

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

今田早紀

京都工芸繊維大学 電気電子工学系 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町 1-1

立溝信之

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

要旨

高濃度（10原子%以上）の 3d 遷移金属（TM）を添加したウルツ鉱型窒化アルミニウム（AlN）は、3dTM 元素種とその濃度に依存した特異なバンド構造や結晶配向性を示す。本稿では、Ti 添加で起こる大きなバンドギャップ狭小、V, Cr 添加で起こるマルチバンドギャップ化、Fe 添加で起こる無極性化と、Fe 添加 AlN 無極性薄膜へのアーニール効果について、主として X 線吸収分光法によって行った結晶学的特性・電子構造研究を紹介する。

1. はじめに

窒化ガリウム（GaN）を中心としたⅢ族窒化物半導体のⅢ族を 3d 遷移金属（TM）原子で置換すると、バンド構造が大きく変化し、その結果、室温強磁性^{1,2)}や多段階電子遷移による広帯域光電変換³⁾など、新たな機能を賦活できると予測されている。前者のスピン트로ニクス応用でも、後者の太陽電池応用でも、デバイス構造を構築することを考えると、*p/n* 電気伝導性の制御が比較的容易な、GaN あるいは GaN と窒化インジウム（InN）や窒化アルミニウム（AlN）との混晶のうち、GaN モル比の高い InGa_{1-x}GaN、AlGa_{1-x}N が母体として選ばれることが多い。

AlN はⅢ族窒化物半導体のひとつであるが、*p/n* 電気伝導制御が容易ではないこととあわせて、バンドギャップエネルギー（ E_g ）が深紫外域（約 6 eV）にあることから、これまで太陽電池構造を想定した光電変換材料として検討されることはほとんどなかった。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。

筆者らは、この AlN の Al を 3dTM 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、紫外-可視-赤外広帯域光電変換機能を賦活して、*p/n* 電極層との接合が必要ない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⁴⁻⁸⁾。この研究の過程で、Fe をおおよそ 10% 以上添加すると、結晶配向性転移（極性-無極性転移）が起こることを見だし⁹⁾、これを無極性 AlN 薄膜成長のシード層として応用する研究も展開している¹⁰⁾。AlN 薄膜の無極性化は、水や空気の殺菌・浄化など衛生・医療分野で利用される深紫外発光素子（DUV-LED）の高効率化を実現する可能性がある。本稿

では、前者のバンド構造エンジニアリングと後者の結晶配向性エンジニアリングについて、放射光実験、とくに X 線吸収微細構造（XAFS）分析を利用した研究結果を中心に紹介する。

2. バンド構造エンジニアリング

2.1 水分解水素生成とバンド構造

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、太陽光によって水を分解して水素ガス（H₂）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的材料として研究が行われてきた酸化チタン（TiO₂）などのほとんどの酸化物半導体は、 E_g が紫外光域にあり可視光を利用できない。この酸化物半導体に代わる光電極材料として窒化物半導体が検討され、実際、GaN (E_g : 3.4 eV) や、GaN と InN (E_g : 0.6 eV) の混晶の InGa_{1-x}N を用いようという試みが行われている¹¹⁻¹⁵⁾。いずれにしても、半導体、すなわち E_g を一つしか持たない物質を用いる限り、 E_g 以下のエネルギーの光は透過してしまい、自由電荷生成に利用できない透過損失という問題が残る。この問題を解決する可能性があるのが、次項のマルチバンドギャップ物質である。

2.2 マルチバンドギャップ物質

1997年、Luque らは、*p/n* 電極間の光吸収層のバンドギャップ中に狭いエネルギー幅のバンドを形成し、これを介した多段階電子遷移によって E_g 以下の光も利用し、透過損失を低減して、太陽電池を高効率化するという理論提

案を行った¹⁶⁾。バンドギャップ中の狭いバンドを中間バンド (Intermediate Band, IB), この太陽電池を中間バンド太陽電池 (IB Solar Cell, IBSC) と呼ぶ。この光吸収層は、バンドギャップが複数あるようなバンド構造をもつ。本稿ではこの物質をマルチバンドギャップ (Multi Band Gap, MBG) 物質と呼ぶことにする¹⁷⁾。

一般に、半導体のバンドギャップ中電子状態は、非発光再結合中心となり、高効率化を妨げると考えられる。しかし、Luque らによると、この電子状態の状態密度が十分高く、バンドを形成し、さらに電子占有/非占有状態を持つとき、このバンドに電子が励起されることで起こる急激な電荷密度変化は、瞬時に結晶全体で分担できるため、マルチフォノン放出による緩和が抑制され、多段階電子遷移が実現される^{18,19)}。電子占有/非占有状態を持つという条件は、フェルミ準位 E_F がこのバンド内にあるということであり、電気伝導性をもつギャップ中バンドが IB として働くのである。IB 形成技術として実験的には、量子ドット形成、3dTM 添加、highly mismatched alloying などの手法が試みられている。詳細はレビュー論文¹⁹⁾を参照されたい。

この MBG 物質内で多段階電子遷移を完結させて、ポテンシャルの高い自由電荷を生成するには、IB からの電荷の漏れ出しを防ぐ必要がある。Luque らの IBSC では、 n/p 半導体で挟むことで漏れ出しを防ぐ。光電極では、水の酸化・還元ポテンシャルを持つ半導体 (MBG に対して、“シングルバンドギャップ (SBG)” 物質) でキャップをするということになる。Fig. 1(a) にこの光電極構造と対応するバンド構造の概念図を示す。SBG キャップ層は、その CB と VB が MBG 光電変換層の CB と VB とつながり、電荷移動がスムーズにできる物質である必要がある。

