

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560035

研究課題名(和文) 遷移金属ホウ化物、炭化物のMBE成長

研究課題名(英文) Molecular beam epitaxy of transition-metal diborides and carbides

研究代表者

相澤 俊 (Aizawa, Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・表面構造・物性ユニット・主席研究員

研究者番号：00354431

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属炭化物、ホウ化物の代表としてZrCの分子線エピタキシーを調べた。ZrC(111)上には予想されるより著しく低い温度(400 K)で層状成長することが分かった。酸化物基板、Si基板ではエピタキシーするが層状成長しなかった。酸化物基板の場合温度を上げると下地の酸化物と反応してしまう。Si基板の場合はSiが成長表面に拡散してきてZrCの層状成長を阻害することが分かった。

研究成果の概要(英文)：ZrC molecular beam epitaxy was examined as an example of transition-metal carbides and diborides. On a clean ZrC(111) surface, a layer-by-layer growth took place at very low temperature of 400 K. On oxide substrates and Si substrates, it grew epitaxially but as islands. At high temperature, ZrC reacted with the oxide substrate. In the case of Si substrate, Si atoms were diffused to the growing surface, which prevent the layer-by-layer growth of ZrC.

研究分野：表面物理実験

キーワード：遷移金属炭化物 遷移金属ホウ化物 分子線エピタキシー シリセン

1. 研究開始当初の背景

遷移金属二ホウ化物 (MB_2) のうち ZrB_2 は格子定数や熱膨張率の一致の良さから GaN の基板として近年注目を集めている [1]。また遷移金属炭化物 (MC) についても、例えば我々が GaN の成長用基板として応用したときに格子定数を精密に GaN と合わせることでより良質なエピタキシャル成長膜が得られることを示した [2] ように、 MB_2 と同様に基板としての応用が期待できる。また、WC や Mo_2C など一部の遷移金属炭化物は白金に替わる触媒として早くから期待され、一部応用もされている。このように MB_2 、MC はその特長を活かした応用が種々考えられる物質群である。

これらの物質の応用を考えたときに一番ネックとなっているのが、高融点ゆえに大型単結晶が作りにくいという点である。また、WC のように相図上高温で分解するため融液からの単結晶育成がもともと難しいものもある。デバイス作成用の基板として考えるならば、少なくとも直径 5 cm 程度の良質の単結晶が欲しいところであるが、現在浮遊帯域 (FZ) 法で作成できる結晶の大きさは現在のところ 2 cm 強にとどまっている。この問題の一つの解決法として、Si など良質、大型の単結晶が得られる基板上に MB_2 や MC の薄膜をエピタキシャル成長させてそれを下地として使うというアイデアが出された。 MB_2 に関してはこれまで $ZrB_2(0001)$ を化学気相法 (CVD) により Si(111) 上にエピタキシャル成長させた報告 [3,4] や、サファイア上に同様にエピタキシャルさせた報告 [5] がある。また、MC に関してはパルスレーザー堆積法 (PLD) により TaC を SiC 上にエピタキシャル成長させた例 [6,7]、ZrC を Si 上にエピタキシャル成長させた例 [8,9] 等が報告されている。このような薄膜表面でも GaN のエピタキシャル成長が報告されており [3,7]、デバイス用基板として使える可能性を示している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、遷移金属二ホウ化物、遷移金属炭化物などの単結晶薄膜を異種下地基板上に分子線エピタキシ (MBE) で成長させるための条件を見だし、各種応用に対応できるような単結晶表面の成長技術を確立することである。CVD や PLD は比較的低温でエピタキシャル成長が起るため、Si のようにあまり融点の高くない基板上にも膜が形成できるという利点を持っているが、膜の組成などの制御は MBE の方がやり易い。また、成長条件が確立してしまえば、MBE は他の手法より高純度の薄膜を得られ、さらには積層を制御して人工超格子などを作ることも可能である。

