科学研究費助成事業

今和 4 年 6 月 1 4 日現在

研究成果報告書

機関番号: 12608 研究種目: 若手研究 研究期間: 2019~2021 課題番号: 19K15443 研究課題名(和文)h-BN極薄膜を用いた深紫外発光ダイオードの創製

研究課題名(英文)Deep ultraviolet light emitting diode using h-BN ultrathin film

研究代表者

ーノ倉 聖(Ichinokura, Satoru)

東京工業大学・理学院・助教

研究者番号:00792566

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):六方晶窒化ホウ素(h-BN)は病原体の殺菌に有用な深紫外線光源として期待されている。本研究では単原子層h-BNと基板のロジウム薄膜の界面にアルカリ金属を侵入させるとh-BNのエネルギーバンドを操作できることを実証した。リチウム、セシウムの侵入によりh-BNの価電子帯はn型ドーピング方向にそれぞれ1.9,2.7 eV移動した。この大きな移動量はアルカリ金属からロジウムの電荷移動したのであってのです。 成により説明できる。この現象をh-BN電界発光デバイスの電極とh-BNの界面に応用すると、原理的には発光に必要な動作電圧を約半減させることができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義 本研究は電界発光デバイスへの応用へ向けた基礎研究であるが、h-BNという物質自体の基礎研究にも貢献する。 セシウムによって生ずるバンドシフトにより価電子帯の頂点はフェルミエネルギー下5.7eVに達する。h-BNのバ ンドギャップは5.8eVであるため、伝導帯はロジウムのフェルミ面から非占有状態側にわずか0.1eVの位置にある ことがわかる。つまり、さらに0.1eVバンドをシフトさせれば伝導帯が占有準位となり、ARPESによって伝導帯の 底の波数を明らかとすることができる。これにより、単原子層h-BNが直接遷移型であるのか、それとも間接遷移 型であるのか、実験的に明らかとすることができる。

研究成果の概要(英文):Hexagonal boron nitride (h-BN) is expected to be a useful deep UV light source for disinfection of pathogens. In this study, we demonstrate that the energy band of h-BN can be manipulated by the intercalation of alkali metals at the interface between the monoatomic layer of h-BN and the substrate rhodium film. The intercalation of lithium and cesium shifts the valence band of h-BN by 1.9 and 2.7 eV, respectively, in the direction of n-type doping. This large shift can be explained by dipole formation due to charge transfer from the alkali metal to the rhodium surface. If this phenomenon is applied to the interface between the electrode and h-BN in h-BN field emission devices, the operating voltage required for luminescence can in principle be reduced by almost half.

研究分野:薄膜・表面物理

キーワード: 六方晶窒化ホウ素 ワイドギャップ半導体 バンド構造 インターカレーション

2版

1.研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は窒素とホウ素が互いに結合して蜂の巣格子を成した2次元物質で ある。h-BNは、5.8 eVという非常に大きなバンドギャップを有する無色透明な半導体である。 このバンドギャップは光の波長にすると215 nm、すなわち深紫外線に対応する。深紫外線は DNAやRNAに直接作用するため、病原体の殺菌に有用な光である。従って、h-BNを用いた深 紫外線発光ダイオード(LED)は非常に微細な殺菌光源と期待できる。LEDを作製するには、p型、 n型のキャリアドーピングをそれぞれ実現し、それらを接合する必要がある。h-BNでは、通常 の半導体で行われる元素置換によるドーピングが有効でないことが第一原理計算によりわかっ ている。実験的にも元素置換の成功例はなく、従ってLEDの作製に必要な h-BN へのキャリア ドーピングは未だ実現していない。

一方、グラフェンにおいては、元素置換ではなく、層間や基板との界面にアルカリ金属原子な どをインターカレート(侵入)するとその原子から電子がグラフェンへ移動し、グラフェンがキャ リアドープされることが知られている。

