

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15170

研究課題名（和文）バンドフォールディングを利用した高効率硫化物基緑色発光ダイオードの開発

研究課題名（英文）Development of efficient green-light emitting diode based on band folding

研究代表者

半沢 幸太（Hanzawa, Kota）

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：30849526

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、歪んだペロブスカイト型構造の化合物ではバンド構造の折り返しをはじめとする光特性に有利な電子構造が実現しやすいことに着目し、ペロブスカイト型構造を有する非酸化物半導体材料を用いた高効率な光デバイス創製を目指し、研究を推進した。高効率なデバイスを実現するためには、高品質なエピタキシャル薄膜の作製が必要不可欠となる。そこで、光学特性に優れる硫化物半導体SrHfS₃と強誘電半導体の候補物質である窒化物LaWN₃を対象とし、エピタキシャル薄膜の作製を試みた。パルスレーザー堆積法やマグネトロンスパッタ法を用いることで、両者のエピタキシャル薄膜成長にはじめて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光エネルギー変換材料の候補物質であるペロブスカイト型硫化物と窒化物の可能性を評価するためのファーストステップとして、エピタキシャル薄膜の作製を行った。光半導体デバイスなどにおいて、エピタキシャル薄膜を用いることが高効率化の必要条件であるため、デバイス作製の前段階として高品質なエピタキシャル薄膜を作製するプロセスを確立したことは学術的、また社会的にも意義が深く、重要な進歩と言える。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we focused on non-oxide compounds with distorted perovskite-type structures owing to their superior electronic structures such as band folding for optoelectronic property and aimed to develop highly-efficient optical semiconductor devices. To realize the efficient device properties, it is essential to fabricate the high quality epitaxial thin films. For sulfide semiconductor SrHfS₃ with outstanding optoelectronic characteristics and nitride compound LaWN₃, which is a candidate of novel ferroelectric semiconductor, we developed the epitaxial thin-film growth processes and consequently succeeded in fabrications of the epitaxial films by pulsed laser deposition and magnetron sputtering techniques.

研究分野：無機化学

キーワード：半導体 薄膜成長 光物性 ペロブスカイト 硫化物 窒化物

1. 研究開始当初の背景

光から電気を生成する太陽電池や、信号機やフラットパネルディスプレイ、照明などの光源である発光ダイオード (LED) をはじめとするエネルギー変換材料は、現在の我々の生活で幅広く用いられる、なくてはならない重要な応用材料である。

LEDは、電子がキャリアとして動くn型半導体と正孔が移動するp型半導体を接合したpn接合で構成される。そこに電圧を印加し、電子と正孔の再結合が起こると、バンドギャップに対応した発光が得られる。InGaN系、AlGaInP系に代表されるIII-V族半導体LEDは、青や赤色発光波長領域において約80%もの非常に高い発光の外部量子効率(光交換効率)を示す。その一方で、人間の視感度が最も高いとされる緑から黄色にかけた波長領域において、量子効率が激減するという致命的な欠点を抱えている。これは「グリーンギャップ」問題と呼ばれ、小型で高効率、高輝度、高精細が要求される次世代ディスプレイやプロジェクターといった次世代光応用の実現を妨げている。III-V族をはじめとするダイヤモンド型構造を有する半導体は、エレクトロニクス、オプティクス分野を長らく支えてきた基盤材料であるが、材料固有のグリーンギャップ問題を抱えていることから、新規の半導体へと目を向ける必要があり、高効率発光を示す新材料開発が必要不可欠である。

また、LEDと同様に、太陽電池も一般的にpn接合を基盤としているが、近年より大きな電圧を取り出せる強誘電体太陽電池が注目されている。しかしながら、有望物質が少ないため、新規の強誘電半導体探索も必要不可欠である。そこで本課題では、それらのエネルギー変換材料を用いたデバイスの試作を目指し、エピタキシャル薄膜の作製と詳細な物性解明に挑んだ。

2. 研究の目的

三元系非酸化ペロブスカイトのエピタキシャル薄膜作製と光電気特性評価

3. 研究の方法

本課題では、ペロブスカイト型構造を有する非酸化半導体に着目した。ペロブスカイト型構造は、最も対称性の高い立方晶構造を基礎として、構成元素のイオン半径比により、歪みを含んだ様々な超構造を取りうる。

