

Ni 基板におけるグラフェン成長に関する第一原理計算

課題責任者

奈良 純 国立研究開発法人物質・材料研究機構

著者

奈良 純^{*1}、山崎 隆浩^{*1}、甲賀 淳一郎^{*1}、田島 暢夫^{*1}、田中 喜典^{*1}、
大野 隆央^{*1}

^{*1} 国立研究開発法人物質・材料研究機構

地球温暖化の主因と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。本研究課題では、省電力電子デバイス材料として期待されているグラフェンの生成手法の一つである金属上のグラフェン成長に関して第一原理電子状態計算手法を用いて調べた。C 原子を溶解した Ni 基板のアニール・冷却によるグラフェン成長に対する S 原子の影響としてグラフェン成長を遅くすることが実験的に報告されているが、今回実施した第一原理計算によって C 原子の表面析出を抑える効果によることがわかった。また、グラフェン成長に先だって（高温で）S 原子が析出しグラフェン成長はその S 原子を Ni 表面から剥ぎ取って進むことが実験的に分かっていたが、そのことによって生じる高濃度 S 被覆表面もグラフェン成長を抑えることに影響があることが示唆される結果を得た。その際に生じる S 被覆表面のライン構造が直線的に整列する理由についても検討し、ライン構造同士が反発すること及び、ライン構造が直線的になろうとする傾向があることがわかった。本研究によって金属上のグラフェンの CVD 成長に関する理解が進み、今後のグラフェン製造に寄与すると考えられる。

キーワード：グラフェン、ニッケル、硫黄、析出、第一原理計算

1. 研究の目的・背景

地球温暖化が言われて久しいが、その主な原因物質と言われている二酸化炭素の排出量削減に対して物質科学研究から出来ることは多い。例えば、太陽電池、風力発電などの自然エネルギー利用や、グラフェンなどの次世代半導体デバイス、燃料電池、リチウム二次電池などによる省エネルギー技術などによって化石燃料の利用そのものを削減する方法や、ガスハイドレート構造を利用した二酸化炭素固定技術などが考えられているが、これらの技術の基礎には環境エネルギー材料や次世代デバイス材料などの新規開発・改良が非常に重要な位置を占めている。そこで、本研究課題では、低炭素社会実現のために物質材料科学研究分野の研究を推進すべく、密度汎関数法に基づいた第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0 の開発・改良を進めると共に、将来の省電力・高速デバイス実用化に重要なグラフェンについて、金属上での成長に関する研究を行った。

グラフェンは炭素 (C) 原子がハニカム構造を持つように平面的に結合した原子 1 層分の厚さを持つ 2 次元的な物質である。その特異な電子的性質から、将来の高速・省電力電子デバイスとして期待され近年非常に精力的に研究が進められている。

グラフェンの作成法については、グラファイトからの剥離法[1]、金属上での化学気相成長 (CVD) 法[2]、SiC 基板の熱分解法[3]などが提案され研究が進められている。なかでも金属上の成長に関しては、高速なグラフェン生成が可能なることから注目され精力的に研究されている。

2. 計算手法

PHASE/0[4] は、東京大学大生産技術研究所、及び物質・

材料研究機構が中心となって開発されてきた、密度汎関数理論 (DFT) に基づいた擬ポテンシャル法による平面波基底の第一原理分子動力学法のプロログラムである。この手法では電子状態を計算することから、原子間結合の切断・再結合などが非常に精度良く計算出来るため、今回のような結合の組み換え (化学反応) のある複雑な過程をシミュレーションするには有力な手法である。PHASE/0 はベクトル化率、並列化率が高く、また MathKeisan などのライブラリを非常に有効に利用しているため地球シミュレータ (ES) における実行性能が非常に高い。今回シミュレーションを行った系においては、64 ノード並列でピーク性能比約 25% (約 4TFLOPS) を達成している。

