

整理番号	2018-J-078	報告者氏名	今田 早紀
------	------------	-------	-------

研究課題名

可視光応答窒化アルミニウム系光電変換材料の開発

- <代表研究者> 機関名：京都工芸繊維大学 職名：准教授 氏名：今田早紀
- <共同研究者> 機関名：京都工芸繊維大学 職名：博士後期課程学生 氏名：立溝信之
- 機関名： 職名： 氏名：
- 機関名： 職名： 氏名：
- 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本申請研究は、窒化アルミニウム (AlN) に 11%以上の高濃度のチタン (Ti) を添加した AlTiN 薄膜を合成し、異常バンドギャップ狭小の起源を解明、制御して、高効率水分解水素製造デバイス (人工光合成デバイス) 光電極への応用を目指すものである。これまでに、13%の Ti を含む AlTiN 薄膜の合成に成功し、11%までの試料と同様に、Ti が Al サイトを占有するウルツ鉱型結晶になっていることを確認した。

また Ti 濃度 8.3%以上の薄膜に対し、SPring-8 BL27SU で X 線発光分光 (XES) を行った。窒素 K 端 XES 測定では、価電子帯 (VB) を構成する N-p 成分の構造が非添加 AlN の N-p 成分の構造とほぼ一致すること、共鳴・非共鳴励起のどちらせもギャップ中の電子占有状態は検出限界以下であることがわかった。これらは、論文[1]の結果を支持するものである。第一原理計算において、Ti が 4 価 (3d⁰) を取り得るモデルを用いた格子緩和およびバンド構造結果は Ti-K 端広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 分析の結果と N-K 端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) をよく再現することがわかった。さらに、AlTiN 薄膜と、V 以降の 3d 遷移金属を添加した AlN 薄膜の磁化測定を行ったところ、V 以降では局在磁気モーメントの存在を示唆する低温での常磁性飽和が観測されたが、AlTiN 薄膜では直線的な応答のみで常磁性飽和は現れないことがわかった。これは Ti の K 端 XANES で示された 3 価/4 価 (3d¹/3d⁰) 混成状態について、Ti4 価の状態がマジョリティである可能性を示唆するものである。この Ti 電子状態は、母体を AlN と窒化ガリウム (GaN) の混晶 (AlGa₃N) にしたときにも現れることを実験的に明らかにした。

これらの結果について、2019 年 9 月の XAFS 討論会、同じく 9 月の国際会議 DRIP-VIII、10 月の PF 研究会で発表を行った。また、2020 年 3 月に行われる SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) X 線スペクトロスコーピー利用研究会での依頼講演、日本放射光学会学会からの依頼寄稿を予定している。

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

<研究発表(口頭、ポスター、誌上別)>

口頭講演

- (1) N. Tatemizo (Invited), “Engineering of Band Structure and Crystal Structure of Aluminum Nitride Semiconductor via 3d-Transition Metal Doping”
BIT's 8th Annual Congress of Nano Science and Technology-2018, Potsdam, Germany, October 2018.
- (2) S. Imada, “Band Structure of Blue-Green Light Absorbing Ti-Doped AlN Films”
BIT's 8th Annual Congress of Nano Science and Technology-2018, Potsdam, Germany, October 2018.

ポスター

- (3) 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、京都大学 吉田キャンパス、2019 年 9 月 2-4 日
- (4) S. Imada, N. Tatemizo, Y. Miura, and K. Tsuruta, “N K-edge XAS and XES Study of Cr- and Ti-doped AlN Films”
International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP XVIII), Berlin, Germany, September 2019.
- (5) 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」、KEK-PF、2019 年 10 月 3-4 日

以下、今後の予定

- (6) 依頼講演(口頭)
今田早紀、「各種X線分光の実験/理論スペクトルの比較によるIII族窒化物のバンド構造研究」
X 線スペクトロスコーピー利用研究会、2020 年 3 月 18 日(水)
- (7) 依頼寄稿
今田早紀、立溝信之、「(仮題)超広帯域光吸収を示す 3d 遷移金属添加 AlN の結晶構造」
放射光学会誌「解説」、2020 年 3 月

