

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02434

研究課題名（和文）非結合軌道を利用した前周期遷移金属ベース高効率LED用半導体の創製

研究課題名（英文）Creation of early transition metal-based semiconductors for high efficiency LED utilizing non-bonding crystal orbital

研究代表者

飯村 壮史 (Iimura, Soshi)

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・主任研究員

研究者番号：80717934

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,100,000円

研究成果の概要（和文）：発光ダイオードなどに用いられる半導体は、n型、p型キャリアを安定化するのに適したバンドのエネルギー位置とバンド端における強い光吸収能が求められる。本研究では、バンド端を構成する電子軌道間の化学結合を制御することで所望のバンドエネルギーと高い光吸収係数を持つ半導体を設計し、その物性を明らかにすることを目的とした。その中で、1)前周期遷移金属基水素化物、LaH₃が水素の1s軌道から成るp型ドーピングに適したエネルギー的に浅い価電子帯を持つこと、2)同様に浅いs軌道から成る価電子帯を有するハロゲン化インジウム(I)が大きな光吸収係数を持ち、オレンジ色のバンド端発光を示すことなどを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

前周期遷移金属化合物はポスト遷移金属とは異なり、価電子帯に寄与する充填d軌道やs軌道を持たないため、p型化が難しい。しかし本研究を通して、水素の陰イオンが持つ充填s軌道はp型キャリアを安定化できるほどに浅い価電子帯（真空準位基準で-4eVほど）を作ることが明らかになった。また、s軌道同士の大なる重なりのためにH-1s₂から成る価電子帯はバンド幅も広く、有効質量もポスト遷移金属化合物と同等に軽かった($m^* \sim 1$)。本成果はこれまで銅や錫、鉛などの化合物に限られてきたp型半導体材料の幅を大きく拡張し、無毒で環境調和性の高い半導体発光デバイス創製に向けた新たなアプローチを提供するものである。

研究成果の概要（英文）：Semiconductors for LED need to possess appropriate band-edge energy that can stabilize n- and p-type carriers and strong band-edge optical absorption coefficient. The purpose of this research is to design such semiconductors by focusing on the chemical bonding states of the crystal orbitals and clarify the physical properties. In this research, it is found that 1) early transition metal hydride, LaH₃, have a very shallow valence band composed by hydrogen 1s₂ orbital appropriate for p-type doping and 2) Indium halide with a shallow s-orbital valence band similar to that of LaH₃ shows strong optical absorption coefficient at band edge and orange-colored band edge emission.

研究分野：半導体

キーワード：半導体 電子構造 発光 結晶軌道

1. 研究開始当初の背景

高輝度、長寿命、低消費電力で発光する発光ダイオード(LED)は、信号機やフラットパネルディスプレイ、照明など、現代の生活に欠かせない省エネ光源として幅広く用いられている。LEDはpn接合体、もしくは発光層と呼ばれる半導体中に電圧を印加し、正孔と電子を再結合させることでバンドギャップに応じた光を発する。現在、青色と赤色のLEDにはそれぞれInGaN系(窒化物)とAlGaInP系(リン化物)と呼ばれるIII-V族半導体を用いられており、約80%もの外部量子効率を得られている。LED用の半導体は、ドーピング能、高移動度、高吸収係数など数多くの機能を満たす必要がある。これまでのLED用材料の開発は、“これら三つの電子機能を既に満たしたポスト遷移金属および典型金属から成るダイヤモンド型半導体に対し、その機能が損なわれないよう、結晶構造には手を加えずに”元素置換のみを施すことで様々な色や用途に対応してきた。しかし、これらの半導体は、人間の視感度が最も高い緑色域において光変換効率が大きく低下してしまう「グリーンギャップ問題」等の技術課題を抱えており、8K等の高精細、高効率、高輝度が要求される次世代TVやプロジェクターの開発を妨げている。さらに、長波長領域をカバーするためには毒性元素を添加しなければならないという問題もある。そこで本研究では、従来の半導体設計指針からあえて逸脱し、全く新しい材料設計指針に基づき新規LED用半導体の創製に挑戦した。