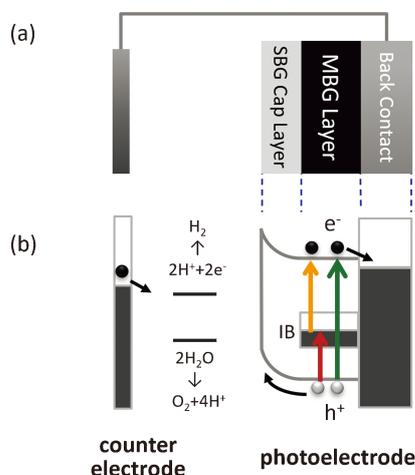


Fig. 1 (Color online) Schematics of a photoelectrode: (a) device structure and (b) band structure.

2.3 3dTM 添加 AlN 薄膜の光吸収スペクトル

われわれは、種々の 3dTM を添加した AlN 薄膜をスパッタ法で形成し、これまでに、Cr 添加 AlN (AlCrN)^{4,5)} が MBG, Ti 添加 AlN (AlTiN)⁷⁾ が可視光域に E_g を持つ SBG バンド構造を持っている可能性が高いことを見だしている (Fig. 2)。

Fig. 3 に石英ガラス基板上にスパッタ法で形成した薄膜の光吸収スペクトル(a)と試料の写真(b)を示す。非添加 AlN は可視光を吸収しないので透明であるが、AlCrN は、AM1.5 (日本付近の緯度の地上における平均的なスペクトル) の太陽光帯域全体を吸収できる光吸収スペクトル構造を持つ。AlVN は、AlCrN より可視光域の吸収係数が低い、ピークやショルダーなどはっきりとした構造を持っていることがわかる。このように、母体の E_g 以下の

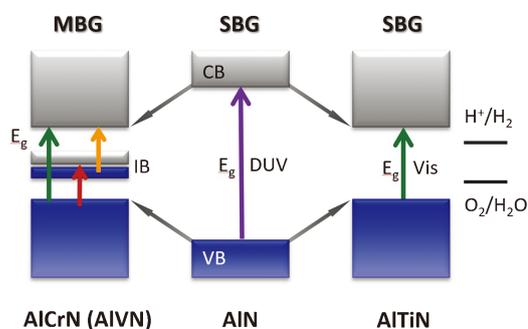


Fig. 2 (Color online) Schematic band structures of AlN, AlCrN, AlVN, and AlTiN. The arrows are the paths of electron excitations.

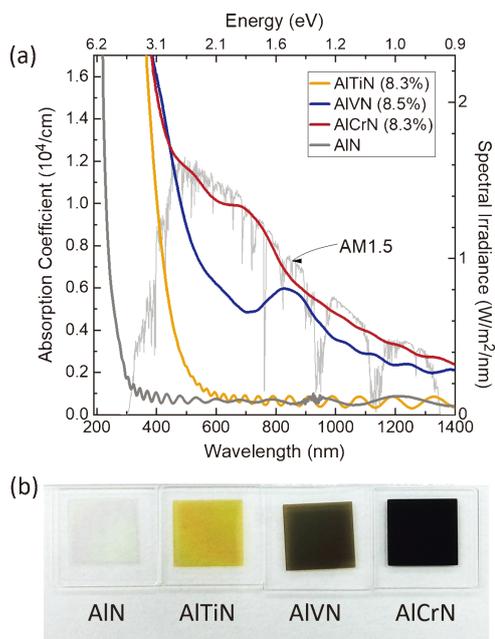


Fig. 3 (Color online) (a) Optical absorption spectra and (b) a photograph of AlN, AlTiN (8.3%), AlVN (8.5%), and AlCrN (8.3%) films on SiO₂ glass substrates. The film thicknesses are around 1 μ m for all the films.

エネルギー領域で、複数のショルダー構造を持つということは、ギャップ中に電子非占有/占有状態が形成されているということを示唆する。ピーク構造は、バンド幅の狭い電子状態間の遷移であると考えられるので、いわゆる *d-d* 遷移である可能性がある。実際、AlVN は、明確な *d-d* 遷移が観測されうるバンド構造を持つことが理論的に示唆されている⁶⁾。

これまでに、AlCrN は、Cr 濃度とともに電気伝導度が急激に大きくなることが分かっている⁵⁾。これは、Cr 添加によって形成された電子状態が濃度とともに増え、バンドを形成し、これが電気伝導性バンドで、IB として働く可能性が高いことを示唆している。

一方、AlTiN 薄膜は、青緑にあたる約 2.2 eV に光吸収閾値を持つ半導体様の単純な構造を持ち、3 eV 以上バンドギャップが狭小したように見える。この閾値は Ti 濃度にはほとんど依存しないので⁷⁾、いわゆる混晶半導体 (E_g が混晶比に依存する) ではないと考えられる。しかし光吸収スペクトルに対応する光伝導を示すこと、Ti 添加によって再構成された VB と CB が水の酸化・還元ポテンシャル条件を満たしていること⁷⁾から、SBG キャップ層として利用できる可能性が高い。これら AlN 系薄膜は、SiO₂ ガラス基板、Si 基板や Ti 金属基板など、ほとんど基板を選ばずに形成できることがわかっているため、導電性基板をバックコンタクトとして光電極構造を作製できる。