2.研究の目的

そこで本研究では、原子・分子のインターカレートや表面吸着を用いて h-BN へのキャリアド ーピングを試みる。電子授与性金属原子をインターカレーションさせることで n 型、電子受容 性有機分子の表面吸着によって p 型を作り分ける。

3.研究の方法

試料としてはロジウム薄膜上に化学気相法によって成長した単原子層 h-BN を用いた。共同 研究先のチューリッヒ大学は、この h-BN/ロジウム試料を 4 インチのシリコン基板上にエピタ キシャル成長させる技術を有している。チューリッヒ大学から提供された試料を東工大、及び分 子科学研究所 UVSOR に設置された超高真空装置に導入し、蒸着法により試料に所望の原子・ 分子を吸着・インターカレートさせる。これらの原子・分子から h-BN への電荷移動が生じてい るのか、角度分解光電子分光(ARPES)によるバンド構造測定によって確かめる。電荷移動の有無 を効率的かつ確実に確認するため、蒸着後、試料を大気暴露することなく搬送して ARPES 測定 を行うことのできる装置を用いた。東工大ではヘリウム放電管、UVSOR ではシンクロトロン放 射光を紫外線源として実験を行った。

蒸着する物質として、アルカリ金属であるリチウム、セシウムとアルカリ土塁金属であるカル シウムを用いた。研究計画時には有機分子も試みる予定であったが、研究期間内に行うことはで きなかった。

4.研究成果

h-BN/ロジウムに金属原子を蒸着する前は、ロジウムのフェルミ面に対して h-BN の価電子帯 頂上は3.0 eV 高束縛エネルギー側にある。リチウム、セシウムを蒸着すると、これがさらに高 束縛エネルギー側にそれぞれ1.9, 2.7 eV 移動した。これはn型ドーピングと同様の極性であ る。この大きな移動量は、リチウム、セシウムとロジウムの仕事関数差に概ね一致した。従って、 これらのアルカリ金属はh-BN とロジウム薄膜の間にインターカレートしており、h-BN ではなく ロジウムの表面との間で電荷移動を起こしており、そこで形成される双極子ポテンシャルによ って h-BN のバンドが移動していることがわかった。蒸着前後の電子回折像を比べると、蒸着前 は h-BN がロジウムと格子整合をとるために周期的に歪んでいるのに対し、蒸着後は歪みが解消 されており、h-BN とロジウムの間にアルカリ金属が侵入していることが確かめられた。

また、セシウムによって生ずるバンドシフトの結果、価電子帯の頂点のエネルギーはフェルミ エネルギー下 5.7eV に達する。h-BN のバンドギャップは 5.8eV であるため、h-BN の伝導帯はロ ジウムのフェルミ面から非占有状態側にわずか 0.1eV の位置にあることがわかる。つまり、さら に 0.1eV バンドをシフトさせることができれば伝導帯が占有準位となり、ARPES によって伝導帯 の底の波数を明らかとすることができる。これにより、単原子層 h-BN が直接遷移型の半導体で あるのか、それとも間接遷移型の半導体であるのか、実験的に明らかとすることができる。これ は本研究の範疇を超えるが、今後、さらに表面に電子供与性の原子・分子を吸着させるなどして 達成できると考えられる。 一方、カルシウムを蒸着してもバンドの移動は観測されず、光電子スペクトルと電子回折像の 双方が擾乱されていくことがわかった。これは、カルシウムはアルカリ金属と異なり界面にイン ターカレートせず、表面側でクラスター化することを示唆している。

