

新遠紫外発光材料としての六方晶窒化ホウ素

— 六方晶窒化ホウ素の遠紫外発光特性と光デバイス応用の可能性 —

渡邊 賢司・谷口 尚・黒田 隆・神田 久生

Far-Ultraviolet Luminescence Properties and Optical Device Application of Hexagonal Boron Nitride

Kenji WATANABE, Takashi TANIGUCHI, Takashi KURODA, and Hisao KANDA

In this paper, we show that hexagonal boron nitride (hBN) is promising as a UV emitting device material. We have successfully obtained high-quality single crystals which were grown by the temperature gradient method under high pressure and high temperature conditions with employing carefully purified source materials. Then we have found that the single crystals show direct free excitonic structures in both cathodoluminescence and intrinsic absorption spectra.

Key words: Far-UV luminescence, hexagonal boron nitride, free exciton luminescence, light emitting device

窒化ホウ素は、おもな結晶構造として六方晶 (hBN) のほかに、立方晶 (cBN) や単結晶育成が難しい2つの結晶構造、ウルツ鉱型 (wBN) および菱面体晶 (rBN) があり、非常にバラエティーに富んだ物理的機械的性質を示す物質である¹⁾。

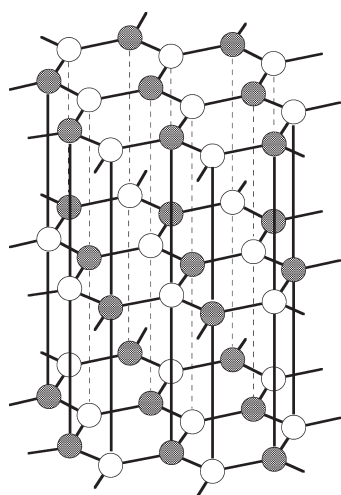
そのなかで hBN は熱的・化学的安定性に優れ、多結晶体 pBN として MBE などのルツボに用いられるなど絶縁・耐熱材料として応用範囲が広く、比較的良好に知られている。しかし、その物性、特にバンド端の電子構造についてはあまりよくわかっていない。その理由としては、高純度単結晶の育成が困難であり、各種の物性測定に供される結晶の純度があまりよくなかったことが考えられる。われわれの研究グループでは、精緻な物性測定に用いることができる高純度単結晶の育成を目標として、これまでおもに cBN および hBN の単結晶育成技術の研究を行っており²⁻⁴⁾、最近ようやく窒化ホウ素の特異ともいえる遠紫外光領域における光学応答性を垣間みることができるようになってきた⁵⁻⁷⁾。特に hBN については、本稿で以下に報告するように非常に興味ある遠紫外光領域における発光特性が見いだされた⁶⁾。

1. 結晶構造と単結晶育成

hBN の結晶構造はグラファイトに似ており、窒素原子

とホウ素原子の sp^2 結合からなる六角形網の平面構造が、各層の窒素原子とホウ素原子が上下に交互に重なるように積み重なることによりなる層状化合物である (図1)。したがって積層面内の原子間結合は非常に強固である一方、面間の結合は非常に弱い。後述するように、この異方性がこの物質の特色ある物性の起源である。

hBN は、低圧高温で安定な相であり、高圧高温で安定な相である cBN と比べると結晶育成に関しては容易な物質である。hBN の育成法には、気相成長法などいくつかの方法があるが、今回われわれは高圧法 (高圧下における温度差法) により結晶育成を行った。温度差法とは容器に温度勾配を作り、容器の高温部分で原料を溶媒に溶かして低温部分で結晶を溶媒から析出させる方法である^{2,3)}。先に述べたように hBN は低圧下で育成が可能なので高圧条件は基本的には必須ではないが、cBN と hBN 単結晶の作り分けを温度と圧力および保持時間のみで制御できるので、窒化ホウ素系単結晶の物性を調べる上で高圧法は有用である。その反面、高圧法による不純物制御は困難であり、これまではおもに酸素や炭素などの不純物の混入により高純度の単結晶を得ることが難しかった。そこで、原材料の高純度化および酸素や炭素不純物を除くための溶媒探索などを行い、高純度化単結晶の育成に成功した。二次イ



● ホウ素原子

○ 窒素原子

図1 hBNの結晶構造。窒素とホウ素の sp^2 結合によりなる平面構造ネットワークの積層からなる。積層は、グラファイトとはやや異なり窒素原子とホウ素原子がそれぞれ交互に重なるように積層している。

