

多元化合物の電子構造と光物性

佐藤勝昭(委員)

東京農工大学名誉教授 (リサーチアドバイザー)
科学技術振興機構(JST)研究開発戦略センター(CRDS)特任フェロー

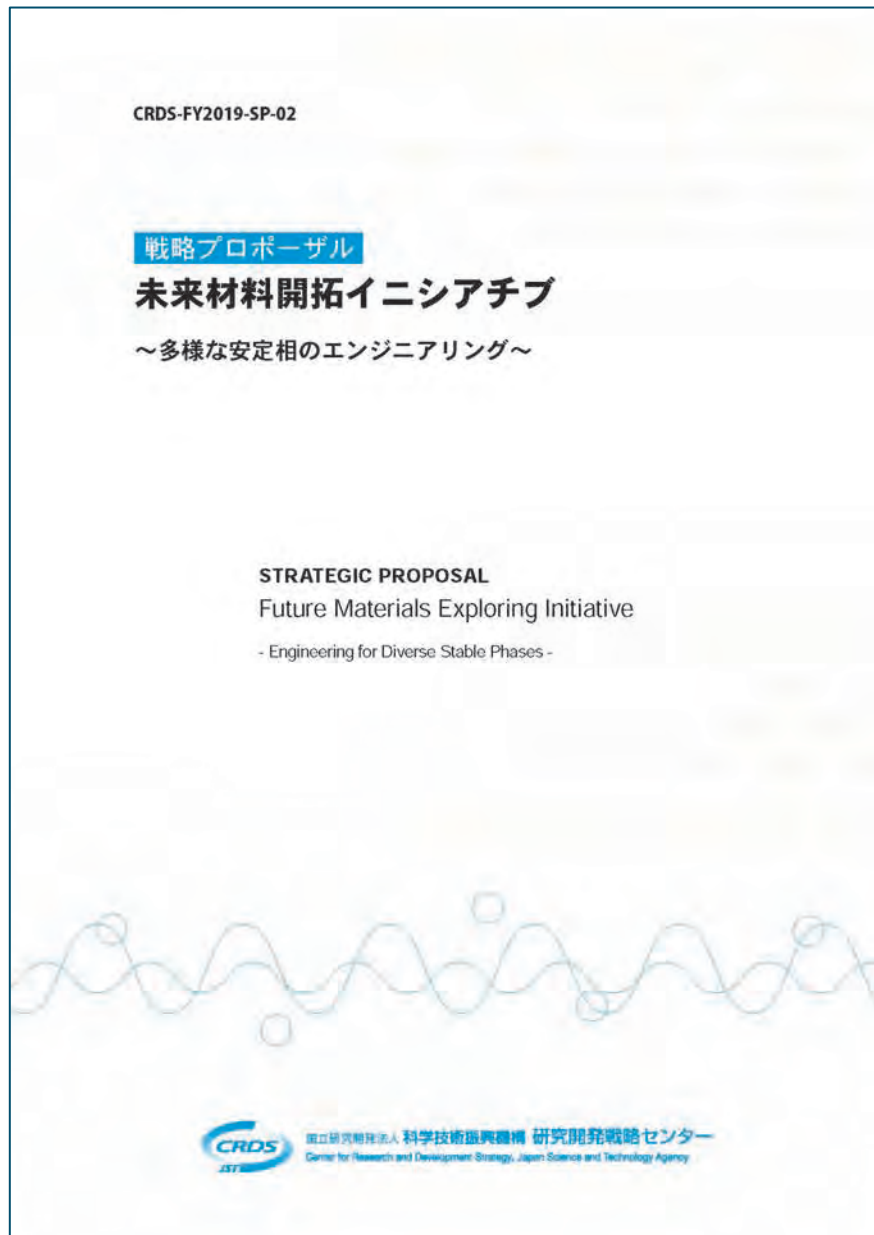
Contents

1. イントロダクション 今なぜ多元系？
2. カルコパイライト型化合物半導体の電子構造と光物性
 - 2.1 カルコパイライトとは
 - 2.2 カルコパイライトの物性は面白い
 - 2.3 多様な成長法
 - 2.4 PV以外にも広がる応用
3. おわりに：多元系の限りない可能性を求めて

1. イントロダクション 今なぜ多元系？

JST CRDS戦略プロポーザル 「未来材料開拓イニシアティブ ～多様な安定相のエンジニアリング～」より

- ▶ CRDSでは2019年9月、標記の戦略プロポーザルを提言しました。ここでは、材料創製の探索範囲をこれまで人類が扱ってこなかった未開拓の領域まで大きく拡大することで、高性能・高機能化、複数機能の共存、相反する機能の両立などの材料に対する高度化した要求に応えうる未来材料を創製するための研究開発戦略です。
- ▶ 環境エネルギーデバイスでは、太陽電池・熱電等で、多元素からなる材料が検討されていますが、元素数が増えることで、多様な安定相が出現し、その中に高機能な新材料が見いだされる可能性を秘めています。



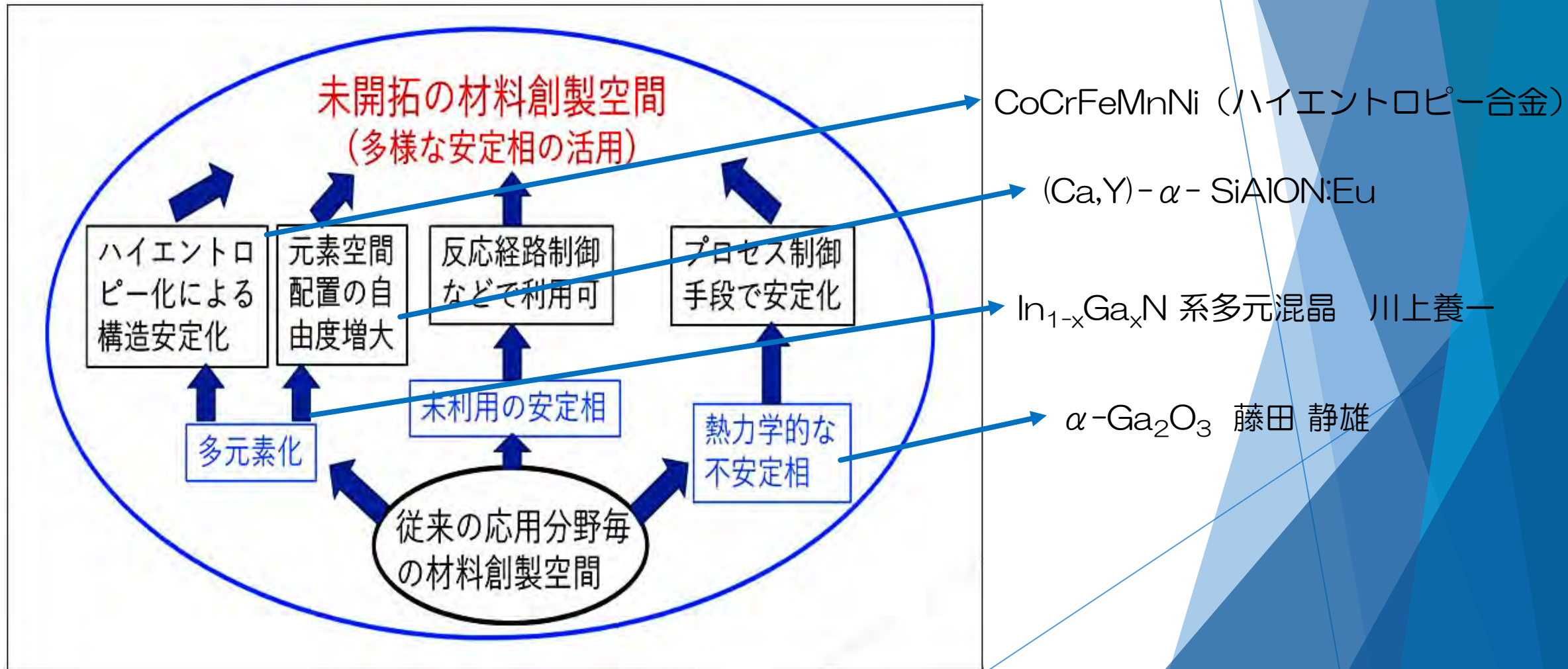
高機能材料開発に対する要求

機能材料	機能に対する要求	現在開発中の材料例
蓄電池固体電解質	高速Liイオン伝導と広い電位窓の共存	LiSnSiPS
蓄電池正極材料	高Li吸蔵・放出特性と安全性の両立	LiMnNiCoO
太陽電池	高い変換効率と長期信頼性の共存	CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂ , CH ₃ NH ₃ PbI ₃
構造材料	軽量化と高強度、高強度・強靱性の両立	CoCrFeMnNi (ハイエントロピー合金)
熱電変換材料	高電気伝導度と低熱伝導の両立	PbNaGeTe、 SrTiO ₂ /SrO積層構造
磁石材料	高保磁力と高飽和磁化の両立	NdLaCeFeB
ワイドギャップ半導体	高耐圧と高速動作（高周波動作）の両立	α -Ga ₂ O ₃ (準安定相)
蛍光体	多様な発光波長と高輝度の共存	(Ca,Y)- α -SiAlON:Eu 多元窒化物
触媒	高い触媒機能と耐熱性、低コストの共存	PdRu:Ir
水・ガス分離膜	高い物質選別性と高処理能力の両立	ゼオライト、MOF

藤田静夫先生

川上養一先生

材料探索範囲の拡大



R3年度戦略目標

令和3年度 戦略目標及び研究開発目標について

- 国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)及び日本医療研究開発機構(AMED)では、文部科学省が定める戦略目標研究開発目標(以下、戦略目標等という。)の下、組織・分野の枠を超えた研究体制を構築し、戦略的に基礎研究を推進する「創造研究推進事業」及び「革新的先端研究開発支援事業」を実施しています。
- この度、文部科学省において、論文動向等の分析の他、有識者へのヒアリング等を通じて、科学的価値や経済・社会的インパクトを多角的な観点から議論し、戦略目標等を策定しました。
- 幅広い分野の研究者の結集と融合により、ポストコロナ時代を見据えた基礎研究を推進します。

グリーン社会の実現(脱炭素社会・循環経済への対応)

1. 資源循環の実現に向けた結合・分解の精密制御 (JST)
2. 複雑な輸送・移動現象の統合的理解と予測・制御の高度化 (JST)

デジタル社会の形成(DXによるイノベーション推進)

3. Society 5.0時代の安心・安全・信頼を支える基盤ソフトウェア技術 (JST)
4. 『バイオDX』による科学的発見の追求 (JST)
5. 元素戦略を基軸とした未踏の多元系・複合・準安定物質探査空間の開拓 (JST)

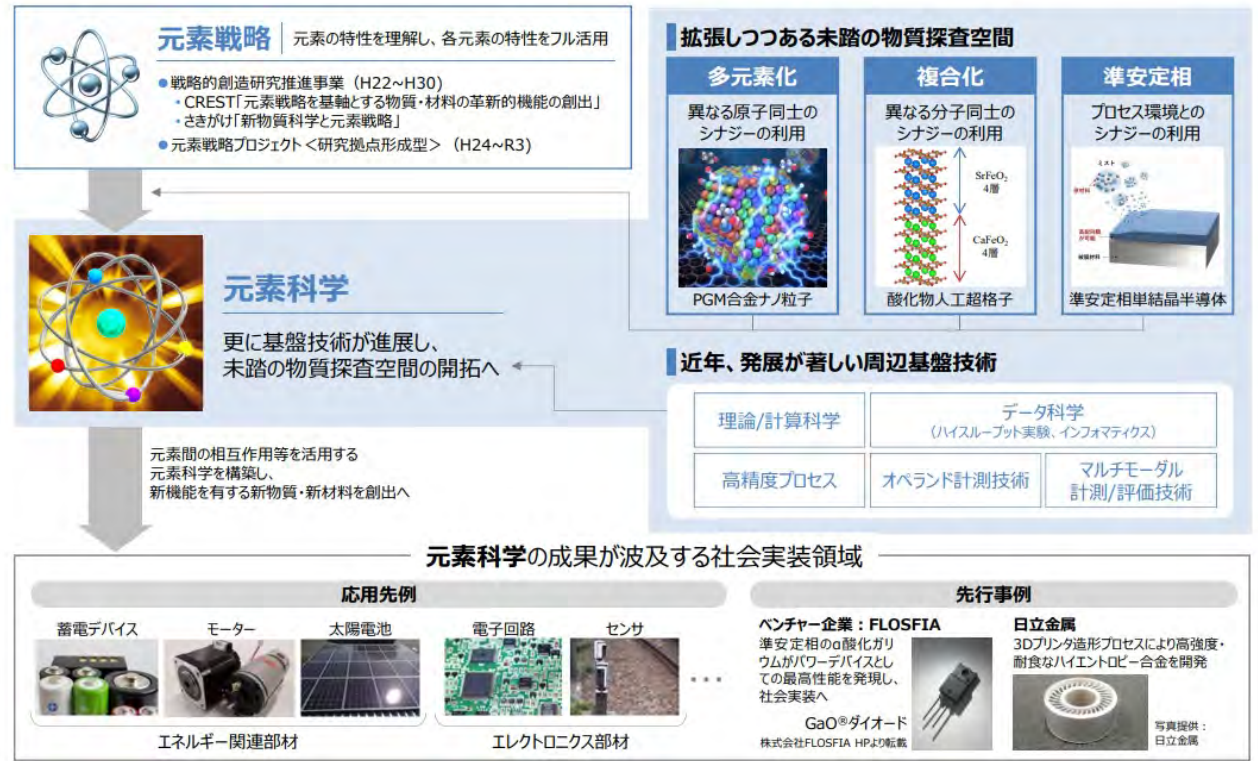
コロナ後の新たな社会の創造(JST/AMEDの連携強化)

6. 感染症創薬科学の新潮流 (AMED)
7. 「総合知」で築くポストコロナ社会の技術基盤 (JST)
8. ヒトのマルチセンシングネットワークの統合的理解と制御機構の解明 (JST・AMED共通の目標として一体的に推進)

※それぞれの戦略目標等について、括弧書きの法人に対して文部科学省から提示。4月以降、JST及びAMEDにおいて公募予定。



元素戦略を基軸とした未踏の多元系・複合・準安定物質探査空間の開拓



この講演で取り上げる内容

- ▶ 多元系はいわば無限の組み合わせが考えられるのですが、半導体では、ダイヤモンド構造に由来するカルコパイライト、ケステライト化合物が太陽電池材料としてよく研究されています。
- ▶ この講演では、カルコパイライト系を中心に、その電子構造と光物性、さらには、応用を考えます。

2. カルコパイライト型化合物半導体の 電子構造と光物性

2.1 カルコパイライトとは

2.2 カルコパイライトの物性は面白い

2.3 多様な成長法

2.4 PV以外にも広がる応用

2.5 広い視点でカルコパイライトを見る

2.1 カルコパイライトとは？

- ▶ カルコパイライト(Chalcopyrite)とは金色の鉱物である黄銅鉱 CuFeS_2 の英名である。
- ▶ この物質は、 ZnS に代表される閃亜鉛鉱(ZB)構造を2段重ねにして Zn を Cu と Fe の2元素で秩序正しく置き換えた正方晶の結晶構造をとる反強磁性の半導体である。
- ▶ 構成元素は全て他の元素の四面体で取り囲まれており、原子同士は強い共有結合で結びついている。
- ▶ 最近、NIMSのグループの研究から熱電材料として脚光を浴びている。

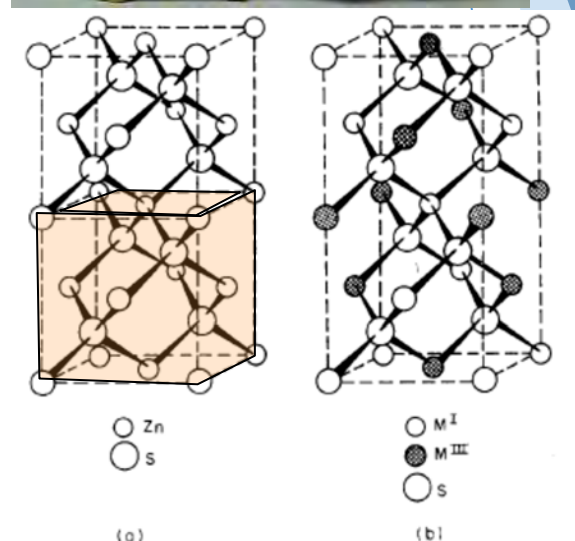
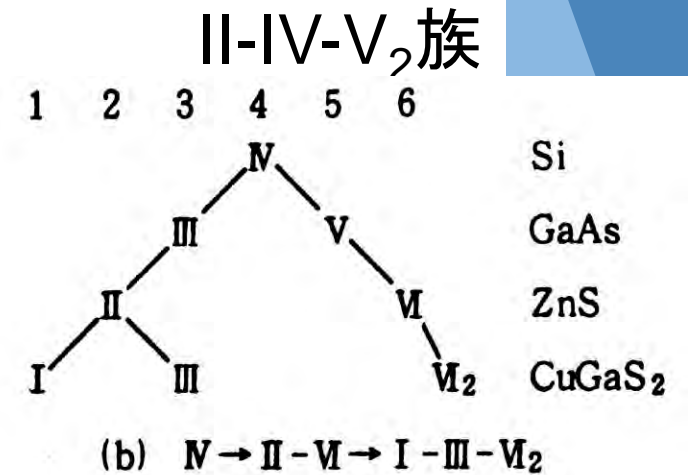
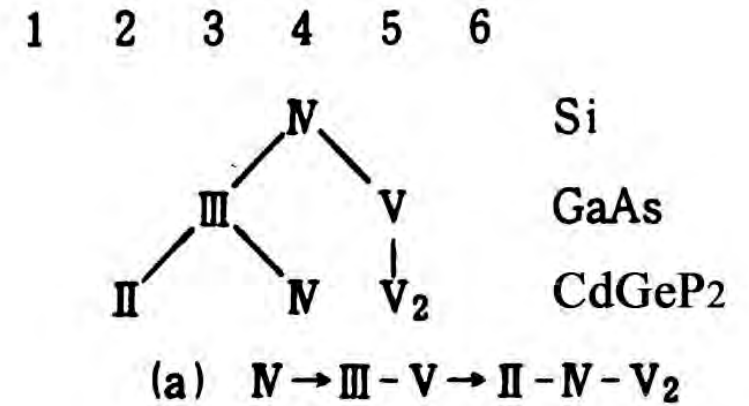


FIG. 2.1. The tetragonal chalcopyrite structure illustrated for the I-III-VI₂ compounds. Two cubic zincblende structures are illustrated on the left.

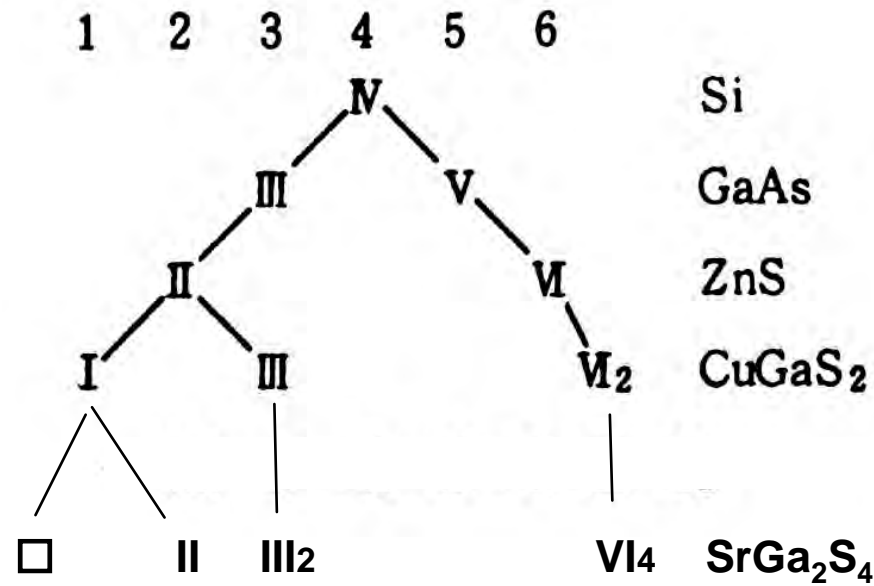
カルコパイライト系半導体

- ▶ カルコパイライトの仲間には同じ結晶構造をもつ ABC_2 という組成式をもつ化合物があり、1960年代より応用上の関心を集めてきた。
- ▶ 図に示すように、 ABC_2 型化合物半導体には、2系統のものがある。1つはIV族→III-V族→II-IV- V_2 族という系列、もう1つはIV族→II-VI族→I-III- VI_2 族という系列である。



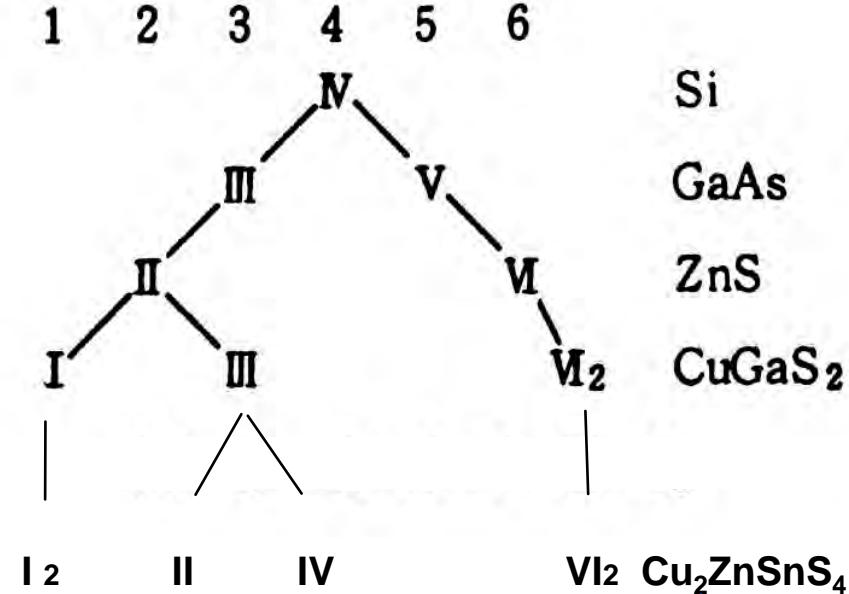
I-III- VI_2 族

多元化のさらなる流れ



Defect chalcopyrite
ワイドギャップ材料
として注目

チオガ
レート



InやSeを使わないPV材料
として注目

ケステ
ライト

7元化合物も知られている。
組み合わせは無限大:新材料がかくれているかも

2.2 カルコパイライトの物性は面白い

- ▶ バンドギャップの広範なカバレッジ
- ▶ I-III-VI₂族半導体の強い吸収
- ▶ Cu-III-VI₂の価電子帯の特徴
- ▶ 正方晶による光学異方性・非線形光学
- ▶ 等価なのにイオン性が違う2つのカチオンサイト
- ▶ 遷移金属が導入されやすい
- ▶ II-IV-V₂:Mnの室温強磁性

バンドギャップの広範なカバレッジ

- ▶ バンドギャップは0.26~3.5eV の広い範囲に及び、格子定数も5.3~6.3 という幅を持つので、II-VI族やIII-V族基板にエピタキシャル薄膜を作製するときの材料選択の自由度が非常に広い。
- ▶ また、多くのものがp、n 両伝導型を示すということも大きな特徴である。一般にI-III-VI₂ 族の方がII-IV-V₂ 族よりイオン性が強く、バンドギャップも大きい。
- ▶ 移動度はI-III-VI₂ 族よりII-IV-V₂ 族の方が大きい。

