

グラフェンと SiC の界面に存在する H 原子のシミュレーション

課題責任者

大野 隆央 物質・材料研究機構

著者

奈良 純^{*1}, 山崎 隆浩^{*1}, 甲賀 淳一郎^{*1}, 田島 暢夫^{*1}, 田中 喜典^{*1}, 大野 隆央^{*1}

^{*1}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に関して第一原理電子状態計算手法を用いて調べた。これまでの研究から、H 原子はグラフェンバッファレイヤー (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で、大きな欠陥などから H₂ 分子が界面に侵入できれば、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ていた。本研究では H 原子の拡散について更に調べた。H 原子濃度の異なるシミュレーションから、H 原子の拡散は H 原子濃度に依存することを見いだした。界面に H 原子が存在することにより、BL と SiC 表面の結合が弱くなること及び H 原子と BL との反発によって BL が SiC から浮き上がることにより H 原子が拡散するスペースが出来るために、H 原子濃度が高くなると H 原子の拡散が促進されることがわかった。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、風力発電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]、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 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ 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、下層の 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。

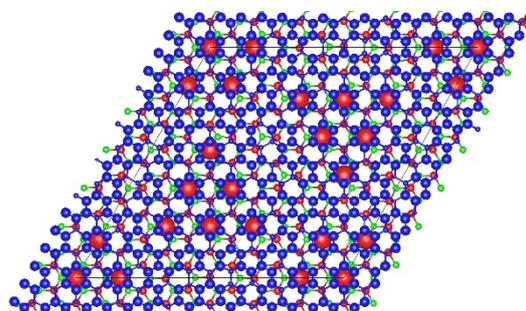


図 1 BL の $6\sqrt{3}$ 構造 小さい青丸は sp^3 混成軌道を持ち基板 Si 原子と結合している C 原子。大きい青丸は sp^2 混成軌道を持つ C 原子で、隣接している同種の C 原子との間に π 結合を持っている。緑色は SiC 基板の C 原子。赤丸は SiC 基板表面の Si 原子で、大きい丸は DB があるもの、小さい丸は BL の C 原子と結合しているものである。

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 (H₂) 雰囲気中でアニールすると、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・拡散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 H₂ 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 H 原子の透過過程を調べて 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、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、昨年度に開始した BL と SiC の界面に侵入した後の H 原子の拡散について更に調べた。

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 はベクトル化率、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. BL/SiC 界面の H 拡散のシミュレーション

前年までに、BL と SiC の界面に侵入した H₂ 分子がエネルギーバリアなしに解離することから、界面においては H₂ 分子ではなく、H 原子が拡散することを見いだした。それらの H 原子は SiC 基板表面の Si-DB 間をホッピングして拡散すると考えられる。その拡散のエネルギーバリアについて Nudged Elastic Band 法を用いて計算したところ、約 1.2eV であった。これを H₂ ガス雰囲気中のアニール温度 (~1200K) でのホッピング回数に換算すると、約 10⁸/秒となり、H 原子の拡散は非常に起こりやすいことが示唆される。

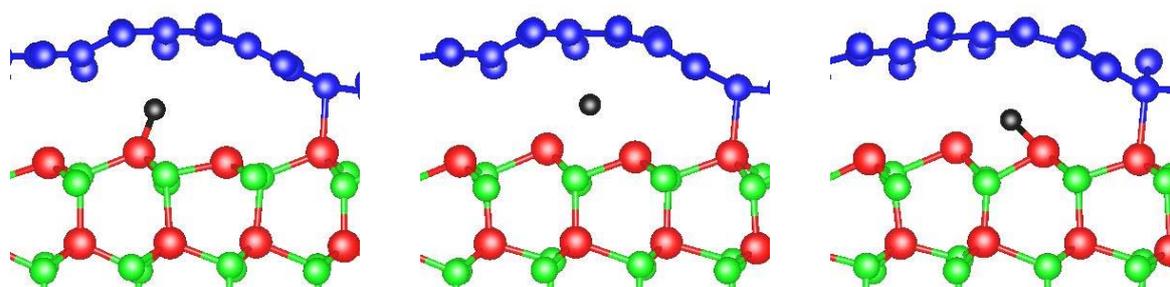


図3 H 原子が拡散する際の構造の変化 時間順に左、中央、右で構造が変化する。それぞれの構造の間の時間は 10 フェムト秒である。青丸は BL を形成する C 原子、緑丸は SiC 基板中の C 原子、赤丸は Si 原子、黒丸は H 原子である。中央の図では H 原子が 2 つの Si 原子の間にあるために結合が描画されていない。

