

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651056

研究課題名（和文）高純度ナノ構造六方晶窒化ホウ素におけるエキシトン効果の研究

研究課題名（英文）Exciton effects for high purity nanostructured hexagonal boron nitride

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・主幹研究員

研究者番号：20343840

研究成果の概要（和文）：擬二次元層状化合物である六方晶窒化ホウ素におけるエキシトン発光を調べ、自己束縛型および積層欠陥束縛型のエキシトン発光の他に新たなエキシトン発光を見いだした。六方晶窒化ホウ素は、剥離法により原子層構造を作製することが出来ること、光学的手法によりその層数の評価が可能であることを明らかにした。六方晶窒化ホウ素原子層シートが、グラフェンの電子的無干渉性基板として非常に優れていることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Excitonic luminescence of hexagonal boron nitride (hBN) single-crystal was studied, and found that the origin of the 220 nm band is different from that of the 215 nm self-trapped and the 227 nm bound exciton luminous bands. BN mono- and bilayers can be prepared and identified on top of an oxidized Si wafer using a mechanical exfoliation technique and the use of thinner SiO₂ and/or narrow optical filters makes it possible to see even BN monolayers. By using hBN for the substrate of graphene, the electrical conduction properties of the graphene improved significantly, and its mobility reached almost one-order higher than that of the conventional SiO₂ substrate device.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,800,000	0	1,800,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	390,000	3,490,000

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、マイクロ・ナノデバイス

キーワード：六方晶窒化ホウ素、グラフェン、hBN ナノシート、構造評価、ラマン散乱分光法、エキシトン発光

1. 研究開始当初の背景

六方晶窒化ホウ素（hexagonal boron nitride :h-BN）はホウ素原子と窒素原子のπ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

ルギーを持つ物質(バンドギャップは約 6eV)である。これまで我々は高圧法による単結晶の高純度化を進めた結果、主たる不純物である酸素および炭素の不純物密度を 10¹⁷/cm³以下とすることに成功した。このような高純度結晶を加速電子線などの適当な励起手段

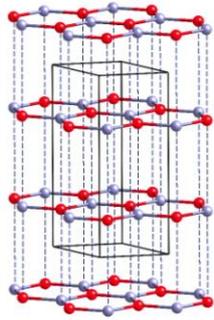


図1. 六方晶窒化ホウ素の原子模型

を用いて励起すると、物質本来の高効率な遠紫外発光特性(215nm)を示す[K. Watanabe(代表者)他, Nature Materials 3, 404-409(2004)]。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。しかし、この発表からしばらくの間、理論計算との不整合が指摘されていた。理論計算では対称性の考察からエキシトン効果は光学不活性であると予言されており実験結果とは相反する。最近、詳細な実験事実により、h-BNは π 電子系平面構造に起因する二次元的な電子構造を持ち、フォノン系との大きな相互作用によりそのエキシトン構造はバンド端で大きな振動子強度を示すこと(巨大エキシトン効果)が明らかにされた[K. Watanabe(代表者)他, Phys. Rev. B 79, 193104 (2009)]。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領域の遠紫外面発光デバイスの開発に成功した[K. Watanabe(代表者)他, Nature Photonics 3, 591-594 (2009)]。

このようにバルク結晶の物性はある程度明らかになってきたが、一方において層状化合物であるh-BNの原子層シートについての研究例はほとんどされていなかった。グラファイトでは単一原子シートはグラフェンと呼ばれ特異な電子状態を持つことが広く知られている。同様に π 電子系のh-BNでは、単一原子層は作製可能であろうか。また、そのようなh-BN原子層シートにおいてはどのような新しい物性が観測されるであろうか?本研究はそのような観点からh-BNを研究するものである。

2. 研究の目的

h-BNの π 電子系からなるナノ構造は、炭素の π 電子系ナノ構造(グラフェン、カーボンナノチューブ)などと類似の構造で、格子不整合も1パーセント程度と小さく、相似的構造を有することから両者のヘテロ接合構造を作ることにより、将来的にナノ炭素系材料と

