

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651148

研究課題名(和文) 六方晶窒化ホウ素原子層における表面接触拡散現象

研究課題名(英文) Stability of surface contact for hexagonal boron nitride atomic layer

研究代表者

渡邊 賢司 (Watanabe, Kenji)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主席研究員

研究者番号：20343840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：六方晶窒化ホウ素(h-BN)の特異な発光特性を活かしたデバイス応用実現には電気伝導性の制御のための不純物添加技術が必要である。本研究ではh-BN原子層への接触拡散による不純物取り込みを系統的に検証し、h-BN原子層への機能賦与の指針を得ることを目的として、h-BN単結晶の高温安定性、原子層膜の酸化安定性、グラファイトとの接触安定性などをラマン散乱分光法により高温領域まで調べ、h-BNがバルク単結晶および原子層膜において比較的高い温度安定性を有することを見いだした。また、グラファイトとの接触によりラマン散乱スペクトルに比較的低温で異常が見られることがわかり、今後さらに詳細な実験検証が望まれる。

研究成果の概要(英文)：Hexagonal boron nitride (h-BN) is an insulator which has a 2D-plane crystalline structure composed of nitrogen and boron atoms in sp<sup>2</sup> bonding and which shows intense emission in the UV region. To realize the impurity doping for the control of electrical conduction, we studied the stability of both h-BN bulk crystals and atomic layers at high temperature up to 1300 degrees Celsius by employing a micro-Raman spectrograph system with a high temperature furnace. Single layer h-BN starts to oxidize at 700 degrees Celsius and can keep up at the temperature up to 850 degrees Celsius. Bilayer and trilayer BN nano sheets have slightly higher temperatures for oxidation, but the bulk crystals show the stable Raman spectra up to 1300 degrees Celsius.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：結晶工学 ナノ材料 半導体物性 六方晶窒化ホウ素 格子欠陥

### 1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) はホウ素と窒素の  $\pi$  電子結合からなる III-V 属化合物 (図1) であり、黒鉛と類似の層状の結晶構造を有するが、黒鉛と異なり大きなバンドギャップエネルギー (6.4eV)

を持つ層状化合物である。これまで我々は高压法による単結晶の高純度化を進め、物質本来の高効率な遠紫外

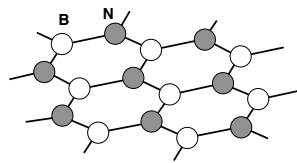


図1 六方晶窒化ホウ素の基本構造

発光特性 (~215nm) を見いだした。この発光の起源はバンド端領域における特徴的なエキシトン効果によるものである。さらにこの物質の高輝度発光特性を生かした世界初となる 220nm 領域の電子線励起型遠紫外発光デバイスの開発に成功した。しかしながら、h-BN は絶縁体であり、デバイス応用に不可欠な電気伝導性の制御のための不純物ドーピングについて多くの研究機関でいろいろな方法が試みられたが、体系的な研究はまだなく、電気伝導性制御に成功した例はない。したがって励起手段は電子線励起に限られ高効率紫外発光デバイスの実現のためにドーピングによる電気伝導性賦与が切望される。

h-BN は高融点材料 (融点 3000°C 以上) であるが、実は多くの物質と表面反応を起こし、比較的低温でその形状を変化させることがこれまでの実験で分かっている。ある種の原子が表面より h-BN 原子層に容易に取り込まれる結果、強固な結合を持つ B 原子と N 原子からなる  $sp^2$  結合に影響を与えることが示唆される。本研究では原子層への接触拡散による取り込みを系統的に実証、解明することにより、h-BN 原子層への機能賦与の指針を得る。

### 2. 研究の目的

六方晶窒化ホウ素 (h-BN) とグラフェン、金属、酸化物などとの原子層レベルで起こる接触拡散反応現象のメカニズムを系統的に解明する。また原子層膜を用いた拡散法による六方晶窒化ホウ素 (h-BN) への不純物ドーピング技術を開発し、従来絶縁性材料であった六方晶窒化ホウ素 (h-BN) に電気伝導性や高輝度発光性を賦与し、半導体デバイス材料としての可能性に迫る。

### 3. 研究の方法

結晶試料の構造評価には、主にラマン散乱分光法を用いた。ラマン散乱分光法は、非接触非破壊で結晶構造の評価を行える点において優れた方法である。高温下 (最高温度 1500°C) でガス雰囲気を変えて測定ができるように共焦点ラマン散乱分光装置を改造した。この直接観察システムで高压法による六方晶窒化ホウ素単結晶の高温領域における振動モードの温度依存性を 1300°C までの高温領域まで詳細に調べた。さらにそのデータを基