2.4 AlN 中の 3dTM の結晶学的特性

AlTiN, AlVN, AlCrN 薄膜は、いずれも直径 50 nm から 100 nm の密に詰まった柱状構造を持つ (Fig. 4 (a))。各柱状構造内は Fig. 4 (b) に示すウルツ鉱型結晶構造 (C_{6v}) の単結晶で、*c* 軸が膜厚方向に平行な、*c* 軸配向結晶である。隣り合う柱間で面内方向に配向軸相関はない。つまり、入射 X 線の電場が薄膜面に垂直の場合は *c* 軸方向の情報を、面内であるときは、*c* 面内の平均的な情報を得ることができる。

3dTM の局所構造を調べるために、KEK PF BL9A/12C で 3dTM K 端 XAFS 実験を行った⁵⁻⁷⁾。本稿で紹介す

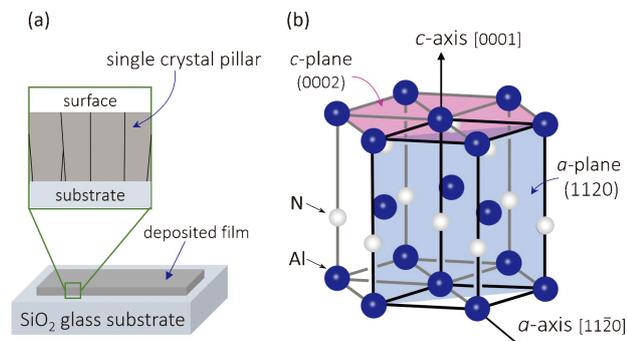


Fig. 4 (Color online) Schematics of (a) a sample structure and (b) a wurtzite crystal structure.

る XAFS 測定はすべて蛍光法で室温で行ったものである。価数は、3dTM 酸化物、3dTM 窒化物標準試料とのメインエッジエネルギー比較から、Ti が 3 価と 4 価の間、V と Cr は 3 価に近いことが示された。Fig. 5 (a), (b) に、電場方向が薄膜面直 (*c* 軸方向)、薄膜面内 (*c* 面内) のときの 3dTM K 端 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。どの 3dTM でも大きなプリエッジが現れている。また、メインエッジの構造は、3dTM 種にほとんど依存しない似た構造であるが、電場依存性を持っていることがわかる。大きなプリエッジピークは Ti, V, Cr がいずれも中心対称性がない配位構造を持つこと、メインエッジ構造の電場依存性は、*c* 軸方向と *c* 面内方向で大きな異方性を持つ構造であることを示し、ウルツ鉱型 AlN の Al サイトを占有し、その点群は T_d あるいは C_{3v} であるとして矛盾がない。また、プリエッジ強度は Ti, V, Cr の順に小さくなっており、上記の価数評価結果と矛盾しない。

広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 領域を解析して得られた第一近接原子間距離の 3dTM 種・濃度依存性を Fig. 5 (c-e) に示す。*c* 軸方向の N との結合距離 (N_c) と、他の 3 つの N との結合距離 (N_a) を比較すると、Ti と Cr では N_a と N_c がほぼ等しいこと、V では N_a よりも N_c の距離が長いことがわかる。つまり、Ti と Cr で T_d 的、V で C_{3v} 的であることを示している。この結果を、VASP code²⁰⁾ を用いた第一原理格子緩和計算結果と比較してみる。計算モデルは、非添加 AlN の格子定数を用いた $Al_{36}N_{36}$ の、36 個の Al サイトのうち 1 サイトを 3dTM で置き換えた $Al_{35}TM_1N_{36}$ である。格子緩和計算を行って得られた第一近接原子間距離を Fig. 5 (f) に黒/灰色の球で示す。V は *c* 軸方向の結合が長く、Cr は結合距離がほぼ等しくなり、EXAFS の解析結果と一致していることがわかる。一方、Ti は、V と同じく *c* 軸方向の結合距離が長いという計算結果で、EXAFS の結果と合わない。そこで $Al_{35}Ti_1N_{36}$ のセルから電子を 1 個減らした条件で格子緩和計算を行ったところ、四角で示したように結合距離がほぼ等しいという結果が得られ、EXAFS 解析結果とよく一致した。また、電気的に中性なセルではどの 3dTM も 3 価のときの電子数に近いが、電子を減らしたセルでは、Ti の価数が 4 価に近いという計算結果になった。これらは Ti K 端 XANES 分析で Ti の価数が 3 価/4 価と示されたように、4 価が存在することを支持するものである。現時点では、なぜ Ti のみこのような酸化数をとるのか、その原因は不明である。Ti K 端 XANES のメインエッジエネルギーは Ti 濃度が 0.5% から 11% までほとんど変化しないため⁷⁾、意図せず混入し実験室系組成分析で検出できないような少量の不純物元素が原因とは考えにくい。