3. S 溶解 Ni 基板上のグラフェン成長に関する研究

ニッケル (Ni) 基板上のグラフェンの CVD 成長では、主にメタン分子 (CH₄) を原料とする。その成長様式は概ね以下のように理解されている。Ni 表面に吸着した CH₄ 分子は、炭素 (C) 原子、水素 (H) 原子に解離し、C 原子は Ni 基板に溶け込んでいき、H 原子は気相へと抜けていくことが知られている。基板に溶け込んだ C 原子は、濃度が高くなると表面に析出していく。表面へと析出した C 原子群は、他の C 原子群と結合してグラフェンを形成する。

CVD 成長では気相の CH₄ ガスが Ni 表面で解離吸着して基板中に C 原子として溶解し、それらが表面析出することでグラフェンの成長が進むわけだが、当初から Ni 基板中に高濃度の C 原子を溶解させておいて、その Ni 基板をアニールすることで溶解していた C 原子を表面析出させてグラフェンを成長させることも可能である。C 原子が高濃度に溶解している Ni 基板を 1000°C 以上に加熱した

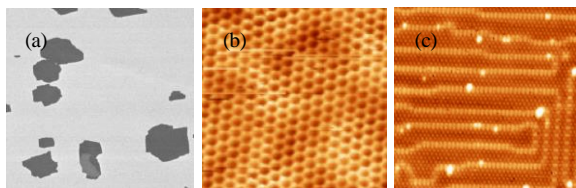


図1 Ni(110)面上に析出したグラフェン、S原子の顕微鏡像 (物材機構驚坂博士提供) (a) 広範囲のヘリウムイオン顕微鏡像、(b) (a)の濃い色の領域を拡大したSTM像、(c) (a)の薄い色の領域を拡大したSTM像

後ゆっくりと冷却すると、溶解していたC原子が析出してグラフェンがNi基板上に形成される。その成長速度は非常に速く、10層もの厚さのグラフェンが一気に成長してしまい、単層グラフェンとしての利用が難しい。

一方、C原子だけでなく、硫黄(S)原子も溶解しているNi基板で同じことを行うと、グラフェンの成長様式は著しく変わる[5]。このNi基板を1000°C以上に加熱した後ゆっくりと冷却すると、溶解していたS原子、C原子が析出してくる。S原子の析出が先に(より高温で)起こり、 $c(2 \times 2)$ 表面を形成する。その後、更に温度を下げるとグラフェンの析出が起こる。図1に冷却後の表面の画像を示す。図1(a)は広範囲の表面画像である。図1(b)は濃い色の領域を拡大したもので、特徴的なハニカム構造が見えておりグラフェンが成長していることがわかる。別の実験により、グラフェンの上にも下にS原子がないことが確認されている[5]。図1(c)は薄い色の領域を拡大したもので、グラフェンはなくS原子で覆われており、主にS/Ni(110)- $c(2 \times 2)$ 表面を形成している。別の実験により、この領域には表面C原子がないことも確認されている[5]。この図では特徴的なライン構造も見られるが、それについては後に説明する。図1(a)に見えるように、グラフェンはNi表面の全域で発生するのではなく、一部でしか発生しない。また、一部のグラフェンでは2層、3層の箇所がわずかに現れるが大部分は単層のグラフェンとなる。つまり、S原子がない場合と比べると、グラフェンの成長が著しく遅くなっていることを意味する。このことは、S原

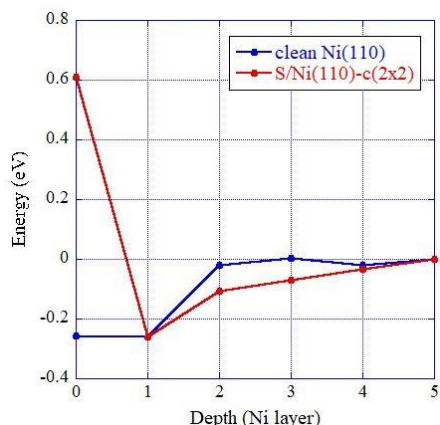


図2 清浄Ni(110)表面(青)、S/Ni(110)表面(赤)近傍におけるC原子の相対的安定性 横軸はNi層の深さで、0は表面に相当する。エネルギー原点は5層目にC原子が存在する場合とした。

