

Ti 添加 AlN の異常バンドギャップ狭小機構の解明と
可視光光電変換材料としての最適化研究

所属： 京都工芸繊維大学 電気電子工学系

助成対象者： 今田 早紀

共同研究者： 立溝 信之

概要

可視光域に光吸収閾値をもつ半導体様物質で、水分解水素生成可能なバンドポテンシャルエネルギーを持つ、高濃度チタン (Ti) 添加窒化アルミニウム (AlN) のバンド構造の解明研究を行った。また、光電流取り出し効率を高めることを目的に、Ti 濃度が高い薄膜 (11%以上) の合成を試み、13.4%までの高濃度化に成功した。これらの膜に対して、軟 X 線吸収・発光分光を行ったところ、伝導帯の直下に大きな電子非占有バンドが形成されるが、価電子帯構造は非添加 AlN とほぼ同じ構造であり、ギャップ中に電子占有状態は形成されないことがわかった。今後はさらに高濃度化を進め、伝導帯直下に形成されるバンドと伝導帯本体を連続的なバンドになるよう制御し、光電流の取り出し効率の向上を目指す。

abstract

AlTiN with Ti concentration up to 11% is semiconductor-like material with an onset energy of optical absorption and photoconduction of 2.2 eV, which means it is a promising material for photoconversion devices. To develop the function for the application, we tried to synthesize AlTiN films with higher Ti concentration and succeeded in it of 13.4%. We investigated the band structure of the AlTiN films by N K-edge X-ray absorption and

emission spectroscopies. It was revealed that Ti in AlN creates a large electron un-occupied band underneath the conduction band but do not cleat electron occupied band in the gap, similar to the films with 11% Ti.

研究内容

【背景】

GaN を中心としたⅢ族窒化物半導体のⅢ族を 3d 遷移金属 (TM) 原子で置換すると、バンド構造が大きく変化し、その結果、室温強磁性や多段階電子遷移による広帯域光電変換など、新たな機能を賦活できると予測されている。前者のスピン트로ニクス応用でも、後者の太陽電池応用でも、デバイス構造を構築すること考えると、 p/n 電気伝導性の制御が比較的容易な GaN、あるいは GaN モル比の高い InGaN、AlGaN が母体として選ばれることが多い。

AlN はⅢ族窒化物半導体のひとつであるが、 p/n 電気伝導制御が容易ではないこととあわせて、バンドギャップエネルギー (E_g) が深紫外域 (約 6 eV) にあることから、これまで太陽電池構造を想定した光電変換材料として検討されることはほとんどなかった。しかし、直接遷移半導体であること、レアメタルを含まないこと、化学的安定性が高いこと、機械的に強いこと、スパッタ法で容易に薄膜化できることなど、AlN は多くの魅力を備えた材料である。

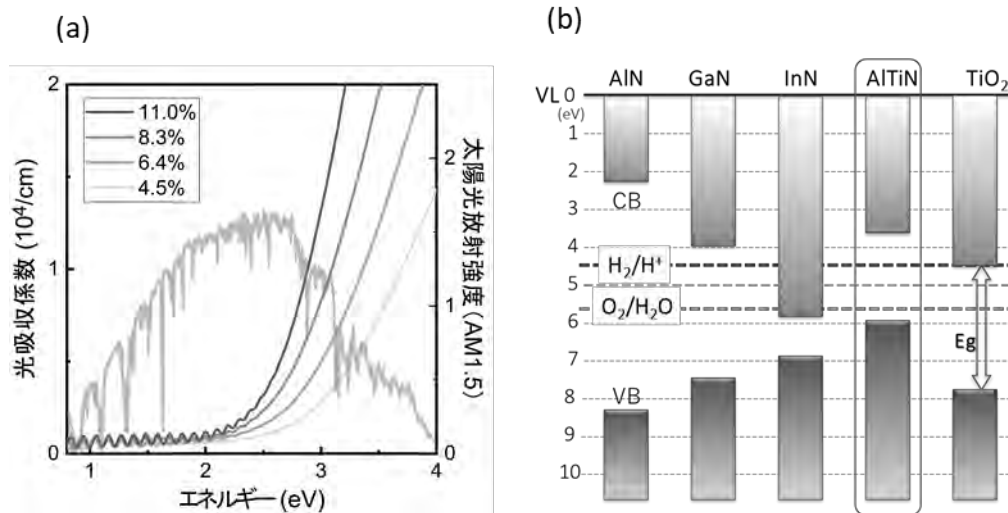


図 1(a) AlTiN の光吸収スペクトル。太陽光放射強度も合わせて示す。非添加 AlN は 6.2eV にバンドギャップエネルギーを持つ半導体で、この領域で光吸収を示さないが、Ti 添加 AlN は約 2.2eV から光吸収を示し、Ti 濃度とともに吸収係数が高くなることがわかる。(b) 種々の窒化物半導体と AlTiN のバンドポテンシャル。O₂/H₂O、H₂/H⁺ はそれぞれ水の酸化、還元ポテンシャル。価電子帯 (VB) の頂上は O₂/H₂O 準位よりわずかに深く、伝導帯 (CB) の底は H₂/H⁺ よりわずかに浅くある必要がある。AlTiN は、バンドギャップエネルギー (E_g) が可視光域にあるだけでなく、水分解水素生成ポテンシャル条件も満たしている。

