

立方晶窒化ホウ素中に形成された複合点欠陥

東京大学総合研究機構 石川 亮 柴田直哉 幾原雄一
東京工業大学応用セラミックス研究所 大場史康
モナッシュ大学 Scott D. Findlay
物質・材料研究機構 谷口 尚 京都大学大学院工学系研究科 田中 功

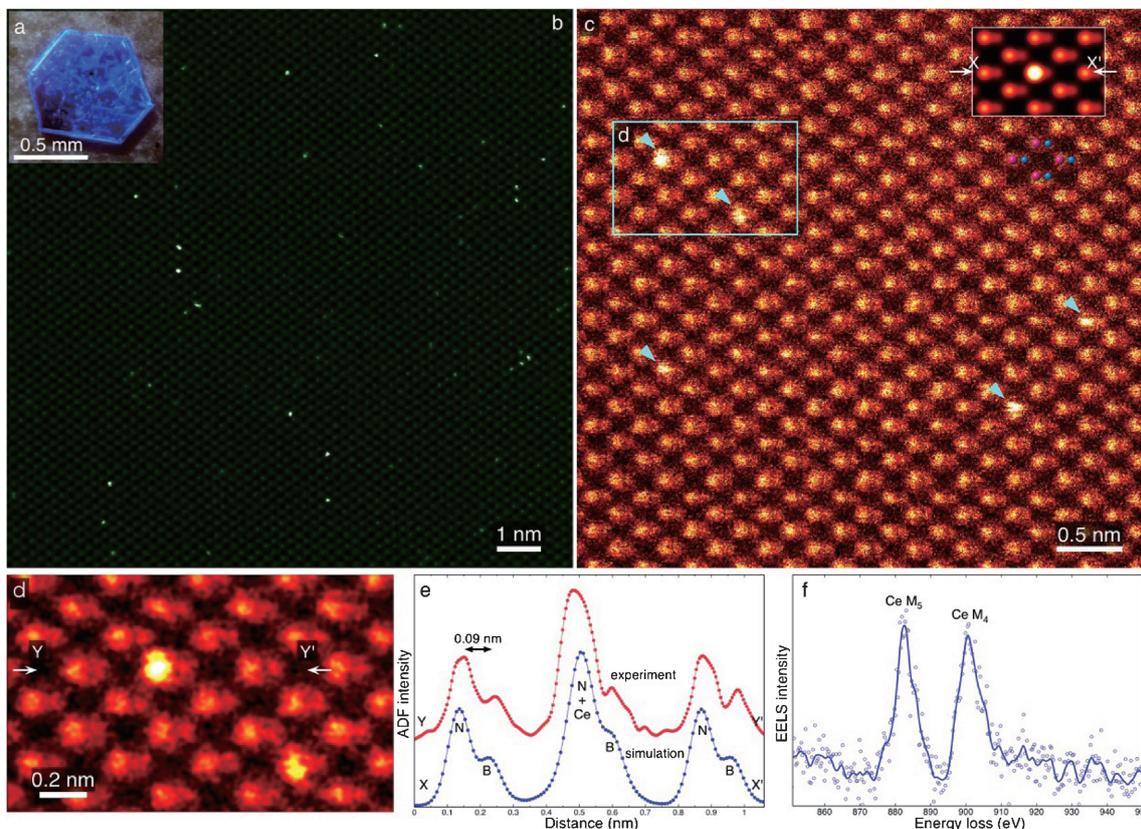


Fig. 1 (a)cBN:Ceのカソードルミネッセンス像, (b), (c), (d)cBNの[110]入射 ADF STEM 像および(e)強度プロファイル. (f)Ce 単原子から得られた Ce-M 端 EELS スペクトル.

ワイドギャップの透明絶縁体に希土類などの発光元素をドーピングすることにより, 種々の発光体が作製されている. 我々は, 高温高压法により合成した青色発光を示す Ce を添加した立方晶窒化ホウ素(cBN)の発光起源を明らかにするため, 走査透過型電子顕微鏡および系統的な第一原理計算による局所構造解析を行った⁽¹⁾.

Fig. 1(a)はカソードルミネッセンス像であるが, 単結晶全体が青色に発光し, Ce が試料全体にドーピングされていることが分かる. Fig. 1(b), (c)に[110]入射の原子分解能 ADF STEM 像を示す. これより, Ce 原子が金属クラスタを形成することなく単原子状態で分布しており, 0.09 nm のダンベル状に配列したホウ素(Z=5)と窒素(Z=7)が明瞭に分解されていることが分かる(ダンベルの明るいコントラストが窒素原子コラム). 図中に矢印で示すように, 非常に明るい輝点を示す原子コラムが点在しており, すべての Ce 単原子が左側の窒素サイトを占有している. このことは, 実験像と計算像との強度プロファイルを比較した

Fig. 1(d), (e)からも確認できる. Fig. 1(f)は, 孤立した Ce 単原子一個から得られた EEL スペクトルであるが, $M_{4,5}$ 端のピーク位置および M_5/M_4 の強度比から cBN 結晶中の Ce の価数状態は $3+$ であると結論できる.

第一原理計算においても, 形成可能な点欠陥構造を独立に検討した結果, 最安定構造は $(Ce_N-4V_B)^{6-}$ であり, Ce の置換サイトおよび価数状態が実験と良い一致を示した. 希土類元素は母格子に対して原子半径が大きいので, Ce がアニオンのアンチサイトを置換し, かつ周囲の4つのホウ素サイトに原子空孔を伴うという極めて複雑な複合点欠陥構造を有していることが明らかとなった.

文 献

- (1) R. Ishikawa, N. Shibata, F. Oba, S. D. Findlay, T. Taniguchi, I. Tanaka and Y. Ikuhara: Phys. Rev. Lett., **110**(2013), 065504.

(2016年7月20日受理)[doi:10.2320/materia.55.609]

Complex Point Defect Structure in Cubic Boron Nitride; Ryo Ishikawa*, Naoya Shibata*, Fumiyasu Oba**, Scott D. Findlay***, Takashi Taniguchi****, Isao Tanaka***** and Yuichi Ikuhara* (*Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo. **Tokyo Institute of Technology, Tokyo. ***Monash University, Victoria, Australia. ****National Institute of Materials Science, Tsukuba. *****Kyoto University, Kyoto)

Keywords: atomic-resolution ADF STEM (annular dark-field scanning transmission electron microscopy), EELS (electron energy-loss spectroscopy), single atom imaging, high-pressure and high-temperature synthesis, optical luminescence

TEM specimen preparation: Ar-ion thinning

TEM utilized: JEM ARM200CF (200 kV), Gatan Enfinitum EELS spectrometer