

令和 5 年 5 月 9 日現在

機関番号：33910

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21242

研究課題名(和文) 青色発光する非ペロブスカイト型ヨウ化物の開拓：CuI₄四面体の低次元配列研究課題名(英文) Exploring blue-light emitting non-perovskite iodides: low-dimensional arrangement of CuI₄ tetrahedrons.

研究代表者

山田 直臣 (Yamada, Naomi)

中部大学・工学部・教授

研究者番号：50398575

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：CuI₄四面体が低次元配列した結晶構造のCu系ヨウ化物の薄膜を作製し、そのフォトルミネッセンス(PL)特性を調べた。このような構造のヨウ化物では、CuI₄ユニット内に励起子が閉じ込められ、高い効率で青色発光すると期待した。CuI₄四面体の2次元的ネットワークから構成されるCu₂ZnI₄(CZ1)の薄膜を作製しPL測定をしたところ、期待通り室温で強い青紫色発光を示した。加えて、ヨウ素を臭素で置換すると発光強度が増強されることもわかった。CuI₄四面体配列の低次元化と臭素置換を組み合わせると、極めて発光効率の高いCu系ヨウ化物半導体を実現できるという材料設計指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究によって、CuI₄四面体が低次元配列したCu系ヨウ化物の一部を臭素で置換すると、発光効率の高いヨウ化物が得られるという設計指針が得られた。加えて、Cu系ヨウ化物は薄膜形成に高い温度が不要であるので、実用的な利点も有している。この研究で得られた指針は一般性を有していると考えられる。この指針にしたがって材料探索をすれば、従来材料と比して飛躍的に高い発光効率のヨウ化物半導体の発見に繋がる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：Thin films of Cu-based iodides with a crystal structure that is constructed by a low-dimensional arrangement of CuI₄ tetrahedra were prepared and their photoluminescence (PL) properties were investigated. As expected, thin films of Cu₂ZnI₄, which consists of a two-dimensional network of the CuI₄ tetrahedra, showed strong blue-violet photoluminescence at room temperature. Furthermore, the luminescence intensity was enhanced by substituting bromine for iodine, suggesting that the combination of the low-dimensional CuI₄ tetrahedral arrangement and the bromine substitution can realize a Cu-based iodide with extremely high luminescence efficiency.

研究分野：固体物理化学

キーワード：ヨウ化物 CuI₄四面体 励起子発光 青色発光 ワイドギャップ半導体

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型のヨウ化物は太陽電池吸収層や発光材料として優れた特性を示すことから、類縁体の探索が活発に行われている。しかし、現在の探索範囲はペロブスカイト型構造に限定されており、他の構造には注意が払われてこなかった。優良な電気的・光学特性を発現するヨウ化物の結晶構造がペロブスカイト型である必然性はないので、他の優れたヨウ化物を見逃している可能性が高い。金属・ヨウ素多面体の配列に着目すれば、非ペロブスカイト型でも優れたヨウ化物が存在する可能性がある。

報告者は2016年ごろから非ペロブスカイト型ヨウ化物の探索を行っており、図1(a)に示した閃亜鉛鉱型のヨウ化銅(CuI)が優れたp型ワイドギャップ半導体であることを見出していた。CuIの励起子束縛エネルギーは特異的に大きく、励起子再結合による青色発光が室温においても観察できる。新規の青色発光材料として検討を始めたものの、価電子帯主成分の1-5p軌道の空間的広がりが大きく、CuI₄四面体の3次元的な頂点共有により隣接1-5p間の重なりが大きいことに起因して、電子・正孔対が非局在化するので励起子が解離しやすく発光効率の向上が見込めないという、本質的な問題があることに気づいた。励起子の解離のしやすさは、発光素子には適さない。CuI₄ユニット内の励起子を閉じ込めて、励起子束縛エネルギーを増大させれば、発光効率の増大、ひいては高効率青色発光ダイオードに繋がる可能性があると考えた。