2.5 3dTM 添加 AlN の理論バンド構造

3dTM K 端 XAFS 分析で示された 3dTM の局所構造、すなわち Al サイトを占有し、 T_d , C_{3v} といった中心対称

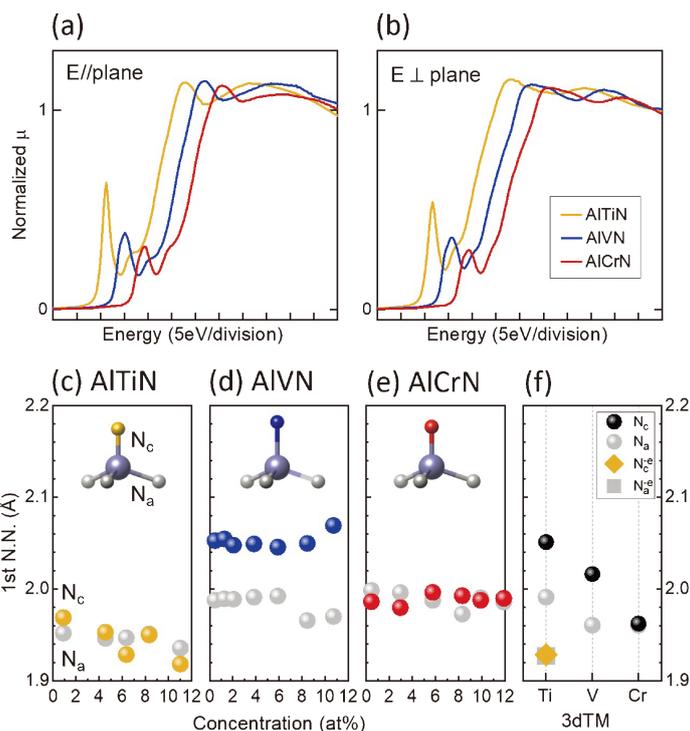


Fig. 5 (Color online) 3dTM K-edge XANES spectra for (a) E//film-plane and (b) E⊥film-plane. (c)–(e) The first nearest neighbor distances for 3dTMs plotted against the 3dTM concentrations estimated by EXAFS analyses. (f) The simulated first nearest neighbor distances for the 3dTMs.

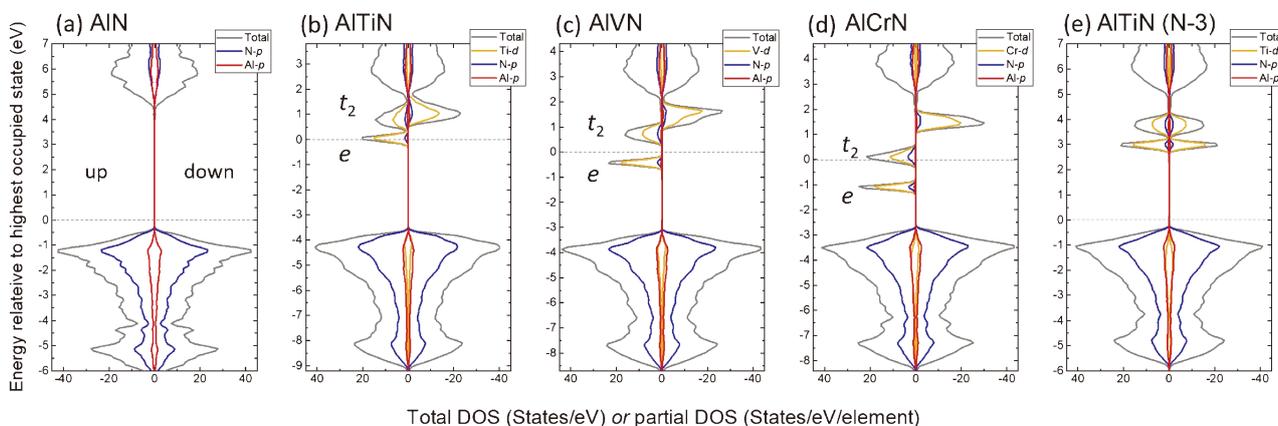


Fig. 6 (Color online) Total and partial density of states (DOS) for (a) Al_3N_{36} and $\text{Al}_3\text{TM}_3\text{N}_{36}$ for TMs (b) Ti, (c) V, and (d) Cr. (e) DOSs for $\text{Al}_3\text{Ti}_3\text{N}_{36}$ subtracted 3 electrons from a super cell.

性のない点群でNに配位されている、という実験結果から、3dTMの3d軌道がNの2p軌道と混成して電子状態を作っている、ということが予想できる。第一原理バンド構造計算を行った結果でもそのようになった。 $\text{Al}_{33}\text{TM}_3\text{N}_{36}$ (約8.3%)のバンド構造計算結果をFig. 6に示す。セルの格子定数には、ガラス基板上に形成した薄膜のXRD分析で得た格子定数を適用した。まず、AlTiN, AlVN, AlCrNのどれにも、主として3dTM-dとN-pからなるバンドがギャップ中に形成されていることがわかる。さらにこの順でギャップ中バンドがVBに近づいてい

ることがわかる。この傾向は、Gerstmannらの報告²¹⁾と一致する。個別に見ると、まずAlCrNでは、ギャップ中バンドのspin-up t_2 バンドの途中まで電子が埋まっている (partially-filled) ことがわかる。Cr濃度が高くなると、この状態密度が大きくなり、電気伝導度が大きくなったと考えられる。AlVNでは、 e が埋まり、 t_2 があいていることがわかる (C_{3v} では、 e と t_2 ではなく、2つの e と a_1 に分裂しているが、ここでは簡単のため、 T_d 近似で表現する)。この e から t_2 へのd-d遷移が、光吸収スペクトルで明確なピークとして見えていると考えられる。AlTiNで

