

## 室温で緑色発光する p 型 / n 型新半導体

高輝度、長寿命、低消費電力で光を発する LED は、信号機やフラットパネルディスプレイ、照明などの生活に欠かせない光源として幅広く用いられている。LED は、電子の穴 (= 正孔) が動く p 型半導体と電子が動く n 型半導体を接合した構造を持っている。ここに、電圧を印加し正孔と電子を再結合させることでバンドギャップに応じた発光が得られる。現在、青色と赤色の LED には InGaN 系 (窒化物) と AlGaInP 系 (リン化物) の III-V 族半導体が用いられている。

しかし、人間の視感度が最も高い緑色域においては光変換効率が大きく低下してしまう通称「グリーンギャップ問題」を抱えており (図 1)、小型で高効率、高輝度、高精細が要求されている次世代テレビやプロジェクターを実現するためには、p 型と n 型両方に制御可能であり、かつ高効率に緑色発光する全く新しい半導体材料が求められている。

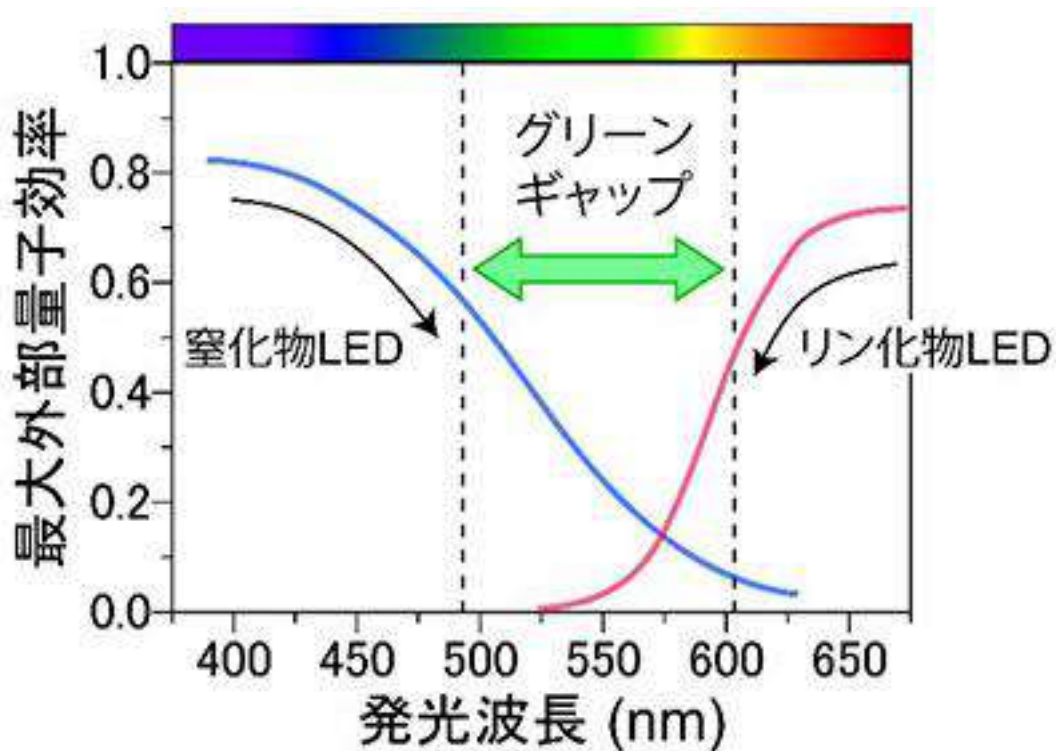


図 1. III-V 族窒化物およびリン化物半導体材料を基盤とした LED の各発光波長における最大外部量子効率

今回、p 型と n 型両方の電気伝導性と高効率な緑色発光という 2 つの機能を新材料で両立するため、(1) 高対称性結晶中の非結合性軌道の利用と、(2) バンドの折り畳みを利用した

