

## 水素を仲介としたダイヤモンドの結晶成長 素過程に関する第一原理的研究

荻津 格・藤田 光孝\*・宮崎 剛英\*\*・岡崎 誠\*

東京大学物性研究所 106 東京都港区六本木 7-22-1

\* 筑波大学物質工学系 305 つくば市天王台 1-1-1

\*\* アトムテクノロジー研究体, 産業技術融合領域研究所 305 つくば市東 1-1-4

(1994年5月24日受理)

### An Ab Initio Study of the Elementary Process of Hydrogen-Mediated Growth of Diamond

Tadashi OGITSU, Mitsutaka FUJITA\*, Takehide MIYAZAKI\*\* and Makoto OKAZAKI\*

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo

7-22-1 Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106

\* Institute of Materials Science, University of Tsukuba

Tennoudai 1-1-1, Tsukuba 305

\*\* Joint Research Center for Atom Technology

and National Institute for Advanced Interdisciplinary Research

Higashi 1-1-4, Tsukuba 305

(Received May 24, 1994)

ダイヤモンドの気相成長法による合成では、本来グラファイトが安定に存在するはずの環境に原子状水素を導入することで、ダイヤモンドの成長がなぜ可能となるのかを理解することが、重要かつ興味深い問題である。そこでわれわれは、局所密度汎関数法に基づく数値シミュレーションによって水素化ダイヤモンド表面の構造を求め、さらにこの基板への炭素単原子の吸着過程を追ってみた。また平行して、水素化シリコン表面に対するシリコン単原子の吸着シミュレーションも実行し、ダイヤモンドとの比較を行った。その結果、ダイヤモンドとシリコンでは、電気陰性度で表わされる水素原子との電荷移動の方向と、自由度の高い表面での結合形態のとり方の二つの点で、大きな違いがあり、それらが水素化表面の電子状態と吸着プロセスの大きな違いを生じることがわかった。特に水素化ダイヤモンド表面での水素原子の、サーファクタント的な役割について、ミクロな観点から議論する。

#### 1. はじめに

ダイヤモンドがその“美しさ”で宝石の価値をもつだけでなく、その高い硬度、化学的安定性、大きい熱伝導率、高い光学的屈折率などの際だった特性により、工業的にもさまざまな利用されていることはここで改めて説明するまでもないであろう。その貴重なダイヤモンドを人工的に合成する方法としては、大きく分けて高压合成法と気相成長法の二つが挙げられる。前者はダイヤモンドの安定領域における合成という意味でもっともらしい方法であるのに比べ、後者は本来はグラファイトが成長

すべき一気圧程度の低圧下におけるダイヤモンドの合成という点で、画期的方法であるといえる。さらに下地表面に薄膜を成長させることができることから、任意の形状をもつものにダイヤモンドをコーティングすることが可能となるので、工業的応用をさらに広げる方法である。とはいえ、良質な試料を得るには、まだまだ解決すべき数多くの技術的な問題が残っている<sup>1)</sup>。

ダイヤモンドを構成する炭素と同じ IV 族の元素で、現代社会を支える半導体技術において欠かすことのできないシリコンは、その薄膜を気相成長法や分子線エピタキシー法によって、比較的容易に作ることができる。そ

れに対して炭素の場合、ダイヤモンド薄膜を得ることが難しい理由は、炭素とシリコンとではその結合形態の取り方に大きな違いがあることに原因すると考えられる。シリコンでは  $sp^3$  結合しかとりえないのに対して、炭素では同素体としても  $sp^3$  のダイヤモンド、 $sp^2$  のグラファイト、 $sp$  のカルビンと、さまざまな結合形態をとる。しかも常温常圧下ではグラファイトが最も安定である。このような結合形態のとり方の本質的な相違が、結晶成長過程にいかなる違いを与えるかを考えることは、ダイヤモンドの合成法の確立への一つの手がかりになるであろう。