の複合デバイスを含む新しい機能材料分野の形成が期待できる点において重要である。本研究はそのような新しい将来的展開を見据えたh-BNナノ構造の基礎を構築することが目的である。具体的には、h-BNナノシートの作製、層構造の評価方法の確立からエキシトン効果の解明などを行い、新しいh-BN応用展開を模索する。

3. 研究の方法

本研究では、これまでたくさんの成果を上げてきた我々の研究グループの高純度h-BN育成技術を背景に高純度h-BN原子層の作製を試みるとともにその光学的な評価方法を確立する。さらにバンド端におけるエキシトン準位などの特性を調べる。また新たなh-BNの応用展開を図る目的でグラフェンとの複合構造作製に取り組む。具体的には以下のような方法により研究を進めた。

- (1) Ba系溶媒を用いた高温高压法により育成した高純度h-BN単結晶を用い、グラフェン作製類似の機械的な剥離法により原子層シートの作製を試みる。また、作製した原子層シートの構造を光学的手法で評価し、光学的な理論解析を行う。
- (2) これまで帰属の明らかでないエキシトン準位の発光スペクトルや発光の時間分解測定などを観測し、その帰属を明らかにする。
- (3) 従来グラフェン基板として使われているシリコン酸化膜のかわりにh-BN基板を用いてグラフェンの電子特性の変化を調べる。

4. 研究成果

(1) さきにも述べたように六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、窒素(N)原子とホウ素(B)原子の sp^2 結合からなる平面原子層構造の積層からなる層状化合物であり、単結晶の機械的剥離法によりグラフェン類似の原子層シートを簡単に作製することができることを確認した(図2)。ナノBNシートの層数の評価

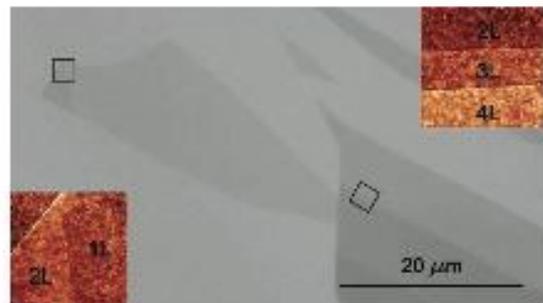


図2. 六方晶窒化ホウ素原子層の顕微鏡写真: 挿入図はAFMによる評価結果。中央の薄い灰色をしている部分が単一BNシートである。基板はシリコン酸化膜である。

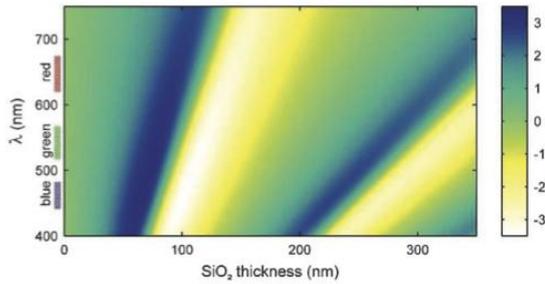


図 3. 六方晶窒化ホウ素単原子層の光学コントラスト像：横軸は基板のシリコン酸化膜の厚み、縦軸は顕微鏡観察に用いる光の波長である。

は、今後のナノ BN シートの研究に欠くことのできない重要項目である。特に光学的手法は、非接触非破壊で簡便に評価できる方法であり、グラフェンでは研究の初期段階から行われていた方法である。h-BN 原子層シートにおいても、同様に反射スペクトルの古典光学的な多重反射モデルにより層数の推定が可能であることがわかった (図 3)。原子層数の違いはラマン散乱においても E2g モードのエネルギー位置のシフトという形で現れ、将来的に簡便な層数の評価方法としてグラフェン同様ラマン散乱が有効であることを明らかにした。しかしながら、ラマン散乱における E2g モードエネルギーの系統的シフトの原因の詳細は現在のところ不明である。使用したシリコン酸化膜基板との相互作用によるものとも考えられ、今後さらに詳しく調べていく必要がある。

