

平成 30 年 8 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02238

研究課題名(和文)分極制御による可視光応答・高耐久性窒化物半導体人工光合成デバイス

研究課題名(英文)Artificial photosynthesis devices using polarization-engineered nitride semiconductors for visible-light response and high durability

研究代表者

杉山 正和 (Sugiyama, Masakazu)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：90323534

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,400,000円

研究成果の概要(和文)：AlN極薄層を用いた分極制御トンネル接合を用い、n型窒化物エピタキシャル結晶(GaNおよびInGaN)を光吸収層とする光カソード電極の作製と動作実証に成功した。デバイスシミュレーションに設計したAlNトンネル接合を得るため、低温成長やガス切り替えシーケンスの最適化などエピタキシャル成長における新手法を開発した。さらに、PtによりGaN表面修飾により、外部電位を用いない光水分解による水素生成を達成した。

研究成果の概要(英文)：A cathodic photoelectrode was successfully implemented using a polarization-engineered tunnel junction comprising an AlN thin layer and an n-type nitride photo absorber (GaN and InGaN). Cathodic operation was confirmed under Xe-lamp irradiation. The structure of the AlN thin layer was optimized using device simulation but several breakthroughs were necessary to implement the structure as designed, such as low-temperature growth and novel gas-switching sequence between GaN and AlN layers. Furthermore, modification of the GaN surface with Pt allowed us to split water photoelectrochemically without external bias application.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：光触媒 化合物半導体 分極制御 有機金属気相成長

Al(Ga)N 層の Al 組成と厚さにより、接合の抵抗がどのように変化するかを検討した。その結果、Al 組成が 100% で厚さが 3 nm のときに、接合抵抗が最小となることが定量的に示された(図2)。

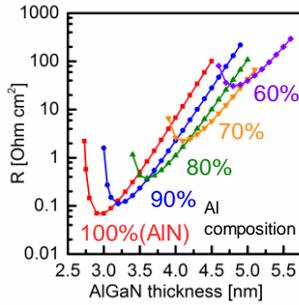
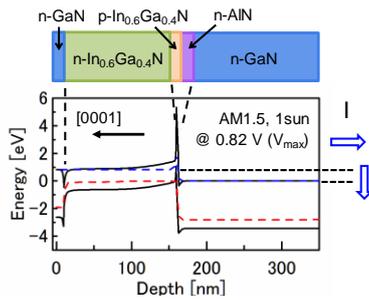


図2 分極制御トンネル接合層として用いる Al(Ga)N 層の Al 組成と厚さが接合抵抗に与える影響

本構造のトンネル接合を用い、Ga 極性面上の n-GaN/n-AlN/InGaN/n-GaN 構造(膜厚は順に 300 nm/3 nm/500 nm/10 nm)について、まず太陽電池としてのデバイス動作をシミュレーションした。その結果、すべての In 組成域で通常の太陽電池特性が得られる可能性が示された(図3)。

(a)



(b)

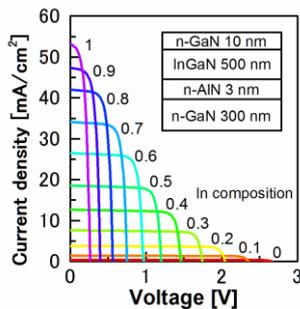


図3 分極制御トンネル接合層と InGaN 光吸収層を含む光電極構造の太陽電池としての動作特性シミュレーション結果。(a) 層構造とバンドアラインメント、(b) 電流電圧特性

次に、実際にデバイス構造を作成するための有機金属気相成長プロセスにおいて、上記機能発現の鍵を握る AlN 層上下のヘテロ界面形成シーケンスを改良した。GaN から AlN にかけての成長条件遷移においては、成長中断中に GaN 表面が雰囲気ガス(NH₃+N₂)によりエッチングされることが界面急峻性を損なう原因であることを突き止め、高 NH₃ 分圧中で迅速に GaN から AlN の成長条件に遷移するべくシーケンスを改良した