礎に、グラファイトを接触させたときのグラファイト自身および六方晶窒化ホウ素の各振動モードの振る舞いを詳細に調べた。また、原子層としての基礎データを確立する目的で、六方晶窒化ホウ素の原子層膜の酸素雰囲気中での高温領域での安定性を調べた。

### 4. 研究成果

#### (1) 窒化ホウ素単結晶の高温下でのラマン散乱

六方晶窒化ホウ素の格子振動モードのうちラマン活性である  $E_{2g}$  モードは、それぞれ各層で隣接する窒素とホウ素原子の間隔が変化する振動数の高いモード (室温で

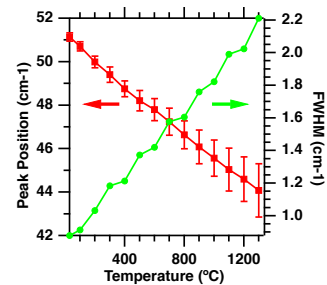


図2  $E_{2g}$  モードの温度依存性

1365  $cm^{-1}$ ) と

間隔を変化させずに、層間位相のみが異なる振動数の低いモード (室温下で 51  $cm^{-1}$ ) の 2 つのモードがあり、それぞれ原子間および層間の結合の変化に影響をうけると考えられる。図2に、アルゴン雰囲気中で 1300°C までの  $E_{2g}$  (51  $cm^{-1}$ ) のラマンモードの半値幅およびピークシフトを示す。それぞれのラマンモードは高温まで安定でシングルピークである。温度を上げていくに従い、格子振動モードの非線形性に由来するピークシフトおよび半値幅の増大が観測された。

#### (2) 窒化ホウ素原子層膜の酸化耐性

次に、六方晶窒化ホウ素原子層膜の酸化安定性を調べた (文献番号5)。空气中にさらされた六方晶窒化ホウ素原子層膜 (1-4 原子層) の温度を上げていき原子間力顕微鏡 (AFM) とラマン分光法で観察したところ、850°C まで単原子層状態を保つことがわかった。また、この温度領域からわずかな酸素ドーピング (酸化) がエッチングラインとして観測された。以上の実験で示されたように単体六方晶窒化ホウ素は比較的高温でも安定であることがわかった。このような安定性は、将来的にグラフェンの高温環境対応デバイスへの応用に際して重要である。

#### (3) 六方晶窒化ホウ素/グラファイト接触層の高温安定性

一方、六方晶窒化ホウ素にグラファイトを接触させ、アルゴン雰囲気中でラマン散乱を調べると、約 400°C 以上の温

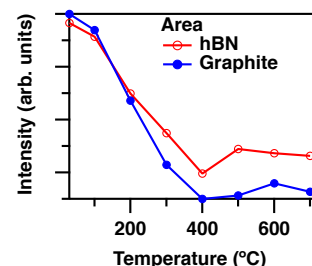


図3 ラマン強度の温度依存性

度領域でピーク強度に異常が見られる。また、この領域でグラファイトの半値幅にも特異な振る舞いがみられた。このような振る舞いは六方晶窒化ホウ素とグラファイトのなんらかの相互作用によるものと考えられ、今後さらに詳細な実験検証が望まれる。

#### 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31件)

(1)S. Sutar, K. Watanabe, T. Taniguchi 他3名、Reconfigurable P-N Junction Diodes and the Photovoltaic Effect in Exfoliated MoS<sub>2</sub> Films, Appl. Phys. Lett.、104 巻、(2014)、122104、2014年3月27日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4870067>

(2)A. Luican-Mayer, K. Watanabe, T. Taniguchi 他6名、Screening Charged Impurities and Lifting the Orbital Degeneracy in Graphene By Populating Landau Levels, Phys. Rev. Lett.、112 巻、(2014)、036804、2014年1月23日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.036804>

(3)R. Ishikawa, K. Watanabe, T. Taniguchi 他9名、Atomic Structure of Luminescent Centers in High-Efficiency Ce-Doped w-AlN Single Crystal、SCIENTIFIC REPORTS、4 巻、(2014)、2014年1月21日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1038/srep03778>

(4)V. E. Calado, K. Watanabe, T. Taniguchi 他5名、Ballistic Transport in Graphene Grown By Chemical Vapor Deposition, Appl. Phys. Lett.、104 巻、(2014)、023103、2014年1月13日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4861627>

(5)L. H. Li, K. Watanabe, T. Taniguchi 他2名、Strong Oxidation Resistance of Atomically Thin Boron Nitride Nanosheets, ACS Nano、8 巻、(2014)、1457-1462、2014年1月8日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nn500059s>

