

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23507

研究課題名（和文）ペロブスカイト型硫化物のエピタキシャル薄膜作成に基づく新規緑色発光半導体の提案

研究課題名（英文）Fabrication of epitaxial thin films of perovskite sulfides for green-light-emitting semiconductors

研究代表者

永井 隆之（Nagai, Takayuki）

東京工業大学・元素戦略研究センター・研究員

研究者番号：30851018

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：現在、オプトエレクトロニクスの分野で用いられている - 族半導体は、緑色領域で発光効率が著しく減少する「グリーンギャップ問題」を抱えている。最近報告されたSrHfS3はp型n型の両方に制御できる両極性半導体であり、強い緑色発光を示すことから新しい緑色発光半導体として期待されている。本研究では、SrHfS3のエピタキシャル薄膜を作製し、SrHfS3の光・電気特性に関する基礎物性の詳細を明らかにすることを目的とした。発光は観測されていないものの、申請者はPLD法を用いてSrHfS3のエピタキシャル薄膜の作製に成功した。さらに高品質試料の合成方法を確立し、緑色発光の起源に関する重要な知見も得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい発光半導体候補物質として着目されているSrHfS3のエピタキシャル薄膜の作製は、その光・電気特性に関する基礎物性の解明に向けて重要であるだけでなく、SrHfS3を用いた発光デバイスの作製に向けても大きな意義がある。さらに、SrHfS3が属するペロブスカイト型カルコゲナイドは発光半導体に限らず、太陽電池材料への応用も有望視されている物質群であることから、本研究で得られた知見は、ペロブスカイト型カルコゲナイドの光電子デバイスへの応用に広く貢献すると期待される。

研究成果の概要（英文）：Currently, - group semiconductors such as GaN and GaAs have been widely applied in light-emitting devices. However, they have green gap problem, in which an emission quantum efficiency drastically decreases in a green wavelength region. SrHfS3 is expected to be an promising light-emitting semiconductor because it has been recently reported to be an ambipolar semiconductor and show the intense green photoluminescence. In this study, we aimed to fabricate an epitaxial thin film of SrHfS3 to deeply investigate its optical and electrical properties. As a result, we succeeded in a preparation of the epitaxial thin film. Furthermore, we developed the synthesis method of high-quality sample of SrHfS3.

研究分野：光物性

キーワード：エピタキシャル薄膜 半導体 硫化物 緑色発光 グリーンギャップ ペロブスカイト

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、オプトエレクトロニクス分野で広く用いられているのは GaN や GaAs といった III-V 属半導体である。これらの半導体群は赤色、青色領域において高い量子効率で発光を示す一方、緑色領域では発光効率が著しく減少する「グリーンギャップ問題」を抱えている。高効率、高輝度、高精細が求められる次世代テレビやプロジェクターを実現するためには高効率で緑色発光を示し、p 型と n 型両方に制御できる新しい発光半導体が不可欠であるため、その開発が切望されている。

近年、新しい光電子半導体の候補物質としてペロブスカイト型硫化物  $AE-eTM-S_3$  ( $AE$  はアルカリ土類金属、 $eTM$  は前周期遷移金属)が提案された[1]。 $AE-eTM-S_3$  の中で特に、 $AE$  に Sr、 $eTM$  に Hf を選択した  $SrHfS_3$  は緑色発光に適する 2.32 eV の直接型のバンドギャップをもち、強い緑色フォトルミネッセンスを示すことが報告されており、新しい緑色発光半導体として着目されている[1]。しかし、先行研究の結果はあくまで多結晶試料の結果であるため、単結晶試料やエピタキシャル薄膜を用いて光・電気特性に関する基礎物性の詳細を明らかにすることが必要である。さらに、発光デバイスへの応用の観点からもエピタキシャル薄膜の作製は非常に重要である。

### 2. 研究の目的

本研究の主な目的は、緑色発光半導体候補物質として期待されているペロブスカイト型硫化物  $SrHfS_3$  の高品質エピタキシャル薄膜を作製し、その光・電気特性に関する基礎物性を解明することである。ペロブスカイト型硫化物は半導体材料として先行研究も少ない未開拓の物質群であることから、本研究提案を遂行する過程で得られる知見は発光半導体分野にとどまらず、太陽電池等の分野も含めたオプトエレクトロニクスの発展に大きく貢献することが期待される。

### 3. 研究の方法

$SrHfS_3$  のエピタキシャル薄膜の作製にはパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いた。基板には単結晶  $LaAlO_3(100)$  基板を用いた。PLD ターゲットとなる多結晶試料の作製には  $AES$  と  $eTMS_2$  の硫化物を原料とした固相反応法と、ペロブスカイト型酸化物( $AE-eTM-O_3$ )を二硫化炭素  $CS_2$  で硫化する方法の 2 種類の方法を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) $SrHfS_3$ のエピタキシャル薄膜作製

PLD 法を用いた  $SrHfS_3$  のエピタキシャル薄膜の作製および成膜条件の最適化を試みた。その結果、不純物相はわずかに存在するものの、 $SrHfS_3$  のエピタキシャル薄膜を作製することに成功した。しかしながら、作製した薄膜では多結晶試料で見られた緑色発光は観測されなかった。この原因については現在究明している段階であるが、 $SrHfS_3$  の緑色発光を可能にする直接遷移型のバンド構造は超格子構造に起因するバンドの折り畳みで実現されていることから、エピタキシャル薄膜では結晶の対称性が回復し、超格子構造が解消されてしまった可能性を検討している。