I-III-VI₂族カルコパイライト半導体の物性

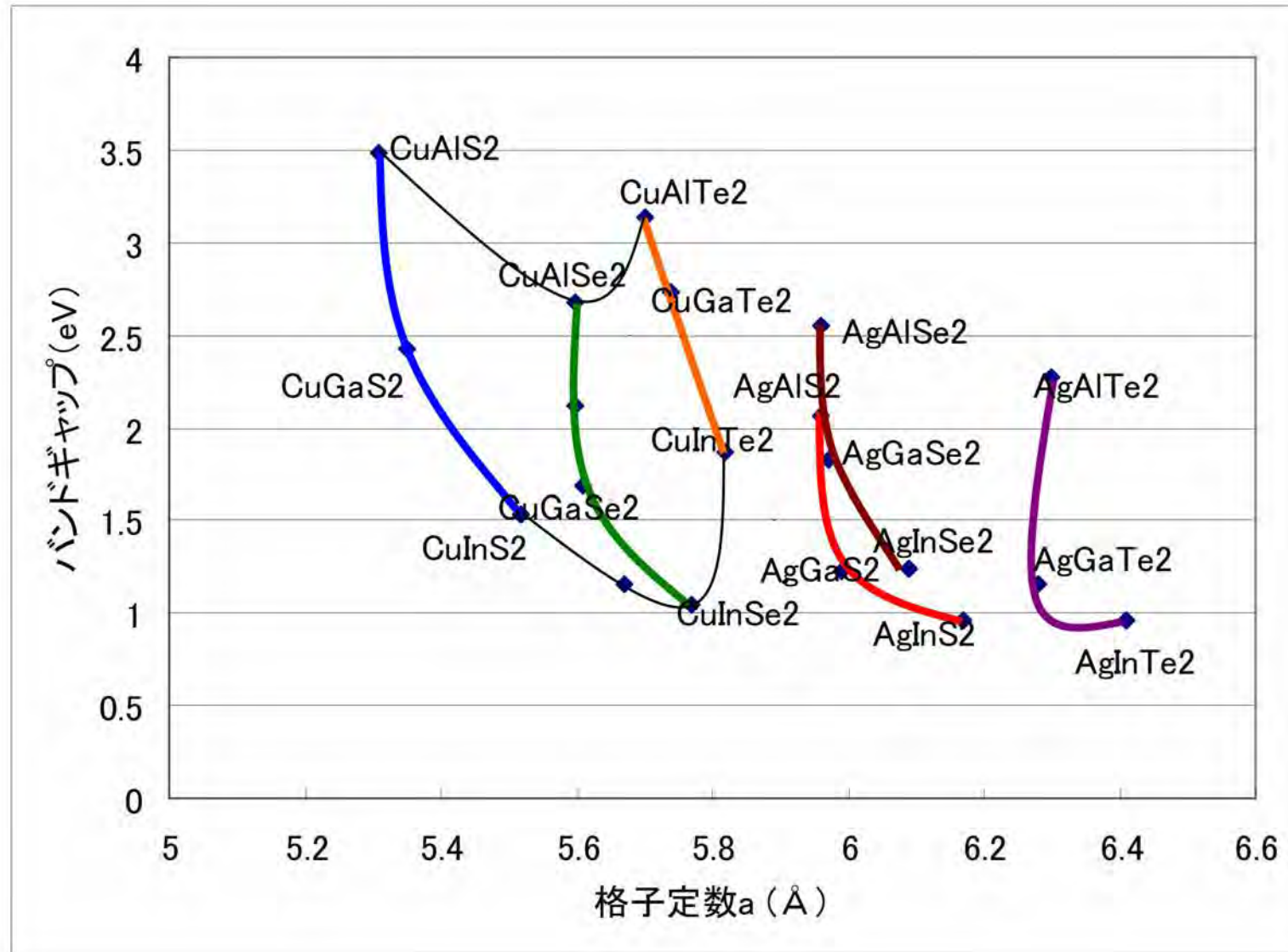
I-III-VI₂族カルコパイライトの物性一覧

物質名	イオン度	禁制帯幅 (eV)	融点 (°C)	結晶パラメーター				移動度(cm ² /V·s)		屈折率
				a [Å]	c [Å]	c/a	u	μ _n	μ _p	
CuAlS ₂	0.533	3.49	1302	5.31	10.42	1.961	0.27	2		2.48
CuAlSe ₂	0.512	2.67	1202	5.60	10.90	1.945	0.26	1		2.64
CuAlTe ₂	0.448	2.06	1137	5.96	11.78	1.975	0.25			2.99
CuGaS ₂	0.531	2.43	1280	5.35	10.47	1.958	0.25		15	2.49
CuGaSe ₂	0.483	1.68	1070	5.61	10.99	1.960	0.25	24	40	2.72
CuGaTe ₂	0.423	1.23	870	5.99	11.91	1.987	0.25		60	3.01
CuInS ₂	0.547	1.53	1050	5.52	11.06	2.005	0.20	90	15	2.53
CuInSe ₂	0.504	1.04	990	5.77	11.55	2.001	0.22	1150	50	2.70
CuInTe ₂	0.447	0.96	780	6.17	12.34	2.000	0.23	30	100	3.05
AgAlS ₂	0.597	3.13	1147	5.70	10.26	1.802	0.30			2.42
AgAlSe ₂	0.558	2.55	950	5.96	10.75	1.805	0.27			2.59
AgAlTe ₂	0.504	2.27	727	6.30	11.83	1.878	0.26			2.90
AgGaS ₂	0.575	2.73	1040	5.74	10.26	1.786	0.28			2.38
AgGaSe ₂	0.539	1.83	850	5.97	10.88	1.823	0.27			2.61
AgGaTe ₂	0.481	1.15	720	6.28	11.94	1.897	0.26			2.94
AgInS ₂	0.605	1.87	880	5.82	11.17	1.920	0.25	150	64	2.46
AgInSe ₂	0.563	1.24	773	6.09	11.67	1.916	0.25	750	75	2.64
AgInTe ₂	0.509	0.96	680	6.41	12.56	1.962	0.25		100	2.97

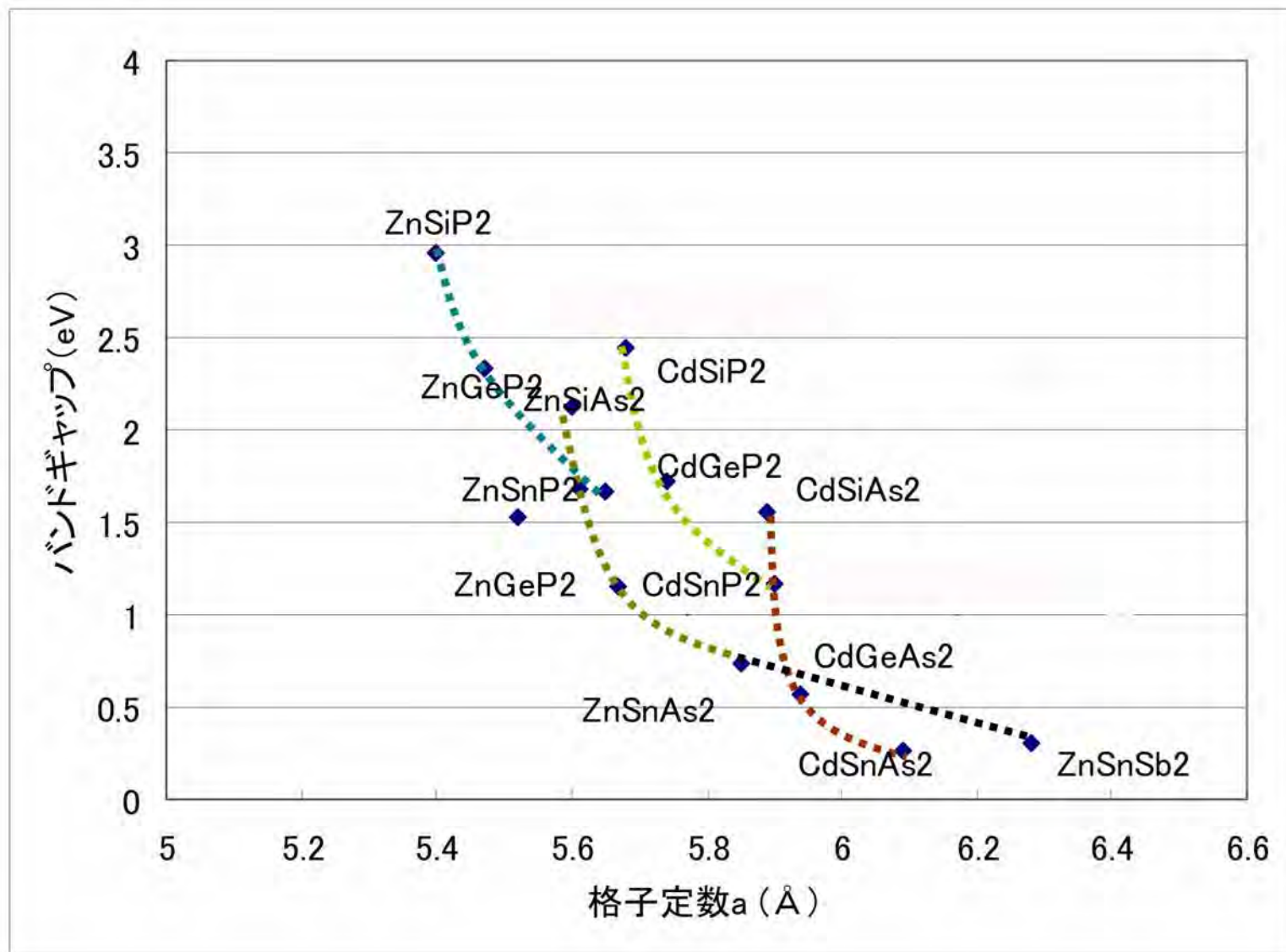
II-IV-V₂族カルコパイライト半導体の物性

	イオン度	禁制帯幅	融点	格子定数		c/a	u	μe	μh	屈折率
				a	c					
ZnSiP ₂	0.286	2.96	1370	5.40	10.44	1.933	0.27	260	11	2.95
ZnSiAs ₂	0.208	2.12	1096	5.60	10.88	1.94	0.27	40	170	3.22
ZnGeP ₂	0.204	2.34	1025	5.47	10.70	1.958	0.27		20	3.14
ZnGeAs ₂	0.130	1.15	850	5.67	11.15	1.967	0.26		23	3.38
ZnSnP ₂	0.194	1.66	930	5.65	10.30	2.00	0.24		55	3.21
ZnSnAs ₂	0.100	0.73	775	5.85	11.70	2.00	0.23		190	3.53
ZnSnSb ₂		0.3	407	6.28	12.55	2.00	0.23		70	
CdSiP ₂	0.332	2.45	1120	5.68	10.43	1.836	0.30	150	90	2.95
CdSiAs ₂	0.260	1.55	850	5.89	10.88	1.849	0.30		500	3.22
CdGeP ₂	0.271	1.72	790	5.74	10.78	1.877	0.28	1500	80	3.20
CdGeAs ₂	0.197	0.57	670	5.94	11.22	1.887	0.28	4000	1500	3.56
CdSnP ₂	0.292	1.17	570	5.90	11.51	1.951	0.27	2000	150	3.14
CdSnAs ₂	0.205	0.26	596	6.09	11.94	1.96	0.26	11000	190	3.46

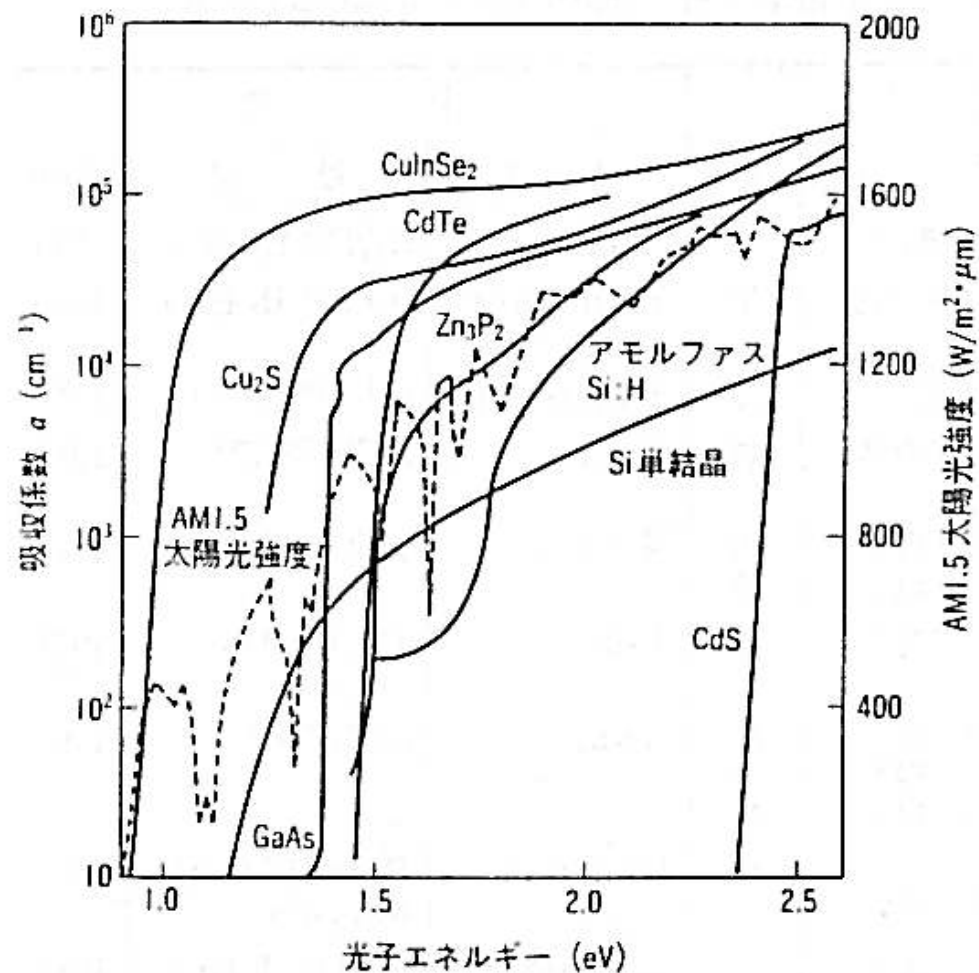
I-III-VI₂におけるバンドギャップvs格子定数



II-IV-V₂におけるバンドギャップvs格子定数



I-III-VI₂族半導体の高い吸収係数



- ▶ CuInSe₂の吸収係数は、吸収端直上の1.4eV付近で10⁵cm⁻¹に達している。
- ▶ CuInSe₂等は直接バンドギャップをもち、価電子帯がCu3dとSe4pの混成軌道からなるため状態密度が高く、この結果吸収係数も高いと考えられる。

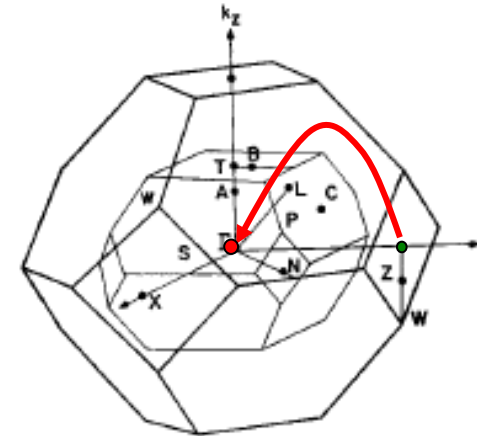
図4 CuInSe₂と他の半導体の吸収スペクトルの比較²¹⁾

2.3 カルコパイライト系の電子構造と物性

- ▶ 正方晶がもたらすバンドの折り返し
- ▶ Cu-III-Se₂族半導体の価電子帯の特殊性
価電子帯も伝導帯も電子状態は反結合軌道
- ▶ 正方晶がもたらす光学異方性
- ▶ 2つのカチオンサイトの結合性の違い
- ▶ 遷移元素や希土類元素を取り込む構造柔軟性
- ▶ Mn添加で強磁性半導体

正方晶がもたらす、バンドの折り返し

- ▶ カルコパイライト構造のブリュアン域は、閃亜鉛鉱構造のブリュアン域に比べ、 c 軸方向が周期が2倍になったことに対応して大きさが $1/2$ になるため、閃亜鉛鉱構造のZ点はカルコパイライトの Γ 点に折り返される。
- ▶ これによって、この構造の半導体のバンドギャップはすべて直接遷移型となる。



Comparison of the Brillouin zones of the zincblende and chalcopyrite lattices.

バンド構造

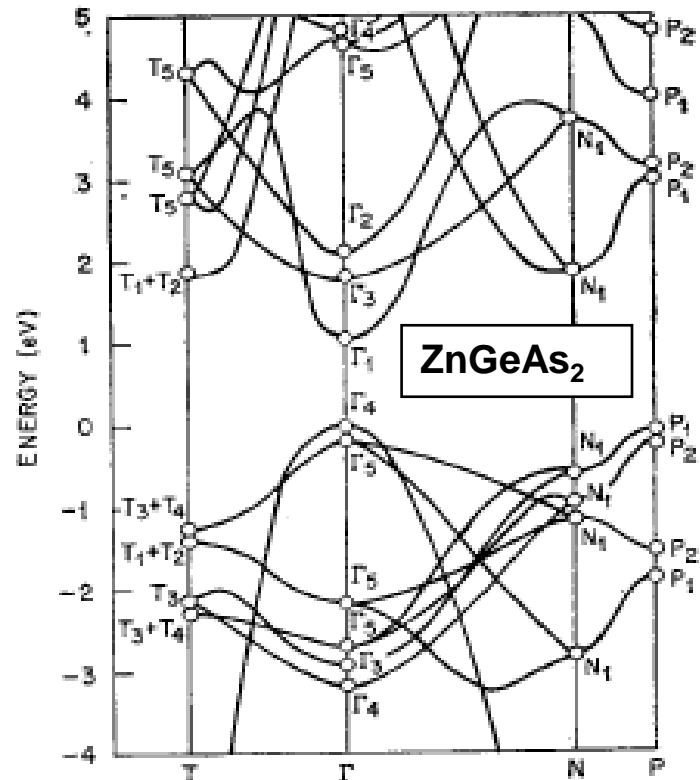


FIG. 3.2. Approximation to the band structure of ZnGeAs₂ obtained by imbedding the band structure of GaAs into the chalcopyrite Brillouin zone. (Shileika, 1973.)

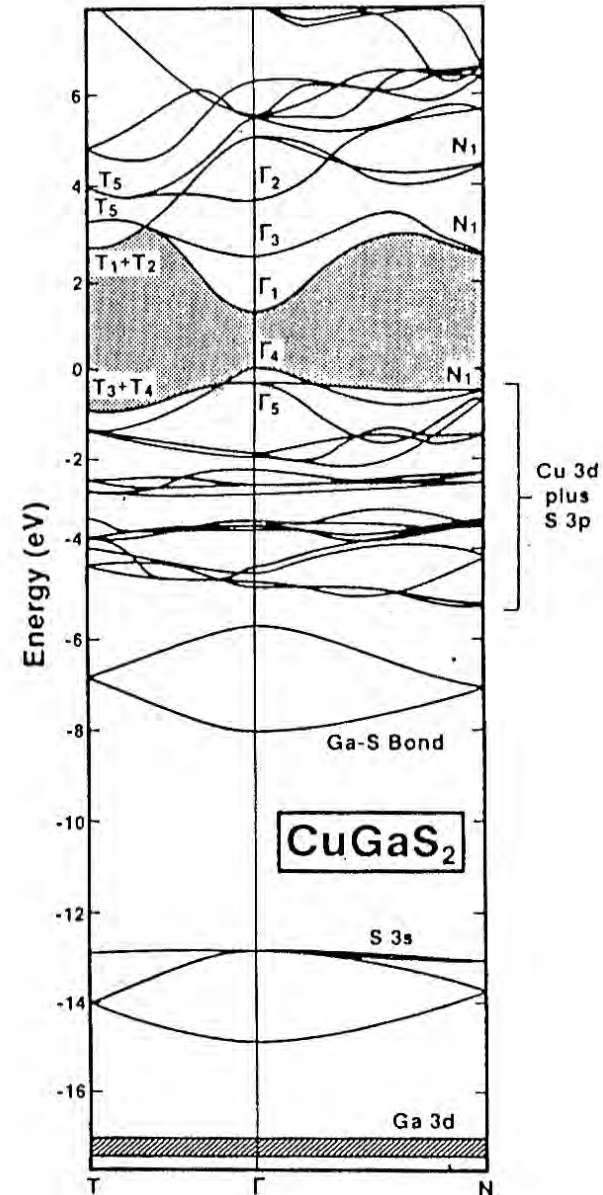
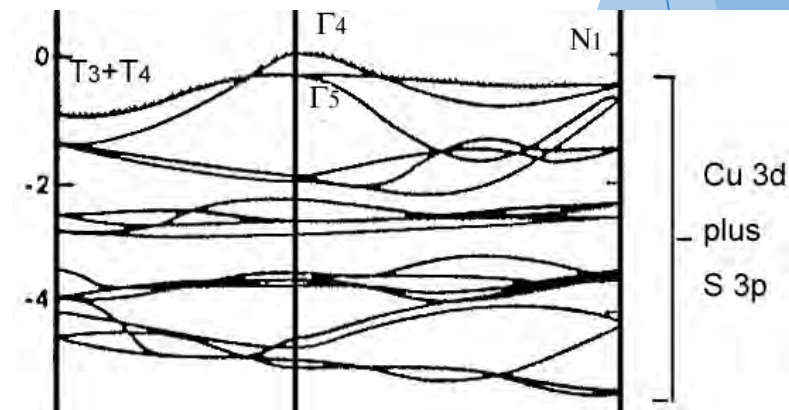
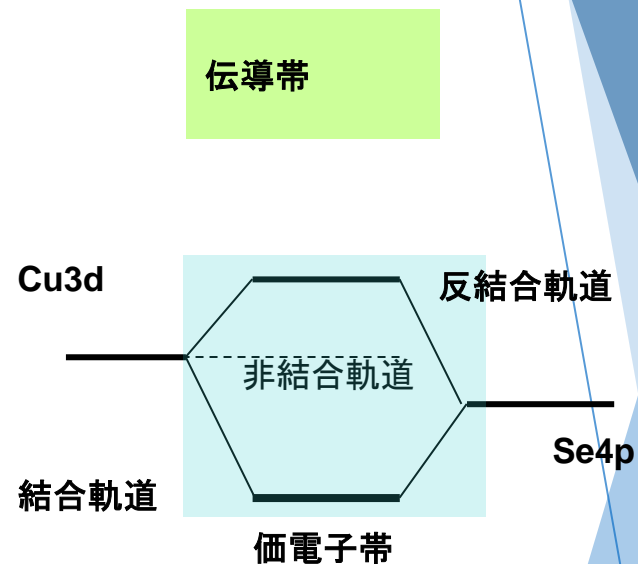


図-3 CuGaS₂のエネルギーバンド構造 (Jaffe, Zunger (文献9))による
J. E. Jaffe, A. Zunger: Phys. Rev. B 28 (1983) 5822