なぜ気相成長法において、本来準安定相であるはずのダイヤモンドが結晶成長するのかは、今の知識では不思議としかいいようがなく、たいへん興味を集めるところである。しかしその実験事実の中で一つ注目すべきことは、気相中に大量の原子状水素ガスが含まれることが現段階においては、不可欠とされている点にある。この水素の役割としてまず考えられるのは、成長過程途中で発生するグラファイトやアモルファスカarbonの選択的エッチングである。それともうひとつ忘れてはならないのは、ダイヤモンド表面の安定化である。表面の炭素のダングリングボンドを、水素で終端化した水素化ダイヤモンド表面はたいへん安定で、たとえば大気中における C(100) 面の STM 観察で  $2 \times 1$  の秩序パターンが観測されている<sup>2)</sup>。これに対して Si や Ge 表面では、超高真空中でなければそのような秩序相は観察されないことから、水素化ダイヤモンド表面の酸化に対する強い安定性が伺われる。また、水素化シリコン表面からの水素脱離については、基盤温度が  $400^\circ\text{C}$  付近でピークとなるのに対して<sup>3)</sup>、水素化ダイヤモンド表面では  $900^\circ\text{C}$ <sup>4)</sup> と非常に高温まで水素が残ることからも、炭素水素間結合はかなり強力であると考えることができる。しかしそれは逆に、結晶成長を阻害する要因にもなりかねない。水素にはダイヤモンド気相成長の中で、まだ漠然とはしているものの、何らかの結晶成長を促進する役割があるのではないかという期待がある。

水素を電気陰性度という観点でとらえると、それはちょうどシリコンと炭素の中間の値をもっている。表面を終端化した水素は結晶表面でも、シリコンからは電子を奪うが炭素には与える傾向をとることが予想される。このことは、同じ IV 族でありながらその水素化表面では、ダイヤモンドとシリコンでは電子状態が定性的に大きく異なることを示唆している。当然この違いも成長プロセスに大きく反映するであろう。

われわれは、きわめて複雑であろうと考えられるダイヤモンドの気相成長プロセスの中で、まず最も単純な素

過程として再構成した水素化ダイヤモンド (100) 表面への炭素原子の吸着プロセスを、局所密度汎関数理論に基づく第一原理計算によるシミュレーションを行うことによって調べた<sup>5)</sup>。それに先だって、ダイヤモンド (100) 面における、清浄および水素化表面上での  $2 \times 1$  再構成構造について、その安定構造と電子状態を調べた<sup>6)</sup>。それら一連の計算では常に、同様の計算を水素化シリコン表面状態とそこへのシリコン原子吸着シミュレーションに対しても実行し、上に挙げた炭素とシリコンの結合の多自由度性の違いと、水素に対する電気陰性度の対極的な相違が、いかにその結晶成長としての吸着プロセスに反映するかを示した。以下、そのシミュレーションの方法と結果を紹介する。

## 2. 計算手法

われわれが行ったのは、擬ポテンシャルを用いた局所密度汎関数理論に基づく第一原理計算である。この方法は、経験的なパラメータなしに精度の高い全エネルギー計算ができる、現在多用されている計算の一つである。われわれは表面のモデルとしてスラブモデルを採用し、また一電子波動関数を平面波基底で展開した表式を用い、エネルギー汎関数の原子配列についての最適化を行うことによって、安定なダイヤモンド (100) 表面の構造を求めた。

