

h-BN で部分的に覆われた Cu 上のグラフェン成長初期過程の理論

Theory on Initial Stage of Graphene Growth on Cu partially covered with h-BN

影島博之¹, Shengnan Wang², 日比野浩樹³

Hiroyuki Kageshima¹, Shengnan Wang², and Hiroki Hibino³

1 島根大院自然科学, 2 NTT 物性基礎研, 3 関西学院大理工

1 Shimane Univ., 2 NTT Basic Research Labs., 3 Kwansei Gakuin Univ.

E-mail: kageshima@riko.shimane-u.ac.jp

グラフェンは半導体であるが h-BN は絶縁体であるため、これら 2 つの物質の横方向・縦方向のヘテロ構造を自由自在に作る事ができれば、エレクトロニクス応用で新しい世界を切り開くことができる[1]。このようなヘテロ構造を CVD 法によってボトムアップ的に制御して形成することがどの程度可能であるのかを知る助けとして、我々は h-BN で部分的に覆われた Cu(111)表面上でのグラフェン成長の初期過程を第一原理計算を用いて検討してきた[2]。前回は、C が h-BN/Cu の界面に吸着しやすいこと、その際 h-BN シート内の B と結合を持つ構造(H3)が最安定であること、結合が切れた準安定な構造(H3NB)も存在すること、面内方向の最適拡散経路と障壁高さ、などを報告した。今回は、その後の検討の進展について報告する。引き続き、比較対象として、グラフェン/Cu とベアな Cu 表面についての検討も行い、また h-BN と Cu 表面の相互作用を正しく表現するために自己無撞着 vdWdf version 1 法を用いてファンデルワールス力の効果を取り入れた。

まず、前回最安定な吸着サイトは H3 ではなく、Cu の最外層 1 層目と 2 層目の間の隙間の SS であることを報告したが、H3 からこの SS への直接の縦方向拡散障壁高さを検討した (図 1)。h-BN/Cu の場合は 0.33eV、グラフェン/Cu の場合は 0.43eV、ベアな Cu 表面の場合は 0.43eV であった。これらの値はいずれの場合でも、面内拡散の障壁高さ 0.14eV (h-BN/Cu)、0.26eV (グラフェン/Cu)、0.11eV (ベア Cu)に比べて 0.1eV 以上高い。valley サイトを経由した場合の縦方向拡散障壁高さは 0.21eV (h-BN/Cu)、0.31eV (グラフェン/Cu)、0.30eV (ベア Cu)となるが、まだ面内方向拡散障壁高さの方が低い。CVD 成長において C ソースは気相から供給されることと考え合わせると、C は主に Cu 最外層表面を面内方向に拡散することが示唆される。ただ、計算方法の詳細が拡散障壁高さの違いに影響している可能性もあるため、精査を進めているところである。

次に、h-BN が Cu 表面を部分的に覆っている場合、どのような形状となっているのかの検討を行った。ジグザグ端の h-BN ナノリボンを Cu 表面に平行において計算を始めたところ、リボンがまるまる様に端が曲がり出し、最終的には Cu 表面で端が終端されるような形状に最適化された (図 2(a))。一方、端を完全に H で終端すると、今度は Cu 表面に平行なままの形状が安定であった (図 2(b))。このような結果は Cu 上グラフェンでも報告がある[3]。自立したジグザグ端ナノリボンで H 終端の結合エネルギーを計算したところ、2.16 eV (h-BN N 端)、2.22 eV (h-BN B 端)、0.09eV (グラフェン)と違いがあった。これらのことから、縦方向成長と横方向成長を H 終端の有無で制御することが可能であることが示唆される。

謝辞) 本研究の計算には第一原理計算プログラム PHASE/0 を用いた。本研究の一部は自然科学研究機構計算科学研究センターを用いて行った。

[1] E. Maeda et al., Appl. Phys. Express **10**, 055102 (2017).

[2] 影島他、応用物理学会秋季学術講演会、19p-E308-15 (2019).

[3] X. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc. **136**, 3040 (2014).

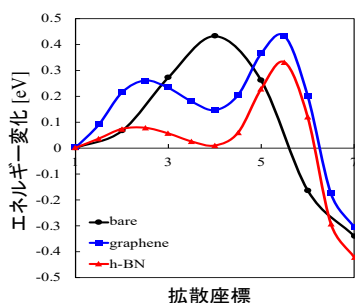


図 1. H3 から SS への直接縦方向拡散のエネルギープロファイル。

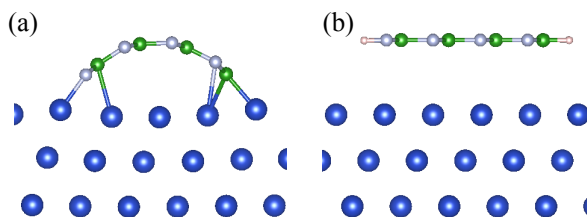


図 2. Cu(111)表面上のジグザグ端 h-BN ナノリボンの最安定構造。(a) 裸の端の場合、(b) H 終端した端の場合。