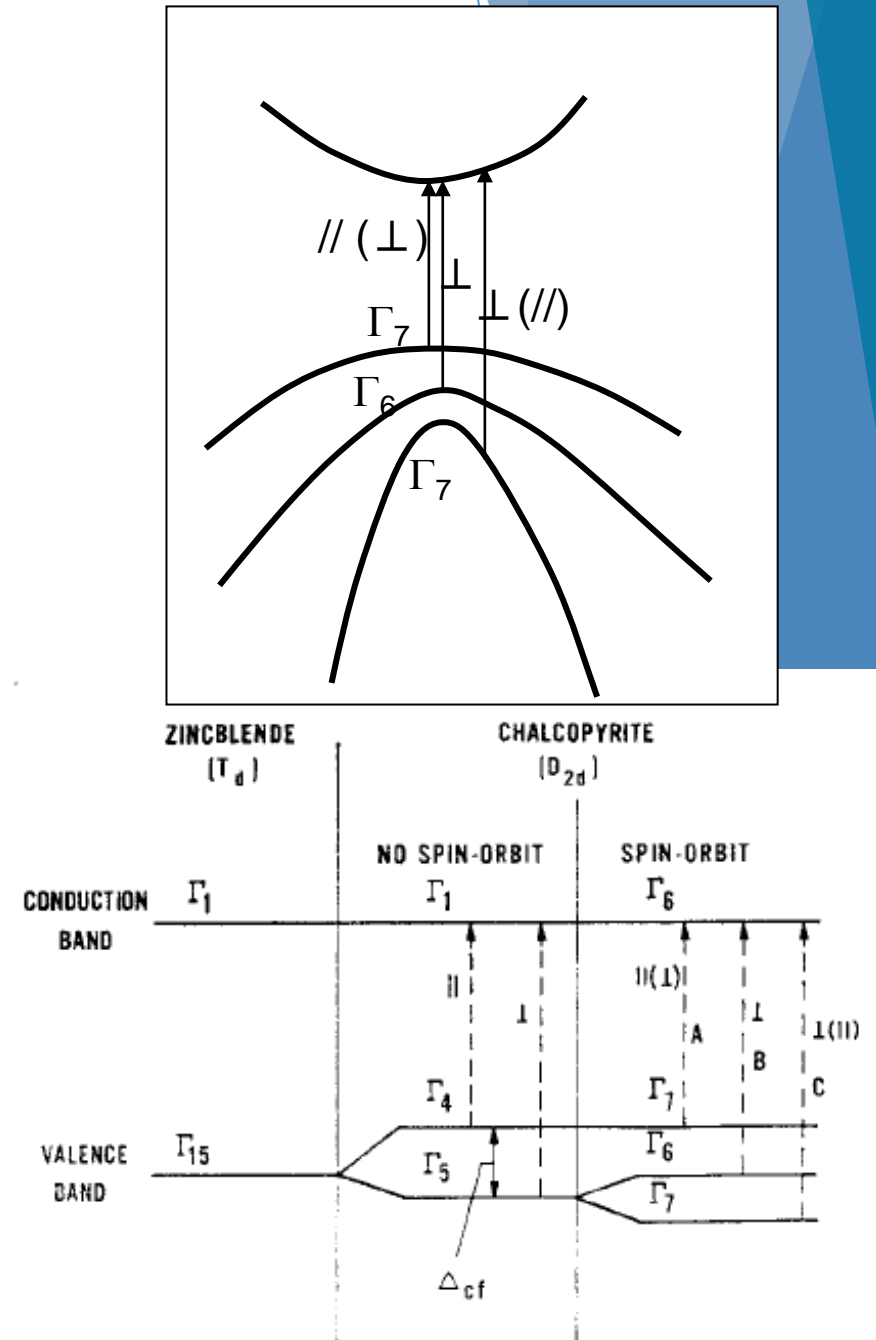
Cu-III- Se_2 族半導体の価電子帯の特殊性

- ▶ 通常の化合物半導体、たとえばZnSの場合は、伝導帯の底はZnの3s,3pとSの3pとの反結合軌道であり、価電子帯の頂は結合軌道である。
- ▶ このため、空孔ができるバンドギャップ内に非結合のダングリングボンドが生じ、深い準位を形成する。
- ▶ 一方、 CuInSe_2 では、価電子帯の頂は反結合軌道なので非結合軌道は価電子帯内にとどまりギャップ内に深い準位を作りにくい。

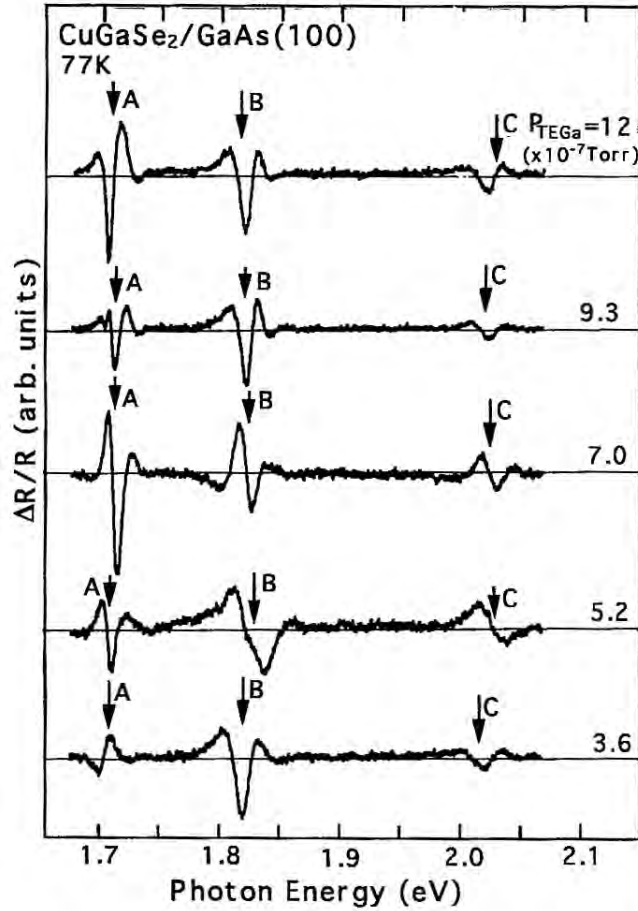


正方晶による光学異方性

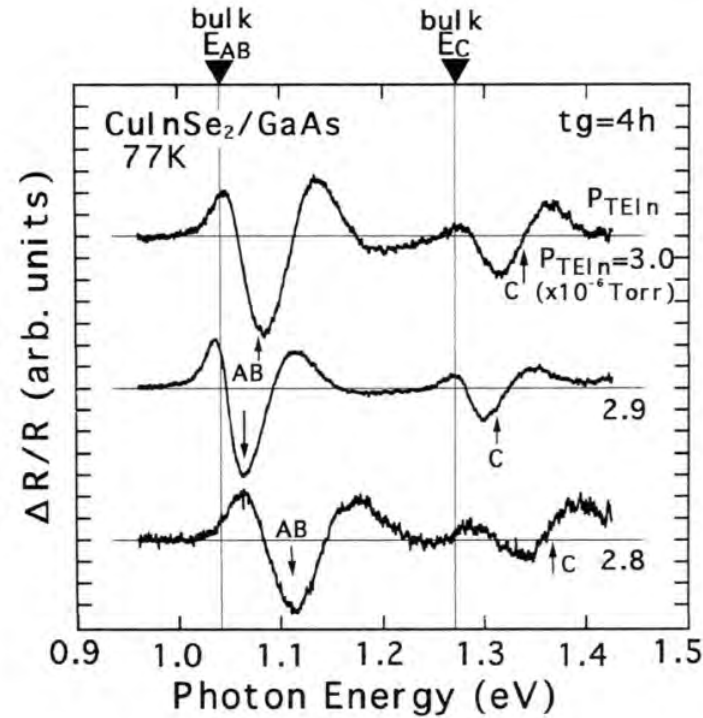
- ▶ 価電子帯は、正方晶ひずみとスピン軌道相互作用のために3本に分裂する。
- ▶ このため、 $E//c$ と $E\perp c$ の偏光に対しバンド間遷移の選択則が生じ、この結果、屈折率の異方性が生じる。



光学吸収端の異方性



S. Shirakata et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L531



S. Shirakata et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1997) L1033

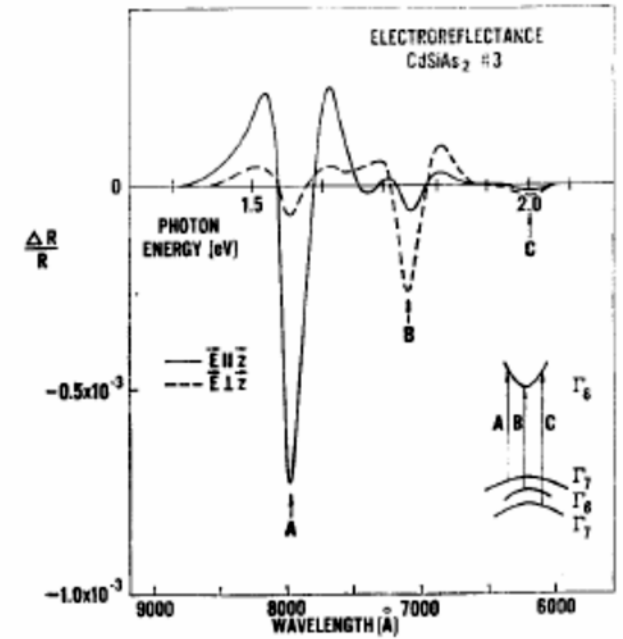
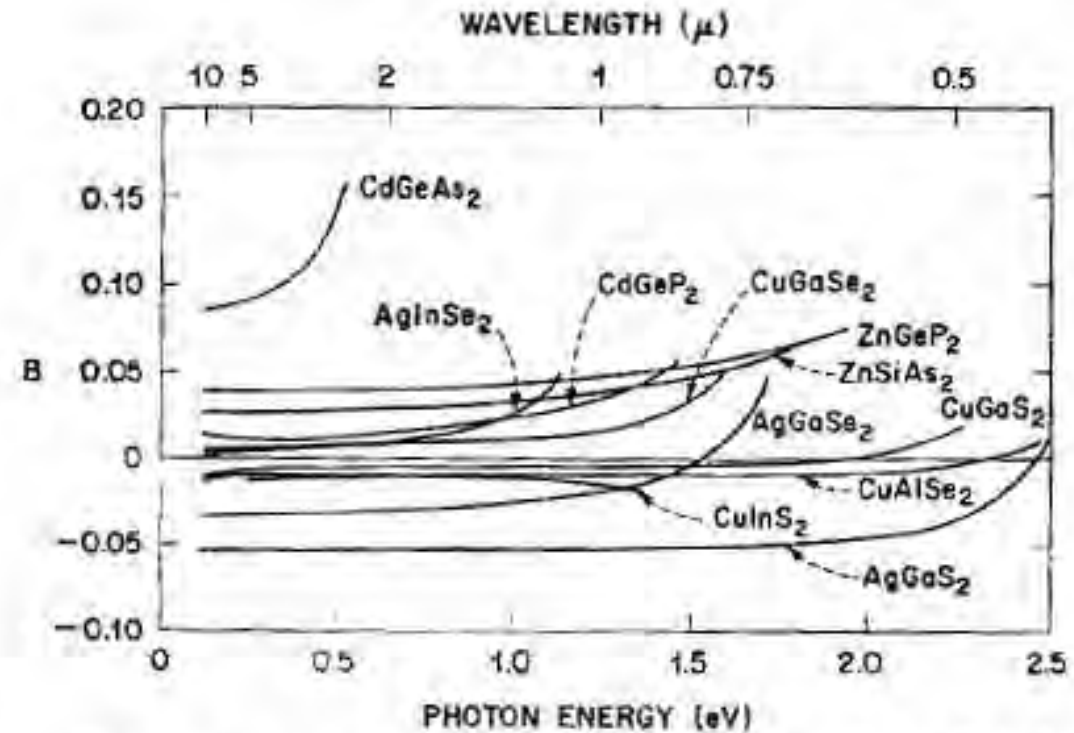


FIG. 3.6. Room-temperature electrolyte electroreflectance spectrum of a (112) platelet of CdSiAs₂ near the direct energy gap. (Shay and Buehler, 1971 b.)

カルコパイライト系半導体の複屈折

- ▶ 吸収端付近の消光係数スペクトルは $E//c$ と $E\perp c$ の偏光に対し異なる。
- ▶ このため、消光係数とクラマースクローニヒの関係で結びついている屈折率にも $E//c$ と $E\perp c$ によるちがいが生じる。



Room temperature birefringences ($B \equiv n^e - n^o$) of several ternary compounds (for references see Table 6.2).

大きな非線形光学定数

- ▶ CdGeAs₂およびCdGeP₂の非線形光学定数 d_{14} はGaAsのそれより大きい。また、 d_{14} が小さいAgGaSe₂においても、性能指数 δ_{14} を見ると、GaAsの2倍近い値をとる。
- ▶ 光学異方性と大きな非線形光学定数をもつため、赤外域のSHGやSFGなどの素子として応用された。

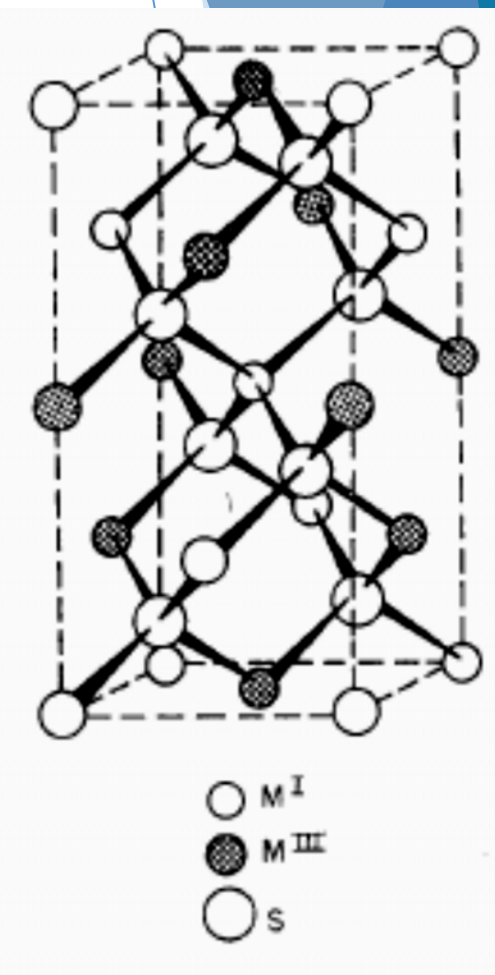
Crystal	$d_{14}/d_{14}(\text{GaAs})$	$\delta_{14}/\delta_{14}(\text{GaAs})$
CdGeAs ₂	2.62	1.58
CdGeP ₂	1.21	1.55
ZnGeP ₂	0.83	1.2
ZnSiAs ₂	0.81	0.96
CuInS ₂	0.079	0.46
CuGaS ₂	0.108	0.81
CuGaSe ₂	0.33	1.22
AgGaS ₂	0.134	1.37
AgGaSe ₂	0.368	1.86
AgInSe ₂	0.417	1.87

$$d_{14}(\text{GaAs})=215 \times 10^{-9} \text{cm/statVolt}=90.1 \times 10^{-12} \text{m/V.}$$

$$\delta_{14} = d_{14}/\chi_1^2\chi_2,$$

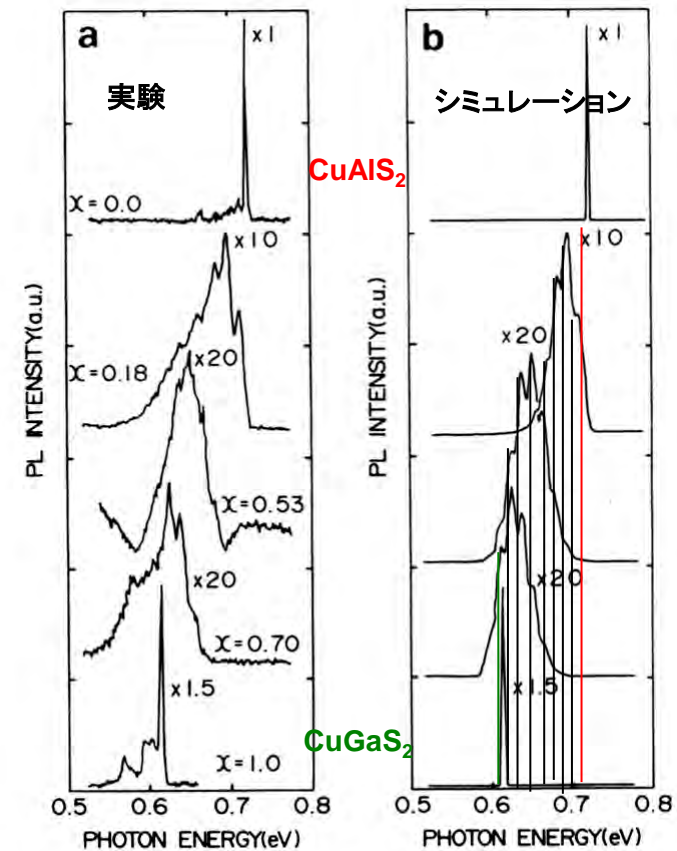
2つのカチオンサイト：等価？不等価？

- ▶ 右図で赤い丸と青い丸は結晶学的には等価である。いずれも4つのカルコゲナイドイオンの四面体で囲まれている。
- ▶ しかし、第2隣接まで見ると両者は、かなり違った環境のもとにあることがわかる。



CuAl_{1-x}Ga_xS₂:Feの鋭い赤外発光スペクトル

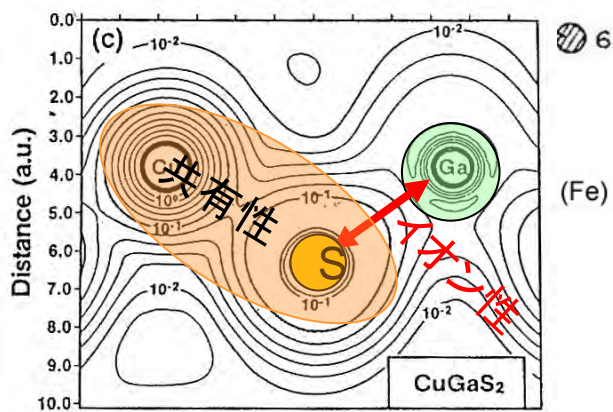
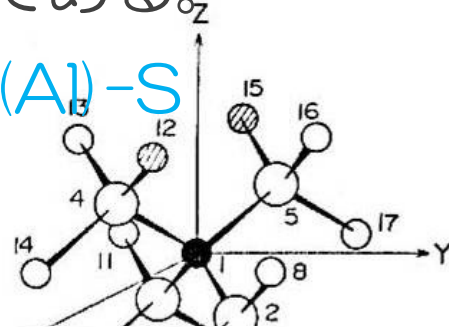
- ▶ CuAl_{1-x}Ga_xS₂:Feにおいては、赤外域にFe³⁺のd-d遷移と見られる鋭い赤外発光線が見られる。
- ▶ FeがCuサイトを占め、8個の第2隣接の3属サイトがAl→Gaと順に占められていくと考えるとスペクトルを説明できる。
- ▶ Cuサイトを占めたFeは局在的環境を感じていると思われる。



CuGa(Al)S₂におけるCuサイトとAl(Ga)サイト

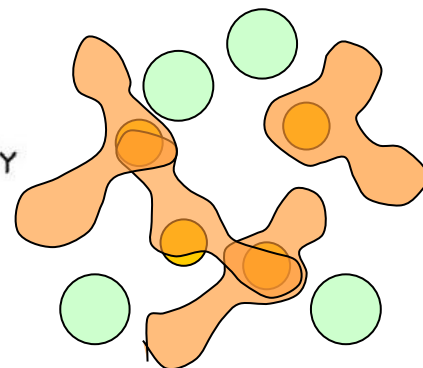
- ▶ CuGa(Al)S₂においてCuサイトの第2隣接はAlが8個、Cuが4個であるが、Ga(Al)の第2隣接はAlが4個、Cuが8個である。

- ▶ Cu-S結合は共有性、Ga(Al)-S結合はイオン性である。



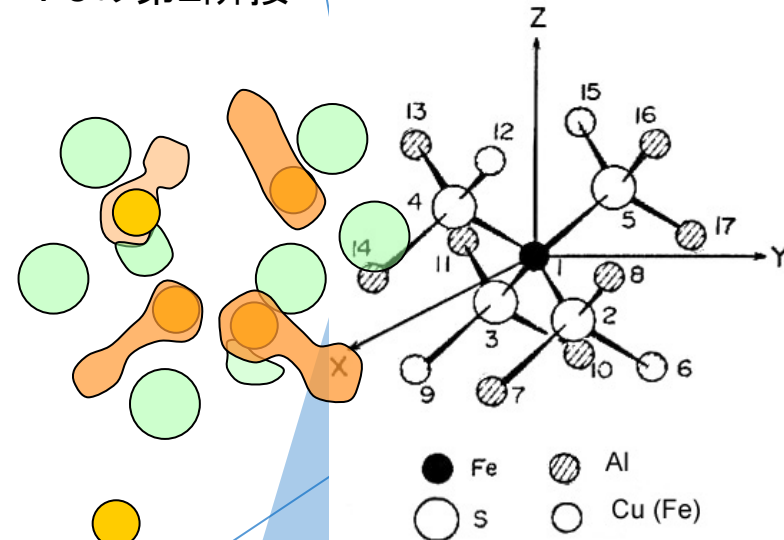
CuGaS₂の価電子帯の電子密度分布

Alサイトを置換した
Feの第2隣接



全体に共有結合
的環境にある。

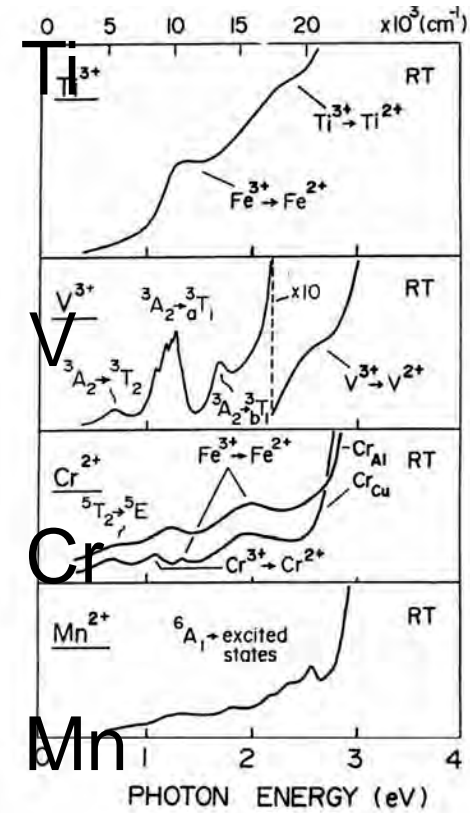
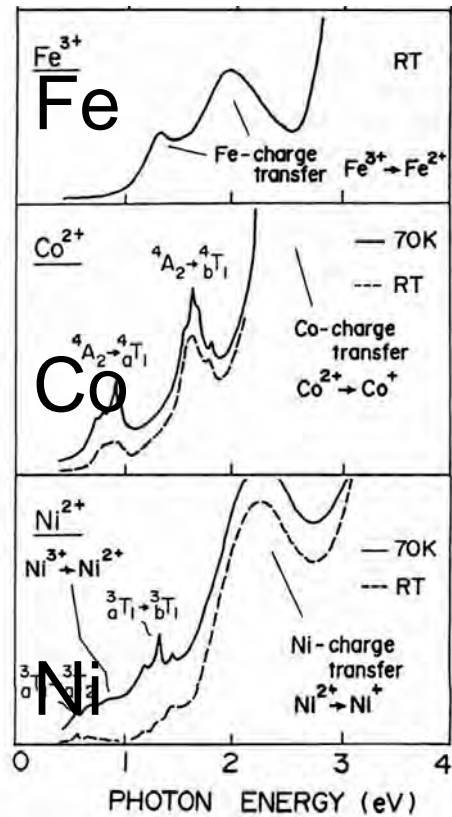
Cuサイトを置換した
Feの第2隣接