一方、AlN 層の成長に関しては、ウエハ周囲から

蒸発した Ga の混入を防ぐために低温(800°C)成長が必須であることを見出した。さらに、その上に GaN を成長させる際には、AlN から GaN への成長条件変更中の成長中断において AlN の表面がエッチングされて凹凸化することが判明したため、AlN 成長後に高温(1100°C)での GaN 成長条件に遷移する前に、数 nm の低温 GaN 層で AlN 表面を保護することがきわめて有効であることを見出した(図4)。

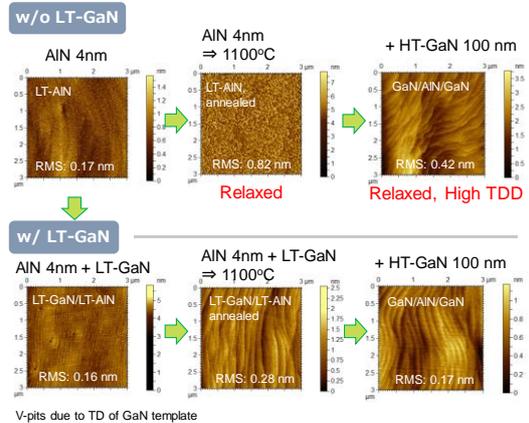


図4 低温 AlN 成長後の低温 GaN キャップ層挿入による、AlN の上層 GaN における結晶品位向上。結晶表面の AFM 像によるステップ形状から結晶品位を判断している。

これらの成長シーケンス改良によるヘテロ界面の組成急峻化は、XRD によるサテライトピークの解析から明確に実証された。水の光電気化学分解反応における電流-電圧特性(図5)からは、成長シーケンスの改良によりもたらされた AlN 層の上下界面の急峻化により、1) 負の電位を印加した際の暗電流の立ち上がりが低電圧側にシフトした(AIN 層を介したリーク電流が低減された)、2) 光カソード電流の立ち上がり方が 0 から 0.2 V に正側にシフトした(光起電力が増大した)、という2つの改善効果が確認され、上下界面の急峻化により AlN 層によるバンドエンジニアリングがより有効に機能するようになったことが示された。

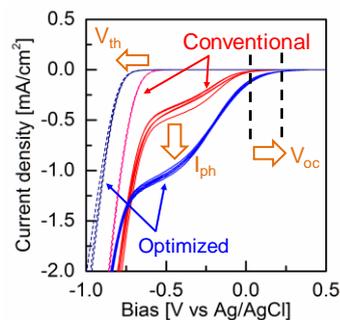


図5 低温 AlN 層の上下界面を結晶成長法の最適化により平坦化したことによる、光カソードの電流電圧特性の変化

1b) 高 In 組成 InGaN 成長

高 In 組成の In_xGa_{1-x}N を成長するためには、低成長温度と高 V/III 比が必要である。実際、成長温度を 800°C から 740°C まで低下させることで、InGaN 層中の In 組成を 9.3% から 21% にまで増やすことができた。ただし、740°C で成長した In 組成 21% の InGaN は、他の InGaN に比べて著しく表面モフォロジーが悪く、結晶品位に問題があると考えられる。

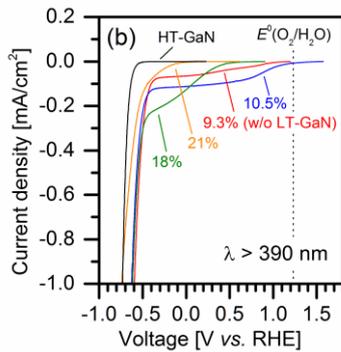


図6 各温度でIn組成を変えてInGaN層を光吸収層として用いた分極制御光カソードの光電流・電圧特性

このように各温度で成長された異なるIn組成を有するInGaN光吸収層で生成したキャリアによりもたらされる光起電力と光電流を評価するため、GaNが吸収できない390 nmよりも長波長側のみをフィルタで取り出した白色光を光カソードに照射し、電流電圧特性を測定した(図6)。740°Cで成長したInGaNは結晶欠陥によるキャリアの再結合が顕著なため光電流を生じなかったが、それ以外のInGaNに関しては、In組成が大きくなるにつれて光電流が大きく、光起電力が小さくなる(バンドギャップが小さくなるため)という理論通りの傾向が得られた。また、低温GaNによるAlN層上界面の改善を行っていない9.3% In組成のInGaNに関しては、光起電力・電流のどちらも小さくなっており、AlN層からInGaN層に至る結晶成長シーケンスにおいて結晶表面の凹凸化を防ぐ工夫が不可欠であることを示している。

