

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15363

研究課題名（和文）スピネル型カルコゲナイド化合物に着目したグリーンギャップフリー発光半導体の創出

研究課題名（英文）Search for "green gap free" semiconductor based on spinel-type chalcogenides

研究代表者

永井 隆之（Nagai, Takayuki）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・特任研究員

研究者番号：30851018

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では可視光域で波長制御可能な新規発光半導体群の探索を目的として、スピネル型カルコゲナイドに着目した。第一原理計算による電子構造解析の結果、特定の電子配置をもつカチオンが占有されたスピネル型カルコゲナイドは全て直接許容型バンドギャップをもつことを見出した。この結果に基づき、実際にスピネル型カルコゲナイドの一つである $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Sc}_2\text{S}_4$ の多結晶試料を合成し光学特性を測定した結果、直接許容型バンドギャップに由来する強い吸収と発光を観測することに成功した。さらに、ZnとMgの比を変えることで、色純度の劣化を伴わず発光波長を変調できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ディスプレイやレーザーなど光学デバイスの発展に伴い、高効率かつ高精細な発光特性を示す半導体材料の需要が急速に高まっており、既存材料の高性能化に加えて、従来物質の延長線上にない新しい物質群の開拓も重要な課題である。スピネル型カルコゲナイドは既存材料である AB_2X_4 族半導体やペロブスカイト型化合物とは異なる結晶構造に由来したユニークな軌道混成によって発光半導体に有利な電子状態が実現しており、発光半導体探索における新しい指針になり得ると期待される。さらにスピネル型構造は豊富な元素選択性を有することから、組成の最適化によって本物質系からさらなる高機能半導体が創出される可能性がある。

研究成果の概要（英文）：In the present study, we focus on spinel-type sulfides for the exploration of tunable light-emitting semiconductors. Our first-principles calculations show that all the spinel-type chalcogenides containing cations with certain electronic configurations have direct-allowed band gap. This computational prediction is experimentally confirmed by observing the strong absorption and photoluminescence due to the direct-allowed band gap in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Sc}_2\text{S}_4$. Furthermore, we reveal that the emission color can be tuned without the degradation of color purity by varying the Mg concentration x .

研究分野：無機化学

キーワード：発光半導体 スピネル型構造 グリーンギャップ 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

ディスプレイやプロジェクター等の光学デバイスの発展に伴い、高効率かつ高精細の発光特性を示す発光半導体の探索が精力的に行われている。現在、広く応用されている発光半導体群は GaP や GaN を基盤とする III-V 族半導体である。これらの半導体群は、赤色、青色の波長域において 80% を超える高い量子効率かつ高い色純度の発光を示す。一方、人間の視覚感度が最も高い緑色の波長域では量子効率が約 20% まで減少し、色純度も劣化してしまう「グリーンギャップ」という問題を抱えており、次世代光学デバイス開発のボトルネックになっている[1]。近年、III-V 族半導体に代わる新しい発光半導体群として、ペロブスカイト型鉛ハライドも注目を集めている。特に CsPbX₃ (X = Cl/Br/I) は、「グリーンギャップ」をもたず、全ての可視光域において高効率な発光特性が報告されており、発光半導体として有望視されている[2]。しかし、毒性元素である Pb を内包しており、高効率発光が期待できるナノ結晶化によって化学的耐久性が劣化するなど実用化に向けて課題も多い。このような背景から、上記の既存材料の性能向上に並行して、既存材料の延長線上にない全く新しい発光半導体群の探索も強く求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「グリーンギャップ」をもたず、幅広い波長域で発光波長制御可能な新しい発光半導体群を探索することであり、その候補物質としてスピネル型カルコゲナイドを提案する。スピネル型構造はペロブスカイト型構造に匹敵する豊富な元素選択性を有する堅牢な結晶構造であり、特に磁性や輸送現象の舞台として精力的に研究されてきた。しかし、発光半導体としては注目されておらず、未開拓の物質群である。本研究でスピネル型カルコゲナイドの結晶構造と電子構造を第一原理計算によって多角的に調べた結果、特定のカチオン種を占有するスピネル型カルコゲナイドは全て、発光半導体として有望な直接許容型バンドギャップを持つことを見出した。さらに、スピネル型カルコゲナイドの一種である Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ の多結晶試料を実際に作製し、光学特性を調べることでそれを実証した。本研究で得られた知見は、新しい発光半導体材料の開発に大きく貢献できると考えている。

