

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18202

研究課題名(和文) インターカレーションによる層状化合物の局所原子構造と蛍光性

研究課題名(英文) Direct imaging of dopant intercalation in two-dimensional materials

研究代表者

石川 亮 (Ishikawa, Ryo)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：20734156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：近年の情報高密度化に伴い、紫外もしくは遠紫外域(~210 nm)で駆動するコンパクトでかつ高効率な光電子デバイスの開発が注目を集めている。本研究では代表的な窒化物である六方晶窒化ホウ素に注目し、希土類元素を賦活することによる半導体化の可能性を検討した。原子分解能を有する走査透過型電子顕微鏡を用いて、賦活した希土類元素が格子位置ではなく層間に導入されていることが予見される結果が得られた。このように、大きなイオン半径を有するドーパントを賦活するには層状化合物が有用であることが示唆される。

研究成果の概要(英文)：After the success of GaN in blue-light-emission, researchers are exploring new materials for optoelectronic devices working in ultraviolet or far-ultraviolet wavelength ranges. In this study, we have investigated hexagonal boron nitride (h-BN) with doping rare-earth elements, exhibiting light luminescence. To elucidate the origin of light emission, we have used atomic-resolution scanning transmission electron microscopy, suggesting that the heavy dopants are located not in the lattice but between inter-layers: the dopants are intercalating. This result indicates that layer compounds could be useful to dope functional elements with relatively larger ionic radii compared to the bulk constituent elements.

研究分野：金属，セラミックス，電子顕微鏡

キーワード：インターカレーション 電子顕微鏡 単原子ドーパント

## 1. 研究開始当初の背景

青色発光ダイオード、レーザーおよびパワーデバイスに用いられる光学素子は、これまで窒化ガリウム系が広く用いられてきた。近年の情報高密度化に伴い、紫外もしくは遠紫外域 (~210 nm) で駆動するコンパクトでかつ高効率な光電子デバイスの開発が国内外において注目を集めている。我が国では単結晶や薄膜成長に優れており、高純度の *h*-BN (K. Watanabe, Nat. Mater. (2009)) や *w*-AlN (Y. Taniyasu, Nature (2006)) を用いた遠紫外域での発光デバイス作成に成功している。これらバンド幅の大きな窒化物 ( $E_g > 6$  eV) は遠赤外から遠紫外に至る幅広い光学域での応用が古くから期待されているものの、長年に渡る難題のため実現には至っていない。すなわち、1) 不純物軽元素を抑制した超高純度化、2) カラーセンタとなる発光元素を孤立単原子として効率よく賦活する技術の確立、3) 発光起源となる格子欠陥や複合点欠陥の原子・電子構造の解明である。

本研究では高温・高圧合成により希土類元素を賦活した *h*-BN ( $E_g \sim 6.2$  eV) の原子・電子構造と蛍光性について検討する。原理的に高いポテンシャルを持つ *h*-BN に対し、半導体化を目指したドーピング技術の確立やその欠陥構造の解明は、次世代の光学素子としての応用上重要となる。ドーパントの原子サイズが大きな場合、通常の格子サイトの置換ではなく、層状化合物系特有の原子層間にドーパントが挿入され、これが発光の起源となることが予想される。

## 2. 研究の目的

代表的な透明窒化物である *h*-BN の半導体化および発光材料としての可能性を探索するために、高温・高圧合成法により希土類元素を賦活した *h*-BN について検討する。ドーパントは原子層間に挿入されることが予想されるが、その欠陥構造および拡散挙動を明らか

にするため、電子顕微鏡を用いた原子スケールでの観察を試みる。第一原理計算を併用し、インターカレーションと不純物の相互作用や拡散機構を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究の方法

電子顕微鏡での観察を行うため、高温・高圧合成法により希土類元素を賦活した *h*-BN 単結晶を剥離法により極めて清浄な薄片試料の作成に取り組む。*h*-BN は電子線照射によるダメージに弱いため低加速電圧の電子顕微鏡法を用いるが、それに加え電子線照射量を低減した結像も検討する。さらに原子分解能での高温その場観察を行い、インターカレーションによるドーパントの拡散挙動について検討する。得られた実験結果に基づいた第一原理計算を行い、インターカレーションの背後にある物理を理解し、新奇物性を発現するドーパントを検討する。

