

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246116

研究課題名(和文) 高品位六方晶窒化ホウ素単結晶の創製と新たな機能発現

研究課題名(英文) Synthesis of high purity hBN crystals and realization for their new functions

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,100,000円、(間接経費) 11,430,000円

研究成果の概要(和文)：高純度六方晶窒化ホウ素(hBN)単結晶の創製と、これを利用した新たな機能発現を目的とした。hBNのバンドギャップが約6.4eVであること、炭素不純物と高輝度紫外線バンド端発光との相関を実験的に明らかにした。更にグラフェン基板材料として、hBN-グラフェン積層構造に加え、MoS₂系等の新たな2次元電子系デバイス用基板、絶縁膜としての有用性を各国の研究機関との連携で明らかにした。不純物制御のための基礎研究として、BN多形及びAlNにおける希土類元素の配位環境を理論と微構造解析により明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Purposes of this study are synthesis of high purity hBN crystals and realization of their new functions. Band gap of hBN crystal and effect of carbon impurity on intense band edge far-ultraviolet emission of hBN were experimentally clarified. For applications as substrates for graphene, function of hBN-graphene layered structure as well as hBN-MoS₂ structures were investigated on the basis with international collaborations. Fundamental research to understand doping mechanism of large size mismatch system were carried out in the system of Ce doped cBN and AlN.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学、機能材料・デバイス

キーワード：六方晶窒化ホウ素単結晶 遠紫外線発光 グラフェン基板

1. 研究開始当初の背景

いわゆる白い黒鉛として知られている六方晶窒化ホウ素(hBN) は黒鉛と同様の結晶構造を有するが、ワイドバンドギャップ材料であり、電気絶縁体や断熱材料としての産業応用がなされている。黒鉛との大きな違いは、これら応用もさることながら、その基本的特性の理解と、それに基づく新たな機能発現への研究の蓄積が黒鉛と比較して些少なことにある。これはhBN が天然に産しない物質であり、これ迄に大型・良質の単結晶合成が進められてこなかったことに原因があろう。

2004年、申請者らは高純度のhBN単結晶を合成し、その高輝度のバンド端発光特性(波長215nm)を初めて明らかにした。その後、科研費基盤研究等の支援により、hBNの光物性の基本的な理解を進めると共に(Nature Mater, **3**,404(2004), 基盤研究(B) 16350105 (H16-18))、さらに高純度結晶の新たな合成プロセスを確立し(Science, **317**,932(2007))、電子線励起型の遠紫外線発光デバイスの創製等を行った(Nat.Photo., **3**,581(2009)), 基盤研究(A) 19205026 (H19-22))。

本提案の背景は、上述の高純度hBN単結晶の合成と遠紫外線発光制御研究であり、これをさらに加速するとともに、hBNが潜在的に有する新たな別の特性の発現をも目指すものである。

2. 研究の目的

hBNは、断熱材料・絶縁材料としての応用がなされているが、近年良質な単結晶が得られたことで、本質的な特性である、ワイドバンドギャップ材料としての新たな展開が期待されている。本提案は、提案者らが独自に進めてきた高品質・大型のhBN単結晶創製研究を更に発展させ、不純物の添加・制御手法を進展させ、hBNの新たな機能(遠紫外線発光特性の高効率化、新たな発光特性、

グラフェン用基板特性)の制御等を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

hBN単結晶の創製と新たな機能発現を目的として、高純度、より大型の結晶作成のための合成プロセスの高度化、高純度結晶の発光素子、グラフェンデバイス用基板への応用、新たな機能発現の基礎となる不純物の添加によるドーピング技術の開発、高水素ガス圧下での構造変化の観測等を行った。

合成手法開発：従来の4万気圧領域の超高压合成に加えて、より汎用的な10気圧以下の合成手法を開拓するため、10気圧迄の高窒素ガス圧炉を新たに導入した。この際、hBN中の主たる不純物となる炭素の混入を排除するため、タングステン製メッシュヒーター、断熱材を用いた炭素フリー仕様とした。

合成した高純度hBN単結晶の機能探索研究は以下の4点を中心に据えて展開した。

遠紫外線発光：直近の課題は、バンドギャップの正確な評価、残留不純物・点欠陥の更なる低減による、バンド端発光の高効率化であり、欠陥に起因する光物性の評価とともに高効率化した当該高品位hBN結晶を励起用電子線源と組み合わせた遠紫外線発光素子を試作し、その発光特性を評価した。

グラフェンデバイス基板応用：近年顕著な需要が喚起されている本応用では、残留不純物、転位、点欠陥に対しての要求が厳しい。供給先である各国の連携研究者から得られる評価結果と合成プロセスの相関を明らかにすると共に、これら連携研究を通じてhBN結晶の2次元電子系デバイス用基板、絶縁材料としての有用性を明らかにした。