は、 e が partially-filled バンドである。AlTiN について、Ti 原子数分だけ（ここでは 3 個）、 $\text{Al}_{33}\text{Ti}_3\text{N}_{36}$ セルから電子数を減らして計算した結果を Fig. 6(e) に示す。このとき、 e 、 t_2 ともに空である。Ti が 3 価と 4 価の間という XANES 分析結果は、バンド構造としてどのように解釈すべきなのかは難しいところであるが、この計算結果は、いずれも CB 下端に近いエネルギー位置に数 eV の幅を持った、大きな電子非占有バンドが形成されるという結果になっている。

2.6 N K 端 XANES とバンド構造

3dTM の中心対称性のない配位構造から推測されたとおり、3dTM- d と N- p からなるバンドがギャップ中に形成されることがこの理論バンド構造計算結果で確認された。N $2p$ 軌道は、AlN の VB 頂上近傍の主成分であり、また Al の sp 軌道とともに CB 下端を構成している。さらに、3dTM の $3d$ 軌道と混成して、ギャップ中電子状態を形成しているとすると、N $2p$ の部分状態密度 (PDOS) を実験的に調べれば、電子遷移の始状態 (VB)、終状態 (CB) と、多段階電子遷移を仲介するバンド (IB) の構造の情報が得られることになる。具体的には、N K 端 XANES が、CB と IB の電子非占有部分の PDOS 構造を反映することになる。そこで、N K 端 XANES 測定を行った (UVSOR/BL4B, SPrgn-8/BL27SU)。

Fig. 7 (a) に AlTiN, AIVN, AlCrN と非添加 AlN の N K 端 XANES スペクトルを示す。入射光の電場は薄膜面に平行である。Fig. 7(b) は FDMNES code²²⁻²⁴⁾ を用いて計算した、ウルツ鉱型 AlN の N K 端 XANES スペクトルである。FDMNES code は、XANES 計算プログラムで、

Self-consistent field (SCF) 計算はマフィンティン近似下で行うが、スペクトルはフルポテンシャル条件で計算することができる。ここでは、非添加 AlN 薄膜の XRD 測定によって得られた格子定数を用いたウルツ鉱型結晶モデルを作成し、クラスター半径を 6 Å として SCF 計算後、スペクトル計算を行った。スペクトルコンボリューション条件は FDMNES code のデフォルト値を適用した。この計算では、電場が a 軸方向と平行のときの理論スペクトル構造が、非添加 AlN 実験スペクトルとよく一致していることがわかる。これは、非添加 AlN 薄膜が c 軸配向膜であることとコンシステントである。

Fig. 7 (a) の AlTiN, AIVN, AlCrN の N K 端 XANES スペクトルはいずれも、400 eV より高エネルギー側の構造が、定性的に非添加 AlN の構造と一致していて、これらの膜が非添加 AlN 薄膜と同じく c 軸配向膜であることと矛盾しない。一方、3dTM 添加膜は 396 eV から 400 eV の間に大きなプリエッジピークを持ち、その構造は 3dTM 種に依存していることがわかる。プリエッジピークの存在は、3dTM の $3d$ 軌道と混成した N $2p$ 軌道成分がギャップ中に形成されていることを示唆するものであり、前項までに記述した推測と理論計算結果を支持している。

ここには示さないが、どの 3dTM でもその濃度が高いほどプリエッジピークは大きくなった。一方、メインエッジピークの強度は濃度とともに小さくなった。いま、3dTM が Al サイトを占有しているとする、測定領域の単位体積中の N の個数は（格子定数増大による変化分を無視できるとすると）、3dTM 濃度に依存しないはずである。よって、N $2p$ 軌道成分がギャップ中に形成されると、その分、CB の主構造部分を構成する N $2p$ 軌道成分は減る。これによって 400 eV より高エネルギー側のピーク強度が非添加 AlN に比較して小さく、また 3dTM 濃度の増加で小さくなっていったと考えられる。

de Groot らは、3dTM の配位子の K 端 XANES は、配位子が酸素であれ、窒素であれ、コアホール効果は小さく、スピン分解 PDOS と比較できるとしている²⁵⁾。Fig. 6 に示す理論バンド構造は、Hubbard correctionなどを計算条件として考慮していないので、不十分ではあるが、ごく簡単に定性的に比較してみよう（電場と結晶軸の関係を考えると、N p_x (p_y) 成分と比較すべきであるが、論文投稿中であるためここには示さない)。XANES 実験スペクトルでは、AIVN, AlCrN でプリエッジピークが複数のピークからなることがわかる。これは、AIVN であれば spin-up の t_2 と spin-down の $e+t_2$ 構造を、AlCrN であれば、spin-up の t_2 の一部と spin-down の $e+t_2$ 構造を反映している可能性がある。AlCrN の方が AIVN よりもプリエッジの立ち上がりが急峻なのは、spin-up の t_2 が状態密度の高いところまで電子で占有されていることを反映している可能性がある。一方、AlTiN では、複数のピークであ

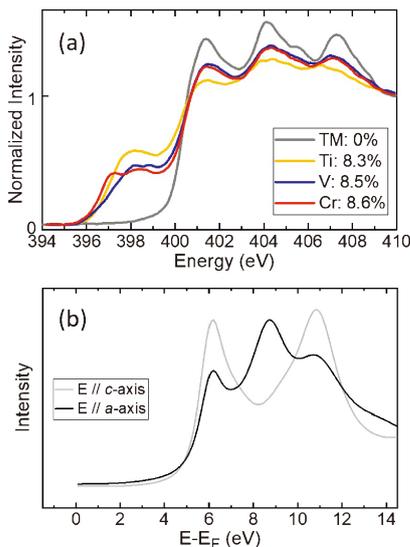


Fig. 7 (Color online) (a) Experimental N K-edge XANES spectra (E//film-plane) of AlN (TM: 0%), AlTiN (Ti: 8.3%), AIVN (V: 8.5%), and AlCrN (Cr: 8.6%) films. (b) Calculated N K-edge XANES spectra for wurtzite AlN with FDMNES code.