本研究代表者らは、この AlN の Al を高濃度 (11 原子%) の Ti と置換することで、2.2eV の可視光域に光吸収閾値を持つ半導体様の光吸収構造を持つ (図 1(a)) こと、この光吸収スペクトルに対応する光伝導も示すこと、さらに、価電子帯 (VB)/伝導帯 (CB) のポテンシャルが水分解水素生成ポテンシャル条件を満たしていることを明らかにした [1]。水分解水素生成ポテンシャル条件を満たす物質は、適切な対極金属を選べば、p/n 接合の必要ない水分解水素生成デバイスの光電極として利用可能である。

【目的・実験概要】

本研究では、光電極の設計指針を得るために、X 線吸収分光、X 線発光分光実験を行い、バンド構造の解明を試みた。また、11% 以上の Ti を含む膜の合成を試みた。

【結果】 (論文執筆中のため、図は示さず、実験結果の概要の記述にとどめる。)

これまでに、c 軸配向性ウルツ鉱型結晶構造を保ったまま、13.4% までの高濃度化に成功した。この高濃度膜中の Ti は、11% までの膜中の Ti と同様に、4 つの窒素に等距離で配位された構造を持って Al サイトを占有していることが、Ti K 端広域 X 線吸収微細構造分析から明らかになった。また、その価数はやはり 11% までの膜中の Ti と同様、3 価と 4 価の間であることも、Ti K 端 X 線吸収端近傍構造解析により明らかになった。これらの結晶構造から予測されるように、11% までの膜と同様に、13.4% の膜も半導体様光吸収構造を示した。

約 4% の低濃度薄膜からこの 13.4% までの膜の N K 端 X 線吸収端近傍構造測定を行ったところ、伝導帯直下に大きな電子非占有状態が形成されていることも明らかになった。さらに、N K 端 X 線発光分光測定を行ったところ、価電子帯構造は非添加 AlN とほとんど同じであり、ギャップ中に電子占有状態も形成されていないことが分かった。つまり、Ti 添加による異常バンドギャップ狭小は、伝導帯直下に形成される Ti 由来の電子非占有バンドが形成されたことによる、ということが明らかになった。一方で、バンドポテンシャルは価電子帯頂上も変化 (上昇) していることから、バンドポテンシャルの変化は、Ti の d 軌道と N の p 軌道の結合性混成軌道が形成されたことによってもたらされたと考えられる。

【今後】

現在、これら薄膜の導電性基板上への形成と、透明電極を用いた薄膜膜厚方向への光伝導測定法の確立を行っている。再現性の良い光伝導測定技術をできるだけ早期に確立し、可視光光電変換物質としての最適成膜条件を明らかにして、水分解水素生成デバイスの光電極応用を目指す。

引用文献

- [1] N. Tatemizo, Y. Miura, K. Nishio, S. Hirata, F. Sawa, K. Fukui, T. Isshiki, and S. Imada, “Band structure and photoconductivity of blue-green light absorbing AlTiN films”, Journal of Material Chemistry A, **5**, 20824 (2017).

本助成に関わる成果物

【論文発表】

- [1] 今田早紀、立溝信之、「高濃度 3d 遷移金属添加によるウルツ鉱型 AlN のバンド構造・

結晶配向性エンジニアリング」、日本放射光学会学会誌、依頼寄稿、「解説」、5月1日
受理、印刷準備中、日本放射光学会誌「放射光」7月号掲載予定。

[口頭発表]

なし

[ポスター発表]

- [1] S. Imada, N. Tatemizo, Y. Miura, and K Tsuruta, “N K-edge XAS and XES Study of Cr- and Ti-doped AlN Films”, The International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors and (DRIP-18), ドイツ、ベルリン、2019年9月8日-12日
- [2] 今田早紀、立溝信之、三浦良雄、鶴田一樹、“3d 遷移金属添加 AlN の N-K 端 X 線発光スペクトル共鳴ピークの起源”、第 22 回 XAFS 討論会、京都、2019 年 9 月 2 日-4 日
- [3] S. Imada and N. Tatemizo, “N K-edge XANES and XES Study of transition metal-doped AlN Films” PF 研究会「X 線分光理論の新展開：構造・電子状態解析から磁性研究まで」、つくば、2019 年 10 月 3 日-4 日

[その他]

なし