

Symposium (Oral) | Symposium : New Development of Multicomponent Luminescent Materials: From Chalcopyrite to Perovskite

🏠 Fri. Mar 14, 2025 1:30 PM - 5:35 PM JST | Fri. Mar 14, 2025 4:30 AM - 8:35 AM UTC 🏠 K203 (Lecture Hall Bldg.)

[14p-K203-1~8] New Development of Multicomponent Luminescent Materials: From Chalcopyrite to Perovskite

Shigeru Ikeda(Konan Univ.), Yoshitaro Nose(Kyoto Univ.)

1:30 PM - 1:35 PM JST | 4:30 AM - 4:35 AM UTC

[14p-K203-1]

Opening: New Development of Multicomponent Luminescent Materials: From Chalcopyrite to Perovskite

○Yoshitaro NOSE¹, Ikeda Shigeru², Araki Hideaki³ (1.Kyoto Univ., 2.Konan Univ., 3.Nagaoka KOSEN)

1:35 PM - 2:20 PM JST | 4:35 AM - 5:20 AM UTC

[14p-K203-2]

[The 25th Outstanding Achievement Award Speech] Pioneering Research and Development on Super High-efficiency Solar Cells

○Masafumi Yamaguchi¹ (1.Toyota Tech. Inst.)

2:20 PM - 2:50 PM JST | 5:20 AM - 5:50 AM UTC

[14p-K203-3]

Control of the Photoluminescence Properties of Ag-In-Ga-S Quantum Dots and Their Applications to LEDs

○Tsukasa Torimoto¹ (1.Nagoya Univ.)

2:50 PM - 3:20 PM JST | 5:50 AM - 6:20 AM UTC

[14p-K203-4]

Cd-Free and ZnTe-Based II-VI Compound Semiconductor Quantum Dot Phosphors

○Takahisa Omata¹ (1.Tohoku Univ.)

3:35 PM - 4:05 PM JST | 6:35 AM - 7:05 AM UTC

[14p-K203-5]

Effects of Ion Exchange Reactions on the Morphology and Crystal Structure of Ionic Nanocrystals

○Masaki Saruyama¹ (1.Kyoto Univ.)

4:05 PM - 4:35 PM JST | 7:05 AM - 7:35 AM UTC

[14p-K203-6]

Organic host dispersion of perovskite nanocrystals and LED applications

○Takayuki Chiba¹ (1.Yamagata Univ.)

4:35 PM - 5:05 PM JST | 7:35 AM - 8:05 AM UTC

[14p-K203-7]

Photophysical Property and Photoexcited Carrier Dynamics of Perovskite Quantum Dots as well as their Application to Optoelectronic Devices

○Qing Shen¹ (1.Univ. of Electro-Commun.)

5:05 PM - 5:35 PM JST | 8:05 AM - 8:35 AM UTC

[14p-K203-8]

Carrier Doping and Control of Optical Functionality for Ternary Sulfides

○Kota Hanzawa¹, Takayuki Nagai², Hidenori Hiramatsu^{1,2}, Hideo Hosono^{2,3} (1.MSL, Science Tokyo, 2.MDXES, Science Tokyo, 3.NIMS)

オープニング：多元系発光材料の新展開ーカルコパイライトからペロブスカイトまでー

Opening: New Development of Multicomponent Luminescent Materials: From Chalcopyrite to Perovskite

京都大工¹, 甲南大理工², 長岡高専³ °野瀬 嘉太郎¹, 池田 茂², 荒木 秀明³

Kyoto Univ.¹, Konan Univ.², Nagaoka KOSEN³, °Yoshitaro Nose¹, Shigeru Ikeda², Hideaki Araki³

E-mail: nose.yoshitaro.5e@kyoto-u.ac.jp

2023年のノーベル化学賞が量子ドットの研究に授与されたことにより、発光材料への関心が一層高まっている。特に、カルコパイライト化合物をはじめとする多元系化合物は、発光材料としての応用を目指した研究が以前から行われてきた。近年では、有機無機ハイブリッドペロブスカイト化合物が、太陽電池のみならず発光材料としても大きな期待を集めている。