#### (2) PLD ターゲットの高品質化

エピタキシャル薄膜における結晶の対称性回復の要因として、PLD ターゲット中に含まれた酸化物不純物由来の酸素が硫黄サイトへ置換される影響を考え、ターゲットの高品質化の手法構築を試みた。その結果、 $SrHfS_3$  を合成する際には、 $SrS$  と  $HfS_2$  を出発原料とする合成法よりも、 $SrHfO_3$  を  $CS_2$  中でアニールする合成法の方が、含有酸素が半分以下と少ない高品質ターゲットを作製できることが明らかになった。

### (3) 多結晶試料における発光の起源

現在までエピタキシャル薄膜で緑色発光が観測されていないことから、多結晶体で見られた発光の起源をより詳細に調べることに方向転換し、先行研究で行われた実験よりもエネルギー分解能が高い条件下で発光強度の励起密度依存性や波長依存性の温度変化を調べた。その結果、多結晶試料で観測された  $\text{SrHfS}_3$  の緑色発光はエキシトンと欠陥の両方に起因することが明らかになり、両成分を分離して発光機構を議論することに成功した(学術論文への投稿準備中)。本研究で得られた結果は、 $\text{SrHfS}_3$  に限らず  $AE-eTM-S_3$  を光電子半導体に応用する上で、重要な知見を与えるものである。

### (4) $\text{BaZrS}_3$ のバンドギャップ制御

$\text{BaZrS}_3$  は  $AE-eTM-S_3$  の中で最も小さい直接遷移型のバンドギャップ(1.8~1.9 eV)をもち、可視光領域で  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  を超える高い吸収係数をもつことから太陽電池材料の候補物質として着目されている[2]。しかしながら、タンデム型、及びシングルセルの太陽電池を想定した場合、最適なバンドギャップは 1.7 eV、及び 1.4 eV となることから、 $\text{BaZrS}_3$  を太陽電池材料として用いるためには、高い吸収係数を保ったままバンドギャップを低減させることが求められる。本研究では、 $\text{BaZrS}_3$  の伝導帯と価電子帯がそれぞれ Zr の 4d 軌道と S の 3p 軌道の非結合軌道で構成されていることに着目し、Zr サイトに Zr の 4d 軌道よりエネルギー的に深い 3d 軌道をもつ Ti を、S サイトに S の 3p 軌道よりエネルギー的に浅い 4p 軌道をもつ Se を置換した試料を合成し、バンドギャップの低減を試みた。Se 置換試料  $\text{BaZr}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_3$  は、硫化物とセレン化物を出発原料として用いた固相反応法によって合成することに成功した。Ti 置換試料  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$  は硫化物を出発原料にすると合成できなかったため、まず  $\text{BaZrO}_3$  の Zr サイトに Ti を置換したペロブスカイト酸化物  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  を合成し、その後、 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  を  $\text{CS}_2$  中で硫化することで  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$  を合成した。得られた試料の格子体積と拡散反射スペクトルから見積もられたバンドギャップの組成依存性の結果を図 1 に示す。Ti と Se の固溶限界はそれぞれ  $x = 0.05\sim 0.06$  と  $y = 0.5\sim 0.55$  にあることがわかり、バンドギャップがそれぞれ 1.70 eV と 1.63 eV まで低減することが明らかになった。さらに、分光エリプソメトリーによる吸収係数測定の結果、Ti、Se 置換試料ともに  $\text{BaZrS}_3$  母物質と同程度の高い吸収係数をもつことがわかり、 $\text{BaZrS}_3$  の高い吸収係数を保ったまま、少なくともタンデム型の太陽電池に最適なバンドギャップまで低減することに成功した。

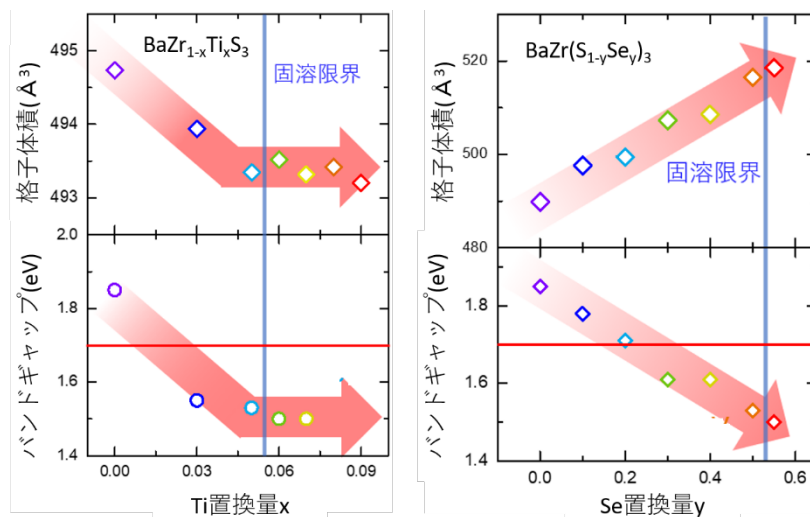


図 1.  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$ (左図)と  $\text{BaZr}(\text{S}_{1-y}\text{Se}_y)_3$ (右図)における格子体積とバンドギャップの組成依存性

### 引用文献

- [1] K. Hanzawa *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **141**, 5343 (2019).
- [2] W. Meng *et al.*, Chem. Mater. **28**, 821 (2016).

## 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 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 Nagai Takayuki, Kuwabara Akihideo, 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 Nagai Takayuki, Mochizuki Yasuhide, Shirakuni Hirokazu, Nakano Akitoshi, Oba Fumiyasu, Terasaki Ichiro, Taniguchi Hiroki	4. 巻 32
2. 論文標題 Phase Transition from Weak Ferroelectricity to Incipient Ferroelectricity in Li <sub>2</sub> Sr(Nb <sub>1-x</sub> Tax) <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 744 ~ 750
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b04022	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 <sub>2</sub> SrNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	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 -

〔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
---------	---------