(6)C. Kanokporn, K. Watanabe, T. Taniguchi 他3名、Gate Dependent Raman Spectroscopy of Graphene on Hexagonal Boron Nitride, J. Phys.: Condens. Matter、25 巻、(2013)、505304、2013年11月25日発表、査読有、<http://dx.doi.org/doi:10.1088/0953-8984/25/50/505304>

(7)A. Epping, K. Watanabe, T. Taniguchi 他4名、Etched Graphene Single Electron Transistors on Hexagonal Boron Nitride in High Magnetic Fields, physica status

solidi (b)、250 巻、(2013)、2692-2696、2013年11月19日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201300295>

(8)S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi 他4名、Fabrication and Characterization of High-Mobility Graphene p-n-p Junctions Encapsulated By Hexagonal Boron Nitride, Jpn. J. Appl. Phys.、52 巻、(2013)、110105、2013年10月22日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.110105>

(9)S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi 他4名、Photovoltaic Infrared Photoresponse of the High-Mobility Graphene Quantum Hall System Due to Cyclotron Resonance, Phys. Rev. B、88 巻、(2013)、121402、2013年9月3日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.121402>

(10)S. Engels, K. Watanabe, T. Taniguchi 他6名、Etched Graphene Quantum Dots on Hexagonal Boron Nitride, Appl. Phys. Lett.、103 巻、(2013)、073113、2013年8月15日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4818627>

(11)F. Forster, K. Watanabe, T. Taniguchi 他5名、Dielectric Screening of the Kohn Anomaly of Graphene on Hexagonal Boron Nitride, Phys. Rev. B、88 巻、(2013)、085419、2013年8月14日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085419>

(12)M. Y. Chan, K. Watanabe, T. Taniguchi 他8名、Suppression of Thermally Activated Carrier Transport in Atomically Thin MoS<sub>2</sub> on Crystalline Hexagonal Boron Nitride Substrates, Nanoscale、5 巻、(2013)、9572-9576、2013年8月8日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1039/C3NR03220E>

(13)G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi 他11名、Flexible and Transparent MoS<sub>2</sub> Field-Effect Transistors on Hexagonal Boron Nitride-Graphene Heterostructures, ACS Nano、7巻、(2013)、7931-7936、2013年8月8日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nn402954e>

(14)K. M. Burson, K. Watanabe, T. Taniguchi 他5名、Direct Imaging of Charged Impurity Density in Common Graphene Substrates, Nano Lett.、13 巻、(2013)、3576-3580、2013年7月23日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl4012529>

(15)T. Yamaguchi, K. Watanabe, T. Taniguchi 他6名、Electrical Spin Injection Into Graphene Through Monolayer Hexagonal Boron Nitride, Applied Physics Express、6 巻、(2013)、

073001、2013年6月13日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.073001>  
(16)F. Amet, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他2名、Insulating Behavior At the Neutrality Point in Single-Layer Graphene, *Phys. Rev. Lett.*、110 巻、(2013)、216601、2013年5月22日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.216601>  
(17)D. Golla, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他3名、Optical Thickness Determination of Hexagonal Boron Nitride Flakes, *Appl. Phys. Lett.*、102 巻、(2013)、161906、2013年4月24日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1063/1.4803041>  
(18)I. Jo, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他4名、Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-Layer Hexagonal Boron Nitride, *Nano Letters*、13 巻、(2013)、550-554、2013年1月24日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl304060g>  
(19)C. Benz, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他6名、Graphene on Boron Nitride Microwave Transistors Driven By Graphene Nanoribbon Back-Gates, *Appl. Phys. Lett.*、102 巻、(2013)、033505、2013年1月24日発表、査読有、<http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.4788818>  
(20)G. Ahn, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他5名、Optical Probing of the Electronic Interaction Between Graphene and Hexagonal Boron Nitride, *ACS Nano*、7 巻、(2013)、1533-1541、2013年1月9日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl305306n>  
(21)W. Pan, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他7名、Biaxial Compressive Strain Engineering in Graphene/Boron Nitride Heterostructures, *Scientific Reports*、2 巻、(2012)、893、2012年11月27日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1038/srep00893>  
(22)L. Liu, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他7名、Slow Gold Adatom Diffusion on Graphene: Effect of Silicon Dioxide and Hexagonal Boron Nitride Substrates, *The Journal of Physical Chemistry B*、117 巻、(2013)、4305-4312、2012年11月2日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/jp305521g>  
(23)S. Droscher, K. Watanabe, T. Taniguchi 他3名、Electron Flow in Split-Gated Bilayer Graphene, *New Journal of Physics*、14 巻、(2012)、103007、2012年10月2日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/14/10/103007>  
(24)L. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi