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

本申請研究は、AINに11%以上の高濃度のTiを添加したAITiN薄膜を合成し、異常バンドギャップ狭小の起源を解明、制御して、高効率水分解水素製造デバイス（人工光合成デバイス）光電極への応用を目指すものである。

AINは、青色発光ダイオードのベースであるGaNやInNと同じⅢ族窒化物である。物理的、化学的に安定で、かつ、AlとNという非常に普遍的に存在する元素からできている。しかし、そのバンドギャップエネルギー(Eg)が真空紫外域の6.2eVと大変大きいため、太陽電池や、人工光合成デバイスの光電極などの太陽エネルギーを電気エネルギーや化学エネルギーに変換するグリーンエネルギーデバイスには利用できない。実際、Ⅲ族窒化物半導体で太陽電池や光電極を作成しようという研究は、可視光を利用(吸収)できるGaN(Eg:3.4 eV)とInN(Eg:0.6 eV)の混晶(InGaN)を用いようというものがほとんどである。

本申請者は、2017年、このAINに11%までのTiを添加したAITiN薄膜の合成に成功し、青緑色(2.2 eV、530nm)に対応する光吸収の閾値を持つこと、光電流が生成されることを見いだした。さらにバンドのポテンシャルエネルギーが、水を分解して水素を生成するための条件を満たしていることなどを発見した(論文[1])。AITiNは普遍的に存在する元素で構成されているだけでなく、液晶画面などの量産技術として使われるスパッタ法で合成できる。さらに航空・宇宙技術で表面コーティング材料としても応用されるなど、機械的にも化学的にも安定であることがわかっている。このAITiNで太陽光と水を元に高効率で水素燃料を合成できる人工光合成デバイスを実現できれば、真の地球温暖化・環境・エネルギー問題を解決する技術となる可能性が非常に高い。

上述のように、11%までのTi濃度の場合、光吸収の閾値は青緑色にあることを見いだしたが、閾値以降の吸収はやや緩やかに立ち上がっている。また、光伝導も同様である(論文[1])。光電変換材料としては、高効率化のため、この可視光域の閾値直後の光吸収係数自体も高くする必要がある。そこで本助成研究では、より高濃度のTi添加を行い、バンドポテンシャルエネルギーを保ったまま、電気伝導に関わるバンドの状態密度を増やし、より効率の高い光電変換特性、水分解水素生成機能を発現させることを目指した。

これまでに、13%のTiを含むAITiN薄膜の合成に成功し、11%までの試料と同様に、TiがAlサイトを占有するウルツ鉱型結晶になっていることを確認した。また比較研究のため、母体をAlGaN(Al:Ga=1:1)としてTiを添加したAlGaTiN薄膜を合成し、8.2%までの薄膜がウルツ鉱型構造