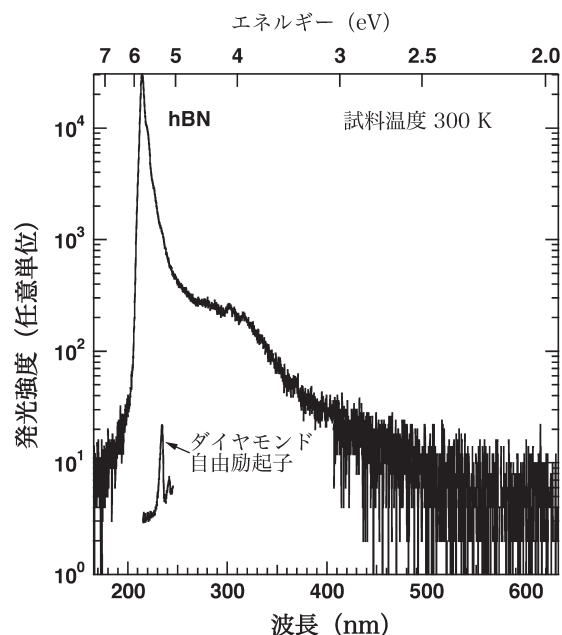


図2 高純度hBN単結晶の室温カソードルミネセンススペクトル。大きな発光強度をもつ自由励起子発光が観測されている。リファレンスとして同じ配置で測定したダイヤモンドの間接遷移型自由励起子発光スペクトルを示してある。

オン質量分析法で調べた高純度試料の酸素原子不純物濃度は検出限界以下 ($10^{17}/\text{cm}^3$ 以下) であった。詳しい成長条件等は、文献6)などを参照されたい。

2. バンド端近傍における光学特性

図2は、高純度試料から得られた室温におけるカソードルミネセンススペクトルである。波長215 nmをピークとする強い自由励起子発光が観測されており、このバンド端発光のほかには非常に弱いブロードなバンドが300 nm近辺に観測されるのみである。これまでの報告例における多くの試料では、この300~400 nm近傍の不純物発光が非常に強く、図2のようなバンド端発光は観測されていない。カソードルミネセンス法などの発光分光法は非常に高感度であり、多くの場合、微量の不純物による発光でもバンド端発光を凌駕する発光強度をもつ。したがって、この単峰性バンド端発光スペクトルの観測は、発光スペクトルに不純物の影響がなく、試料の結晶純度が非常に高いことを示している。また、この発光効率は非常に高く、同じような波長領域に間接遷移型バンドギャップを有するダイヤモンドと比べてみても、本質的に異なる高い発光強度を示す。このことなどから、この発光は直接遷移型の自由励起子発光であることが示唆されている⁶⁾。

また、発光波長が遠紫外光領域にあることのほかにも、注目すべき点として、層状結晶構造に由来する電子構造を起源とする大変興味深い性質がある。冒頭で述べたよう

に、層内の窒素原子とホウ素原子間の相互作用が非常に強く、層間の相互作用が非常に弱い。この結晶構造により電子構造が擬二次元的な様相を示し、例えば励起子の巨大束縛エネルギーや大きな振動子強度などに表されるような特異な性質を有することになると期待される。

図3に、励起子列吸収スペクトルの一例を示す。励起子列は、典型的な直接遷移型のプロファイルを示す。図3は1sから4s励起子線のうち2sから4sまでの励起子吸収線列を示す。図中に示したように、励起子不連続状態から連続状態へ移るエネルギー位置からバンドギャップを5.971 eVと見積もることができる。このバンドギャップエネルギーから、励起子の束縛エネルギーは0.149 eVと求められる。ダイヤモンドやcBNなどが0.070 eV程度の束縛エネルギーをもつと比べて、約2倍の大きさを示している。この大きな束縛エネルギーは励起子の擬二次元的性質に起因しており、平面原子層内に閉じ込められた励起子の束縛エネルギーが量子的な閉じ込め効果により増大した結果ともみることができる。

また、図4には、超短パルス動作紫外線レーザー励起(200 nm)による自由励起子発光の減衰の様子を示す。発光寿命は30 psから300 psと非常に短いことがわかる。減衰曲線が図4に示されるような2つの成分をもつ理由はいまだ明らかにされていないが、この速い減衰は自由励起子の高い発光効率を裏付けるものであり、二次元的な電子構

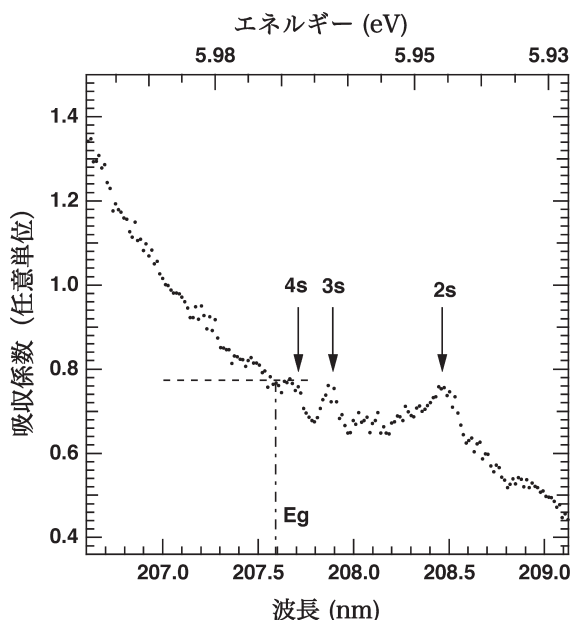


図3 励起子吸収スペクトル ($T=8\text{ K}$)。低温吸収スペクトルにおいて1s (図の領域では示されていない) から4sまでの励起子列が観測できる。

