

## (2-1-2) Si 熱分解法によるグラフェン創成プロセスに関する研究

グラフェンデバイスを実用化するには高品質でサイズの制御可能なグラフェン膜成長技術の確立が必要である。有望な成長法のひとつに、SiC 表面からの Si 原子熱脱離法があり、精力的な実験がなされており、SiC 上に良好に成長したグラフェンの HRTEM 像や STM 像が観察されている。Si 熱脱離が SiC 表面の一部にある微傾斜表面から起こり、グラフェン成長もその微傾斜表面あるいはステップ端を起点としていると指摘されている。しかし、原子レベルでの詳細な成長機構については完全な解明には至っていない。

本研究では、グラフェン成長に適した環境として考えられているステップの付いた SiC(0001)表面を取り上げ、そこでのグラフェン成長メカニズムを解明するための第一原理分子動力学法による長時間シミュレーションを行った。(中間評価時の)予備的シミュレーションにおいて、Si 原子、C 原子の脱離や結合の様子を詳細に調べた結果、わずかな構造欠陥を起点として C 原子や Si 原子が表面付近から脱離しグラフェン成長のきっかけとなる挙動が確認された。例えば、Fig.2-7 に示すように、ステップにある Si 原子の動きに誘起され余剰 C 原子がグラフェンリボンに取り込まれる成長過程等の特徴的な成長過程を抽出した。本報告では、さらに大規模(~千原子規模)の長時間シミュレーションにより、グラフェン初期成長機構について解明した結果を述べる。

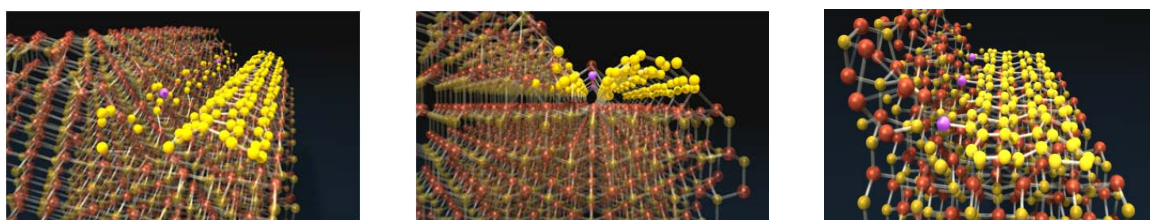


Fig.2-7 Growth of graphene on the stepped SiC(0001) surface: the surface structure with excess C atoms induced by desorption of Si atoms (left), the surface structure during the incorporation of the excess C atoms into the graphene ribbon which is initiated by the movement of a Si atom (middle), the surface structure after the excess C atoms are incorporated into the graphene ribbon (right).

### a) 微傾斜面からの Si 脱離

4H-SiC(0001)テラス面に(11-2n)微傾斜面を形成した 1,000 原子規模の系をつくり、この微傾斜面の真空に露出している部分から Si を一層分削除した後、有限温度の分子動力学計算を約 1ps の間行った後、急冷することを 3 回繰り返した。作成した系と計算手順の詳細を説明する。4H-SiC の単位格子ベクトルを  $a_B$ ,  $b_B$ ,  $c_B$  とする(第一原理計算により最適化した値は  $a_B=|a_B|=|b_B|=3.053 \text{ \AA}$ 、 $c_B=|c_B|=10.127 \text{ \AA}$  で、実験値の -0.64%、+0.74% の大きさである)と、SiC スラブと真空層を含むモデル構造の単位格子ベクトルは、 $a=6a_B6b_B$ 、 $b=9(a_B+b_B)c_B$ 、 $c=7(a_B+b_B)+1.57c_B$  である。(11-2n)微傾斜面は  $c_B$  の高さがあり、テラスは  $4 \times a_B$  の幅がある(Fig.2-8)。これを理想微傾斜モデル構造ということにする。スラブの裏面に露出する C および Si の未結合手は H 原子で終端している。スラブは薄いところでも  $c_B$  の厚さがある。初期構造ではスラブの薄いところでも  $c_B$  の厚さがある。単位格子中の (0001) テラスの面積は  $4a_B \times 6\sqrt{3}a_B = 24\sqrt{3}a_B^2$  である。微傾斜面の傾きは  $\tan^{-1}(c_B/6a_B) = 28.9^\circ$  である。テラスも含めて全体をひとつのファセットと見なせばその平均的傾きは  $\tan^{-1}(c_B/9a_B) = 20.2^\circ$  である。テラス部分の SiC 層のスタッキング(Si 原子位置の順序)は A,B,C,B の順である。Si 原子を抜く前に単位格子に含まれる原子数は総計 1116 個(C と Si がそれぞれ 480 個、H が 156 個)である。裏面の H とこれにより終端されている SiC 層だけ(他は固定し)緩和した、その後、逆に裏面 SiC および H だけを固定し、他の構造を構造緩和した。(11-2n)微傾斜表面に露出する

層を Layer1、Layer1 層の下の層を Layer2、その下の層を Layer3 とする。各層には単位格子あたり 72 個の Si 原子と同じく 72 個の C 原子が含まれている。最初に Layer1 から Si 原子を一斉に抜く。Si を抜いた後、温度を設定した MD を 1ps 以上、行う。裏面の SiC bilayer と終端している H のみ固定している。この後、構造緩和計算を(100mdstep 程度)行う。それぞれの MD および緩和過程を MD1, Relax1 とする。これを3回繰り返す(MD1 → Relax1 → MD2 → Relax2 → MD3 → Relax3)。各 MD 過程では、各 Layer に残された炭素原子が離合集散しながら構造を作る。丁度 Layer3 までの Si を抜いた時に残された炭素原子が全てグラフェンシートを作ったとすると、ファセット全面がほぼ覆われることになる。(11-2n)微傾斜面は理想微傾斜モデル構造から MD1 へ、MD1 から MD2 へ、MD2 から MD3 へ移る毎に  $3a_B/2$  づつ後退する。それにつれ、テラス部分も  $3a_B/2$  づつ  $\langle 11-20 \rangle$  方向に平行移動する。各 Layer に含まれる C のうちテラスに近いものは、Si 脱離後にすぐテラス上に落ちる。Relax3 までを前処理過程と呼ぶことにする。Relax3 のあと、再び有限温度に設定した長時間分子動力学計算を行った(MD4)。分子動力学法の時間刻み  $dt$  は 3fs に設定した(MD1、MD3 の炭素構造体の形成過程を  $dt=1fs$  と  $dt=3fs$  に設定して行い比較したところ有意な違いが見られなかったので計算負荷の小さい  $dt=3fs$  の設定を使った)。設定温度の異なる二系統のシミュレーションを行った。1500K で前処理を行ったものを SeriesA、2670K~3245K で前処理を行ったものを SeriesB とする。

