

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248061

研究課題名(和文) BCN結晶創製と基礎物性評価に関する研究

研究課題名(英文) Research for synthesis of BCN crystals and their characterizations

研究代表者

谷口 尚 (Taniguchi, Takashi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点 ・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) 33,000,000円

研究成果の概要(和文)：2次元系(黒鉛型)及び3次元系(ダイヤモンド型)、窒化ホウ素(BN)と炭素(C)の固溶体は結晶構造の多様性に伴い新たな機能材料としての多様性が期待されるが、高品質バルク結晶が得られた例が無い。2次元の高純度六方晶BN中への炭素ドーピングによるバンド端発光特性の変化、3次元系のダイヤモンド中へのB、Nの同時ドーピングによる光学的特性の変化、ダイヤモンド/立方晶BN接合界面の微細構造評価を行い、BC_xN結晶のxの希薄領域における特性と、BN/C接合界面に特有の構造を明らかにした。前者では2次元光・電子デバイスにおけるhBNに求められる特性を、後者では新たな電子デバイス構造の基礎となる知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：BC_xN alloys with 2-dimensional(2D) and 3D crystals structure may exhibit unique properties. Purposes of this study are synthesis of high quality BC_xN crystals and realization for their new functions. Doping of Carbon in high quality hBN crystals affects their band-edge nature. Boron and Nitrogen co-doping in diamond also modify its optical natures. High resolution structural characteristics of diamond/cBN hetero-junction exhibit unique features. BC_xN crystals with rare x quantity and diamond/cBN bonding nature were studied. In the former study gave requirement for hBN crystals as substrates for 2D devices and the latter gave new concept of device structure in diamond/cBN.

研究分野：高圧材料科学

キーワード：BCN化合物 ダイヤモンド 立方晶窒化ホウ素 超高压合成 2次元系光・電子材料

1. 研究開始当初の背景

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し、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。黒鉛は金属的な電気伝導特性を呈するが、hBNは電氣的絶縁体(ワイドギャップ半導体)であり、これはその応用面で重要な特性である。

2004年、申請者らは高純度のhBN単結晶を合成し、ワイドバンドギャップ半導体として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(基盤B16350105(H16-18)、基盤A19205026(H19-22)、基盤A23246116(H23-25))により、hBNの光物性の基本的な理解を進めると共に(Nat. Mat, **3**,404(2004))、高純度結晶の新たな合成プロセスの確立(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))。これらhBN高純度単結晶による諸特性が明らかになり始めた頃(2005年)、スコッチテープを用いた剥離転写法による黒鉛単原子層のグラフェンの創製とその特性が報告され、以降多様な2次元電子系デバイス研究が各国で進められている。2010年、提案者らの合成した高純度hBN結晶が上記2次元光・電子デバイス材料の中で唯一の絶縁体(ワイドギャップ半導体)としての有用性が明らかにされた(Nature Nanotech. **5**,722(2010))。この発見以降、hBN単結晶はグラフェンを初めとする2次元電子系材料の絶縁性基板、ゲート絶縁膜、保護膜等に欠かせない材料として、国内外の大学、研究機関におけるデバイス創製研究に活用されている。本提案の背景としては、グラフェン等の2次元電子系デバイス用基板としてhBN結晶を活用する際の両者の相互作用、あるいはhBNと黒鉛の固溶体の形成の可否、黒鉛へのB、N添加、hBNへの炭素添加による物性の変化などへの興味がある。いわゆるB-C-N系材料の安定性、

特性評価は3次元構造を持つ高密度相、すなわちダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素(cBN)の固溶体形成の可否についての研究が過去になされている。これまでの知見によるとダイヤモンド-cBNの固溶体は熱力学的準安定相であり、高温下ではダイヤモンドとcBNに分解するものと理解されている。他方、希薄領域(ドーブ量が1%以下)におけるBC_xN結晶の物性は未知であり、更に2次元系BC_xN固溶体の安定性の評価は未踏である。