造に起因する大きな振動子強度を反映しているものと考えられる。

以上のように、hBNの層状結晶構造に由来する擬二次元的な電子構造によるバンド端の特色ある光学応答性が、hBNの重要な特徴である。

以上、hBNの遠紫外領域における特異な発光特性について、われわれの研究結果の一部を紹介した。誌面の都合上省略したが、ほかにも電子線励起によるレーザー発振⁶⁾や1000 Kを超える高温でのバンド端発光の温度消光など、興味深い現象が次々と明らかになっている。

hBNは、cBNなどに比べると結晶成長はそれほど難しくはない。半導体材料クラスの高純度原料ガスを用いた気相成長法などにより良質のヘテロ薄膜は容易に得られよう。しかし、現状では電気伝導性制御は困難であり、p-n接合を利用した従来型の半導体発光デバイスへの応用のための最重要課題となっている。最近では、置換型および層間挿入型の不純物添加による制御が理論予測されている⁸⁾。あるいは、cBNではp型もn型も制御ができることから⁴⁾、将来的にはcBNとのヘテロ接合を利用したデバイスが有効であるかもしれない。

現時点で最もデバイス化実現の可能性があるのは、最近活発に研究されているダイヤモンドやカーボンナノチューブなどの電子放出デバイスにより励起されるhBN遠紫外線発光デバイスであろう。しかしながら、例えば量子効率

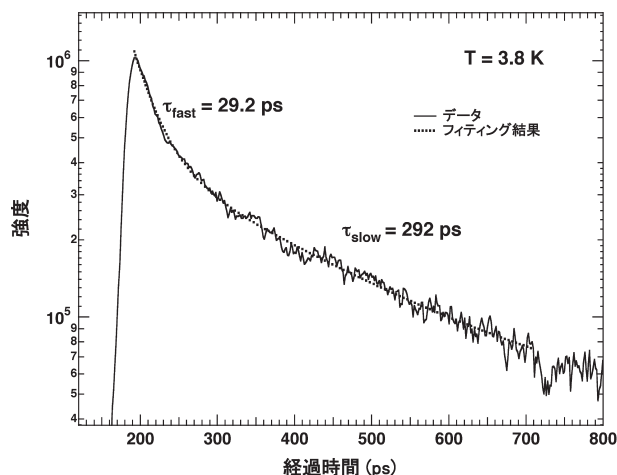


図4 自由励起子発光のレーザー励起後の発光強度減衰。減衰曲線は、2成分の単一指数関数的減衰成分でよくフィッティングできる。それぞれの成分は約30 psと約300 psである。

の問題や、各種加工プロセスにおける結晶の取り扱いの問題など、大きな課題が山積している。

この物質は結晶構造として擬二次元層状構造をもつので、例えば量子的な閉じ込め効果などにより大きな非線形光学応答性などが期待できる点で、近赤外領域から紫外まで使用可能な光学デバイス材料として興味が尽きない。今後結晶成長技術の進歩とともに、先に述べたようなインターカレーションなどによる新しい特性の発現なども期待されよう。

文 献

- 1) O. Mishima and K. Era: *Electric Refractory Materials*, ed. Y. Kumashiro (Marcel Dekker, New York, 2000) pp. 495-556.
- 2) 谷口 尚: “高圧下温度差法による立方晶BN単結晶育成”, 日本結晶成長学会誌, **25** (1998) 141-144.
- 3) T. Taniguchi and S. Yamaoka: “Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure,” *J. Cryst. Growth*, **222** (2001) 549-557.
- 4) T. Taniguchi, T. Teraji, S. Koizumi, K. Watanabe and S. Yamaoka: “Appearance of n-type semiconducting properties of cBN single crystals grown at high pressure,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L109-L111.
- 5) K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda: “Ultraviolet luminescence spectra of boron nitride single crystals grown under high pressure and high temperature,” *Phys. Status Solidi (A)*, **201** (2004) 2561-2565.
- 6) K. Watanabe, T. Taniguchi and H. Kanda: “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal,” *Nat. Mater.*, **3** (2004) 404-409.
- 7) 渡邊賢司, 谷口 尚, 神田久生: “新しい遠紫外発光材料としての六方晶窒化ホウ素”, *New Diamond*, **75** (2004) 34-35.
- 8) 大場史康, 東後篤史, 田中 功, 谷口 尚, 渡邊賢司: “第一原理計算による六方晶窒化ホウ素のドーパントの探索”, 第19回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (2005) 6-7.

(2005年12月26日受理)