2. 研究の目的

非ダイヤモンド型構造でかつ無毒な金属から成る新規LED用半導体の創製

3. 研究の方法

ポスト遷移金属は、電子が埋まったd軌道やs軌道を持つために、その軌道と陰イオンのp軌道間で作る反結合性軌道が浅い価電子帯を作り、正孔を安定化することが出来る。またZnやInなどの空s軌道は深い伝導帯を作りやすいため、電子ドーピングも容易であり、ドーパビリティという観点において利点が多い。しかし、ポスト遷移金属を用いずに半導体設計をすると、いかにして深い伝導帯と浅い価電子帯を作るかが問題になる。

そこで本研究では、非結合性の結晶軌道を利用する。結晶軌道とは各原子軌道の重ね合わせで表現したブロッホ波を意味し、化学結合状態からエネルギー固有値の大小を理解、設計できる利点がある。半導体の伝導帯と価電子帯は、主に金属の空軌道とアニオンの充填軌道が作る結合軌道と反結合軌道から成るが、ある特定の波数において金属の空軌道がアニオンの充填軌道と位相を打ち消し合うように配列する場合、その軌道は非結合性の結晶軌道を作りエネルギー的に深く、大きな分散を持った伝導帯を構成する。

具体的な材料としては、非結合性の遷移金属d軌道を有する蛍石型の前周期遷移金属基化合物に着目しその合成と物性調査を行った。初めに非結合性空d軌道を有するt-ZrO₃と同系構造のLaH₃を合成し、その電子状態を光電子分光や拡散反射、光電子収量分光(PYS)、第一原理計算から調査した。その結果水素のs軌道から成る価電子帯は真空準位を0eVとすると-4eVあたりに位置し、p型ドーピングが可能に浅いことが分かった[1,2]。次にこの知見を基に浅いs軌道から成る価電子帯を有しつつ、バンド端において強い光吸収を示す材料を探索し、擬NaCl型のInIを見出し、約2eVにおいてバンド端発光を確認した。さらにこの材料へのドーピングを検討する中で見出したZnドープCuIはダイヤモンド型構造を有した構造であり、本研究のターゲットではなかったが、CuIの積年の課題であった正孔濃度の低減がZnドープによって達成できたのでそれについても報告する[3]。

4. 研究成果

まずLaH₃の電子構造について報告する。試料は金属Laを高水素圧雰囲気下(1MPa)で加熱(400、10h)して得た。x<3の試料は高真空化で加熱することで脱水素化し、xを調整した。図1にLaH_xの紫外光電子分光スペクトルをしめす。LaH_xはx<3では金属伝導を示し、x=3のときLaの形式電荷が3+となり半導体になる。図1bのエッジ構造の変化はこの金属から絶縁体への転移を反映している。各試料の

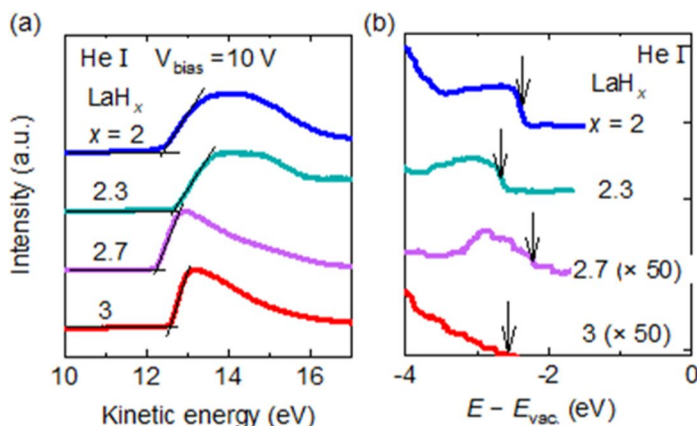


図1: LaH_xの紫外光電子分光スペクトル。(a)二次電子カットオフスペクトル(He(I), -10V)。(b)価電子帯直上の拡大図。エネルギーは真空準位を0eVとしている[1]。