発光半導体において、優れた発光特性を得るには、キャリア輸送や発光のクエンチを引き起こす欠陥に対する耐性、ホモpn接合を可能にするp/n型ドーピング能、さらに直接許容遷移型のバンド構造が必要不可欠であるが、それらすべてを満足する物質の選択肢は少なかった。そこで、直接遷移型バンド構造を実現するために、適切な長周期構造をとることで逆格子空間が折りかえされ、物質内部で起こるバンドフォールディングを利用することを考えた。このとき、ある波数のバンドは、他の特定の波数へと転写されるため、意図的に直接遷移型のバンド構造を得ることができる。第一原理計算により電子構造を予測することで、 $AEeTMS_3$ (AE : アルカリ土類金属、 eTM : ハフニウム (Hf) とジルコニウム (Zr)) が有望材料候補であることを明らかにした [1]。そこで、これらの化合物のエピタキシャル薄膜の作製し、光電子特性を調べた。

一方、 $LaWN_3$ は極性ペロブスカイト型構造を有することから、ナローギャップ強誘電体として期待されている。しかしながら、単結晶やエピタキシャル薄膜が得られておらず、詳細な物性も明らかになっていなかった。そこで、反応性マグネトロンスパッタ法を用いたエピタキシャル薄膜成長を狙った [2]。

4. 研究成果

まず、 $AEeTMS_3$ のエピタキシャル薄膜成長と物性評価を試みた。薄膜試料は S 蒸気下で、パルスレーザー堆積法により $LaAlO_3$ 単結晶基板上に作製した。図 1a に $SrHfS_3$ バルク体をターゲットとした際に、得られた結晶相と基板温度の関係をまとめた X 線回折を示す。700 度以下と 1150 度以上では $SrHfS_3$ 相は認められず、900 から 1050 度の狭い温度範囲でのみ $SrHfS_3$ の結晶相が得られた。次に、レーザー出力を調整することで、薄膜成長速度が結晶相に及ぼす影響を調べた。その結果、5~8 nm/min の極めて狭い成長速度範囲でのみ $SrHfS_3$ が成長することを明らかにした。図 1b に基板温度と成長速度に対して、得られた結晶相をまとめた。異相として析出し

た SrS、HfS₂ と SrHfS₃ の成長領域の関係から、パルスレーザ堆積法で単一相の SrHfS₃ を作製するには、非常に細かい条件出しが必要不可欠であることが示唆された。図 1c に最適条件で作製された SrHfS₃ の面内構造解析の結果を示す。面内方向には LaAlO₃ (100) 面に沿って、SrHfS₃ の 101 面が成長した。この回折面の対称性を調べたところ、4 階対称性が観測された (図 1d)。SrHfS₃ が斜方晶構造を有することを考慮すると、互いに 90 度回転した 2 つのエピタキシャルドメインからなることが推測された。以上から、SrHfS₃ をエピタキシャル成長させることには成功したが、異相の析出を完全に抑えることは困難であった。

そこで、同じ結晶構造を有し、比較的バンドギャップに近い BaHfS₃ に対象を変更した。まず、BaHfS₃ のバルク体を合成し、発光特性を評価した。図 2a には、フォトルミネッセンスの温度依存性を示す。室温において、約 2.1 eV のバンドギャップに由来したオレンジ色の発光が観察され、さらに、測定温度の減少に従って、ピークトップが高エネルギー側にシフトするブルーシフトを観測した (図 2b)。SrHfS₃ と遜色ない発光特性が確認できたため、続いて、エピタキシャル薄膜の作製に取り組んだ。図 3 に BaHfS₃ 薄膜の X 線回折を示す。SrHfS₃ 薄膜と同様に基板温度や成長速度の最適化を行った結果、単一相のエピタキシャル薄膜を得ることに成功した。図 3a と 3b の面内 X 線回折から、BaHfS₃ は SrHfS₃ と同様に LaAlO₃ (110) 面に沿って 200 配向すること、面内に 4 階の対称性を有することが明らかになった。得られたエピタキシャル薄膜に対して、光吸収スペクトルを測定したが、直接遷移に由来する急峻なバンド端吸収が観察されなかつ

