

3d 遷移金属添加Ⅲ族窒化物の局所的結晶構造・電子構造の研究

Study on local crystallographic and electronic structures around 3d transition metals in III-nitrides

園田早紀

京都工芸繊維大学大学院, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町 1-1

Saki Sonoda

Kyoto Institute of Technology, 1-1 Goshokaido, Matsugasaki Sakyo-ku Kyoto 606-8585, Japan

1 はじめに

典型元素半導体中の遷移金属元素はバンドギャップ中に新しい電子状態を形成し、種々の物性を変化させる。古くは排除すべき「不純物」として、あるいは残留可動キャリアの「キララ」として研究されたが、近年は新奇な機能性を附加するものとして注目を集めている。中でも 3d 遷移金属添加窒化ガリウム (GaN) は、2000 年代前半に室温強磁性が発見されて以来、理論的、実験的研究が精力的に進められている。また、理論的に予測されているその特異な電子バンド構造から、紫外～可視～赤外の超広帯域光電変換を可能にする「マルチバンドギャップ物質」としても注目を集めている。

マルチバンドギャップ物質は、1997 年、A. Luque らによって理論的に提案された物質で、図 1 の absorption layer 部に示すように、価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の間の禁制帯中に、部分的に電子に占有されたバンド (中間バンド、IB) を持つものである。このようなバンド構造では、母体の電子バンドギャップ (E_g) 間遷移に加え、図中の価電子帯—中間バンド間 (E_{VI})、中間バンド—伝導帯間 (E_{IC}) の電子遷移を可能にする効果が期待される。結果として、 E_g より小さなエネルギーの光の多段階吸収によって価電子帯と伝導帯に電子-正孔対を生成できることになる。Ⅲ族窒化物半導体に対しては、数 at% のⅢ族金属元素を 3d 遷移金属元素で置換すると、不完全内殻である 3d 軌道が主成分となった中間バンドが形成されると予測されている。

このマルチバンドギャップ物質を、図 1 のように、p 型、n 型の半導体で挟んだ p-absorber-n 太陽電池構造を形成した場合、発電電圧を高く保ったまま、熱損失、透過損失を低減することができ、極めてシンプルなデバイス構造で高い発電効率の太陽電池になると予測されている。 E_g 、 E_{VI} 、 E_{IC} を紫外～可視域にした場合、最大 64% の発電効率が得られると予測されており、Ⅱ-VI、Ⅲ-V 族半導体をホストとしてその理論的、実験的研究が進められている。

本研究は、スピンエレクトロニクス材料、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

族窒化物薄膜について、膜中の遷移金属元素の局所的結晶構造を明らかにし、その特異なフォノンスペクトル、電気伝導特性と局所的結晶構造の相関を明らかにしようとするものである。

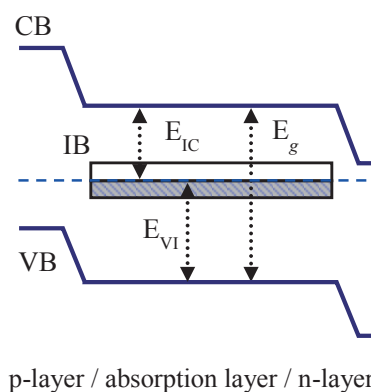


図 1: マルチバンドギャップ物質を p、n 型半導体で挟んだ太陽電池構造。

2 実験

本申請実験期間中には、主として、V 添加 AlN(AIVN) 薄膜の K-edge XAFS 測定を行った。AIVN 薄膜は、合成石英ガラス基板上に直接成膜したもので、濃度 0.5～14at% (対 Al 比) の範囲でいずれも c 軸配向性ウルツ鉱型であることを XRD 法により確認した。V K-edge XAFS 測定は、Photon Factory の BL9A および BL12C で、蛍光法 (Si MSSD) により行った。入射角度は薄膜表面に対し 8 度および 84 度とした。8 度のとき電場はほぼ a 内にあり、84 度のときはほぼ c 軸に平行である。EXAFS 解析は Athena/Arthemis (ver.0.9.21) を用いて行った。

3 結果および考察

AIVN の V K-edge EXAFS 関数 $k^3 \chi(R)$ のフーリエ変換実験スペクトルと、FEFF 理論フィットスペクトルを図 2(a)、(b)に示す。電場が面直のときは図

2(c)中の N_c 、面内のときは N_a を散乱原子として 1.6\AA 付近のピークをフィットしたところ、よく再現でき、AIVN では全濃度領域で c 軸方向に長い $C3v$ の窒素配位構造をとっている可能性が高いと考えられる。図 2(d)に、V K-edge XANES スペクトルを示す。AIVN では、pre-edge 領域も含めて明らかにスペクトル構造が電場方向により異なり、V 近傍の電子構造に異方性があることが明らかとなった。

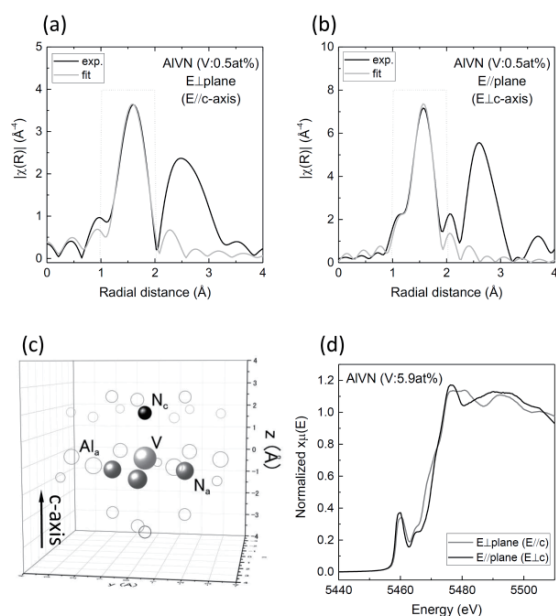


図 2 : (a) V K-edge EXAFS 関数 $k^3|\chi(R)|$ のフーリエ変換。(電場:面直)。(b) 同(電場:面内)。(c) V が Al を置換固溶したときの第一近接(散乱)原子。(d) V K-edge XANES スペクトル(V 濃度:5.9 at%)。

4 まとめ

V 添加 AIN の K-edge EXAFS 測定から、膜中の V が窒素に 4 配位され、 $C3v$ 構造を捕っている可能性が高いことが明らかになった。K-edge XANES でも明確な異方性が確認された。今後は、これらの局所的結晶構造・電子構造と光学的特性などの相関を明らかにし、高効率光電変換材料の設計指針を得ることを目指す。

参考文献

[1] A. Luque, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, (1997) 5014.

* sonoda@kit.ac.jp