成長させた膜の表面は、サーファクタントなどが析出して純粋なホウ化物や炭化物の結晶表面とは異なる性質を示す可能性がある。そこでこれまで蓄えてきたバルク単結晶表面のデータを生かし、これら薄膜表面のバルク単結晶表面との違いを実験的に調べ、応用上どのような影響があ

るか確認していく。

3. 研究の方法

MBE 装置を用いて薄膜作成を、既存の表面解析装置群 (HREELS, XPS, RBS, STM 等) を用いて作成した薄膜の解析を行う。本課題で取り上げる MB_2 や MC などの高融点化合物の場合、基板温度だけで結晶化させるにはかなりの高温が必要となると思われる。MBE の場合、原料の M と C または B を別々に供給することも考えられるが、はじめにエピタキシーの条件を明らかにするためにはなるべく変化させるパラメーターは少ない方が良い。よってはじめは MC や MB_2 そのものを原料として蒸発させることとするが、これらの物質は非常に高融点であり蒸気圧も低いので、ここでは電子ビーム加熱により蒸発させる。成長させる基板は、

- (1) 同物質 (ホモエピタキシー)
薄膜成長においてどのような場合でも、数原子層成長した後はホモエピタキシー、すなわち同じ物質の MBE が進行しなければ膜が成長しないので、ホモエピタキシー条件を求めておくことが必要である。
- (2) 違う MC や MB_2
高融点物質であるため成長温度を上げやすく、また高融点純金属に比べ B や C の基板内部への拡散が少ないと期待される。
- (3) 酸化物 (MgO やサファイア)
一般的に基板としてよく用いられる。絶縁体であるため膜の電気的特性を評価し易い。
- (4) シリコン
Si 上に良質な炭化物、ホウ化物の膜を形成できれば Si デバイスと組み合わせた様々な応用が期待できる。

などが考えられる。

4. 研究成果

(1) ホモエピタキシー

ここでは ZrC の (111) 面を取り上げホモエピタキシーの条件を探った。図 1 に成長させた ZrC(111) 膜表面の反射高速電子回折 (RHEED) 像を示す。室温で成長させたものは回折斑点がぼやけて透過像となり、成長した膜はエピタキシャル (成長方位は下地と揃っている) ではあるが表面が凸凹していることを示す。室温では表面の拡散距離が十分ではなく、多くの結晶核ができて核成長していると思われる。成長時の温度が 400°C 以上では、清浄な ZrC(111) 表面とほぼ同様な RHEED 像が観察され、平らな成長面が現れていること、すなわち層状成長していることがわかった。このように、少なくとも ZrC の場合には予想よりもかなり低い温度でもホモエピタキシーすることが明らかになった。室温で成長させた膜を加熱した場合は、 400°C はおろか 1000°C に加熱しても表面の形状は変化せず凸凹のままであり、 1200°C 以上でやっと表面形状が変化し始め平坦な (111) 面に戻ることが分かった。このように、 1000°C 以下では表面の原子拡

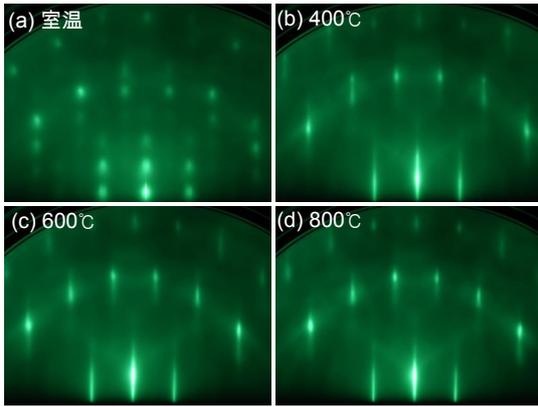


図 1 (a) 室温、(b) 400°C、(c) 600°C、(d) 800°C でそれぞれ成長させた ZrC(111) ホモエピタキシャル膜表面の RHEED 像. $[11\bar{2}]$ 入射、 $E_0 = 15 \text{ keV}$.