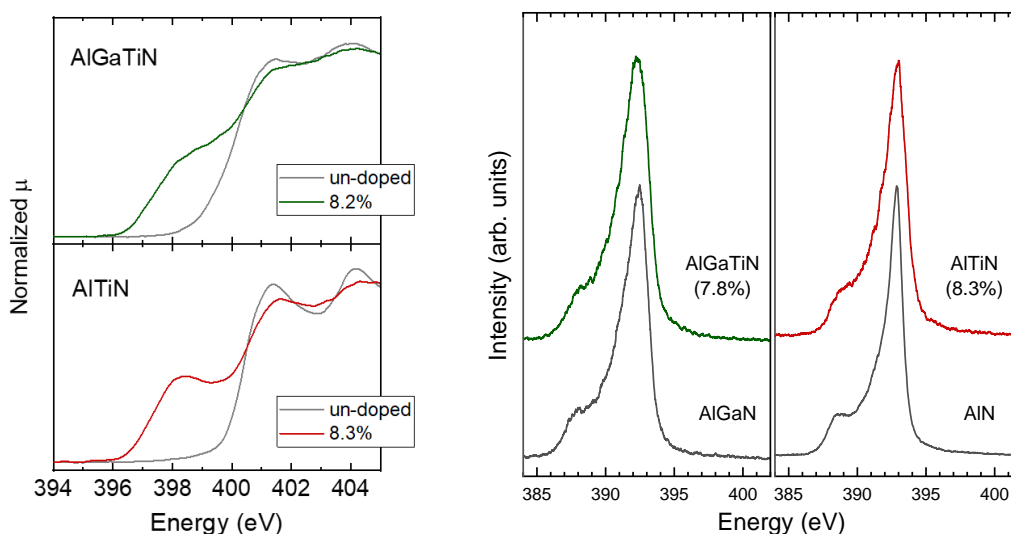


図1 AlGaTiN、AlGaN、AITiN、AINのNK端XANESスペクトル(左)およびXESスペクトル(右)。XES励起エネルギーはN吸収端より十分高い430eVの非共鳴励起のスペクトルのみ示す。(論文未発表)

をとること、光吸収構造は AlTiN と同様の半導体様であること、 AlN 中の Ti とよく一致する TK 端 XANES スペクトルを示すことを確認した。また、N K 端 XANES スペクトルは AlTiN と同様にプリエッジ構造を持つことを見いだした。(図 1 (左))、これらの膜について SPring-8 BL27SU で X 線発光分光 (XES) 測定を行った。 AlGaTiN でも AlTiN でも、価電子帯 (VB) を構成する N-p 成分の構造が非添加 AlGaN 、 AlN の N-p 成分の構造とほぼ一致すること、共鳴・非共鳴励起状態のいずれでもギャップ中の電子占有状態は検出限界以下であることがわかった。これらは、 AlTiN について論文[1]の結果を支持するとともに、 Ti 添加によって AlGaN でも同様にバンドギャップが可視光域にあるシングルバンドギャップ構造をとっていることを示し、 Ti が III 族窒化物の III 族サイトを占有したときに共通して起こる現象であることを示唆している。

電荷を Ti 個数に相当する 3 個減らした $\text{Al}_{33}\text{Ti}_3\text{N}_{36}$ のスーパーセルを用いて第一原理格子緩和計算、バンド構造計算を行ったところ、 Ti が 4 価 ($3d^0$) をとること、 Ti の配位構造は T_d 的であり、 Ti -K 端広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 分析の結果とよく一致すること、N-K 端 XANES スペクトルとよく一致するバンド構造を持つことがわかった。さらに、 Ti 価数の検証実験として AlTiN 薄膜と、V 以降の 3d 遷移金属を添加した AlN 薄膜の磁化測定を行ったところ、V 以降では孤立磁気モーメントの存在を示唆する低温での常磁性飽和が観測されたが、 AlTiN 薄膜では直線的な応答のみで常磁性飽和は現れないことがわかった (図 3)。これは Ti の K 端 XANES で示唆された 3 価/4 価 ($3d^1/3d^0$) 混成状態で Ti^{4+} の状態がマジョリティである可能性を示唆するものである。