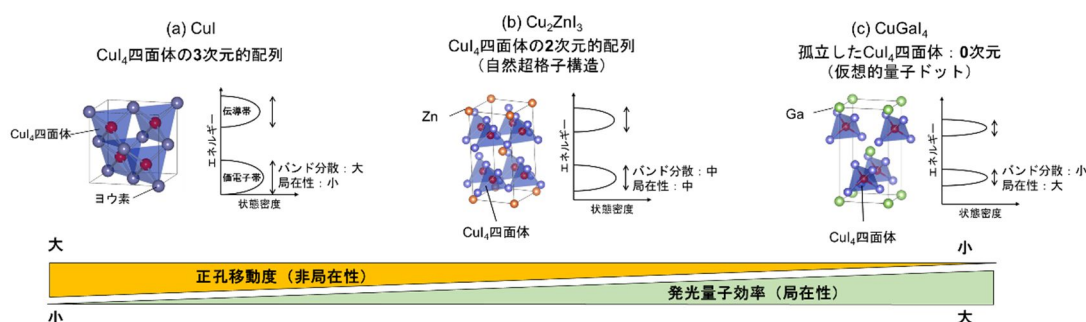


図1 (a) CuI, (b) Cu₂ZnI₄, (c) CuGaI₄の結晶構造と予測されるバンド分散・物性。(a) (c)の順にCuI₄四面体配列が低次元化する: CuIは3次元的, Cu₂ZnI₄は2次元的, CuGaI₄は0次元的で、この順に励起子閉じ込め効果が高くなると予測される。

2. 研究の目的

報告者は、CuI₄四面体が1-5p軌道間の重なりが小さくなるように配列した結晶構造のヨウ化物では、CuI₄ユニット内に励起子が閉じ込められ、高い効率で青色発光するのではないかと着想した。結晶構造内でCuI₄四面体が低次元に配列すれば1-5p軌道間の重なりは小さくなることが期待される。

そこで本研究では、未開拓な非ペロブスカイト型三元系ヨウ化物の中で、CuI₄四面体が低次元で配列した構造を有し、室温下で高効率青色発光するものを探索することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 採り上げた化合物群

本研究では、図1に示す非ペロブスカイト型のCu₂ZnI₄(CZI)とCuGaI₄(CGI)を採り上げた。これらはバルク合成と結晶構造解析についての報告はあったが、薄膜合成と光学的物性についての報告は皆無であった。CZIはCuI層とZnI₂層が交互に積層された自然超格子構造をとっており、CuI₄四面体の2次元的配列が特徴である(図1b)。自然超格子が励起子閉じ込めに有効に働き、励起子束縛エネルギーの増大が期待できる。CGIはCuI₄四面体がGaに囲まれて空間的に孤立した構造をとっており(図1c)、0次元的な配列である。Gaイオンに囲まれたCuI₄四面体をコアシェル型の量子ドットと見なせば、励起子閉じ込め効果がさらに強く、励起子束縛エネルギーの飛躍的な増大が期待できると考えた。

(2) 合成と評価

CZIとCGIの薄膜は、まず原料となるCZIならびにCGIの粉体を固相反応法で合成し、それらを真空蒸着することで形成した。CZI粉末は、CuIと金属Znの粉体をモル比が2:1になるように混合し、そこへ少量の固体I₂を添加したものをガラスアンプル中へ真空封入した。ガラスアンプルを280℃に加熱し、24時間反応させた。CGIについては、モル比1:1で混合したCuIと金属GaあるいはGaI₃と少量の固体I₂を真空アンプルに封入し、400℃で120時間反応させた。これらを、5×10⁻⁴Pa以下の真空中で無加熱の石英ガラス基板上へ熱蒸着した。

得られた薄膜ならびに原料粉体の構造と組成は、それぞれX線回折(XRD)法とICP発光分析によって評価した。バンドギャップ(E_g)は、分光透過・反射率測定から光学的に決定した。フォトルミネッセンス(PL)ならびにフォトルミネッセンス励起(PLE)スペクトル測定によって、発光特性を評価した。

4. 研究成果

(1) CZI 薄膜の合成と評価

構造と特性

CZI 薄膜の XRD パターンを図 2a に示す。観察された回折ピークはすべて CZI のリファレンスピークと一致した。CZI 薄膜の XRD パターンは CuI 薄膜のパターンと似ているが、CZI 固有のピークが明瞭に観察されており（図 2b と c）、単相の CZI 薄膜が得られたと結論した。格子定数を求めると、a 軸長と c 軸長はそれぞれ、 $6.064(3) \text{ \AA}$ と $11.94(8) \text{ \AA}$ であり、文献値 (Blachink et al., *Thermochim. Acta*, **1989**, *143*, 115–122) とよく一致していた。単相の CZI 薄膜を得たという報告はこれまでなく、本研究が初めての例である。意図的に Cu/Zn 比を量論比からずらした薄膜を作製しても構造を維持していた。つまり CZI の構造は組成ずれに対してロバスト性を有することもわかった。