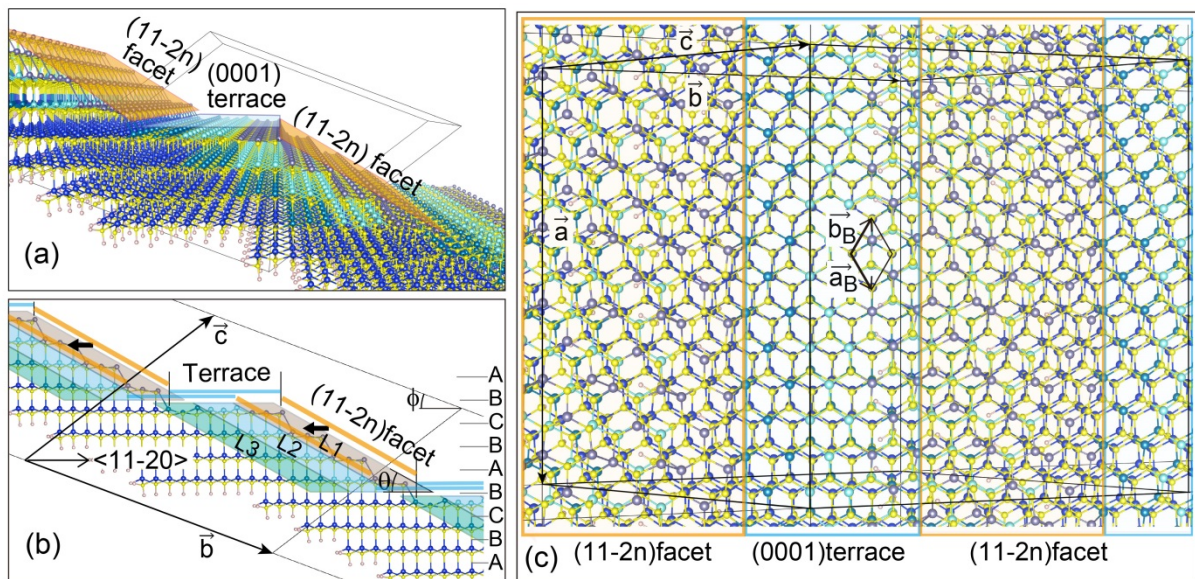


Fig.2-8 The ideal surface system that contains (11-2n) facet on (0001) terrace: (a) perspective side view, (b) parallel side view, and (c) perspective top view. Yellow and white balls are C and H atoms, respectively. Other balls are Si atoms. Si atoms in each facet layer, L1, L2, or L3 are denoted by a different color from blue of Si atoms in deep layers.

## b) 炭素鎖構造の形成

SeriesA の前処理過程は次のような経過をたどった。①Si が脱離したあとに残された炭素原子は、SiC ファセットあるいはテラス上で炭素鎖構造を作る。初期には(特に MD1 では)炭素ダイマー構造がファセット上にも、テラス上にも形成されるが、テラス上に形成されたものはファセット端に接していなければ、他の表面炭素原子と出会うまでに大きく移動する(Fig.2-9(a)の矢印で示すダイマー)。ダイマーとトライマーが接続してより長い炭素鎖に成長する様子も観測された。Fig.2-9(a)の楕円で示すものがテラス上でのその成長の様子だが、ファセット上でも同様の成長がみられる。②この炭素鎖構造は鎖両端部分のみ表面 Si に束縛されたアーチ形状をとることができ、大きく動くことが可能であ



る(Fig.2-9(a)の上側の楕円に含まれる5炭素からなる炭素鎖など)。時には一方の端の Si との結合が外れて大きく動く。③複数のこれら炭素鎖構造は、絡み合って員環構造を形成したり、壊れたりしている(Fig.2-9(b))。この過程では、グラフェンに成長していくものはなかった。

