

hBN/グラフェンヘテロ構造の CVD における成長方向選択性の起源

Origin of Growth Direction Selectivity in CVD of hBN/Graphene Heterostructures

島根大¹, NTT 物性基礎研², 関西学院大³ °影島 博之¹, Shengnan Wang², 日比野 浩樹^{2,3}

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

°Hiroyuki Kageshima¹, Shengnan Wang², Hiroki Hibino^{2,3}

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

グラフェンや hBN などの二次元物質のヘテロ構造を作成することは、応用に様々な可能性をもたらす。最近、我々は hBN/グラフェンの縦型ヘテロ構造と横型ヘテロ構造の CVD 成長による作り分けに成功した[1]。Cu 基板を用い、まず C 源を導入して一層グラフェンを形成、次に BN 源を導入してグラフェンと hBN が同一面内でつながった一層横型ヘテロ構造を形成した。そして、さらに再び C 源を導入して hBN の下に一層グラフェンを形成、縦型 hBN/グラフェンヘテロ構造も形成した。我々はまた、この成長方向選択性制御の起源が、先に成長した島のエッジの H 終端にあることも提案している[2]。本発表では、成長方向選択性制御の起源に関して、第一原理計算によるさらなる理論検討の結果を報告する。

最初に裸のエッジのグラフェンナノリボン(GNR)と hBN ナノリボン(hBNNR)で覆われた Cu(111)表面のエッジ付近に、C 原子を吸着させた。C はナノリボンのエッジに吸着し(図 1(a),(b))、表面がリボンで覆われていない H3 サイトを基準とするとエネルギーは、 $3 \times 4\sqrt{3}$ モデルにおいて、GNR T1 エッジが -0.61 eV、GNR H3 エッジが -0.69 eV、hBNNR N エッジが -0.67 eV、そして hBNNR B エッジが -1.08 eV であった。リボンで覆われていない部分の Cu 表面の最外層と 2 層目の間のサブサーフェスサイト(SS)のエネルギーは -0.34 eV であるので、エッジに C が吸着した方が安定である。グラフェン島でも hBN 島でもグラフェンはエッジに成長していくものと考えられる。

次に、H 終端したエッジの場合を検討した(図 1(c),(d))。 $3 \times 6\sqrt{3}$ モデルにおいては、GNR

T1 エッジが $+0.19$ eV、GNR H3 エッジが -0.92 eV、hBNNR N エッジが $+0.16$ eV、hBNNR B エッジが -0.23 eV であった。これらの結果は、C が GNR T1 エッジと hBNNR N エッジには吸着しないことを示しており、エッジが H 終端されているとグラフェンは hBN 島のエッジに成長しにくい。ただ C は GNR H3 エッジには吸着する(図 3(c))可能性があり、グラフェン島についてはさらなる検討が必要である。

最後に、H 終端ナノリボンの場合について、ナノリボンの下も含む Cu 表面の様々な H3 サイト、T4 サイト上に C を置いた状況の計算を、 $3 \times 6\sqrt{3}$ モデルを用いて行った(図 2)。その結果、GNR でも hBNNR でも、ナノリボンの下の位置(位置 3-8)は、ナノリボンで覆われていない位置(位置 0-2, 10-12)よりも不安定であった。hBNNR B エッジや GNR H3 エッジ(位置 9)が例外であるが、これらの結果は、エッジが H 終端されている島の場合、ナノリボンで覆われていないエッジ近傍の位置で核生成してそこから成長し、ナノリボンの下に潜り込み縦型成長を実現することを示していると考えられる。

以上の結果から、先に成長したグラフェン島や hBN 島のエッジの H 終端の有無がグラフェン成長方向の制御の実現に確かに関与していると考えられる。本研究の一部は、自然科学研究機構計算機センターを用いて行われた。

[1] R. Makino, et al., Appl. Phys. Express **13**, 065007 (2020).

[2] H. Kageshima, et al., e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **18**, 70 (2020).

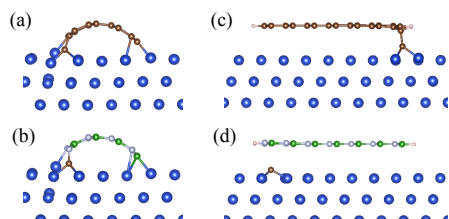


図 1. リボンエッジ付近に C 吸着したときの安定構造。(a) エッジが裸の GNR の場合、(b) エッジが裸の hBNNR の場合、(c) エッジが H 終端された GNR の場合、(d) エッジが H 終端された hBNNR の場合。

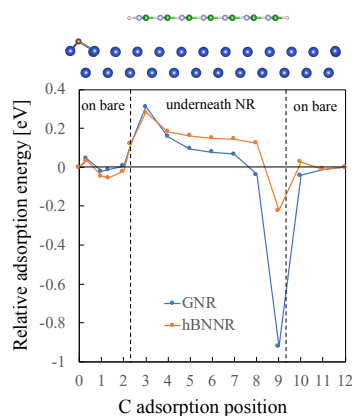


図 2. H 終端 hBNNR での C 吸着エネルギーの位置依存性。