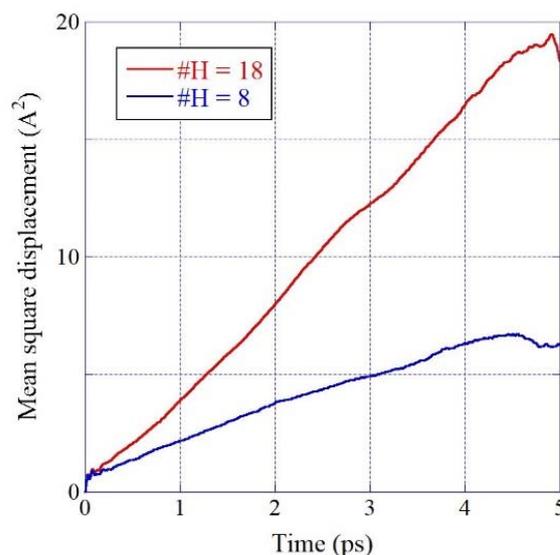


図2 BL と SiC 界面に存在する H 原子の平均二乗変位の時間変化 赤線は H 原子の数が 18、青線は 8 のものである。

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、温度の影響を取り入れるために、分子動力学 (MD) 計算を実施した。ここでは濃度の異なる 2 種類の計算を行った。一つは 6√3 構造に H₂ 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 108 ある。そのため、H 原子被覆率で言えばそれぞれ 1/6、2/27 となる。温度は 1500K とした。この温度は実験と比べると若干高いが拡散を促進するためにこの温度設定にした。図 2 は H 原子拡散の MSD (mean square displacement, 平均二乗変位) の時間変化である。傾きが拡散係数に相当する。大きければ拡散が速く、小さければ拡散が遅いことを意味する。図でわかるように、濃度の違いによって MSD が大きく異なっている。つまり、拡散速度が H 原子濃度に依存している。また、後の解析・比較のために、BL が無い場合についても同じように H 原子の拡散現象をシミュレーションしたが、H 原子はほとんど動かないという結果が得られた (MSD として評価出来ないためここには掲載していない)。H 原子の拡散がお互いに影響を及ぼすことがなけれ