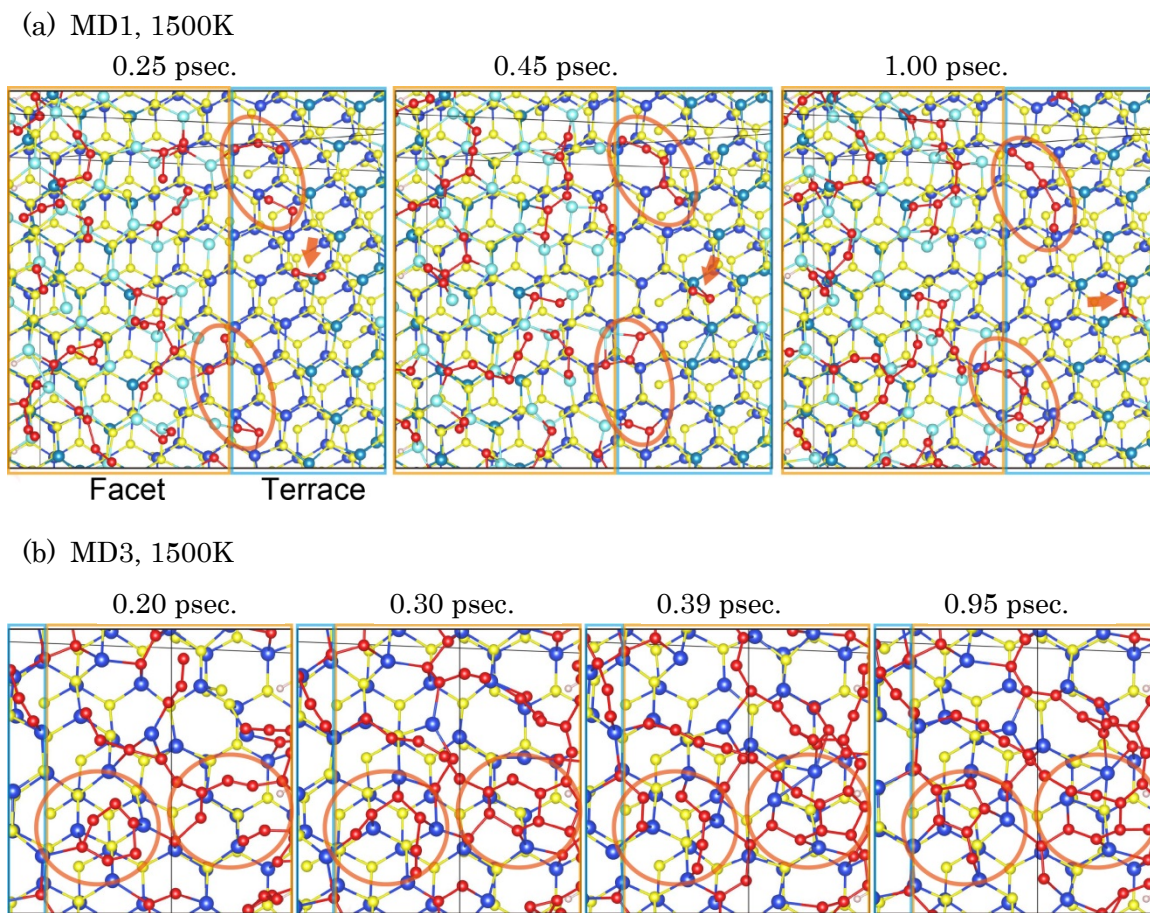


Fig. 2-9 (a) MD1 and (b) MD3 processes in the simulation series A. (0001) terrace and (11-2n) facet regions are denoted with blue and orange frames, respectively. The carbon atoms that are in C-C bond(s) are denoted by red balls. Orange arrows in (a) indicate a C-C dimer, which is formed on the terrace.

### c)炭素鎖を中間体とした炭素員環構造の形成

反応を促進することを意図して前処理過程を高温化した SeriesB のシミュレーションでも、SeriesA の前処理過程と同様に①～③の特徴的な反応が観測された。高温化により反応が促進され炭素鎖はより長鎖化する傾向があった。さらに、④複数の箇所ですぐ小さい員環構造が形成されている。前処理の最後の構造を Fig.2-10(a)および(b)に示すが、微傾斜面上の Si あるいは、SiC(0001)テラス表面の Si 原子をテンプレートとして安定化しているものが観測される(Fig.2-10(b)の R1 および R2 領域にある員環構造)。微傾斜面には5員環構造が、微傾斜面とテラスの境界に六員環構造が、テラス上には R1 領域に五員環+五員環構造と R2 領域に6+6+5+7+5員環構造が形成されている。これらは微傾斜面およびテラス上の Si 原子と結合して安定的に存在しており、また微傾斜面あるいはテラス面に平行な平面的構造である。他に、下地 Si 原子をテンプレートとせず形成される員環構造が微傾斜面上にもあった(これらはテラス上のものよりも立体的であり(MD4 の最後には縮小するか、別の員環構造に変化した))。SeriesB で形成される員環構造の方が SeriesA の 1500K でのものよりも多い。

このあと、T=2152K～3273K で長時間 MD(MD4)を行ったところ(2152K で 3.8ps、その後 3273K



で 1.1ps)、⑤臨界核サイズを超えた小員環構造に他の炭素鎖がまとわりつくように吸収され成長していった(Fig.2-10(c)および(d))。長鎖化していた炭素鎖(Ch2 および Ch1)が、もとあった員環構造に吸収され短鎖化していった。Fig.2-10(b)の R2 で示す領域には、六員環構造と五員環+五員環構造があるが、これらの間に五員環と六員環構造(Fig.2-10(d)に太字の6で示すもの)が出来て繋がった後、これを中心にして員環構造が大きくなっていった(五員環+五員環のうちの一方の五員環構造は消滅してしまったが)。この時、R2 領域に繋がっている炭素鎖(オレンジの矢印で示す Ch2)を構成する C が消費されている。Fig.2-10(b)の R1 領域にある員環構造はわずかに五員環を加えて(ひとつの五員環も七員環に変化しているが)、すこし離れた領域に七員環構造が生成している。これも別の長い炭素鎖 Ch1 の端にある炭素原子が消費されてできたものである。