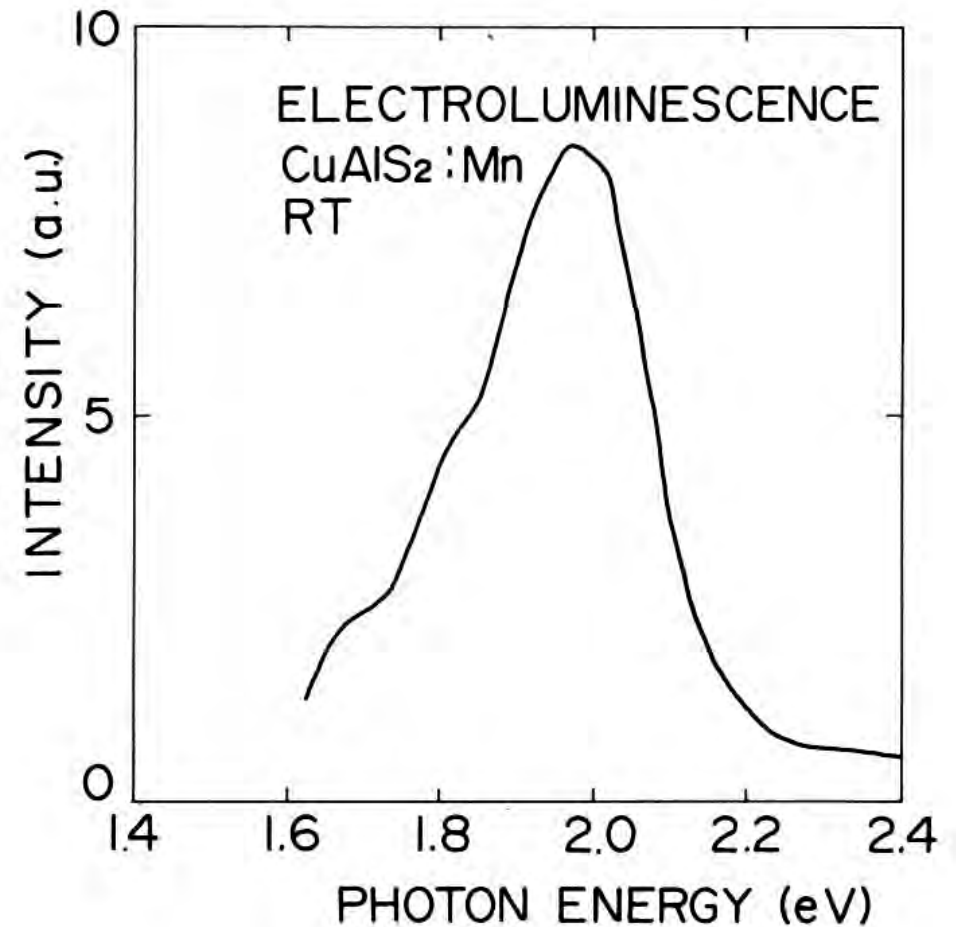
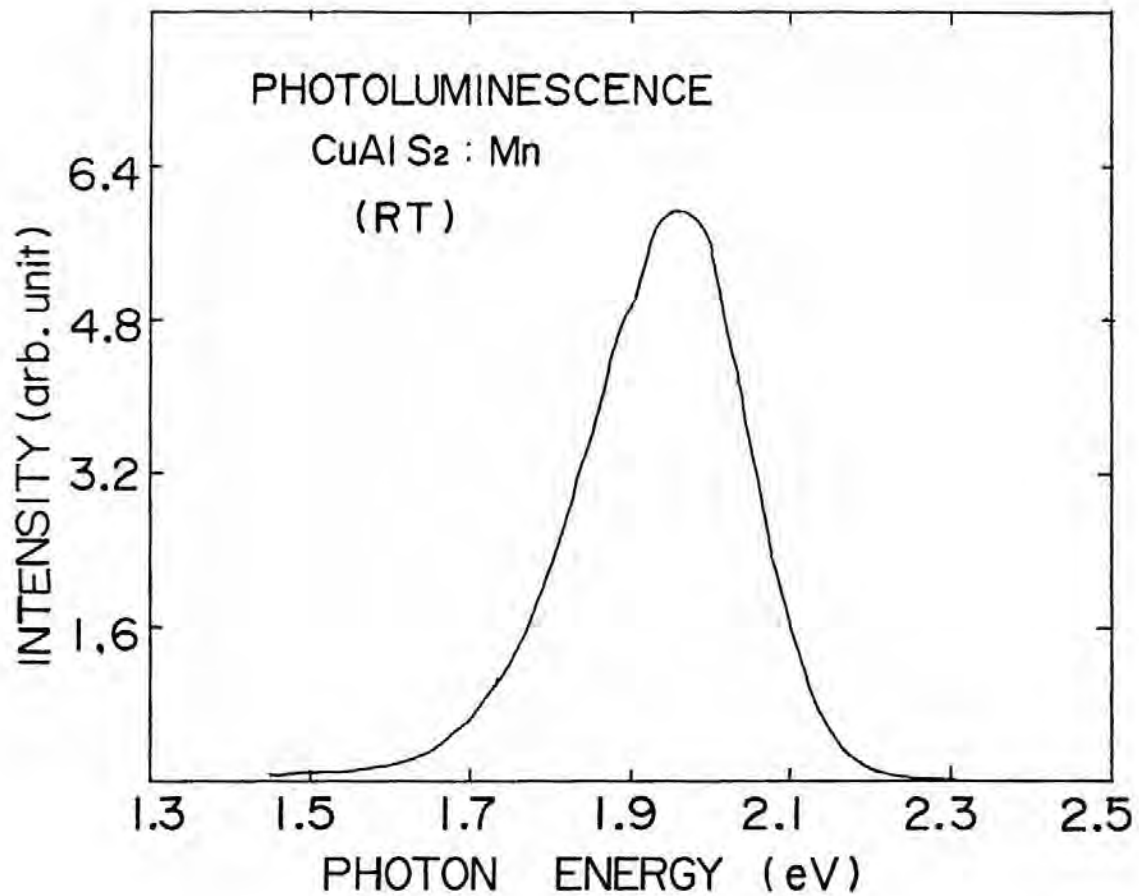
全体にイオン結合
的環境にある。

遷移元素・希土類元素を取り込む構造の柔軟性

遷移元素

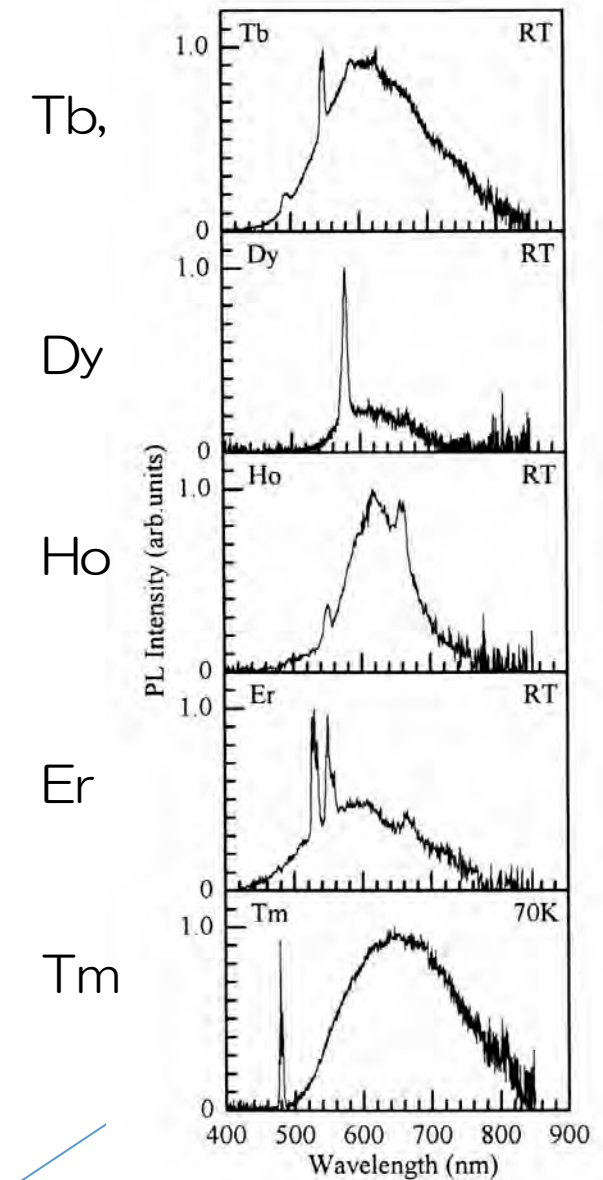


可視域で光る遷移元素はMnだけ



希土類だって入ります。

- ▶ 軽希土類(Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) を添加した CuAlS_2 は黄色、時には青色・青紫色発光を示すが、無添加でも見られるSA発光である。
- ▶ 重希土類(, Ho, Er, Tm) を添加した CuAlS_2 は、黄色の発光に加えて鋭いf-f遷移による発光線を可視域に示す。Ybについては赤外発光が見られる。
- ▶ 3価希土類イオン(R^{3+})の共有結合半径が Cu^+ のそれ(1.35 \AA)より小さい重希土類のみが添加される。 R^{3+} が Cu^+ を置換したことによる電荷不均衡は、III属サイトの欠陥・不純物の導入で補償される。

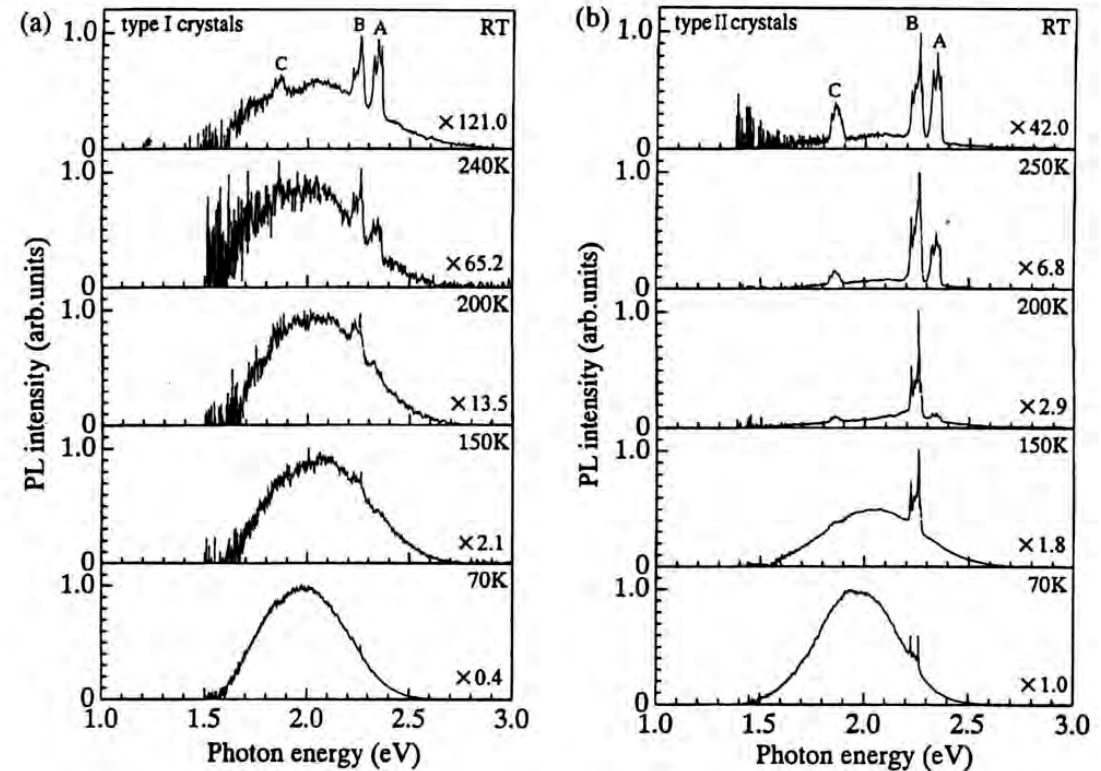


Feを添加してErを光らせる

- ▶ Er添加による黄色SA発光はFe添加で抑制され,Erによる緑色発光が増強される。
- ▶ 添加されたFeは Fe^{2+} としてAlサイトを置換し、ErのCuサイト置換による電荷不均衡を補償する。

without Fe-doping

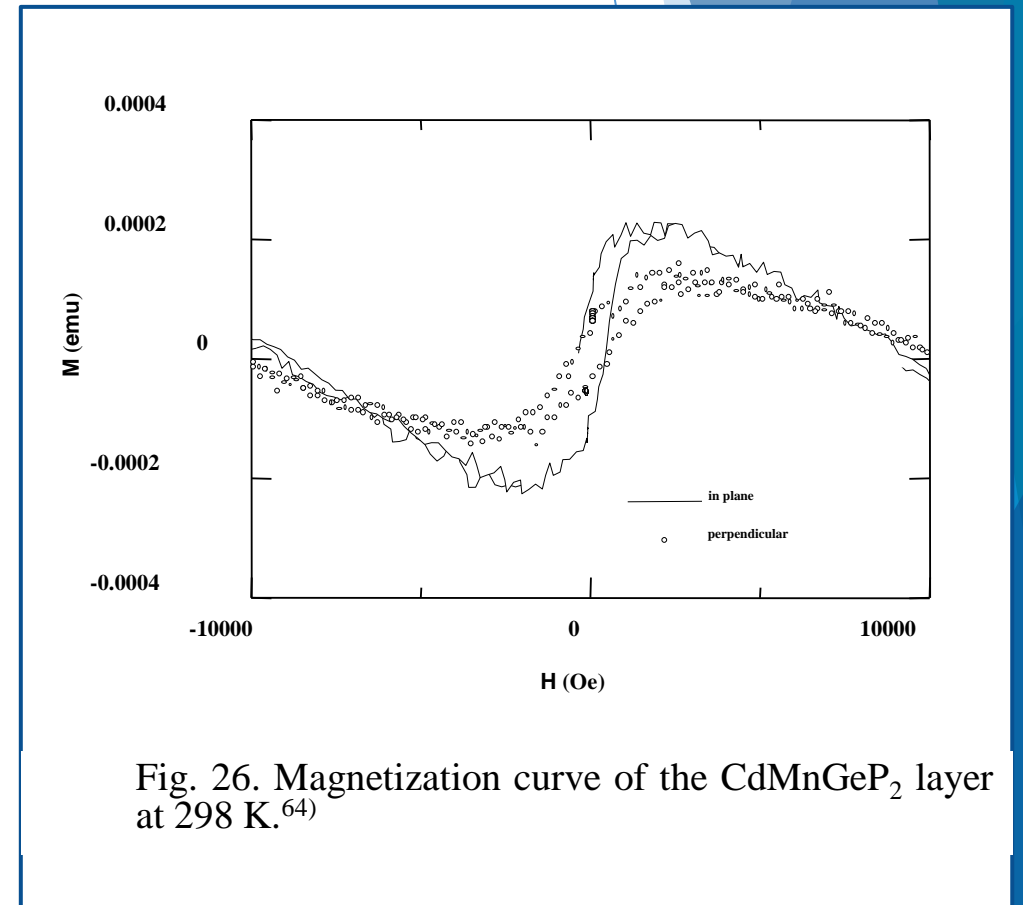
0.05 mol% Fe-doped



PL spectra for (a) type I (without intentional doping of Fe) and (b) type II (with 0.05 mol% Fe-doped) single crystals of Er-doped CuAlS₂ measured at different temperatures.

Mn添加II-IV-V₂の室温強磁性

- ▶ CdGeP₂:Mn (Medvedkin, Sato et al.)
 - ▶ Jpn. J. Appl. Phys. 39 Part 2 [10A] (2000) L949-L951
- ▶ ZnGeP₂:Mn (Cho et al.)
 - ▶ Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 257203
- ▶ ZnGeP₂:Mn (Ishida, Fujimori et al.)
 - ▶ Phys. Rev. Lett. 91[10](2003) 107202
- ▶ ZnSnAs₂:Mn (Asubar, Uchitomi et al.)
 - ▶ J. Cryst. Growth 311 [3] (2009) 929
- ▶ ZnSiAs₂:Mn (Koroleva et al.)
 - ▶ Phys. Solid State 51 (2009) 303
- ▶ ZnSiN₂:M (M=Mn, Cr, V) (Rufinus)
 - ▶ J. Appl. Phys. 105 (2009) 07C509



2.3 結晶の作り方、薄膜の作り方

- ▶ バルク単結晶成長
 - ▶ 融液成長
 - ▶ 溶液成長
 - ▶ THM
 - ▶ 気相化学輸送法
- ▶ 単結晶薄膜エピ成長
 - ▶ LPE成長
 - ▶ ハライドVPE成長
 - ▶ MOVPE成長
 - ▶ MBE成長
- ▶ 多結晶薄膜成長(CIGS)
 - ▶ 多元同時蒸着法
 - ▶ ICB法
 - ▶ 多段階蒸着法
 - ▶ スパッタ+セレン化法
 - ▶ スプレー法
 - ▶ 電析法
- 有機金属分解法(MOD)
 - 磁性ガーネット

多様な成膜法が試みられ
それなりに成功を収めている

擬二元平衡状態図

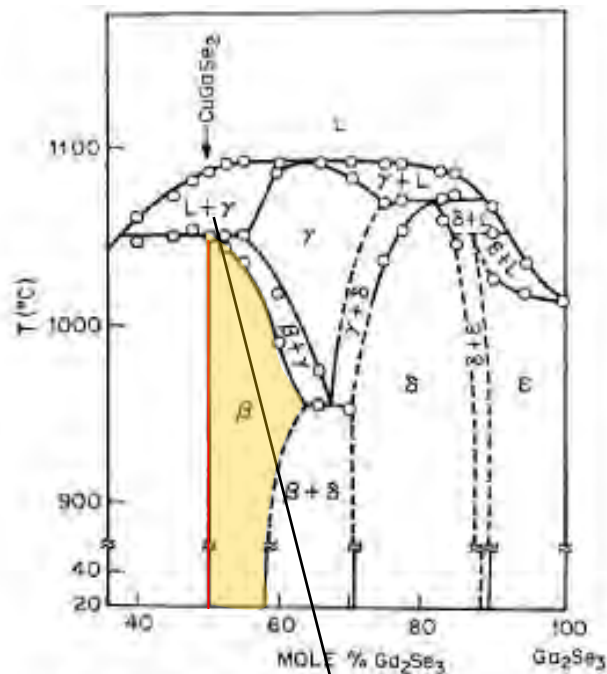


FIG. 2.11. The system $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ in the range 40–100 mol.% Ga_2Se_3 . (After Palatnik and Belova, 1967.)

包晶peritectic

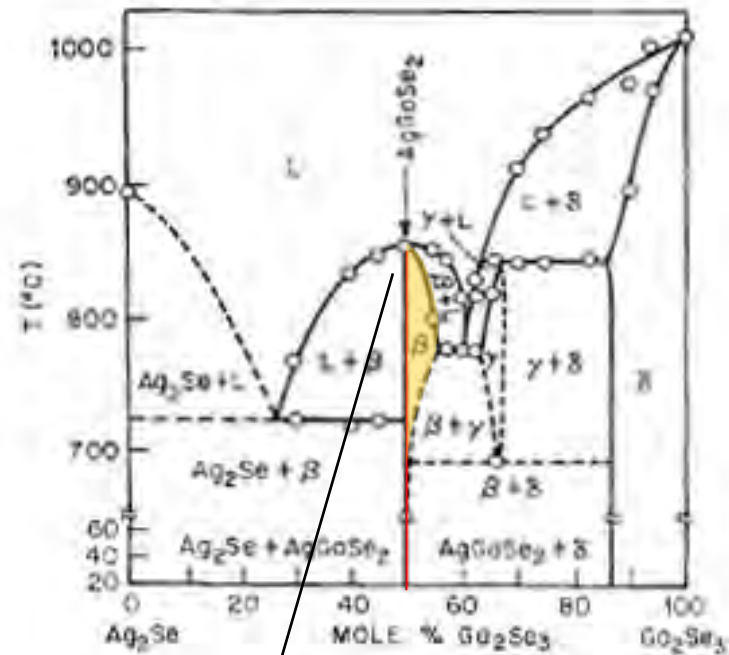
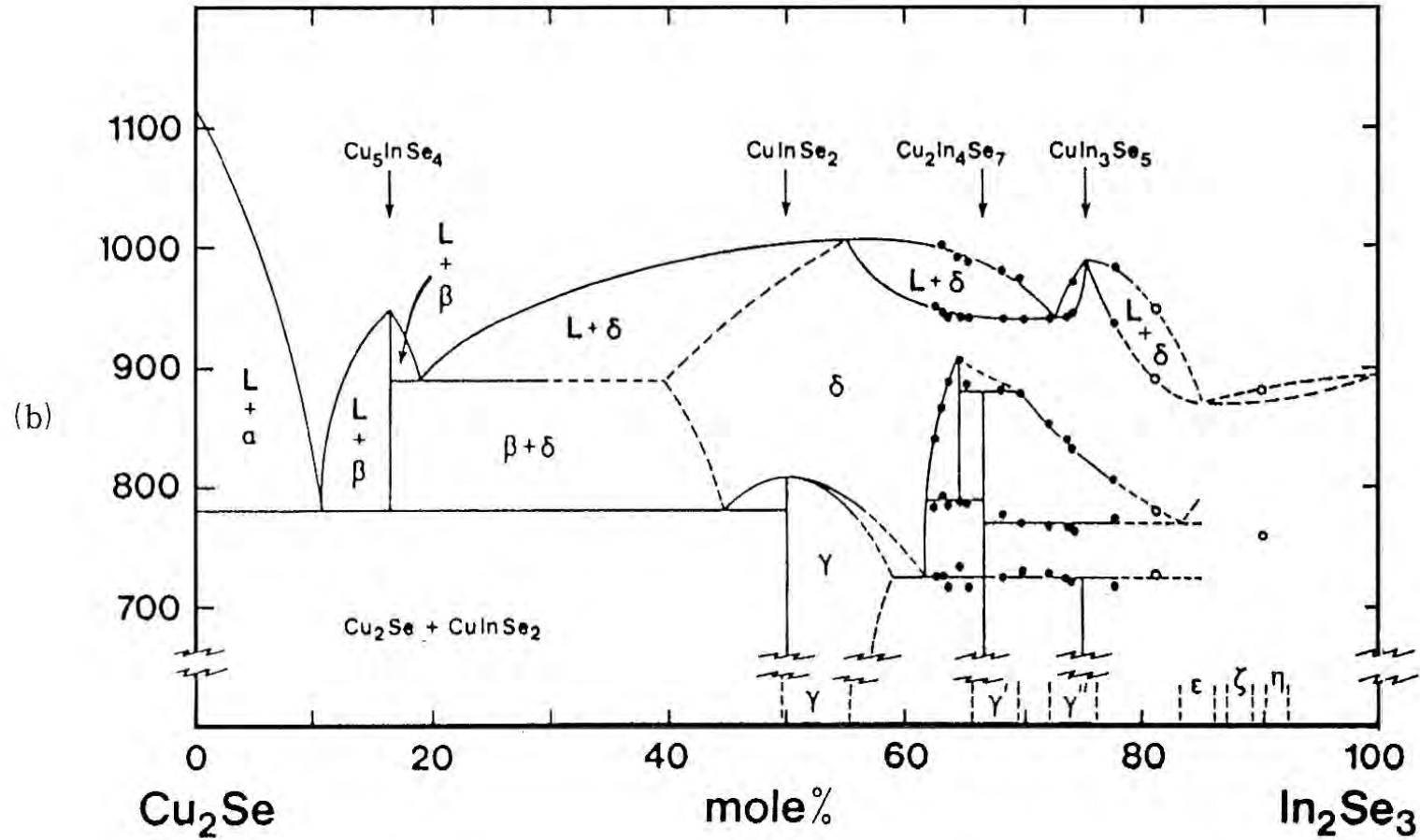


FIG. 2.12. The system $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$. (After Palatnik and Belova, 1967.)

