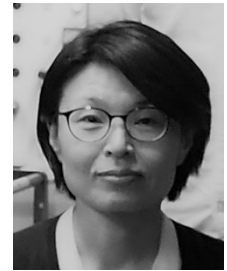


■受領No.1357

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



代表研究者

今田 早紀

京都工芸繊維大学 電気電子工学系 准教授

1. 研究目的

チタン (Ti) 添加窒化アルミニウム (AlN、AlTiN) は、本研究代表者らが最近合成に成功した、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を持つ。本申請研究では、これまでに合成に成功した Ti 濃度 11 原子% までの AlTiN 薄膜のバンド構造を詳細に調べ、バンドギャップ狭小機構の解明を行い、可視光応答高効率水分解水素生成デバイス設計指針を得ることを目的とした。

2. 研究概要

水への電荷移動が自然に起こる価電子帯 (VB) 上端/伝導帯 (CB) 下端ポテンシャルを持つ半導体を光電極とし、太陽光を吸収することによって生成された自由電子と正孔を用いて水を分解し、水素ガス (H_2) を生成する技術は、地球温暖化・環境・エネルギー問題を解決する究極のクリーンエネルギー製造技術として、国内外で実用化研究が盛んに行われている。これまで光電極の中心材料として研究が行われてきた酸化チタン (TiO_2) などのほとんどの酸化物半導体は、バンドギャップエネルギー (E_g) が紫外光域にあり、混晶化によるバンドギャップエネルギーの制御も難しく、可視光を利用できない。よって太陽光を一次エネルギーとする限り、水素ガス生成の高効率化は難しい。

この酸化物半導体に代わる光電極材料として III 族窒化物半導体に注目が集まり、実際、窒化ガリウム (GaN , E_g : 3.4 eV) や、 GaN と窒化インジウム (InN , E_g : 0.6 eV) の混晶の $InGaN$ を用いようという試みが行われてきた。しかし、可視光を吸収できるほど高い In 濃度 (20% 以上) にすると、CB 下端のポテンシャルが深くなり、 H_2/H^+ 生成ポテンシャルを割り込んでしまう (図1上)。つまり、 H_2 を生成できなくなってしまうという問題が起こることが明らかになった。そこで、全く新しい考え方で E_g を調整し、可視光を利用して水分解が可能な物質を見つけ出す必要性が生じてきた。

窒化アルミニウム (AlN) は III 族窒化物半導体のひとつであるが、 E_g が深紫外域 (約 6 eV) にあることから、これまで太陽光を一次エネルギーとした光電変換材料として検討されることはなかった。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。本研究代表者らは、この AlN の Al を 3d 遷移金属 (TM) で置換して (原子濃度として 10% 以上)、バンド構造をエンジニアリングし、水分解水素生成デバイスの光電極に応用する研究を行っている。その中で、11% までの Ti を添加した AlTiN 薄膜が、約 2.2 eV の可視光域に E_g がある半導体様の単純な光吸収構造を持つこと、光吸収スペクトルに対応

した光伝導を示すこと、Ti添加によって再構成されたVB/CBが水分解水素生成ポテンシャルを満たしていることなどを見いだした。本研究では、AlTiNのバンド構造を実験と理論の両面から詳細に調べ、大きなバンドギャップ狭小の機構を解明し光電極材料としての最適化指針を得るとともに、さらに高濃度のTiを含む結晶性薄膜の合成に挑戦した。