2) 表面分極制御層による液中化学種・バンド端エネルギーのオフセット制御

表面構造による液中化学種・バンド端エネルギーのオフセットの測定法を確立するため、銀塩化銀標準電極電位に対してモデル電極として用いたn型GaN光電極が有する電位(電子擬フェルミ準位の電位)を開放電位として測定し、その照射光強度依存性が光電極表面構造により異なる様子を詳細に検討した。光電極と同様に光励起キャリアの蓄積により擬フェルミエネルギーの分裂幅を増大させて外部回路に仕事を行う太陽電池においては、照射光強度の対数に対して線形に開放電位が増大することが知られている。一方、今回解析したn型GaN光電極に関しては、光強度が非常に弱い領域で、光強度を増大させても開放電位が変化しない現象が見いだされた(図7)。

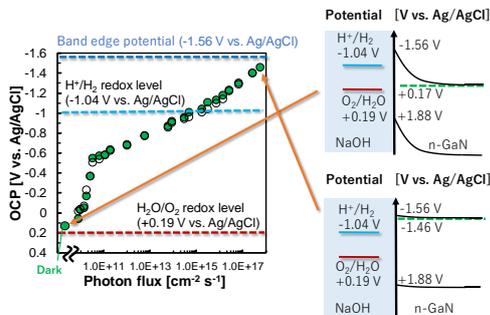


図7 n型 GaN によるモデル電極における開放電位が照射光強度(325 nm レーザー光)の対数に比例して上昇の様子と、対応するバンドアラインメントの概念図

これは、n型GaNのバルク欠陥あるいは半導体/電解液界面に存在する界面準位が光励起キャリアの再結合を促して、光強度の増大にも拘わらずキャリア濃度が増大しない現象が観察されたものと考えられた。すなわち、半導体界面物理で広く論じられているフェルミレベルのピンギングが起きていることが強く示唆された。n型GaN表面のクリーニング手法に応じて上記ピンギングの程度が異なることが観察されたため、半導体/電解液界面の化学的状態が光電極の機能に大きな影響を与えると結論された。そこで、光アノードにおける酸素発生に有効な触媒として知られている酸化ニッケルを微粒子状にn型GaN光電極の表面に導入した結果、酸化ニッケルの表面修飾法次第でフェルミレベルのピンギングが大きく異なり、良好に導入できた場合にはピンギングが抑制されて弱い照射光のもとでも電子の擬フェルミレベルが上昇しやすいことが発見された(図8)。これは、表面構造の制御が光励起キャリアの蓄積による自由エネルギーの上昇を助け、光電極の反応性を向上させることを明確に示す結果である。

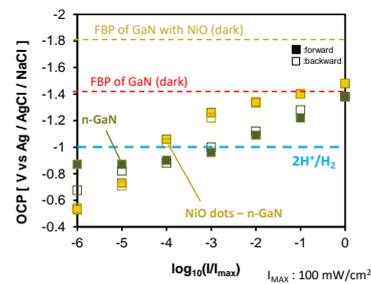


図8 異なる手法で表面に修飾されたNiO助触媒を有するn型GaNモデル電極における開放電位と照射光強度との関係。

以上の結果をもとに、開発中の分極制御フォトカソードの光起電力・電流を改善するための表面修飾法を検討した。まず、GaN表面(電解液との界面)から溶液中のプロトンへの電子移動が電流を律速している傾向がみられたため、GaN表面に電気化学堆積法によりPt粒子を導入した。その際、光触媒として動作させる際と同様の照射条件下で電気化学堆積を行うことで、GaN表面のうちでも結晶欠陥を避けて電子が蓄積しやすいサイトに選択的にPtを導入し、GaNに存在する結晶欠陥の影響を低減することに成功した(図9)。

