

## 低炭素社会実現のための密度汎関数法に基づいた第一原理分子動力学シミュレーション技術の開発

大野 隆央 (物質・材料研究機構 理論計算科学ユニット)

### 1. 研究の目的・背景

地球温暖化が言われて久しいが、その原因物質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。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や分子ハイドレートに関する研究を行った。

### 2. 計算手法

PHASE/0 は、東大生産研、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 20% を達成している。

### 3. 結果・検討

炭素原子はその結合の仕方によってその性

質を大きく変える。ダイヤモンドは最も硬い物質として知られており、炭素繊維は軽量で丈夫な性質を利用して航空機材料などに使われている。グラフェンは炭素原子が 2 次元的に結合した、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積極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、金属上での CVD 成長、SiC 上の Si 熱脱離法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、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。

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) 2000K の MD を約 1 ピコ秒の間行った後、急冷することを 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)は成長面を上から見た図、(b)は断面図である。この構造を見ると、(a)からは少数の環構造がバラバラに存在していること、(b)からは少数の環構造以外の多くの C 原子が 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 (この温度は実際の成長条件に合わせた) の MD 計算を行った。(c)、(d)は 2.6 ピコ秒後の構造の鳥瞰図、断面図である。(c)では(a)と比べて環構造が凝集して 2 次元的な構造を形成して

いることが見て取れる（特に図の右側に大きく成長した領域があることがわかる。）。これらは環構造そのものが動いて凝集したのではなく、(a)で見られた環構造がチェーン構造の分解・環構造の再形成を繰り返す間に局所的に複数の環構造が形成された結果として安定化し、成長核になったものと考えられる。(d)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る「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。

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次元構造には明確な違いがある。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球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。

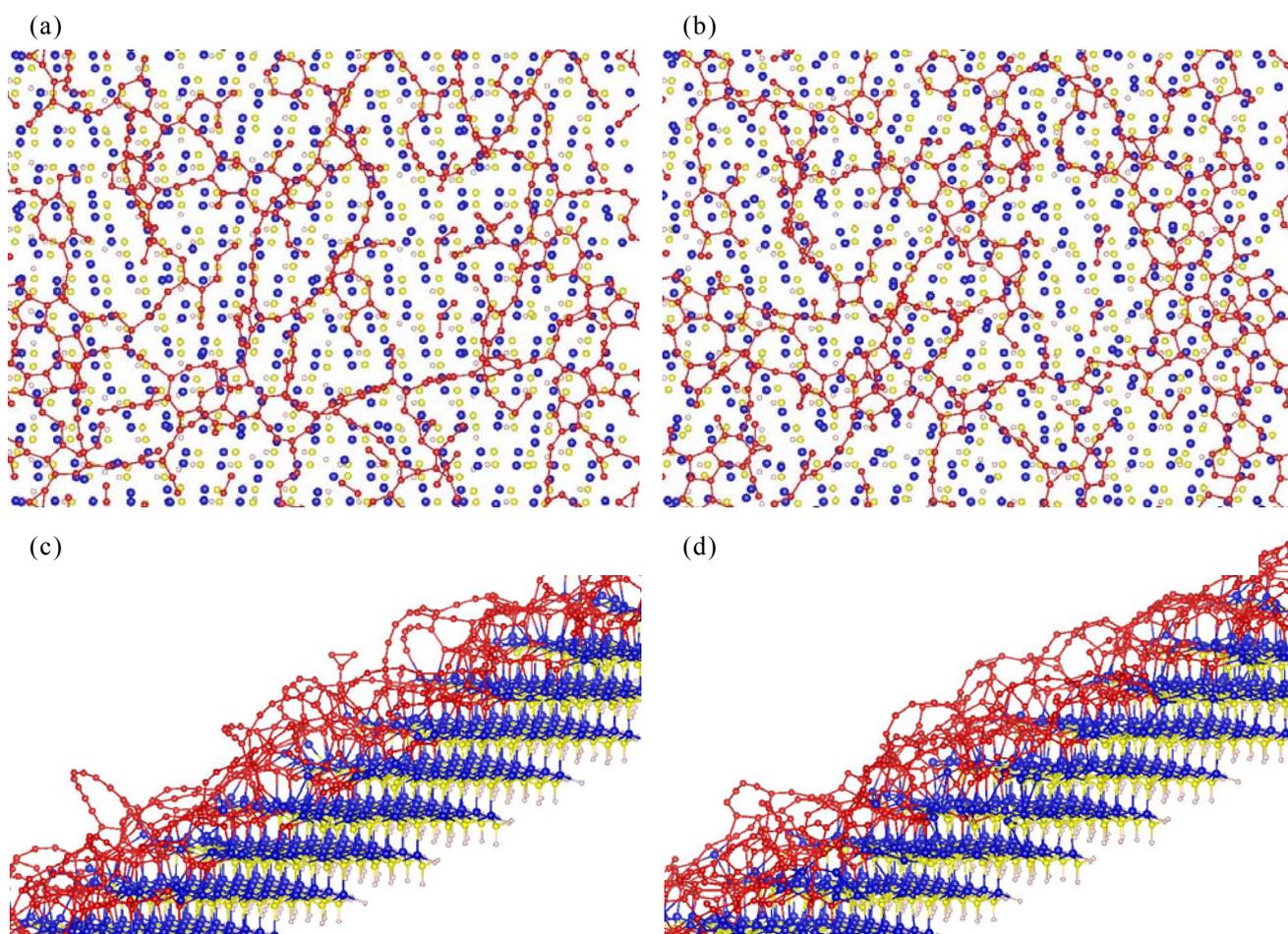


図1 SiC表面上のグラフェン成長中の構造 (a)初期構造 ( $t=0$ ) の鳥瞰図、(b)初期構造の断面図、(c) $t=2.6$  ピコ秒の鳥瞰図、(d) $t=2.6$  ピコ秒の断面図。赤丸はC-C結合を持つC原子（グラフェン成長に関係すると考えられる）である。青丸はSi原子、黄色丸はSiC中のC原子である。