バンド構造解明には、Ti、Al、NのK端X線吸収端微細構造(XANES)測定、NのK端共鳴X線発光分光(RXES)測定、可視光励起Raman散乱測定、低温磁化測定、光伝導スペクトル測定、および第一原理バンド構造計算を用いた。Tiの高濃度化実験では、13.4%までの薄膜合成に成功した。現在、論文印刷中(3-[1])、投稿中および執筆中であるため、ここに図表を示すことができないが、Ti濃度13.4%の試料も11%までと同様、c軸配向性ウルツ鉱型結晶構造をとり、E_gが約2.2eVであること、Tiが4価/3価の状態を取ってAlサイトを占有していることが分かった。また、理論的研究としては、Ti3価モデルおよびTi4価モデルについて第一原理バンド構造計算を行ったところ、どちらのモデルでもCB下に新しいバンドが形成されることがわかった。これらの結果から、AlTiNの2.2eVに閾値を持つ光吸収及び光伝導はVBからこの新しいバンドへの電子遷移の結果であることが示唆された。ラマン散乱では、波長532nm(約2.3eV)励起で全対称散乱ピークの共鳴増大が観測された。これは、この光吸収がNからTiへの電荷移動の性質を持ち、他のIII族窒化物混晶半導体のバンド端遷移と類似したメカニズムであることを示唆している。以上を合わせて、Tiの高濃度化による光電変換高効率化は非常に有望であることが示された。

今後は、これらの知見を元に、光電極構造を試作し、実用的な可視光応答高効率水分解水素生成デバイスの実現を目指す。

3. 発表(研究成果の発表)

- [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」、日本放射光学会誌「放射光」依頼寄稿、2020年5月1日受理、印刷準備中、9月号掲載予定。
- [2] 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
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 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、依頼講演、京都、2020年3月18日(コロナウイルス拡散防止のため、延期。現在日程調整中。)

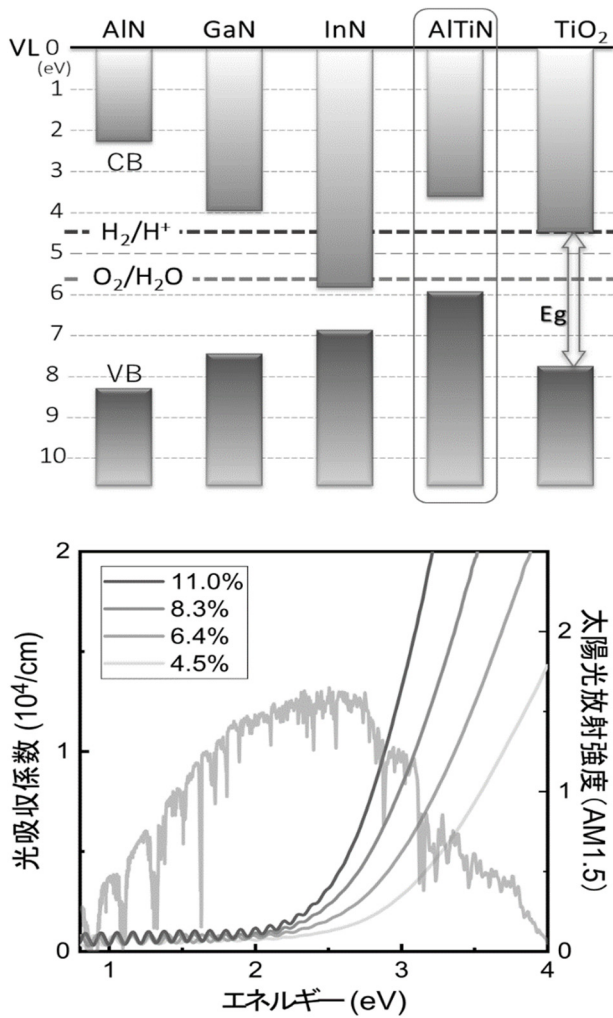


図1 (上) 種々の窒化物半導体と AlTiN のバンドポテンシャル。O₂/H₂O、H₂/H⁺はそれぞれ水の酸化、還元ポテンシャル。価電子帯 (VB) の頂上は O₂/H₂O 準位よりわずかに深く、伝導帯 (CB) の底は H₂/H⁺よりわずかに浅くある必要がある。AlTiN は、バンドギャップエネルギー (E_g) が可視光域にあるだけでなく、水分解水素生成ポテンシャル条件も満たしている。(下) AlTiN の光吸収スペクトルと太陽光放射強度スペクトル。太陽光放射強度の高い 2.2eV 付近から光吸収が始まる。高効率化するためには、この光吸収閾値以降の吸収係数をより高くする必要がある。