

3 元系硫化物へのキャリアドーピングと光機能制御

Carrier Doping and Control of Optical Functionality for Ternary Sulfides

東京科学大フロンティア研¹, 東京科学大元素戦略 MDX セ², 物質・材料研究機構³

○半沢 幸太¹, 永井 隆之², 平松 秀典^{1,2}, 細野 秀雄^{2,3}

MSL, Science Tokyo¹, MDXES, Science Tokyo², NIMS³

○Kota Hanzawa¹, Takayuki Nagai², Hidenori Hiramatsu^{1,2}, Hideo Hosono^{2,3}

E-mail: hanzawa.k.aa@m.titech.ac.jp

発光ダイオードや太陽電池などの半導体デバイスには、適した波長で発光・吸光する半導体材料が用いられるが、より高効率な動作が要求されているため、新物質の開拓が盛んに行われている。我々の研究グループでは、多元系カルコゲナイドを対象として、優れた光電子特性を有する半導体の探索を行っている。これまで、結晶構造の対称性に由来するバンドの折り返しと非結合軌道を利用することで、直接遷移型でドーピングしやすいバンド構造が設計できると考え、歪んだペロブスカイト型構造を持つ硫化物 $AEEtMS_3$ (AE : アルカリ土類金属, eTM : 前周期遷移金属) に着目してきた。そして、 n 型と p 型のドーピングと室温においても明るい発光を明らかにし、III-V 族半導体が抱えるグリーンギャップ問題を解決する新物質として提案した[1]。また、 10^5 cm^{-1} を超える高い光吸収係数も明らかとなったことから[2]、新しい太陽電池用光吸収層としても期待できる。

次のステップとして、ペロブスカイト型 $AEEtMS_3$ のエピタキシャル薄膜の作製に取り組んだ。通常のパルスレーザー堆積法 (PLD) で作製した薄膜では、S 欠陥に由来すると考えられるギャップ内準位の生成が避けられなかったため、バルブドクラッキングセルを導入した (図 1) [3]。得られた薄膜はエピタキシャル成長していることが確認されたが (図 2)、多結晶バルク体で観察された優れた発光・吸光特性は得られなかった。この要因は、エピタキシャル成長過程で加わる格子歪により、結晶構造の対称性が変化したことであると予想した。

そのため、より高対称性なスピネル型硫化物 $ZnSc_2S_4$ が有望な半導体物質候補と考えた。Mg 置換によってバンドギャップが 2.1 eV から 3.0 eV まで連続的に変化することを見だし、バンドギャップ変化に応じた室温フォトルミネッセンスの観察にも成功した (図 3) [4]。また、ドーピングによって、 n 型と p 型に電気伝導性を制御できることも明らかにした[5]。

【参考文献】 [1] K. Hanzawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 5343 (2019). [2] Y. Nishigaki *et al.*, *Solar RRL* **4**, 1900555 (2020). [3] K. Hanzawa *et al.*, unpublished. [4] T. Nagai *et al.*, to be submitted. [5] K. Hanzawa *et al.*, to be submitted.

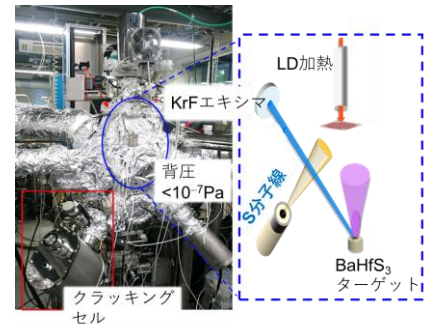


図 1. S 分子線アシスト PLD [3]

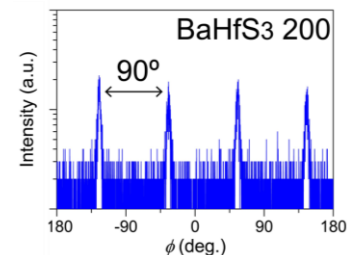


図 2. BaHfS₃ 薄膜の面内 XRD [3]

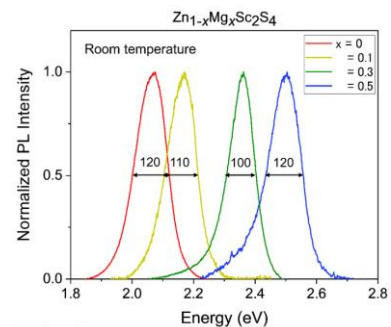


図 3. Mg 置換 $ZnSc_2S_4$ の室温フォトルミネッセンス [4]