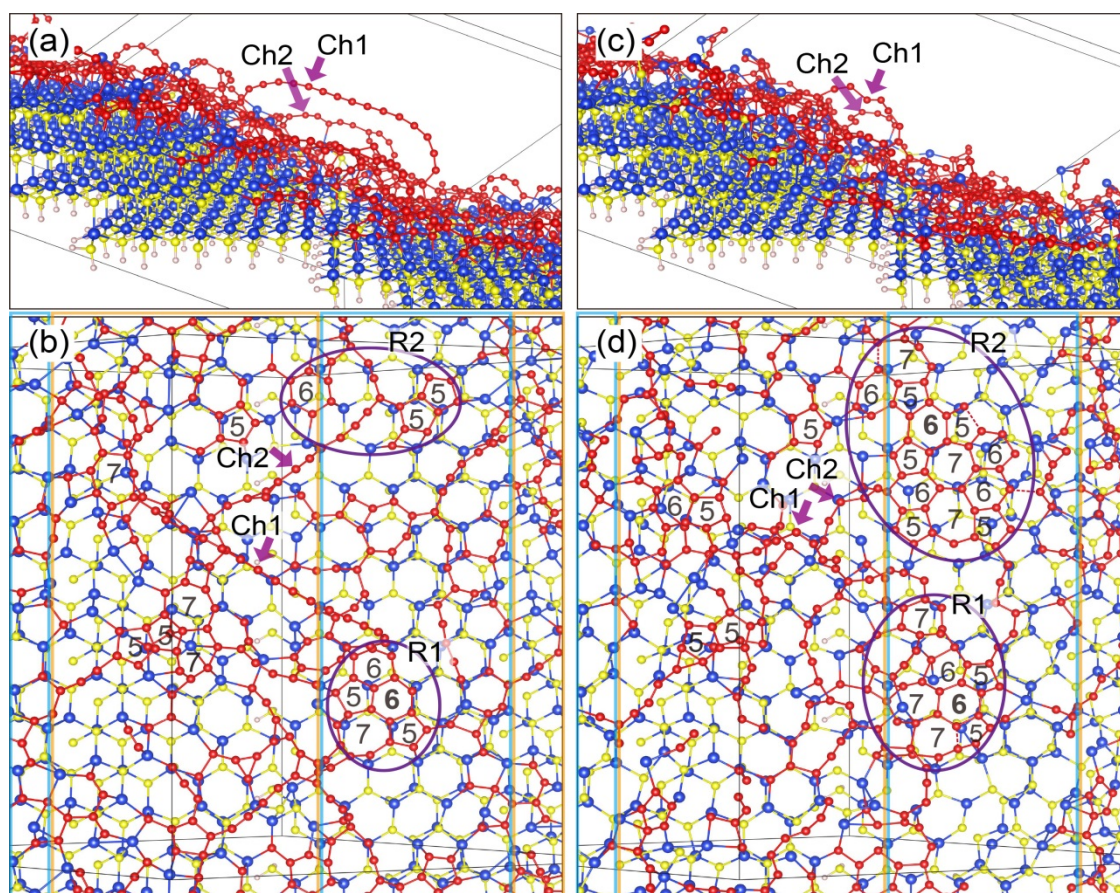


Fig.2-10 Initial and final structures of MD4 process in the simulation series B: (a) and (b) are initial, (c) and (d) are final side and top views. Numbers in the top views indicate the member numbers of C-membered rings. Ch1 and Ch2 denote long C-chains.

R1 および R2 領域にある太字の 6 で示す六員環はテラス上の3つの Si と結合している。R2 領域の太字の 6 で示す六員環は五員環および七員環構造を媒介して別の(3個のテラス上の)六員環構造と繋がっている。太字の6で示す六員環は、微傾斜面端にアームチェア端が沿うものであるが、ほかのテラス上の六員環はジグザグ端が沿う方向に向いている。R2 領域の員環構造の C-C 結合の方向は、(11-20)と垂直方向にジグザグ端とアームチェア端の両方の向きが混在している。表面 Si 原子に関しては、微傾斜面上あるいはテラスの微傾斜面と接している部分にあるものは、非常に大きく動くものがあつたが、いずれのシミュレーションでも真空中に脱離していくものは観測されなかった。

SeriesA の MD4 では 2000K の分子動力学計算を 15ps 以上継続し、同様の成長機構を観測した。

長鎖化した炭素が員環構造に変化していく様子が分かりやすいので、ここでは SeriesB の観測結果を優先して紹介した。これらの分子動力学計算から、先に炭素鎖構造が形成され、これから炭素員環構造ができる成長モードが示唆される。微傾斜面は炭素鎖構造の供給源としての役割を、テラス部分は平面的員環構造の形成を促進する役割を果たすことがわかった。

#### d)長時間シミュレーションの有効性

上記のように、Si 原子が脱離した後に残された C 原子がまず炭素鎖構造を形成し、これが絡み合っ炭素員環構造に成長していく新しい成長モードを報告した。形成された員環構造は下地 Si との結合により長寿命化し、このため実効的な臨界結晶核サイズが小さくなっている。微傾斜面上にも炭素員環構造が形成されるが小さなものは MD4 の過程で消滅するものが多かった。比較的大きなものは長寿命であるが立体的な(ナノチューブのキャップ状の)員環構造をとった。ここで紹介したものと同様の大規模・長時間の第一原理分子動力学法シミュレーションが、2 層目以降の平面的員環構造(グラフェン構造)を成長するための処方、さらには立体的構造と平面的構造を作り分ける処方を得るために有効であることが示唆される。

#### (2-1-3) Bottom-up 成長法によるグラフェン創成プロセスに関する研究

グラフェンのデバイス応用において最も問題となるのがグラフェンにギャップが存在しない事であるが、バンドギャップを導入する方法がいくつか知られている。最も有効であると考えられているのが、グラフェンのナノリボン化による量子閉じ込め効果を利用する事である。

2010 年に Cai らは Fig. 2-11(a-i)に示す 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl (DBBA) というアントラセン分子の二量体を前駆体として Au(111) 表面に超高真空中で蒸着させ、Fig.2-11(a-ii)のようにポリマー化させた後、Fig.2-11(a-iii)のように原子レベルで揃ったグラフェン・ナノリボンを合成する事に成功した。前駆体の分子構造を変える事で幅やバンドギャップの異なるナノリボンの合成も可能である。しかし、前駆体分子がアントラセンモノマーではナノリボンが形成されない事が知られている。そこで、本研究では様々な幅のナノリボン合成への知見の獲得に向けて、ポリマー化の反応について第一原理解析をおこなった。