ここで最も問題となるのは、炭素原子の最外殻の波動関数は、シリコンに比べて当然局在したものであるために、精度良く計算するにはその波動関数を表わすために、より多くの平面波基底が必要となることである。これはもちろん計算コストの増大を招く。簡単なわれわれのテスト計算では、炭素系とシリコン系で同程度の計算精度を得るためには、炭素系のほうが 5 倍程度の平面波の数が必要であった。そこでわれわれは以下のような、エネルギー収束に必要な平面波の数を抑える工夫を行った。擬ポテンシャルは Troullier と Martins による最適化された擬ポテンシャル<sup>7)</sup>を採用し、またその非局所性から生じる計算量の増加を防ぐために、非局所ポテンシャルのフーリエ成分に Kleinmann と Bylander の表式<sup>8)</sup>を用いた。さらに、電子系の最適化に関しては、Polak-Riviere らにより開発された共役勾配法のアルゴリズムを採用した<sup>9)</sup>。また独自に FFT アルゴリズムの改良も行った。われわれのプログラムの精度を  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  の結合状態をもつ  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  分子で評価したところ、結合長の誤差は 0.15%, 0.75%, 0.2% 程度であった。

実際の計算に用いたスラブモデルは、原子層で 10 層とさらに同じ厚さの真空層をもつもので、また (100) 表

面と平行な方向には、表面の安定構造を求めるときには  $2 \times 1$ 、吸着シミュレーションを行うときには  $4 \times 1$  の単位胞を採用した。平面波に関するカットオフは、構造最適化のみを目的とする場合には最低でも 36 Ry、吸着による反応過程を計算する場合には 21 Ry とした。ブリルアンゾーン内の  $k$  点サンプリングに関しては、 $2 \times 1$  セルの場合で 4 点、 $4 \times 1$  セルでは 2 点をとることにした。

### 3. C(100) 表面の再構成構造と安定性

われわれはまず、ダイヤモンド (100) 表面における清浄表面での  $2 \times 1$  ダイマー構造と、水素化表面として  $2 \times 1$  単水素化ダイマー構造と  $1 \times 1$  二水素化モノマー構造の最適化計算を行った。ダイヤモンドの清浄表面に関しては、その再構成構造については実験的にはまだよくわかっていないが、シリコンの場合の類推などから、おそらく  $2 \times 1$  ダイマー構造をとるであろうと推測されている。この場合、シリコンの場合と同様非対称ダイマーが安定化するかどうかの興味もたれる。水素化表面については、化学蒸着 (CVD) によるホモエピタキシーを行った C(100) 面は、 $2 \times 1$  の LEED パターンを示し<sup>12)</sup>

またその STM 観察ではダイマー列<sup>12)</sup>が見られていることから、表面炭素原子それぞれに各 1 個ずつ水素が付き、残ったもうひとつのダングリングボンドは隣の炭素原子と結合した、 $2 \times 1$  単水素化ダイマーを形成していると考えられている。その状態が、各表面炭素原子が 2 個の水素と結合した  $1 \times 1$  単水素化モノマー状態に比べてどの程度安定かを知ることは、水素化表面を考えるうえで重要な情報である。

ダイヤモンド清浄表面における安定  $2 \times 1$  ダイマー構造を、図 1 (a) に示した。以下、構造はスラブモデル上半分の 5 原子層を表わす。この場合の特長は対称ダイマーであることと、ダイマー長が非常に短いことである。1.38 Å という結合長は、 $sp^3$  結合であるダイヤモンド結晶の隣接原子間距離の 1.57 Å よりも、むしろ  $sp^2$  結合である  $C_2H_4$  分子の  $C=C$  結合の距離 1.34 Å に近い。したがって清浄表面におけるダイマーは、強い  $\pi$  結合を形成していることがわかる。またバックボンド長は 1.52 Å となり、結晶の格子定数 1.57 Å よりかなり短くなっている。

図 1 (b) と (c) はダイヤモンド水素化表面における、最適化された単水素化ダイマー構造と二水素化モノマー構造である。(b) の単水素化ダイマー間が 1.62 Å であることは、水素がダイマーの各炭素原子のダングリングボンドを末端化したことによって、(a) で見られた強いダイマー再構成が緩和したことを示す。(c) の二水素化モノマー構造では、水素と炭素の結合が隣と避け合うように傾いている。これは水素間のクーロン反発によるものであるが、ダイヤモンド表面ではシリコン表面に比べて表面原子間隔が小さいのでこの影響は大きく、この構造が安定構造をとることは難しいと考えられる。実際図 1 の三つの構造について、十分表面から離れたところに水素分子を適当に置くことによって原子数を揃えた系を用意し、そのエネルギー比較を行ったところ、(b) の単水素化ダイマー構造が一番エネルギー的に低いのにに対して、単位胞当たり (a) は 1.57 eV、(c) は 3.21 eV も高いエネルギーをもつことが計算によって明らかになった。