## 4. 研究成果

電子顕微鏡を用いた直接観察を行うに際し、最初の重要な課題は清浄かつ数原子層の厚みの試料を準備することである。第三周期 ( $Z > 11$ ) 以降の元素から成る物質系ではそれほど問題にならないが、構成元素が極めて軽い *h*-BN の場合、有機溶剤、シリコンおよび金属元素などの元素による表面汚染は観察の際に重大な問題となる。また、よく用いられるイオンビームによる薄片化も軽元素試料では大きなダメージとなるため使用できない。本研究では、これらの課題をクリアするため、TEM グリッドへの薄片試料の転写方法の探索を行った。

得られた *h*-BN:Ce 単結晶を十分に清浄化した乳鉢等で粉碎したのち、有機溶媒で分散し、TEM 用グリッドへ転写した。図 1(a) に走査透過型電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) による環状暗視野像 (ADF: Annular Dark Field) を示す。単層から数原子層の試料が得られているものの、明る

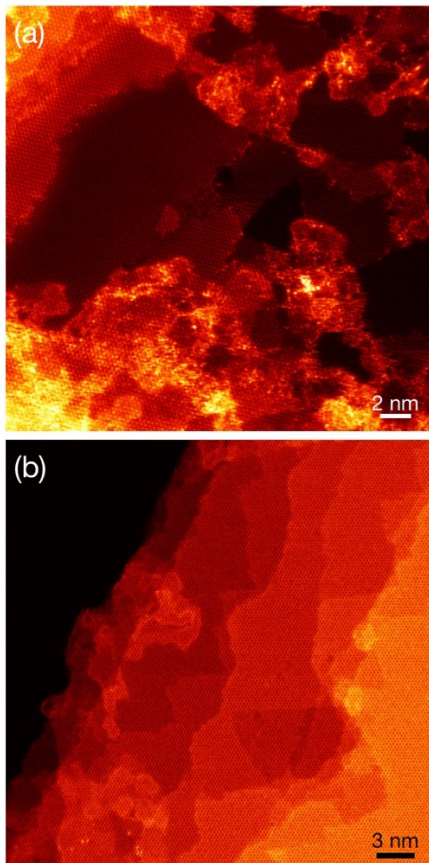


図 1(a) 不十分な清浄下, (b)極めて清浄度の高い薄片化プロセスで TEM グリッドへ転写したサンプルから得られた ADF-STEM 像.

いコントラストを示すシリコンや金属元素が単原子状あるいはクラスターとして表面に分散していることが分かる. 観察されたコンタミネーションを取り除くため, 超音波を用いて単結晶の薄片化を試みた. TEM グリッドへの転写過程においても清浄化されていない器具を使用しないことで, 図 1(b)に示す清浄な薄片試料が得られていることが分かる. その他, 粘着テープによる薄片化等も試みたが, TEM グリッドへ転写する過程でコンタミネーションが導入された. 以上より, TEM グリッドへの転写を考えると, 超音波による方法が有効であることが明らかとなった.

図 1(b)の下部の領域に非常に明るい単原子が分散している状態が観察される. これがドーパされた Ce 原子と考えられる. 電子線照射に

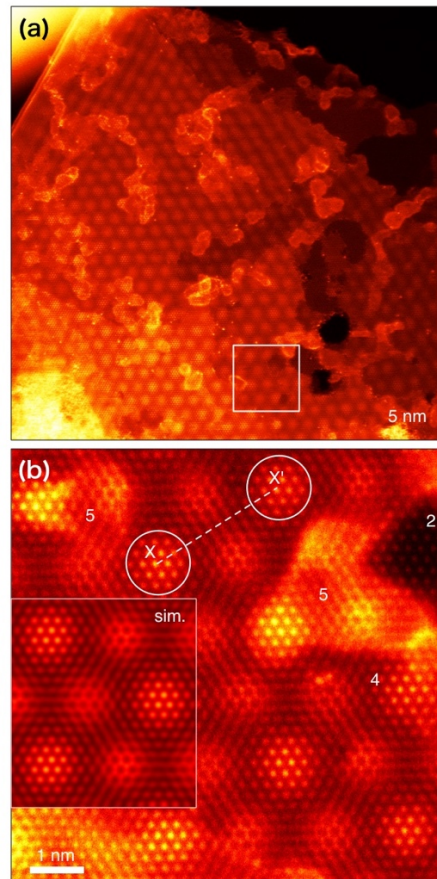


図 2(a) 低倍および(b)高倍で得られた LAADF-STEM 像. (b)の左挿入図は得られた構造モデルに基づいた計算像. また数字は原子層数を示す.