直接遷移型バンドギャップを有する結晶構造の選定という 2 つの化学設計指針を提案し、その後候補材料のスクリーニングを行った (図 2)。

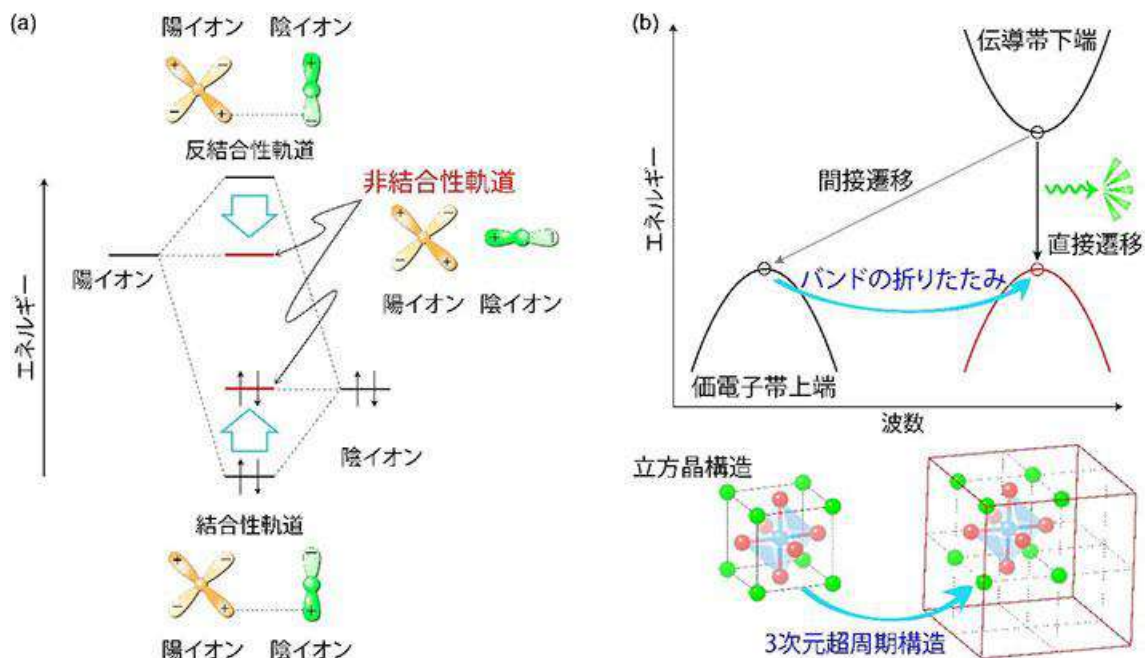


図 2.物質内の化学結合に着目した材料設計指針。(a) 半導体中における化学結合と非結合性軌道が占有するエネルギー準位の模式図 (b) 長周期構造をとることによるバンドの折りたたみ

図 2a に分子軌道図を示す。通常、半導体中の正孔はエネルギー準位の深い結合性軌道[用語 2]を占有し、電子は浅い反結合性軌道を占有する。しかし、電子は深いエネルギーを持つほど半導体中で安定化され、正孔は浅い準位ほど安定になる。そのため、p 型と n 型の電気伝導性を実現するためには、電子が占有する準位のエネルギーを深くしつつ、正孔の準位を浅くする必要がある。

そこで我々は、まず「非結合性軌道」を利用することを考えた。高対称性の結晶構造中では、金属や非金属元素の電子軌道が正味の結合・反結合軌道を作ることができず、非結合性軌道を形成することがある。金属と非金属元素の非結合性軌道は浅い価電子带上端と深い伝導帯下端を形成するため、正孔と電子両方の電気伝導キャリアを安定化させることができると考えた。

次に、高対称性を持つ立方晶ペロブスカイト型構造を有する化合物は正孔、電子共に非結合性軌道から成る価電子带上端と伝導帯下端を占有するため、p 型 / n 型伝導に適したエネルギーバンド構造を持っている。しかし、その立方晶ペロブスカイトの価電子带上端と伝導帯

下端は間接遷移型のバンド構造を持つため、高効率の発光は期待できない。そこで、立方晶ペロブスカイトの長周期構造を選択することにより、バンドを物質内部で意図的に折りたたみ、直接遷移型のバンド構造を得ることを考えた (図 2b)。