つぎにダイヤモンドとシリコン表面において、それぞれの単水素化ダイマー構造の電子状態の比較をした。図 2 (a) と (b) がそれぞれ、ダイマーを縦に表面に垂直に切った面での電荷密度を、最大値を基準に等高線を引き、特にその 1/2 以上の値をもつ部分に影を付けたものである。明らかに、シリコン表面では水素にその電荷の分布が集中しているのに対して、ダイヤモンド表面ではダイマー全体に電荷分布がある。この特徴は電気陰性度を考えれば、容易に理解することができるであろう。

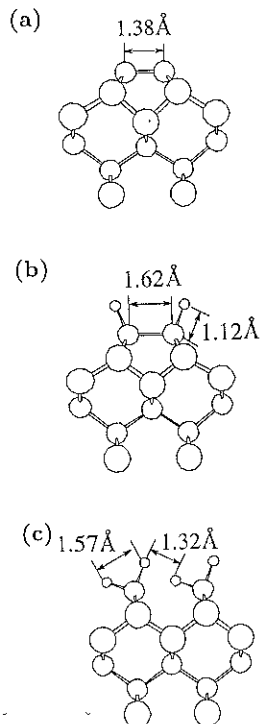


図 1 C(100) 面の再構成構造

- (a) 清浄表面, (b) 単水素化ダイマー構造,  
(c) 二水素化ダイマー

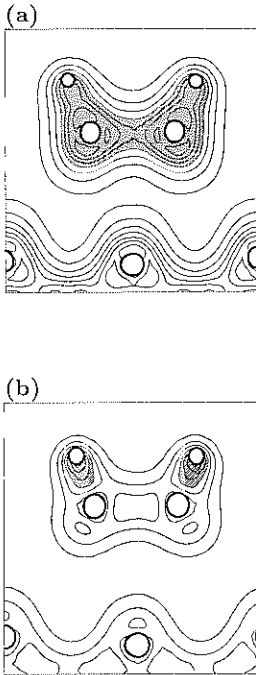


図 2 単水素化ダイマー付近の電荷密度分布  
(a)ダイヤモンド表面、(b)シリコン表面、電荷密度の最大値の半分以上の値をもつ領域を網かけで示した

う。ポーリングの電気陰性度によれば、 $e_{Si}=1.8$ ,  $e_H=2.2$ ,  $e_C=2.5$  したがって  $e_{Si} < e_H < e_C$  の関係がある。したがって水素化シリコン表面では水素側に電子が集まるのに対して、水素化ダイヤモンド表面では下地側に電子が分布する。当然このことから、水素化したダイヤモンドとシリコン表面では、吸着原子とダイマーとの間の反応性などに定性的に違いがありうる事が予想されるであろう。

#### 4. 単原子吸着シミュレーション

われわれの行った単原子吸着シミュレーションは、結晶成長素過程を意識したものである。現状では、たとえば化学気相成長法 (CVD) におけるプリカーサが何であるかは確定には至っていないものの、 $CH_3$  ラジカルなどの炭化水素分子であるという説が有力である<sup>10)</sup>。したがってそのシミュレーションが、どこまで CVD 法の素過程をとらえたものといえるかはわからない。しかし、最近小泉らによって行われたより高温での原子蒸着 (AVD) 法では<sup>11)</sup>、原子状炭素をソースとしてダイヤモンド薄膜が成長可能であることが示されている。そこでわれわれは、ダイヤモンド気相成長における水素の役割を探る第一歩として、単水素化ダイヤモンド表面の炭素