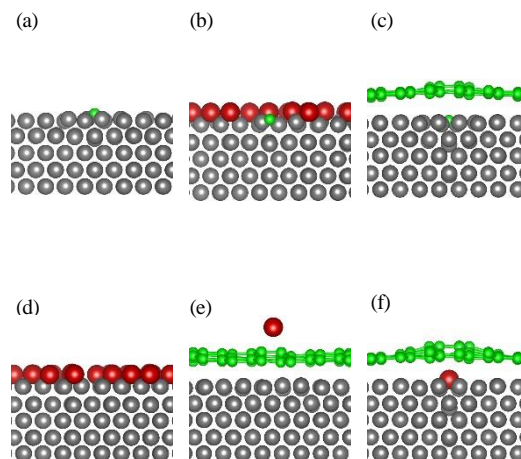


図3 様々な状況のNi(110)面におけるS原子、C原子の構造 (a) 清浄Ni(110)面上のC原子、(b) S/Ni(110)- $c(2 \times 2)$ 面に存在するC原子、(c) Ni(110)面に析出したグラフェンの界面に存在するC原子、(d) S/Ni(110)- $c(2 \times 2)$ 面、(e) Ni(110)面に析出したグラフェン上のS原子、(f) Ni(110)面に析出したグラフェンの界面に存在するS原子。灰色丸、赤丸、緑丸はそれぞれNi、S、C原子を示す。

子をうまく利用することで、成長するグラフェンの面積をコントロール出来る可能性があることを示す。本研究では、グラフェン成長を阻害するS原子の影響について第一原理計算手法を用いて調べた。

まずは、表面近傍におけるC原子の安定性について調べた。表面がS原子で覆われている場合(S/Ni(110)- $c(2 \times 2)$)と覆われていない場合(清浄Ni表面)のそれぞれについて、Ni基板の表面から深さ5層までにC原子を置いた場合の相対的エネルギー安定性を計算した(図2)。図にあるように、S被覆面(赤線)ではC原子は表面深く(第5層)にいるのと比べて最表面は約0.6eV程度不安定であるのに対し、清浄Ni表面(青線)では表面の方が約0.2eV安定となっている。この結果は、清浄Ni表面ではC原子が析出しやすいのに対して、S原子が表面を覆っているとC原子が表面に析出しにくくなることを意味している。S原子によってグラフェン成長が阻害される理由の一つとして、C原子の析出が抑えられることが影響していると考えられる。

さらに、Ni基板表面の状況に応じたC原子の安定性についても調べた。図3(a)-(c)はそれぞれ清浄Ni(110)表面、S/Ni(110)- $c(2 \times 2)$ 表面、グラフェンとNi(110)表面との界面におけるC原子の構造である。(a)、(b)はそれぞれ図2の深さ0に相当する。(a)の構造を基準(0eV)にすると、(b)は0.8eV、(c)は2.3eV不安定である。図2でS/Ni面においてC原子が析出しにくいことを説明したが、グラフェンの下からもC原子の析出が起こりにくくなっていることを示している。グラフェンが成長するためにはグラフェンエッジにC原子が供給される必要があるが、S/Ni面、グラフェン面の両方でC原子が析出しにくいということは、C原子がS/Ni面とグラフェン/Ni面の境界でのみ供給されていることを示すと考えられる。このことも成長阻害に影響していると考えられる。また、S原子の安定につい

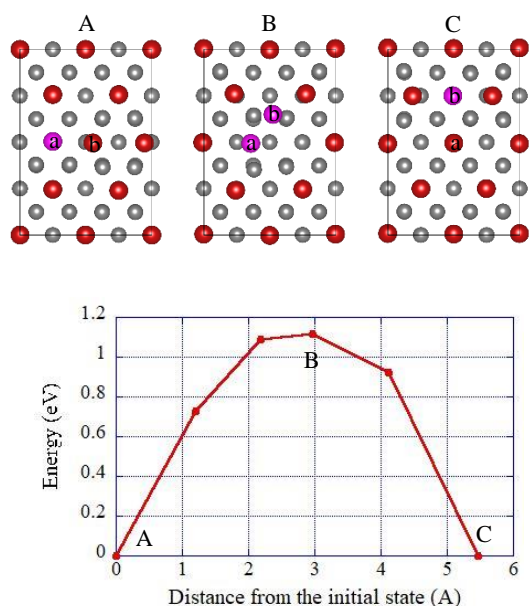


図4 S/Ni(110)-c(2x2)表面上の余剰S原子の拡散 上図A~C: それぞれ、始状態の構造、最高エネルギー点の構造、終状態の構造(始状態の構造と同じ)である。桃色丸は拡散過程で最も動く原子で、A,C構造ではc(2x2)構造中の余剰原子を意味する。下図: ポテンシャルエネルギー曲線。A~Cは上図に相当する。エネルギーの原点は構造A(C)とした。