3. 研究の方法

第一原理計算は Vinnie Ab initio Simulation Package (VASP) [3] を用いて行った。Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ の多結晶試料は固相反応法によって合成した。作製した試料の光吸収特性は拡散反射率測定によって測定した。また、発光特性は 20-300 K の温度範囲で、Nd:YAG パルスレーザーを励起光に用いて測定した。

4. 研究成果

(1) スピネル型カルコゲナイドの電子構造

優れた発光半導体の条件として、光吸収や発光に有利な直接許容型バンドギャップをもつことが挙げられる。これを実現するためには面心立方(FCC)アニオン格子を基軸とした物質探索が有効であると考えた。FCC アニオン格子は四面体配位のアニオンに囲まれた T サイトと、八面体配位のアニオンに囲まれた O サイトの 2 つのカチオンサイトが存在する。T サイトに同一カチオンを占有すると閃亜鉛型構造となる。アニオンとの共有結合性から ns⁰ の電子配置をもつカチオンが占有される場合が多く、GaAs や SiC などの半導体材料がこの構造をもつ。O サイトに同一カチオンを占有した場合には岩塩型構造となる。これらの物質に共通する点は、急峻な価電子帯上端(VBM)がブリュアンゾーン中心に位置することである。これは T サイトの s 軌道、あるいは O サイトの s 軌道、d 軌道がアニオンサイトの p 軌道とゾーン中心では非結合性軌道を形成するのに対し、ゾーン端では強い結合性軌道を形成することに起因する。図 1 に示すようにスピネル型構造は FCC アニオン格子の T サイトと O サイトの両方にカチオンが占有された構造とみなすことができるため、閃亜鉛型化合物や岩塩型化合物と同様に VBM がゾーン中心に位置するのではないかと考えた。図 2 に第一原理計算によって得られたスピネル型カルコゲナイド ZnSc₂S₄ のバンド構造を示す。ZnSc₂S₄ は T サイトに 4s⁰ の電子配置をもった Zn²⁺ が、O サイトに 3d⁰ の電子配置をもった Sc³⁺ が占有されているが、VBM は予想通りゾーン中心に位置しており、S 3p 軌道による非結合性軌道で形成されていることがわかる。

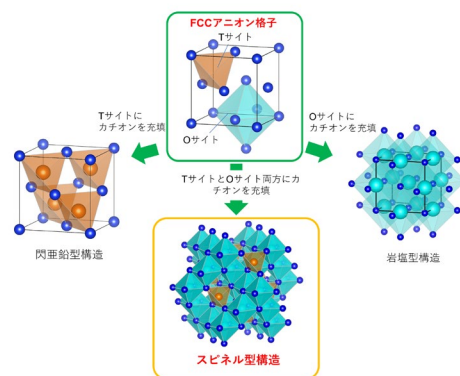


図 1: 閃亜鉛型構造と岩塩型構造、スピネル型構造の比較

一方で伝導帯下端(CBM)は一般的にゾーン中心に来るとは限らない。例えば、閃亜鉛型構造の場合、結晶学的空隙サイトや内殻軌道との相互作用によって CBM はゾーン端に位置し、結果として間接型バンドギャップを形成する[4,5]。ZnSc₂S₄ の電子構造を解析した結果、O サイトに nd⁰ の電子構造をもったカチオンが占有された場合、それらの軌道が多中心結合(multicenter bond)を形成し、擬 s 軌道のように振る舞うことで、CBM がゾーン中心に位置することを見出した。既述のように ZnSc₂S₄ の VBM はアニオンの p 軌道(奇パリティ)で構成されており、CBM は擬 s 軌道(偶パリティ)で構成されるため電気双極子遷移が許容となり、結果として ZnSc₂S₄ は発光半導体に有利な直接許容バンドギャップをもつことがわかった。