そこで本シンポジウムでは、量子ドットを含む多元系発光材料に焦点を当て、合成や結晶成長から評価手法に至るまで最新の研究成果を紹介する。発光と光吸収の相互理解に加え、バルクや表面におけるキャリア再結合の議論を通じて、多元系材料の特性を最大限に活かしたデバイスの開発および高性能化につながることを期待したい。

超高効率太陽電池開発とその実用に関する先駆的研究

Pioneering Research and Development on Super High-efficiency Solar Cells

豊田工大 ○山口真史

Toyota Tech. Inst., Masafumi Yamaguchi

E-mail: masafumi@toyota-ti.ac.jp

1. はじめに

この度、栄えある応用物理学会業績賞をいただき、深く感謝申し上げます。これまでの研究の一端を紹介させていただきます。

2. InP太陽電池の耐放射線性の発見

NTT研究所で、通信衛星搭載を目罪して、1982年から宇宙用太陽電池の研究を進めた。偶然にも、図1に示すように、InP太陽電池が放射線耐性に優れていること、InP中の放射線照射欠陥が、太陽光照射など少数キャリア注入により消滅する事を見出した[1]。

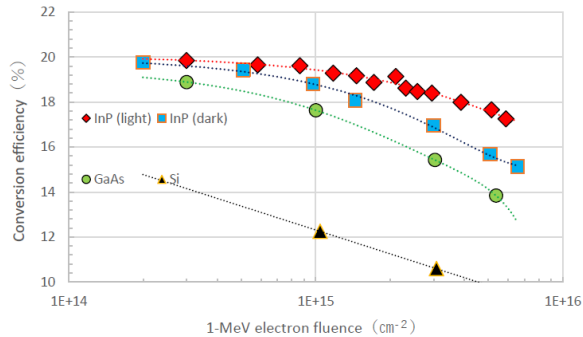


Fig. 1. Electron irradiation effects of Si, GaAs and InP solar cells.

3. 高効率多接合（タンデム）太陽電池の研究

再生可能エネルギーによるクリーンエネルギー社会の創成のためには、高性能太陽電池開発が必要である。

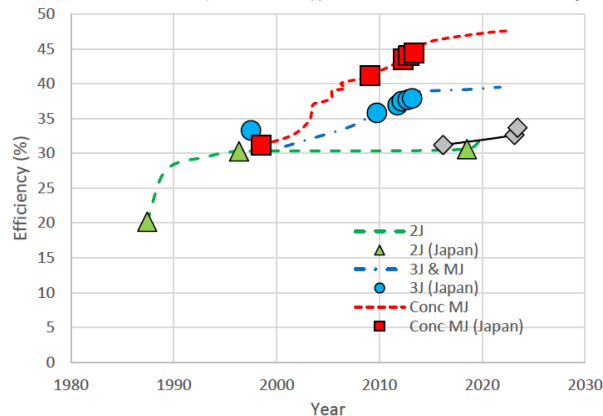


Fig. 2. Japanese contributions to development of high-efficiency III-V 2-junction, 3-junction, concentrator multi-junction solar cells and 3-junction solar cell modules.

Si太陽電池の効率は、Shockley-Queisser limit 32~33%に近づいており、太陽光スペクトルの有効利用をはかった多接合太陽電池[2]やSiタンデム太陽電池[3]が有望である。図2に示すように、2、3接合、集光型セルおよびモジュールで、著者を含む日本グループで、

高効率化に貢献してきた。著者らの貢献は、熱耐性に優れたダブルヘテロ接合トンネルダイオードの提案と20%超のAlGaAs/GaAs 2接合セル実現である[4]。

InPに次いで、InGaPの優れた放射線耐性、照射欠陥の少数キャリア注入促進アニール現象も見出すことができ、シャープによりInGaP系多接合太陽電池の宇宙用として実用化された。