ても調べた。図 3(d)-(f)はそれぞれ S/Ni(110)-c(2x2)表面、グラフェンの上、グラフェンの下のS原子の構造である。(d)の構造を基準(0eV)にすると、(e),(f)はそれぞれ3.8eV、3.6eV不安定である。実験では成長したグラフェンの上にも下にもS原子が観測されなかったが、その実験と合致する計算結果である。

S溶解Ni基板のアニーリング・冷却によるグラフェン成長では、c(2x2)周期のS/Ni面が先に(高温で)現れて、その後グラフェン成長が進むが、その間のS/Ni面は大きな変化が生じている[5]。S/Ni(110)-c(2x2)表面は一様な表面を形成しているが、グラフェン成長が進むと、図1(c)に見えるようなライン構造が現れる。ライン構造は[001]方向、及びそれと直交する[1-10]方向の2種類がある。c(2x2)表面ではS原子の被覆率は0.5だが、これらのライン構造はそれよりも密度が高く、その被覆率は0.67と考えられる。これらのライン構造はNi中のS原子の濃度には依らない。また、Ni(110)表面にS原子を蒸着させる手法では現れず、S原子、C原子を溶解させたNi基板を1000度°C以上に加熱した後冷却してグラフェンがNi表面に成長した場合のみ現れる。c(2x2)で覆われた表面にグラフェンが成長することがライン構造の形成に繋がることを示している。ここからはライン構造の形成について調べた結果を説明する。これらのライン構造の単位長さあたりの形成エネルギーはそれぞれ1.21eV、1.78eVであった。c(2x2)表面と比べると著しく不安定であることがわかる。S原子濃度の高いライン構造が形成されるための余剰のS原子は、グラフェンの成長によって生じたものと考えられる。図1,3で説明したように、成長したグラフェンの上

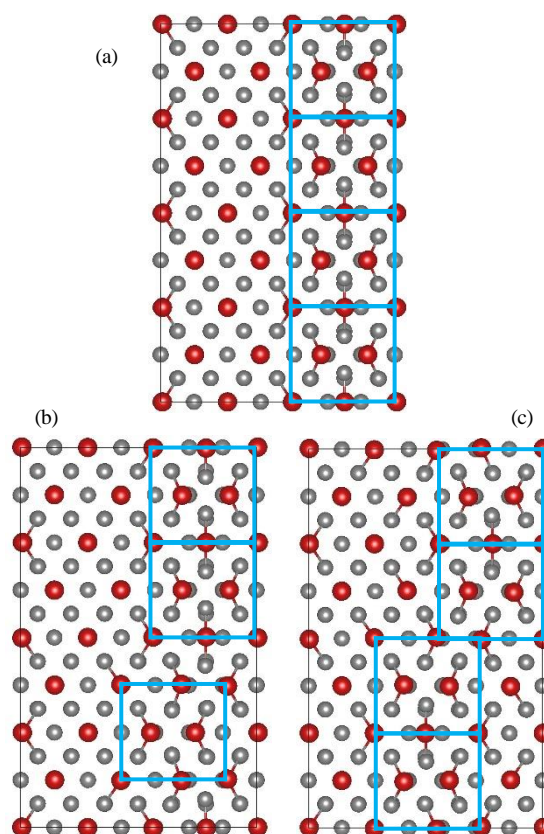
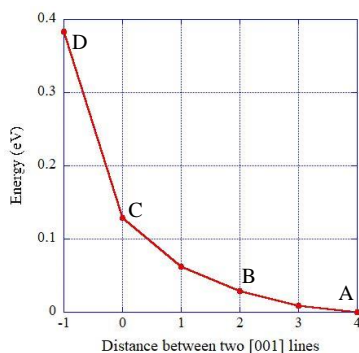
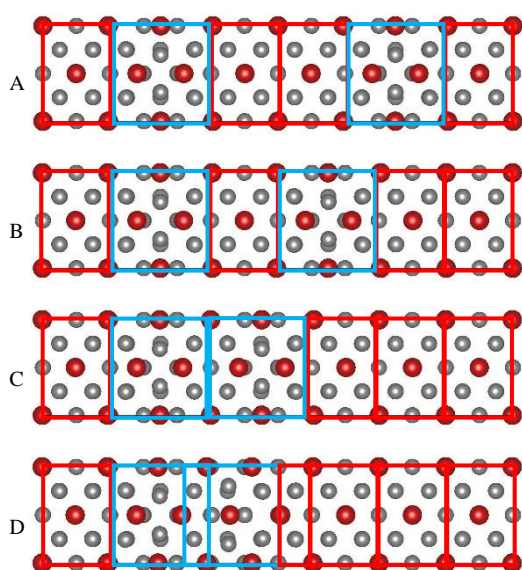