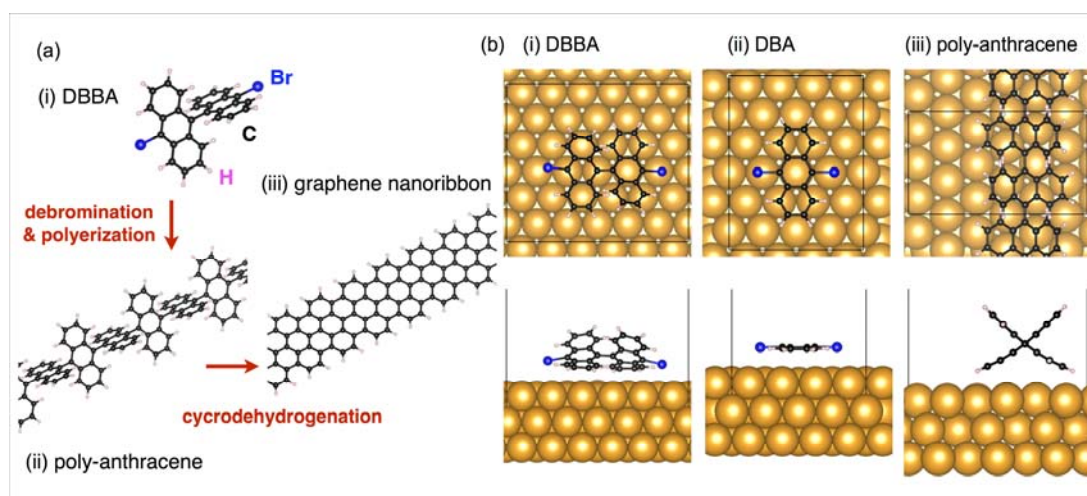


Fig.2-11 (a) Schematic illustration of graphene nanoribbon synthesis from DBBA on Au(111). The precursor DBBA (i) adsorbed on Au(111) turns into poly-anthracene (ii). The poly-anthracene turns into graphene nanoribbons after cycrodehydrogenation. (b) Adsorption of DBBA (i), DBA (ii) and poly-anthracene (iii).



## a) 計算結果

始めに、アントラセン・ポリマー形成の反応エネルギーを調べた。DBBA からアントラセン・ポリマーへの反応エネルギーは-1.762 eV であったが、9,10-dibromoanthracene (DBA) の場合には-0.893 eV と大きく異なる事が分かった。

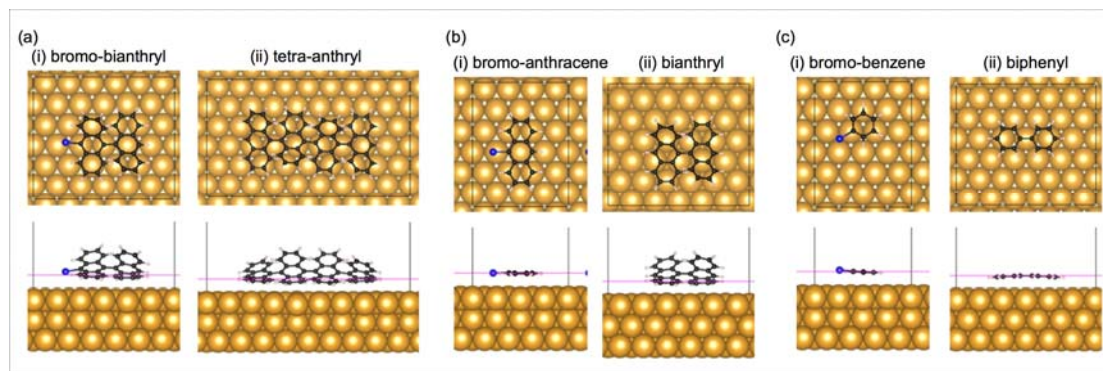


Fig.2-12 (a) Bromo-bianthryl (i) and tetra-anthryl (ii) on Au(111).

(b) Bromo-anthracene (i) and bianthryl (ii) on Au(111).

(c) Bromo-benzene (i) and biphenyl (ii) on Au(111).

The magenta lines represent height of anthracene or benzene Au(111).

この起源を調べるために、前駆体分子の二量体化のエネルギーを計算した。ここでは、簡単のために Fig.2-12 に示す bromo-aryl を用いた。反応エネルギーは bromo-bianthryl で-2.096eV、bromo-anthraceneで -0.280eV、bromo-benzeneで -2.098 eVとなり、bromo-anthracene の場合のみ発熱量が非常に小さくなった。これは bromo-anthracene は C-C 結合形成に際し三次元的な構造を取るため van der Waals 相互作用によるエネルギー利得が減るためである。一方、bromo-bianthryl の場合には始状態・終状態ともに三次元的な構造、bromo-benzene の場合には平坦な構造のため van der Waals 相互作用のエネルギー利得の変化が小さい。このように、アントラセン単量体ではグラフェン・ナノリボンが合成されず、二量体でグラフェン・ナノリボンが合成されるという実験結果と合っている。これらの結果は今後のグラフェン・ナノリボン合成の前駆体設計において重要な知見となるものである。

## (2-2)グラフェン伝導特性に関する研究

### a) グラフェン/金属電極の伝導特性

グラフェン-金属電極間の接触抵抗はデバイス応用における重要課題の一つである。グラフェン-金属接合構造に関する第一原理伝導特性解析を Co, Ni, Cu, Al, Ti, Pd, Ag, Pt, Au 等の金属電極に対して実施し、グラフェンの基礎伝導特性を抽出し、接触抵抗低減への設計指針を提示した。

グラフェン・デバイスには金属電極が不可欠であるが、グラフェンと金属電極の状態密度の違い、デバイス作成時のレジストなど異物のグラフェン-金属界面への混入や電極金属の酸化による金属電極グラフェンの接触が弱められる事などにより、グラフェン・チャンネル部分と比べ、グラフェン-金属電極間の接触抵抗は非常に大きな抵抗となっている。したがって、接触抵抗の低抵抗化は非常に重要な課題となっている。実験的には、最適な金属の探索やアニーリングなどによる低抵抗化などが報告されているが、グラフェン-金属電極間の伝導特性の改善は必須の問題と考えられている。

このような問題に対して、Fig.2-13 (a)に示す半無限金属と半無限グラフェンが部分的に重なった接合系を考え、密度汎関数理論及び非平衡グリーン関数法による第一原理伝導特性解析を行った。