2. 研究の目的

窒化ホウ素(BN)と炭素(C)の固溶体は結晶構造の多様性に伴い新たな機能材料としての多様性が期待されているが、高品質の結晶が得られた例が無い。上述した通り、2次元の黒鉛型BCN相では、その構造安定性や基礎物性そのものが未知であり、これはグラフェン/hBNハイブリッドによる機能発現を含めた多様な展開の基礎となる。一方、3次元系であるダイヤモンド型のBCN相は熱力学的準安定相であり、高圧下においても高温ではダイヤモンドとcBNに相分離する。他方、ダイヤモンドやcBNにはそれぞれBとNやCが数千ppmオーダーで固溶し得ることが実験的に示唆されているが、系統的な物性の評価・機能探索は未踏である。ダイヤモンドやcBNへの微量元素の固溶により、単結晶の靱性向上、格子緩和に応じた機能元素添加による新たな発光センターの導入等が期待される。

本研究では、2次元系(黒鉛型)及び3次元系(ダイヤモンド型)、(BN)_xC_(1-x)相(2次元系ではx=0~1、3次元系ではx=0~0.1、0.9~1)の高品位結晶の合成とその評価を通じて、新たなBCN系機能材料の創製を目指す。

3. 研究の方法

B、N高濃度添加ダイヤモンド、黒鉛結晶の高圧合成

ベルト型高圧装置を用いて、溶媒(液相)を介して原料の溶解-再析出により単結晶を

得る、高圧、高温下・溶媒法で結晶成長を行った。得られる結晶相は熱力学的な平衡相として圧力、温度に支配される。黒鉛及びダイヤモンドが安定な条件下で、溶媒中にホウ素、及び窒素源となる試薬（アジ化バリウムなど）を添加することにより、ダイヤモンド或いは黒鉛結晶の成長時にこれら添加物（B,N）のドーピングがなされる。各種溶媒を用いてダイヤモンド結晶中へのBとNの固溶限界を明らかにし、更に希土類元素（Er,Eu等）を結晶成長時に添加して新たなカラーセンターの導入を試みた。

カラーセンター、ドーパントの配位環境の評価はカソードルミネッセンス、フォトルミネッセンス、赤外～可視光吸収スペクトル等で行い、併せてB、N固溶体形成、ドーパントの配位環境の安定性についての理論的予測を第一原理計算により行った。

C 添加 BN 単結晶の合成と評価

hBN 結晶を黒鉛炉など炭素との共存下、高温で処理することで炭素を hBN 中に固相拡散し、数千 ppm レベルの炭素ドーピングを行い、その特性を評価した。

cBN/ダイヤモンド接合結晶の合成と、その接合界面の評価

ダイヤモンド結晶を種子結晶として、cBN 単結晶のヘテロエピタキシャル成長が可能である。両者の接合界面は cBN/ダイヤモンドの結合界面としての構造が興味深く、3次元系 BCN 化合物の構造、特性等に対する有意義な知見が得られると期待される。本研究では cBN/ダイヤモンドヘテロ接合結晶を合成し、その接合界面の超微細構造を HAADF STEM 観察により原子レベルで明らかにした。

上記、ダイヤモンド及び cBN それぞれへの B,N 及び C の添加は謂わば希薄領域（BCxN において x が 0.1 程度）での合成と評価

研究である。濃高領域（BCxN において $x > 0.9$ ）における評価として、あらかじめ合成した乱層構造の BCN を高圧、高温下（2GPa、3000 K）で処理し、高結晶性黒鉛型 BCN 結晶の合成を試みた。更にやはり乱層構造 BC₃ の同条件での処理を行い、回収試料の評価を行った。

4. 研究成果

B、N 高濃度添加ダイヤモンド、黒鉛結晶の高圧合成

合金系溶媒（Co-Ti ベース）によるダイヤモンド単結晶合成時にホウ素を微量添加することにより、 $10^{17-18}/\text{cm}^3$ オーダーのホウ素、窒素が同時添加されたダイヤモンド単結晶を合成した。ホウ素及び窒素不純物の分布は成長した結晶の面方位（成長セクター）に依存し、(111)セクターにはホウ素が $10^{18}/\text{cm}^3$ 、窒素が $10^{17}/\text{cm}^3$ 程度、(100)セクターには両者共に $10^{17}/\text{cm}^3$ の濃度が SIMS 分析により確かめられた。(111)成長セクターに不純物が取り込まれ易いことは知られているが、(100)セクターではホウ素と窒素のドーピング量が均衡し、結果として結晶は無色となった。ホウ素と窒素がダイヤモンド中でペアになって電荷を補償し、無色の成長セクターを形成したことになる。 $10^{18}/\text{cm}^3$ 以上の濃度で同様の共添加によりダイヤモンド中での格子緩和を行い、更に異なる異種元素が導入可能な環境が整うことが期待される。添加ホウ素不純物濃度の増加と、溶媒合金中の Ti 量の低減（Ti は窒素ゲッターとして作用）と併に、異種元素（Mn,Cr,Eu 等）を添加した合成実験を行い、1-2mm 程度の幾つかの結晶を合成した。未知のカラーセンターとみられるスペクトルが得られているが、詳細な解析は今後の課題である。