図5 S/Ni(110)-c(2x2)表面のライン構造([001]方向) (a)直線構造、(b)ユニット長さ(Ni原子間距離、2.49Å)分のズレ構造、(c)ユニット長さの2倍(4.98Å)のズレ構造。青い四角はライン構造のユニット構造を示す。

にも下もS原子は存在しない。このことは、グラフェン成長に先立って形成されたS/Ni面のS原子がグラフェン成長に伴ってNi表面から剥がされて、残っているS/Ni面へと拡散して余剰S原子となると考えられる。グラフェンの成長によってS/Ni(110)-c(2x2)表面に生じた余剰のS原子の安定性について計算したところ、生成エネルギーは1.81eVであった。上記ライン構造の生成エネルギーはこれ以下であることから、余剰S原子はライン構造を形成する方が安定であることが分かる。

余剰S原子の拡散経路、拡散バリアについても評価した(図4)。構造A(始状態)の桃色丸が余剰S原子(a)である。赤丸はc(2x2)構造を形成するS原子である。構造Cが終状態である。余剰S原子(b)は構造Aの余剰S原子(a)と等価である。そのためエネルギーも同じとなっている。ここで示したルートでは構造Aの(a)位置のS原子が(b)位置に移動し、(b)位置にいたS原子が構造Cの(b)位置に移動する形になっている。この経路の拡散障壁はグラフに見られるように約1.1eVであった。この他に、構造Aの(a)位置から構造Cの(b)位置にS原子が直接移動する経路も調べたところその拡散障壁は約1.5eVであった。よって、図に示したような入れ替わり型の拡散経路の方が容易に起こると考えられる。グラフェンの成長温度が800°C前後であることを考えるとS原子は容易に拡散出来ると考えられる。余剰S原子は表面を拡散しながら集合して



より安定なライン構造に落ち着くと考えられる。

図 1(c)に見られるように、ライン構造は比較的直線的に

図 6 S/Ni(110)-c(2x2)表面の 2 本のライン構造 ([001]方向) の 相関 構造 A : 2 本のラインの距離 4、構造 B : 距離 2、構造 C : 距離 0 (隣接)、構造 D : 距離-1 (重複がある)。距離の単位は Ni 原子間距離で、2.49Å に相当。青い四角はライン構造のユニット構造。赤い四角は c(2x2)のユニット構造。下図: ライン間の距離に対するエネルギー。横軸はライン間の距離 (Ni 原子間距離 (2.49Å) を単位長さとする)。A~D は構造 A~D に相当する。

伸びている。ライン構造が直線的になる理由を調べるために、ライン構造にズレ (kink) が生じた場合の生成エネルギーを評価した (図 5)。図 5(a)は[001]方向に伸びたライン構造である。図 5(b)はライン中に単位長さ (Ni 原子間の距離、 $a=2.49\text{\AA}$) 分のズレを生じた場合の構造である。その生成エネルギーは約 0.19eV であった。図 5(c)はライン中に単位長さの 2 倍 (4.98\AA) のズレを生じた場合の構造である。その場合の生成エネルギーは 0.38eV であった。このように、直線的なライン構造にズレを生じるとエネルギー的に非常に損となる。このエネルギーの損のために、ラインはズレを修正して直線状になりやすいと考えられる。