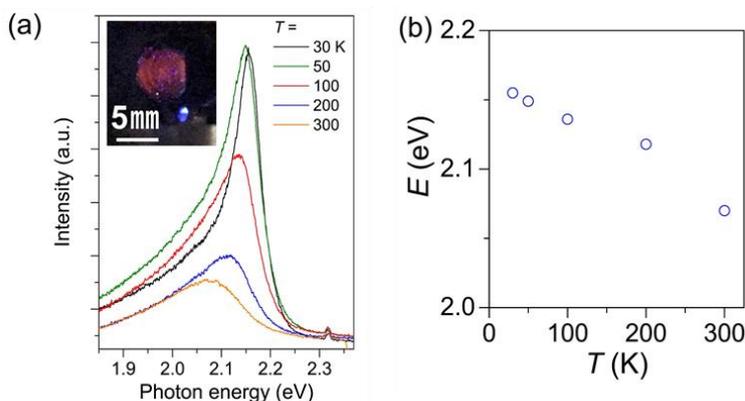


図 2. (a) BaHfS₃ バルク体のフォトルミネッセンススペクトルの温度依存性と (b) ピークトップエネルギー変化。

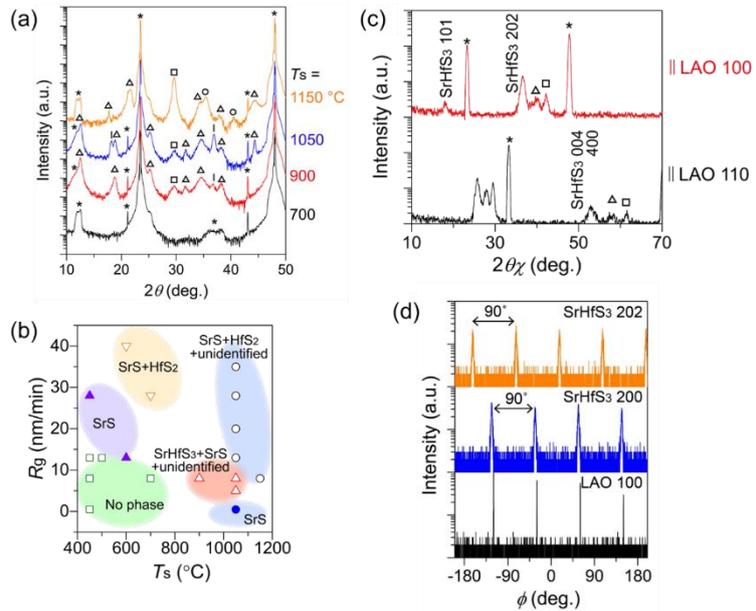


図 1. SrHfS₃ 薄膜の結晶構造解析。(a) 面直方向の X 線回折の基板温度依存性。(b) 薄膜成長条件 (膜成長速度と基板温度) と得られた結晶相との関係。(c) LaAlO₃ (100) と (110) 面に沿った面内 X 線回折と (d) 各回折における面内対称性。

た。この原因を探るため、オージェ電子分光で薄膜中の元素分析を行ったところ (図 3c)、広範囲で酸素が検出された。そのため、薄膜内に含まれる酸素が硫黄を置換することによって由来したわずかな電子構造変化、もしくは局所的な不均一性がクエンチの一因であると推察した。以上から、期待していた発光特性は得られなかつ

たものの、 $A\text{EeTMS}_3$ エピタキシャル薄膜の作製プロセスを開拓することはできた。

次に、窒化物ペロブスカイト LaWN_3 の結果を報告する。高周波マグネトロンスパッタリングガンを採用したマルチカソードシステムを用いて、サファイア単結晶基板の (0001) 面上に様々な基板温度と W カソード電力密度 (La カソード電力密度は一定) で試料を作製することで、 LaWN_3 相が得られる成長条件を探索した (図 4)。図 4a は膜成長条件と得られた結晶相の関係をもとめた図であり、1000 度以上の高い基板温度と $5.5\text{--}7\text{ W/cm}^2$ の狭い W カソード電力密度条件下でのみ、エピタキシャル薄膜が得られることを明らかにした。得られた LaWN_3 エピタキシャル薄膜とサファイア基板のエピタキシャル関係を図 4g に示した。面直方向は、サファイア (0001) 面上に LaWN_3 の (0001) 面が配向して成長した。その一方で、面内方向ではサファイア (1120) 面と LaWN_3 の (1120) 面は互いに 30 度回転しており、 LaWN_3 の (10 $\bar{1}$ 0) 面がサファイア (1120) 面に沿って成長することがわかった。これは LaWN_3 の (1120) 面の格子面間隔 (5.671 \AA [3]) がサファイア (1120) 面のそれ (4.747 \AA) と比べて非常に大きく、約 20% の