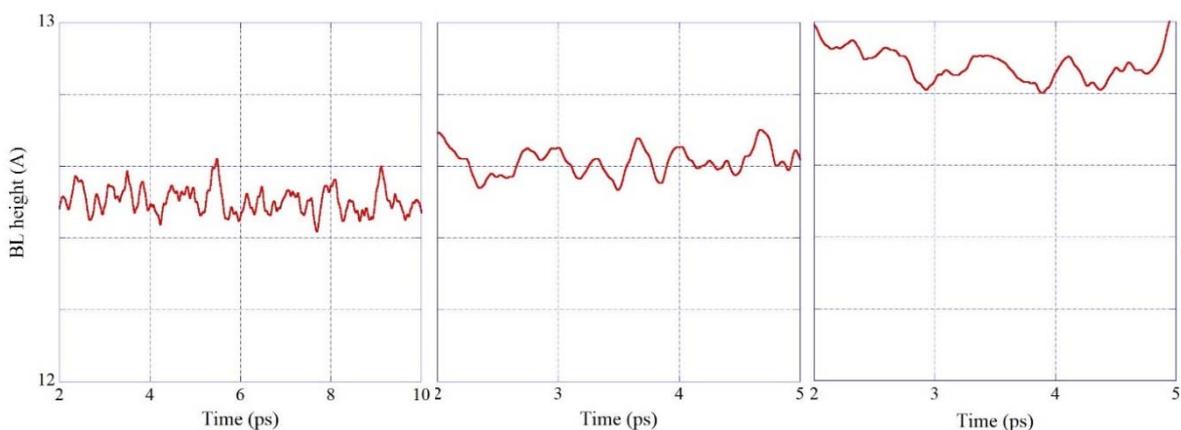


図4 SiC上に形成されたBLの高さの時間変化 左がH原子がない場合、中央がH原子の数が8の場合、右がH原子の数が18の場合の結果である。

ば濃度に依らず一致するはずだが、大きく異なるということは、H原子同士が影響を及ぼし合っていることを意味する。しかし、H原子のあるSi-DBサイトから別のサイトへの移動が他のH原子の影響を直接受けることは、隣接するサイトが占められているような状況を除けば考えにくい。

H原子の拡散はBLとSiCの界面で起こっている。そのため、BLの存在がH原子の動きに影響を及ぼして拡散の速さが変わっている可能性がある。その状況を考えるために、図3にH原子が拡散する際の構造を示す。図3左ではH原子は基板表面のSi原子と結合して安定な構造を形成している。そのH原子が隣のSi原子との間に移動すると、Si原子との結合が切れ不安定な“遷移状態”と呼ばれる状態になる(図3中央)。さらに移動すると隣のSi原子と結合を形成して再び安定な構造を形成する。H原子の上にはBLが覆い被さっている様子が見える。このBLの存在はH原子の運動に大きな影響を及ぼしている可能性がある。そこで、BL、H原子の動きなどを解析してBL

の影響を調べることにした。まず、BLの高さの時間変化をH原子無し、H原子が8個の系、18個の系について調べた。結果を図4に示す。H原子の表面濃度が高くなるにつれてBLの高さが高くなっていることがわかる。H原子がない状況では、Si-DBの多くがBLのC原子と結合する(図1を参照)ことにより、SiC表面とBLの距離は近く(BLの高さが低く)なる(図4左)。しかし、H原子が存在する場合、Si-DBはそれらのH原子と結合するため、BLをSiC表面に近づける力が弱くなる。逆に、H原子を覆うような位置のBLはH原子と反発することにより上方に移動することになる。H原子濃度が高い場合には、より多くのBLが上方に移動するためにBLの平均的な位置が更に高くなることを示している(図4中央、右)。

H原子の有無によるBLの高さへの影響を更に調べるために、BLの高さについて、H原子付近と、H原子がない場所とに分けて解析した結果を図5に示す。H原子の上方に位置するBLは明らかに位置が高く、H原子がない場所と比べると概ね0.7Å程度高い位置にあることがわか

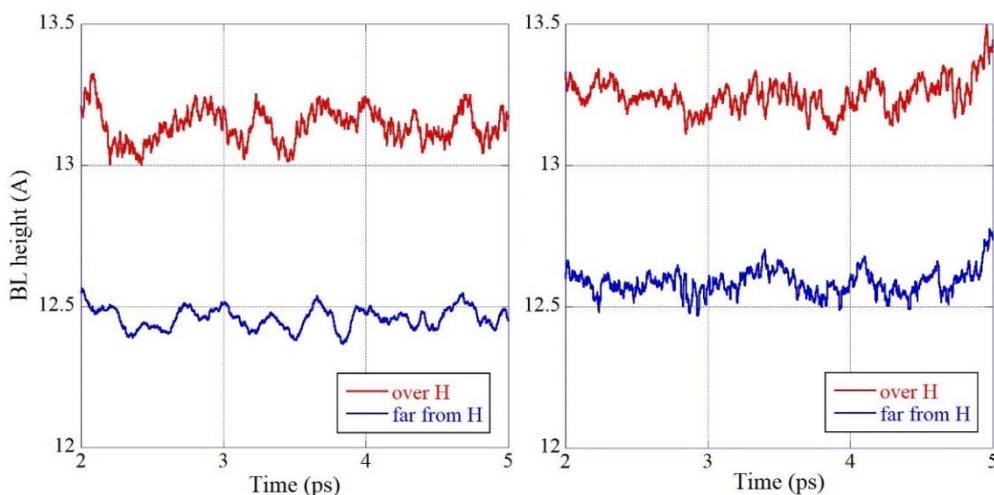


図5 SiC上のBLの高さの時間変化 H原子の上のBLとH原子がない場所のBLの高さを分けて解析した。左がH原子の数が8の場合、右がH原子の数が18の場合の結果である。赤線はH原子付近(H原子の上方)のBLの高さ、青線はH原子がない場所(BLがSiC基板表面に結合しうる場所)のBLの高さを表す。

