

## Car-Parrinello 分子動力学法によるグラフェン表面の酸素プラズマエッチング

### の反応機構とその自由エネルギーバリアの解明

Title: Car-Parrinello molecular dynamics study on atom-scale reaction pathways and free-energy landscapes in oxygen plasma etching of graphene

小泉健一<sup>1</sup>、Mauro Boero<sup>2</sup>、重田育照<sup>3</sup>、押山淳<sup>1</sup>

Kenichi Koizumi, Mauro Boero, Yasuteru Shigeta and Atsushi Oshiyama

1. 東京大学工学系研究科物理工学専攻

2. ストラスブルグ物質化学物理研究所 (IPCMS)

3. 大阪大学基礎工学研究科化学工学領域

1. Department of Applied Physics, The University of Tokyo, Hongo Tokyo 113-8656

2. IPCMS, UMR 7504 CNRS and University of Strasbourg, F-67034 Strasbourg 2, France

3. Department of Materials Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan

グラフェンはGeim等のノーベル賞受賞以来、爆発的に研究の裾野が広がり、次世代のナノデバイス材料の有力な候補になっている。これをデバイススケールでコントロールするためには、その構造を自由に操作する必要がある。酸素プラズマエッチングはこれらの加工におけるキーテクノロジーの一つであり、酸素プラズマによって、数層あるグラフェンを削ることによって層のコントロールを行うことや、高分子マスクと組み合わせることで不必要な部分を削ることにより形状のコントロールが可能になる。近年、グラフェン表面に水素吸着、酸素吸着させることによりグラフェンのバンドギャップが開くという報告が多数でてきた。これとほぼ同様の原理でグラフェン表面にエッチングによって孔を空けることによりバンドギャップをコントロールできるという報告もある。酸素プラズマエッチングはグラフェンの構造だけでなく電気的性質をコントロールするためのキーテクノロジーであり、この原理を解明することは、物理、化学の問題だけでなく材料科学として高いインパクトを持つものである。この過程は酸素プラズマがグラフェン表面をアタックし、その後CO<sub>2</sub>またはCOとして脱離することによって表面炭素がエッチングされるというグラフェン表面における化学反応によって進行すると考えられてきた。第一原理分子動力学法は化学結合の組み替えを記述できるため、このような化学反応のシミュレーションに効果を発揮する。しかしながら、炭素-炭素、酸素-炭素の化学結合は数 eV の強い結合であり、通常のシミュレーションでは反応に必要な自由エネルギーバリアを超えることができず、ローカルミニマムにトラップされてしまうため、化学反応を引き起こす何らかの別の仕掛けが必要になる。今回は、自由エネルギー面サンプリング法である自由エネルギーのミニマムを強制的に埋め立てていくメタダイナミクスと、拘束によって強制的に化学反応を引き起こすブルームーンアンサンブルを組み込んだCar-Parrinello分子動力学法により、このエッチングプロセスで起こる反応過程の詳細を明らかにするとともに、同時に計算できる自由エネルギーのバリアから、最も起こりうる反応過程を特定した。シミュレーションにより、COの脱離プロセスは4.5eVの自由エネルギーバリアを持ち、CO<sub>2</sub>の場合では、中間体を経る二段階のプロセスを辿り、その自由エネルギーバリアは1.5eVであることを明らかにした。このことから、CO<sub>2</sub>脱離が主なプロセスであることが判り、その詳細な反応メカニズムを提示できた。