るかどうかは判然としないプリエッジ構造である。この点に関しては、電気的中性のセルでの計算結果でスピン分裂が小さい、電子を減らしたセルの場合でスピン分裂がないということを反映している可能性がある。

このNK端XANESプリエッジ構造を用いてIBの構造をより詳細に分析し、その結果をMBG構造の制御指針とするために、現在3つの取り組みを進めている。1つめは、NK端XANESの電場依存性測定と対応するN-*p*PDOSとの比較、2つめはAl_{1-x}TM_xN系の理論XANESスペクトル計算である。FDMNESはクラスター計算codeであることから、3dTMと注目するターゲットN原子の相対的な位置と、クラスター半径に依存したアーティフィシアルな構造が現れ、これを分別、排除する必要がある。しかし同時にFDMNES codeの利用で特に興味深い点も、クラスター計算である点にある。たとえば、3dTMに配位したN、あるいは直接には結合を作っていないNの局所PDOSとこれに対応するXANESスペクトルが非常に簡単に計算できる。また、TM-N-TMなど、TMがクラスタリングした系に対しても同様である。スピン状態、スピン-軌道相互作用、Hubbard correction、コアホールの寿命、時間依存(TDDFT)条件など、他の計算手法と同様に取り入れるべきファクターは多い。しかし、これらはKeywordとして用意されており、非常に簡単に設定することができる。近い将来、Al K端、3dTM K端、L端などのスペクトルも含め、報告する予定である。

3つめのチャレンジは、電子占有状態を調べることができるXES測定である。非共鳴条件で測定したXESスペクトルがPDOSとよく一致することが知られている²⁵⁾。例えばIII族窒化物半導体であれば、Dudaらの報告²⁶⁻²⁸⁾がある。また、共鳴XESでは、3dTM酸化物を中心として1990年代後半から現在に至るまで非常に多くの報告がなされている²⁹⁻³¹⁾。共鳴XES研究で、3dTM酸化物と、われわれのAl_{1-x}TM_xNで大きく異なるのは、3dTM酸化物では配位子の酸素が、異方性はあるが基本的に3dTMに配位している、というのに対し、Al_{1-x}TM_xNでは、3dTMに配位しているものとしていないものがあるという点である。例えば、プリエッジエネルギーに共鳴させれば、3dTMに配位したNの電子占有PDOSがより強く反映されたスペクトルが得られるかもしれない。この点は、実験と合わせFDMNES計算を利用して検証していく。

3. 結晶学的配向性エンジニアリング

3.1 AlN系デバイスにおける無極性化の利点

200 nm から300 nm の DUV 波長域の光は、殺菌、水や空気の浄化に利用される。これらの目的で現在利用されている光源は、水銀 UV ランプ、メタル・ハライド・UV ランプなどで、石英管に封入されたガスの輝線（波長254 nm など）を用いている。これらは消費電力が大きく、寿

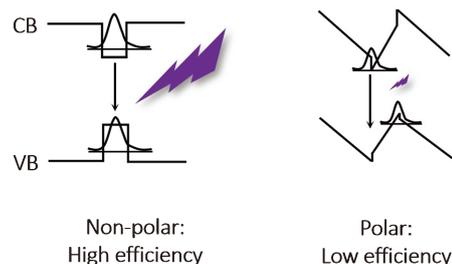


Fig. 8 (Color online) Quantum-confined Stark effect in polar LEDs.

命が短く、さらに光源自体が大きいという問題を抱えている。そこで、この深紫外発光を、消費電力が小さく、寿命が長く、さらに光源自体を非常に小さくできるLEDで実現しようという研究が盛んになっている。このDUV-LEDを実現する候補としてIII族窒化物半導体であるAlNと、AlNモル比の高いAlGa_Nが注目を集めている。

III族元素とNの電気陰性度差は、他のIII-V族半導体のそれと比べ非常に大きい。AlNでその差がもっとも大きい。ポーリングの値でみると、Alは1.5、Nは3.0である。たとえばAsは2.2であり、Al-Asで電気陰性度差が0.7であるのに対し、Al-Nでは1.5となる。ウルツ鉱型構造では、*c*軸方向にAlとNの結合が形成されているとき、この方向に大きな分極が現れることになる。薄膜あるいはナノコラム化して積層構造を形成したとき、この電氣的極性軸である*c*軸が優先配向軸になるため、積層方向に電場勾配が発生し、これが電子と正孔を空間的に分離して再結合確率を下げってしまう（量子シュタルク効果。Fig. 8）。また、VB頂上を構成するNの*p*軌道が結晶場分裂を起こし、さらにスピン-軌道相互作用によって分裂した結果、AlNではVB頂上とCB下端との間の遷移が*c*軸方向に対して電気双極子禁制になり、*c*軸配向膜で構成した縦型LEDでは光取り出し効率が非常に低くなってしまふ。