具体的には、Co, Ni, Cu, Al, Ti, Pd, Ag, Pt, Au という金属電極にそれぞれに対してグラフェンと金属電極の重なり長さの長さ依存を調べ、接合系の伝導特性を抽出し、接触抵抗低減への指針を示した。

金属表面に吸着したグラフェンは、その電子状態から2種類に分類される。Co, Ni, Ti, Pd ではグラフェンの  $\pi$  軌道と金属の d 軌道の混成により強く結合しグラフェン特有の線形分散は消失するが、Cu, Al, Ag, Pt, Au では弱く結合するために線形分散は残る。この事が伝導特性の理解において非常に重要である。トランSMISSIONの計算例を Fig.2-13(b)に示す。強く結合する電極ではグラフェンと金属電極の長さを変えても伝導特性はほとんど変化しない。このような金属では、金属電極を異物が入らないような理想的な接触にする事が重要であると考えられる。一方、Cu を除いた弱く結合する金属では、電子の透過量は強く結合する金属に比べると小さいが、グラフェンと金属電極の重なり長さを増やす事により電子の透過量が増加する事が分かった。これらの金属では大面積の電極をつける事により接触抵抗を低減することが出来ると期待される。

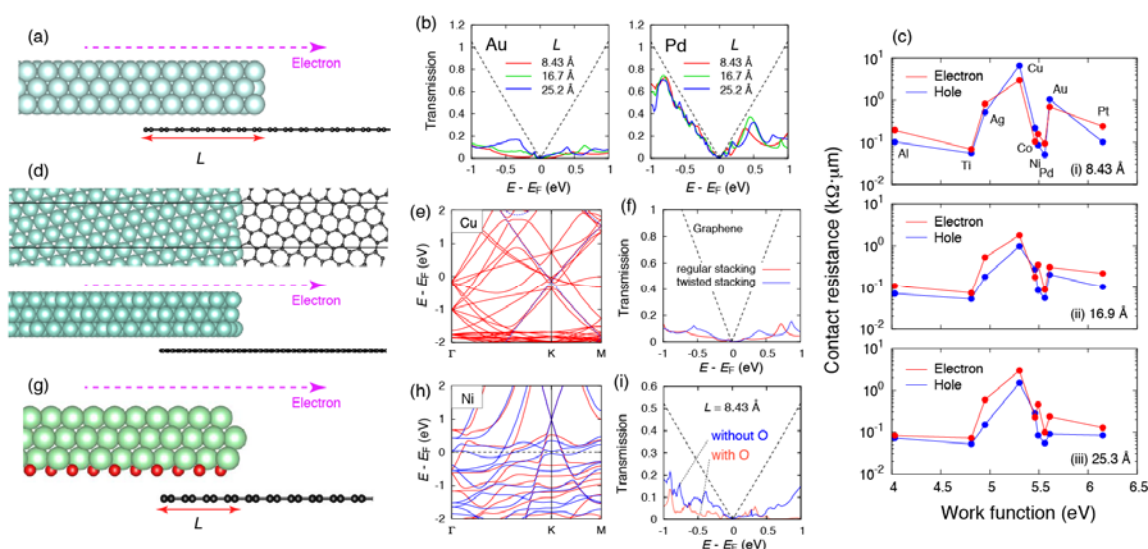


Fig. 2-13 First-principles transport analysis on graphene-metal contacted system.

(a) Device structures for transport calculations. (b) Calculated examples of transmissions for Au and Pd electrodes. (c) Work function dependence of contact resistance for several overlap length. (d) Device structures with twisted stacking for Cu electrode. (e) Band structure of graphene on Cu with twisted stacking. (f) Calculated transmission for the device with or without twisted stacking. (g) Device structure with O intercalation for Ni electrode. The red balls represent O atoms. (h) Band structure with O intercalation for Ni electrode. (i) Effect of O intercalation on transmission.

接触抵抗の計算結果を仕事関数に対してプロットしたのが Fig.2-13(c)である。グラフェンが物理吸着する場合には、仕事関数が 5.4eV より大きいと p-ドーピングに、小さいと n-ドーピングなる。Cu の場合はドーピングが小さいが、接触抵抗の値も 9 種類の金属の中で最大となっている。また、重なり長さを増やしても Au, Pt などのように抵抗値が下がらない。これらの結果からグラフェンによりドーピングさせるような金属電極が望ましいと考えられる。

Cu の場合には重なり長さ依存が見られなかった。Au や Pt 表面上のグラフェン電子状態には金属表面との相互作用を含むが、Cu 表面上では無い。これは用いたグラフェン-金属の積層構造のモデルからくる電子状態の違いによるものである。この事を確認するため、 $1 \times 1$  構造で積層させていたグラフェンと、Cu 表面を逆向きに回転させ  $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$  構造で積層させたモデル (Fig.2-13(d)) を用いた。Fig.2-13(e)に示すように、これによりグラフェン電子状態に金属表面との相互作用の影響を取り入れる事ができた。この構造を用いて同様の伝導特性の計算を行った。比較のために  $1 \times 1$  構造で積層さ

せた構造の伝導特性の計算も行った。Fig.2-13(f)に示すように、 $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$  構造の方が  $1\times 1$  構造より大きなトランスミッションを示した。弱く結合する電極において、グラフェン電子状態と金属表面との相互作用の存在が重要である事を示している。実際の金属とグラフェン界面の構造は理想的なものではないので、Cu でも電極接触の面積化により低抵抗を実現できると期待される。

また、接触強度の依存を確認するために、Fig.2-13(g)のようにグラフェンと Co 及び Ni 電極の間に酸素原子を挿入し、表面が一部酸化された構造に対しても同様の解析を行った。Fig.2-13(h)、(i)に Ni の場合の電子状態とトランスミッションの計算結果を示す。表面酸化によりグラフェンの吸着は弱められ、トランスミッションは酸素を挿入しない理想の場合と比べて著しく低下した。この結果は強く結合する電極は理想的な接触構造にすることにより最も優れた伝導特性を示す物であり、それにより接触抵抗が低減できることの具体的な例となっている。

