

水素インターカレーションしたグラフェン/SiC界面の電子構造解析

石井 純子・松嶋 茂憲

First-principles energy band calculation of hydrogen-intercalated graphene on SiC surface
Junko Ishii and Shigenori Matsushima

Abstract

We investigate the changes in the electronic structure of a graphene layer deposited on a Si-rich SiC (0001) surface before and after hydrogen intercalation using a first-principles energy band calculation. As a result, the energy needed when the graphene layer exfoliated from the SiC surface is estimated to be 1.8019 eV. The adsorption energy of hydrogen on SiC surface as calculated from the total energy change before and after hydrogen adsorption was relatively small. This result suggests that hydrogen easily bonds to Si dangling bonds on SiC surface. When Si dangling bonds on SiC surface are passivated by hydrogen, the graphene layer on SiC functions as a quasi-free-standing (QFS) graphene layer. Therefore, our results demonstrate the effectiveness of the hydrogen intercalation technique to prepare QFS epitaxial graphene on Si-rich SiC (0001) substrate.

Keywords: Graphene, Hydrogen-intercalation, SiC surface, First-principles, Energy band

1. はじめに

グラフェンを作製するためには、機械的に剥離する方法以外に、CVD法、SiC熱分解法、酸化グラフェン還元法などいくつかの方法がある[1]。SiC熱分解法は、不活性ガス中（or 真空中）においてSiC単結晶基板を高温（1200～1700 °C）で加熱処理して基板表面のSi原子を昇華させるものである。その結果、基板上にはC原子のみが残留して再構成することによってグラフェン層が形成される。SiCウェハー上にグラフェンが直接成長するため、SiC熱分解法は電子デバイスへの応用において非常に注目されている。

Fig. 1に示すように、六方晶系SiCのSi-rich SiC (0001) 面にエピタキシャル成長したグラフェンには、構造的乱れが発生しない。グラフェン/SiC界面には、グラフェンとSi原子間に共有結合が形成され、バッファ層（buffer layer : BL）として機能し、その表面構造は $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ であることが知られている[2, 3]。BL上に積層した第二層グラフェンでは、グラフェンの特徴であるDiracコーンが観察される。しかしながら、その電子移動度はグラフェン単独の場合よりも小さくなってしまう。これは、BL内に存在するSiのダングリングボンドに起因する格子振動が伝導電子を散乱するためと考えられている[4]。このダングリングボンドは、水素ガス中でグラフェン/SiC基板をアニール処理すると、水素と共有結合して消滅する（水素終端処理）。この処理を行うと、第二層グラフェンにおける移動度がグラフェン単独の値まで向上することが確認されている。この処理は、水素インターカレーション法と呼ばれている[5]。その一方で、水素インターカレーションを実施すると、グラフェンがSiC基板から剥離することが報告されている[6]。したがって、水素インターカレーシ

ンによってBLの構造的特性および電子状態がどのように変化するか調べることは、大変に興味深い。

本研究では、水素インターカレーション前後におけるグラフェン/SiC界面の構造変化によって、グラフェンの電子状態やグラフェン/SiC界面の全エネルギーがどのように変化するか知見を得るために、第一原理分子動力学計算および第一原理エネルギーバンド計算を実施した。

2. モデルと計算方法

第一原理計算のモデルには、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ SiC基板上に 2×2 グラフェン層が積層したものを使用した(Fig. 1)。 $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}) R30^\circ$ SiC基板上に 13×13 グラフェン層が配置する場合と比較すると、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ SiCモデルではわずかな歪みが生じることが知られている[7]。しかしながら、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ SiCモデルにおいても、実験的に得られたエネルギーバンド構造を

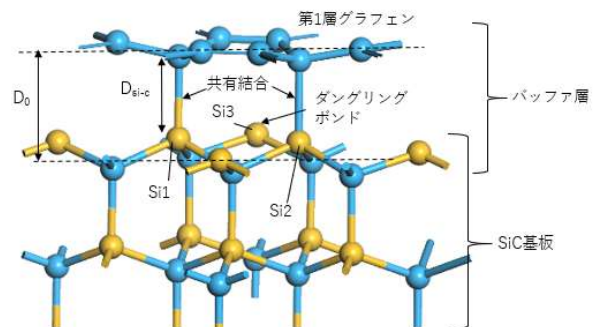


Fig. 1 4H-SiC (0001) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ 上にグラフェンを1層積層した構造モデル (モデルA)