このように、AlN/AlGa_N系高効率DUV-LEDの実現が難しい主たる原因は*c*軸配向にあり、成長/積層方向に電氣的極性の発生しない*a*軸あるいは*m*軸などの無極性軸配向した薄膜を用いることで解決される可能性が高いと考えられる。そのため、無極性III族窒化物薄膜形成に関する研究が盛んになされているが、有機金属気相成長法(MOCVD法)や分子線エピタキシー法(MBE法)などのエピタキシャル成長法で必要な無極性薄膜を成長させるための基板が非常に特殊でコストが高いこと、そのため、技術的に実現されたとしてもLEDそのものが高価になってしまい、前述の用途には適さないなどの問題を抱えている。

3.2 AlFeNの結晶配向性転移とアニールによるギャップ中電子状態の低減

われわれは、スパッタ法を用いて、AlNにFeを高濃度

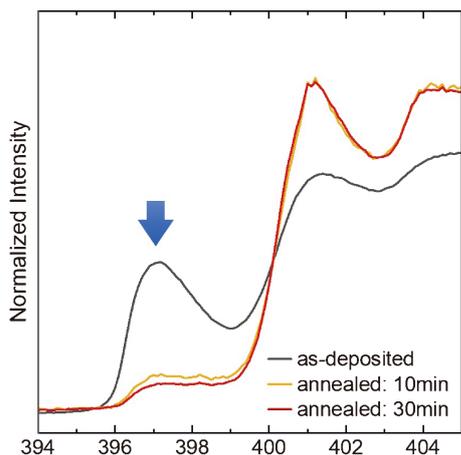


Fig. 9 (Color online) N K-edge XANES spectra ($E//\text{film-plane}$) of as-deposited AlFeN and annealed AlFeN for 10 min and 30 min. The arrow indicates the pre-edge peak.

に添加することで、無極性である a 軸が優先配向軸のウルツ鉱型薄膜が得られることを発見した⁹⁾。得られた薄膜は茶色を呈し、N K 端 XANES 測定によりギャップ中に大きな電子状態が形成されていることも見いだした¹⁰⁾。この無極性膜を DUV-LED 用エピタキシャル成長のシード層とするには、ギャップ中電子状態をなくす必要がある。電氣的リークや発光の再吸収が起こるためである。そこで a 軸配向 AlFeN にアニールを施して Fe の脱離を試みた。XRD 測定によって、アニール後も a 軸配向を保ち、かつ、格子定数が AlN に近づいたことが分かった薄膜について、N K 端 XANES 測定を行った。**Fig. 9** は、Fe 濃度 19.4% の a 軸配向 AlFeN と、これに窒素雰囲気下、1200 度で、10 分、30 分のアニールを施したものの N K 端 XANES スペクトルである。いずれも、入射光電場を面内とした。アニール前には大きなプリエッジピーク (矢印) があり、ギャップ中に大きな電子非占有状態が形成されていることを示している。この膜にアニールを施すと、プリエッジピークが劇的に小さくなり、ギャップ中電子非占有状態が少なくなったことを示唆している。一方、メインエッジ構造はシャープになっている (メインエッジ構造全体の解釈は論文¹⁰⁾ を参照されたい)。N と直接結合を作っている Fe 原子数が大きく減少したと考えられ、アニールによって Fe が格子位置から脱離したことを電子構造的にも示す結果となっている。今後は、熱処理条件の最適化を行い、さらにギャップ中電子状態が少ない無極性 AlN シード層の開発を推進する。

4. おわりに

3dTM 元素種とその濃度に依存した特異なバンド構造や結晶配向性を示す、3dTM 添加ウルツ鉱型 AlN 薄膜の XAFS 研究を紹介した。ここで紹介した XAFS 測定はす

べて蛍光法で測定したもので、主としてバルクの情報である。本稿では紹介できなかったが、たとえば AlFeN の Fe K 端 XANES では、転換電子法で表面近傍の Fe の電子状態情報を抽出し、アニール条件の最適化方針に有用な情報が得られている¹⁰⁾。光電極のためのバンド構造エンジニアリング研究では、今後、表面近傍とバルクの状態を同時に測定することで、バンドアライメント、バンドベンディングなどを評価し、光電極構造の最適化研究を推進する。

謝辞

本稿を構成する研究論文の共著者の皆さんに感謝します。本研究の一部は、次の助成を得て推進しました。増屋記念基礎研究振興財団2018年度研究助成、泉科学技術振興財団2018年度研究助成、住友電工グループ社会貢献基金2018年度学術・研究助成、大倉和親記念財団2018年度研究助成、2018年度日立財団倉田奨励金、池谷科学技術振興財団2019年度研究助成、JSPS 特別研究員奨励費 (JP18J15214)。ここに感謝の意を示します。本研究の放射光実験は、SPring-8 一般課題2017B1704, 2018A1103/1648, 2018B1648 / 1694, 2019A1266 / 1669, 2019B1175/1741, UVSOR 課題番号28-522/804, 29-852, 30-596, PF 一般課題2014G613, 2016G603によって行いました。

