

シリセン/ $\text{ZrB}_2$ / $\text{Si}(111)$ 表面におけるNOの吸着状態と酸化・窒化過程の研究

物質系専攻 47-166010 上田 博昭

指導教官：吉信 淳（教授）

キーワード：シリセン、BN、XPS

## 【研究背景】

近年、原子層物質が注目を集めている。シリセンは、シリコン原子から成るハニカム構造を持つ2次元物質の1つである。理論計算によると、フリースタンディングなシリセンはバックルしたハニカム構造をもち<sup>1</sup>、様々な興味深い物理的性質を示すと期待されている<sup>2</sup>。しかし、フリースタンディングなシリセンを作ることは難しく、適当な金属基板表面で作製されてきた<sup>3,4</sup>。例えば、Fleurenceらによると、シリセンは超高真空下において1053 Kで $\text{ZrB}_2/\text{Si}(111)$ 基板を加熱することで成長することが報告されている<sup>5</sup>。

一方、単結晶のシリコン表面とNOの相互作用に関する研究が行われてきた。例えば、NOは室温で $\text{Si}(100)$ 表面に解離吸着し、吸着した酸素原子は加熱過程（約850 K）で脱離し、窒素原子はシリコンの窒化物として表面に残ることが知られている<sup>6</sup>。

本研究では、シリセン/ $\text{ZrB}_2/\text{Si}(111)$ 表面におけるNOの室温における吸着状態および加熱過程について研究を行った。

## 【実験手法】

放射光によるX線光電子分光をフォトンファクトリーBL-13Bで行った。全てのXPS測定は超高真空下で300 Kにて行った。入射光のエネルギーとして、O 1sのスペクトルでは700 eV、N 1sのスペクトルでは560 eVと520 eV、C 1sとB 1sとZr 3dのスペクトルでは340 eV、Si 2pのスペクトルでは260 eVを用いた。

真空度を約 $10^{-9}$  torrに保ちながら $\text{ZrB}_2/\text{Si}(111)$ 基板を780 °Cで約1時間アニールすることにより、シリセンを作製した。

NOガスは、NOガスボトルからバリアブルリークバルブを通して真空チャンバー内に導入した。

## 【結果】

300 KにおけるNOの曝露量に対するシリセン/ $\text{ZrB}_2/\text{Si}(111)$ 表面の一連のXPSスペクトルをFigure 1に示す。清浄なシリセン/ $\text{ZrB}_2/\text{Si}(111)$ 基板に450 LのNOを曝露すると、