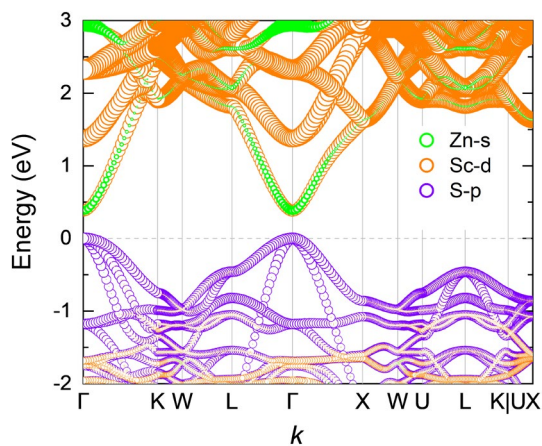


図 2: ZnSc₂S₄ のバンド構造

さらに、ZnSc₂S₄に限らず、T サイトに ns⁰ の電子構造をもつ 2 価カチオン(Zn²⁺, Mg²⁺, Cd²⁺)が占有され、O サイトに nd⁰ の電子構造をもつ 3 価カチオン(Sc³⁺, Y³⁺)が占有された全てのスピネル型カルコゲナイドはバンドギャップの大きさが異なるだけで ZnSc₂S₄ と同様の直接許容バンドギャップをもつことがわかり、スピネル型カルコゲナイドは発光半導体の探索舞台として有望であることが明らかになった。

より詳細には、O サイトカチオンの nd⁰ 軌道が基本的には CBM を構成し、T サイトカチオンの ns⁰ 軌道がバンドギャップの大きさを変調する役割を担っており、T サイトカチオンを置換することで発光波長を変調可能な発光半導体になり得るという結果が得られた。

(2) Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ の光学特性

第一原理計算結果を実証するために、スピネル型カルコゲナイドの内、Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 1) の多結晶を作製し、光学特性を評価した。固相反応法によって合成を試みた結果、x = 1 の組成を除いて高純度の多結晶試料を得ることに成功した。x = 1 の組成に関しては、スピネル相は得られているものの不純物も多く存在しており、焼成条件の最適化が必要である。

得られた多結晶試料の吸収特性を拡散反射率測定によって調べた。得られた固溶体は全て計算結果から予想されるように直接許容型のバンドギャップに由来する強い吸収をもつことがわかった。Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ のバンドギャップは Mg 置換量 x を変えることで可視光域 2.1 eV(x = 0)から 3 eV(x = 1)まで変調できるという結果が得られた(図 3 参照)。さらに室温でフォトルミネッセンス測定を行ったところ、各組成のバンドギャップに応じて、赤色(x = 0)、黄色(x = 0.1)、緑色(x = 0.3)、青色(x = 1)の発光が観測された(図 4 参照)。発光中心波長の温度依存性とフォトルミネッセンスの寿命測定から、観測されたフォトルミネッセンスが不純物や欠陥由来ではなく、バンド端発光に由来するものであることを明らかにした。

Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ で観測された発光特性で特筆すべきは色純度である。図 4 から明らかのように、発光スペクトルの半値幅は多結晶試料にもかかわらず、20~30 nm 程度と狭く、固溶体でもその半値幅は一定に保たれている。例えば III-V 族半導体は固溶体を形成によって発光効

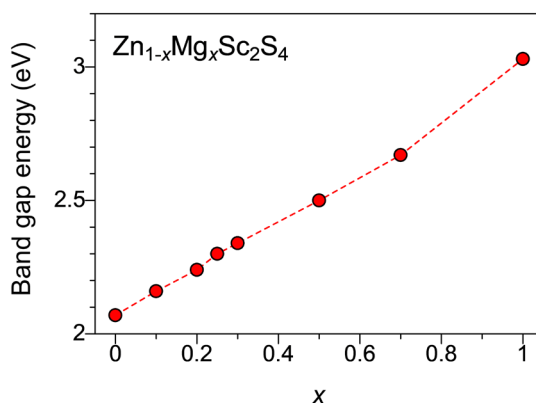


図 3: Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ におけるバンドギャップの Mg 置換量 x 依存性

