atoms diffuse widely, while some of H atoms do not diffuse but stay their original positions, as shown in the upper panel. On the other hand, in case of lower H coverage, most of H atoms stay at its original positions, except for one H atom shown in the middle right, as shown in the lower panel. These results imply that H atoms diffusivity depends on the H coverage.

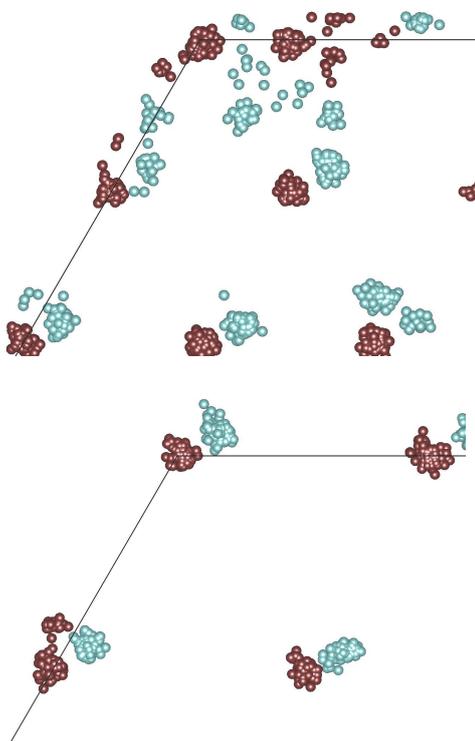


Fig. 1 H atom trajectory for the high H coverage system (upper panel) and the low H coverage one (lower panel). Pairs of a dark red and a light blue balls means the decomposed H molecules.

We discuss why H atom diffusivity depends on H atom coverage. As shown in Fig. 2, BL swings up and down. If a

part of BL goes down, which means that there is not a room for H atom to diffuse, H atoms diffusion would be suppressed. If a part of BL goes up, H atom can easily diffuse because of the emergence of Si dangling bonds. The system with high H coverage has a smaller number of covalent bonds with SiC substrate, which means that BL can swing up and down more easily. This may be the mechanism of faster H atoms diffusion in the high H coverage system than in the low H coverage one.

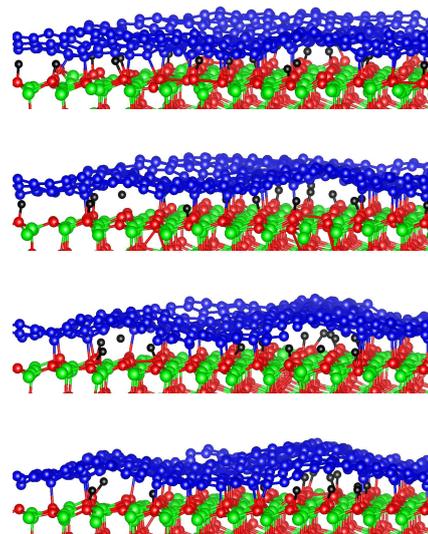


Fig. 2 Time evolution of the system with high H coverage. Blue, green, red and black balls denote C atoms in BL, C atoms in SiC, Si, and H atoms, respectively.

#### 4. Summary

We investigated the interaction between H atoms and BL grown on SiC substrate by using first-principles density functional calculations. We found H atoms diffuse faster in higher H coverage system than those in lower H coverage system

#### 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/>