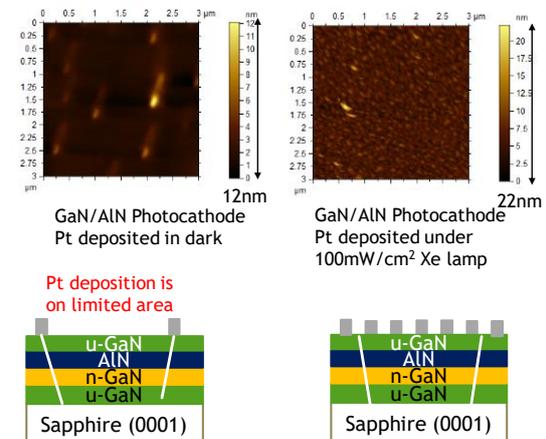


図9 励起光照射下でPt電着を行うことにより、結晶欠陥の箇所を避けて表面に均一にPt微粒子を導入した光カソードの表面AFM像。

これらの改良により、光電流が立ち上がるポテンシャルが、対極での反応に対応する酸素発生の電極電位を超え、外部バイアス無しの 2 電極系において水の光電気化学分解を行うことが可能となった(図 10)。

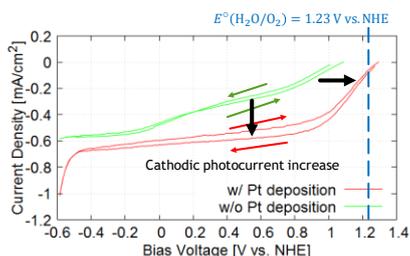


図10 励起光照射下での Pt 電着により表面修飾を行った光カソードの光電流・電圧特性. 光吸収層には GaN を用いている. Pt 修飾がないサンプルと比較している.

一方、Pt を含む表面修飾の導入によりもたらされるバンド端位置と溶液中の酸化還元電位との相対関係の変化を解析するため、図7に示した光誘起開放電位の光強度依存性から電解液/GaN 界面のバンドアラインメントを解析する手法を適用した. その結果、粒子状 Pt による表面修飾はバンド端エネルギーと水素発生・酸素発生の酸化還元電位との相対関係にはほとんど影響しないことが判明した.

また、分極制御層に関して、従来は歪み由来のピエゾ電界を最大化するべく GaN と格子定数差が大きい純 AlN を成長すべく結晶成長温度の低温化などの工夫を施してきたが、GaN 上に成長した純 AlN は格子緩和しやすく、理論で予測されるほどの電解を得ることは難しいことが判明した. そこで、格子定数差よりも格子緩和せずに結晶成長できる可能性を優先して分極制御層を Ga が 0.3 程度含まれる AlGaIn に変更して、光カソード構造の結晶成長を再度試みた. AlGaIn 分極制御層の採用により、結晶成長装置からの Ga のクロスコンタミネーションを気にせずに高温成長することが可能になり、分極制御層の格子緩和を抑制するのみならず結晶欠陥の低減も同時に達成できた.

<引用文献>

- (1) K. Fujii *et al.*, JJAP, **44**, L543 (2005)
- (2) K. Fujii *et al.*, PSS(c) **4**, 2650 (2007)
- (3) O. Khaselev, J.A. Turner, Science **280**, 425 (1998)
- (4) A. Nakamura *et al.*, PCCP **16**, 15326 (2014)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計6件)

Liu Cai, Kumamoto Akihito, Suzuki Michihiro, Wang Hongbo, Sodabanlu Hassanet, Sugiyama Masakazu, Nakano Yoshiaki, “Effects of hydrogen etching on stress control in AlN interlayer inserted GaN MOVPE on Si”, Semiconductor Science and Technology, **32** (2017) 075003 (査読有り) DOI: 10.1088/1361-6641/aa6b86

Wang Hongbo, Sodabanlu Hassanet, Daigo Yoshiaki, Seino Takuya, Nakagawa Takashi, Sugiyama Masakazu, “Improved luminescence from InGaN/GaN MQWs by reducing initial nucleation density using sputtered AlN on sapphire substrate”, Journal of Crystal Growth, **465** (2017) 12~17(査読有り) DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.02.034

