

Si(111)上 ZrB₂ 薄膜の窒化による単原子層 hBN の形成Formation of hBN monolayers by nitridation of ZrB₂ thin films on Si(111)北陸先端大マテ¹, 東大物性研²○青柳 航平¹, ライナー・フリードライン¹, アントワーヌ・フロランス¹,
フローリアン・ジャンペール¹, 尾崎 泰助^{1,2}, 高村(山田) 由起子¹School of Materials Science, JAIST¹ ISSP, The University of Tokyo²○Kohei Aoyagi¹, Rainer Friedlein¹, Antoine Fleurence¹, Florian Gimbert¹,
Taisuke Ozaki^{1,2}, and Yukiko Yamada-Takamura¹

E-mail: s1230001@jaist.ac.jp

[背景]最近注目されている二次元材料にケイ素版グラフェンと言えるシリセンや絶縁性の単原子層窒化ホウ素(hBN)がある。Si(111)基板上に成長した二ホウ化ジルコニウム(ZrB₂)上にシリセンが形成されることが明らかになったが[1]、同じ表面を高温で窒化するとhBNが得られることも分かっている[2]。本研究では、ZrB₂薄膜上の単原子層hBNの形成過程及び、その構造と電子状態を明らかにすることを目的とする。

[実験及び計算]Si(111)基板上的 ZrB₂ 薄膜成長は、テトラヒドロボレートジルコニウム(Zr(BH₄)₄)の熱分解により行った[1,2]。試料の分析の際には、大気に暴露した際に形成された自然酸化膜を加熱により除去した[2]。この清浄化した薄膜表面を室温で高周波窒素プラズマにさらすと窒化層が形成され、また900°Cで加熱するとhBNが形成される[2]。このhBNが形成される際の表面の組成と構造の変化をX線光電子分光(XPS)、走査トンネル顕微鏡(STM)により調べた。また、フォトンファクトリー(KEK)において、表面敏感XPSによる内殻準位の高分解能測定、及び角度分解光電子分光(ARPES)によるバンド構造測定を行った。さらに、ZrB₂上のhBN層について実験結果から得られた知見を基に構造モデルを構築し、一般化密度勾配近似を用いた第一原理密度汎計算により安定構造と電子状態を求めた。

[結果]XPSの結果から室温における窒素プラズマへの暴露により、ZrB₂上のシリセンが選択的に窒化されることが明らかとなった。この表面を900°Cで加熱すると窒化シリコンの消失と共にホウ素が窒化され、hBN(0001)//ZrB₂(0001)かつhBN<11-20>//ZrB₂<11-20>のエピタキシャル関係を有するhBNが形成された。表面の大部分においてFig1(b)に示すモアレ構造が観察された。このモアレ構造の周期はちょうどhBN(0001)の単位格子5つ分とZrB₂(0001)の単位格子4つ分に相当する。ARPESの結果、高強度のhBNπバンドが確認され(Fig2)、結晶性の良いhBNがエピタキシャルに大面積で形成されていることが明らかとなった。当日はZrB₂薄膜上の単原子層hBNについて実験と計算により得られた構造と電子状態の詳細について議論する。

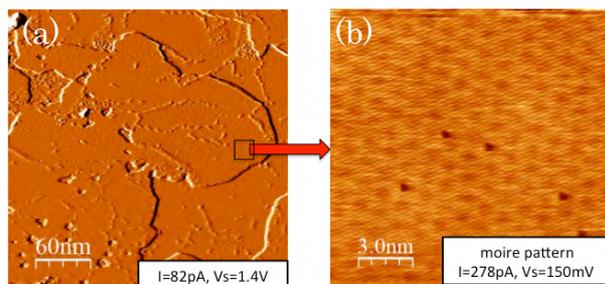
[1] A. Fleurence, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 108, 245501 (2012).[2] Z.-T. Wang, *et al.*, J. Appl. Phys. 100, 033506 (2006).

Fig1. Morphology of ZrB₂ film surface after nitridation and annealing at 900°C. (a) Large-scale, differential STM image. (b) High resolution STM image of the moire structure.

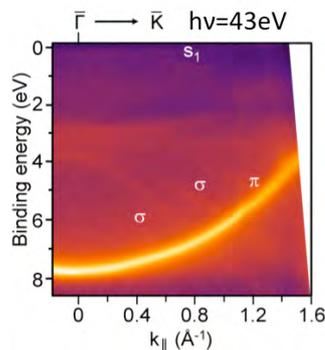


Fig2. ARPES spectra along the hBN(0001) Γ -K direction.