調和溶融congruent

擬二元相図

$\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ 包晶Peritectic phase diagram



2.4 PV以外にも広がる応用

- ▶ 発光材料として : $\text{CuAlS}_2:\text{Mn}$
 - ▶ Tanaka, Sato et al.: Red Electroluminescence of Mn-doped CuAlS_2 Powder and Single Crystal; Jpn. J. Appl. Phys. **37** Part 1, [6A] (1998) 3350
 - ▶ Tsuji, Ohmi: Si Codoped $\text{CuAlS}_2:\text{Mn}$ Red Phosphor for White LEDs; J. Light & Visual Env. **32** (2008) 135
- ▶ イメージセンサとして : CuInSe_2
 - ▶ Tanaka, Sato et al.: Photoconductive Imaging Using CuInSe_2 Film; Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) Suppl. 32-3, pp. 113-115.
 - ▶ Miyazaki, Niki et al.: High sensitivity and wide bandwidth image sensor using $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films; Thin Solid Films **517** [7] (2009) 2392
- ▶ 熱電材料として : CuFeS_2
 - ▶ Tsujii and Mori: High Thermoelectric Power Factor in a Carrier-Doped Magnetic Semiconductor CuFeS_2 ; Appl. Phys. Express, **6** [4] (2013) 043001

2.5 広い視点でカルコパイライトを見る

▶ いま一度非線形材料として

- ▶ '70年代に蓄積された豊富なデータを活用して、最近注目されるTHz帯の光通信デバイスにもう一度焦点を当ててみてはどうか。
- ▶ Adomavicius et al.: Optoelectronic surface emitters of terahertz radiation from copper chalcogenides; Electron. Lett. **43** [25] (2007) 1458 - 1459

▶ ナノ構造への挑戦

PV応用やCdフリー蛍光標識のためカルコパイライトのナノ構造の研究に注目

- ▶ CuInS_2 ナノロッドの研究(Wakita et al.: Comp. Sci. Tech. 65/5 (2005) 765
- ▶ CuInS_2 ナノ粒子の研究(Gardner et al.: J. Nanoparticle Res. **10** [4] (2008) 633-641)
- ▶ CuInS_2 量子ドットonTiO₂ (Feng et al.: Progress in Organic Coatings **64** [2-3] (2009) 268-273)
- ▶ CuFeS_2 ナノ粒子熱電 (Singh et al. : Nanomaterials 2015 Dec; 5(4): 1820–1830.)
- ▶ CuFeS_2 ナノ粒子分光(Thinius and Bredow: J. Phys. Chem. C 2019, 123, 5, 3216–3225)

3. おわりに：多元系化合物の限らない可能性を求めて

多元系化合物	化合物例	応用例
カルコパイライト系	$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, CdGeAs_2 , CuFeS_2	太陽電池, センサー, 熱電
ケステライト系	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$	脱希少元素太陽電池
チオガレート系	SrGa_2S_4	蛍光材料母体
サイアロン系	Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN 系	蛍光材料母体
ガーネット系	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	光磁気アイソレータ, 発光材料母体
ホイスラー合金	Co_2MnGa , PtMnSb	スピントロニクス, 熱電
ペロブスカイト系	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	超伝導材料, 太陽電池、発光材料

- ▶ 新しい機能材料は、多元系の中にあるといってもよいでしょう。
- ▶ 最近のマテリアルズインフォマティクスの助けを借りれば、新しい多元化合物の創成、機能性の発現の可能性が高まっています。
- ▶ 一方、多元系の空孔、格子間原子、置換欠陥、複合欠陥、積層欠陥は、元素数とともに膨大な数になり、電子機能を低下させる原因となるなど多元組成ゆえの問題点も多い。
- ▶ これを克服するためには、基礎的な計測分析に基づく物性の理解が不可欠です。
- ▶ 多元化合物材料の限らない可能性が花開くことを夢見つつ、講演をしめくります。

カルコパイライト以外の主な多元系の電子構造と光物性

▶ 発光材料

▶ $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$

▶ 磁性体

▶ 磁性ガーネット $\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

▶ 磁性半導体 CdCr_2Se_4 , $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

▶ ホイスラー合金 PtMnSb

Crystal Growth and Polarized Photoluminescence Spectra in Ce-Doped Single Crystal of SrGa_2S_4

K.TANAKA, T.OHGOH, K.KIMURA, H.YAMAMOTO, K.SHINAGAWA, K.SATO

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995) pp. L 1651-L 1654

- ▶ Polarized photoluminescence (PL) spectra were measured in single crystal of SrGa_2S_4 :Ce prepared by chemical vapor transport technique.
- ▶ A PL band with double peaks at 450 and 493 nm showed strong **polarization dependence** in shapes and intensities between $E \parallel c$ and $E \perp c$ polarizations.
- ▶ The PL spectra have been discussed in the framework of the **crystal-field theory** by which the two peaks have been assigned to **transitions between crystal-field and L-S coupling multiplets of 5d- and 4f-states of Ce^{3+} in D_{4h} symmetry.**
- ▶ Polarized PL spectra calculated on the basis of the crystal-field theory show **good agreement with the experimental ones.**
- ▶ From these results we suggest a possibility of controlling the chromaticity in blue electroluminescent (EL) phosphors using epitaxial films with well-defined growth orientation.

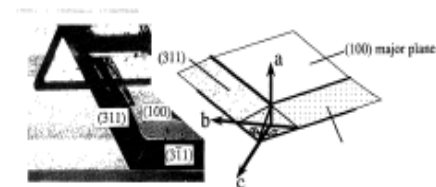
SrGa₂S₄:Ce 結晶構造とフォトルミ

結晶構造

- ▶ 斜方晶系 空間群: $D_{2h}^{24} - F_{ddd}$
- ▶ 格子定数
 - a = 20.840 Å
 - b = 20.495 Å
 - c = 12.212 Å
- ▶ 2つの等価でないカチオンサイト
 - ・ Sr 原子はアニオンの歪んだアンチプリズムに囲まれ
 - ・ Ga原子はアニオンの正常な四面体に囲まれている

実験

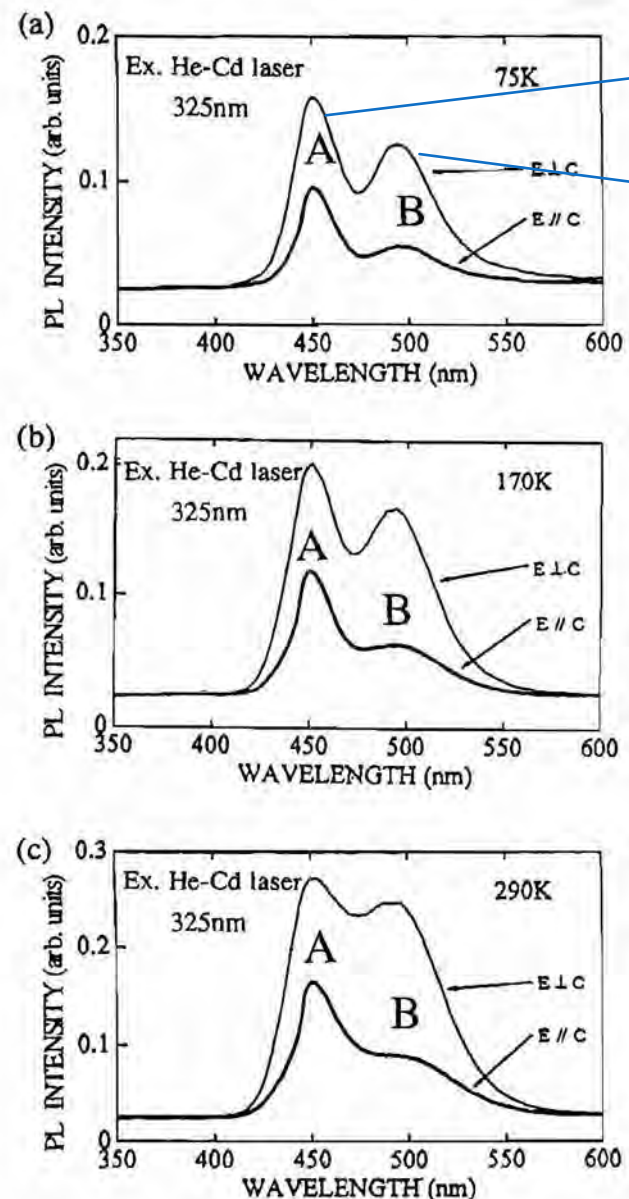
- ▶ 励起光源: The 325-nm line of the He-Cd laser (10 mW power)
- ▶ 偏光子: Glan-Thomson prism
- ▶ 分光器: JASCO CT-25C monochromator with a focal length (FL) of 25 cm and a 1200 G/mm grating blazed at 750 nm
- ▶ 検出器: Hamamatsu R928 photomultiplier (GaAs target)



実験結果

- ▶ The emissions of A band and B band have been attributed to the transitions from the $5d(T_{2g})$ state to the $4f(^2F_{5/2})$ and $4f(^2F_{7/2})$ states, respectively.
- ▶ Peters and Baglio have shown that the Ce^{3+} ion can substitute for Sr^{2+} site in $SrGa_2S_4$ phases, the charge compensation being satisfied by sodium ions. *
- ▶ The Ga ions are surrounded by a regular arrangement of sulfur tetrahedron.
- ▶ If the rare-earth ion occupies the Ga site (Td) **no polarization dependence can be expected**, which is inconsistent with the experiment.
- ▶ We therefore assume that the **Ce^{3+} ion can substitute for Sr^{2+} site**, where the charge compensation is satisfied by the introduction of cation vacancies in our case.

*T. E. Peters and J. A. Baglio: J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 230.



$5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{5/2})$

$5d(T_{2g}) \rightarrow 4f(^2F_{7/2})$

Fig. 2. Polarized PL spectra of $SrGa_2S_4:Ce$ single crystal at temperatures (a) 75 K, (b) 170 K and (c) 290 K.

電子構造

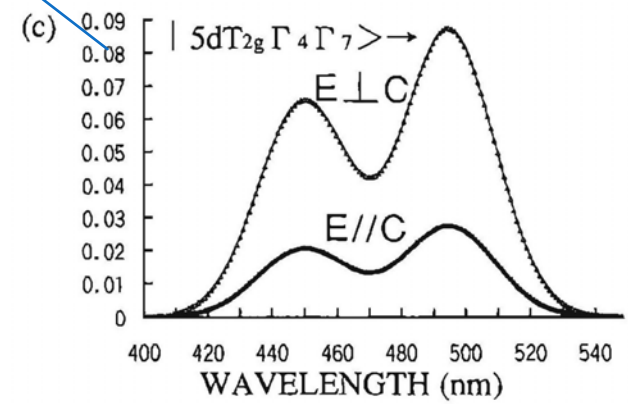
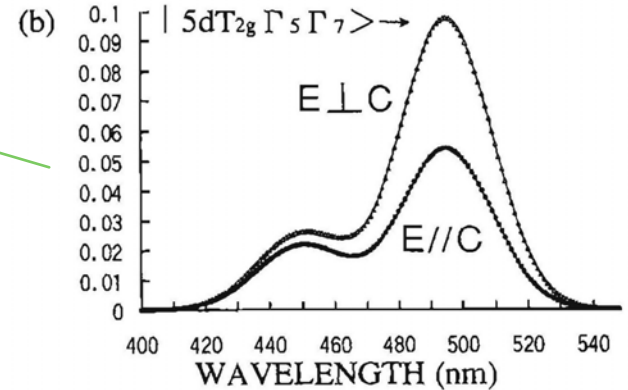
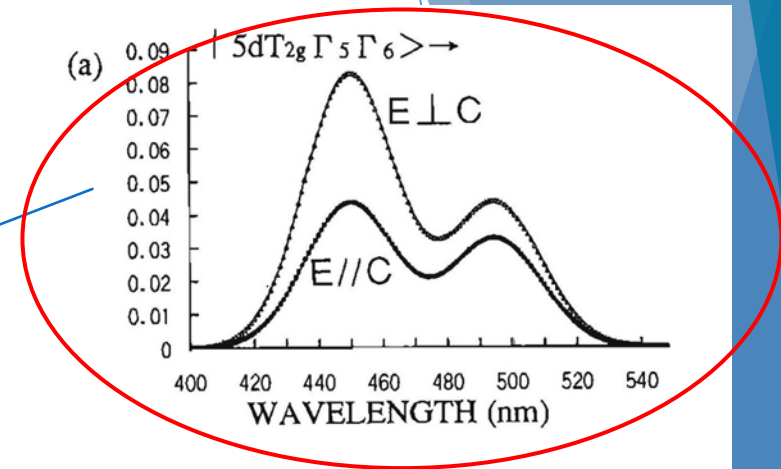
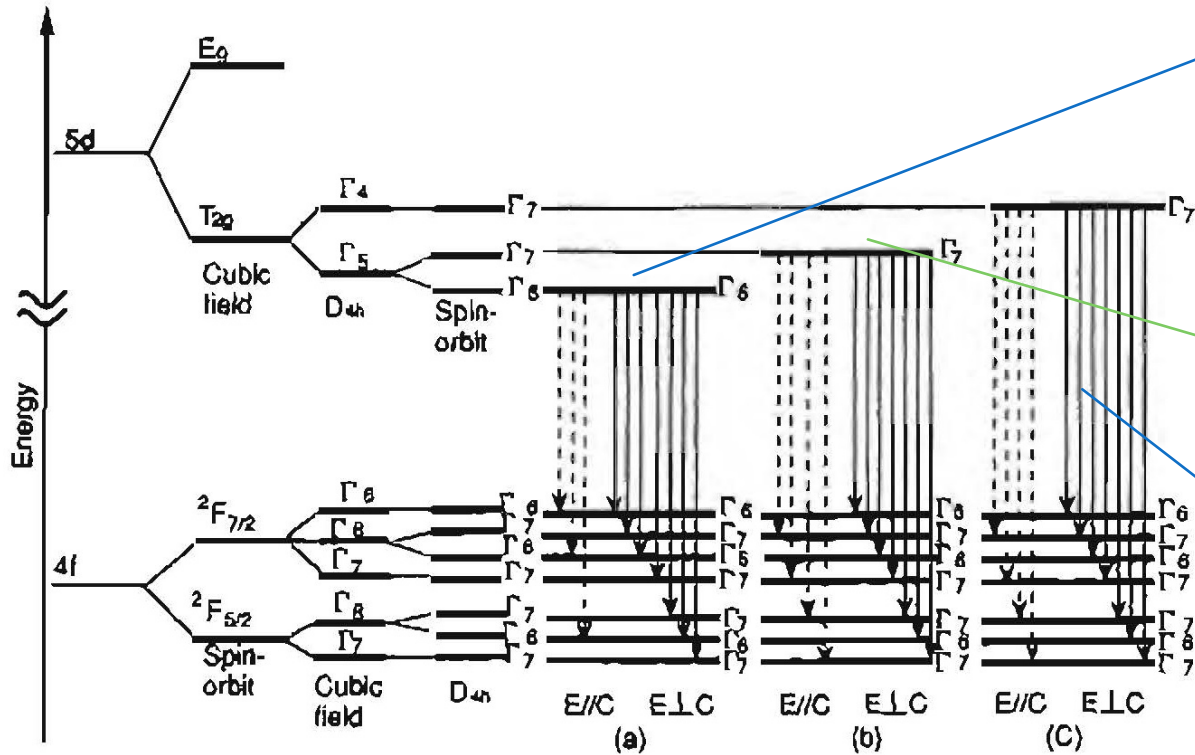


Fig. 3. Energy level diagrams of the Ce^{3+} ion in D_{4h} symmetry. Transitions for three cases of initial state (a) $5d T_{2g} \Gamma_5 \Gamma_6$, (b) $5d T_{2g} \Gamma_5 \Gamma_7$ and (c) $5d T_{2g} \Gamma_4 \Gamma_7$ are shown, where solid and dashed arrows represent $\sigma(E \perp c)$ and $\pi(E \parallel c)$ polarizations, respectively.

各種磁性体の電子構造と磁気光学効果

▶ 局在電子系

- ▶ 酸化物磁性体：磁性ガーネット

▶ 局在・遍歴共存系

- ▶ 磁性半導体：CdCr₂Se₄, CdMnTeなど

▶ 遍歴電子系

- ▶ 金属磁性体：Fe, Co, Ni

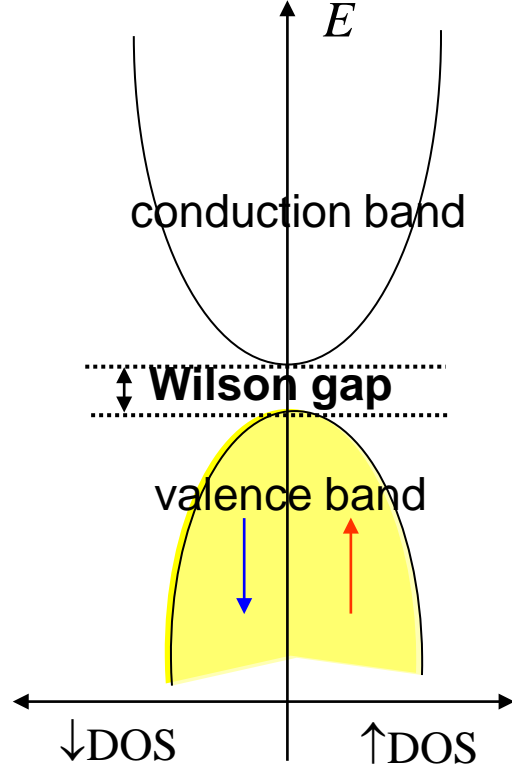
- ▶ 金属間化合物・合金：PtMnSb, MnBi, Cr₃Te₄, Fe₇Se₈など

局在電子系のエネルギー準位

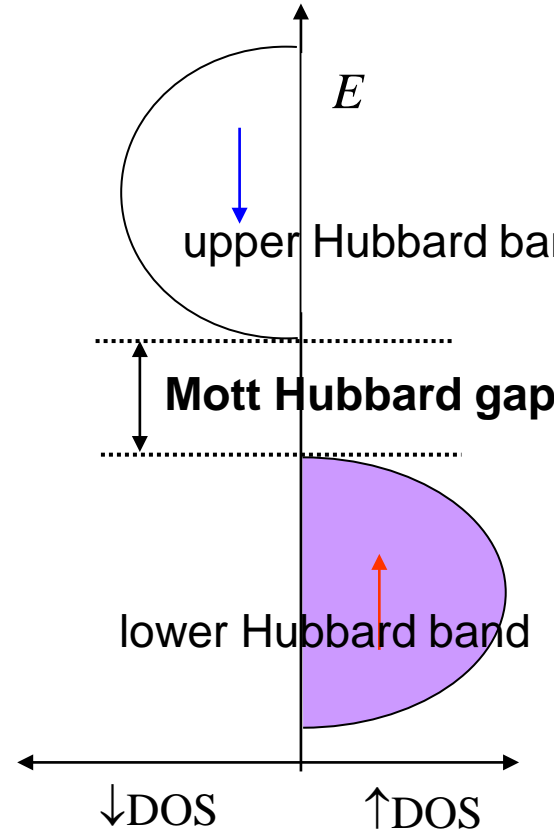
- ▶ Mott-Hubbard 局在 (Mott絶縁体)
 - ▶ 電子相関がバンド幅より十分大きいとき
 - ▶ 電子の移動がおきるとクーロンエネルギーを損する
 - ▶ d_{\uparrow} bandと d_{\downarrow} band間にMott-Hubbard gap
 - ▶ NiS_2 、 V_2O_3 など
- ▶ 電荷移動型局在 (Charge-transfer絶縁体)
 - ▶ Mott-Hubbard gap内にアニオンのp価電子帯
 - ▶ d_{\uparrow} bandとp価電子帯間にcharge transfer gap
 - ▶ MnO , CoO , NiO , MnS ,

さまざまな絶縁体

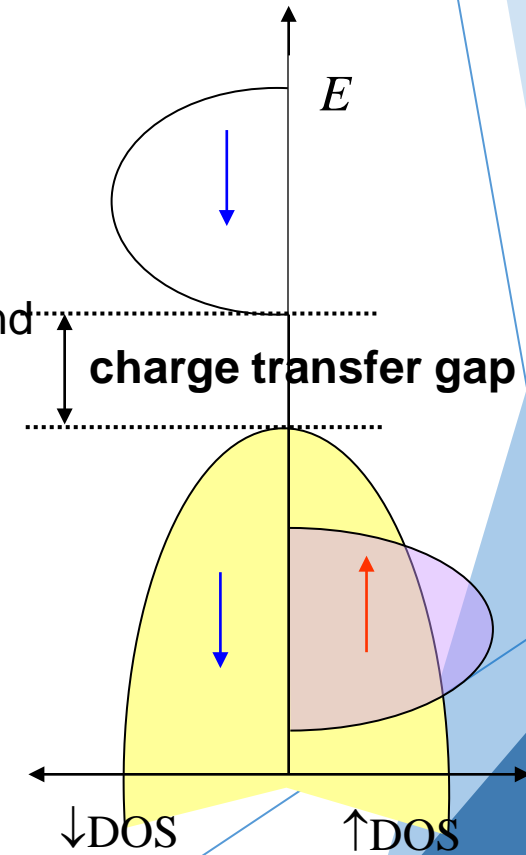
(a) Wilson型絶縁体、
移動絶縁体



(b) Mott絶縁体、



(c) 電荷



局在電子系の光学遷移

- ▶ 配位子場遷移(結晶場遷移)
 - ▶ d^n 多重項間の遷移 ; parity forbidden
 - ▶ 実際にはd軌道と配位子の p 軌道が混成t₂軌道とe軌道に分裂
 - ▶ 弱い遷移なので普通は磁気光学効果への寄与小
- ▶ 電荷移動遷移
 - ▶ P軌道からd軌道への遷移; allowed

MX₆クラスタの電子準位図

- ▶ 図にはアニオンXの作る八面体の中心に遷移元素MがおかれたMX₆クラスタを示します.
- ▶ このクラスタにおける電子準位を模式的に描いたものが次のスライドの図です.