C 添加 BN 結晶の合成と評価

hBN 単結晶は現在グラフェンを始めとする 2 次元系光・電子デバイス用絶縁基板、ゲ

ート絶縁膜、保護膜として剥離転写法による基礎研究ながら国内外で活発に活用されている。hBN 中の主たる不純物は炭素、酸素であり、これら不純物が及ぼす当該電子デバイス特性の影響を知る必要がある。高圧合成により得た高純度 hBN 単結晶を窒素気流中、2000 領域で黒鉛炉により処理することで、無色の hBN 結晶が黄色に着色する。SIMS 分析では $10^{19} \sim 20/cm^3$ 程度の炭素ドーパが観測された。結晶中での炭素濃度分布を知るため、SIMS による深さ方向分析を hBN 結晶の中央と端で行ったところ、面内(hBN の六角平面)は比較的均質であるのに対し、深さ方向(面間)でおよそ 100 倍程度の炭素濃度勾配が見られた。高温下での炭素原子の hBN 結晶中への固相拡散が層間から支配されるのではなく、厚さ方向からの拡散により支配されていることを示唆している。hBN 中に炭素がドーパされると、波長 215-220nm 付近のバンド端発光が消失し、320-350nm 近傍の別の発光が支配的となる。現在 400nm 近傍での光励起により 650nm 近傍の高輝度の SinglePhoton 発光が注目されているが、その起源は明らかでない。これら新たなカラーセンターと炭素不純物の相関も今後の検討課題である。また、当該炭素ドーパした hBN 結晶を基板として用いると、2 次元光・電子デバイスの発光特性、キャリア輸送特性に大きな悪影響を与えることが明らかとなった。

cBN/ダイヤモンド接合結晶の合成と、その接合界面の評価

ダイヤモンドと cBN は格子ミスフィットが約 1.35%であり、気相合成並びに高圧合成法によるヘテロエピタキシャル成長が可能である。高圧下での結晶成長はホウ窒化リチウム (Li_3BN_2) を溶媒として、種結晶は市販の Ia 型の人工ダイヤモンド単結晶(辺長 2mm 程度)を用い(100)及び(111)面上へ cBN 結晶をヘテロエピタキシャル成長した。実験は

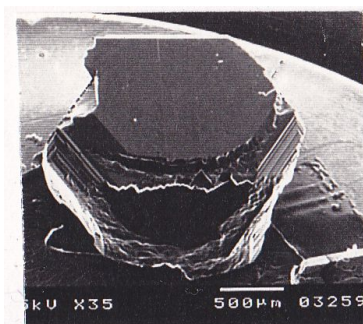


図1 cBN/diamond 接合結晶の光学顕微鏡写真

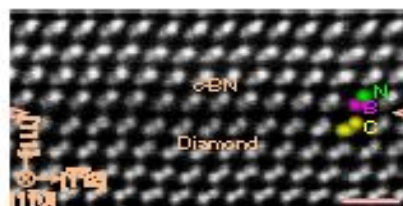


図2 cBN/diamond 接合界面の HAADF STEM 像

5.5GPa、1500 で 1~100 時間の育成条件で行い、ダイヤモンド結晶(111)面上に成長した cBN 結晶との接合界面の超微細構造観察を行った。

図1にダイヤモンド(111)面上に成長した cBN 結晶光学顕微鏡写真、図2に両者の接合界面の[110]方向からの原子分解能 HAADF STEM 像を示す。

また図中の界面近傍で得られた EELS スペクトルにより、cBN とダイヤモンド各領域の明瞭な識別がなされている。HAADF STEM 像中のダイヤモンド側では C のダブル構造が、また、cBN 側では N と B のダブル構造が明瞭に観察できる。この際、原子番号が大きい N が明るく、B がやや暗く観察されており原子種が明瞭に区別できる。図より cBN/ダイヤモンド界面では B と C が直接結合している様子が観察され、この結果は上述した結晶の外観による判断とも一致している。C と B が直接接合することにより高濃度のホールが界面に蓄積する可能性があり、その電子物性に興味を持たれる。更に {111} 面に平行な接合界面の Plan view 観察を行い、cBN/ダイヤモンドの格子不整合