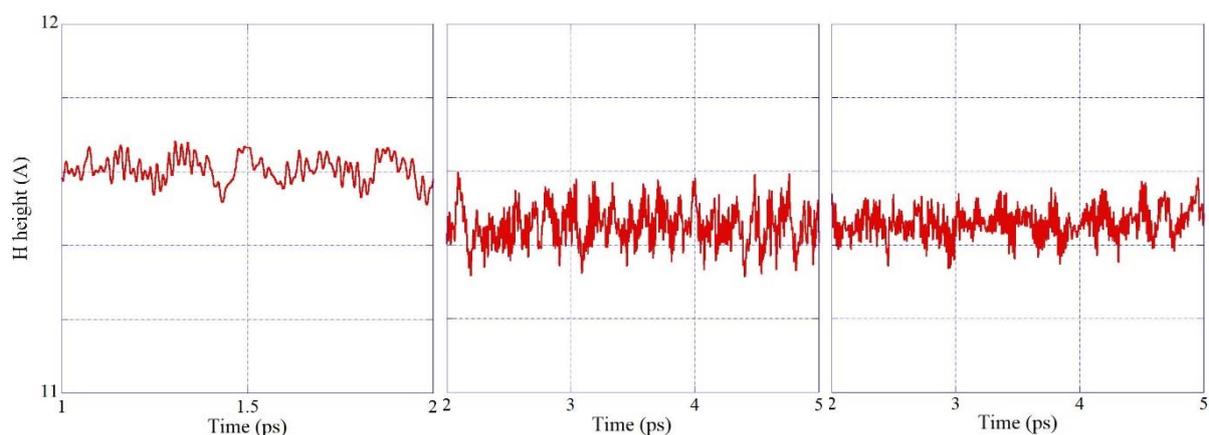


図6 SiC上のH原子の高さの時間変化 左はBLがなくH原子の数が18の場合、中央はBLがありH原子の数が8の場合、右はBLがありH原子の数が18の場合の結果である。

る。H原子がない場所のBLの高さは概ね 12.5\AA となっており、図4左のグラフで示されるH原子がない場合のBLとほぼ同じ高さになっていることがわかる。また、H原子付近、H原子がない場所のどちらについても濃度によるわずかな差が生じており、H原子濃度が高くなるとBLの位置が高くなっていることがわかる。これは、H原子の存在によって、その直上のBLのC原子だけでなく、そのC原子に結合しているC原子もつられて上方に移動しているためと考えられる。

次にH原子の高さの時間変化を図6に示す。H原子濃度2種類に加えて、BLがない場合のH原子の高さも調べた。BLがある場合の濃度の異なる系2種を比較すると、H原子の高さはほぼ同じであり、H原子の濃度に依らないようである。さらに長時間調べることによりわずかな差が見つかるかもしれないが、少なくともその差はかなり小さいことが推察される。一方で、BLがない場合を見ると、明らかにH原子の位置が高くなっていることがわかる($\sim 0.15\text{\AA}$)。これは、BLの存在によってH原子が下方に抑えられていることを示す。上記にも説明したように、BLとH原子は反発しているためにBLは上方に浮いていたが、同時にH原子はBLによって下方に押しつけられていることを意味する。Si-Hの結合長が約 1.5\AA であることを考慮すると、その高さの変化は約10%にも及んでいることになる。一方、ここでは示さないが、H原子の振動のうち、表面と平行な方向の成分については、BLがないときと比べてBLがある場合に大きくなっていることもわかった。H原子があるSi-DBサイトから隣接するSi-DBサイトへ移動するためにはその中間点付近まで熱振動によって移動する必要があるだけだが、BLの存在によって表面と垂直な方向の成分が減り、表面と平行な方向の成分が増えることによってH原子の拡散が促進されていると考えられる。また、H濃度の違いによるH原子拡散の速さの違いについては、BLとSiC基板の間に生じるスペースの大きさが影響を及ぼしている可能性がある。図4、5で示したようにH原子の存在によってBLはSiC基板から少し浮いている。具体的には、図3で見えるよう