4. 超高効率集光型太陽電池の研究

太陽電池の集光動作によりさらなる高効率化、低コストが期待できる。マドリッド工大のLuque教授と集光太陽光発電の重要性を説き[5]、日欧国際共同研究を通して、シャープによりInGaP/GaAs/InGaAs 3接合太陽電池で、効率37.9%、集光動作で44.4%の世界最高効率を実現した。

残念ながら、集光太陽光発電の本格的実用化はまだだが、サステナビリティの視点で今後が期待される。

5. Si タンデム太陽電池の取組み

車載用太陽電池の高効率化は、太陽電池搭載自動車の走行距離延長、CO₂排出量削減、充電コスト低減に有効である。高効率化と同時に、低コスト化が必要であり、Siタンデム太陽電池の開発に取り組んでいる。シャープとの共同研究を進め、面積775cm²の4端子InGaP/GaAs/Si 3接合タンデム太陽電池モジュールで、33.7%の世界最高効率を達成している[6]。

6. まとめ

超高効率太陽電池および宇宙用太陽電池の研究開発の一端を紹介した。高効率化・低コスト化の点で、Siタンデム太陽電池が有望である。一日当たりの走行距離 30 km/day の実現のためには、モジュール効率 36%以上の高効率化が必要である。講演では、ペロブスカイト/Si タンデム太陽電池の可能性についても言及したい。

謝辞

応用物理学会、ご指導頂いた諸先生、NEDO および共同研究者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] M. Yamaguchi et al., Appl. Phys. Lett. **44**, 432 (1984).
- [2] M. Yamaguchi et al., J. Appl. Phys. **129**, 240901 (2021).
- [3] M. Yamaguchi et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **51**, 133002 (2018).
- [4] C. Amano et al., Appl. Phys. Lett. **51**, 1998 (1987)
- [5] M. Yamaguchi and A. Luque, IEEE Trans. Elec. Dev. **46**, 2139 (1999).
- [6] M. Yamaguchi et al. Prog. Photovolt. **33**, 116 (2025)

Ag-In-Ga-S 量子ドットの発光特性制御と LED への応用

Control of the Photoluminescence Properties of Ag-In-Ga-S Quantum Dots

and Their Applications to LEDs

名古屋大院工 ○鳥本 司

Nagoya Univ., °Tsukasa Torimoto

E-mail: torimoto@chembio.nagoya-u.ac.jp

量子ドットは、量子サイズ効果によって粒径に依存した光電子特性をもち、新規発光材料やエネルギー変換材料への応用を目指して活発に研究されている。特に、CdSe や CdTe などの二元量子ドットは、先鋭な発光ピークを示すとともに、その発光色が粒径によって変化することから、量子ドット LED (QD-LED) の発光層への利用が試みられている。しかし Cd などの高毒性元素が含有されており、広範囲な実用化は期待できない。一方、私たちは、比較的低毒性な元素から構成される I-III-VI 族量子ドットに着目し、その液相化学合成条件を精密に制御することで発光特性を変調できることを見出した(1-3)。本講演では、特に I 族元素として Ag からなる I-III-VI 族量子ドットについて、粒子の化学組成制御による発光ピークの先鋭化と、QD-LED への応用について述べる(4-7)。

Ag-In-Ga-S (AIGS) 量子ドットは、対応する金属塩と硫黄化合物をオレイルアミン/ドデカンチオール混合溶媒中で 300 °C で加熱することにより作製した(3,4)。得られた量子ドットは、粒径が約 5 nm の球状粒子であり、その組成は、前駆体として用いる金属塩中の Ga/In 比を変化させることにより制御できた。AIGS 量子ドットのエネルギーギャップ (E_g) は、粒子中の Ga 含有率の増加とともに 2.07 eV から 2.83 eV に増大した。