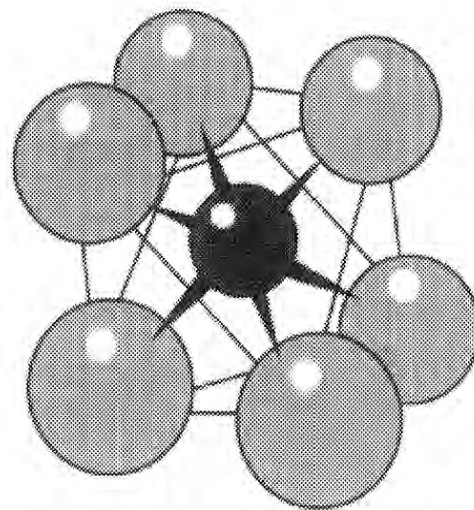


図 6.1 アニオン X のつくる八面体の中心に遷移元素 M が置かれた MX₆ クラスタ

8面体配位における電子準位図

- ▶ 図の左側は遷移元素イオンの電子準位で、立方対称の結晶場を受けたd電子軌道は軸方向に伸びた d_{xy} 軌道の準位と2つの軸で作られる平面内に伸びた d_{xz} 軌道の準位とに分裂します。
- ▶ 一方、図の右端は配位子Xの電子軌道準位で、p軌道についてはMとXとを結ぶ直線方向に伸びた p_{σ} 軌道と、それに垂直な方向に伸びた p_{π} 軌道とにエネルギーの分裂が起きます。
- ▶ 中心に描かれているのが分子軌道を作ったときのエネルギー準位です。

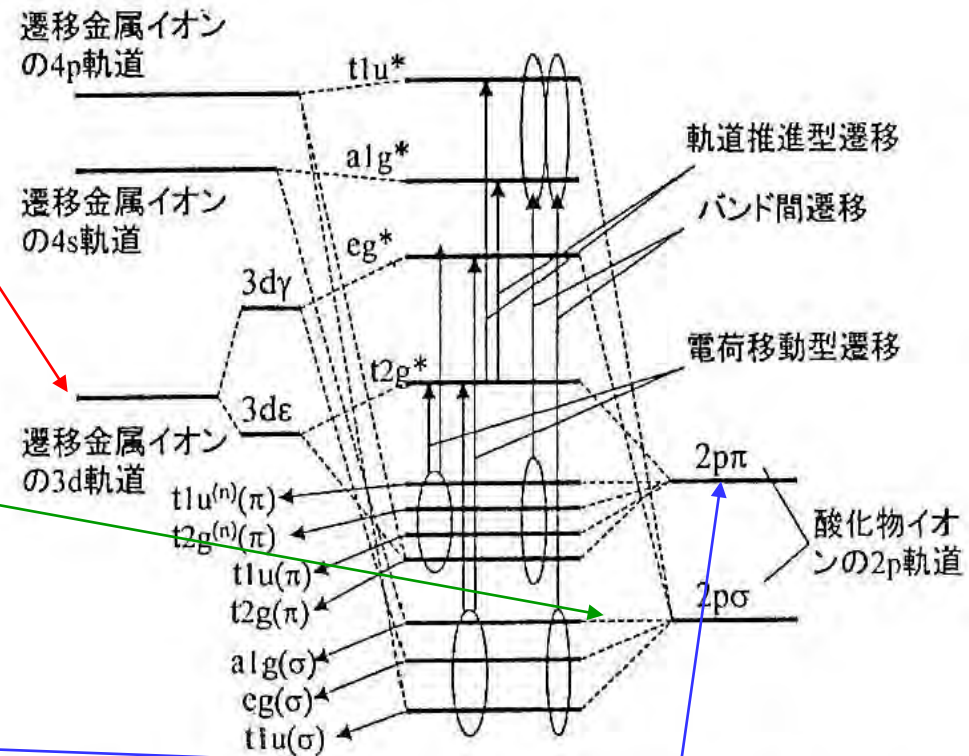
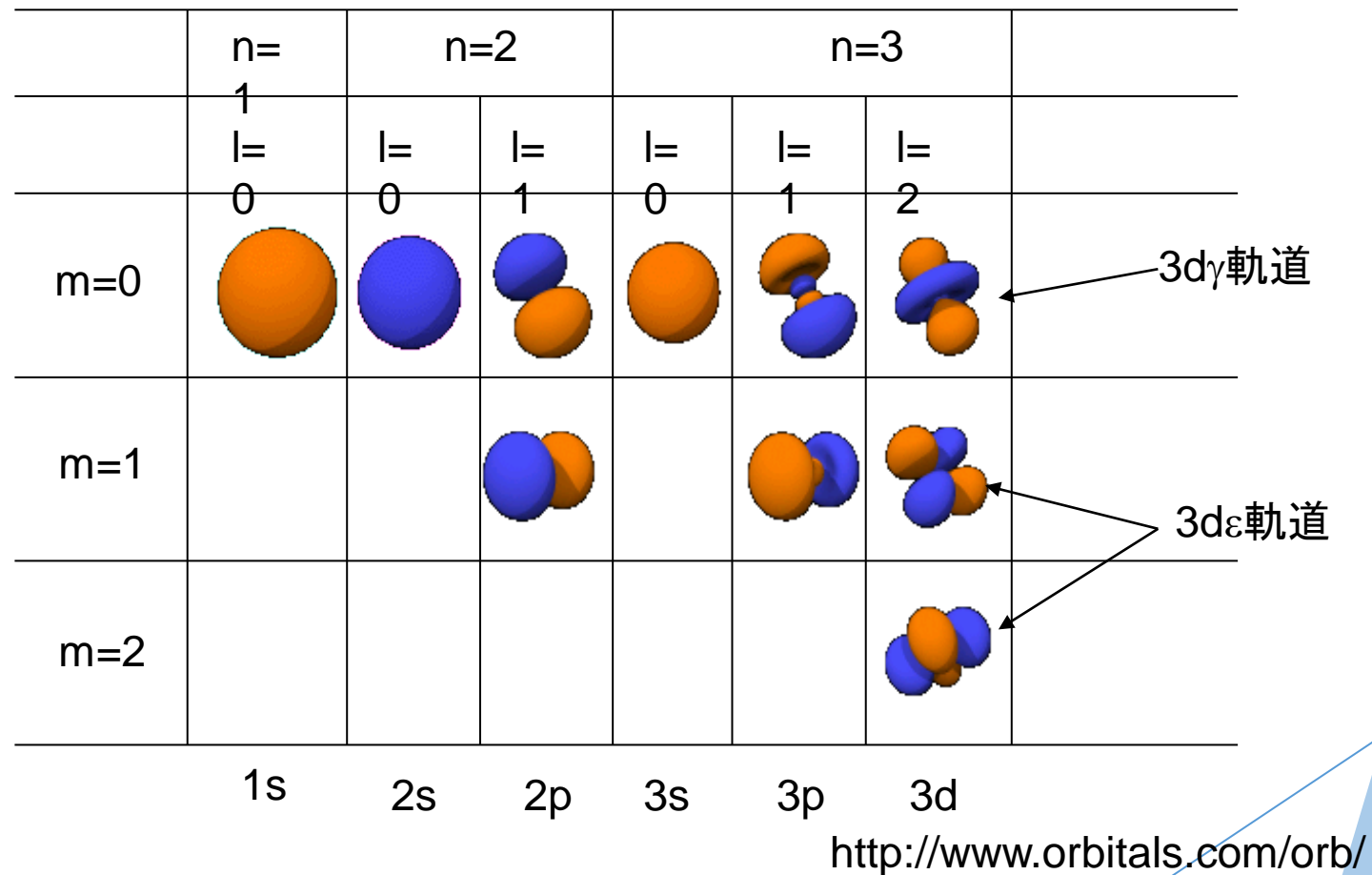


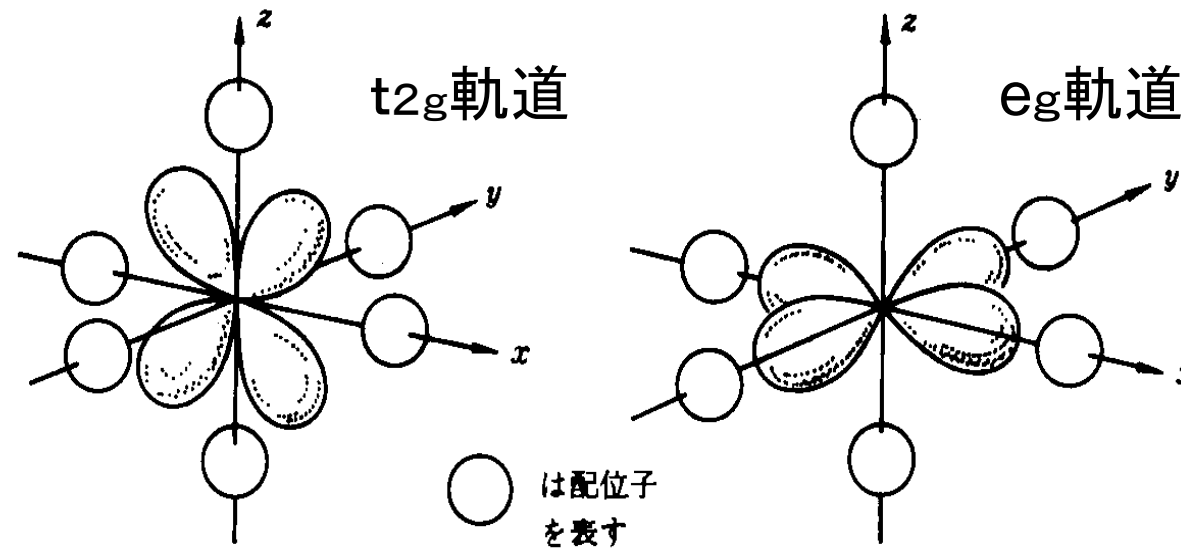
図 6.2 図 6.1 のクラスターにおける電子準位図¹⁾

原子軌道の空間分布



結晶中の $t_{2g}(d\gamma-\pi)$ 軌道と $e_g(d\varepsilon-\sigma)$ 軌道

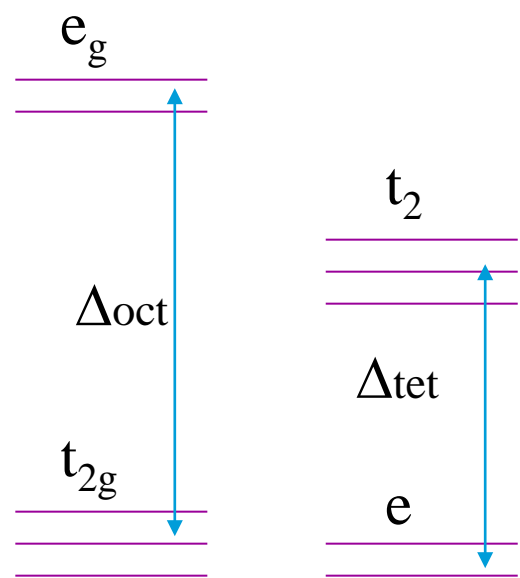
- ▶ t_{2g} と t_{2g}^* 軌道は遷移元素Mの $d\varepsilon$ 軌道と配位子Xの $p\pi$ 軌道が混成したものであり、 e_g と e_g^* 軌道はMの $d\gamma$ 軌道とXの $p\sigma$ 軌道とが混成したものであります。
- ▶ t_{2g}^* 軌道と e_g^* 軌道との分裂を配位子場分裂と呼び、共有結合性が強いものほど大きな分裂を受けることが知られています。



(a) t_{2g} 軌道
 xy, yz, zx の三つの波動関数のうち zx について示してある

(b) e_g 軌道
 $x^2-y^2, 2z^2-(x^2+y^2)$ の二つの波動関数のうち x^2-y^2 について示してある

8面体配位と4面体配位の比較

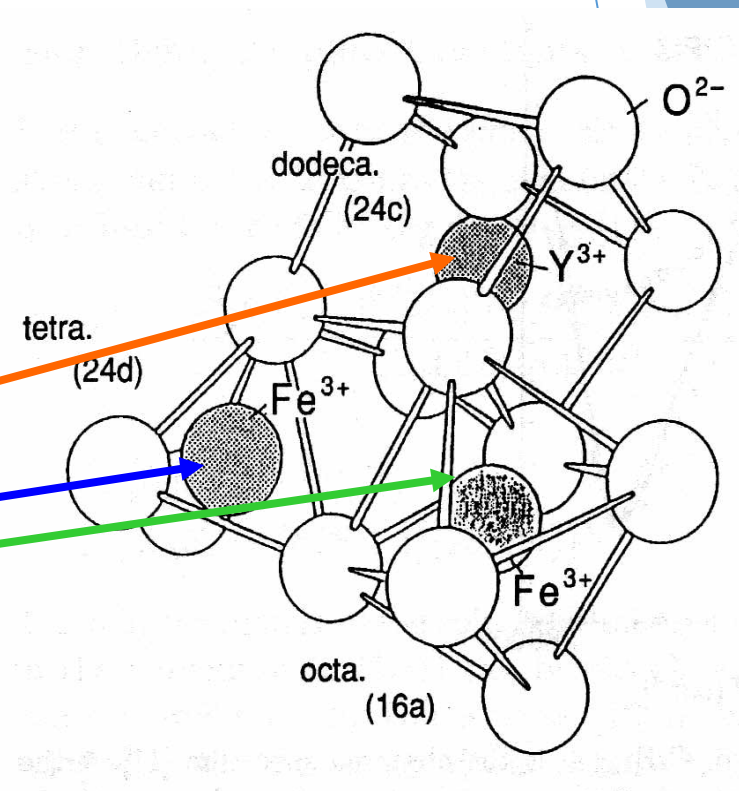


8面体配位 4面体配位

- ▶ 8面体配位：イオン結合性強い
 - ▶ 反転対称性をもつ
 - ▶ t_{2g} 軌道は e_g 軌道より低エネルギー
- ▶ 4面体配位：共有結合性強い
 - ▶ 反転対称性なし
 - ▶ e 軌道は t_2 軌道より低エネルギー
- ▶ $\Delta_{tet} = (4/9)\Delta_{oct}$

磁性ガーネット

- ▶ 磁性ガーネット：
 - ▶ YIG($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)をベースとする鉄酸化物；Y→希土類、Biに置換して物性制御
- ▶ 3つのカチオンサイト：
 - ▶ 希土類 12面体位置
 - ▶ 鉄 Fe^{3+} ：4面体位置・8面体位置、反強磁性結合
 - ▶ フェリ磁性体



ガーネットの結晶構造

$Y_3Fe_5O_{12}$ の光吸収スペクトル

▶ 電荷移動型(CT)遷移

強い光吸収)2.5eV

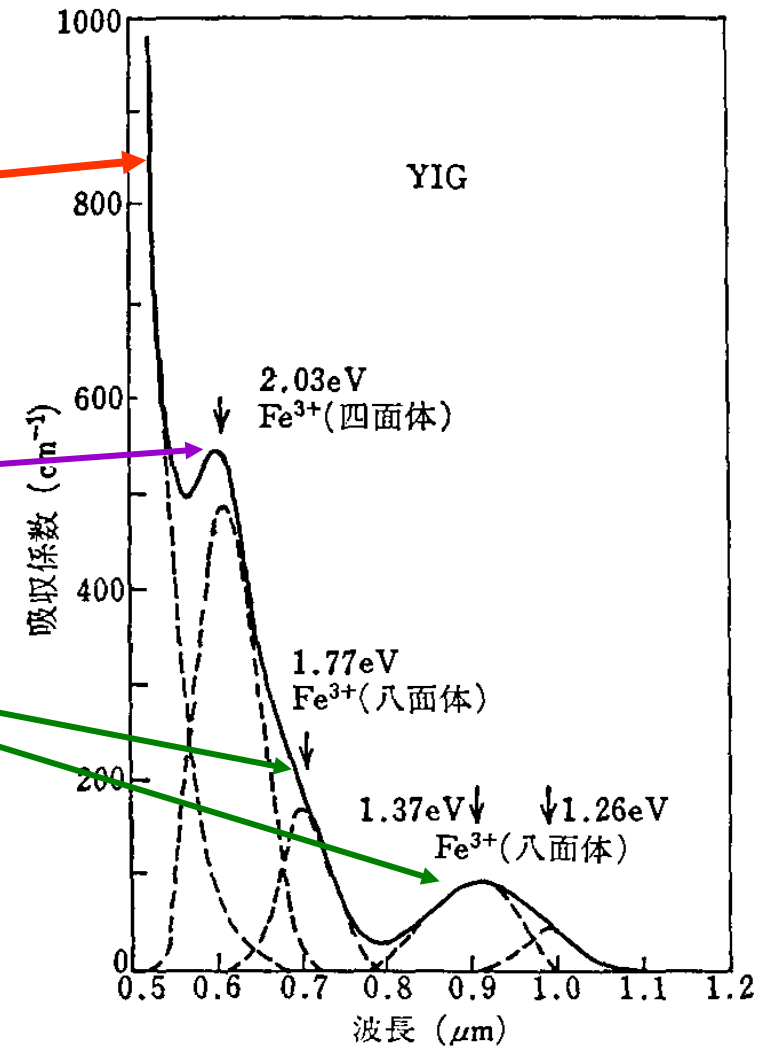
▶ 配位子場遷移

弱い光吸収)

▶ 4面体配位 2.03eV

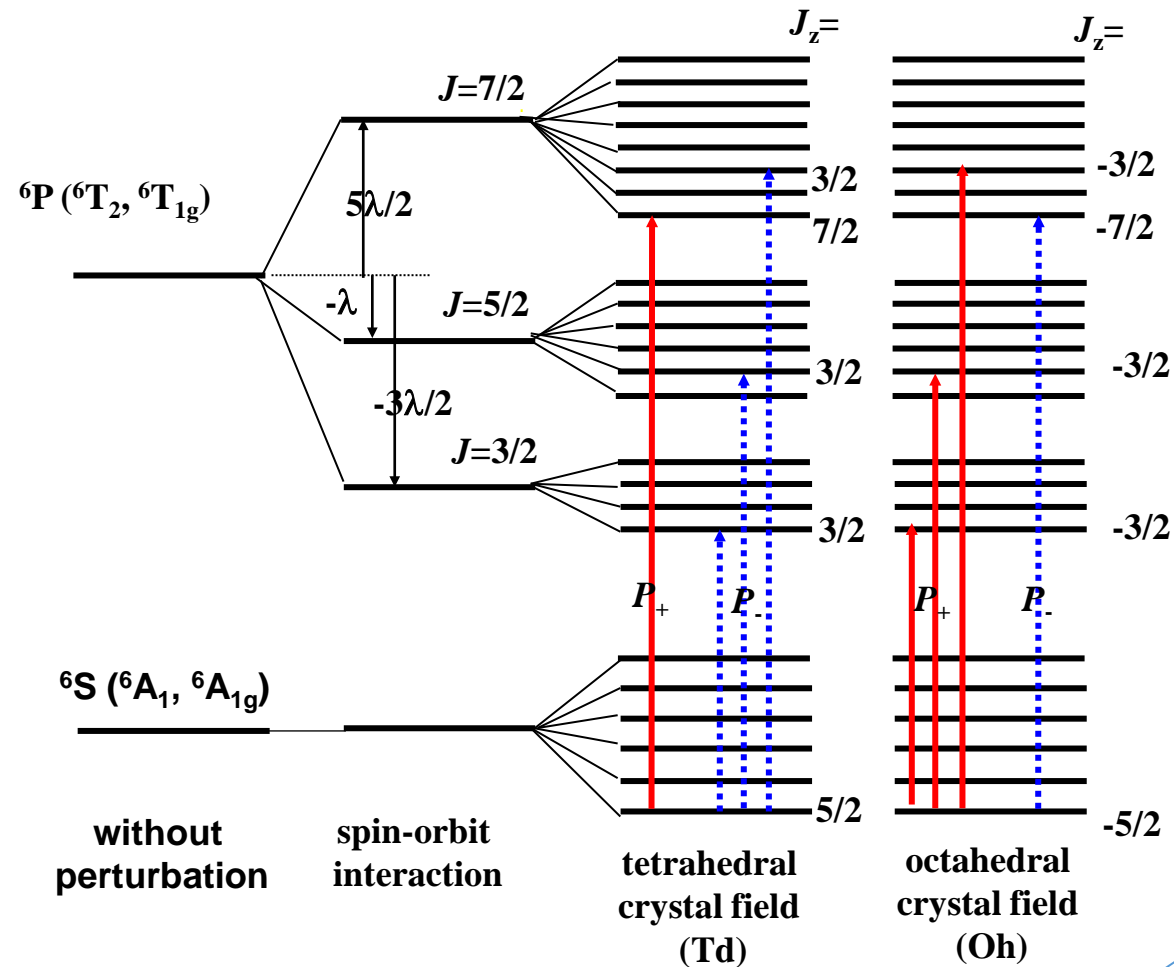
▶ 8面体配位 :

1.77eV, 1.37eV, 1.26eV



YIGの光吸収スペクトル(室温)²²⁾

磁性ガーネットの $3d^5 2p^6$ 電子状態



品川による

YIGの磁気光学スペクトル

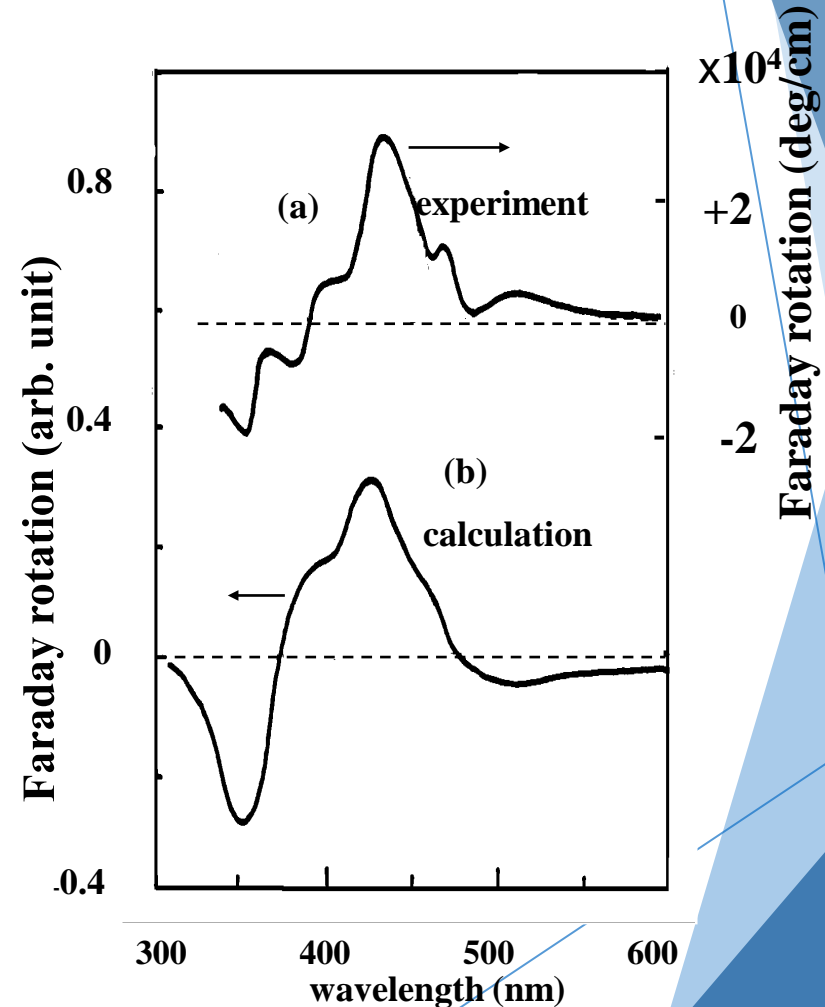
- ▶ 電荷移動型遷移を多電子系として扱い計

π型遷移とスピン軌道相互作用係数

	配位	π型遷移	スピン軌道相互作用係数 (λ)
A	oct	$t_{1g} \rightarrow t_{2g}^*$	$-\zeta_{2g} - \zeta_{3g}$
B	tet	$t_{1g} \rightarrow e_g^*$	$-\zeta_{3g}$
C	tet	$t_2 \rightarrow e_g^*$	$-\zeta_{3g}$
D	oct	$t_{1g} \rightarrow t_{2g}^*$	$-\zeta_{2g} - \zeta_{3g}$