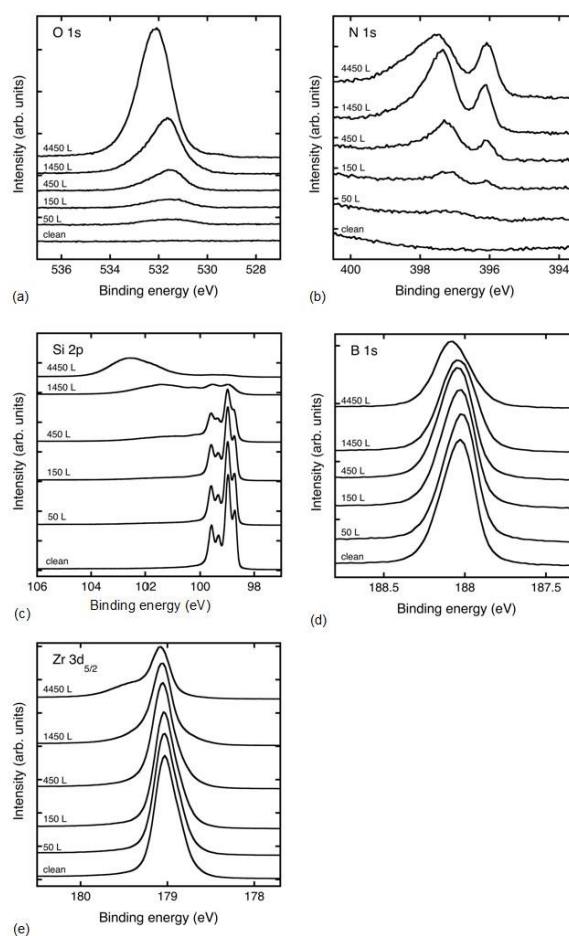


Figure 1. 300 KにおけるNOの曝露量に対するシリセン/ $\text{ZrB}_2/\text{Si}(111)$ 表面のXPSスペクトル

O 1s のピークが~531.6 eV に現れ、N 1s の 2 つのピークが 396.1 eV と 397.3 eV に観測された。もし NO が分子として表面に吸着しているならば、文献によると O 1s と N 1s のピークは、それぞれ、~531.3 eV と 400 eV 付近に現れるはずである。したがって、300 K において NO はシリセン表面に解離吸着していると考えられる。Si 2p のスペクトルにおいては、~100 eV から 102 eV にかけて小さく広い隆起が現れている。これらのピークはシリコン原子に結合した窒素原子や酸素原子による化学シフトである。したがって、解離した窒素原子と酸素原子はシリセン層のシリコン原子と結合している。

NO の曝露量を 1450 L まで増やすと、N 1s と O 1s 両方のピークの強度が増加した。O 1s ピークの強度は 4450 L まで連続的に増加したが、N 1s ピークの強度はほぼ飽和している。シリセンに由来するスペクトルの特徴はほとんど消失しており、101 eV から 104 eV にかけての非常に幅の広い Si 2p のピークはシリコンの酸化物および窒化物ができていることを示している。

次に、NO を吸着させたシリセン /ZrB<sub>2</sub>/Si(111) の加熱過程に関する実験を行った。Figure 2 が示しているのは、1500 L の NO を曝露したシリセン /ZrB<sub>2</sub>/Si(111) 表面の加熱過程における XPS スペクトルである。NO を 1500 L 曝露したシリセンを 800 K まで加熱すると、O 1s と N 1s の面積強度はわずかに増加した。シリコンの酸化物と窒化物に由来する Si 2p の広いピークは結合エネルギーのより高い方へシフトした。これらの結果は、シリコンの酸化と窒化が加熱によって促進され、より安定なシリコン酸窒化物ができたことを示している。900 K まで加熱すると、O 1s と Si 2p の面積強度は減少した。これらの結果は、900 K での加熱によって SiO 種の脱離が始まったことを示している。試料を 1053 K で合計 30 分間加熱すると、O 1s によるピークは消失した。N 1s のスペクトルにおいて、主なピークは 397.5 eV で観測され、一方、B 1s の XPS は 190.1 eV で新たなピークを示した。BN における B 1s のピークは 190~192 eV に現れることが知られていることから、新たに観測されたピークは BN 由来のピークであると同定した。したがって、1053 K での長時間加熱後は、Figure 3 に示すような BN 構造が成長していると考えられる。一方で、Si 2p のスペクトルではシリセン表面の典型的な特徴が再び観測された。また、N 1s の強度は 1053 K で 30 分間加熱後も減少しなかったため、全ての窒素原子は BN 種として存在していると考えられる。N 1s から、N 原子の被覆率は 0.5 ML と見積もることができる。理想的な BN 層の N 原子とシリセンの Si 原子の原子密度の比が 25:24 とほぼ等しいことから、最表面を占めている BN の表面被覆率は~0.5 ML と推定される。一方で、1053 K での長時間の加熱後に、シリセンにおける Si 2p の強度は、NO 吸着前の清浄なシリセン