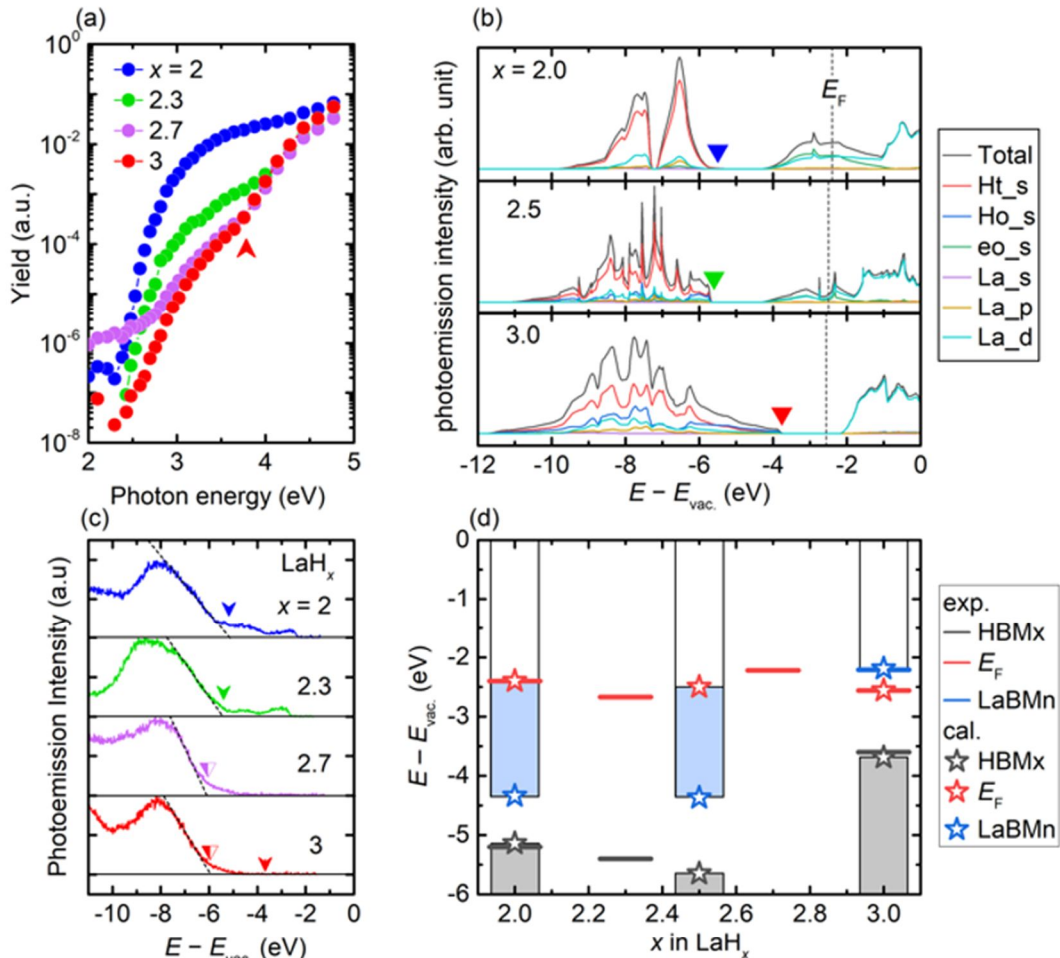


図2：水素バンドのエネルギー位置。(a) LaH_x のPYSスペクトル。赤い矢印はHBMxを示す。(b) 40.8 eV 励起エネルギーで計算した LaH_x の光電子スペクトル。三角形は HBMx の位置を示す。(c) He(II) で励起した光電子放出スペクトル。黒の破線は水素バンドからの強度の増加を示す。青、緑、紫、赤の矢印は HBMx の位置を示す。半三角形はx = 2.7 および 2.9 のテール構造による見かけの HBMx を表している。(d) 実験および第一原理計算から求めたLaH_xのバンドアライメント。x = 2.9 の実験による Laのdバンド下端位置(LaBMn)は、バンドギャップの実験値(1.4eV)を使用してプロットしている。