本研究により、アルカリ金属から供与される電子は h-BN よりも金属基板側に容易に移動する ことが明らかとなった。この現象は計画時に予想していたものとは異なるが、pn 接合を用いな いタイプの h-BN 電界発光デバイスの動作電圧を低減させることができると考えられる。通常の 電極で h-BN を挟み、h-BN が発光するまで外部電界をかけると、バンドギャップに相当する 5.8eV の電圧が必要になる。負極をロジウムで作り、アルカリ金属を h-BN との間にインターカレート すると、アルカリ金属とロジウムの間で自然と電気双極子が形成され、動作電圧と同符号の電界 が発生する。すると必要な外部電界は電気双極子分だけ低減することになる。リチウム・セシウ ムのインターカレートにより、動作電圧はそれぞれ 3.9V, 3.1eV まで減少すると考えられる。つ まり、セシウムの場合は動作電圧を概ね半減させることが可能であるとわかった。また、極性は アルカリ金属と電極の仕事関数の大小で決まるため、逆極性の界面を作ることもできる。

これらの研究成果は 2022 年度内に査読つき論文として発表する予定である。また、これらの 研究成果を基に、将来的に下記の研究を行う。

- ・p 型方向へのバンドシフト
- ・多層 hBN 両面への電極蒸着
- ・電界発光実験

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件(うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件)

1.著者名 Tanaka Tomoaki、Akiyama Kenta、Ichinokura Satoru、Shimizu Ryota、Hitosugi Taro、Hirahara Toru	4.巻 101
2.論文標題	5 . 発行年
Superconducting dome revealed by surface structure dependence in single unit cell FeSe on	2020年
	6 是初と是後の百
	0.取りて取役の兵
riysical Review B	200421
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1103/physrevb.101.205421	有
+	
	国际共有
	-

1.著者名	4.巻
Pedersen Asger K.、Ichinokura Satoru、Tanaka Tomoaki、Shimizu Ryota、Hitosugi Taro、Hirahara	124
Toru	
2. 論文標題	5 . 発行年
Interfacial Superconductivity in FeSe Ultrathin Films on SrTiO3 Probed by In-Situ Independently	2020年
Driven Four-Point-Probe Measurements	
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Physical Review Letters	227002
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1103/physrevlett.124.227002	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1. 著者名 Hirahara T.、Otrokov M. M.、Sasaki T. T.、Sumida K.、Tomohiro Y.、Kusaka S.、Okuyama Y.、 Ichinokura S.、Kobayashi M.、Takeda Y.、Amemiya K.、Shirasawa T.、Ideta S.、Miyamoto K.、Tanaka K.、Kuroda S.、Okuda T.、Hono K.、Eremeev S. V.、Chulkov E. V.	4.巻 11
2.論文標題	5 . 発行年
Fabrication of a novel magnetic topological heterostructure and temperature evolution of its massive Dirac cone	2020年
3. 雑誌名	6.最初と最後の頁
Nature Communications	4821
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1038/s41467-020-18645-9	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	該当する

1.著者名	4.巻
Tanaka Tomoaki、Ichinokura Satoru、Pedersen Asger、Hirahara Toru	60
2.論文標題	5.発行年
Monolayer FeSe films grown on SrTiO3 with controlled surface superstructures studied by	2021年
scanning probes: evidence for interface superconductivity	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Japanese Journal of Applied Physics	SE0801 ~ SE0801
掲載論文のD01(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.35848/1347-4065/abefad	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-