よりドーパされた単原子が移動することから, ドーパントは B あるいは N の格子サイトに占有せずに層間に挿入されていることが予想される. 一方, 広範な領域で観察を行ったものの, ドーパントが B あるいは N の特定の格子を占有している欠陥構造は全く観察されなかった. したがって, イオン半径の大きなドーパントは単純な置換ではなく層間に入ることによって発光の起源となる欠陥を形成していると考えられる. しかしながら, ドーパントの占有位置が表面あるいは層間の同定が難しく, 今後の更なる研究が必要である.

本研究では, 代表的な二次元物質であるグラフェンの数原子層からなる‘ねじれグラフェン粒界’の構造解析も行った. 図 2(a)に原子分解能 ADF-STEM 像を示す. 低角散乱の暗視

野領域を用いることで、モアレパターンを明瞭に可視化できることが分かる。高倍の原子分解能像を図 2(b)に示す。粒界の原子構造を決定するには、通常 cross-section 方向からの観察を行う。しかし、グラフェンは軽い炭素原子から構成されていることに加え、試料が数原子層と極めて薄いため、電子線が透過し、粒界の plan-view 方向からの観察が可能となる。得られた像を幾何学的な関係と合わせて解析することにより、 $\Sigma 137$  の対応関係を持ち、ねじれ角が  $5.09^\circ$ 、さらに相関長が 2.77 nm の構造が形成されていることが明らかとなった。本手法は 2 次元物質系におけるねじれ構造解析として十分に役立つことが期待される。

## 5. 雑誌論文

(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 16 件)

【全件査読有】

- [1] S.D. Findlay, R. Huang, R. Ishikawa, N. Shibata and Y. Ikuhara, “Direct visualization of lithium via annular bright field scanning transmission electron microscopy: a review” *Microscopy* 66 3-14 (2017).
- [2] H.D. Harmish, R. Ishikawa, G.S. Santolino, N. Lugg, Y. Ikuhara, L.J. Allen, N. Shibata, “A new method to detect and correct sample tilt in scanning transmission electron microscopy bright-field imaging” *Ultramicroscopy* 173 76-83 (2017).
- [3] P. Gao, R. Ishikawa, E. Tochigi, A. Kumamoto, N. Shibata, and Y. Ikuhara, “Atomic-Scale Tracking a Phase Transition from Spinel to Rocksalt in Lithium Manganese Oxide” *Chemistry of Materials* 29 1006-1013 (2017).
- [4] N. Nishiyama, R. Ishikawa, H. Ohfuji, H. Marquardt, A. Kurnosov, T. Taniguchi, B. Kim, H. Yoshida, A. Masuno, J. Bednarcik, E. Kulik, Y. Ikuhara, F. Wakai, and T. Irifune, “Transparent polycrystalline cubic silicon nitride” *Scientific Reports* 7 44755 (2017).
- [5] C. Zhou, C. Fasel, R. Ishikawa, M. Gallei, Y. Ikuhara, H.-J. Kleebe, R. Riedel, E. Ionescu “One-pot synthesis of a C/SiFeN(O)-based ceramic paper with in-situ generated hierarchical micro/nano-morphology”, *Journal of European Ceramic Society* (2017) on line.
- [6] X Liu, Z. Yu, R. Ishikawa, L. Chen, X. Yin, Y. Ikuhara, R. Riedel, “Single-source-precursor derived RGO/CNTs-SiCN ceramic nanocomposite with ultra-high electromagnetic shielding effectiveness”, *Acta Materialia* 170 83-93 (2017).
- [7] R. Ishikawa, Nathan R. Lugg, K. Inoue, H. Sawada, T. Taniguchi, N. Shibata, and Y. Ikuhara, “Interfacial Atomic Structure of Twisted Few-Layer Graphene”, *Scientific Reports* 6 21273 (2016).
- [8] P. Gao, HJ. Liu, YL. Huang, YH. Chu, R. Ishikawa, B. Feng, Y. Jiang, N. Shibata, E. Wang, and Y. Ikuhara, “Atomic Mechanism of Polarization-Controlled Surface Reconstruction in Ferroelectric Thin Films”, *Nature Communications* 7 11318 (2016).
- [9] K. Matsunaga, TY. Chang, R. Ishikawa, Q. Dong, K. Toyoura, A. Nakamura, Y. Ikuhara and N. Shibata, “Adsorption sites of single noble metal atoms on the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface influenced by different surface oxygen vacancies”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 175002 (2016).
- [10] T. Matsumoto, Y.G. So, Y. Kohno, H. Sawada, R. Ishikawa, N. Shibata and Y. Ikuhara, “Jointed magnetic skyrmion lattices at a small-angle grain boundary directly visualized by advanced electron microscopy”, *Scientific Reports* 6 35880 (2016).
- [11] R. Ishikawa, S.J. Pennycook, A.R. Lupini, S.D. Findlay, N. Shibata and Y. Ikuhara, “Single Atom Visibility by STEM Optical Depth Sectioning”, *Applied Physics Letters* 109 163102 (2016).