得られた AIGS 量子ドットは、シャープなバンド端発光ピークとブロードな欠陥発光ピークを示した。そこで、より E_g の大きな GaS_x シェルで粒子表面を被覆して AIGS@ GaS_x コアシェル量子ドットを作製した。得られた量子ドットは、シャープなバンド端発光ピークのみが観察できた。このことは、AIGS 表面に存在する欠陥準位が GaS_x 被覆によって除去されるとともに、量子ドットのもつ Type-I のヘテロ構造によって光励起電子と正孔が AIGS コア中に閉じ込められたためである。

図 1 に異なる Ga/In 比をもつ AIGS@ GaS_x コアシェル量子ドットの発光スペクトルを示す。いずれもシャープなバンド端発光が観察され、そのピーク波長は粒子中の Ga 含有率が大きくなるにつれ 590 nm から 446 nm へと短波長にシフトした。特に、In を含まない Ag-Ga-S 量子ドットは 446 nm に鮮明な青色発光を示し、その発光ピークの半値幅は 22 nm と非常に狭いものであった。

AIGS@ GaS_x 量子ドットを発光層とし、電子輸送層 (ZnMgO) と正孔輸送層 (TCTA) でサンドイッチすることで QD-LED を作製した(4-7)。いずれの量子ドットを用いた LED も、外部量子収率が 1% 程度と低いものの発光 (EL) し、量子ドットに由来するシャープなバンド端発光ピークを示した。

【参考文献】 (1) T. Torimoto, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* **2023**, *54*, 100569. (2) T. Uematsu, *et al.*, *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 713. (3) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 42844. (4) M. Tozawa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2024**, *16*, 68169. (5) C. Jiang, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2023**, *158*, 164708. (6) M. Tozawa, *et al.*, *Nanoscale Adv.*, **2023**, *5*, 7057. (7) G. Motomura, *et al.*, *Adv. Physics Res.*, **2024**, *3*, 2400042.

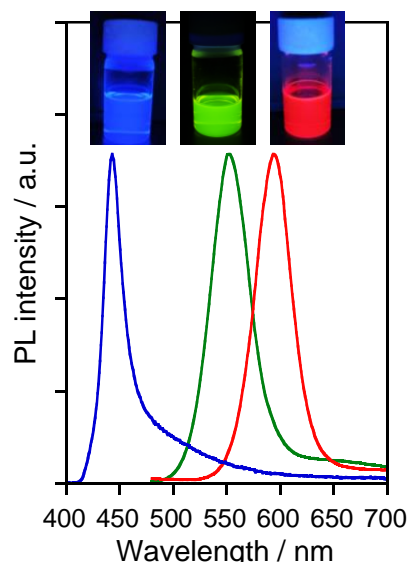


Fig. 1 PL spectra of Ag-In-Ga-S@ GaS_x QDs with different Ga fractions. (Insets) Photographs of the photoluminescent solutions containing corresponding QDs.

ZnTe をベースとした非 Cd 系 II-VI 化合物半導体量子ドット蛍光体

Cd-Free and ZnTe-Based II-VI Compound Semiconductor Quantum Dot Phosphors

東北大多元研¹ ◯小俣 孝久¹

Tohoku Univ.¹, ◯Takahisa Omata¹

E-mail: takahisa.omata.c2@tohoku.ac.jp

1993年にMurray, Norris, BawendiによりCdSeコロイダル量子ドットの可視蛍光が報告されて以来[1]、コロイダル量子ドットは優れた発光波長の制御性と単色性から広色域ディスプレイへの応用を中心に開発が進められてきた。脱Cdが求められるようになって以降、Cdを含まないII-VI化合物半導体では可視光域をカバーできない(と思いこんでいた)ため、産業的にはInPをベースとするIII-V化合物半導体で開発が進められた。InP量子ドットには、青色発光が難しい、緑色の色純度がCdSeに比べ劣る、光吸収が弱いなどの課題はあるものの[2,3]、現在もディスプレイ用量子ドット蛍光体として製造されている。