図 3a にこれらの設計指針をもとに選定した斜方晶 SrHfS<sub>3</sub> の結晶構造とバンド構造を示す。SrHfS<sub>3</sub> は立方晶ペロブスカイトの格子定数 a、b、c をそれぞれ  $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$  倍した長周期構造を持つ。この長周期構造に起因して、第一原理計算により求めた SrHfS<sub>3</sub> のバンド構造は直接遷移型となっており、高効率な光の吸収、発光が期待できた。また硫黄 (S) の p 軌道とハフニウム (Hf) の d 軌道でそれぞれ形成される価電子帯上端と伝導帯下端は、真空準位から見てそれぞれ -6 から -4 eV 付近に位置しており、いずれも p 型 / n 型ドーピングに適した準位となっており、これは設計指針に合致した新材料だった。

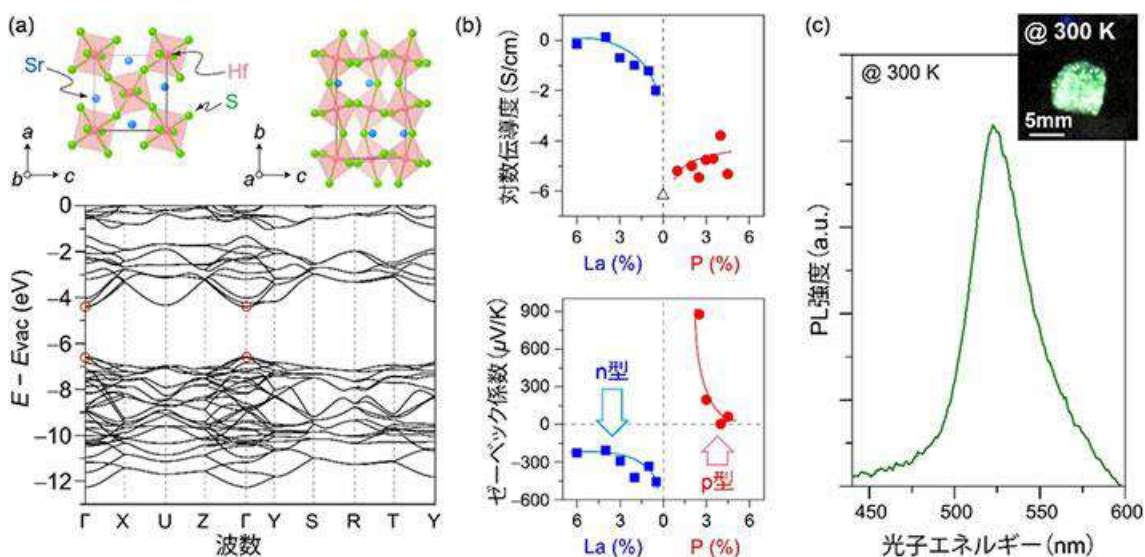


図 3. SrHfS<sub>3</sub> の電子構造と電気・発光特性。(a) 斜方晶系の結晶構造と直接遷移型のバンド構造。(b) 電気伝導度 (上)・ゼーベック係数 (下) とドーピング濃度の関係 (c) 室温における緑色発光スペクトルと実際の写真

そこで我々は、その SrHfS<sub>3</sub> 試料を固相反応法で合成した。リン (P) およびランタン (La) を、それぞれ硫黄 (S)、ストロンチウム (Sr) 位置に適量で置換することにより、p 型および n 型の電気伝導性を制御できることを実験的に実証した (図 3b)。また、フォトルミネッセンス (PL) 測定からは、室温においても目視可能なほど明るい緑色発光 (波長 520 nm) が観測された (図 3c)。これらの結果は、SrHfS<sub>3</sub> が緑色発光ダイオード用の半導体材料として有望であることを示しているのと同時に、今回の材料設計の有用性も実証していると言える。今後、単結晶薄膜を用いた pn 接合を作製することにより、より高効率の次世代緑色 LED が実現できると期待される。

(日文发布全文 <https://www.titech.ac.jp/news/2019/043954.html>)

文 JST 客观日本编辑部