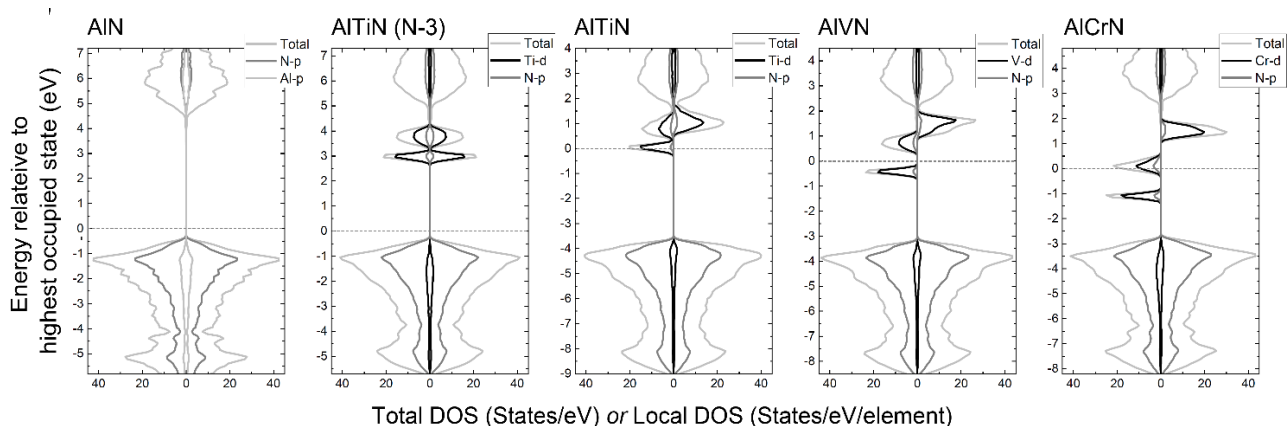


図 2 $\text{Al}_{33}\text{TM}_3\text{N}_{36}$ (TM: Ti, V, Cr) のスーパーセルに対する第一原理バンド構造計算結果。 AlTiN(N-3) は、3 個の Ti を含むスーパーセルから電子を 3 つ減らして計算した結果。その他は電荷中性状態の結果。(論文未発表)

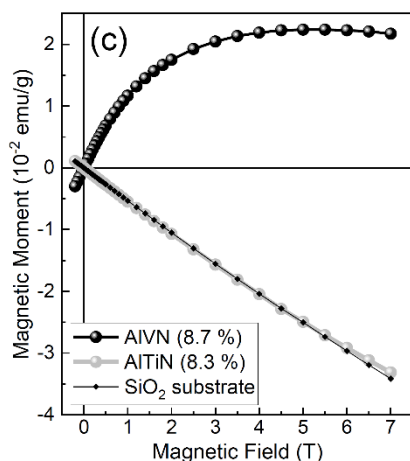


図 3 AlTiN および AlVN の磁化の磁場依存性。厚さ 0.5mm の SiO_2 ガラス基板上に約 $1\mu\text{m}$ の厚さの薄膜を形成したもの。基板の反磁性成分を除かずにプロットした。測定温度は 2K 。(論文未発表)

さらに、データはここには示さないが、AlGaTiN では、AlTiN よりも大きな光伝導電流が観測された。本助成研究では、Ti 添加によって AlN の伝導帯下端直下に形成される新しいバンド幅と状態密度を大きくして伝導帯との連続性をよくし、大きな光伝導を得ようというものであるが、これは、AlGaN を母体とすることによって、伝導帯を Ti 由来の新バンドに近づけることによっても可能であることを示すものである。今後は、AlN を母体として Ti 濃度を高くする手法と AlGaN を母体としてやはり Ti 濃度を高くする手法を並行して進め、共通して現れる巨大バンドギャップ狭小のメカニズムの解明と制御を行い、水分解水素生成ポテンシャルを持った大きな光伝導電流が得られる光電極材料の開発を目指す。

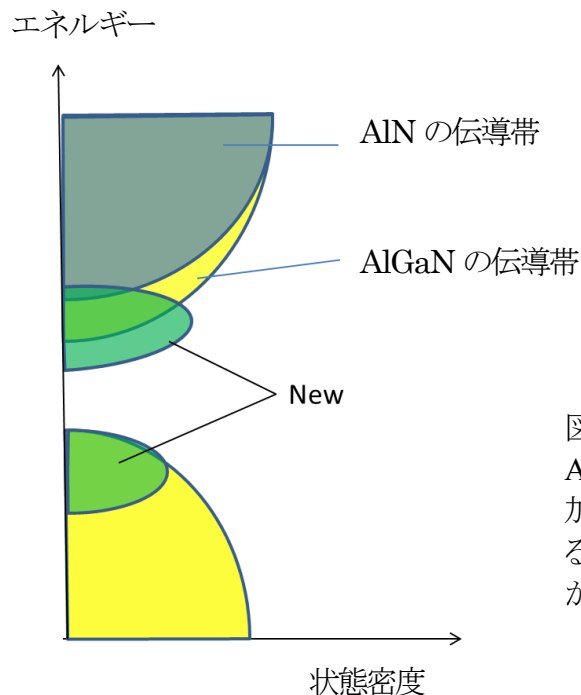


図4 AlTiN および AlGaTiN のバンド構造概念図。AlGaN では、伝導帯下端が相対的に下がり、Ti 添加によって形成される新しいバンドとより一体化するため、AlTiN よりも AlGaTiN の方が大きな光伝導が得られた可能性がある。