散は決して大きくなく、成長時に 400°C まで層状成長するのは原料の ZrC を蒸発させるにあたり電子ビーム加熱による 2500°C 程度の高温で飛ばしているため、分子線が比較的大きな運動エネルギーを持っているためではないかと考えられる。

(2) MB₂, MC 上のヘテロエピタキシー

下地が高融点、高硬度の化合物の場合、エピタキシーの成長温度を高くできるので、良質の成長膜を得やすい。図 2 (a) に ZrB₂(0001) 単結晶基板上に 1430°C で数 nm 成長させた ZrC(111) エピタキシャル膜の、(b) には同様に NbC(111) 基板上に成長させた ZrC(111) エピタキシャル膜の、それぞれ RHEED 像を示す。どちらの場合も 0 次のラウエゾーンに現れた縦に伸びた回折斑点が平らな成長面が得られていることを示しており、明瞭な菊池パターンは結晶性が良いことを表している。また、RHEED 像より見積もった格子定数は誤差範囲内で ZrC(111) に一致した。

成長表面のオージェ電子分光 (AES) では若干の酸素不純物 (成長中または成長後に残留ガスが吸着したものと考えられる) が検出されたが、その他は Zr および C のみで下地の B や Nb は全く検出されなかった。この温度 (1430°C) においてはこれら原子の拡散係数がそれほど大きな

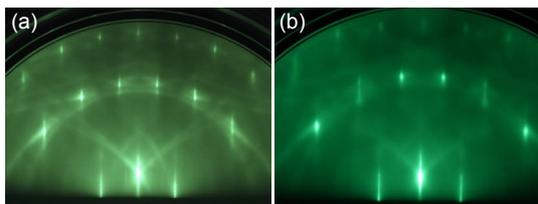


図 2 (a) ZrB₂(0001) 単結晶表面上、(b) NbC(111) 単結晶表面上にそれぞれ 1430°C で成長させた ZrC(111) エピタキシャル膜表面の RHEED 像. $[11\bar{2}]$ 入射、 $E_0 = 15 \text{ keV}$.

いことを示している。

(3) 酸化物基板へのヘテロエピタキシー

MgO(111) および YSZ(111) (Yttria stabilized cubic zirconia) 単結晶表面への ZrC ヘテロエピタキシーを試みた。

MgO(111) 上に成長させた場合、1000°C 付近の温度では一応エピタキシャル成長するものの RHEED は透過像であり島状成長を示す。サンプルの場所によっては透過スポットの他にリング状の回折像も現れ、多結晶も成長していることを示す。膜の平坦性を上げるためさらに高い 1500°C 程度の成長温度にすると、ZrC はまったく成長せず、AES で Mg、O、下地結晶に不純物として含まれる Ca のほかに若干の Zr が検出されたのみで C が検出されなかった。この温度では MgO が ZrC により還元され、 $\text{ZrC} + 3\text{MgO} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 3\text{Mg} \uparrow + \text{CO} \uparrow$ のような反応が起こり、Mg、CO が蒸発して若干の ZrO₂ が残っているものと考えられる。

YSZ(111) 上に成長させた場合も同様で、1330°C で成長させた場合、AES ではわずかに C が検出されるが、ほとんどは O と Zr であり、ZrC はあまり成長していないことがわかった。1330°C においても下地酸化物の還元反応が無視できないことを示している。

(4) Si(111) 上のヘテロエピタキシー

Si は現在半導体産業のメイン材料であり、最も良質な単結晶が安価に手に入る物質の一つである。この上にエピタキシャル膜を作成できれば、Si デバイスとのハイブリッドによるさまざまな応用が期待される。

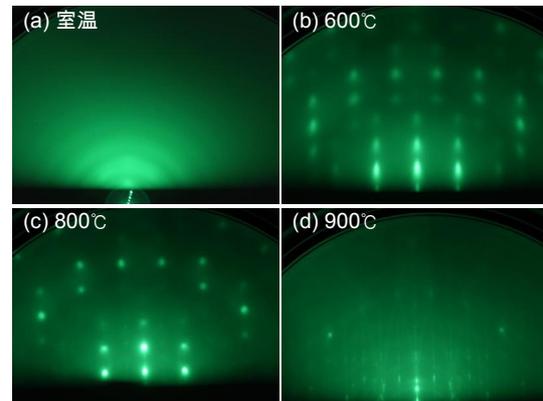


図 3 Si(111)7×7 上に (a) 室温、(b) 600°C、(c) 800°C、(d) 900°C でそれぞれ成長させた ZrC 薄膜表面の RHEED 像. $[11\bar{2}]$ 入射、 $E_0 = 15 \text{ keV}$.