に、H原子周辺でBLが大きく浮いている状況となっている。BLが浮くことにより大きなスペースが生じ、このスペースがあるためにH原子拡散がしやすくなると考えられる。

4. まとめ

SiC上に形成されたBL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/SiC界面に存在するH原子の拡散がH原子の濃度に依存することを見いだした。BLの高さ、H原子の高さなどの解析から、H原子の存在によって界面に生じるスペースによってH原子の拡散が促進されるというメカニズムを提案した。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] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda e, K. Minami, T. Ohno, "Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network", *Comp. Phys. Comm.* 244, 264-276 (2019).

Simulation on H Atoms in Graphene/SiC Interface

Project Representative

Takahisa Ohno National Institute for Materials Science

Authors

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

^{*1} National Institute for Materials Science

We investigated the interaction between graphene buffer layer (BL) grown on SiC substrate by the 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 the resultant H atoms adsorb at Si dangling bonds of SiC surface. To study the diffusion of H atoms in a BL/SiC interface, we performed a molecular dynamics simulation at a temperature of 1500 K and found that the H-atom diffusivity depends on the H atom coverage. Through the analyses of the BL and H-atom heights, we also found that BL above H atoms reduces the vibration of H atoms along the direction normal to the surface and enhances those along the direction parallel to the surface, leading to the enhancement of the H-atom diffusivity seen for a higher H-atom coverage case.

Keywords : graphene, silicon carbide (SiC), hydrogen (H), first principles molecular dynamics

1. Introduction

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 diffusion of H atoms intercalated between BL/SiC interface 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 H₂ molecules intercalated into BL/SiC interface spontaneously dissociate and each resultant H atom makes a bond with a substrate Si atom. To study the H diffusion in a BL/SiC interface in detail, we performed a molecular dynamics (MD) simulation at the temperature of 1500 K. Figure 1 shows the time evolution of the mean square displacement (MSD) of H atoms. Here, we consider two cases.

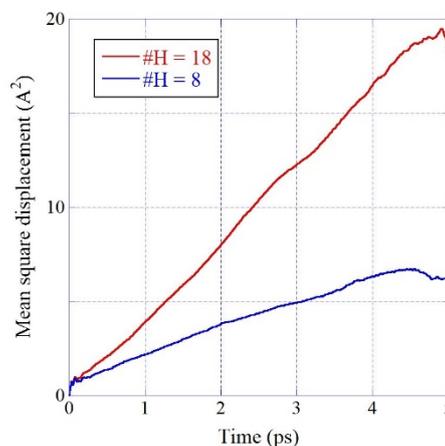


Fig. 1 Time evolution of the mean square displacement (MSD) of H diffusion: eight H atoms case (blue) and eighteen H atoms case (red).