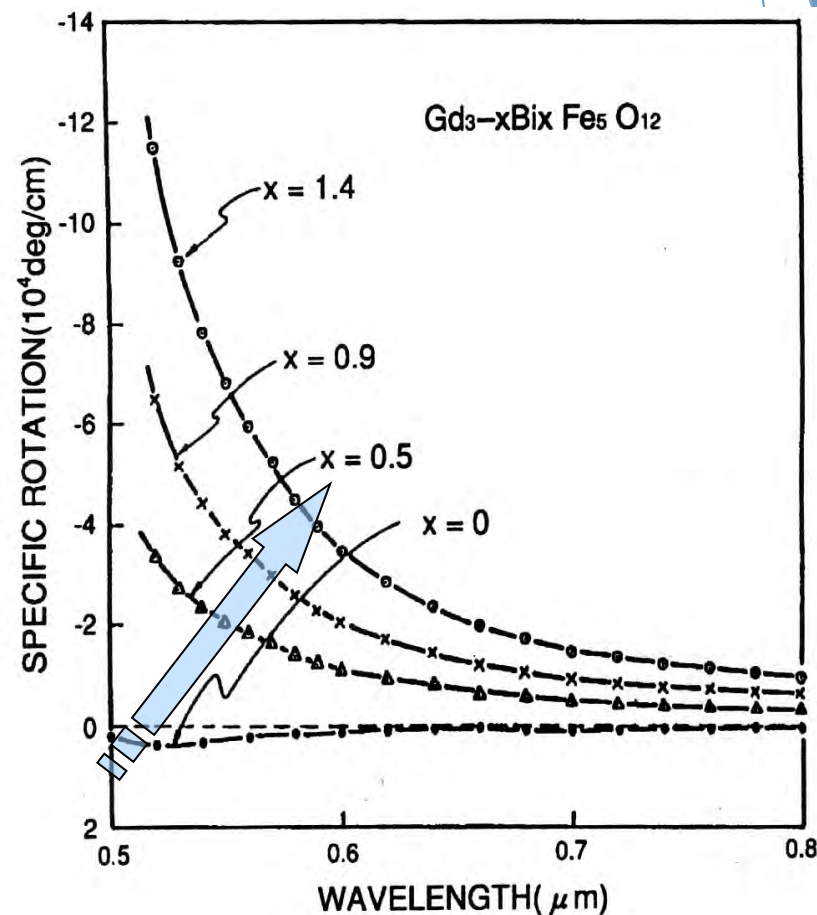
ファラデー回転スペクトルの解析に用いたパラメーター

	ω_0 (cm^{-1})	f	γ_0 (cm^{-1})
A	21640	(1.0×10^{-4})	1000
B	23110	1.8×10^{-3}	1800
C	25600	3.1×10^{-3}	2700
D	27400	1.1×10^{-2}	2500



Bi置換磁性ガーネット

- ▶ Bi : 1 2 面体位置を置換
- ▶ ファラデー回転係数 : Bi置換量に比例して増加。
- ▶ Biのもつ大きなスピン軌道相互作用が原因。
- ▶ Bi置換によって吸収は増加しないので結果的に性能指数が向上



Bi置換YIGの磁気光学スペクトル 実験結果と計算結果

Table 5.6. Parameters used for calculation of Faraday rotation spectrum

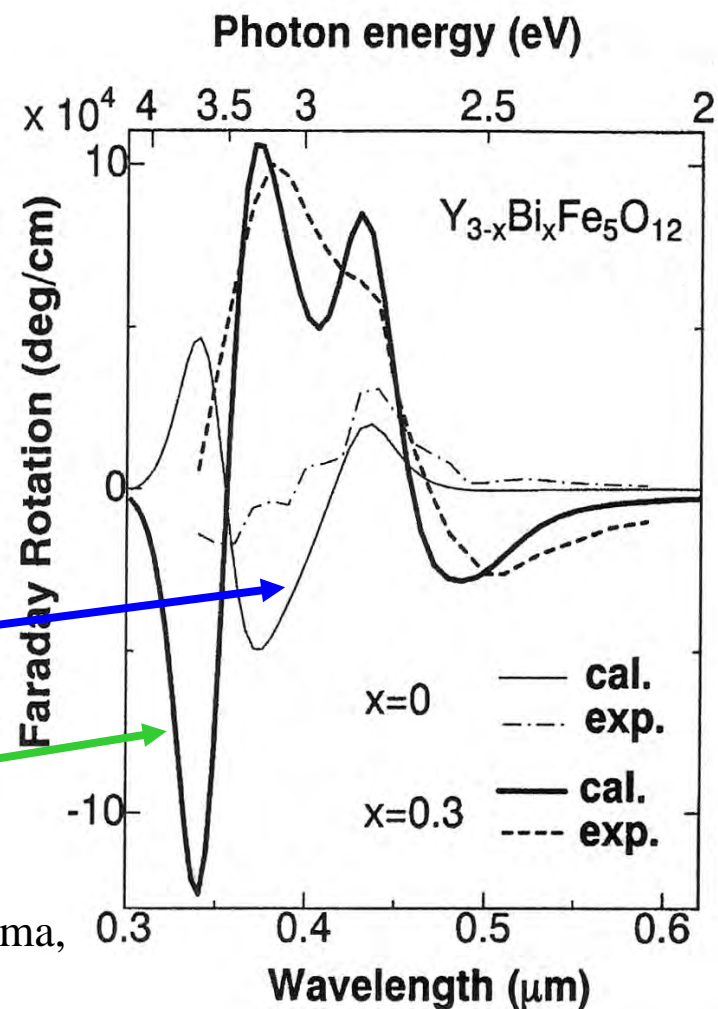
transition	$\omega_0 \text{ cm}^{-1}$ (eV)	$\gamma \text{ cm}^{-1}$	$f \times 10^3$	site
$t_1(\pi) \rightarrow e^*$	20170 (2.50)	1800	0.25	tet
$t_2(\pi) \rightarrow e^*$	21620 (2.68)	1800	0.40	tet
$t_{2u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	23110 (2.86)	1800	1.8	oct
$t_{1u}(\pi) \rightarrow t_{2g}^*$	25600 (3.17)	2700	3.1	oct
$t_1(\pi) \rightarrow t_2^*$	27400 (3.40)	2500	5.5	tet
$t_2(\pi) \rightarrow t_2^*$	29120 (3.61)	2500	5.5	tet

▶ スペクトルの計算

▶ $\zeta_{3d} = 300 \text{ cm}^{-1}$,

▶ $\zeta_{2p} = 50 \text{ cm}^{-1}$ for YIG

▶ $\zeta_{2p} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ for $\text{Bi}_{0.3}\text{Y}_{2.7}\text{IG}$



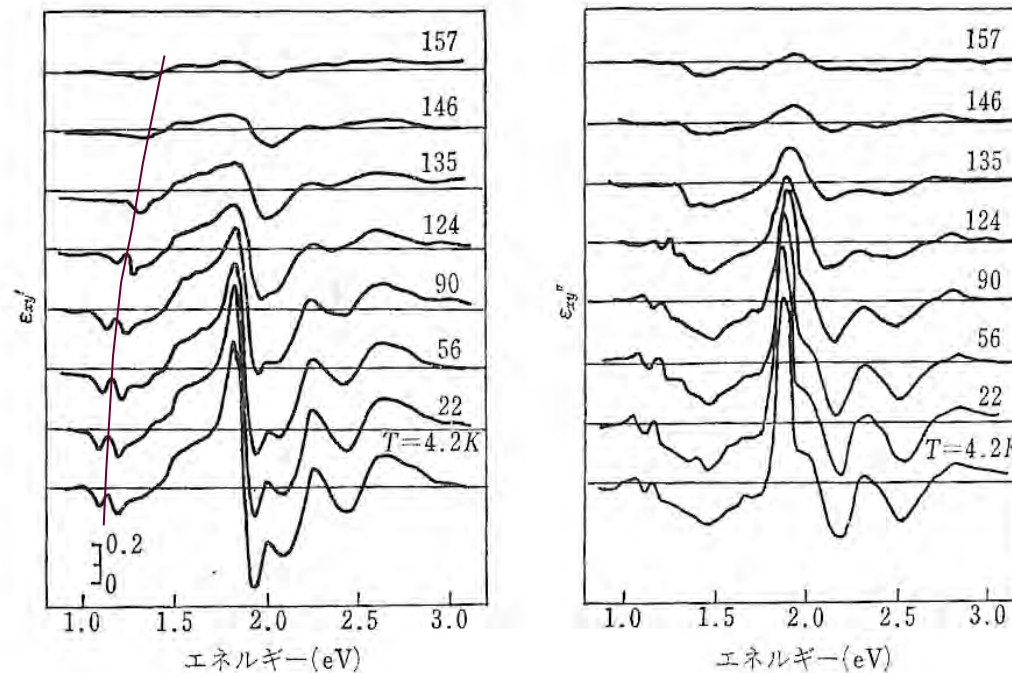
K.Shinagawa: Magneto-Optics, eds. Sugano, Kojima, Springer, 1999, Chap.5, 137

磁性半導体：共存系

- ▶ 磁性半導体では、局在スピン系と伝導電子スピン系が共存していて、局在スピンによって伝導電子がスピン偏極を受け、それが他の局在スピンをそろえるという磁気ポーラロンモデルで説明されています。
- ▶ この結果、半導体のバンドギャップはスピン偏極により分裂し、磁気光学効果をもたらします。
- ▶ ここでは、第1世代の磁性半導体である CdCr_2Se_4 のバンドギャップの温度変化と磁気光学スペクトルを示すとともに、第2世代の磁性半導体 CdMnTe のバンド端における大きな磁気光学効果を紹介しておきます。

磁性半導体CdCr₂Se₄の磁気光学スペクトル

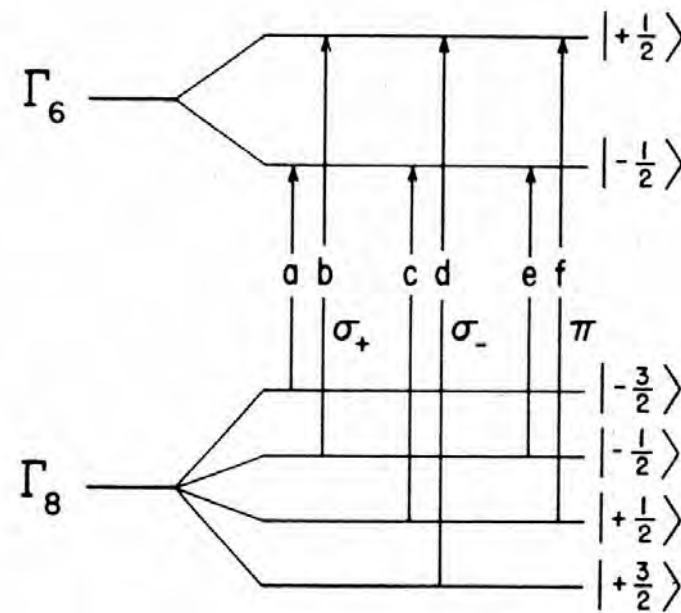
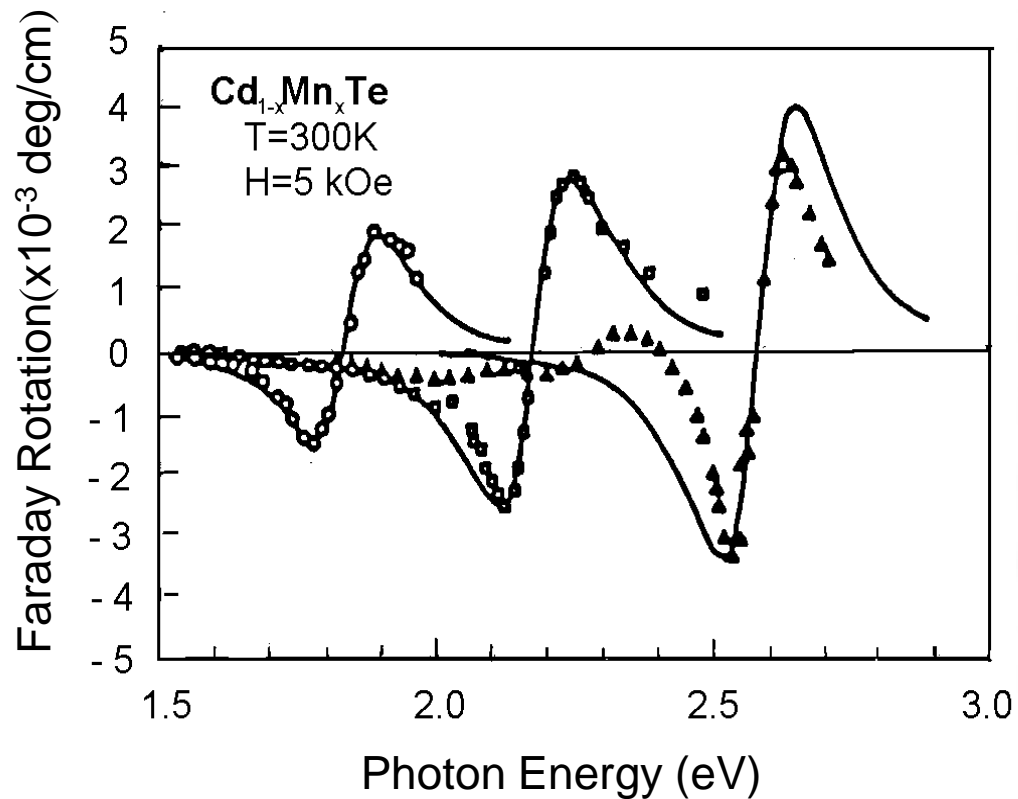
- ▶ p型CdCr₂Se₄の磁気光学スペクトルの温度変化である。この図には、誘電率テンソルの非対角成分のスペクトルを示してある。スペクトルは大変複雑で多くの微細構造を示している。各構造のピークの半値幅は狭く、遷移が局所的に起きていることを示唆する



希薄磁性半導体CdMnTe

II-VI族希薄磁性半導体: E_g (バンドギャップ)がMn濃度とともに高エネルギー側にシフト

磁気ポーラロン効果(伝導電子スピンと局在磁気モーメントがsd相互作用→巨大g値: バンドギャップにおける磁気光学効果)

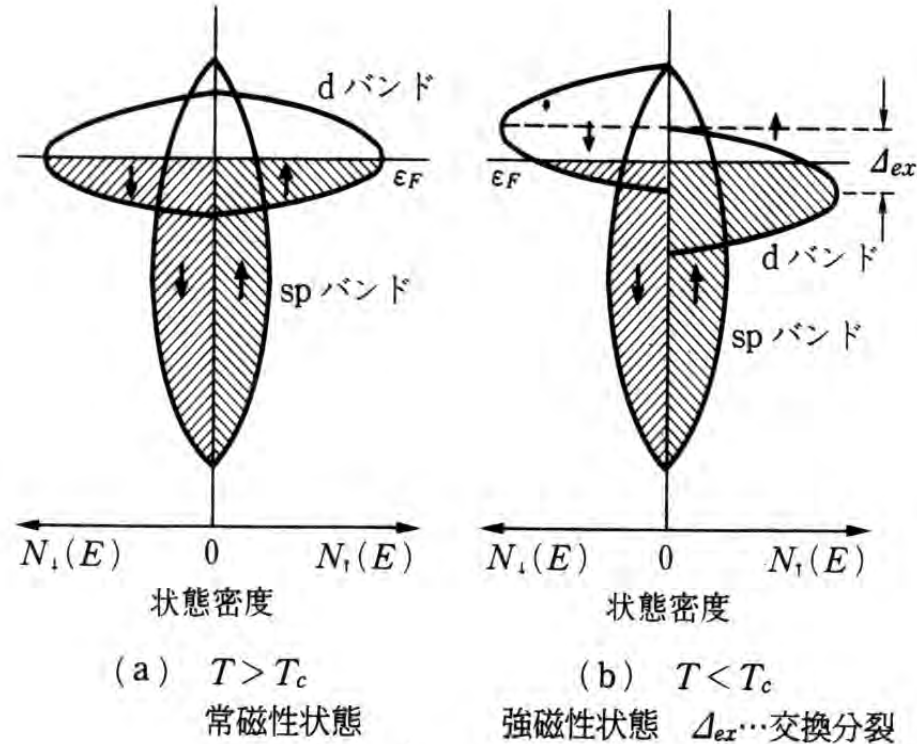


バンド電子系の磁気光学

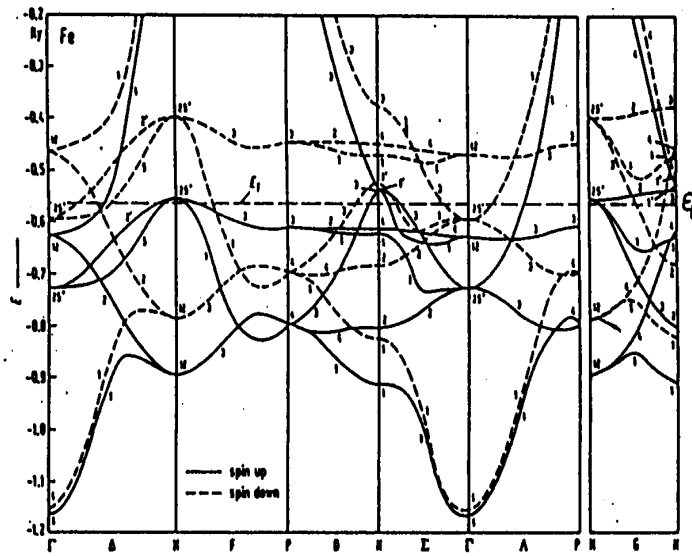
- ▶ 金属磁性体や磁性半導体の光学現象は、絶縁性の磁性体と異なってバンド間遷移という概念で理解せねばならない。なぜなら、d電子はもはや原子の状態と同様の局在準位ではなく、空間的に広がって、バンド状態になっているからである。このような場合には、バンド計算によってバンド状態の固有値と固有関数とを求め、久保公式に基づいて分散式を計算することになる。

強磁性金属のバンド磁性

- ▶ 多数(\uparrow)スピンのバンドと少数(\downarrow)スピンのバンドが電子間の直接交換相互作用のために分裂し、熱平衡においてはフェルミエネルギーをそろえるため \downarrow スピンバンドから \uparrow スピンバンドへと電子が移動し、両スピンバンドの占有数に差が生じて強磁性が生じる。
- ▶ 磁気モーメント M は、 $M = (n_{\uparrow} - n_{\downarrow})\mu_B$ で表される。このため原子あたりの磁気モーメントは非整数となる。



磁性体のスピン偏極バンド構造



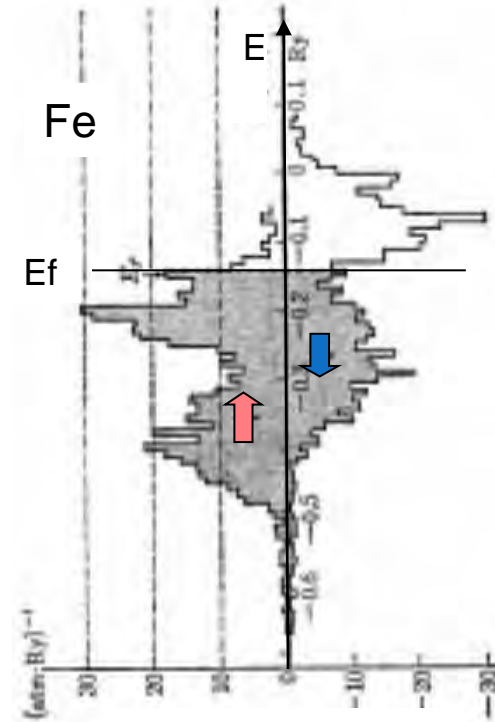
(b) Fe のバンドダイヤグラム [2]

—
↑ スピンバンド

↓ スピンバンド

↑ スピンバンドと ↓ スピン
バンドの占有状態密度
の差によって
磁気モーメントが決まる

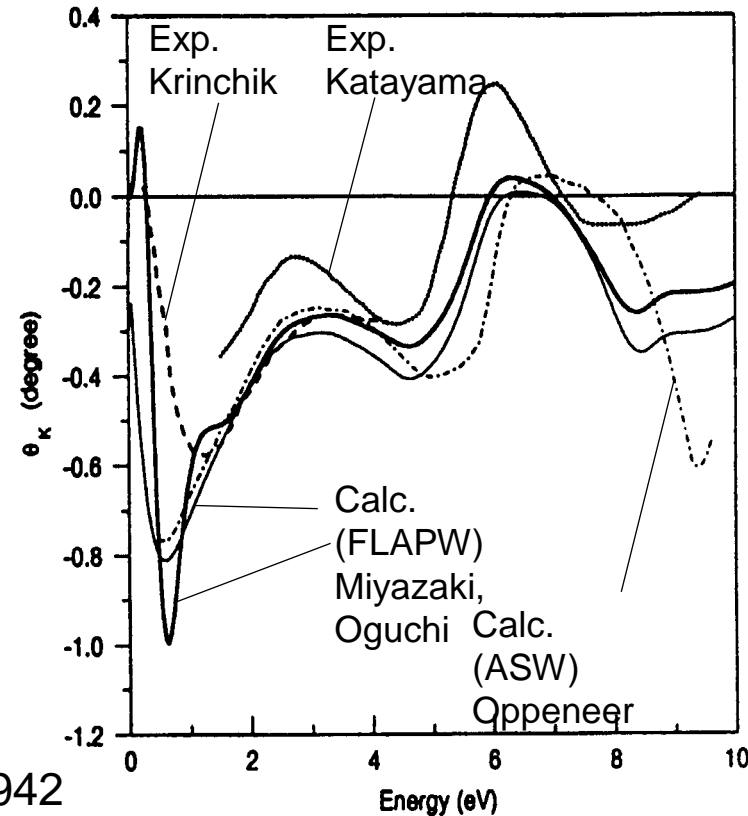
Callaway, Wang, Phys. Rev. B16('97)2095



スピン状態密度

Feのカー回転スペクトルの理論と実験

- ▶ 第1原理のバンド計算にもとづいて磁気光学効果の大きさを見積もることが可能となってきました。
- ▶ Oppeneer, Miyazakiらの計算結果は、Krinchik, Katayamaらの実験データをよく再現しています。