得られた CZI 薄膜は可視光領域において透明度が高く（図 3a）、予想通りワイドギャップ化合物であった。分光透過 (T_{opt})・反射 (R_{opt}) スペクトルからバンドギャップを求めると、 $E_g \approx 3.1 \text{ eV}$ であった。光波長 405 nm において T_{opt} スペクトル中にシャープな吸収が観察された。これは励起子遷移による吸収で、事前の予想通り、室温で安定な励起子が存在することがわかった。そこで PL 測定すると、室温下で中心波長 415 nm の青紫色光の発光が明瞭に観察できた（図 3b）。発光強度は十分に強く、波長 365 nm のブラックライト照射下において目視で発光を確認できた。PL/PLE のマッピング測定を行った（図 3c）。CZI 薄膜からは、励起光の全波長領域において励起子発光以外の発光は観測されなかった。なお、300nm 以下の励起波長領域における発光波長 470 nm 付近のブロードで弱い発光は、石英ガラス基板からの発光である。

研究開始当初の予想どおり、CuI4 四面体が低次元（2 次元）配列する構造の CZI からは強い発光が観察された。以上の結果は、報告者の探索指針が妥当であることを示唆しているものと思われる。ここで得られた成果は、*J. Ceram. Soc. Jpn.*誌上で公開した (Yamada et al., *Thin-film synthesis and violet-light emission of widegap Cu₂ZnI₄*. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2022**, *130*, 331–336)。

臭素置換の効果

CuI の励起子結合エネルギーは $E_b = 62 \text{ meV}$ 、CuBr では $E_b = 108 \text{ meV}$ である。これから、CZI のヨウ素を臭素で置換すれば励起子結合エネルギーが増大し、発光強度の増大が期待されるのではないかと考えた。そこで、発光強度の更なる増強を目指し、CZI のヨウ素サイトを臭素で置換した $\text{Cu}_2\text{ZnI}_{4-x}\text{Br}_x$ (CZIB) を成膜し、その発光特性を調査した。

CZIB 粉体を蒸着して薄膜を形成した（成膜条件は CZI の場合と同じ）。CZIB 原料粉体は、混合時に CuI の一部を CuBr に置き換えることで合成した（合成温度と時間は CZI の場合と同じ）。置換量 x を増していくと、 $x = 0.14$ までは CZI と同じ構造の薄膜が再現良く得られた（図 4a）。光電子分光法で価電子帯スペクトルを測定したところ、 x の増加に伴いスペクトルの形状が系統的に変化しており、臭素がヨウ素と置換していることが示唆された。しかし、 $x > 0.14$ にすると、潮解性が顕著になり固体の薄膜を得ることができなかった。置換量の上限は $x = 0.14$ 近傍であることが判明した。

$x \leq 0.14$ の薄膜について、室温下で PL 測定を行った（励起光波長は 325 nm）。図 4b に示した通り、臭素置換量 x の増加に伴って発光強度が増大した。強度は $x = 0.14$ で最大化し、その強度は非置換試料 ($x = 0$: CZI 薄膜) のその約 4 倍であった。臭素置換によって E_b が増大し、その結果、励起子発光が増強したものと考えられる。

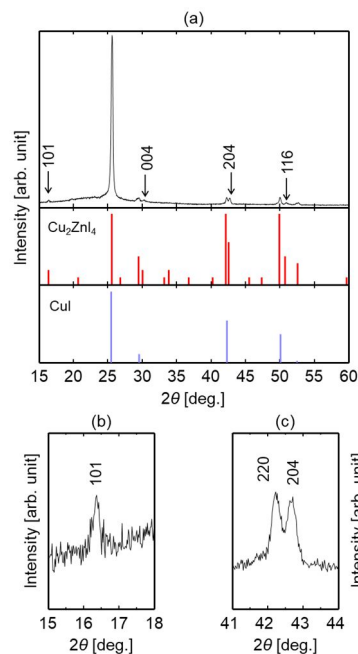


図 2 (a) CZI 薄膜の XRD パターン：上段は実験パターン、中段と下段はそれぞれ、CZI と CuI のリファレンス。実験パターンの CZI 固有ピーク付近の拡大図：(b) 101 ピーク近傍と (c) 204 ピーク近傍。