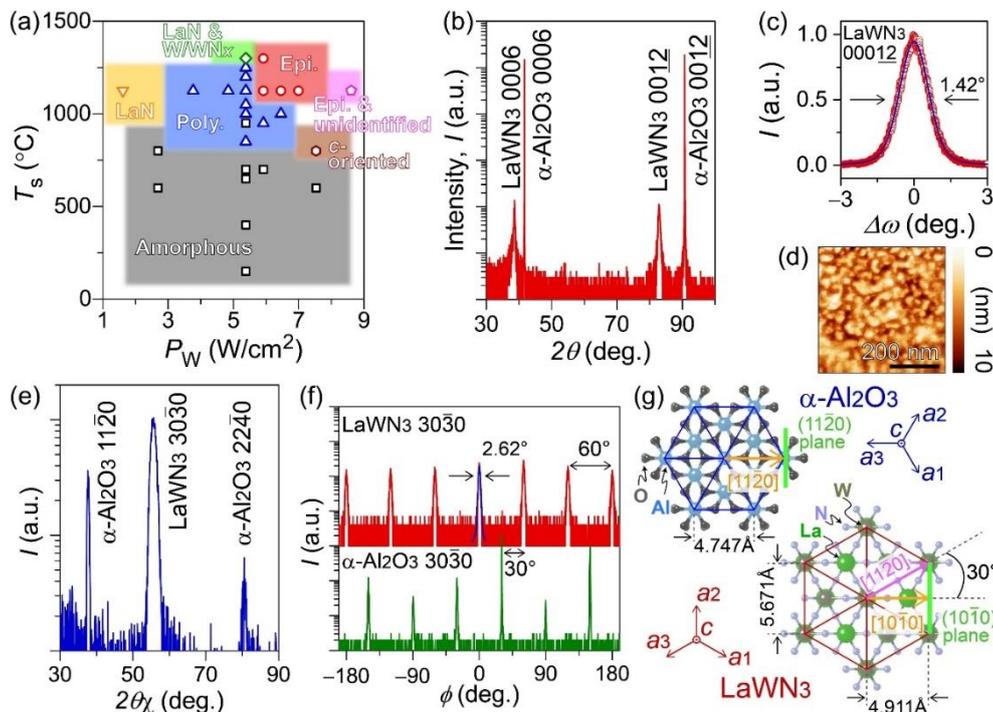


図 4. LaWN_3 ヘテロエピタキシャル薄膜の成長条件最適化と構造解析。(a) 得られた結晶相と成長条件の関係。(b) LaWN_3 エピタキシャル薄膜の面直方向の X 線回折パターン。(c) 00012 回折における X 線ロックアップカーブ。(d) 原子間力顕微鏡を用いた薄膜表面像。(e) 面内 X 線回折パターン。(f) LaWN_3 2010 回折とサファイア 3000 回折における面内対称性。(g) サファイア基板と LaWN_3 エピタキシャル薄膜の面内のエピタキシャル関係。

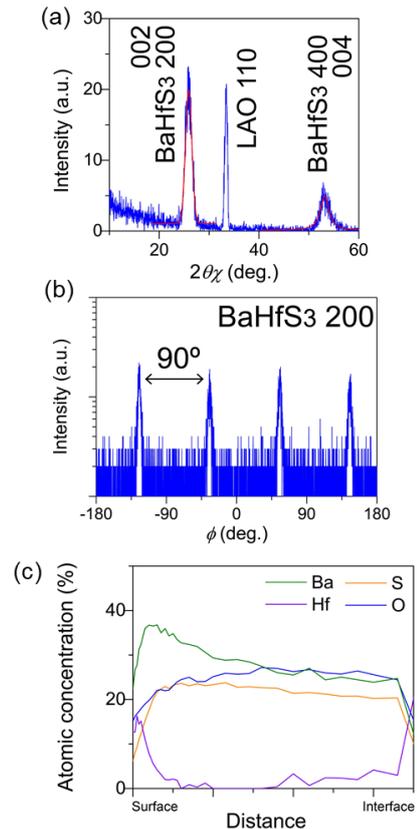


図 3. BaHfS_3 エピタキシャル薄膜の (a) 面内 X 線回折と (b) 対称性。(c) オージェ電子分光による組成分布解析。

格子ミスマッチとなるのに対し、LaWN₃の(1010)面(4.911 Å)がサファイア(1120)面に沿って成長することで、約3%の小さい格子ミスマッチが実現するためであると結論付けた。