著者らはInPに代わる非Cd系量子ドット蛍光体として、3元系のI-III-VI₂化合物、特にCuIn(S,Se)₂に取り組んだが[4,5]、内因性の欠陥を介した発光を抑えられずに[6]この系を諦めた。上松先生、鳥本先生らによるAgInS₂系での励起子発光は[7]、先生方の卓越した合成技術とねばりの賜物である。著者らは次なる材料を考える中で、Ga(N,As)でホットになった巨大バンドギャップボーイング(混晶のバンドギャップが端成分のそれよりもかなり小さくなる現象)を思い出し[8]、それが生じるZnTe系混晶半導体に思い至った[9]。Zn(Te,Se)およびZn(Te,S)混晶量子ドットはこの想起から作られた材料である。振り返ってみれば「なぜ量子ドットの研究に取り組み始めたときに、この材料に思い至らなかったのか」と思える、可視光の蛍光体にぴったりのバンドギャップを有する材料である[10]。著者ら以前にもZn(Te,Se)混晶量子ドットの研究はあったが[11]、巨大バンドギャップボーイングが生じる組成には取り組まれておらず、著者らでも作れたことを考えると、その正確な理由は今もってわからない。講演では巨大バンドギャップボーイングが生じる機構とZnTeをベースとした混晶量子ドットの特長について述べる[12,13]。

- [1] C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8706–8715 (1993).
- [2] S.-Y. Yoon, J.-N. Han, Y.-J. Lee, A. I. Channa, D.-Y. Jo, et al., *ACS Energy Lett.* 8, 1131–1140 (2023).
- [3] J. P. Park, J.-J. Lee and S.-W. Kim, *Sci. Rep.*, 2016, 6, 30094.
- [4] T. Omata, K. Nose, S. Otsuka-Yao-Matsuo, *J. Appl. Phys.* 105, 073106 (2009).
- [5] H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, et al., *Chem. Mater.* 18, 3330–3335 (2006).
- [6] T. Omata, K. Nose, K. Kurimoto, M. Kita, *J. Mater. Chem. C* 2, 6867–6872 (2014).
- [7] T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, T. Yamamoto, et al., *NPG Asia Mater.* 10, 713–726 (2018).
- [8] W. G. Bi, C. W. Tu, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1608–1610 (1997).
- [9] S. Larach, R. E. Shrader, and C. F. Stocker, *Phys. Rev.* 108, 587–589 (1957).
- [10] H. Asano, T. Omata, *AIP Adv.* 7, 045309 (2017).
- [11] C. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *J. Colloid Interface Sci.* 321, 468–476 (2008).
- [12] H. Asano, S. Tsukuda, M. Kita, S. Fujimoto, T. Omata, *ACS Omega* 3, 6703–6709 (2018).
- [13] R. Matsuo, M. Kita, S. Tsukuda, T. Omata, *J. Mater. Chem. C in press* (2025).

イオン交換反応がもたらすイオン性結晶ナノ粒子の 形状および結晶構造への影響

Effects of Ion Exchange Reactions on the Morphology and Crystal Structure of Ionic Nanocrystals

京大化研¹ °猿山 雅亮¹

Kyoto Univ.¹, °Masaki Saruyama¹

E-mail: saruyama@scl.kyoto-u.ac.jp

イオン性結晶のナノ粒子は、発光・発電素子や光触媒などの光機能性材料として広く研究されており、その特性は構成元素や結晶構造で決まる。多くの研究によって、一部のイオン性結晶ナノ粒子のサイズ・形状・結晶構造を精密に制御して化学合成できるようになったが、適用できる物質の種類は少ない。イオン交換反応は、イオン性結晶中のイオンを別のイオンで置換する反応であり、特にナノ粒子の場合はそのきわめて大きな比表面積によって温和な条件でも進行することが発見されて以降、組成のバリエーションを大きく拡充できる汎用性のある方法として広く研究されている[1,2]。一方で形状や結晶構造については、特にカチオン交換では大きくて動きにくいアニオンで形作られる骨格が頑丈なため、元の構造が変わることはほとんど起こらない。イオン交換反応で組成だけでなく形状や結晶構造まで制御できるようになれば、合成可能な物質の多様性を大きく広げることができる。ここでは、ナノ粒子のイオン交換反応についての代表的な事例とともに、我々が発見した形状・結晶構造変化に関する新規現象を紹介する。