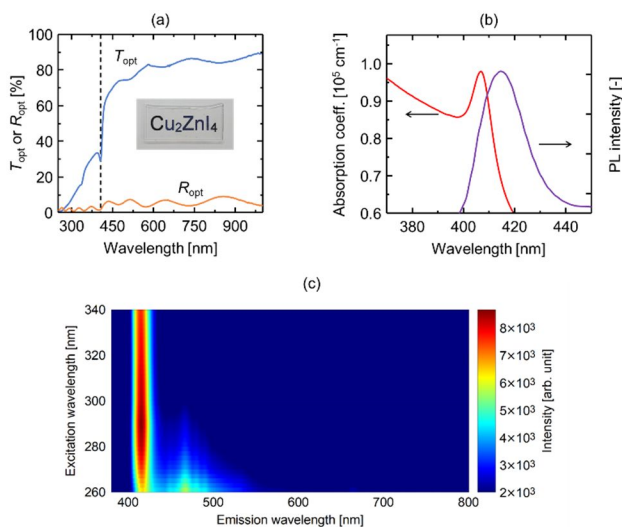


図 3 (a) CZI 薄膜の透過・反射スペクトル（挿入は試料の写真）。(b) PL スペクトル（励起光波長 325 nm）と吸収スペクトル。PL/PLE マップ。

以上をまとめると、CuI4四面体配列の低次元化とヨウ素位置の臭素置換を組み合わせること
 で、極めて発光効率の高いCu系ヨウ化物半導体が実現できることがわかった。ここで得られた
 知見は、Cu₂ZnI₄のみならず他のヨウ化物にも適用可能な一般性を有しているものと考えられる。
 超高効率な発光体の創成に繋がる重要な知見を得ることができた。

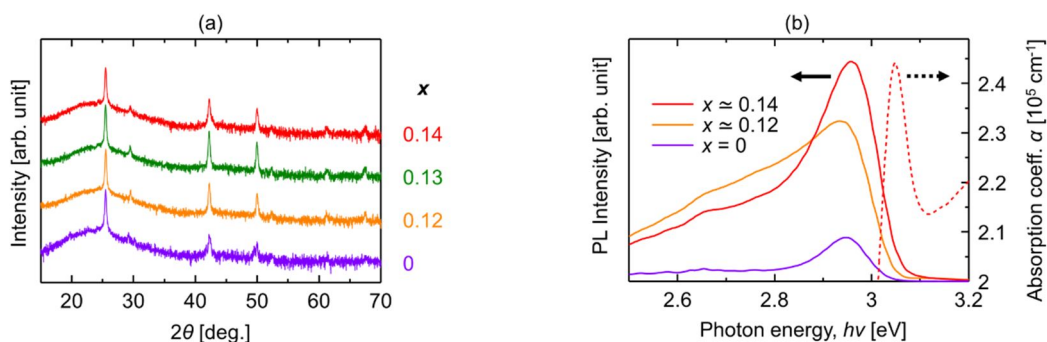


図4 異なる臭素置換量 x の $\text{Cu}_2\text{ZnI}_{4-x}\text{Br}_x$ 薄膜の(a)XRDパターンと(b)PLスペクトル。

(2) CGIの合成と評価

CGIの結晶構造はCuI4四面体が疑似的な量子ドットと見なせる0次元的な配列をした構造であり、報告者の探索指針に基づけば、CZIよりも高い効率で発光すると予想される。この化合物に関しては、1995年に単結晶構造解析の報告(Burns et al., *Z. Kristallogr.* 1995, 210, 62)がなされて以来研究報告がなく、単結晶構造解析の論文には結晶成長の概要が記されているのみであり、原料粉体の合成方法の確立が第一に必要であった。

CZIの場合と同様に、CuI、金属Ga、固体I₂の混合物を固相反応させてCGI粉末を合成することを試みた。様々な合成条件を試みたが、Gaとヨウ素の反応性が乏しいためかどの合成条件でも未反応の金属Gaが残留し、CGIを得ることができなかった。次に、金属Gaの代わりにGaI₃を原料として用いること検討した。その結果、400℃で72時間以上反応させることで、CGI粉末を合成可能であることを明らかにできた。CGI粉末は当初予期していなかった性質を持っていた。具体的には、吸湿性が強く大気中で潮解する性質を持っていた。そのため、XRD法による原料粉体の構造解析には潮解性試料用の気密性ホルダを用いて測定した。