参考文献

- 1) T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand: *Science* **287**, 1019 (2000).
- 2) K. Sato and H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L485 (2001).
- 3) A. Martí, C. Tablero, E. Antolín, A. Luque, R.P. Campion, S.V. Novikov and C.T. Foxon: *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 641 (2009).
- 4) N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, H. Yamane and K. Tanaka: *Journal of Physics: Condensed Matter* **29**, 085502 (2017).
- 5) N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio and T. Isshiki: *AIP Advances* **7**, 055306 (2017).
- 6) N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio and T. Isshiki: *Journal of Applied Physics* **123**, 161546 (2018).
- 7) N. Tatemizo, Y. Miura, K. Nishio, S. Hirata, F. Sawa, K. Fukui, T. Isshiki and S. Imada: *J. Mater. Chem. A* **5**, 20824 (2017).
- 8) N. Tatemizo, S. Imada, Y. Miura, K. Nishio and T. Isshiki: *Materials Science Forum* **924**, 322 (2018).
- 9) N. Tatemizo, S. Imada, K. Nishio and T. Isshiki: *AIP Advances* **8**, 115117 (2018).
- 10) N. Tatemizo, S. Imada, K. Okahara, H. Nishikawa, K. Tsuruta, T. Ina, Y. Miura, K. Nishio and T. Isshiki: *Scientific Reports* **10**, 1819 (2020).
- 11) K. Ohkawa: *ECS Transactions* **66**, 135 (2015).
- 12) F.A. Chowdhury, Z. Mi, M.G. Kibria and M.L. Trudeau: *APL Materials* **3**, 104408 (2015).
- 13) S. Fan, S.Y. Woo, S. Vanka, G.A. Botton and Z. Mi: *APL Materials* **4**, 076106 (2016).
- 14) M. Yoshida, A. Yamakata, K. Takanabe, J. Kubota, M. Osawa and K. Domen: *Journal of the American Chemical*

-
- Society **131**, 13218 (2009).
- 15) K. Ohkawa, Y. Uetake, M. Velazquez-Rizo and D. Iida: *Nano Energy* **59**, 569 (2019).
 - 16) A. Luque and A. Martí: *Physical Review Letters* **78**, 5014 (1997).
 - 17) K.W.J. Barnham and G. Duggan: *Journal of Applied Physics* **67**, 3490 (1990).
 - 18) A. Martí, L. Cuadra, N. López and A. Luque: *Semiconductors* **38**, 946 (2004).
 - 19) A. Luque, A. Martí and C. Stanley: *Nature Photonics* **6**, 1 (2012).
 - 20) G. Kresse and J. Furthmüller: *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
 - 21) U. Gerstmann, A.T. Blumenau and H. Overhof: *Physical Review B* **63**, 075204 (2001).
 - 22) O. Bunău and Y. Joly: *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 345501 (2009).
 - 23) S.A. Guda, A.A. Guda, M.A. Soldatov, K.A. Lomachenko, A.L. Bugaev, C. Lamberti, W. Gawelda, C. Bressler, G. Smolentsev, A. V. Soldatov and Y. Joly: *Journal of Chemical Theory and Computation* **11**, 4512 (2015).
 - 24) Y. Joly and S. Grenier, in *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy*, edited by J.A. van Bokhoven and C. Lamberti (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2016), pp. 73–97.
 - 25) F. de Groot and A. Kotani: *Core Level Spectroscopy of Solids* (CRC Press, 2008).
 - 26) L. Duda, C.B. Stagaescu, J. Downes and K.E. Smith: *Phys. Rev. B* **58**, 1928 (1998).
 - 27) C.B. Stagaescu, L.C. Duda, K.E. Smith, J.H. Guo, J. Nordgren, R. Singh and T.D. Moustakas: *Physical Review B* **54**, R17335 (1996).
 - 28) K.E. Smith: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **16**, 2250 (1998).
 - 29) P. Kuiper, J.-H. Guo, C. Sâthe, L.-C. Duda, J. Nordgren, J.J.M. Pothuizen, F.M.F. de Groot and G.A. Sawatzky: *Physical Review Letters* **80**, 5204 (1998).
 - 30) L.-C. Duda, J. Downes, C. McGuinness, T. Schmitt, A. Augustsson, K.E. Smith, G. Dhalenne and A. Revcolevschi: *Physical Review B* **61**, 4186 (2000).
 - 31) A. Kotani: *European Physical Journal B* **47**, 3 (2005).

著者紹介

今田早紀

京都工芸繊維大学電気電子工学系 准教授

E-mail: saki_imada@kit.ac.jp

専門：薄膜成長・物性

【略歴】

1996年 大阪大学大学院基礎工学研究科物理系物性学分野修了。1996年 株式会社アルバック。2004年 大阪大学大学院理学研究科、博士（理学）（論文）、大阪大学基礎工学部・特任助教。2005年 京都工芸繊維大学・講師。2009年より現職。

立溝信之

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科電子システム工学専攻 博士後期課程

日本学術振興会 特別研究員（2020年4

月から日本製鉄株式会社）

E-mail: n.tatemizo@gmail.com

専門：薄膜成長・物性

【略歴】

2017年 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科博士前期課程修了。2020年 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科博士後期課程修了，博士（工学）。2020年4月日本製鉄株式会社。

Band structure engineering and crystal orientation control in wurtzite AlN via substitution of 3d transition metal for Al

Saki IMADAKyoto Institute of Technology,
1-1 Goshokaido, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585, Japan**Nobuyuki TATEMIZO**Kyoto Institute of Technology,
1-1 Goshokaido, Matsugasaki, Sakyo, Kyoto 606-8585, Japan

Abstract Substitution of 3d transition metal for Al in wurtzite AlN films result in major changes of band structures and crystal orientations when the substitution rates are higher than 10 atomic%. In this paper, the band gap narrowing of AlTiN and multi band gap structures in AlCrN and AlVN will be discussed using X-ray absorption fine structure results. The crystallographic orientation change from *c*- to *a*-axis in AlFeN films will be also discussed.