仕事関数は 2.36, 2.59, 2.29, 2.50 eV (for x = 2.0, 2.3, 2.7, 3.0)と非常に小さい値となった。次に水素 1s からなるバンドのトップのエネルギー位置(HBMx)を決めるためにPYSを測定した。結果を図2aに示す。低エネルギー域におけるH-1sの光イオン化断面積は他の元素のそれと同等に大きいため、PYSはH-1sから成るバンド位置を見積もるのに適している。2 ≤ x ≤ 2.7の試料においては仕事関数以上のエネルギーにおいて急激な収率の立ち上がりが見え、金属的な挙動とコンシステントなふるまいと言える。一方、半導体であるLaH₃においても弱いが2.5eV以上で強度増加が観測された。これは微量な水素欠陥が作るバンドギャップ内準位によるものと考えられる。他方、水素リッチ試料では4eV付近で収率が再度立ち上がる挙動が見られ、これは水素 1s2 バンドからの電子を観測しているものと考えられる。

これを確かめるため、第一原理計算から見積もった部分状態密度と散乱断面積を用いて光電子スペクトルを計算した。結果を図2bに示す。エネルギー軸は実験から得た仕事関数を用いて真空準位を基準に取っている。金属であるx=2, 2.5ではフェルミ準位はLa-5dバンド内にある。一方、x=3は1.5eVのバンドギャップを持つ半導体であり、特に水素から成る価電子帯のバンド幅が広く、価電子帯上端位置(VBM=HBMx)は-3.5eVほどと非常に浅いという結果になった。またこのVBM位置はPYSに見られた二つ目の強度上昇位置(~-3.8eV)とよく一致しており、実験的なHBMxの見積もりが正しいことを示している。

図2cはHe(II)を用いた光電子スペクトルである。低エネルギー域に見られるハンプは水素 1s から成る価電子帯のうち、特に状態密度の大きな部分を観測しており、図2bの三角で示したエネルギー位置は、このハンプの右端位置とよく一致している。一方、x=3では、価電子帯上端に近づくにつれてバンドの分散が大きくなり、状態密度が小さくなる。従って、図2cではこの上端位置はテールとして観測されていることがわかる。

図2dは実験と計算から得られたLaH_x系のバンドアライメントを纏めている。半導体

中の電子は伝導帯が深いほど、正孔は価電子帯が浅いほど安定になる。経験的に、真空準位を基準とし、 -6eV よりも浅い VBM を持つ半導体は正孔ドーピングが可能と言われている。従って、LaH₃ の VBM 位置は銅系化合物等の通常の p 型半導体よりもさらに浅く、p 型ドーピングに適したバンド構造を有していると言える。VBM の波動関数は LaH₃ 中の水素 1s 間の反結合性軌道から成ることもわかり、等方的な s 軌道間の大きな重なりが VBM を押し上げたものと考えられる。

残念ながら LaH₃ は直接禁制のバンドギャップを持っていたため、発光は確認できなかった。そこで s 軌道からなる価電子帯を有し、かつ非ダイヤモンド型構造の半導体をターゲットとし材料探索を行い、擬岩塩型の構造を持つ InI に着目した。In は通常 3 価が安定のため、s 軌道が空になり、ポスト遷移金属では成るものの p 型半導体の構成元素としてはこれまで注目されてなかった。しかし、ヨウ素と化合した InI は大気や水に対しても安定であること、さらに 1 価の In は Pb²⁺ や Sn²⁺ よりもさらに浅い充填 s 軌道を持つことなどがわかり、p 型半導体として有望であると判断した。また、岩塩型構造は陽イオンと陰イオンが占める結晶サイトは等価であり、伝導帯と価電子帯のバンド分散は純粋にそのバンドを構成する電子軌道の対称性に由来する。したがって、価電子帯が陽イオンの s 軌道でも陰イオンの p 軌道でも伝導帯を構成する陽イオンの p 軌道への遷移は必ず許容遷移になり、かつ大きな振動子強度が期待できる。

InI 試料は石英ガラス中、セルフフラックス法を用いて単結晶を育成した。組成比よりも 5% ほど過剰にヨウ素を仕込むことで I 欠陥を防ぎつつ、 450°C で加熱保持後に徐冷することで 3-5mm ほどの板状結晶を複数得た。図 3 に InI の結晶構造と電子構造を示す。InI は歪んだ岩塩構造を取り、In と I はそれぞれ +1、-1 のイオン価数を持つ。ハイブリット汎関数を用いたバンド計算によれば、InI の