[12] Y. Imanaka, T. Anazawa, T. Manabe, H. Amada, S. Ido, F. Kumasaka, N. Awaji, G.S. Santolino, R. Ishikawa and Y. Ikuhara, “An artificial photosynthesis anode electrode composed of a nanoparticulate photocatalyst film in a visible light responsive GaN-ZnO solid solution system”, *Scientific Reports* 6 35593 (2016)

[13] R. Ishikawa, A.R. Lupini, Y. Hinuma and S.J. Pennycook, “Large-angle illumination STEM: Toward three-dimensional atom-by-atom imaging”, *Ultramicroscopy* 151 122-129 (2015).

[14] G. Mera, R. Ishikawa, E. Ionescu, Y. Ikuhara and R. Riedel, “Atomic-Scale Assessment of the Crystallization Onset in Silicon Carbonitride”, *Journal of European Ceramic Society* 35 3355 (2015).

[15] J.T. Okada, P.H.-L. Sit, Y. Watanabe, B. Barbiellini, T. Ishikawa, Y.J. Wang, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao, “Visualizing the mixed bonding properties of liquid boron with high resolution Compton scattering”, *Physical Review Letters* 114 177401 (2015).

[16] Q. He, R. Ishikawa, A. R. Lupini, L. Qiao, E.J. Moon, O. Ovchinnikov, S.J. May, M. D. Biegalski, and A. Borisevich, “Towards 3D Mapping of BO<sub>6</sub> Octahedron Rotations at Perovskite Thin Film Heterointerfaces, Unit Cell by Unit Cell”, *ACS Nano* 8 8412-8419 (2015).

[学会発表] (計 22 件)

[1] 石川亮, 真保陽一, 杉山一生, 柴田直哉, 幾原雄一, “Mn ドープ SrTiO<sub>3</sub> における希薄磁性転位の創成” 東京都 千代田区 日本大学 駿河台キャンパス, 2017/03/19.

[2] 石川亮, Workshop on Materials Science under Ultra-High Pressure 2017 “先進電子顕微鏡法を用いた点欠陥構造解析” 愛媛県 松山市 愛媛大学, 2017/03/02.

[3] 石川亮, 東拓磨, 佐々野駿, 木村禎一, 幾原裕美, 柴田直哉, 幾原雄一, 第 57 回電池討論会 “ペロブスカイト型固体電解質の粒界構造とリチウムイオンの伝導性” 千葉県 幕張メッセ, 2016/11/29.

[4] R. Ishikawa, 8th International Workshop on Spinel Nitrides and Related Materials “Direct Observation of Functional Point Defect Structures in Nitrides” Rudesheim, Germany, 2016/09/08.

[5] R. Ishikawa, G. Mera, E. Ionescu, K. Morita, R. Riedel, Y. Ikuhara, High Temperature Ceramic Matrix Composites 2016 “Single Si atoms and silicon nitride nano-clusters in SiCN polymer-derived ceramics” Toronto, Canada, 2016/06/28.

[6] R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S.D. Findlay, I. Tanaka, Y. Ikuhara, Global Forum on Advanced Materials and Technologies 2016 “Luminous complex point defect structure in Ce doped cubic boron nitride” Toronto, Canada, 2016/06/28.