ドーピング制御のための欠陥評価：h-BNにおける不純物の状態の理解のため、関連系であるc-BNおよびw-AlN中の希土類元素の局所状態解析を行った。

高压水素中でのhBN結晶構造変化の観測：hBNは構造の安定性から、他の原子や分子と反応を起こしにくく、ドーピングや層間化合物の生成が難しい。そこで圧力を利用

したhBNの機能探索として、特に層間を利用した水素貯蔵の可能性を検証した。

4. 研究成果

・高品位単結晶合成と評価

新たに導入した10気圧までの高窒素ガス圧炉により、辺長4mm程度が多結晶hBNを合成した。当初Ni-Cr合金系溶媒を用いていたが、5万気圧領域で有用なBa系溶媒も新たに適用し、10気圧領域での溶媒効果を検証した。その結果、粒子径数百 μm 程度ではあるが、遠紫外線発光挙動を呈する良質hBN単結晶が得られた。遠紫外線発光用hBN蛍光体粒子の作製プロセスとして有望である。

合成した高純度hBN単結晶を試料として、hBNのバンドギャップが約6.4eVであることを実験的に明らかにした。更に電子線励起による遠紫外線発光デバイスの評価を双葉電子工業(株)との連携により進め、当該遠紫外線発光素子の有用性、課題(殺菌・除菌応用、水銀ランプの置き換えなど)を明らかにした。

合成環境において、炭素不純物量の定量的な制御を試み、バンド端発光特性に及ぼす炭素不純物の効果を明らかにした。

グラフェン基板材料としての応用の観点では、各国の連携研究機関に高圧合成で得たhBN単結晶を提供し、hBN-グラフェン積層構造による新規デバイスに加え、MoS₂系等の新たな2次元電子系デバイス用基板、絶縁膜としての有用性を明らかにした。

h-BNにおける不純物の状態の理解のため、関連系であるc-BNおよびw-AIN中のCeドープの局所状態を第一原理計算、走査透過電子顕微鏡法(STEM)、電子エネルギー損失分光法、X線吸収分光法により調べた。c-BN中のCeについては、添加されたCe原子とホストB原子との間に非常に大きなサイズのミスマッチが存在する。このため、Ceは単純にBサイト置換するのではなく、空孔を伴った欠陥複合体を形成することが予測される。

約200種類の欠陥複合体の構造および荷電

態を対象に系統的な第一原理計算を行い、図1に示すようにCeがNを置換し、その周囲の4つのBが空孔として抜けるCe_N-4V_B欠陥複合体が安定であることが予測された。また、Ce添加c-BN単結晶試料について高角度環状暗視野法

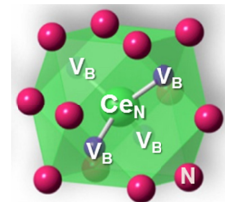


図1 cBN中のCe配位位置予測

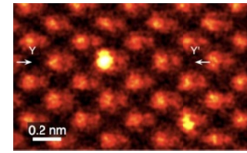


図2 cBN:CeのHAADF像

(HAADF)によるSTEM観察およびCe M_{4,5}端の電子エネルギー損失分光実験を行った結果、Ceは3⁺としてNサイトに存在することが判明した(図2)。これは、上述のCe_N-4V_B欠陥複合体モデルを支持する。

一方、w-AIN中では、Ceは3⁺としてAlサイトを置換することが第一原理計算、Ce添加w-AIN単結晶試料についてのHAADF-STEM観察およびCe M_{4,5}端X線吸収分光実験から示された。このように、ホストによってCeドープの存在形態が大きく異なることがわかった。

圧力を利用したhBNの機能探索、特に層間を利用した水素貯蔵の可能性を明らかにするため、hBNと水素の相互作用をダイヤモンドアンビルを用いた高圧下その場観察(X線回折、ラマン分光)により評価した。加圧に伴うhBNのa軸長とc軸長の変化はhBNと水素の相互作用を示唆しているがラマン散乱実験からは水素とhBNの結合による新たな振動は観測されず、両者間で化学的な結合は生じていないと考えられる。

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30件)