LaWN₃エピタキシャル薄膜に対して室温でHall効果測定を行った結果、既報[3]と同様に $\sim 2 \times 10^3$ S/cmの高電気伝導度(σ)と $\sim 2 \times 10^{22}$ cm⁻³の高電子濃度を有することがわかった。さらに、 σ の温度依存性(図5a)から、 σ が温度に対してほとんど変化しない縮退半導体となっていることも明らかになった。得られたエピタキシャル薄膜の光物性を評価するために、室温において分光エリプソメトリーを測定した。得られたスペクトル(図5b)をDrudeモデルとTauc-Lorentzモデルを用いて解析することで、LaWN₃エピタキシャル薄膜のバンドギャップが1.83 eVであることを明らかにした。この値は計算値(1.59 eV[4])や多結晶試料の実験結果(1.2 eV[4])に比べて大きい。LaWN₃エピタキシャル薄膜が $\sim 10^{22}$ cm⁻³に達する非常に高いキャリア濃度を有することから、バンドフィリング効果によって光学バンドギャップの増大が観測されたと考えられる。以上のように、LaWN₃薄膜が金属的な縮退伝導を示したことから極低温(<2 K)における電気抵抗率を調べた。その結果(図5挿入図)、約0.7 Kにおいて超伝導転移を観測した。期待された強誘電性の観測には至らず、対照的に高電子濃度と超伝導転移を観測した原因として、WやNの化学組成ずれが考えられる。そのため、より高品質な試料を実現する成長条件の更なる最適化や異なる作製プロセスの開拓が強誘電性発現のための課題となる。

【参考文献】

- [1] K. Hanzawa, S. Iimura, H. Hiramatsu, and H. Hosono, Material Design of Green-Light-Emitting Semiconductors: Perovskite-Type Sulfide SrHfS₃. *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5343–5349 (2019).
- [2] K. Hanzawa and H. Hiramatsu, Heteroepitaxial Growth, Degenerate State, and Superconductivity of Perovskite-Type LaWN₃ Thin Films. *ACS Appl. Electron. Mater.*, **5**, 2793–2798 (2023).
- [3] K. R. Talley, C. L. Perkins, D. R. Diercks, G. L. Brenneka, and A. Zakutayev, Synthesis of LaWN₃ nitride perovskite with polar symmetry. *Science* **374**, 1488–1491 (2021).
- [4] S. Matsuiishi, D. Iwasaki, and H. Hosono, Synthesis of perovskite-type LaWN₃ by high-pressure solid-state metathesis reaction. *J. Solid State Chem.* **315**, 123508 (2022).