## b) グラフェン/絶縁体の伝導特性

グラフェンのデバイス応用を考えた時に、グラフェンは下地の絶縁体基板(SiO<sub>2</sub> や hBN など)との界面、グラフェン上に堆積した高誘電率材料(HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など)との界面があり、これらの伝導への影響について調べた。計算は PHASE を用いて構造最適化を行った後、ASCOT を用いて伝導特性を計算した。

### (i) 高誘電率材料堆積の影響

概要でも述べた通り、グラフェンデバイスの要素技術として、グラフェン表面の保護、荷電散乱体の遮蔽、およびトップゲート導入のために高誘電率絶縁膜のグラフェンへの堆積することが求められている。これまで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> といった高誘電率材料が用いられてきたが、材料や条件によってはグラフェン移動度の低下が報告されている。ここでは HfO<sub>2</sub> の堆積によるグラフェン伝導への影響について概説する。

HfO<sub>2</sub> 界面のモデルとして、Fig.2-14(a)のように *c*-HfO<sub>2</sub>(111)2x2 構造と 3x3 構造グラフェンを接合させた構造を用いる。先行研究に従い、*c*-HfO<sub>2</sub>(111)の表面として、Hf-term, O-term, OO-term の3種類を考える。先行研究同様 O-term の HfO<sub>2</sub> ではグラフェン上に物理吸着し線形分散が残ることを確認した。Hf-term と OO-term の HfO<sub>2</sub> ではグラフェン上に化学吸着し、グラフェンのバンド構造は大きな変化を受けてしまう。安定性を議論するために形成エネルギー $\Delta E$  の計算結果を Fig.2-14(b)に示す。極端な低酸素分圧を除いて低酸素分圧領域では O-term 界面が、高酸素分圧に於いて OO-term 界面が安定になる。

得られた構造を用いて、Fig. 2-14 (c)に示すような伝導特性を調べる構造を作成した。HfO<sub>2</sub> とグラフェンの重なりを 12.6 Ang., 25.2 Ang. と変化させてトランスミッションの計算をおこなった。得られたトランスミッションをそれぞれ Fig.2-14 (d) に示す。線形分散の残る O-term の場合には点線で示したグラフェンのトランスミッションの 60%-90% という比較的大きなトランスミッションが得られている。しかし、Hf-term, OO-term ではグラフェンのトランスミッションに比べて、だいぶ抑制されていることがわかる。

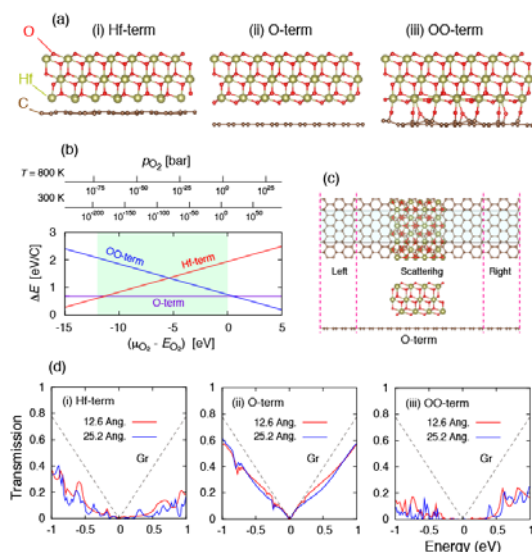


Fig.2-14 (a) Interface structures between graphene and HfO<sub>2</sub>. (b) Calculated formation energy. (c) Example of device model. (d) Calculated transmission spectra. The black dotted lines are transmission for pristine graphene.



特に、OO-term の場合には  $E=0$  付近でトランスミッションがゼロとなっていて、伝導特性への影響が甚大である。XPS の実験によると、HfO<sub>2</sub> とグラフェンの間には C-O 結合が存在していると報告されている。HfO<sub>2</sub> での移動度の低下にはこのような電子状態の変化が大きく影響していると考えられる。我々はこの他に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の堆積による伝導への影響、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の堆積による電子状態の変化等も調べた。

(ii) hBN の欠陥の影響

hBN はグラフェン同様の原子膜材料であるが、6eV 程度の大きなバンドギャップを持つためグラフェンデバイスの絶縁基板として有望な材料であり、これまでに非常に高い移動度などの報告がなされてきた。しかし、このような優れた特性は高品質の hBN のみに限られ、hBN の欠陥等によるグラフェン伝導への影響があると考えられる。そこで、Fig.2-15 (a)に示すようなグラフェンと欠陥を有した hBN の積層構造における伝導特性の計算を行った。構造最適化は 240 原子、伝導計算は 432 原子で計算した。

様々な欠陥構造に着いて計算を行ったが、ここでは Fig.2-15(b)に示す B 空孔(V<sub>B</sub>)及び B サイトを置換した C 不純物(C<sub>B</sub>)の結果について概説する。Fig.2-15(c)がそれぞれの場合のバンド構造であるが、電子数の変化に伴うドーピングと欠陥準位の存在が確認できる。トランスミッションの計算結果が Fig.2-15(d)である(青の点線は欠陥無しの結果)。ドーピングに伴う非対称なトランスミッションと紫の矢印で示した欠陥準位でのディップが確認できる。この結果より、B 空孔はC原子で埋めると伝導特性が改善する事が期待される。積層構造の依存や欠陥構造の種類を変えておよそ80通りの計算を行った。

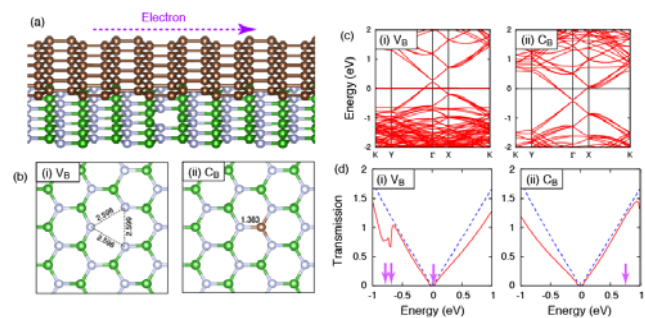


Fig.2-15 Schematic figure of graphene on hBN with defect. (b) The structure models of B vacancy (i) and C impurity at B site (ii). (c) Calculated band structures. (d) Obtained transmission spectra. The blue dotted lines are the results without defects. The purple vertical arrows represent the position of defect level.