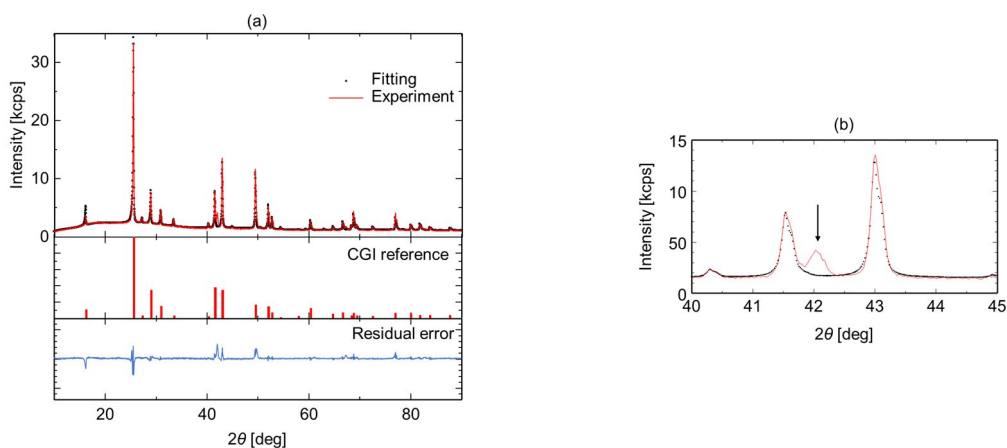


図5. (a)CGI粉体のリートベルト解析の結果と(b) $2\theta = 42^\circ$ 近傍の拡大図

得られたXRDパターンの回折ピーク位置と強度は、CGIのリファレンスパターンと良好な一致を示しており(図5a)、CGI粉末が得られていることがわかった。さらに、リートベルト解析し、格子定数を精密化したところ、 a 軸長と c 軸長はそれぞれ6.1158 Åと11.4808 Åであった。ここで得られた値はBurnsらが報告している値($a = 6.1226$ Åと $c = 11.497$ Å)と1.5%の範囲内で一致した。実験パターンとフィッティングパターンをよく見ると、 $2\theta = 42^\circ$ 近傍の残差が大きいことがわかる。この近傍を拡大したものを図5bに示す。フィッティングパターンは $2\theta \approx 42^\circ$ に現れている実験ピークを再現していないことがわかる。この再現されていないピークはCuIのピークと同定された。得られた粉体は主要成分がCGIであるものの、CGIとCuIの混合物であった。実際、ICP発光分析によって組成分析を行うとCu過剰組成になっていた。

量論組成通りに仕込んだにもかかわらず、組成がCu過剰になったの理由は、GaI₃の吸湿性が原因と思われる。すなわち、秤量の際にGaI₃が吸湿し質量が実際によりも大きく秤量される。

そのため、 GaI_3 不足 (CuI 過剰) の状態で合成されたと考えられる。単相の CGI 粉体を合成するには、グローブボックス内で行うことが望ましい。

上述の CGI 粉末を原料として蒸着法によって薄膜化することを試みた。しかし、CGI 粉末を蒸着チャンバーに移すまでに部分的に潮解することを避けることができなかった。その影響を受けてか、結晶性の薄膜を得ることができなかった。したがって、CGI 薄膜の発光特性についても調査することができなかった。

今回、CGI 薄膜を合成することができなかったため、仮説的指針の完全な実証には至らなかった。このような構造をもつ Cu 系ヨウ化物は CGI だけではないものと思われるが、構造データベース中の三元系ヨウ化物の収録数は極めて少ないため、見つけることができなかった。現在、第一原理計算による構造安定性の計算を進めており、Cu-TM-I 系 (TM は遷移金属元素) において CGI と同じ構造を持ち得るヨウ化物を複数見出すことができている。これらを薄膜合成し、発光特性を明らかにすることができれば、仮説的指針を高い確度で実証できると期待できる。Cu-TM-I 系の薄膜合成とその発光特性の調査が今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamada Hideaki, Komatsu Ryoya, Okada Syuji, Yamada Naomi	4. 巻 130
2. 論文標題 Thin film synthesis and violet-light emission of widegap Cu ₂ Zn ₁₄ .	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 331 ~ 336
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2109/jcersj2.21169	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 山田 英明, 小松 凌也, 山田 直臣
2. 発表標題 層状構造Cu ₂ Zn ₁₄ のハロゲン置換と特性の変化
3. 学会等名 第82回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yamada, S. Okada, R. Komatsu, Y. Tanida, N. Yamada
2. 発表標題 Fabrication and Characterization of Widegap Cu ₂ Zn ₁₄ Thin Films.
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 英明, 岡田 修治, 谷田 悠太, 山田 直臣
2. 発表標題 三元系ワイドギャップCu ₂ Zn ₁₄ の合成と電子物性の調査
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021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
---------	---------