清浄 Si(111)7×7 表面上に ZrC を数 nm 成長させたときの RHEED 像を図 3 に、成長表面の AES を図 4 にそれぞれ示す。室温では図 3 (a) のようにぼやけたリング状の RHEED 像を示し、アモルファスかそれに近いような微小な結晶粒の多結晶となった。600°C、800°C ではエピタキ

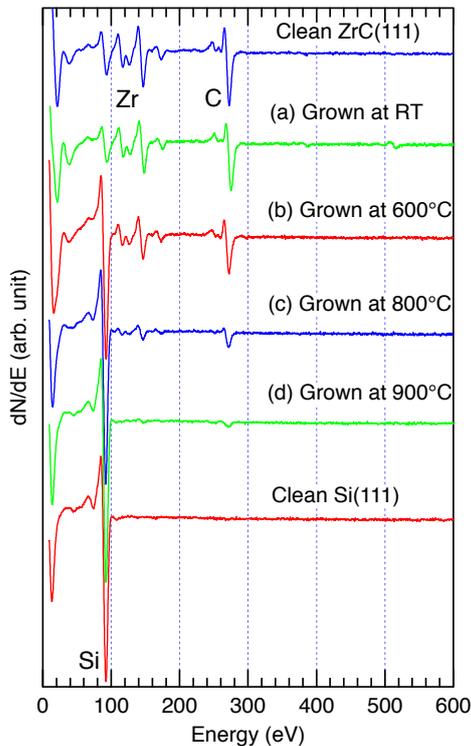


図4 ZrC(111)、Si(111)、およびSi(111)7×7上に (a) 室温、(b) 600°C、(c) 800°C、(d) 900°C でそれぞれ成長させた ZrC 薄膜表面の AES スペクトル。

シャル成長しているが、RHEED は透過像であり、成長表面はかなり凸凹している、すなわち島状成長であることがわかる。エピタキシャル方位関係は、 $(111)_{\text{ZrC}} \parallel (111)_{\text{Si}}$ 、 $[1\bar{1}0]_{\text{ZrC}} \parallel [1\bar{1}0]_{\text{Si}}$ であり、Craciun らによる PLD の報告 [8] と同様であった。800°C のほうが 600°C 成長に比べ回折斑点がシャープになっており、島（表面の凹凸）が大きくなっていることを示す。900°C では 800°C までとはがらっと変わって ZrC に対応する回折点はほとんど見られず、下地の Si(111) の回折 + SiC の回折が観察された [図 3 (d)]。

室温で成長させた膜の表面は、図 4 (a) のように清浄 ZrC 表面とほぼ同じ AES を示し、Si は見えていない。これに対して 600°C 成長の表面では図 4 (b) のように Si がかなり大きく検出された。この成長温度においては、下地の Si 原子が ZrC 膜の成長表面に拡散して出てきていると考えられる。同様な下地 Si の表面への拡散は、Si(111) 上の ZrB₂(0001) 膜の CVD においても報告されている [10]。

上述した下地 Si と成長 ZrC 膜との方位関係は、下地 Si(111) にあらかじめ Al, Ga, Ag を吸着させて熱処理し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面構造を作った上で ZrC 膜の MBE を行っても変化しなかった。この方位関係においては下地 Si(111) ($a = 3.84\text{\AA}$) と ZrC(111) ($a = 3.32\text{\AA}$) の間には比較的大きな (-13.5%) 格子定数の差があるため、ミスフィット転移などの原因となる。もし、Si(111) の