1.著者名 Toyama Haruko、Akiyama Ryota、Ichinokura Satoru、Hashizume Mizuki、Iimori Takushi、Endo Yukihiro、Hobara Rei、Matsui Tomohiro、Horii Kentaro、Sato Shunsuke、Hirahara Toru、Komori Fumio、Hasegawa Shuji	4.巻 16
2 . 論文標題 Two-Dimensional Superconductivity of Ca-Intercalated Graphene on SiC: Vital Role of the Interface between Monolayer Graphene and the Substrate	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 ACS Nano	6 . 最初と最後の頁 3582 ~ 3592
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1021/acsnano.1c11161	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
1 茎老名	A 券
Si Wen, Tanaka Tomoaki, Ichinokura Satoru, Hirahara Toru	105
2.論文標題 Substrate-induced broken C.4 symmetry and gap variation in superconducting single-layer FeSe / SrTi0.3 - (13 × 13)	5 . 発行年 2022年
3.雑誌名 Physical Review B	6.最初と最後の頁 104502
	 査読の有無
10.1103/PhysRevB.105.104502	無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
	L
1.著者名 Nishio Kazunori、Ichinokura Satoru、Nakanishi Akitaka、Shimizu Koji、Kobayashi Yasutaka、 Nakamura Naoto、Imazeki Daisuke、Shimizu Ryota、Hirahara Toru、Watanabe Satoshi、Hitosugi Taro	4.巻 21
2 . 論文標題 Ionic Rectification across Ionic and Mixed Conductor Interfaces	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 Nano Letters	6 . 最初と最後の頁 10086~10091
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.1c03872	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
	1 A 344
1. 者者名 Fukasawa T.、Kusaka S.、Sumida K.、Hashizume M.、Ichinokura S.、Takeda Y.、Ideta S.、Tanaka K.、Shimizu R.、Hitosugi T.、Hirahara T.	4.
2 . 論文標題 Absence of ferromagnetism in MnBi2Te4/Bi2Te3 down to 6 K	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 Physical Review B	6 . 最初と最後の頁 205405
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.103.205405	査読の有無 無
オープンアクセス	国際共著
オーフンアクセスではない、乂はオーフンアクセスが困難	-