他4名、Negligible Environmental Sensitivity of Graphene in a Hexagonal Boron Nitride/graphene/h-BN Sandwich Structure, *ACS Nano*、6 巻、(2012)、9314-9319、2012年9月25日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl304004s>  
(25)T. Teraji, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他4名、Chemical Vapor Deposition of <sup>12</sup>C Isotopically Enriched Polycrystalline Diamond, *Jpn. J. Appl. Phys.*、51 巻、(2012)、090104、2012年8月29日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.090104>  
(26)A. S. M. Goossens, K. Watanabe, T. Taniguchi 他3名、Gate-Defined Confinement in Bilayer Graphene-Hexagonal Boron Nitride Hybrid Devices, *Nano Letters*、12 巻、(2012)、4656-4660、2012年8月20日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl301986q>  
(27)S. Sutar, K. Watanabe, T. Taniguchi  
他3名、Angle-Dependent Carrier Transmission in Graphene P-N Junctions, *Nano Letters*、12 巻、(2012)、4460-4464、2012年8月8日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl3011897>  
(28)A. G. F. Garcia, K. Watanabe, T. Taniguchi 他4名、Effective Cleaning of Hexagonal Boron Nitride for Graphene Devices, *Nano Letters*、12 巻、(2012)、4449-4454、2012年8月6日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1021/nl3011726>  
(29)A. F. Young, K. Watanabe, T. Taniguchi 他7名、Electronic Compressibility of Layer-Polarized Bilayer Graphene, *Phys. Rev. B*、85 巻、(2012)、235458、2012年6月27日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235458>  
(30)C. R. Dean, K. Watanabe, T. Taniguchi 他7名、Graphene Based Heterostructures, *Solid State Commun.*、152 巻、(2012)、1275 - 1282、2012年5月10日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.021>  
(31)J. M. Garcia, K. Watanabe, T. Taniguchi 他10名、Graphene Growth on H-Bn By Molecular Beam Epitaxy, *Solid State Commun.*、152 巻、(2012)、975 - 978、2012年4月9日発表、査読有、<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.04.005>

〔学会発表〕 (計6件)

(1)渡邊 賢司、“高圧合成法による高純度窒化ホウ素単結晶研究の現状と新しい応用展開”，第15回応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会新領域研究会、2013年11月22日(名古屋市、愛知県/招待)  
(2)渡邊 賢司、“高温高圧法により育成した六方晶窒化ホウ素単結晶劈開面のカソードル

ミネッセンス像観察”，第27回ダイヤモンドシンポジウム、2013年11月21日(南埼玉郡、埼玉県)

(3)谷口尚、”Synthesis of high purity hBN single crystals by using solvent growth process”、5th International Conf on Recent Progress in Graphene Research、2013年9月11日、(東京都/招待)

(4)渡邊 賢司 “Luminescence image of cleaved crystal in hexagonal boron nitride grown by temperature gradient method”、第32回電子材料シンポジウム、2013年7月11日、(守山市、滋賀県)

(5)Kenji Watanabe, “Optical Properties of Boron Nitride Single Crystals”, CLEO-PR 2013 2013年7月1日(Kyoto, Japan /招待)

(6)A.Pierret, Near-band edge optical properties of hexagonal boron nitride, International Workshop on Nitride Semiconductors 2012, 2012年10月17日、(Sapporo, Japan)

[図書] (計 4 件)

(1)渡邊賢司、谷口尚、AAAS、サイエンス誌に載った日本人研究者 2013、“2次元の物質との1次元の電気接触”、(2014)、p.69

(2)谷口尚、渡邊賢司、OYO BUTURI、“脚光を浴びる高純度hBN”、82巻 12号、(2013)、p.1060-1061

(3)渡邊賢司、谷口尚、AAAS、サイエンス誌に載った日本人研究者 2011、“六方晶窒化ホウ素基板により新しいグラフェンの特性を発見”、(2012)、p.26

(4)渡邊 賢司、谷口 尚、(株) オーム社、NEW DIAMOND、“グラフェンの特性を活かす六方晶窒化ホウ素基板～六方晶窒化ホウ素応用の進展開～”、Vol.104, No.1 (2012) p. 37-39

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

[その他]

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/personal/BN\\_research/index-j\\_BNR.html](http://www.nims.go.jp/personal/BN_research/index-j_BNR.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 賢司 (WATANABE KENJI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主席研究員  
研究者番号:20343840

研究者番号：

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

谷口 尚 (TANIGUCHI TAKASHI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノスケール物質萌芽ラボ・グループリーダー  
研究者番号：80354413