Akihiro Nakamura, Michihiro Suzuki, Katsushi Fujii, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Low-temperature growth of AlN and GaN by metal organic vapor phase epitaxy for polarization engineered water splitting photocathode”, **464** (2017) 180-184 (査読有り) DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.005

Michihiro Suzuki, Akihiro Nakamura, Yoshiaki Nakano, Masakazu Sugiyama, “Mechanism of stress control for GaN growth on Si using AlN interlayers,” J. Crystal Growth, **464** (2017) 148-152 (査読有り) DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.090

Kayo Koike, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, Katsushi Fujii, “Photoelectrochemical Property Differences between NiO Dots and Layer on n-Type GaN for Water Splitting,” J. Electrochemical Soc., **42** (2017) 9493-9499 (査読有り) DOI: 10.1149/2.1191613jes

Akihiro Nakamura, Yasuyuki Ota, Kayo Koike, Yoshihide Hidaka, Kensuke Nishioka, Masakazu Sugiyama, Katsushi Fujii, “A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells”, Applied Physics Express, **8** (2015) 107101 (査読有り) DOI: 10.7567/APEX.8.107101

[学会発表] (計22件)

Yuuki Imazeki, Yohei Iwai, Akihiro Nakamura, Kayo Koike, Shin-ichiro Sato, Takeshi Ohshima, Katsushi Fujii, Masakazu Sugiyama and Yoshiaki Nakano, “Band Alignment at n-GaN/Electrolyte Interface Explored by Photo-Induced Offset of Open-Circuit Potential for Efficient Water Splitting”, ECS Trans. **2017** volume **77**, issue **4**, 25-30 (2017) (国際学会) DOI: 10.1149/07704.0025ecst

Y. Imazeki, Y. Iwai, A. Nakamura, K. Koike, K. Watanabe, K. Fujii, M. Sugiyama and Y. Nakano, “Photo-Induced Gain of Open-Circuit-Potential (OCP) in GaN Photoelectrodes for Characterizing Defects and Photoelectrochemical Activity”, MRS Spring Meeting, ES7.9.03 (2017) (国際学会)

A. Nakamura, H. Maruyama, Y. Nakano, K. Fujii, M. Sugiyama, “Polarization engineered photocathode using InGaN/AlN heterostructure for zero-bias solar water splitting,” Material and Device Innovations for the Practical Implementation of Solar Fuels (SolarFuel17), Sep 4-6, Barcelona, 2017, SF1.4.1-7 (2017) (国際学会)

H. Maruyama, A. Nakamura, Y. Nakano, K. Fujii, M. Sugiyama, “Pt co-catalyst by photo-electrodeposition on tandem nitride semiconductor photocathode for zero-bias solar water splitting,” Material and Device Innovations for the Practical Implementation of Solar Fuels (SolarFuel17), Sep 4-6, Barcelona, 2017, SF1.4.2-5 (2017)(国際学会)

A. Nakamura, K. Fujii, Y. Nakano and M. Sugiyama, “Visible Light Responding InGaN/AlN/GaN

Polarization Engineered Water Splitting Photocathode,” International Workshop on Nitride Semiconductors (IWN 2016) Oct. 2-7, Orlando, Florida, USA (2016)(国際学会)

Y. Iwai, A. Nakamura, K. Koike, Y. Nakano, K. Fujii, and M. Sugiyama, “Impact of surface modification on photo-induced Open-Circuit-Potential (OCP) of GaN anode,” 21st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, July 25-26, Saint Petersburg, Russia (2016) (国際学会)

K. Koike, A. Nakamura, K. Yamamoto, S. Ohara, M. Sugiyama, Y. Nakano, and K. Fujii, “Superior Catalytic Activity of NiO Island on n-type GaN Photoanode Compared with NiO Protection Layer Structure,” 21st International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, July 25-26, Saint Petersburg, Russia (2017) (国際学会)

A. Nakamura, M. Suzuki, K. Fujii, Y. Nakano, and M. Sugiyama, “Low-Temperature Growth of Al(Ga)N/GaN Tunnel Junction with Abrupt Interfaces and Low Dislocation Density for Polarization Engineered Water Splitting Photocathode,” 18th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, July 10-15, San Diego, USA (2016) (国際学会)