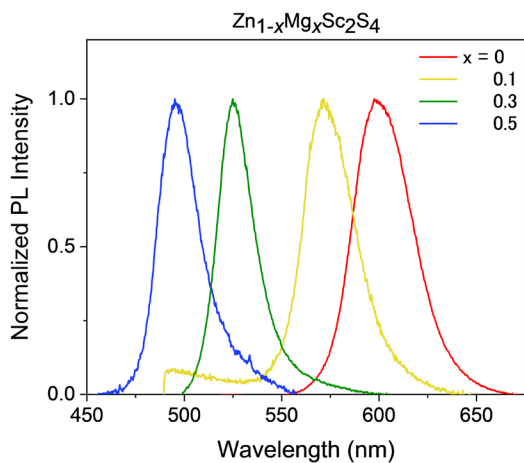


図 4: Zn_{1-x}Mg_xSc₂S₄ におけるフォトルミネッセンス

率とともに半値幅も増大、つまり色純度も劣化してしまう。これを踏まえると、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Sc}_2\text{S}_4$ における色純度の劣化を伴わない発光波長制御性はスピネル型カルコゲナイドが「グリーンギャップフリー」な発光半導体になり得ることを示唆する。

参考文献

- [1] J. Y. Tsao et al., *Adv. Optical Mater.* **2**, 809 (2014).
- [2] L. Protesescu et al., *Nano Lett.* **15**, 3692 (2015).
- [3] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [4] H. Mizoguchi et al., *Inorg. Chem.* **61**, 10359 (2022).
- [5] L.-D. Yuan et al., *Phys. Rev. B* **98**, 245203 (2018).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5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 Nakano Akitoshi, Shirakuni Hirokazu, Nagai Takayuki, Mochizuki Yasuhide, Oba Fumiyasu, Yokota Hiroko, Kawaguchi Shogo, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki | 4. 巻 6 |
| 2. 論文標題 Phase variation of ferroelectric Li ₂ Sr _{1-x} Cax(Nb _{1-x} Tax) ₂ O ₇ by selective reinforcement in the (Nb,Ta)-O covalent bonds | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Materials | 6. 最初と最後の頁 044412-1~7 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.6.044412 | 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 Nagai Takayuki, Kuwabara Akihide, Kumagai Yu, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki | 4. 巻 101 |
| 2. 論文標題 Optical enhancement of dielectric permittivity in reduced lanthanum aluminate | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review B | 6. 最初と最後の頁 184114-1-7 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.184114 | 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 Mochizuki Yasuhide, Nagai Takayuki, Shirakuni Hirokazu, Nakano Akitoshi, Oba Fumiyasu, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki | 4. 巻 33 |
| 2. 論文標題 Coexisting Mechanisms for the Ferroelectric Phase Transition in Li ₂ SrNb ₂ O ₇ | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry of Materials | 6. 最初と最後の頁 1257~1264 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c04032 | 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 Nagai Takayuki, Mochizuki Yasuhide, Yoshida Suguru, Kimura Tsuyoshi | 4. 巻 145 |
| 2. 論文標題 Chemical Aspect of Displacive-Type Ferroaxial Phase Transition from Perspective of Second-Order Jahn-Teller Effect: NASICON Systems as an Example | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 8090~8098 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c00797 | 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 Nagai Takayuki, Kimura Tsuyoshi | 4. 巻 35 |
| 2. 論文標題 Chemical Switching of Ferroaxial and Nonferroaxial Structures Based on Second-Order Jahn-Teller Activity in (Na,K)2Hf(BO3)2 | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry of Materials | 6. 最初と最後の頁 4109 ~ 4115 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.3c00624 | 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0件

〔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 |
|---------|---------|
|---------|---------|