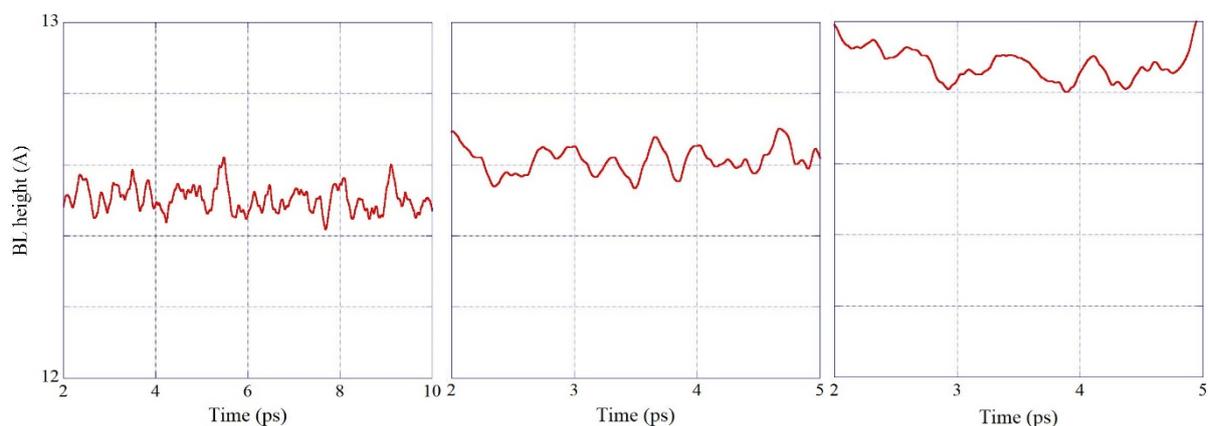


Fig. 2 Time evolution of the height of BL grown on SiC substrate: zero-H-atom case (left), eight-H-atom case (center), and eighteen-H-atom case (right).

One is an eight-H-atom case (blue) and the other is an eighteen-H-atom case (red). The inclination of MSD corresponds to the diffusivity. Then, the difference in the inclination of MSDs shown in Fig. 1 means that the H-atom diffusivity depends on the H coverage. The dependence must be related to the interaction between BL and H atoms. To investigate the influence of BL on the diffusivity, we analyze the height of BL and H atoms. Figure 2 shows the time evolution of the BL height. The BL height depends on the H coverage. A higher H coverage system has a higher BL position. It is considered that this is due to the breaking of the bonds between BL and SiC substrate and the repulsive force between H atoms and BL. This effect is more significant in a higher H coverage system. Figure 3 shows the time evolution of the H-atom height. Here, we also simulated an eighteen-H-atom system without BL. H atom position in a system without BL is apparently higher than those in systems with BL. The repulsive force between BL and H atoms have H atoms go down. Instead, H atoms vibrate along the direction parallel to the surface more than those in a system without BL. This wider area of the H-atom vibration along the surface helps a H atom approach to the neighboring surface Si atoms and hop to them, leading to the enhancement of the H-atom diffusivity.

4. Summary

We investigated the diffusion of H atoms intercalated into BL/SiC interface by using first-principles calculations. It is found that the H atom diffusivity depends on a H-atom coverage. This is related to the change in the vibration area of H atoms.

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] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, T. Ohno, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network”, *Comp. Phys. Comm.* 244, pp.264-276 (2019).

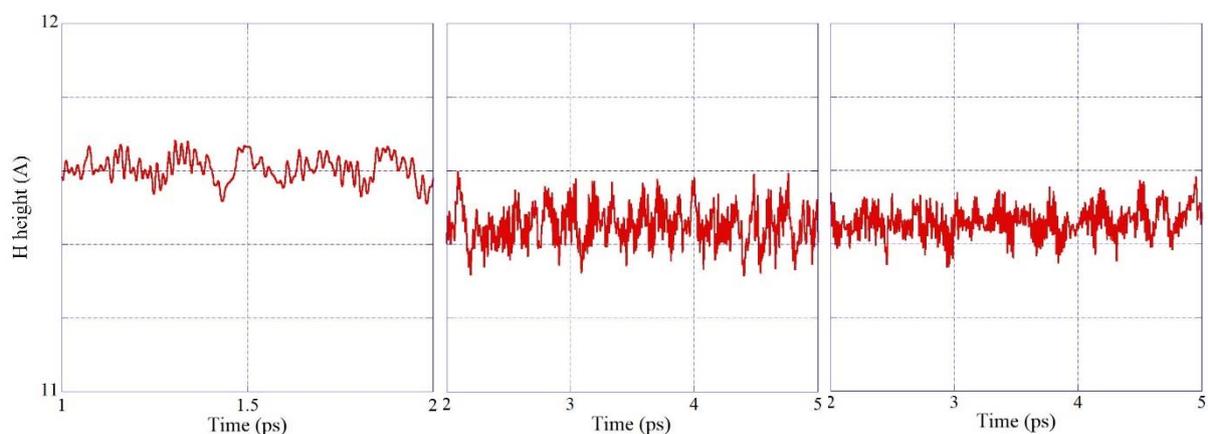


Fig. 3 Time evolution of the height of H atoms: an eighteen-H-atom case without BL (left), an eight-H-atom case with BL (center), and an eighteen-H-atom case with BL (right).