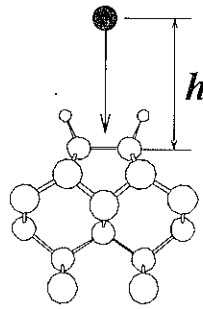


図 3 単原子吸着シミュレーションの概念図  
吸着原子(黒丸)をダイマー結合の中心に真上から降ろす

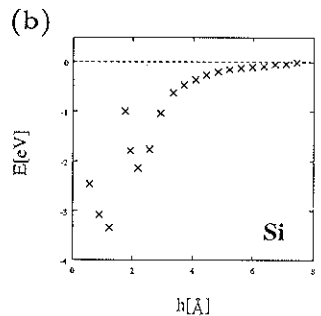
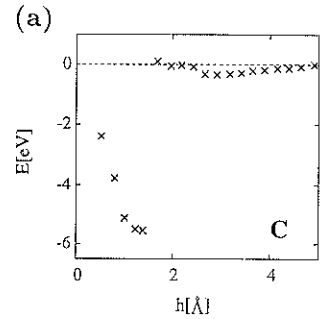


図 4 吸着原子の位置  $h$  に関する単位胞当たりの全エネルギーの変化  
(a)ダイヤモンド表面、(b)シリコン表面

原子吸着シミュレーションを行った。また常にそれと平行してシリコン表面でも同じシミュレーションを実行することにより、前節に見られた水素化表面での電気陰性度の違いを反映した電子状態の差異が、成長プロセスにどのような影響を及ぼすのか、また水素はその反応過程の中で一体どのように振舞い、結晶成長に対してどのような役割を果たすのかを調べた。

吸着シミュレーションに用いた系は、 $2 \times 1$  の周期性をもつ単水素化ダイマー構造の表面である。隣接する単位胞間の相互作用を防ぐため、計算に用いた単位胞は  $4 \times 1$  にとった。したがってわれわれのシミュレーションでは、ダイマー二つに対して 1 個の炭素を吸着させたことになる。原子の吸着位置は、ダイヤモンドの格子位置である単水素化ダイマーの結合の中心を選んだ。そこに吸着原子を、下地の原子層の重心を固定したまま、図 3 に示すように垂直に降ろして、ダイマーからの高さ  $h$  の関数として、最適化された原子座標と全エネルギーを求めた。

図 4 (a) と (b) がそれぞれ、水素化ダイヤモンド表面に炭素原子を吸着させたときと、水素化シリコン表面にシリコン原子を吸着させたときの、 $h$  に対する全エネルギーの変化を示したものである。まず (b) のシリコンの

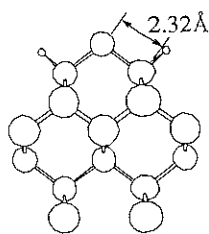


図5 単水素化シリコンダイマーの間に吸着原子が割り込んだトリマー構造

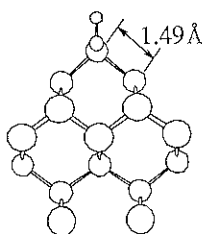


図6 水素化ダイヤモンド表面でのトリマー構造  
水素は吸着原子と結合している

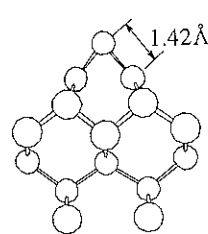


図7 水素をすべて脱離した、ダイヤモンド表面でのトリマー構造

場合を見てみよう。吸着原子を降ろしていくと、まず  $h$  が  $2.1 \text{ \AA}$  付近で最初の極小値をとり、さらに下げていくと  $1.3 \text{ \AA}$  付近でもう一度極小となる。結合状態を調べると、前者では吸着シリコン原子はダイマーの水素原子や炭素原子ときわめて弱い結合しかなく、物理吸着的状态であることがわかる。それに対して後者では、吸着シリコン原子は水素化ダイマーの間に割り込み、図5に示されるようにトリマーを形成した状態である。この場合、ダイマーの水素は同じシリコン原子にそのまま結合していることに注目していただきたい。