(2) ナノ BN シートの物性を議論する上で必要なバルク結晶における帰属不明の波長 220nm のエキシトン発光バンドについて時間分解測定を行い、その動的振る舞いを調べた。これまで電子格子相互作用により縮退の解け

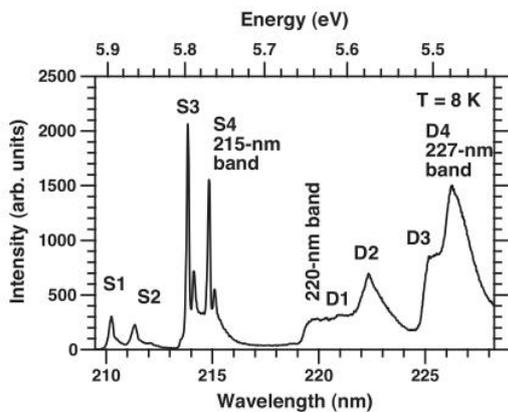


図 4. 六方晶窒化ホウ素単結晶の低温での発光スペクトル。自己束縛型の S バンド列および積層欠陥に束縛された D バンド列のほか、単独ピークの 220nm バンドが観測される。

た 4 つの自己束縛型のエキシトンと、同様なピークエネルギー間隔を持つ積層欠陥束縛型のエキシトンが明らかにされている。しかしながら、220nm のエキシトン発光 (図 4) は、これらの自己束縛励起子および積層欠陥励起子とは異なるスペクトル形状および時間応答性を示すことから、その起源は結晶の不完全性に由来する三重項状態が関与しているのではないかと推測される。この三重項状態はバンド端のエキシトン状態の解明に非常に重要なので、さらなる光物性の解明が必要である。

(3) hBN は、グラフェンと同様に完全な平面構造の積層からなるので c 軸方向にダングリングボンドを持たない。したがってグラフェンの無干渉性 (無不純物散乱、完全平面) 基板として期待できる。実際、剥離転写法にて作製した hBN を基板は平坦性に関して SiO2 基板の半分以下の表面荒さを保持する (図 5)。この平坦な hBN 層上に重ねたグラフェン層における移動度などの電子特性はその値にして 1 桁以上従来の SiO2 基板上のグラフェンを上回り、サスペンド (架橋) 構造のグラフ

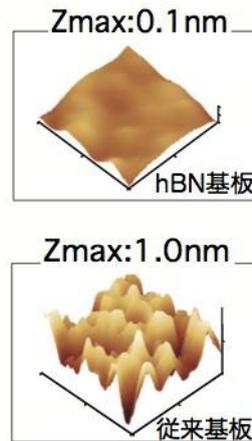


図 5. h-BN および SiO2 基板上に載せたグラフェンの 100 x100 nm の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像の比較：h-BN 基板を用いたグラフェンの粗さは従来基板の半分以下

ェンに匹敵する値を得た。加えて hBN はグラフェンとは異なり高い絶縁性を有するので、基板のみならず絶縁層としても最適で将来的に電子デバイス構造をデザインするうえでは理想的で、今後の電子デバイス応用には欠かすことの出来ない材料であることが明らかになった。現在、これまでに基板との相互作用の点で懸念のあった多くの二次元電子系に関する重要問題が h-BN を基板に用いて次々と再検証されている。今後は、基板や絶縁層応用だけではなく新奇な h-BN 原子層特性に基づく新しい応用展開をめざした研

究が一層望まれる。

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 10 件)