ほとんどのカチオン交換反応では、大きなアニオンの配列を変えるための活性化エネルギーが大きいため、たとえ生成物の結晶構造が熱力学的に準安定な相であっても速度論的に安定化される[3]。それでもカチオン交換で結晶構造が変化する例はいくつか見つかっているが、交換前後で体積が大きく変化する系に限られ、物質固有の現象と考えられてきた。我々は、ロッド状とプレート状の六方晶 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ粒子を Co^{2+} でカチオン交換すると、プレートは六方晶 CoS (準安定相) となり、ロッドは立方晶 Co_9S_8 (安定相) となることを発見した[4]。これは母体のナノ粒子の「形状」がカチオン交換後の結晶構造を決めることを示したはじめての例である。

イオン結晶では多くの体積を占めるアニオンを大きく動かすことができれば形状や結晶構造が変化する機会が増える。我々は、六方晶 CdS ナノ粒子にトリオクチルホスフィンテルリドを注入して加熱することで、立方晶 CdTe へとアニオン交換が進行し、アニオン交換の途中で球状 CdS ナノ粒子がヘテロダイマー形状の CdS/CdTe ナノ粒子が生成することを発見した[5]。結晶構造変化によって CdS/CdTe 間の大きな格子ミスマッチが生じ、ミスマッチの少ない $\text{CdS}(001)/\text{CdTe}(111)$ 界面が選択的に形成されるため、自発的にヘテロダイマー構造が生成したと考えられる。

[1] A. P. Alivisatos et al. *Science*, **2004**, 306, 1009. [2] M. Saruyama et al. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 765.

[3] R. E. Schaak et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 471. [4] M. Saruyama et al. *Science*, **2021**, 373, 332.

[5] M. Saruyama et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 17598.

ペロブスカイトナノ結晶の有機ホスト分散と LED 応用

Organic host dispersion of perovskite nanocrystals and LED applications

山形大学大学院有機材料システム研究科 千葉貴之

Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University, 4-3-16 Jonan,
Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

ハロゲン化物ペロブスカイトナノ結晶は、優れた色純度と発光量子収率を持ち、次世代の発光デバイス材料として大きな注目を集めている。ナノ結晶の表面を覆う長鎖アルキル配位子は、合成過程における結晶サイズの制御や非極性溶媒中で高いコロイド安定性を実現する上で重要な役割を果たしている。一方で、オレイン酸やオレイルアミンといった絶縁性の長鎖アルキル配位子は、薄膜の電気伝導性を低下させるため、電荷の注入・輸送特性が制約され、LED の高電圧化の要因となる。本講演では、ペロブスカイトナノ結晶の合成法、精製技術、ポストトリートメントによる配位子置換技術に加え、有機ホスト材料との分散膜を利用した薄膜形成と、それによる LED 性能に向上について紹介する。

ペロブスカイト量子ドットの光物性と光励起キャリアダイナミクス および光電変換デバイスへの応用

Photophysical Property and Photoexcited Carrier Dynamics of Perovskite Quantum Dots as well as their Application to Optoelectronic Devices