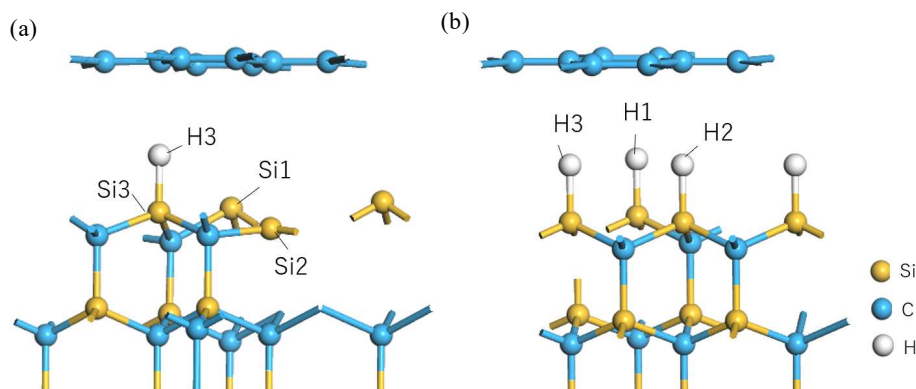


Fig. 2 構造最適化後の構造 (a) モデルAに水素原子を1つインターカレートした場合 (モデルA-H3) , (b) モデルAに水素を3原子分インターカレートし、SiC表面のSiをすべて水素終端した場合 (モデルA-H_{all})

よく再現することが確認されている[7]。第一原理分子動力学計算による構造最適化は、格子定数と原子位置の両方について実施した。グラフェン/SiC界面に水素を導入した計算モデルでは、格子定数はインターカレーション前と同じ値として固定し、原子座標のみを最適化した。水素をインターカレートしたモデルは、Si3がH3で終端されたものとSiC基板表面のすべてのSiがHで終端された2種類とした。

第一原理エネルギーバンド計算は、一般化勾配近似 (GGA) の枠内においてCASTEPコード[8]によって実行された。擬ポテンシャルには、Vanderbilt[9]によって考案された非局所型を使用し、平面波カットオフエネルギーは550 eVとした。第一ブリルアン領域 (first Brillouin zone : FBZ) 積分におけるk点サンプリングは、 $7 \times 7 \times 1$ のk点グリッドを用いて25個の既約なk点を選択した。ファンデルワールス力は、Tkatchenko-Scheffler (TS) 法[10]により取り入れた。また、水素インターカレーションによって、グラフェンがSiC表面から剥離する過程の遷移状態とエネルギーを評価するため、Linear Synchronous Transit / Quadratic Synchronous Transit (LST / QST) 法を用いた[11]。

3. 結果と考察

3.1 構造と電子状態

最初に、モデルAについて格子定数と原子位置を最適化した。構造最適化後の構造をFig. 1に示す。モデルAでは、Si-rich SiC基板表面に3種類のSiダングリングボンドが存在する。そのうち2つ (Fig. 1 (a) のSi2とSi3) は sp^3 混成軌道を形成しており、グラフェン層のC原子と共有結合を形成する。残りの1つ (Fig. 1 (a) のSi1) は sp^2 混成軌道を形成し、グラフェン層とは共有結合しない。なお、モデルA-H3は、Si3にHを吸着させたものである。

モデルA とモデルA-H3では、SiC基板表面とグラフェン第1層との間隔 (D_0) は、それぞれ0.2285 nmと0.3988 nmであった。この結果は、モデルAに水素が導入されることによってグラフェン第1層とSiC (0001) 表面との距離が増大すること、即ち、グラフェンとSiC間の共有結合力が減少し、グラフェン層がSiC基板表面から剥離する傾向にあることが示唆される。モデルA-H_{all}では、SiC基板とグラフェンの距離が0.4523 nmとさらに増加し、明らかな剥離状態にあることが確認された[12]。