バンドギャップは約 2eV ほどで吸収係数はギャップ端にて鋭く立ち上がる(図 3 b)。バンド端における吸収係数は 100cm^{-1} を超えており、III-V 族、II-VI 族半導体や PbS などの代表的な材料よりも優れた光吸収特性を有している。バンドギャップは直接遷移型で、かつ、CBM、VBM における有効質量はいずれも 1 よりも小さく、高いキャリア移動度も期待できる(図 3 c)。これは価電子帯と伝導帯が空間的に広がった In の 5s と 5p から成ることに依るものと考えられる(図 3 d)。ヨウ素のコアレベル位置をイオン化ポテンシャルが実測されている CuI のそれと比較することで真空準位からのバンド端位置を見積もると、InI の VBM、CBM は真空準位よりも 5.6eV および 3.6eV ほど深いエネルギーに位置することが分かった。いずれのエネルギー位置も経験的にドーピングが可能と考えられている -4 から -6eV の範囲(doping limit)に近く、pn 両極性のドーピングができる可能性を示唆している。

図 3 e に 20K における InI の PL と粉砕した試料の拡散反射スペクトルを示す。バンド端の光吸収が起こる 2eV ($\sim 620\text{nm}$) においてオレンジ色発光が観測できた。CsPbBr₂ ハライドペロブスカイトの PL と比較しても InI の PL スペクトル幅は非常に狭く、半値幅は 16nm ほどになった。しかし、内部量子効率 1% 以下と非常に低い値であった。これは蒸気圧の高いヨウ素が合成中に系外に抜け、ギャップ内に多くの欠陥準位が生成しているためと考えられる。今後高ヨウ素分圧下での合成に取り組む必要がある。