P.M.Oppeneer et al.:Phys.Rev.B45('92)100942

H.Miyazaki et al.:J.Magn.Magn.Mater.192('99)325

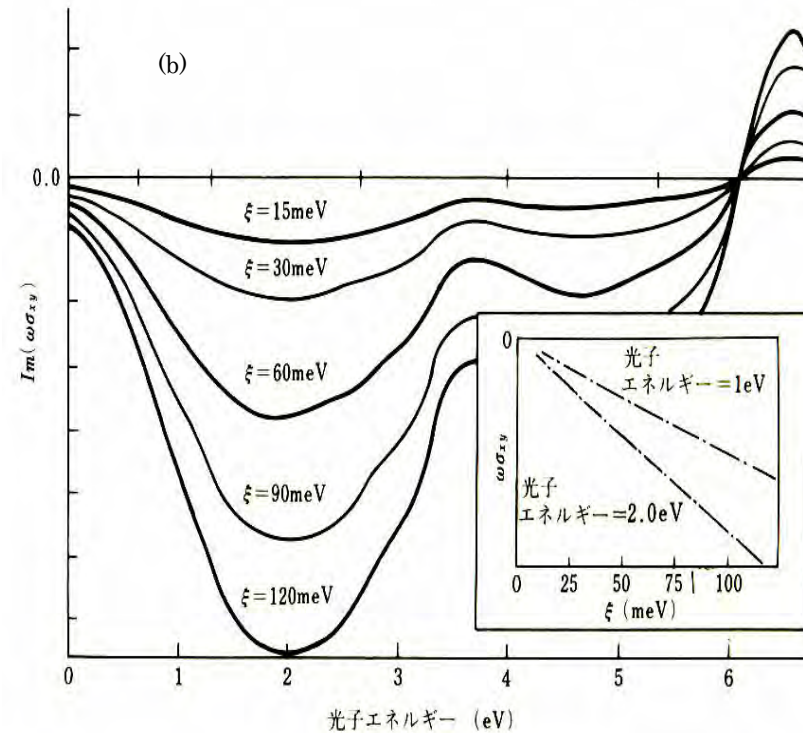
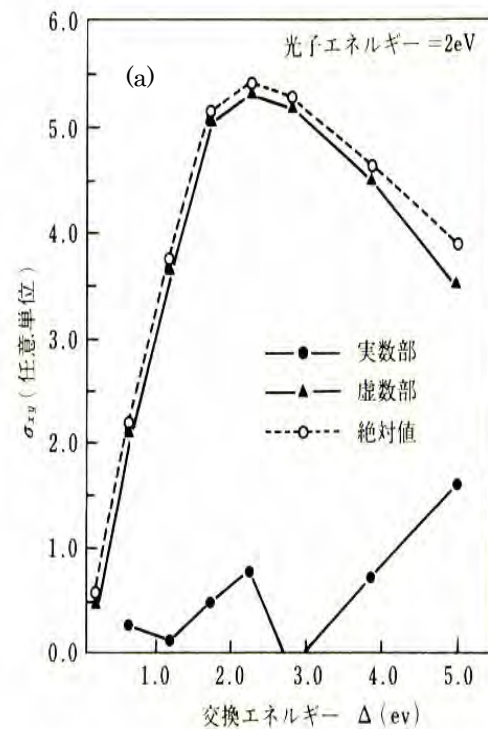
G.S.Krinchik et al.:Sov.Phys.JETP 26('68)1080

T.Katayama et al.:J.Magn.Magn.Mater.177-181('98)1251

スピン軌道相互作用の重要性

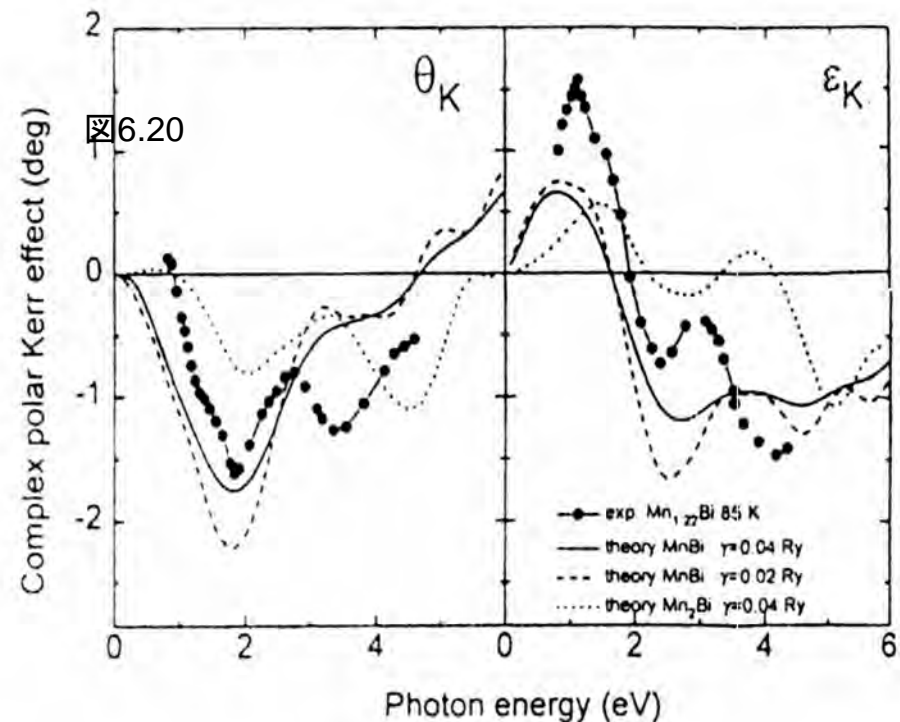
- ▶ MisemerはFeにおいて交換分裂の大きさとスピン軌道相互作用の大きさをパラメータとしてバンド計算を行いました。
- ▶ 磁気光学効果はスピン軌道相互作用には比例するが、交換分裂に対しては単純な比例関係はないということを明らかにしました。

D.K. Misemer: J. Magn. Magn. Mater. **72** (1988) 267.



MnBiの磁気光学スペクトルとバンド計算

- ▶ Oppeneerらは、第1原理計算により磁気光学スペクトルを計算し、図に実線で示すスペクトルを得ました。
- ▶ Mnの4p軌道とBiの6p軌道との間、および、Mnの3d軌道とBiの6d軌道の間には強い混成が見られ、2eV付近の磁気光学効果を伴う遷移は主としてBiに由来する占有された6pバンドと占有されていない6dバンドの間の遷移の寄与であると結論しました。



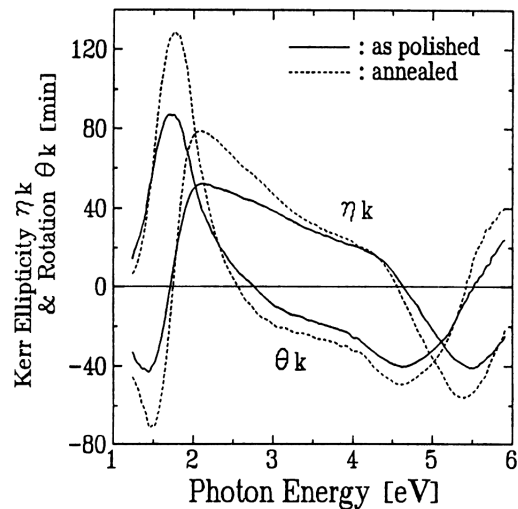
- この計算結果をDiらの実験データと比較し、1.85 eVのピークはよく再現されるが、3.5eVの構造については実験との一致が悪い。3.5eVのピークはC1b構造の仮想的なMn2Bi相の存在によると考えている。一方、Köhlerらは3eV付近のピークは酸化物の形成によるとしている。
P.M. Oppeneer et al.: J. Appl. Phys. 80('96)1099.

PtMnSbの磁気光学スペクトル

Buschowという人は、多数の磁性合金の磁気光学スペクトルを探索して、PtMnSbが室温で最も大きなカー回転を示すことを見いだしました。

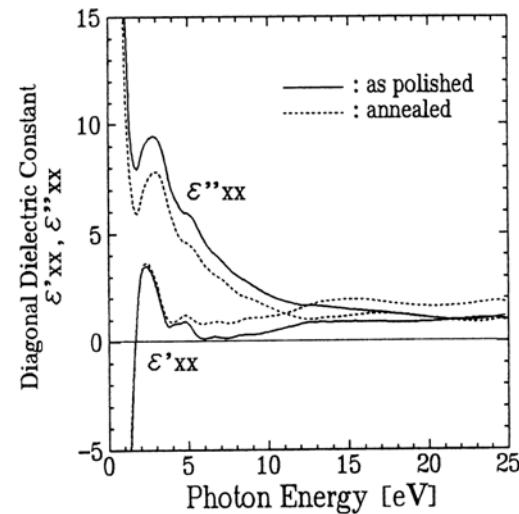
$$\Theta_K = \frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}}(1 - \epsilon_{xx})}$$

カー回転と楕円率



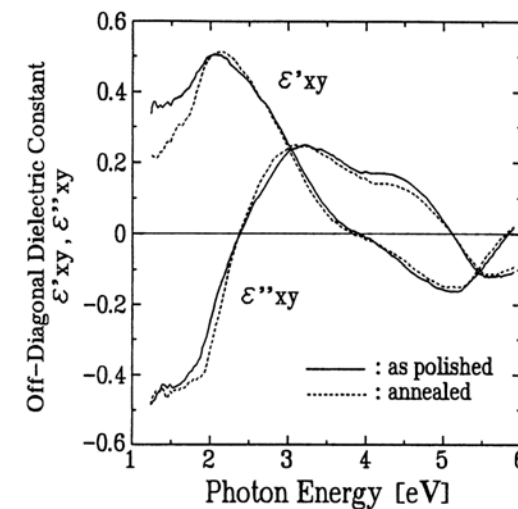
(a)

誘電率対角成分



(b)

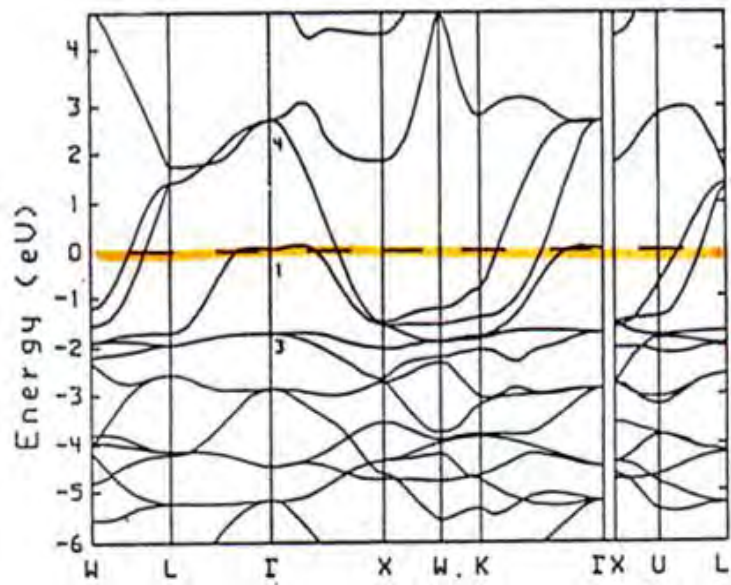
誘電率非対角成分



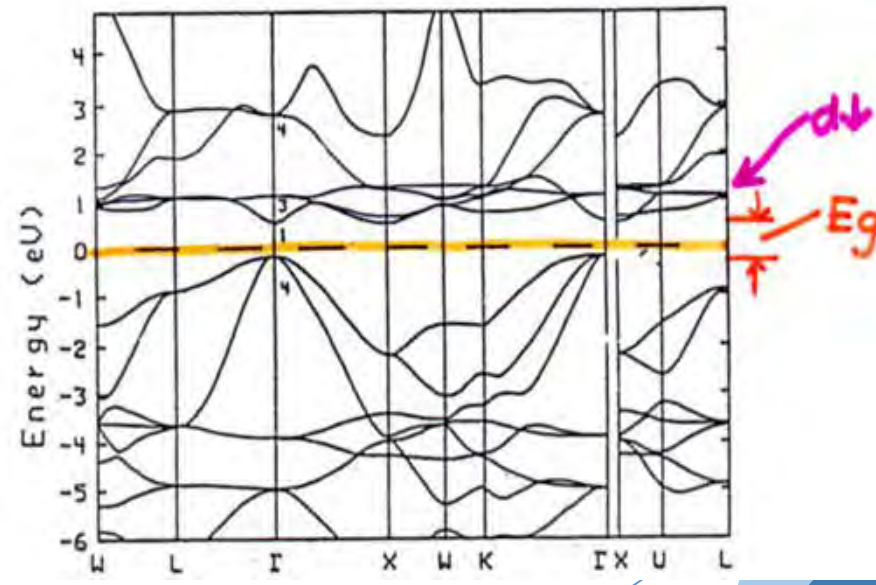
(c)

PtMnSbのバンド構造

- ▶ L21型ホイスラー合金PtMnSbは室温で大きなカー回転角を示す物質として知られますが、オランダの理論家de Grootによるバンド計算の結果、ハーフメタルであることが初めて示されました。

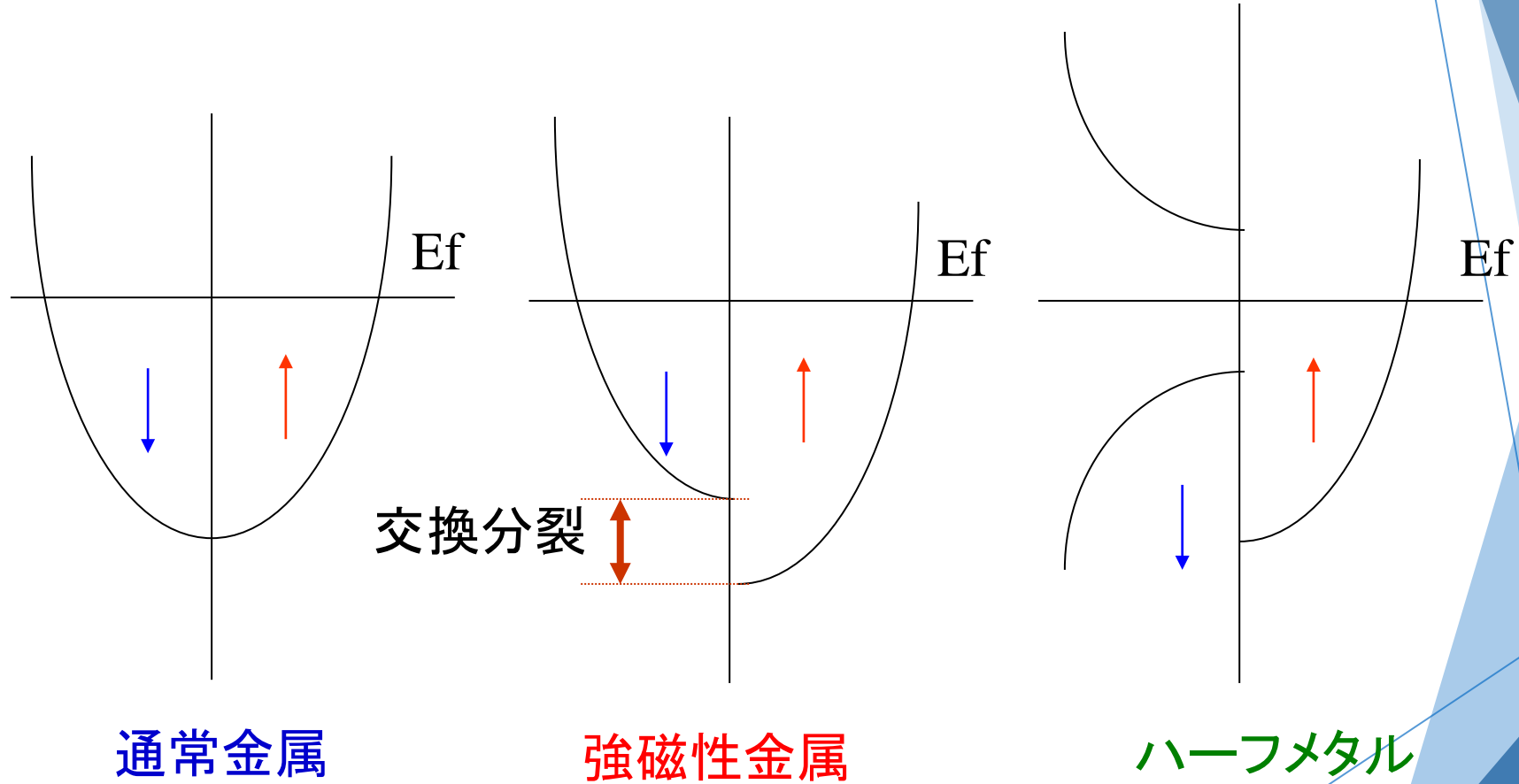


多数スピン(up spin)バンド



少数スピン(down spin)バンド

バンドと磁性

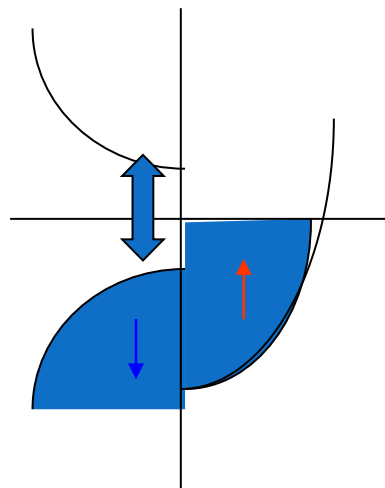


ハーフメタルと半金属の違い

- ▶ 半金属はsemimetal。伝導帯と価電子帯がエネルギー的に重なっているがk空間では離れている場合をいう。
- ▶ 一方、ハーフメタルは英語でhalf metalでスピンの果、上向きスピンは金属であってフェルミ面があるが、下向きスピンは半導体のようにバンドギャップがあり、フェルミ準位がギャップ中にあるような物質をそう呼ぶ。金属と半導体が半々という意味。
- ▶ ハーフメタルでは、フェルミ準位付近に重なりがないので、伝導に与る電子は100%スピン偏極している。

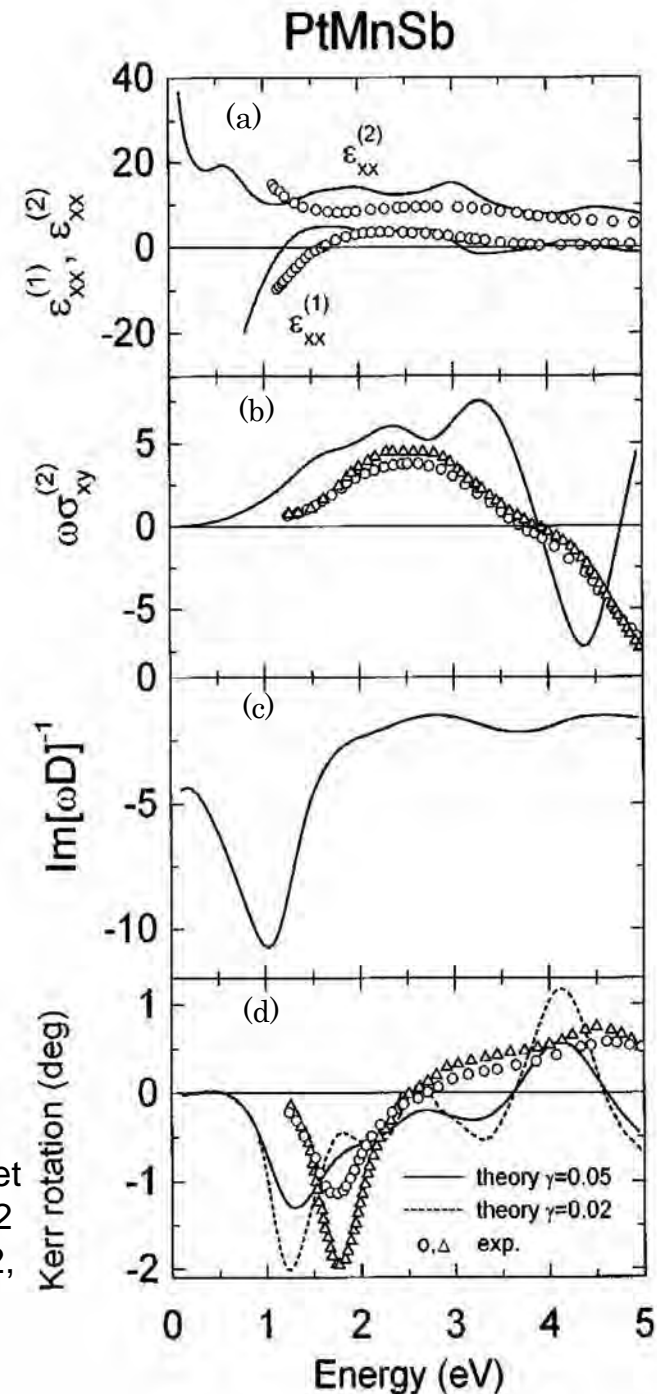
第1原理計算と実験

- ▶ 第1原理計算値(V.N.Antonov)と実験値(K.Sato)はよく対応し、2eV付近の σ''_{xy} の立ち上がりは小数スピンバンドにおける価電子帯から伝導帯への遷移によること、2eV付近に見られるカー回転のピークは、誘電率の対角成分の実数部がゼロを横切ることによることなどが明らかになりました。



$$\Theta_K = \frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}(1-\epsilon_{xx})}}$$

V.N.Antonov, P.M.Oppeneer et al.:Phys.Rev. B56 ('97) 13012
K.Sato et al.:Proc.ICF6, 1992, p.1647



バンド系の磁気光学効果の模式的説明

バンド計算はあるが非対角成分の計算値が得られない場合の推定方法

4. 光と磁気の電子論

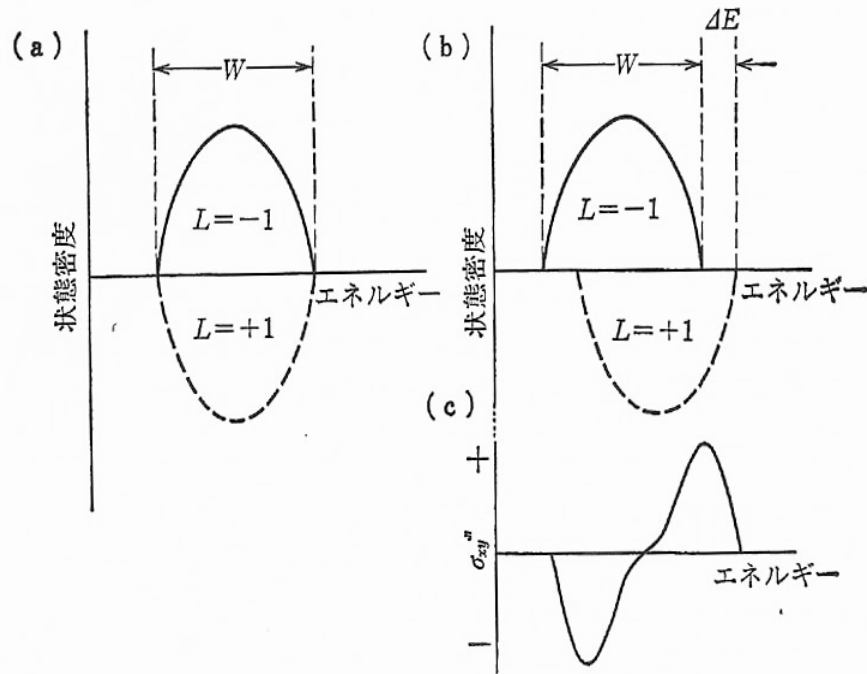


図 4.10 金属磁性体のバンド構造と磁気光学スペクトル

(a) 磁化のないときのバンド構造, (b) 磁化のあるときのバンド構造,
(c) 磁気光学スペクトル

▶ 図 (a) に示すように磁化が存在しないと左円偏光による遷移と右円偏光による遷移は完全に打ち消しあう。この結果、 σ''_{xy} は 0 になるが、磁化が存在すると図 (b) のように $J-$ と $J+$ との重心のエネルギーが ΔE だけずれて、 σ''_{xy} (したがって ϵ_{xy}) に分散型の構造が生じる。 σ''_{xy} のピークの高さは σ の対角成分の実数部 σ'_{xx} が示すピーク値のほぼ $\Delta E/W$ 倍となる。

▶ ここに、 W は結合状態密度スペクトルの全幅、 ΔE は正味のスピン偏極と実効的スピン軌道相互作用の積に比例する量となっている。