また、図 1(c)にはラインがある程度の距離を保って平行に並んで伸びているのが見える。そこで、2 つのラインの距離の変化に対する依存性を評価した (図 6)。ライン間

の距離は Ni 原子間距離 (2.49\AA) を単位としている。グラフにあるように、ライン間の距離が小さくなるとエネルギーが高くなる。特に距離 2 (図 6 B) より短くなると急激にエネルギーが上がる。つまり、ライン間には反発力が働いていることがわかる。もし 2 本しかライン構造がない場合にはライン間の距離は 4 やさらに離れることもあり得ると考えられるが、複数のラインがある場合には、それぞれが比較的同じような距離を保つことが考えられる。そのため、図 1(c)に見られるようにほぼ等間隔になっているのだと考えられる。この反発力及び前述の直線状の安定性から、ライン構造は平行に並ぶことが理解出来る。

4. まとめ

Ni 基板におけるグラフェン成長と溶解している S 原子の関係について理論的に調べた。Ni 上のグラフェン成長は C 原子の表面析出で起こるが、S 原子によってその成長速度が遅くなるのが実験的に得られていた。その主な理由が、S 原子によって C 原子の表面析出が抑えられるためであることがわかった。本研究で得られた知見により金属上のグラフェンの CVD 成長に関する理解が進み、今後のグラフェン製造に寄与すると考えられる。

謝辞

国立研究開発法人物質・材料研究機構の鷺坂恵介博士には非常に有益な議論をしていただくともに画像の提供をいただいた。ここに謝意を表す。ここで用いた図の作成には VESTA ソフトを使用した[6]。

文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* **306**, 666-669 (2004).
- [2] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, "Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 768-771 (1990).
- [3] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, and K. Kaneko, "A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001)", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 531-533 (2000).
- [4] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda e, K. Minami, T. Ohno, "Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network", *Comp. Phys. Comm.* **244**, 264-276 (2019).
- [5] K. Sagisaka, J. Nara, J. K. Wenderott, R. Kadowaki, A. Maruta, T. Abukawa, and D. Fujita, "Strong suppression of graphene growth by sulphur superstructure on a nickel substrate", submitted.
- [6] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).

First-principles Study on Graphene Growth on Ni(110) Surface

Project Representative

Jun Nara National Institute for Materials Science

Authors

Jun Nara^{*1}, Yamasaki Takahiro^{*1}, Junichiro Koga^{*1}, Nobuo Tajima^{*1}, Yoshinori Tanaka^{*1}, and Takahisa Ohno^{*1}

^{*1} National Institute for Materials Science

We investigated the graphene growth on a Ni(110) surface by using first-principles density functional theory calculations. Recently, it was reported that the graphene growth on a Ni(110) surface is slowed down by S atoms resolved in a Ni slab. We found that S atoms hinder C atoms from segregating on a Ni(110) surface. For a clean Ni(110) surface, C atoms segregate on the surface, while for a S/Ni(110)-c(2x2) surface, those prefer to stay in a Ni slab. Experimentally observed parallel straight lines made in a S/Ni(110) region after graphene growth can be explained by our theoretical calculations. Our result is useful to understand the graphene growth mechanism, leading to the development of graphene fabrication method in the future.

Keywords : graphene growth, nickel, sulfur, segregation, first-principles calculation

1. Introduction

To stop the global warming, the decrease of the amount of carbon dioxide in atmosphere is one of the urgent issues. For it, materials science can play roles through the development of new materials for solar battery, fuel cell, low energy device systems, and so on. Graphene, which is made of only carbon (C) atoms and has a two-dimensional honeycomb structure, is known to have characteristic physical properties, such as high electron mobility, and then expected as low energy electron device materials. So far, several fabrication methods have been proposed, such as the graphite-peeling method [1], the chemical vapor deposition (CVD) method [2], and the SiC thermal decomposition method [3]. Especially, the CVD method is expected to fabricate graphene quite rapidly, and then has been intensively studied. In this study, we investigated the graphene growth on a Ni(110) surface by using first-principles density functional calculations.

