

氏名	たてみぞ のぶゆき <b>立溝 信之</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第956号
学位授与の日付	令和2年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 電子システム工学専攻
学位論文題目	<b>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</b>
審査委員	(主査)准教授 今田早紀 教授 一色俊之 教授 比村治彦

## 論文内容の要旨

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に関する研究成果をまとめたもので、全 8 章からなる。

第 1 章では、研究の背景と得られた成果の概要を述べた。本申請者の研究は、応用の観点から 2 つのテーマに分けられる。ひとつは、3dTM を添加することでバンド構造を制御し、AlN がこれまで持ち得なかった可視光光電変換特性を持たせるとことである。もう一つは、3dTM を添加することで結晶配向性を制御し、高効率深紫外発光素子 (LED) を作製するための無極性 AlN テンプレート作製技術を開発することである。この 2 つのテーマについて、それぞれ、社会的意義、解決しようとする課題を記述した。さらに、AlN に添加した 3dTM 種に依存した基礎物性を系統的に調べることの学術的意義についても述べた。

第 2 章では、ふたつのテーマに共通する、3dTM 添加 AlN 薄膜の合成方法、結晶学的特性評価技術、電子状態評価技術、電子状態計算について記述した。合成方法であるスパッタ法について、薄膜が形成される機構と用途について整理した。結晶学的特性評価技術としては、X 線回折 (XRD) 法、硬 X 線吸収分光 (XAFS)・発光 (XES) 法、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察技術について記述し、本研究での役割として関係性をまとめた。電子状態評価技術については、とくにバンド構造を評価する技術として採用した、軟 X 線 XAFS・XES 分光技術についてその物理と得られる情報を記述した。電子状態計算については、バンド構造を予測したり、XAFS・XES 実験スペクトルを解析したりするために実行した、第一原理バンド構造計算について記述した。3dTM 種に依存した系統的变化を予測するための基本的な計算結果についてまとめた。両テーマにわたる系統的な知見として、3dTM が AlN 中につくる不純物状態についてこれまでに報告されている文献の結果をまとめた。

第 3 章では、ひとつめのテーマ、光電変換材料に関して、1997 年に A. Luque らが理論的に提案した、紫外-可視-赤外の太陽光全体を発電に利用できるバンド構造を持つ“マルチバンドギャップ物質”について記述し、高効率光電変換実現の必要条件とその物理的根拠を整理した。自らが行った第一原理バンド構造計算結果について、3d 軌道を主成分とした不純物バンドが、Ti から Mn までの間で原子番号とともに、深いエネルギー位置に形成されることを示し、そのなかで Cr

と Mn が、Luque らの提示した高効率光電変換実現の条件に合う可能性をもった添加元素であることを見いだした。

第 4 章では、Ti、V、Cr をそれぞれ添加した AlN 薄膜に対し、光吸収特性、結晶学的特性と電子状態について述べた。XRD と TEM、3dTM の K 端 XAFS 測定を行い、いずれの元素も Al と置換固溶している可能性が高いことを示した。光吸収特性について、Ti 添加 AlN では、バンドギャップエネルギーが可視域にある単純な半導体様光吸収構造を持つものに対し、V、Cr 添加 AlN 薄膜では、複数の光吸収パスの存在を示唆するスペクトル構造を持つことが分かった。軟 X 線 XAFS・XES の実験結果は、3 章で示した第一原理バンド構造計算結果とよく一致することを示した。またこれに基づき、光吸収構造の起源について議論した。

第 5 章では、各添加元素に特有の物性について議論した。特に Ti 添加 AlN 薄膜の半導体様の単純な可視光吸収構造に対応する光伝導データを示し、光伝導発現メカニズムを議論した。また、Ti 添加によって再構成された価電子帯上端と伝導帯下端は、水分解水素生成ポテンシャルを満たしていることを示した。Cr 添加 AlN 薄膜については、Cr 濃度に依存した電気伝導がおこり、高濃度領域で高効率光電変換条件を満たしている可能性が高いことを示した。これらの結果から、Cr 添加 AlN を光電変換層、Ti 添加 AlN をキャップ層として積層した水分解水素生成光電極構造を提案している。

第 6 章では、まず、ふたつめのテーマ、無極性 AlN テンプレートの必要性とこれまでに報告されている文献の結果を整理した。自らが合成した Ti から Cu までをそれぞれ添加した AlN 薄膜の結晶配向性について系統的な結果を示し、無極性軸である a 軸が単独で現れるのは、Ti から Cu までの 3dTM 添加膜のうち、Fe 添加膜だけであることを示した。この Fe 添加 AlN 薄膜の微視的な結晶学的特性を XAFS、TEM により調べ、Fe が Al を置換固溶していることを明らかにした。この微視的な結晶学的特性の実験結果を用いて、Fe 添加によって a 軸配向が現れる機構について議論した。