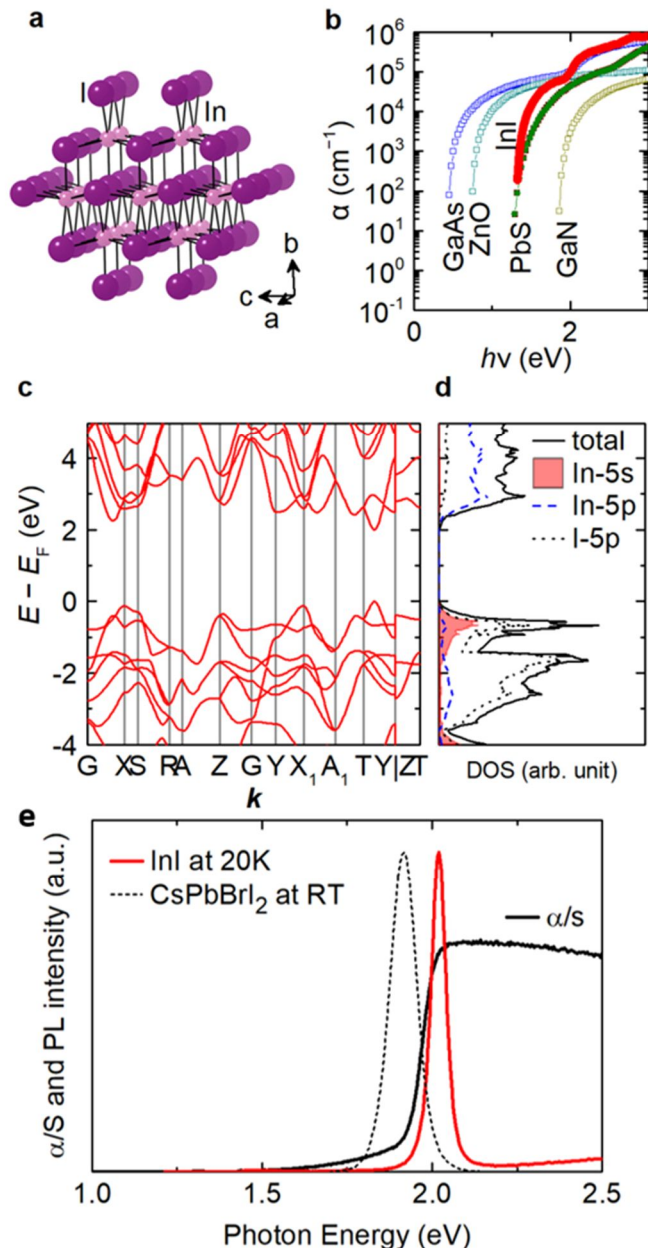


図 3 : InI の結晶構造とバンド構造、光学特性。

最後に探索の過程で発見した新規三元系ヨウ化物 CuI:Zn の発光特性について報告する[3]。CuI は閃亜鉛鉱型結晶構造を有する直接遷移型の半導体である。バンドギャップは 3.1eV ほどで紫外から青色に相当する発光が観測されるが、多量の銅欠損に起因してキャリア濃度が非常に高いため、内部量子効率が上がらない問題があった。今回発見した CuI:Zn は Zn をドーピングすることで CuI のキャリア濃度 10^{18}cm^{-3} を 10^{14}cm^{-3} まで抑えることが出来、不純物発光ではあるものの、ほぼ 0% であった内部量子効率を 10% 近くまで向上した。

図 4 a に CuI:Zn の格子定数の Zn 濃度依存性を示す。格子定数は ZnI₂ 量の増加に従い減少するが、0.2 以上では変化が鈍化する。0.2 以上では少量の ZnI₂ 不純物が X 線回折パターンに観測されたことから ZnI₂ の固溶量は約 20% ほどと考えられる。図 4 b に正孔キャリア濃度と正孔移動度の ZnI₂ 量依存性を示す。キャリア濃度の減少に伴い移動度も減少するものの、ZnI₂ 量 0.1 以下では移動度を $4\text{cm}^2/\text{Vs}$ ほどに保ちながらもキャリア濃度は三桁ほど下げることが出来ている。EPMA を用いて元素分析した結果、仕込みの ZnI₂ 量が増大するに従い、カチオンの総数(Cu+Zn)が減っていることが分かった。つまり、Zn²⁺ は Cu⁺ サイトを置換するが、その電荷補償として生じる電子 e⁻ をさらに保証するために Cu⁺ が欠損し一つの正孔が生じたと考えられる。この場合、一つの Zn が置換されるに伴い二つの Cu が欠損するため、結晶中にホロウサイトが生じる。このモデルは ZnI₂ 量が増えるに従い、正味のカチオン量が減少することを示しており、EPMA の結果を説明することができる。第一原理計算によれば Zn が二つの Cu と置換した Cu_{1-2x}Zn_xI 中では銅欠損の生成エネルギーが高くなっていることが分かり、これが原因で正孔濃度を低減できたものと考えられる。

図 4 c に Cu_{1-2x}Zn_xI の PL スペクトルの x 依存性を示す。まず x=0 の約 3eV にみられる発光は CuI のバンド端発光に起因している。この発光は x が増加するに従い徐々に弱くなり、代わりに 1.8eV ほどに新しい発光が見られるようになる。x = 0.2 ではバンド端発光は完全に消失し 1.8eV の赤色発光のみが観測された。図 4 d に内部量子効率 (PLQY) の x 依存性を示す。キャリア濃度が抑制されたことにより、PLQY は x の増加に従い上昇し、x では 10% に達した。Cu_{1-2x}Zn_xI の赤色発光の起源としてはドナーアクセプタ発光が考えられる。CuI への ZnI₂ ドーピングは、Cu サイトへの Zn 置換と Cu 欠損を引き起こす。前者は正味の正電荷が 1+ から 2+ が増えるため部分的に正電荷を帯び、後者は Cu¹⁺ が欠損するため、負電荷を帯びる。一般に荷電欠陥はクーロン相互作用によって固体内で凝集しやすく、隣り合わせになることが多い。この互いに荷電した二つの欠陥は電気双極子を形成するために電磁波に対し許容遷移を示す。蛍光体として広く応用されている ZnS:Cl は CuI と同じ閃亜鉛鉱型構造をとり、ドーパントに用いられる ZnCl₂ は ZnI₂ とよく似た欠損ウルツ鉱型構造をとる[4]。ZnS:Cl 内においては Zn 欠損とそれに隣り合う硫黄サイトを置換した Cl があり、この電気双極子が強い発光を示す。結晶学的類似性から Cu_{1-2x}Zn_xI においても ZnS:Cl と同様な発光メカニズムが起こっているのではないかと考えられる。