(2-3) シリコンカーバイド酸化膜形成プロセスに関する研究

SiC パワーデバイスでの重要課題である SiC 酸化膜の移動度向上に向けた解析・研究を実施した。第一に、デバイス特性に影響を与える SiC の基礎物性 (SiC 中の原子空孔や転位等の欠陥物性、SiC 表面の原子・電子構造等) の解析を実施し、次に、SiC 酸化膜のモデル界面構造を作製し SiC 酸化膜形成プロセスに関する解析を実施した。

(2-3-1) SiC 基礎物性に関する研究

a) SiC 貫通螺旋転位

SiC 中に存在する各種欠陥や転位がデバイス特性に与える影響はよく分かっていないことが多く、第一原理計算による基礎的物性の解明が必要である。われわれは、4H-SiC中の代表的な転位である貫通螺旋転位 (TSD=Threading Screw Dislocation) について系統的な大規模計算を行い、可能な存在形態と電子状態について解明した。Fig.2-16(a)のグラフに TSD1個あたりの形成エネルギーを3種類の単位格子サイズ、様々な大きさのナノパイプに対して計算した結果を示す。TSD 形成エネルギーに大きな違いはなく、ナノパイプを持つ TSD は、ナノパイプを持たない TSD と共存し得ることが分かった。さらに電子状態の解析から、どの TSD も 0.5~0.6 eV のバンドギャップを持ち半導体的性質を保

つことが分かった。Fig.2-16(b)は、4,000 原子規模の単位格子に半径 0.6 nm のナノパイプを持つ TSD を緩和したものの価電子および伝導電子のフェルミエネルギーレベル付近の状態を示したものである。ナノパイプ内壁は二種類の面方位を持つ表面から構成される12角柱で近似されるが、これら二種類の清浄表面のバンドギャップは 0.9 eV であり、これがひずみの効果によって狭まったものと解釈できることが分かった。一方、ナノパイプを持たない TSD は転位芯周りに付加的に Si-Si 結合ができており、これがバンドギャップの潰れることを防いでいると考えられる。

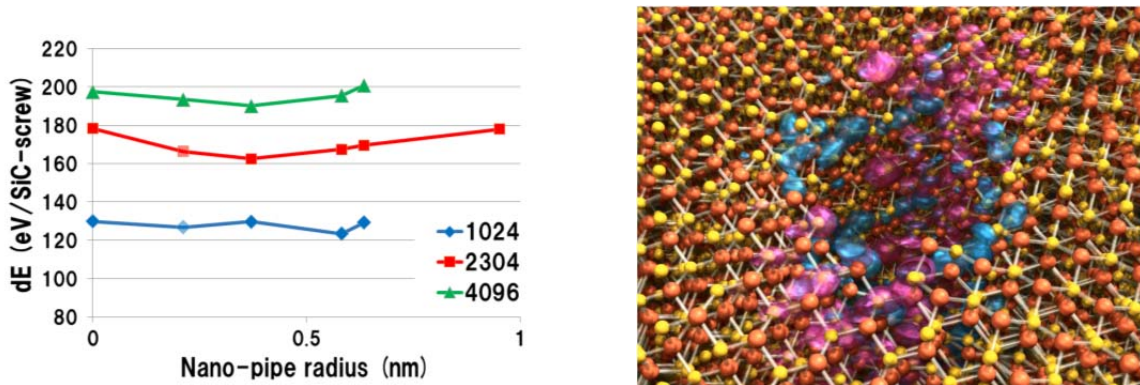


Fig.2-16 (a) Formation energies depending on radii of nanopipes of TSDs for three unitcell sizes. (b) Electronic states of the TSD having an 0.6 nm radius nanopipe in the 4,000-atom-scale unitcell after geometry optimization. Pale purple and light blue clouds are electronic states, respectively, of valence and of conduction bands near the Fermi energy level.

#### b) SiC 表面構造

SiC の酸化を考えるにあたり、表面構造の理解は重要である。6H-SiC(0001), (000-1) では (2x1) 構造の再構成は劈開した報告され Pandey [1]により Si(111) で提案された  $\pi$ -結合鎖模型[1]が示唆されている [2]。しかしながら、Si 面においては (2x1) 構造 buckling 模型が提案されるだけで[3]、これまでに SiC での  $\pi$ -結合鎖模型の安定性や電子状態の計算は無く未解決の問題であった。ここでは 4H-SiC での  $\pi$ -結合鎖模型の安定性について述べる[4]。また、先行研究では無視されていたスピンの効果も考慮した。

得られた  $\pi$ -結合鎖模型構造を Fig. 2-17(a) 及び Fig.2-17(b)に示す。最表面の Si-C 結合の距離が 1.792-1.794 Åとバルクの 4H-SiC の Si-C 結合 (1.897 Å) よりグラフェン的な2次元 SiC の SiC 結合 (1.787 Å) に近い。Si 面での buckling 模型においてはフェリ磁性的な磁気秩序を得た。

次に、安定性について議論する。C 面と Si 面それぞれの表面基本格子当たりの全エネルギーを比較した結果を Table 2-1 と Table 2-2 にまとめる。どちらの面においても  $\pi$ -結合鎖模型が安定である事が分かる。しかし、これらのエネルギー差は C(111) の -0.495 eV/1x1 や Si(111) の -0.171 ~ -0.172eV/1x1 に比べ小さい。これは SiC の内部にあるイオン性による反発が C-C や Si-Si 結合に生じているためと考えられる。また、Si 面での buckling 模型は理想表面より不安定である。これは後で述べるように、電子状態から理解できる。