第 7 章では、Fe 添加 AlN 薄膜のバンド構造を軟 X 線 XANES/XES によって調べ、価電子帯、伝導帯の構造が無極性配向膜で期待される構造に一致することを示した。さらに、Fe の d 軌道と N の p 軌道の混成軌道からなる不純物準位がギャップ中に形成されていることを示した。このギャップ中電子状態は、可視光吸収やキャリアの捕捉など、LED の効率を低下させる可能性が高いことから、Fe の脱離を目的に Fe 添加 AlN 膜に対して熱処理を行い、無極性配向を保ったまま Fe を取り除き、その結果、Fe が作り出した電子状態を非常に小さくできることを発見した。以上から、スパッタ法による Fe の高濃度添加とポストアニールによって、高効率深紫外 LED を実現するための透明無極性基板が作製できることを提案した。

第 8 章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の課題と展望を述べて本論文の結論とした。光電変換材料開発については、3dTM 添加 AlN が新しい光電変換材料の候補であることを実験的に示し、さらに水分解水素生成デバイスの光電極として Ti 添加膜と Cr 添加膜の積層構造を提案した。高効率深紫外 LED 用無極性基板については、スパッタ法による Fe の高濃度添加とポストアニールによって透明無極性 AlN 薄膜が得られることを示し、これをテンプレート基板として提案した。

## 論文審査の結果の要旨

エネルギー問題や地球温暖化・環境問題を解決するため、水分解水素生成デバイスなどの人工光合成技術に期待がよせられている。これには、水の酸化還元ポテンシャルを満たした太陽光光電変換材料の開発が必須である。また医療・衛生分野では、深紫外光の殺菌や分子分解能の有用性が広く認識されつつあり、省エネルギー深紫外線光源の開発の重要性が増している。本論文は、3d 遷移金属添加 AlN という、普遍的に存在する元素のみからなる物質を、すでに量産化技術として確立されているスパッタ法という手法によって合成し、上記ふたつの課題を解決しうる新機能物質を創成したというものである。

いずれの課題に対しても、物質の合成、結晶学特性評価、電子状態評価の実験的手法と、配位子場理論、第一原理バンド構造計算などの理論的手法を、適切に組み合わせて解析を行っている。この解析の結果を発展させ、バンドギャップエネルギーが深紫外にあるためにこれまでに光電変換材料として研究対象にはならなかった AlN に太陽光光電変換機能を持たせることに成功した。さらに、これらで構成された水分解水素生成デバイスの光電極を提案した。また、無極性配向膜形成技術としてこれまでに報告のない Fe 添加法を発明し、高効率深紫外発光素子を実現するための無極性基板の作製技術を開発した。

本論文はさらに、3d 遷移金属種と濃度を系統的にふり、作製した薄膜について、結晶学的特性や電子状態のケミカルトレンドを議論している。3d 遷移金属を高濃度を含んだ物質は、種々の新奇な物性が発現することで注目を集めている強相関電子系としても興味深い。この点で、実験的、理論的ケミカルトレンドを議論した本論文の学術的価値は非常に高い。

本論文は、査読制度のある学術雑誌に掲載された以下の論文 7 報[1]-[7]と、出願特許 2 件[8-9]を基に作成されたものである。なお、論文[5]は、インパクトファクターが 2017 年 9.93、2018 年 10.73 と非常に高い雑誌 (J. Mater. Chem. A) に掲載されたものである。また論文[6]は、掲載号の推薦論文 (editor's pick) に選ばれている。

- [1] N. Tatemizo, S. Imada, K. Okahara, H. Nishikawa, K. Tsuruta, T. Ina, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki, “Electronic structure of AlFeN films exhibiting crystallographic orientation change from c- to a-axis with Fe concentrations and annealing effect”, *Scientific Reports*, **10**, 1819 (2020).
- [2] N. Tatemizo, S. Imada, K. Nishio, and T. Isshiki, “Wurtzite [11-20]-oriented AlFeN films prepared by RF sputtering”, *AIP advances*, **8**, 115117 (2018).
- [3] N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki, “Crystallographic properties and electronic structure of V-doped AlN films that absorb near ultraviolet-visible-infrared light”, *J. App. Phys.*, **123**, 161546 (2018).
- [4] N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki “Chemical trend in band structure of 3d-transition-metal-doped AlN films” *Materials Science Forum*, **924** MSF, 322 (2018).
- [5] N. Tatemizo, Y. Miura, K. Nishio, S. Hirata, F. Sawa, K. Fukui, T. Isshiki, and S. Imada, “Band structure and photoconductivity of blue-green light absorbing AlTiN films”, *J. Mater. Chem. A* **5**, 20824 (2017).

- [6] N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio, and T. Isshiki, “Crystallographic and electronic properties of AlCrN films that absorb visible light”, *AIP advances*, **7**, 055306 (2017).
- [7] N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, H. Yamane and K. Tanaka, “Electronic structure of AlCrN films investigated using various photoelectron spectroscopies and ab initio calculations”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**, 085502 (2017).
- [8] 出願番号：特願 2019-072442、発明の名称：薄膜、薄膜付き基板および半導体装置
- [9] 出願番号：特願 2019-121164、発明の名称：薄膜の製造方法および半導体装置の製造方法