新規窒化物半導体 $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$ (x = 0 – 1)の合成

Synthesis of a new nitride-semiconductor, $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$ (x = 0 – 1)

東工大フロンティア研 [1]，東工大元素戦略研 [2]
○(M2) 辻 昌武 [1]，平松 秀典 [1,2]，細野 秀雄 [1,2]
MSL Tokyo Tech. [1], MCES Tokyo Tech. [2], ○ (M2) M. Tsuji [1], H. Hiramatsu [1,2], H. Hosono [1,2]
E-mail: ma-tsuji@mces.titech.ac.jp

【緒言】現在の発光ダイオード（LED）の市場を全体的に見ると、その半数以上は液晶向けバックライトや照明用の白色 LED としての出荷であり、今後もその割合は増えていくことが予想される。しかし、現在主流の III-V 族半導体を用いた LED は、緑色（波長 550nm 程度）の領域に限って高効率化が実現できない、という問題を抱えている。そこで我々は、環境低負荷で、かつ将来の LED 応用を視野に入れた、p/n 両型のキャリアドーピングが可能な物質が多く存在する窒化物に着目している。そして、2016 年に東工大の大場グループによって、仮想物質も含めた 583 種類の 3 元系窒化物を対象に第一原理計算による網羅的な探索が行われ、我々の研究グループが、提案された $CaZn_2N_2$ が赤色発光を示す新窒化物半導体として優れた特性を持つことを実験的に明らかにした [1]。次の研究ターゲットは、将来の LED 応用を視野に入れると、高品質エピタキシャル薄膜の作製や緑色領域を狙ったバンドギャップ制御となるが、これまで取り組んできた気相成長を用いた場合、蒸気圧の高い Zn の薄膜中への深刻な取り込まれにくさと、窒化物特有の窒化の困難さが課題であった。そこで、本研究では、既知物質で同型結晶構造を有する $CaMg_2N_2$ [2]に着目し、Zn を固溶させながら将来の $CaZn_2N_2$ 薄膜成長およびバンドギャップ制御の実現へ向けて最適な合成条件を探索すべく、多結晶 $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$ 固溶体の合成を目的とした。

【方法】粉末原料には、金属カルシウムを窒化して合成した窒化カルシウム(Ca_3N_2)と、市販の窒化マグネシウム(Mg_3N_2)、窒化亜鉛(Zn_3N_2)試薬を用いた。$CaMg_2N_2$ (x = 0)には、既報論文 [2]に従って、一般的な固相反応法を用いた。また、目的とする Zn 固溶体 $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$ ($0 < x \leq 1$)はエンドメンバーである $CaZn_2N_2$ の合成手法である高圧合成 [1]を採用した。

【結果】得られた $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$ (x = 0 – 1)粉末の X 線回折パターン（図 1）において、Zn 添加量（x）の増加に伴って、回折ピークの高角側への連続的なシフトが観察された。従って、すべての x 濃度範囲で全率固溶することを実験的に明らかにした。また、得られた粉末試料のバンドギャップは、3.2 eV (x = 0) から 1.8 eV (x = 1)まで、第一原理計算値とほぼ一致する連続的な変化を示し（図 2）、とくに x = ~0.5 試料はそのバンドギャップに由来して緑色のフォトルミネッセンスを室温で示したことから、新規緑色発光材料として期待できる。

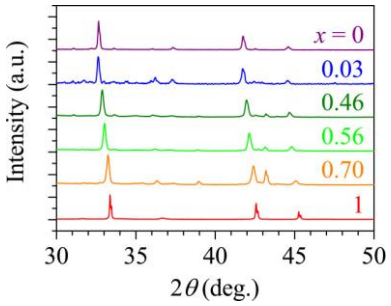

Fig.1 XRD patterns of $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$.

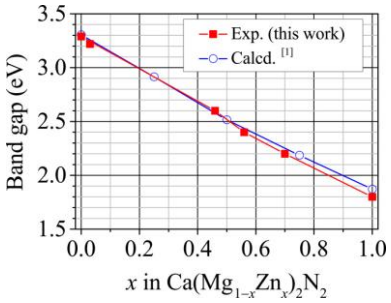

Fig.2 Band gaps of $Ca(Mg_{1-x}Zn_x)_2N_2$.

[1] Y. Hinuma *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 11962 (2016).
[2] V. Schultz and W. Schnick, *Z. Naturforsch. B* , **50**, 619–622 (1995).