A. F. Young, J. D. Sanchez-Yamagishi, B. Hunt, S. H. Choi, K. Watanabe, T. Taniguchi,

- R. C. Ashoori, and P. Jarillo-Herrero, "Tunable symmetry breaking and helical edge transport in a graphene quantum spin Hall state," *Nature* 505 528-532 (2014). 10.1038/nature12800 (査読有)
- S. Dai, Z. Fei, Q. Ma, A. S. Rodin, M. Wagner, A. S. McLeod, M. K. Liu, W. Gannett, W. Regan, K. Watanabe, T. Taniguchi, M. Thiemens, G. Dominguez, A. H. C. Neto, A. Zettl, F. Keilmann, P. Jarillo-Herrero, M. M. Fogler, and D. N. Basov, "Tunable Phonon Polaritons in Atomically Thin van der Waals Crystals of Boron Nitride," *Science* 343 1125-1129 (2014). 10.1126/science.1246833 (査読有)
- H. Murata, T. Taniguchi, S. Hishita, T. Yamamoto, F. Oba, and I. Tanaka, "Local environment of silicon in cubic boron nitride," *Journal of Applied Physics*, **114**, 233502-1-4 (2013). DOI: 10.1063/1.4849015 (査読有)
- R. Ishikawa, A. R. Lupini, F. Oba, S. D. Findlay, N. Shibata, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Hayashi, T. Sakai, I. Tanaka, Y. Ikuhara, and S. J. Pennycook, "Atomic structure of luminescent centers in high-efficiency Ce-doped w-AlN single crystal," *Scientific Reports*, **4**, 3778-1-5 (2014). DOI:10.1038/srep03778 (査読有)
- A. Luican-Mayer, M. Kharitonov, G. Li, C.-P. Lu, I. Skachko, A.-M. B. Gonçalves, K. Watanabe, T. Taniguchi, and E. Y. Andrei, "Screening Charged Impurities and Lifting the Orbital Degeneracy in Graphene by Populating Landau Levels," *Phys. Rev. Lett.* 112 036804 (2014). 10.1103/PhysRevLett.112.036804 (査読有)
- S. Sutar, P. Agnihotri, E. Comfort, T. Taniguchi, K. Watanabe, and L. Ung, Ji, "Reconfigurable p-n junction diodes and the photovoltaic effect in exfoliated MoS2 films," *Appl. Phys. Lett.* 104 122104 (2014). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870067> (査読有)
- R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, T. Taniguchi, S. D. Findlay, I. Tanaka, and Y. Ikuhara, "Functional complex point-defect structure in a huge-size-mismatch system", *Physical Review Letters*, **110**, 065504-1-5 (2013). DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.065504 (査読有)
- I. Jo, M. T. Pettes, J. Kim, K. Watanabe, T. Taniguchi, Z. Yao, and L. Shi, "Thermal Conductivity and Phonon Transport in Suspended Few-Layer Hexagonal Boron Nitride," *Nano Letters* 13 550-554 (2013). 10.1021/nl304060g (査読有)
- S. Masubuchi, M. Onuki, M. Arai, T. Yamaguchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida, "Photovoltaic infrared photoresponse of the high-mobility graphene quantum Hall system due to cyclotron resonance," *Phys. Rev. B* 88 121402 (2013). 10.1103/PhysRevB.88.121402 (査読有)
- T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero: "Electrically tunable transverse magnetic focusing in graphene" *Nat. Phys.* **9**[4] (2013) 225-229 DOI:DOI: [10.1038/NPHYS2549](https://doi.org/10.1038/NPHYS2549) (査読有)
- L. Wang, I. Meric, P. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, L.M. Campos, D. Muller, J. Guo, P. Kim, J. Hone, K. Shepard, C. Dean : "One-dimensional electrical contact to a two-dimensional material" *Science* **342** (2013) 614-617 DOI:10.1126/science.1244358 (査読有)
- B. Hunt, J. D. Sanchez-Yamagishi, A. F. Young, M. Yankowitz, B. J. LeRoy, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Moon, M.

Koshino, P. Jarillo-Herrero, and R. C. Ashoori, "Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van der Waals Heterostructure," *Science* 340 1427-1430 (2013). [10.1126/science.1237240](https://doi.org/10.1126/science.1237240) (査読有)

C. R. Dean, L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. L. Shepard, J. Hone, and P. Kim, "Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moire superlattices," *Nature* 497 598-602 (2013). [10.1038/nature12186](https://doi.org/10.1038/nature12186) (査読有)

J. Sanchez-Yamagishi, T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. Yacoby and P. Jarillo-Herrero : "Quantum Hall Effect Screening and Layer-Polarized Insulating States in Twisted Bilayer Graphene" *Phys. Rev. Lett.* **108**[7] (2012) 076601-1 [DOI:10.1103/PhysRevLett.108.076601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.076601) (査読有)

J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero and B. LeRoy : "Long-Wavelength Local Density of States Oscillations Near Graphene Step Edges" *Phys. Rev. Lett.* **108**[1] (2012) 016801-1 [DOI:10.1103/PhysRevLett.108.016801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.016801) (査読有)