(1.35%) に対応した六角形状のミスフィット転位ループの形成が観察された。今回の Plan View STEM 観察により初めて明らかにされた明瞭な転位ループの存在はダイヤモンドと cBN という強固な結合を有する共有結合性物質同士のヘテロ接合界面に特有のもので、転位のエネルギー、積層欠陥エネルギー、界面結合力のバランスによって形成されるものと考えられる。

更に、気相合成法により、cBN 結晶上へのホウ素ドーパダイヤモンド薄膜のヘテロエピタキシャル成長を行った。光学測定からは結晶中のホウ素濃度 (B/C_{diamond}) が 1% ($\sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$) 程度と考えられるスペクトルが得られたが、超伝導特性は得られていない。cBN の格子定数はダイヤモンドより 1.35%大きく、ホウ素高濃度ダイヤモンドの種子結晶として有用である可能性が高い。引き続き合成条件の最適化と、より高濃度のホウ素ドーパによる超伝導転移温度の向上を目指す。

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 12件) 全て査読有り

- C. Chen, Z. Wang, T. Kato, T. Taniguchi, Y. Ikuhara, Naoya Shibata : "Misfit accommodation mechanism at the heterointerface between diamond and cubic boron nitride" *Nat. Commun* **6** 6327-1 (2015). DOI:10.1038/ncomms7327
- F. Withers, P.-Z. Del, O., A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii and S. Novoselov "Light-emitting diodes by band-structure engineering in van der Waals heterostructures", *Nature Materials* , **14**(3), 301-306, (2015).10.1038/nmat4205
- S. Morikawa, Z. Dou, S-W. Wang, C. G. Smith, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Masubuchi, T. Machida, M. R. Connolly, "Imaging ballistic carrier trajectories in graphene using scanning gate microscopy" *Appl. Phys. Lett.*, **107** 243102 (2015) 10.1063/1.4937473
- T. Machida, S. Morikawa, S. Masubuchi, R. Moriya, M. Arai, K. Watanabe, T. Taniguchi

"Edge-channel Transport of Dirac Fermions in Graphene Quantum Hall Junctions"

J. Phys.Soc. Japan, **84** 121007 (2015) . 10.7566/JPSJ.84.121007

S. Morikawa, S. Masubuchi, R. Moriya, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Machida

"Edge-channel interferometer at the graphene quantum Hall pn junction"

Appl. Phys. Lett. **106** 183101 (2015) 10.1063/1.4919380

T. Teraji, "High-quality and high-purity homoepitaxial diamond (100) film growth under high oxygen concentration condition", *J. Appl. Phys.* **118** (2015), 115304 1-8.

DOI: 10.1063/1.4929962

S. Morikawa, S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida, "Comparisons of magnetoresistance in triangular and rectangular ballistic graphene npn junctions", *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, 100305-1-4 (2016).

DOI: 10.7567/JJAP.55.100305

M. Massicotte, P. Schmidt, F. Violla, K. Schadler, A. Reserbat-Plantey, K. Watanabe, T. Taniguchi, K.-J. Tielrooij, F. Koppens :

"Picosecond photoresponse in van der Waals heterostructures" *Nat. Nanotechnol.* **11**, 42-46 (2016) DOI:10.1038/nnano.2015.227

J. Li, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Hone, A. Levchenko, C. Dean : "Negative Coulomb Drag in Double Bilayer Graphene" *Phys. Rev. Lett.* **117**[4] (2016) 046802-1

DOI:10.1103/PhysRevLett.117.046802

谷口尚, 陳 春林, 加藤丈晴, 柴田直哉, 幾原雄一 : "ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素単結晶の接合界面の創製と評価" *セラミックス* **51**[2] (2016) 94-97

I. Lovchinsky, J. D. Sanchez-Yamagishi, E. Urbach, S. Choi, S. Fang, T. Andersen, K.

Watanabe, T. Taniguchi, A. Bylinskii, E. Kaxiras, P. Kim, H. Park, M. D. Lukin :

"Magnetic Resonance Spectroscopy of an Atomically Thin Material Using a Single-Spin Qubit" *Science* **355**[6324] 503-507(2017).

