

Cu 表面上の CVD グラフェン成長に関する第一原理的研究

A first principles study on CVD graphene growth on copper surfaces

物質・材料研究機構¹, 高効率電子デバイス材料コンソーシアム², 東京大学生産研³○田島暢夫^{1,2}, 金子智昭^{1,2}, 奈良純^{1,2}, 大野隆央^{1,2,3}National Institute for Materials Science¹, MARCEED², the University of Tokyo³○Nobuo Tajima^{1,2}, Tomoaki Kaneko^{1,2}, Jun Nara^{1,2}, Takahisa Ohno^{1,2,3}

E-mail: ntajima@nims.go.jp

近年、グラフェンの半導体デバイスへの応用に関心が持たれるようになり、この関連での研究が多く報告されるようになった。炭化水素を原料とした銅表面上での CVD 成膜は、こうした研究の中で最もよく用いられるグラフェン生成法である。半導体デバイスへの応用を考えた場合、グラフェンは大面積で結晶性の高いものであることが望ましい。Cu-CVD 系は大面積の一層グラフェンを簡便に作成できる点で好都合であるが、この方法で生成されるグラフェンの質はあまり良くないと言われており、高い結晶性を獲得するために如何に CVD 成長を制御するかが課題となっている。

Cu-CVD で生成されるグラフェンの構造は炭素クラスター核生成とその成長の挙動によって決まるため、これらのキーステップを理解することは非常に重要である。我々は、その基本的な反応ステップとして、①C-C ダイマーの形成と②グラフェン端(zigzag(ZZ)端と armchair(AC)端)への炭素原子取り込みの過程に着目し、第一原理計算に基づく解析を行ってきた。本講演では、②に対する検討の結果を発表する。

適当なサイズの Cu 表面モデルを用いて拘束 MD 計算を行い blue moon 法により反応の自由エネルギーを解析した。代表的な実験系を想定して Cu(111)面上の 1000°C の反応を検討した。図 1 に検討した反応を示した。この一連の反応は、全体を繰り返せば 6 員環を再帰的に増やすことができる、そういう意味でのグラフェン成長の可能な反応経路で、静的な計算では既に調べられている(H. Shu *et al.* *ACS-Nano*, **6**, 3243 (2012))。しかしながら Cu-CVD の反応温度は銅の融点に近いので、動力学的な計算により検討することが望ましい。

以下のような結果を得た。i)各素反応はいずれも活性化障壁が 1 eV 前後の反応である (AC エッジの 0→1 のプロセスは除く)。因みに静的計算では最大で 2 eV 程度の値が報告されている。ii)この活性化障壁は C-Cu→C-C の結合の組み替えにより生じるものである。iii)過去に行った①に対する検討の結果を参考にすると、②のプロセスは炭素クラスター核生成より若干高エネルギーのプロセスらしい。詳細は当日報告する。

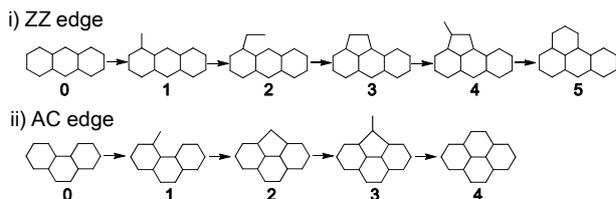


図 1. 検討した炭素原子の反応。

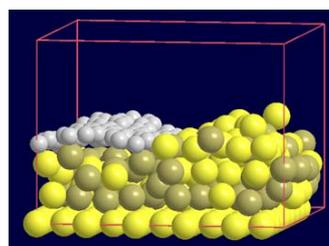


図 2. MD 計算のスナップショット。(ZZ 端反応のステップ 1 (図 1)に対応。白:炭素原子, 黄:銅原子。)

謝辞: 本研究は HPCI 戦略プログラム(分野 4)の支援を受けて行った。計算には京計算機を使用した。