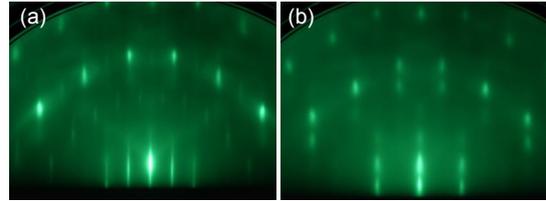


図5 (a) ZrC(111)2×2-Si および (b) その上に 600°C で成長させた ZrC 膜のそれぞれ RHEED 像。[112] 入射、 $E_0 = 15\text{ keV}$ 。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 格子と ZrC(111) の 2×2 が合致するような方位関係、すなわち $[1\bar{1}0]_{\text{ZrC}} \parallel [11\bar{2}]_{\text{Si}}$ で成長すれば、その格子定数差は -0.2% となり非常によく一致するはずであったが、残念ながらその方位で成長させることのできる Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造は見出せなかった。これらの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面に成長させた場合も、成長温度が高い場合にはその表面に Si が拡散してきているのが AES で認められ、RHEED では透過像、すなわち島状成長が観察された。

このように、温度を上げて成長させた場合成長表面に必ず Si が検出されたので、この表面 Si のエピタキシャル成長に与える影響を確認しておくことが重要と思われた。そこで ZrC(111) 表面にあらかじめ Si を蒸着した上で ZrC のホモエピタキシャルを行った。ZrC(111) 表面に Si を約 1.5 ML (monolayer: 下地 ZrC の単位胞当たり原子 1 個) 蒸着すると図 5 (a) のような 2×2 構造が現れる。これは次節で述べるように 1 原子層の六角格子の Si、すなわちシリセンが形成されていると結論できる。この表面に図 1 (c) に示したのと全く同じ条件、(600°C) で ZrC を成長させたところ、図 5 (b) のように透過像の RHEED を示すようになり、表面が凸凹してくることがわかった。成長後も、量は若干減少しているが表面に Si が検出され、成長中に Si が表面に拡散して出てきていた。この表面 Si が ZrC の表面拡散を妨げ、層状成長を阻害しているものと考えられる。昇温することにより Si が表面へと拡散してくることは、表面を Si で覆うことによりエネルギー的には安定になっているはずである。もし Si が存在することで ZrC の表面拡散が促進されるのであれば、Si は ZrC 成長のサーファクタントとして使えるのであるが、実際には逆に表面拡散を阻害してしまうので、Si 表面上に良質な ZrC 薄膜を作ることは難しいと思われる。むしろ Si が表面に拡散してこなくなるくらいの厚膜であれば、スムーズな表面の膜成長が見込めるだろう。

(5) ZrC(111) 上のシリセン

前述したように ZrC(111) 表面に Si を 300-400°C で蒸着していくと図 5 (a) のような 2×2 構造が得られる。我々はこの試料の表面フォノン分散を高分解能電子エネルギー損失分光により測定し、第一原理計算と比較した結果、図 6 に

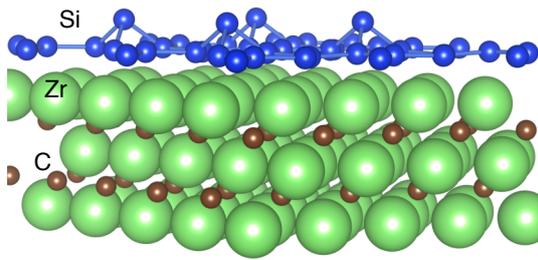


図 6 第一原理計算によって求められた ZrC(111) 上のシリセンの原子構造模型。

示すような原子構造であることを明らかにした [発表論文①]。

下地 ZrC(111) 単位胞の 2×2 がシリセンの $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ($R \pm 30^\circ$) とちょうど合致し、シリセン中の原子は、 Si_A : Zr 原子の真上、 Si_B : Zr 原子の間 (ブリッジサイト)、 Si_C : Zr 原子 3 つのホロウサイトで下に C のある方、 Si_D : もう一つの下に C のない方のホロウサイト、の 4 種類に分けられる。このうち Si_A のみが大きく外側に飛び出し、他の 3 種類はほぼ平面を作る。