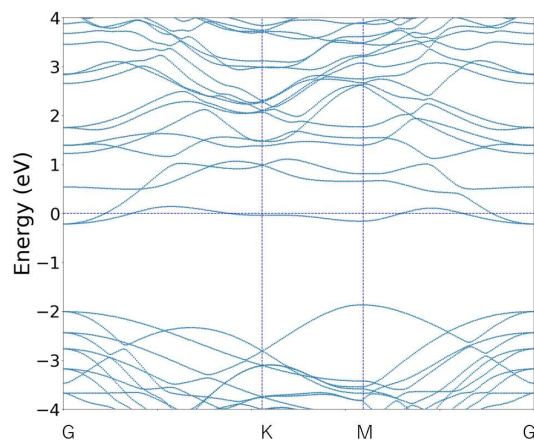


Fig. 3 SiC/グラフェンモデル (モデルA) のエネルギーバンド構造

Fig. 3には、モデルAに関して得られたエネルギーバンド図を示す。この結果は、Mattauschらの結果をよく再現している[7]。前述したように、SiC基板表面には3種類のSiダングリングボンドが存在しており、その中の2つはグラフェンと共有結合を形成しているが、残りの1つは共有結合していない。Fig. 3では、電子によって占有されたエネルギー準位がFermi

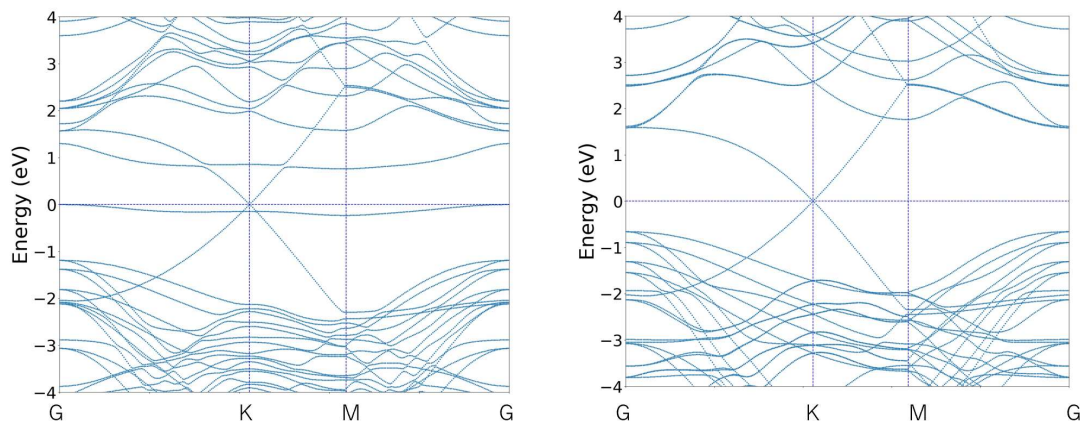


Fig. 4 (a) 水素 (H3) が吸着したモデル (モデルA-H3) と (b) 水素が表面Siのすべてに吸着したモデル (モデルA-Hall) のバンド構造

準位に位置している。このことは、SiC基板表面にSi-ダングリングボンドが存在することによって、金属状態が生じていること意味している。モデルA-H3とモデルA-Hallに関して得られたエネルギーバンド図をFig. 4に示す。上述したように、モデルA-H3についてはグラフェンと共有結合したSiが水素によって終端されると、第1層グラフェンがSiC基板から剥離する傾向が認められる。そのため、Fig. 4 (a) の0 eVや1 eV付近に観察されるエネルギー準位は、Fig. 3の場合と同様に、Siダングングボンドに起因するものと考えられる。SiC基板表面のすべてのSi原子を水素で終端するとFermi準位付近のエネルギー準位が消失し、グラフェンの特徴であるDiracコーンが出現した (Fig. 3 (b))。このことは、モデルAでは、BL層として機能していたグラフェン層がSiC基板表面から剥離し、独立したグラフェンとして機能することを意味している。