2. Calculation method

PHASE/0 is an electronic structure calculation program, which has been developed by Institute of Industrial Science (IIS), the University of Tokyo, and National Institute for Materials Science (NIMS) [4]. This program is based on the density functional theory and the pseudopotential scheme. This code can calculate electronic structure and then describe the bonding state between atoms quite well. This is important for molecular dynamics simulations on complicated systems such as the graphene growth studied in this work. PHASE/0 exhibited the performance of 4TFLOPS with 64 nodes of the Earth Simulator (ES), which corresponds to 25% of the peak performance.

3. Graphene growth on Ni(110) and effect of S atoms

Graphene growth on a Ni surface by the CVD method is

known to proceed as follows. CH₄ molecules deposited on a Ni surface dissociate into C and H atoms. H atoms evaporate into vacuum as H₂ gas, while C atoms are dissolved into the Ni slab. With the high concentration of C atoms, they are segregated on the Ni surface and form graphene on the surface. Instead of CH₄ deposition, a Ni slab with high concentration of C atoms dissolved into it can be used. Upon cooling after annealing of a Ni slab with C atoms at over 1000 °C, the graphene growth is initiated. More than ten layers of graphene on the whole Ni(110) surface are fabricated until cooling to the room temperature. Recently, the graphene growth speed was found to be affected substantially by S atoms dissolved in a Ni slab [5]. Fig. 1 shows the Ni(110) surface with C and S atoms dissolved into it after annealing and cooling. Fig. 1(b) and (c) are the STM images of the dark grey area of (a), i.e., graphene on Ni(110) and the light grey area of (a), i.e., S/Ni(110)-c(2x2) surface, respectively. It is confirmed that on a Ni(110) surface, S atoms are segregated firstly, followed by graphene growth, meaning that graphene growth proceeds with removing surface S atoms. As shown in the figure, graphene area is much smaller and thinner than that on the Ni(110) slab without S atoms, indicating that the graphene growth is hindered by the surface S atoms. To study why the graphene growth speed becomes slow, the stability of C atoms in

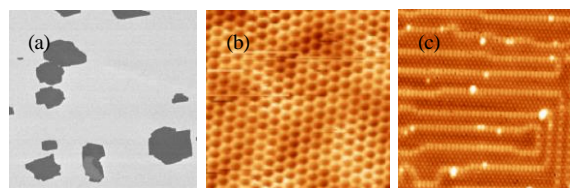


Fig. 1 Microscopic images of graphene segregated on Ni(110) surface (provided by Dr Sagisaka). (a) wide-range helium ion microscope image, (b) scanning tunneling microscope (STM) image of the dark grey area of (a), (c) STM image of the light grey area of (a).

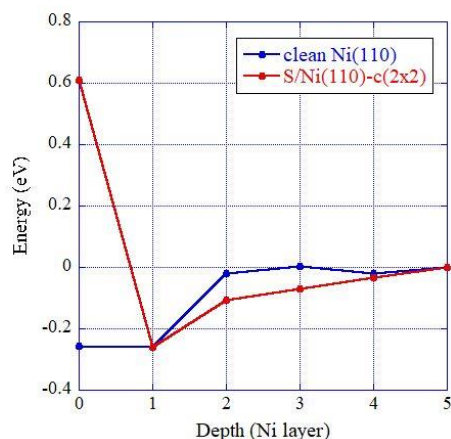


Fig. 2 Stability of a C atom on clean Ni(110) surface (blue) and S/Ni(110)-c(2x2) surface (red). The horizontal axis denotes the C atom position, i.e., the depth in a Ni slab, where 0 denotes the surface. The energy origin is taken as that of C atom in the fifth layer.