一方、図4(a)の水素化ダイヤモンド表面への炭素原子吸着の場合は、きわめて異なった様相が見られる。吸着原子を下げていくと、 $h$  が  $3 \text{ \AA}$  付近のきわめて浅い極小が物理吸着状態の存在を示唆しているように思われるが、さらに下げていくと、一気に  $5 \text{ eV}$  以上のエネルギー利得をもって、ダイマー間に割り込みトリマーを形成する。その反応エネルギー障壁は、 $0.3 \text{ eV}$  程度ときわめて小さいのが特徴である。もうひとつシリコンの場合と大きく異なるのは、水素原子の動きである。図6に示した、図4(a)におけるエネルギー最小点での表面構造からわかるように、水素はもとのダイマー原子との結合を切って、代わりに吸着原子と結合し、そのダングリングボンドを終端している。

単水素化ダイマーのちょうどまん中に、単原子吸着した場合の最終構造としては、炭素またはシリコンが形成するトリマーに対して、水素原子が元のダイマーと結合したままのもの、水素原子が吸着原子と結合したもの、水素が脱離して水素分子として遠方に飛んでいったものの3通りが、われわれのシミュレーションに関しては考えられる。その3通りの構造を想定して水素をトリマー構造に配置して、同様に最適化構造を求めたところ、ダイヤモンドとシリコン表面の場合双方とも、トリマーの中央の原子すなわち吸着原子と水素が結合した構造が安定であることがわかった。シリコンの場合、その最安定構造と図5に示される構造とのエネルギー差は  $0.4 \text{ eV}$

である。それに対してダイヤモンド表面の場合は、図5に相当する元のダイマー原子と水素が結合した状態は、収束した安定構造をまったく与えることができなかった。

## 5. ま と め

われわれの吸着シミュレーションが意味するところはつぎのようにまとめることができるであろう。水素化表面として安定な単水素化ダイマー構造は、ダイヤモンド表面においては炭素が水素より電気陰性度が大きいことを反映して、ダイマー原子のほうに電荷分布が寄っている。このことはダイマー自身の反応性が高いことを示唆しているといってもよいであろう。事実、吸着シミュレーションによるとほとんどエネルギー障壁なしに、吸着原子はダイマー原子と化学結合をとりトリマーを形成する。同じIV族のシリコンの表面では、物理吸着状態と化学吸着状態の間にある程度の障壁が存在する。もちろんこの違いは、電気陰性度だけでなく格子定数の違いも反映したものであろう。

さらに進んで吸着後の安定構造からいえることとして、ダイヤモンドとシリコン表面の最も大きな違いは、水素の脱離の可能性にある。シリコン表面では吸着後も、水素が元のダイマーに結合した状態は、準安定状態として存在するが、これは結晶成長へのつぎのプロセスを考えると好ましくない。隣の結晶位置にシリコン原子がくるには、この水素を除外しなければならない。この事実、水素化シリコン表面でのエピタキシャル成長を可能にするためには、基板の温度を水素が飛ばされるまで上げるか、または吸着速度を十分遅くする必要があるという報告<sup>19)</sup>と、定性的に辻褄があうという点も注目される。それに対して、水素化ダイヤモンド表面では、ダイマーに結合していた水素原子は吸着により不安定になり、必然的に吸着原子と結合し、表面の一段上に上がる。ダイヤモンド表面では、水素原子が表面原子のダングリングボンドを終端することによって安定化し、また原子位置がダイヤモンドの結晶構造に近くなる。またその結合は、