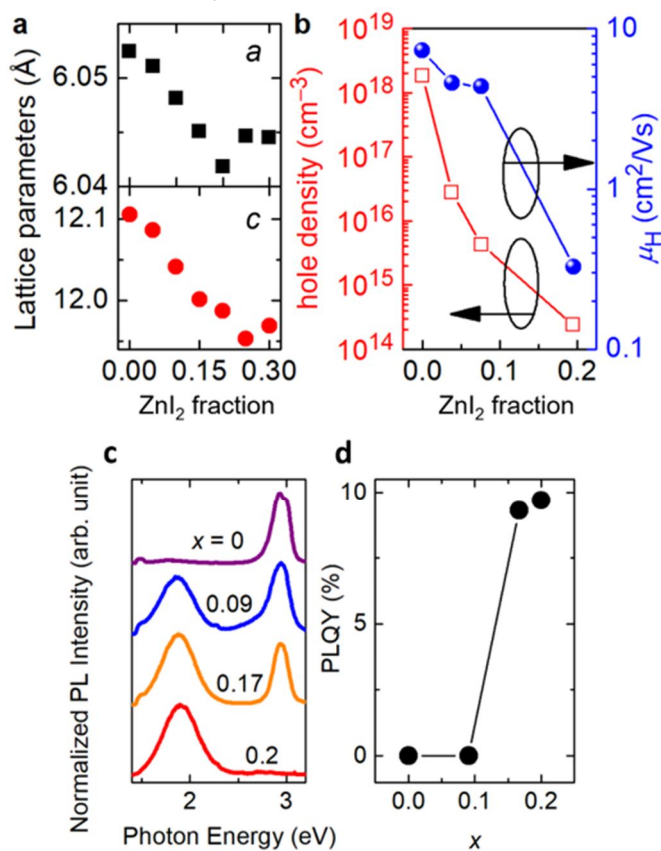


図 4 : CuI:Zn の ZnI₂ 量に対する格子定数(a)と正孔濃度、移動度の変化(b)。Cu_{1-2x}Zn_xI の 20K 下における PL スペクトル(c)と PLQY の x 依存性(d)。

< 引用文献 >

- [1] T. Yamasaki, S. Iimura*, J. Kim, H. Hosono*, J. Am. Chem. Soc., 145, 560, (2023).
- [2] T. Yamasaki, R. Takaoka, S. Iimura*, J. Kim, H. Hiramatsu, H. Hosono*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, 19766, (2022).
- [3] M. Tsuji, S. Iimura*, J. Kim, H. Hosono*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, 33463, (2022).
- [4] T. Koda and S. Shionoya, Phys. Rev., 136, A541, (1964).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomoyuki Yamasaki, Ryosei Takaoka, Soshi Iimura, Junghwan Kim, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono	4. 巻 14
2. 論文標題 Characteristic Resistive Switching of Rare-Earth Oxyhydrides by Hydride Ion Insertion and Extraction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 19766-19773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c03483	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tomoyuki Yamasaki, Soshi Iimura, Junghwan Kim, Hideo Hosono	4. 巻 145
2. 論文標題 Extremely Shallow Valence Band in Lanthanum Trihydride	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 560-566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c10927	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masatake Tsuji, Soshi Iimura, Junghwan Kim, Hideo Hosono	4. 巻 14
2. 論文標題 Hole Concentration Reduction in CuI by Zn Substitution and its Mechanism: Toward Device Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 33463-33471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c03673	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Soshi Iimura, Takashi Sasaki, Kota Hanzawa, Satoru Matsuishi, Hideo Hosono	4. 巻 315
2. 論文標題 High pressure synthesis, physical properties and electronic structure of monovalent iron compound LaFePH	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 123546-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2022.123546	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山崎 智之、高岡 遼生、飯村 壮史、金正煥、平松 秀典、細野 秀雄
2. 発表標題 ヒドリドイオンの電氣的脱挿入を用いた酸水素化物の抵抗変化と抵抗変化メモリへの応用
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 辻 昌武、飯村 壮史、金正煥、細野 秀雄
2. 発表標題 Zn置換によるCuIのホール濃度低下とそのメカニズム
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 飯村 壮史
2. 発表標題 半導体および電気化学機能の化学
3. 学会等名 ISSP ワークショップ 新物質研究の最前線：特徴的なアプローチが導く新物性・新機能（招待講演）
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------