both clean Ni(110) surface and S/Ni(110)-c(2x2) surface is studied. The result is shown in Fig. 2. On a clean Ni(110) surface, a C atom on the topmost layer is more stable than that in the fifth layer by about 0.2 eV. On a S/Ni(110) surface, a C atom on the topmost layer is less stable than that in the fifth layer by about 0.6 eV. This result indicates that C atoms in a clean Ni(110) slab is easy to segregate on the surface, while for a S/Ni(110) slab, C atoms are hindered from segregating on the surface. We also study the stability of C and S atoms on various surfaces. The structures are shown in Fig. 3. Based on a C atom on a clean Ni(110) surface (Fig. 3(a)), that on a S/Ni(110)-c(2x2) (Fig. 3(b)) has an energy of 0.8 eV (which is the same value as that shown in Fig. 2), and that between graphene/Ni(110) interface (Fig. 3(c)) has an energy of 2.3 eV. This means that C atoms do not segregate at the interface. Based on a S atom on a S/Ni(110)-c(2x2) surface

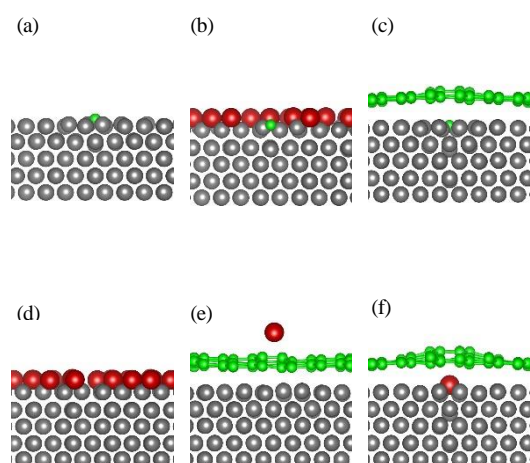


Fig. 3 Configurations of C and S atoms on various Ni(110) surface structures. (a) C atom on clean Ni(110) surface, (b) C atom on S/Ni(110)-c(2x2) surface, (c) C atom between graphene/Ni(110) interface, (d) S/Ni(110)-c(2x2) surface, (e) S atom on graphene/Ni(110), (f) S atom between graphene/Ni(110) interface. Grey, red, and green balls denote Ni, S, and C atoms, respectively.

(Fig. 3(d)), that on graphene (Fig. 3(e)) has an energy of 3.8 eV, and that between a graphene/Ni(110) interface (Fig. 3(a)) has an energy of 3.6 eV. This theoretical result is in good agreement with the experiment, in which S atoms were not observed in the graphene area shown in Fig. 1(b) [5]. After graphene growth, line structures appear on a S/Ni(110) surface, as shown in Fig. 1(c). The line structures contain more S atoms than S/Ni(110) surface: the S atom coverage of the former is 0.67, while that of the latter is 0.5. This means that the line structures accommodate S atoms removed from the Ni surface after the graphene growth. We theoretically found that the line structures tend to keep straight and are repulsive to each other, that explains the experimental result very well. The details are available in ref. 5.

4. Summary

We study graphene growth on Ni(110) surface by using the first-principles calculation method. We found that S atoms resolved in a Ni slab hinder C atoms from segregating on the Ni(110) surface, resulting in the slow graphene growth on the surface. Our result is useful to understand the graphene growth mechanism, leading to the development of graphene fabrication method in the future.

Acknowledgement

We gratefully thank Dr. K. Sagisaka of NIMS for helpful discussions and providing his experimental results (Fig.1). To draw Fig. 3, VESTA was used [6].

References

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* **306**, pp.666-669 (2004).
- [2] T. Aizawa, R. Souda, S. Otani, Y. Ishizawa, and C. Oshima, "Anomalous bond of monolayer graphite on transition-metal carbide surfaces", *Phys. Rev. Lett.* **64**, pp.768-771 (1990).
- [3] M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, and K. Kaneko, "A formation mechanism of carbon nanotube films on SiC(0001)", *Appl. Phys. Lett.* **77**, pp.531-533 (2000).
- [4] T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, T. Ohno, "Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network", *Comp. Phys. Comm.* **244**, pp.264-276 (2019).
- [5] K. Sagisaka, J. Nara, J. K. Wenderott, R. Kadowaki, A. Maruta, T. Abukawa, and D. Fujita, "Strong suppression of graphene growth by sulphur superstructure on a nickel substrate", submitted.
- [6] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).