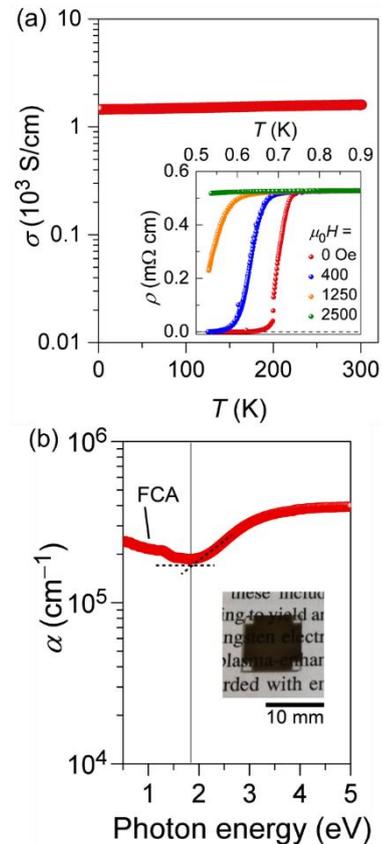


図5. (a) LaWN₃エピタキシャル薄膜の2 Kから300 Kにおける σ 。挿入図: ρ の温度依存性。(b)室温における光吸収スペクトル。挿入図:試料写真。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Nishigaki Yukinori, Nagai Takayuki, Nishiwaki Mitsutoshi, Aizawa Takuma, Kozawa Masayuki, Hanzawa Kota, Kato Yoshitsune, Sai Hitoshi, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Fujiwara Hiroyuki	4. 巻 4
2. 論文標題 Extraordinary Strong Band Edge Absorption in Distorted Chalcogenide Perovskites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar RRL	6. 最初と最後の頁 1900555 ~ 1900555
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/solr.201900555	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 Hanzawa Kota, Hiramatsu Hidenori	4. 巻 5
2. 論文標題 Heteroepitaxial Growth, Degenerate State, and Superconductivity of Perovskite-Type LaWN ₃ Thin Films	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2793 ~ 2798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.3c00249	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 Maeda Sara, Tani Yusuke, Katayama Hirotaka, Kanematsu Daiji, Oiwake Kohei, Nishigaki Yukinori, Miyadera Tetsuhiko, Chikamatsu Masayuki, Nagai Takayuki, Aizawa Takuma, Hanzawa Kota, Hiramatsu Hidenori, Terakawa Akira, Hosono Hideo, Fujiwara Hiroyuki	4. 巻 787
2. 論文標題 Enhancing analysis efficiency: Automation of spectroscopic ellipsometry for crystalline semiconductors and transparent conductive oxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 140099 ~ 140099
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2023.140099	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 Li Kaiwen, Shimizu Atsushi, He Xinyi, Ide Keisuke, Hanzawa Kota, Matsuzaki Kosuke, Katase Takayoshi, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo, Zhang Qun, Kamiya Toshio	4. 巻 4
2. 論文標題 Low Residual Carrier Density and High In-Grain Mobility in Polycrystalline Zn ₃ N ₂ Films on a Glass Substrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 2026 ~ 2031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c00181	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 該当する

1. 著者名 Saitoh Akira, Hayashi Katsuki, Hanzawa Kota, Ueda Shigenori, Kawachi Shiro, Yamaura Jun-ichi, Ide Keisuke, Kim Junghwan, Tricot Gregory, Matsuishi Satoru, Mitsui Kazuki, Shimizu Tatsuki, Mori Masami, Hosono Hideo, Hiramatsu Hidenori	4. 巻 560
2. 論文標題 Origins of the coloration from structure and valence state of bismuth oxide glasses	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 120720 ~ 120720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120720	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 該当する

1. 著者名 Hanzawa Kota, Matsumoto Jumpei, Imura Soshi, Kohama Yoshimitsu, Hiramatsu Hidenori, Hosono Hideo	4. 巻 6
2. 論文標題 High upper critical field (120 T) with small anisotropy of highly hydrogen-substituted SmFeAsO epitaxial film	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 L111801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.L111801	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 Mitsui Kazuki, Hu Zhongxu, Hanzawa Kota, Katase Takayoshi, Hiramatsu Hidenori, Saitoh Akira	4. 巻 134
2. 論文標題 Effect of iron substitution on electronic conductivity of bismuth sesquioxide glasses	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 75101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0149523	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4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Kota Hanzawa, Yukinori Nishigaki, Takayuki Nagai, Soshi Imura, Mitsutoshi Nishiwaki, Takuma Aizawa, Masayuki Kozawa, Yoshitsune Kato, Hitoshi Sai, Hiroyuki Fujiwara, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono
2. 発表標題 Perovskite Type Sulfides AEeTMS3 (AE = Sr & Ba, eT M = Zr & Hf) for Light Emission and Absorption Semiconductors
3. 学会等名 The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-12) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kota Hanzawa, Yukinori Nishigaki, Takayuki Nagai, Soshi Iimura, Mitsutoshi Nishiwaki, Takuma Aizawa, Masayuki Kozawa, Yoshitsune Kato, Hitoshi Sai, Hiroyuki Fujiwara, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono
2. 発表標題 Optoelectronic Properties of Early Transition Metal (Hf and Zr)-Based Perovskite-Type Sulfides
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS 2021) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kota HANZAWA, Yu TORIUMI, Tatsuya SANO, Hidenori HIRAMATSU
2. 発表標題 Synthesis of Binary Nitrides by various nitridization processes
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kota HANZAWA, Yu TORIUMI, Tatsuya SANO, Hidenori HIRAMATSU
2. 発表標題 Thin Film Growth and Characterization of Functional Nitride Semiconductors
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA-3) (国際学会)
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
---------	---------