

## 博士学位論文要約

### 「3d 遷移金属添加 AlN 薄膜の結晶学的特性と電子状態に関する研究」

京都工芸繊維大学 工芸科学研究科 電子システム工学専攻

立 溝 信 之

本論文は、窒化アルミニウム (AlN) に 3d 遷移金属添加 (3dTM) を高濃度に添加することで起こる特異な電子状態と結晶学的配向変化を議論し、高効率人工光合成デバイス用光電極、および高効率深紫外発光素子への応用可能性を調べたものである。

太陽光によって水を分解 (酸化・還元) して水素ガス ( $H_2$ ) を生成する人工光合成技術は、地球温暖化・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注目され、国内外で実用化研究が盛んに行われている。これまで人工光合成光電極の中心的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 ( $E_g$ ) が紫外光域にあり可視光を吸収できないため、 $H_2$  生成効率が非常に低い。この酸化物半導体に代わる光電極材料として、化学的に安定で混晶化によって  $E_g$  の制御が可能な III 族窒化物半導体に注目が集まった。実際、窒化ガリウム ( $GaN$ ,  $E_g: 3.4 \text{ eV}$ ) と窒化インジウム ( $InN$ ,  $E_g: 0.6 \text{ eV}$ ) の混晶で可視光を吸収する  $InGaN$  を用いようという試みが日本、米国、カナダなどで行われてきた。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、水を酸化・還元するためのバンドポテンシャル条件を満たさなくなってしまうことが分かってきた。この課題に対し、筆者は全く新しい手法でバンド構造を制御し、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があると考え、高濃度 3dTM 添加による AlN のバンド構造制御を試みた。具体的には、スパッタ法により 3dTM 添加 AlN 薄膜を作製し、そのバンド構造の 3dTM 種と濃度依存性を詳細に調べた。実験で得られた結晶構造情報を反映した結晶モデ

ルを用いて第一原理計算を行い、部分状態密度に分解したバンド構造の解明をおこなった。その結果、Ti 添加 AlN が 2.2 eV の光吸収・光伝導閾値を持ち、水の酸化還元が可能な半導体様物質になることを突き止めた。また、Cr 添加 AlN が、紫外-可視-赤外の超広帯域を吸収し電流に変換できるマルチバンドギャップ物質になっている可能性が高いことを見だし、これを光吸収層として利用することを提案した。

一方、空気や水の浄化、殺菌など衛生環境を改善するための技術として、高効率深紫外発光素子実現を目指し、“無極性”デバイスの開発が盛んに行われている。III族窒化物半導体は“極性”結晶であるウルツ鉱型結晶構造をとる。これを薄膜状にするとき、現状では、III族元素と窒素が厚さ方向に配列した極性膜が成長しやすい基板が用いられている。しかし、極性膜を積層し発光素子構造を作製すると、自発分極などにより発光が効率的に起こらない、あるいは光を効率よく取り出せない、といった問題が起こる。そこで、無極性薄膜が成長できる基板あるいはシード層が必要となる。筆者は、3dTM のひとつである Fe を AlN に高濃度に添加したとき、基板の種類に依存せず、無極性薄膜が得られることを見だし、これをシード層として用いることを考えた。Fe 添加 AlN 薄膜のバンド構造を調べたところ、高効率化の妨げになる大きなギャップ中不純物電子状態が形成されていること、この不純物バンドが Al サイトを占有している Fe に由来することを見いだした。そこで、Fe を除去するためにアニール処理を施したところ、無極性薄膜構造を保った状態で Fe を Al サイトから脱離させて、不純物電子状態を激減させることに成功した。これらにより、高価な基板を用いることなく無極性 AlN 薄膜を作製する手法として、*a* 軸配向ウルツ鉱型薄膜を形成する高濃度 Fe 添加と、不純物電子状態の低減を実現するポストアニールというふたつの技術の組み合わせを提案した。