Qing Shen

shen@pc.uec.ac.jp

The University of Electro-Communications, Japan

Perovskite quantum dots (PQDs) as a new type of colloidal nanocrystals (NCs) have gained significant attention for both fundamental research and applications of optoelectronic devices owing to their appealing optoelectronic properties and excellent chemical processability. For their wide range of potential applications, synthesizing colloidal PQDs with high crystal quality and stability is of crucial importance. However, like most common QD systems, those reported PQDs still suffer from a certain density of trapping defects, giving rise to detrimental non-radiative recombination centers and thus quenching luminescence. In recent years, we have succeeded in synthesis of phase stable and less defect PQDs, including Pb-based QDs, Sn-Pb alloyed QDs and Sn-based QDs, as well as Pb-free double PQDs[1-10]. We have demonstrated that a high photoluminescence quantum yield (PL QY) of close to 100% can be obtained in the Pb-based PQDs and double PQDs, signifying the achievement of ignorable less trapping defects in these PQDs [1-10]. Ultrafast kinetic analysis with time-resolved transient absorption spectroscopy evidences the negligible electron or hole trapping pathways in our PQDs, which explains such a high quantum efficiency. In addition, photoexcited hot and cold carrier dynamics as well as charge extraction were systematically investigated [4,10]. Very recently, through metal doping and Sn (IV) control [5-8], we found that Sn(IV)-induced defects and distortions could be reduced greatly in Sn and Sn-Pb PQDs. As a result, stable Sn and Sn-Pb PQDs with ultra long carrier lifetimes (>180 ns) were realized. In addition, we have achieved efficient near-infrared emission from highly defective Sn-Pb perovskite QDs with substantially improved PL QY from ~0.3% to 35% [8]. LED devices based on double PQDs have also been prepared. Our findings provide new insights into the materials design strategies for improved optoelectronic properties of PQDs [5-10]. In this talk, our research progress on the synthesis, photophysical properties and photoexcited carrier dynamics of PQDs as well as their applications to optoelectronic devices will be presented.

References

1. F. Liu and Q. Shen et al., ACS Nano 11 (2017) 10373
2. F. Liu and Q. Shen et al., J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 16708.
3. F. Liu and Q. Shen et al., Chem. Mater. 32 (2020) 1089.
4. C. Ding and Q. Shen et al., Nano Energy 67 (2020) 104267.
5. F. Liu and Q. Shen et al., Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 8421.
6. F. Liu and Q. Shen et al., ACS Appl. Nano Mater. 4 (2021) 3958.
7. Y. Li and Q. Shen et al., J. Am. Chem. Soc. 146 (2024) 3094.
8. D.D. Wang and Q. Shen et al., eScience (2024) 100279.
9. D.D. Wang and Q. Shen et al., ACS nano 18 (2024) 19528.
10. H. Li and Q. Shen et al., Adv. Mater. 35 (2023) 2301834.

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.

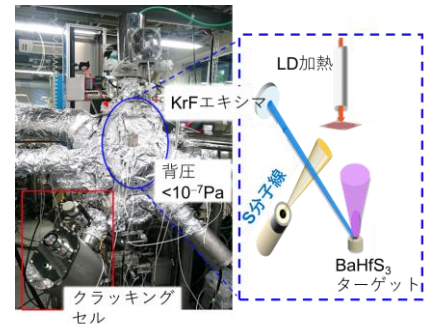


図 1. S 分子線アシスト PLD [3]

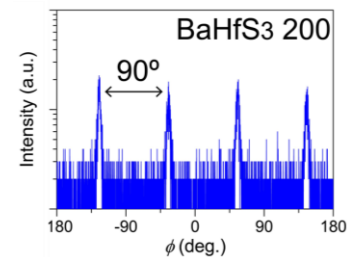


図 2. BaHfS₃ 薄膜の面内 XRD [3]

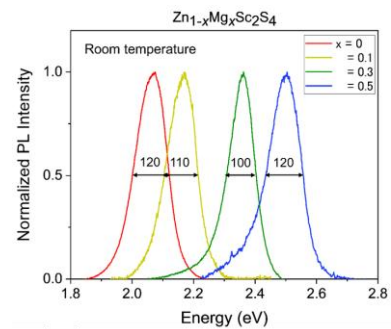


図 3. Mg 置換 $ZnSc_2S_4$ の室温フォトルミネッセンス [4]