類似の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ シリセン構造は他の下地基板上、例えば Ag(111) 上 [11]、Ir(111) 上 [12]、 $ZrB_2(0001)$ 上 [13] などでも安定であるという計算結果が報告されている。これらより計算上は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ シリセン構造が金属下地に吸着した場合に一般的に見られる安定構造であることが示唆される。われわれの計算結果はフォノン分散により実験的にもサポートされており、提唱された原子構造の信憑性は高い。

まとめと今後の展望

1. ZrC のホモエピタキシーは室温で島状成長、 400°C 以上で層状成長した。
2. $ZrB_2(0001)$ 上や $NbC(111)$ 上には 1430°C できれいな ZrC(111) エピタキシャル膜が得られた。
3. $MgO(111)$ 上には $\sim 1000^\circ\text{C}$ では島状にエピタキシャル成長したが、 $\sim 1500^\circ\text{C}$ では全く成長しなかった。
4. Si(111) 上では室温ではアモルファスまたは多結晶。 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ では島状エピタキシャル成長したが、 900°C 以上では全く成長しなかった。 600°C 以上の温度で成長させた表面には Si が検出された。
5. ZrC(111) 上に Si が 1 層程度吸着するとシリセンを形成する。表面に Si が存在すると ZrC のホモエピタキシーにおいて層状成長が妨げられ島状になる。

以上より、残念ながら Si 基板上へ良質な ZrC 薄膜を形成することは難しいことがわかった。

今後は ZrC 以外の炭化物、ホウ化物の場合にはどのように違うのか調べる。Si 基板の場合でも Si の表面への拡散を阻止できれば改善の余地があると思われる。Si 基板と成長薄膜の界面安定化の方途を探っていきたい。

<引用文献>

- [1] H. Kinoshita *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1280-L1282 (2001).
- [2] T. Aizawa *et al.*, J. Cryst. Growth **310**, 22-25 (2008).
- [3] Y. Yamada-Takamura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 266105 (4pp) (2005).
- [4] J. Tolle *et al.*, Chinese J. Phys. **43**, 233-248 (2005).
- [5] S. Bera *et al.*, J. Appl. Phys. **106**, 063531 (3pp) (2009).
- [6] R. D. Vispute *et al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 241917 (3pp) (2007).
- [7] K. W. Kirchner *et al.*, J. Cryst. Growth **312**, 2661-2670 (2010).
- [8] V. Craciun *et al.*, Appl. Surf. Sci. **252**, 4615-4618 (2006).
- [9] D. Craciun *et al.*, Appl. Surf. Sci. **255**, 5260-5263 (2009).
- [10] A. Fleurence *et al.*, Phys. Rev. Lett. **108**, 245501 (5pp) (2012).
- [11] L. Chen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110**, 085504 (5pp) (2013).
- [12] L. Meng *et al.*, Nano Lett. **13**, 685-690 (2013).
- [13] C.-C. Lee *et al.*, Phys. Rev. B **88**, 165404 (10pp) (2013).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① T. Aizawa, S. Suehara, and S. Otani, "Silicene on Zirconium Carbide (111)," J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. **118**, pp. 23049-23057 (2014), <http://dx.doi.org/10.1021/jp505602c>
- ② T. Aizawa, S. Suehara, and S. Otani, "Phonon dispersion of silicene on $ZrB_2(0001)$," J. Phys.: Condens. Matter, 査読有, accepted.

[学会発表] (計 1 件)

- ① Takashi Aizawa, Shigeki Otani, Isao Ohkubo, and Takao Mori, "ZrC epitaxy on Si(111)," The 7th International Symposium on Surface Science, 4pN-114, 2014/11/4, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

相澤 俊 (AIZAWA, Takashi)
物質・材料研究機構・主席研究員
研究者番号: 00354431

(2) 研究分担者

末原 茂 (SUEHARA, Shigeru)
物質・材料研究機構・主幹研究員
研究者番号: 00354374