- ① Kenji Watanabe, and Takashi Taniguchi, “Hexagonal Boron Nitride as a New Ultraviolet Luminescent Material and Its Application,” International Journal of Applied Ceramic Technology 8 977-989 (2011) (査読有)
- ② K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Miya, Y. Sato, K. Nakamura, T. Niiyama, and M. Taniguchi, “Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application—Fluorescence properties of hBN single-crystal powder,” Diamond and Related Materials, 20 849-852 (2011) (査読有)
- ③ 日浦英文, 谷口尚, 渡邊賢司, 塚越一仁, “機械的はく離法で作成した六方晶系窒化ホウ素 (hBN) 薄膜の評価,” New DIAMOND 27 42-45 (2011) (査読有)
- ④ L. Museur, G. Brasse, A. Pierret, S. Maine, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau, J. Barjon, K. Watanabe, T. Taniguchi, and A. Kanaev, “Exciton optical transitions in a hexagonal boron nitride single crystal,” physica status solidi (RRL), Rapid Research Letters 5 214-216 (2011) (査読有)
- ⑤ K. Masumoto, A. Semba, C. Kimura, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Sakata, and H. Aoki, “Luminescence Characteristics and Annealing Effect of Tb-Doped AlBNO Films for Inorganic Electroluminescence Devices,” Japanese Journal of Applied Physics 50 04DH01 (2011) (査読有)
- ⑥ S. Galambosi, L. Wirtz, J. A. Soininen, J. Serrano, A. Marini, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Huotari, A. Rubio, and K. Hamalainen, “Anisotropic excitonic effects in the energy loss function of hexagonal boron nitride,” Physical Review B 83 (2011) (査読有)
- ⑦ J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and B. J. Leroy, “Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride,” Nature Materials 10 282-285 (2011) (査読有)
- ⑧ R. V. Gorbachev, I. Riaz, R. R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B. D. Belle, E. W.

Hill, K. S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. K. Geim, and P. Blake, “Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures,” SMALL 7 465-468 (2011) (査読有)

- ⑨ D. A. Abanin, S. V. Morozov, L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, M. I. Katsnelson, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. S. Novoselov, L. S. Levitov, and A. K. Geim, “Giant Nonlocality Near the Dirac Point in Graphene,” Science 332 328-330 (2011) (査読有)
- ⑩ C. R. Dean, A. F. Young, P. Cadden-Zimansky, L. Wang, H. Ren, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, J. Hone, and K. L. Shepard, “Multicomponent fractional quantum Hall effect in graphene,” Nature Physics 7 693-696 (2011) (査読有)

[学会発表] (計 7 件)

- ① 渡邊賢司、Fluorescence properties of hexagonal boron nitride single-crystal powder、第 31 回電子材料シンポジウム、2011/7/1、ラフォーレ琵琶湖 (守山市)
- ② 渡邊賢司、六方晶窒化ホウ素単結晶の光学特性とその応用、日本学術振興会ワイドギャップ半導体光・電子デバイス第 162 委員会 (招待講演) 2011/4/22、キャンパスイノベーションセンター (東京都)
- ③ K. Watanabe、Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application、2010 MRS Fall Meeting (招待講演) 2010/11/30、Hynes Convention Center Boston, (米国)
- ④ K. Watanabe、Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application、Diamond 2010 (招待講演) 2010/9/8、Budapest, (ハンガリー)
- ⑤ 渡邊賢司、六方晶窒化ホウ素のバンド端光学特性、第 29 回電子材料シンポジウム、2010/07/15 ラフォーレ修善寺 (伊豆市)
- ⑥ K. Watanabe、Far UV emitter based on hexagonal boron nitride、The international Conference on Nanophotonics 2010、2010/05/31、エポカルつくば (つくば市)
- ⑦ 渡邊賢司、新遠紫外発光材料六方晶窒化ホウ素のデバイス応用、日本学術振興会真空ナノエレクトロニクス第 158 委員会 第 82 研究会 (招待講演)、2010/04/19、筑波大学東京キャンパス (東京都)

[その他]

ホームページ等

http://www.nims.go.jp/personal/BN_research/

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・主幹研究員

研究者番号：20343840

(2) 研究分担者

なし

(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・先端材料プロセスユニット・グループリーダー

研究者番号：80354413