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**[4] (2011) 465-468 [DOI:10.1002/sml.201001628](https://doi.org/10.1002/sml.201001628) (査読有)

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 " *Phys. Status Solidi-Rapid Res. Lett.* **5**[5-6] (2011) 214-216

[DOI:10.1002/pssr.201105190](https://doi.org/10.1002/pssr.201105190) (査読有)

[学会発表] (計 25 件、内招待講演 16 件)

F. Oba, "Band alignment of zinc-blende and chalcopyrite semiconductors: Effects of misfit dislocations", APS March Meeting 2014, Mar. 3, 2014, Denver. (招待講演)

F. Oba, "Point defects in oxide and nitride semiconductors: Understanding and prediction toward material screening", MRS Fall Meeting, Dec. 3, 2013, Boston. (招待講演)

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. (招待講演)

T. Taniguchi, K. Watanabe : "Synthesis of high purity hBN single crystals by using solvent growth process" 5th Inter. Conf on Recent Progress in Graphene Res, Sep. 09-13, 2013 Tokyo. (招待講演)

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10日 ~ 12日 滋賀県守山市. (招待講演)

K. Watanabe Optical Properties of Boron Nitride Single Crystals CLEO-PR 2013 2013年6月30日 ~ 7月4日,京都. (招待講演)

F. Oba, "Complex behavior of defects in oxide semiconductors: Insights from first-principles calculations", International Symposium on Compound Semiconductors 2013 (ISCS2013), May. 21, 2013, Kobe. (招

待講演)

谷口 尚：“高純度窒化ホウ素単結晶の高圧下フラックス成長” 第7回日本フラックス成長研究発表会 12月7日, 2012

年：つくば。(招待講演)

谷口 尚：“窒化ホウ素単結晶の高圧合成” 第36回結晶成長討論会, 日本結晶成長学会, 2012年9月26日~28日佐賀 (招待講演)

大場史康, 「酸化物・窒化物半導体における点欠陥の電子構造と機能」, 日本金属学会 2012年秋期講演大会, 2012年9月19日, 松山市。(招待講演)

E. Oba, “Complex behavior of point defects in oxide and nitride semiconductors: Insights from density functional calculations”, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), Nov. 8, 2012, Toyohashi. (招待講演)

T. Taniguchi: “Synthesis of hBN single crystals under high pressure and high temperature”, 第7回日米セミナー Nanoscale Transport Phenomena, JSPS(Japan), NSF (USA), ONR (USA), 2011/12/11-14 Ise, Shima (招待講演)

谷口 尚：“高純度窒化ホウ素単結晶及び焼結体の高圧合成と機能発現 “ , 先進セラミックス第124委員会 第136回会議, 日本学術振興会, 2011/06/02 東京 (招待講演)

T. Taniguchi: “High purity boron nitride: synthesis under high pressure and 1atm, and their properties NDNC2011, 2011/05/16-/20 Matsue, (招待講演) .

[図書](計1件)

T. Taniguchi : “Synthesis and Properties of Single Crystalline cBN and Its Sintered Body” In V.K.Sarin (Editor-in-Chief) & C.E. Nebel

(Vol.Ed.), Comprehensive Hard Materials (vol.3 pp. 587-605(2014)). Elsevier. ISBN: 9780080965277.

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計1件)

名称：紫外線発光六方晶窒化ホウ素結晶体の製造方法

発明者：谷口 尚、渡邊賢司、窪田陽一、津田 統

権利者：潮田資勝

種類：特許

番号：特許第5257995号

取得年月日：2013年5月2日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

http://www.nims.go.jp/personal/BN_research/index-j_BNR.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

谷口 尚 (Taniguchi Takashi)

物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット 超高压グループ グループリーダー 研究者番号：80354413

(2) 研究分担者

渡邊賢司 (Watanabe Kenji)

物質・材料研究機構 光・電子材料ユニット 光電機能グループ 主席研究員 研究者番号：20343840

(3) 研究分担者

川村史朗 (Kawamura Fumio)

物質・材料研究機構 先端材料プロセスユニット 超高压グループ 主任研究員 研究者番号：80448092

(4) 研究分担者

宮川 仁 (Miyakawa Masashi)

物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット 強相関物質探索グループ 主任研究員 研究者番号：40552667

(5) 研究分担者

大場史康 (Oba Fumiyasu)

京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻 准教授 研究者番号：90378795

(6) 研究分担者

山田 貴壽 (Yamada Takatoshi)

(独)産業技術総合研究所 ナノチューブ 応用研究センター 主任研究員 研究者番号：30306500

(7) 研究分担者

中山 敦子 (Nakayama Atsuko)

新潟大学 研究推進機構 超域学術院 准教授 研究者番号：5039938