〔学会発表〕 計28件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

橋爪瑞葵,一ノ倉聖,豊田雅之,日下翔太郎,出田真一郎,田中清尚,清水亮太,一杉太郎,斎藤晋,平原徹

2.発表標題

1.発表者名

Li-インターカレーションによる単層グラフェン/SiC(0001)の二層化とフラットバンドの占有

3.学会等名日本物理学会2020年秋季大会

4.発表年

2020年

1.発表者名 田中友晃,一ノ倉聖,清水亮太,一杉太郎,平原徹

2.発表標題

SrTi03(001)- 13× 13上に作成した単層FeSeの超伝導特性

3.学会等名 日本物理学会2020年秋季大会

4.発表年 2020年

1.発表者名

深澤拓朗,日下翔太郎,角田一樹,橋爪瑞葵,一ノ倉聖,竹田幸治,出田真一郎,田中清尚,清水亮太,一杉太郎,平原徹

2.発表標題

磁性トポロジカル絶縁体ヘテロ構造MnBi2Te4/Bi2Te3の構造、電子状態と磁性

3 . 学会等名

日本物理学会2020年秋季大会 2020/9/11

4 . 発表年 2020年

1.発表者名

ーノ倉聖, Pedersen Asger, 田中友晃, 清水亮太, 一杉太郎, 平原徹

2.発表標題

超高真空中での独立駆動4探針電気伝導測定法によるFeSe超薄膜/SrTiO3の界面超伝導の検出

3 . 学会等名

日本物理学会2020年秋季大会

4.発表年 2020年

橋爪瑞葵、一ノ倉聖、豊田雅之、日下翔太郎、出田真一郎、田中清尚、清水亮太、一杉太郎、斎藤晋、平原徹

2.発表標題

Li-インターカレーションによる 単層グラフェン/SiC(0001)の二層化とフラットバンドの占有

3.学会等名 UVSORシンポジウム2020

4 . 発表年 2020年

1.発表者名

ーノ倉聖, Hemmi Adrian, 清水亮太, 一杉太郎, Greber Thomas, 平原徹

2.発表標題

アルカリ金属蒸着による単原子層h-BNのエネルギーバンドシフト

3.学会等名日本物理学会第76回年次大会

4 . 発表年

2020年

 1.発表者名 橋爪瑞葵,一ノ倉聖,清水亮太,一杉太郎,平原徹

2 . 発表標題

LiインターカレートしたSiC上のグラフェンの層数制御によるリフシッツ転移の観測

3.学会等名日本物理学会第76回年次大会

4.発表年 2020年

1.発表者名 福嶋隆司朗,角田一樹,竹田幸治,一ノ倉聖,平原徹

2.発表標題

磁性トポロジカル絶縁体サンドイッチ構造の電子状態と磁化特性

3 . 学会等名

日本物理学会第76回年次大会

4.発表年 2020年

日下翔太郎, 佐々木泰祐, Dmitrii Nabok, 角田一樹, 一ノ倉聖, 出田真一郎, 田中清尚, 宝野和博, Irene Aguilera, 平原徹

2.発表標題

BiとTeからなるトポロジカル絶縁体超格子の作製とその電子状態

3.学会等名日本物理学会第76回年次大会

4 . 発表年

2020年

1 . 発表者名

ーノ倉聖, Adrian Hemmi, 清水亮太, 一杉太郎, Thomas Greber, 平原徹

2.発表標題

Li照射による単原子層h-BNの電子バンドシフト

3.学会等名2019年日本表面真空学会学術講演会

4.発表年 2019年

1.発表者名

ーノ倉聖, Adrian Hemmi, 清水亮太, 一杉太郎, Thomas Greber, 平原徹

2.発表標題

アルカリ金属蒸着によるRh薄膜上単原子層hBNの価電子帯シフト

3.学会等名

日本物理学会第75回年次大会

4.発表年 2020年

1.発表者名

Satoru Ichinokura

2.発表標題

Intercalation-induced superconductivity in graphene

3 . 学会等名

2nd international Meeting on Thin Film Interfaces, Surfaces and Composite Crystals(招待講演)(国際学会)

福嶋隆司朗,角田一樹,竹田幸治,田中清尚,石原和宜,一ノ倉 聖,平原 徹

2.発表標題

磁性トポロジカル絶縁体サンドイッチ構造の電子状態と磁化特性

3.学会等名日本物理学会第77回年次大会

4 . 発表年

2022年

1. 発表者名 W. Si, T. Tanaka, S. Ichinokura, T. Hirahara

2.発表標題

Substrate-induced Broken C4 Symmetry and Gap Variation in Superconducting Single-layer FeSe/SrTiO3- 13x 13

3 . 学会等名

日本物理学会第77回年次大会

4.発表年 2022年

1.発表者名

ーノ倉聖,徳田啓,福嶋隆司朗,堀井健太郎,遠山晴子,秋山了太,出田真一郎,田中清尚,清水亮太,一杉太郎,長谷川修司,平原徹

2.発表標題

Caがインターカレートしたグラフェンにおける2重ディラックバンドと層間電子状態

3.学会等名

日本物理学会第77回年次大会

4.発表年 2022年

1.発表者名

W. Si, T. Tanaka, S. Ichinokura, and T. Hirahara

2.発表標題

Substrate-induced Broken C4 Symmetry in Superconducting Monolayer FeSe/SrTi03 - 13x 13

3 . 学会等名

29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy(ICSPM29)(国際学会)

T. Takashiro, R. Akiyama, I. A. Kibirev, A. V. Matetskiy, R. Nakanishi, S. Sato, T. Fukasawa, T. Sasaki, H. Toyama, K. L. Hiwatari, A. V. Zotov, A. A. Saranin, T. Hirahara, S. Hasegawa

2.発表標題

Soft-Magnetic Skyrmions Induced by Surface-State Coupling in an Intrinsic Ferromagnetic Topological Insulator Sandwich Structure

3 . 学会等名

The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)(国際学会)

4.発表年

2021年

1.発表者名

S. Ichinokura, M. Toyoda, M. Hashizume, K. Horii, S. Kusaka, S. Ideta, K. Tanaka, R. Shimizu, T. Hitosugi, S. Saito, T. Hirahara

2.発表標題

Van Hove Singularity in Thickness Controlled Li-Intercalated Graphene

3 . 学会等名

The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)(国際学会)