DOI:10.1126/science.aal2538

Y. Sata, R. Moriya, S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, and T. Machida,

"N- and p-type carrier injection into WSe₂ with van der Waals contact of two-dimensional materials", *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 04CK09-1-4 (2017).

DOI: 10.7567/JJAP.56.04CK09

[学会発表](計 14件) (招待講演分)

谷口尚, "ダイヤモンド、cBN等の硬質材料・ワイドギャップ材料の高圧合成・不純物制御", 日本材料学会第64期通常総会・学術講演会, 日本材料学会, 2015/05/23

(米沢、山形)。(招待講演)

谷口尚, "高純度窒化ホウ素結晶合成とその遠紫外発光デバイス応用", ニューガラスフォーラム 第1回評価技術研究会, ニューガラスフォーラム, 2015/06/23, 東京。(招待講演)

F.Oba, "Accurate predictions of defect properties in semiconductors: Towards understanding and screening of materials" 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, Tokyo, Nov. 20, 2015 (基調講演)

谷口尚, "六方晶窒化ホウ素単結晶の合成と不純物制御~剥離・転写法による2次元系電子デバイス用基板への展開~", グラフェンコンソーシアム 第9回研究講演会, 2015/12/16 東京。(招待講演)

T.Teraji, "Reproducible Growth of Homoepitaxial Diamond Thicker (>10 μm) Film with Low Defect Density" 3rd - French-Japanese workshop on diamond power devices, 2015.7.8 (Nimes, France). (招待講演)

T.Taniguchi, "High pressure synthesis of boron nitride polymorphic phases and their applications" Thermec 2016, 2016/05/30 (Graz Austria). (招待講演)

T.Taniguchi, "Synthesis of high purity hBN and other 2D single crystals", Graphene Week 2016, June 13-17, 2016, (Warsaw, Poland). (招待講演)

T.Taniguchi, "Synthesis and properties of hexagonal boron nitride single crystals", CECAM-Workshop, Tailor-made 2D-materials and functional devices, 2016/06/27 (Bremen Germany) (招待講演)

T.Taniguchi, "hBN crystals and other 2D single crystals obtained by solution growth process and their properties", RPGR2016, 2016/09/26, (Seoul, Korea). (招待講演)

T. Machida, "Quantum Transport in van der Waals Junctions of Graphene and 2D Materials", 2016 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM2016), Sep. 27, 2016, Tsukuba. (招待講演)

T. Machida, "Quantum transport in van der Waals junctions of graphene and 2D materials", 7th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, Oct. 31, 2016, (Buyeo, Korea) (招待講演)

大場史康, "半導体の物性予測と物質探索 - 先端計算科学からのアプローチ" 第63回応用物理学会春季学術講演会, 東京都, 2016年3月20日 (招待講演)

T.Taniguchi, "High Pressure Synthesis and

Impurity Control of Hexagonal Boron Nitride Crystal and Other 2D Materials" 4th Muju International Winter School Series which will be held on Feb.5-9, 2017 (Muju, Korea). (招待講演)

T. Machida, "Quantum transport in van der Waals junctions of graphene and 2D materials", Feb. 2, 2017, (Pheonix Park, Korea). (招待講演)

〔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

谷口 尚 (Taniguchi Takashi)

物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点

グループリーダー

研究者番号: 80354413

(2) 研究分担者

町田 友樹 (Machida Tomoki)

東京大学 生産技術研究所

教授

研究者番号: 00376633

渡邊 賢司 (Watanabe Keji)

物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点

主席研究員

研究者番号: 20343840

寺地 徳之 (Teraji Tokuyuki)

物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点

主幹研究員

研究者番号: 50332747

中山 敦子 (Nakayama Atsuko)

岩手大学 理工学部

教授

研究者番号: 50399383

大場 史康 (Oba Fumiyasu)

東京工業大学 科学技術創成研究院

教授

研究者番号: 90378795