

## 遷移金属添加Ⅲ族窒化物のバンド構造解明

利用者：京都工芸繊維大学 園田早紀

研究支援者：産業技術総合研究所 羽山和美, 松野賢吉

## 【研究目的】

本研究は、太陽電池、水素生成・人工光合成半導体光電極応用に適したマルチバンド超高効率光電変換材料として注目を集めている3d遷移金属添加Ⅲ族窒化物について、電子バンド構造を明らかにし、これらクリーンエネルギーデバイスへの応用の可能性を探るものである。報告者は本支援期間中に、石英ガラス基板上にスパッタ法により成膜した前記3d遷移金属添加AlN薄膜について、産総研ナノプロセッシング施設(NPF)の設備を利用して結晶構造、組成を調べるとともに、ラマン散乱分光で観測した共鳴増大現象を基に、電子バンド構造解析を行った。

## 【成果】

本実験結果と理論計算結果とから、d-d遷移および電荷移動遷移過程により紫外-可視-赤外の超広帯域光吸収が起こっていることが示された。電荷移動遷移過程は、イオン性の強いⅢ族窒化物半導体においては価電子帯からギャップ中の中間バンドへの電子遷移と解釈でき、価電子帯から中間バンドを介して伝導帯へという多段階電子遷移による高効率電子正孔対生成のための第一励起過程が起こることを示唆するものである。

今後は、他の3d遷移金属にも展開し、同様に電子バンド構造を調べることで、超高効率光電変換材料としての最適化とクリーンエネルギーデバイスへの応用を目指す。

V添加AlNについて示す。高濃度(～10at%)にVを添加した薄膜でもc軸配向性ウルツ鉱構造を保つこと、V濃度が高くなると、a軸、c軸がともに長くなることからXRD測定から明らかになった(図3(a), (b))。これらはAl<sup>3+</sup>がイオン半径の大きなV<sup>3+</sup>に置換された結果と考えられる。このV添加AlNの光吸収スペクトルは、図3(c)に示すように、1.45eV(850nm)付近にピーク、これより高エネルギー側にショルダーのある特徴的な構造を示す。この吸収構造の起源を明らかにするため、それぞれのエネルギー域で後方ラマン散乱分光を行ったところ、大きく異なるスペクトルが得られた(図3(d))。780nm(1.59eV)励起の場合には、AlNのE<sub>2</sub>ピークの近傍に新しいピークが現れた。第一原理多電子項計算から、Nに4配位されたC<sub>3v</sub>対称場にあるV<sup>3+</sup>イオンの内殻遷移、いわゆるd-d遷移が1.6eV付近で起こることが見いだされており、780nm励起ラマン散乱スペクトルが、この遷移に付随するものと考えると矛盾がない。一方、532nm(2.33eV)励起ではAlNのA<sub>1</sub>(LO)が共鳴的に増大することがわかった。A<sub>1</sub>(LO)の共鳴増大は、ウルツ鉱型GaNで電荷移動遷移に付随して観測されることがわかっている。V添加AlNでは、NからVへの電荷移動遷移が生じていることを示唆するものと考えられる。これらの結果から得られた電子バンド構造を図3(e)に示す。

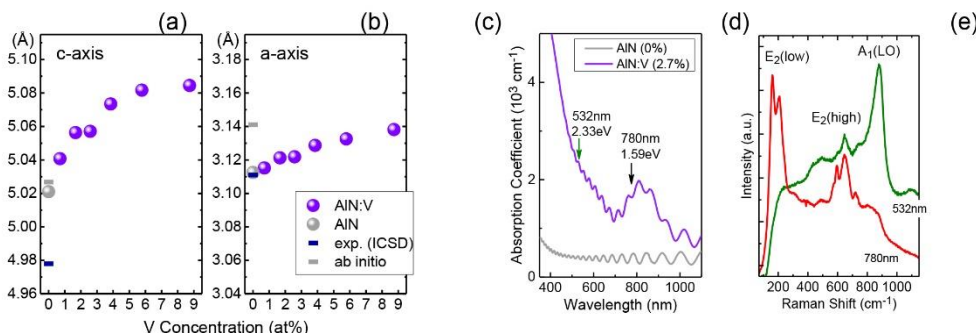


図3 (a) c軸長、(b) a軸長のV濃度依存性。exp.(ICSD)およびab initioは、非添加AlNの実験と第一原理計算の文献値。(c)非添加、V添加AlNの光吸収スペクトル。(d)V添加AlNの室温後方ラマン散乱スペクトル。赤：780nm励起、緑：532nm励起。(e)光吸収、ラマン散乱スペクトルから予測される電子励起過程。CB:伝導帯、VB:価電子帯、緑矢印：電荷移動遷移、赤矢印：d-d遷移。

## 【支援実施機関からのコメント】

ナノテクノロジーネットワーク事業の期間、北陸先端科学技術大学院大学をご活用されており、その後、平成24年度の試行的利用制度を活用して、産総研ナノプロセッシング施設における研究開発を開始されました。平成25年度には、当方での研究開発を継続し、分子研での研究支援もご活用され、応用物理学会でのご発表、昭和シェル石油株式会社等との共同研究に結実されたとのこと。大学の研究成果が、産業界に橋渡しされていく過程を、タイムリーにご支援できて嬉しく思っています。

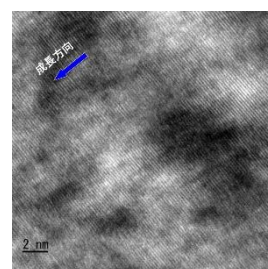


図1 V添加AlNのTEM像。(分子研による支援 S-13-MS-1040)

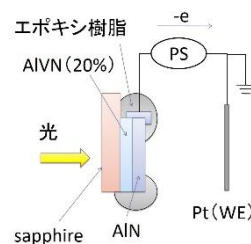


図2 クリーンエネルギーデバイス(水の電気分解)イメージ