4.発表年 2021年

1.発表者名

A. Nakanishi, K. Nishio, S. Ichinokura, K. Shimizu, Y. Kobayashi, N. Nakamura, D. Imazeki, R. Shimizu, T. Hirahara, T. Hitosugi, and S. Watanabe

2.発表標題

First-Principles Analysis on Band alignment of LiTi204 and SrTi03 to Understand Ion Diffusion Modulation via Substrate Choic

3 . 学会等名

The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9)

4.発表年 2021年

1.発表者名 福嶋 隆司朗,角田 一樹,竹田 幸治,一ノ倉 聖,平原 徹

2.発表標題

磁性トポロジカル絶縁体サンドウィッチ構造の電子状態と磁化特性

3 . 学会等名

2021年日本表面真空学会学術講演会

出高志朗、小林俊博、田中友晃、一ノ倉聖、清水亮太、一杉太郎、平原徹

2.発表標題

Nbドープ SrTiO3上の単層 FeSeの電気伝導特性

3.学会等名2021年日本表面真空学会学術講演会

4 . 発表年

2021年

1.発表者名

ーノ倉 聖,豊田 雅之,橋爪 瑞葵,堀井 健太郎,日下 翔太郎,出田 真一郎,田中 清尚,清水 亮太, 一杉 太郎,斎藤 晋,平原 徹

2.発表標題

Liインターカレートしたグラフェンにおける van Hove特異性の層数依存性

3 . 学会等名

2021年日本表面真空学会学術講演会

4.発表年 2021年

1.発表者名

司 文,田中 友晃,一ノ倉 聖,平原 徹

2 . 発表標題

Local effect of sqrt13xsqrt13 reconstruction on single-layer FeSe/SrTi03

3.学会等名2021年日本表面真空学会学術講演会

2021年日年农田其王于云于附满房

4.発表年 2021年

1.発表者名

ーノ倉聖,豊田雅之,橋爪瑞葵,堀井健太郎,出田真一郎,田中清尚,清水亮太,一杉太郎,斎藤晋,平原徹,

2.発表標題

Liインターカレートした単層および多層グラフェンにおける質量のあるディラックコーン

3 . 学会等名

日本物理学会 2021年秋季大会

出高志朗、小林俊博、田中友晃、一ノ倉聖、清水亮太、一杉太郎、平原徹、

2.発表標題

NbドープSrTiO3上の単層FeSeの電気伝導測定

3.学会等名日本物理学会 2021年秋季大会

4 . 発表年

2021年

1 . 発表者名 遠山晴子,秋山了太,橋爪瑞葵,一ノ倉聖,飯盛拓嗣,松井朋裕,堀井健太郎,佐藤瞬亮,保原麗,遠藤由大, 福山寛,平原徹,小森 文夫,長谷川修司

2 . 発表標題

SiC基板上のCaインターカレートグラフェンにおける超伝導

3 . 学会等名

日本物理学会 2021年秋季大会

4.発表年 2021年

1.発表者名

SI WEN, TOMOAKI TANAKA, SATORU ICHINOKURA, TORU HIRAHARA,

2.発表標題

Local Effect of Surface Reconstruction on Superconducting Monolayer FeSe on SrTiO3 13 × 13

3.学会等名

日本物理学会 2021年秋季大会

4.発表年

2021年

1.発表者名 遠山晴子,秋山了太,佐藤瞬亮,遠藤由大,保原麗, 堀井健太郎,橋爪瑞葵, 一ノ倉聖, 平原徹,飯盛拓嗣,小森文夫,松井朋裕, 福山寛,長谷川修司

2.発表標題

Caインターカレート誘起フリースタンディンググラフェンにおける構造と超伝導の相関

3 . 学会等名

日本表面真空学会 2021年度関東支部講演大会

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6 . 研究組織

氏名 (ローマ字氏名)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
(研究者番号)		

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8.本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	チューリッヒ大学			