3.2 剥離に伴うエネルギーの変化

水素インターカレーション前後におけるモデルの全エネルギー変化から、各計算モデルにおける水素の吸着エネルギー (E_{ad}) を求めた。水素の吸着エネルギーは、次式で定義される。

$$E_{ad} = E_{total} - E_A - \mu_H \quad (1)$$

ここで、 E_{total} と E_A は、それぞれ水素がインターカレーションされたモデルとされていないモデルの全エネルギー、 μ_H は、H原子の化学ポテンシャル (-12.4918 eV) である。モデルAでは、H3の吸着エネルギーは-3.2815 eVとなり、モデルAに3つの水素原子が吸着した場合 (モデルA-Hall) の吸着エネルギーは、-13.6466 eV (水素1原子あたりの平均は-4.5489 eV) であ

った。吸着エネルギーが負であることから、水素原子はSiC基板表面に容易に吸着すると考えられる。

さらに、SiC基板表面からグラフェンが剥離する過程のエネルギー変化を評価するために、LST/QST法による計算を実行した。その結果をFig. 5に示す。Fig. 5から、剥離前 (状態X) と剥離後 (状態Y) では、後者の方が1.8019 eVだけエネルギーが高いことがわかる。このことから、SiC基板表面のグラフェンは、剥離するよりも共有結合している状態の方が安定であると予想される。

さらに、SiC基板表面上にグラフェンが共有結合した場合、SiC基板からグラフェンが剥離する場合、グラフェンが剥離したSiC基板表面に水素原子が吸着した場合の全エネルギーを比較した (Fig. 6)。図から、グラフェンが剥離するためには、1.8019 eVのエネルギーが必要であることがわかる。一方、水素がSiC基板表面上に吸着すると全エネルギーが減少し、SiC基板表面のすべてのSiが水素で終端されると、全エネルギー