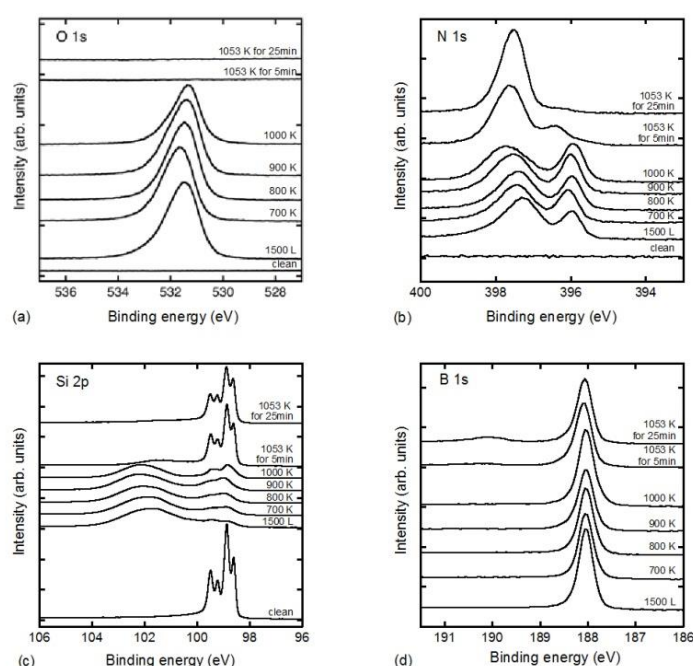


Figure 2. 1500 L の NO を曝露したシリセン /ZrB<sub>2</sub>/Si(111) 表面の加熱過程における XPS スペクトル

と比べて 28%減少している。もし、シリセン層が最表面に存在するならば、シリセンの表面被覆率は 0.72 ML となるはずだが、BN とシリセンの表面被覆率を合わせると 1 ML を超えてしまうため、この仮定は間違っていると考えられる。これらの実験事実を矛盾なく説明できるモデルとして、BN がシリセン表面を部分的に覆っているモデルを提案したい。

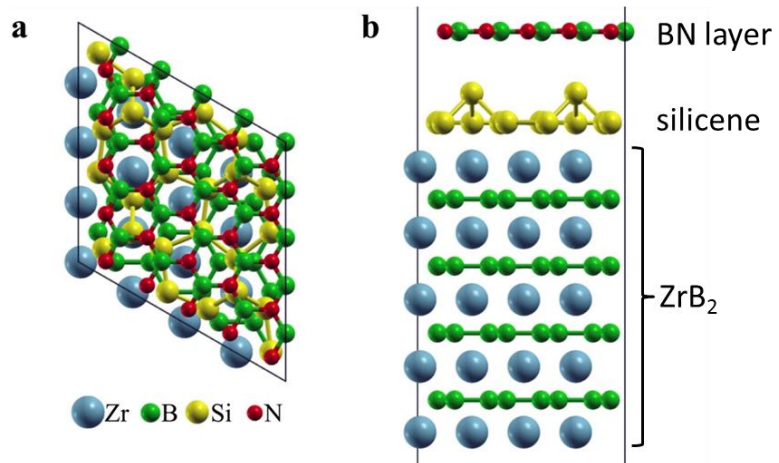


Figure 3.シリセン/ZrB<sub>2</sub>表面における六角形 BN 構造の(a)Top view と(b)Side view (尾崎研究室の DFT 計算による)

### 【まとめ】

シリセン/ZrB<sub>2</sub>/Si(111)基板と NO の室温における吸着状態および加熱過程について研究を行った。300 K において NO はシリセン/ZrB<sub>2</sub>表面で解離吸着している。900 K 以上の加熱を行うと、SiO として酸素原子が脱離すると考えられる。1053 K での長時間加熱後には、BN 層がシリセン/ZrB<sub>2</sub>表面を部分的に覆う構造が存在していると考えられる。

### 【参考文献】

- <sup>1</sup> K. Takeda and K. Shiraishi, Phys. Rev. B, **50** (1994) 14916.
- <sup>2</sup> M. Ezawa, J. Phys. Soc. Japan, **84** (2015) 121003.
- <sup>3</sup> A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. L. Y. Voon, S. Vizzini, B. Aufray, Surf. Sci. Rep., **67** (2012) 141.
- <sup>4</sup> N. Takagi, C.-L. Lin, K. Kawahara, E. Minamitani, N. Tsukahara, M. Kawai, R. Arafune, Prog. Surf. Sci., **90** (2015) 1.
- <sup>5</sup> A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett. **108** (2012) 245501.
- <sup>6</sup> Y. D. Chung, J. W. Kim, C. N. Whang, and H. W. Yoem, Phys. Rev. B, **65** (2002) 155310.
- <sup>7</sup> NIST XPS Database : <https://srdata.nist.gov/xps/>

### 【謝辞】

東京大学物性研究所の尾崎泰助教授、C.-C. Lee 博士には、シリセン表面における NO の吸着状態および酸化・窒化過程の第一原理計算を行って頂きましたことを感謝致します。

### 【学会発表】

H. Ueda, K. Mukai, S. Yoshimoto, S. Shimizu, T. Koitaya, H. Noritake, J. Yoshinobu, Chi-Cheng Lee, Taisuke Ozaki, Antoine Fleurence, Rainer Friedlein, and Yukiko Yamada-Takamura : “Oxidation and nitridation of silicene on ZrB<sub>2</sub>/Si(111) with NO” 5th Ito International Research Conference, 東京大学, 2017 年 11 月 21 日