M. Suzuki, A. Nakamura, Y. Nakano, and M. Sugiyama, “Mechanism of Stress Control for GaN Growth on Si Using AlN Interlayers,” 18th International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, July 10-15, San Diego, USA (2016) (国際学会)

Michihiro Suzuki, Akihiro Nakamura, Masakazu Sugiyama and Yoshiaki Nakano, “Mechanism of stress control for GaN growth on Si using AlN interlayers,” The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN6), Nov. 8-13, Hamamatsu, Japan (2015)(国際学会)

Akihiro Nakamura, Michihiro Suzuki, Katsushi Fujii, Masakazu Sugiyama, and Yoshiaki Nakano, “Enhanced photoelectrochemical properties of u-GaN/AlN/n-GaN photocathode with improved GaN/AlN interface abruptness,” The 6th International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN6), Nov. 8-13, Hamamatsu, Japan (2015)(国際学会)

Akihiro Nakamura, Katsushi Fujii, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, “Numerical Investigation on a Novel +c-Plane InGaN Based Solar Cell with a Polarization Induced Tunnel Junction,” 11th International Conference on Nitride Semiconductors (ICNS11), Aug. 31 – Sep. 4, Beijing, China (2015) (国際学会)

佐藤 正寛、今関 裕貴、藤井 克司、中野 義昭、杉山 正和, 「GaN(0001)/水界面の構造への表面帯電の影響」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会. 2018 年 3 月 17-20 日, 早稲田大学, 19p-F102-6

小池 佳代、山本 和弘、大原 智、杉山 正和、和田 智之、藤井 克司, 「水分解における n 型 GaN 光陽極上の NiO 触媒の特性と反応機構モデル」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会. 2018 年 3 月 17-20 日, 早稲田大学, 19p-F102-5

今関 裕貴、佐藤 正寛、藤井 克司、杉山 正和、中野 義昭, 「光誘起 OCP 法による半導体・電解液界面バンドアライメントの解析」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会. 2018 年 3 月 17-20 日, 早稲田大学, 19p-F102-7

丸山 裕晃、藤井 克司、杉山 正和, 「分極制御窒化物光電極での無バイアス水分解に向けた層構造設計」第 9 回 ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 2017 年 7 月 13-15 日, 北海道大学, Fr1-13

杉山 正和, 「太陽光水素生成光触媒の効率向上に向けた応用物理的アプローチ」, 日本化学会第 97 春季年会 ATP セッション, 2017 年 3 月 18 日, 慶応義塾大学日吉キャンパス

中村亮裕、藤井 克司、中野義昭、杉山 正和, 「GaN キャップ層導入による低温成長 AlN 層の高品質化および水分解光電極の特性向上」, 第 8 回窒化物半導体結晶成長講演会, 2016 年 5 月 9~10 日, 京都大学(京都府・京都市)

中村亮裕、藤井 克司、中野義昭、杉山 正和, ”InGaN/AlGaIn/GaN Polarization Engineered Water Splitting Photocathode under Visible Light Irradiation,” 第 35 回電子材料シンポジウム, 2016 年 7 月 6~8 日, ラフォーレ琵琶湖(滋賀県・守山市)

岩井耀平、中村亮裕、小池佳代、中野義昭、藤井 克司、杉山 正和, 「GaN における Open-Circuit-Potential (OCP) の光強度依存性と表面処理の効果」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13 日~16 日, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市), 15p-A24-10

中村亮裕、杉山 正和、藤井 克司、中野義昭, 「InGaIn/GaN/AlN/GaN 可視光応答型水分解光電極」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 13 日~16 日, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市), 16a-A21-11

小池佳代、山本和広、大原智、杉山 正和、中野義昭、藤井 克司, 「n 型 GaN 光電極上の島状 NiO と NiO 層構造の光電気化学特性」, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市), 15p-A24-8

[その他]

ホームページ等

<http://www.enesys.rcast.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

杉山 正和 (SUGIYAMA, Masakazu)
東京大学・先端科学技術研究センター・教授
研究者番号:90323534

(2)研究分担者

藤井 克司 (FUJII, Katsushi)
理化学研究所・光量子工学研究センター・研究員
研究者番号: 80444016