[7] 石川亮, P. Gao, B. Feng, 熊本明仁, 柴田直哉, 幾原雄一, 日本顕微鏡学会第 72 回学術講演会 “SrTiO<sub>3</sub> 小傾角粒界における転位原子構造解析” 宮城県 仙台市 仙台国際センター, 2016/06/14.

[8] Y. Shimbo, I. Sugiyama, R. Ishikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, FEMMS 2015 “Nanoscale Ferromagnetism around dislocations in Mn-doped SrTiO<sub>3</sub>” Tahoe City CA, USA, 2016/04/27.

[9] 石川亮, 一般社団法人ニューダイヤモンドフォーラム “ADF-STEM 法による単原子ドーパントの解析” 東京都 東京大学生産技術研究所, 2016/01/22.

[10] Y. Shimbo, I. Sugiyama, R. Ishikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, ICSPM23 “Mn-segregated Ferromagnetic Dislocations along SrTiO<sub>3</sub> grain boundary” 北海道 虻田郡 ヒルトンニセコビレッジ, 2015/12/11.

[11] S. Pennycook, J. Gasquez, N. Biscup, J. Salafranca, C. Cantoni, R. Ishikawa, M. Varela, S.

Pantelides, Materials Science & Technology 2015 “Tracking Atoms, Vacancies and Electrons via Aberration-corrected Microscopy and First-Principles Theory” Julich, Germany, 2015/10/07.

[12] R. Ishikawa, I. Kazutoshi, S. Hidetaka, T. Takashi, S. Naoya, Y. Ikuhara, Materials Science & Technology 2015 “Atomic Structure of Twisted a Few Layer Graphene” Ohio, USA, 2015/10/05.

[13] M.A. Roldan, J. Salafranca, R. Ishikawa, R. Mishra, A. López-Ortega, M. Estrader, G. Salazar-Álvarez, G. Nogues, S.J. Pennycook, M. Varela, 15th International Conference on Chemistry and the Environment “STEM-EELS Study of Structural Phase Transition in Core/Shell Bimagnetic Oxide Nanoparticles” Leipzig, Germany, 2015/09/21.

[14] 石川亮, N. Lugg, 井上和俊, 沢田英敬, 谷口尚, 柴田直哉, 幾原雄一, 公益社団法人 日本金属学会 第157回秋季大会 “ねじれ粒界を含む複層グラフェンの原子構造” 福岡県福岡市九州大学伊東キャンパス, 2015/09/17.

[15] 石川亮, 公益社団法人 日本金属学会 第157回秋季大会 “STEM像の定量解析手法の開発とその応用” 福岡県福岡市九州大学伊東キャンパス, 2015/09/17.

[16] R. Ishikawa, I. Kazutoshi, T. Takashi, S. Naoya, Y. Ikuhara, The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies “Atomic Structure of Twisted Bilayer Graphene” Jeju, Korea, 2015/09/01.

[17] P. Gao, R. Ishikawa, E. Tochigi, A. Kumamoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, Microscopy & Microanalysis 2015 “Annular Bright-Field Electron Microscopy Tracking Solid-State Chemical Reaction” Portland, OR, USA, 2015/08/05.

[18] R. Ishikawa, A.R. Lupini, S.D. Findlay, T. Taniguchi, S.J. Pennycook, Microscopy & Microanalysis 2015 “Quantitative Electron Microscopy and the Application by Single

Electron Signals” Portland, OR, USA, 2015/08/05.

[19] R. Ishikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, Microscopy & Microanalysis 2015 “Advanced Electron Microscopy for Energy Related Materials” Portland, OR, USA, 2015/08/04.

[20] P. Gao, R. Ishikawa, E. Tochigi, A. Kumamoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, Microscopy & Microanalysis 2015 “Atomic Observation of Phase Transformation from Spinel to Tock Salt in Lithium Manganese Oxide” Portland, OR, USA, 2015/08/04.

[21] 石川亮, 井上和俊, 谷口尚, 柴田直哉, 幾原雄一, 日本顕微鏡学会第71回学術講演会 “数原子層グラフェンのねじれ粒界構造” 京都府京都市国立京都国際会館, 2015/05/14.

[22] S.J. Pennycook, R. Ishikawa, PICO 2015 “Towards Atom-by-Atom Imaging in Three Dimensions” Kasteel Vaalsbroek, Netherlands, 2015/04/20.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

石川 亮 (ISHIKAWA, Ryo)

東京大学・工学系研究科・助教

研究者番号：20734156