水素化シリコンよりはるかに強いものである。これは逆にダイヤモンドの結晶成長にとっては、一見不利なものと見られるが、実は容易にダイマーから脱離しうるのである。

最近 Si 基板上の Ge の成長などで、水素などをサーファクタントとして利用して、エピタキシャル成長をうまく行う方法がいろいろ報告されている<sup>14)</sup>。ここでは Ge の島状成長を押えるのが、サーファクタントの役割とされている。われわれの水素化ダイヤモンド表面の単炭素原子吸着シミュレーションで示された、成長過程における表面の安定化と電子分布への水素の寄与、さらに吸着による脱離過程の存在は、ダイヤモンド気相成長におけるまた少し違ったサーファクタントとしての存在を、ミクロな観点でクローズアップしたものと位置付けることができるといえるかもしれない。

水素の脱離の原因については、はっきりしたことは現段階ではいえない。ただ直観的な説明として、つぎのような理由が挙げられる。図 7 に示される水素がまったく吸着していないトリマーの構造に注目すると、両側の元のダイマー原子と中央の吸着原子との距離は 1.42 Å と、グラファイトの格子定数に近い値をとり、なおかつ両側の原子はグラファイトと同様に 3 配位の平らな結合をとっている。このことは、非常に自由度が高い表面構造においては、炭素は実はそれがダイヤモンドよりはグラファイトが安定なのと同様、 $sp^2$  結合をとろうとしていることを物語っているであろう。水素化によって、表面では  $sp^3$  結合が主な構成要素となっているが、吸着による構造の自由度によってダイマー原子は  $sp^2$  結合をとろうとする、そのことが水素の脱離を促すが、水素がまた一番上の原子と結合することにより、図 6 に示されるように  $sp^3$  的な結合に戻るというシナリオが見えてくる<sup>15)</sup>。グラファイト化しようとする炭素が、皮肉にも好都合に水素の助けを借りてダイヤモンドの成長を促しているのが面白い。

謝辞 本研究に関し多くの貴重な議論と助言をしてくだ

さった、無機材研 佐藤洋一郎氏、小林一昭氏、融合研 寺倉清之教授、電総研 大串秀世氏、京大工 森川良忠氏、青山学院大 犬塚直夫教授、筑波大物質 中尾憲司教授、重川秀実氏、鋳裕之氏、東北大流体研 坪田誠氏に感謝します。

## 文 献

- 1) 気相成長法を中心とした一般的なダイヤモンド合成法の解説として、犬塚直夫、澤辺厚仁：“ダイヤモンド薄膜”（産業図書，1987）。
- 2) T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 1063 (1991).
- 3) P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George: Phys. Rev. **B 37**, 8234 (1988).
- 4) R. E. Thomas, R. A. Rudder and R. J. Markunas: J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 2451 (1992).
- 5) T. Ogitsu, M. Fujita, M. Okazaki and T. Miyazaki: unpublished.
- 6) T. Ogitsu, T. Miyazaki, M. Fujita and M. Okazaki: Proc. of the 3rd IUMRS International Conf. on Advanced Materials, Tokyo (1993) in press.
- 7) N. Troullier and J. L. Martins: Phys. Rev. B **43**, 1993 (1990).
- 8) L. Kleinman and D. M. Bylander: Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- 9) W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling: Numerical Recipes (Cambridge University Press, 1986).
- 10) F. G. Celii, P. E. Perhrsson, H.-T. Wand and J. E. Butler: Appl. Phys. Lett. **52**, 2043 (1988).
- 11) S. Koizumi and T. Inuzuka: J. Cryst. Growth **99**, 1188 (1990).
- 12) P. G. Lurie and P. G. Wilson: Surf. Sci. **65**, 453 (1977).
- 13) S. H. Wolff, S. Wagner, J. C. Bean, R. Hull and J. M. Gibson: Appl. Phys. Lett. **55**, 2017 (1989).
- 14) A. Sakai and T. Tatsumi: Appl. Phys. Lett. **64**, 52 (1989).
- 15) もちろんここまでは成長の一ステップであり、つぎの段階は現在計算中である。