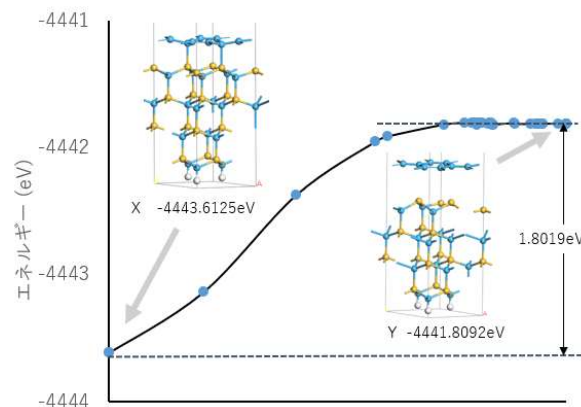


Fig. 5 グラフェン/SiCにおけるグラフェン剥離のエネルギー変化

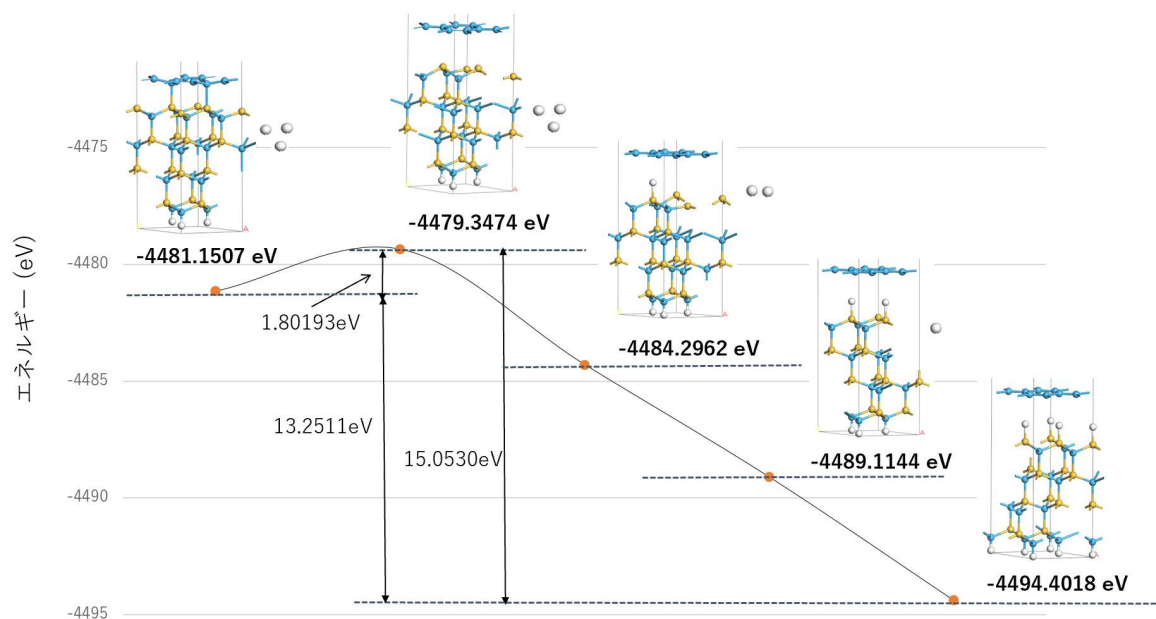


Fig. 6 グラフェン/SiCにおけるグラフェン剥離と水素吸着のエネルギー関係

ーが15.0530 eV減少した。SiC基板表面にグラフェンが積層した場合と比較して、水素をインターカレートするとグラフェンが剥離するが、その一方、SiC表面に水素が吸着すれば、逆に全エネルギーが13.2511 eV減少することがわかった。SiC基板表面からグラフェンが剥離するためには、外部からエネルギーの供給が必要である。また、SiC表面に水素が吸着することによって、剥離したSiC基板表面構造も安定に存在するということがわかった。

4. まとめ

本研究では、グラフェン/SiC (0001) 界面に水素がインターカレートされたモデルを構築して、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を実施した。モデルA, モデルA-H3, モデルA-Hallに関する検討から、グラフェンとSiC基板表面との界面に水素が導入されると、グラフェンとSiC表面の共有結合力が減少し、グラフェン層がSiC基板から剥離する傾向にあること、グラフェンが剥離した表面にはSiダングリングボンドが存在し、その表面は金属状態であること、剥離したグラフェンは独立したグラフェン層として振舞うことがわかった。吸着エネルギーを計算すると、水素はSiC表面に吸着し易いことがわかった。さらに、全エネルギーの比較から、グラフェンがSiC表面と共有結合する場合よりも、SiC表面のダングリングボンドのすべてに水素が吸着すると13.2511 eVだけエネルギーが減少することがわかった。これらの知見から、SiC基板上にエピタキシャル成長したグラフェンに水素終端処

理を施すと、剥離したグラフェン層を容易に得ることができると考えられる。

参考文献

- [1] 乗松 航, 日本結晶学会誌, **61**, 35 (2019).
- [2] J. Hass, W. A. de Heer, E. H. Conrad, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 323202 (2008).
- [3] C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt, M. Franke, K. Heinz, *Phys. Rev. B*, **76**, 245406 (2007).
- [4] E. Minamitani, R. Arafune, T. Frederiksen, T. Suzuki, S. Mohammad F. Shahed, T. Kobayashi, N. Endo, H. Fukidome, S. Watanabe, T. Komeda, *Phys. Rev. B*, **96**, 155431 (2017).
- [5] E. Pallecchi, F. Lafont, V. Cavaliere, F. Schopfer, D. Mailly, W. Poirier, A. Ouerghi, *Sci. Rep.*, **4**, 4558 (2014).
- [6] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 37, 374009 (2010).
- [7] A. Mattausch, O. Pankratov, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 76802 (2007).
- [8] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [9] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**, 7892(R) (1990).
- [10] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 73005 (2009).
- [11] N. Govind, M. Petersen, G. Fitzgerald, D. King-Smith, J. Andzelm, *Comput. Mater. Sci.*, **28**, 250 (2003).
- [12] J. Ishii, S. Matsushima, M. Naitoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 035001 (2019).

(2019年11月 5日 受理)