

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656196

研究課題名(和文)半導体ナノワイヤを基盤とする水素発生用材料の開拓

研究課題名(英文) Exploration of novel materials for photochemical water splitting based on semiconductor nanowires and nanostructures

研究代表者

本久 順一 (Motohisa, Junichi)

北海道大学・情報科学研究科・教授

研究者番号：60212263

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまずRF支援分子線エピタキシー法を用いた選択成長法により、Ga_NおよびInGa_N系ナノ構造の形成を試みた。六角柱錐形状のGa_Nナノ構造の形成に成功するとともに、選択成長用のマスク材料の変更によりナノワイヤが形成される可能性を示した。続いて、Ga_Nの基本的な電気化学的特性を明らかにするとともに、光支援電気化学エッチングを用いて作製したGa_N多孔質構造において、加工前の平坦Ga_N基板と比較し大きな光電流が流れることを明らかにした。以上により水素発生用材料としてのGa_Nナノ構造の有望性を示した。

研究成果の概要(英文)：To explore novel materials for photochemical water splitting, we attempted the fabrication of Ga_N-based nanostructures and their characterization of electrochemical properties. Growth of Ga_N and InGa_N nanostructures were attempted by selective-area growth using RF-plasma-assisted molecular beam epitaxy. Hexagonal pyramidal structures of Ga_N were successfully fabricated and a use of alternate mask material for selective-area growth was suggested to be important to realized nanowires which is suitable for water splitting. We also investigated the photo-electrochemical properties of Ga_N by measuring current-voltage characteristics of Ga_N in electrolyte with and without light irradiation. Furthermore, their characteristics was compared with porous structures, which were fabricated by photo-assisted chemical etching and had high-density nanometer-sized pores on the surface, and it was found that porous structures allowed much larger photocurrent as compared to planar structures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学/電気・電子材料

キーワード：半導体ナノワイヤ 多孔質構造 Ga_N InGa_N プラズマ支援分子線エピタキシー 選択成長 光支援電気化学エッチング 光電極

1. 研究開始当初の背景

太陽光を利用した水の光化学分解による水素発生が、再生利用可能なエネルギーを得る手段の一つとして注目を集めている。このためには光を吸収し、それにより発生した電子・正孔が適切に水素イオン・水酸化イオンに授与され、酸化・還元反応を起こす半導体材料(光触媒)が必要とされる。これには水中の水素イオンおよび水酸化イオンの酸化還元電位をちょうど伝導帯と価電子帯のエネルギーで挟みこむようなバンド構造を持ち、かつ効率向上のためには両者のエネルギー差がある程度大きいことが要求される。一方で、太陽光を効率的に利用するためにはバンドギャップエネルギーはより小さいほうが望ましい。現在、これらの観点から光触媒として適切な材料の開発が求められている。GaN は光触媒作用を示す半導体の一種であり、それらを用いた水素発生の研究が行なわれているが、バンドギャップあるいはバンド構造の面で必ずしも最適とは言えない。一方、InGaN 混晶はバンド構造の制御が可能であるが、格子不整合のために高品質の薄膜を得るのが困難であり、これらの系を用いた水素発生効率の向上には大きな壁が存在している。

本研究代表者は、数ナノメートルからサブミクロンの断面寸法を有する1次元細線状のナノ材料である半導体ナノワイヤについて研究を進めてきた[1]。ナノワイヤの特徴の一つとして、断面寸法が小さいため、通常結晶成長で大きな問題となる格子不整合の制限が大幅に緩和され、多様な材料系で良好な結晶が得られることが挙げられる。また、微粒子と薄膜の中間的な材料であるため、表面積が大きいながらも、優れた電気伝導特性を示す。さらに、ナノワイヤアレイや多孔質構造のような表面に微細構造を持つ構造では表面での光の反射が低減することが知られており、これにより効率的に光が吸収され、光により高い電気化学反応が誘起する光電極として優れた特性を示すことが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、上記ナノワイヤを始めとするナノ構造の品質や電気化学的に優れている可能性に着目し、GaN および InGaN 系ナノ構造(主としてナノワイヤ)の形成とともに、GaN および GaN ナノ構造の電気化学的特性について評価し、最終的には高効率に水素発生が可能な、GaN および InGaN 系ナノ

材料を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

上記の目標を達成するため、主として下記の2点に関して研究を行う。

- (1) RF 支援分子線エピタキシャル成長(RF-MBE)法を用いた選択成長による GaN および InGaN ナノ構造の形成
- (2) GaN および GaN ナノ構造の光電極特性の評価

4. 研究成果

(1) GaN および InGaN ナノ構造の形成

まず、図1の手順に従って GaN のナノ構造を形成を試みた。GaN(0001)基板に対して化学気相堆積(CVD)法を用いて SiO₂ を形成した後、電子ビームリソグラフィとウェットエッチングを用いて、SiO₂ マスクに直径 100~300nm の円形開口部を周期的(周期 300nm~1 μ m)に形成する。その後固体 Ga および RF プラズマにより生成した N ラジカルを成長原料とする RF-MBE 法によって GaN の成長を行った。成長条件としては主として成長温度 T_g と N₂ ガス供給量 Q_{N₂} を変化させ、その他の成長条件は一定(Ga セル温度、RF 電力、成長圧力など、それぞれ T_{Ga} = 920 °C、P = 300 W、p = 10⁻⁴ Torr)とした。

図2に選択成長の結果を示す。まず窒素供給量 Q_{N₂} = 0.50 sccm として T_g を (a)805 °C、(b) = 845 °C、(c)855 °C のように変化させた場合、図(a)では SiO₂ マスク上に GaN が多量に堆積しているが、(b)では選択成長が得られ、開口部に六角錐状の GaN 結晶を確認した。これは T_g を上げたことにより、マスク表面での Ga 原子の脱離が促進したためと考えられる。次に、選択成長条件(b)をもとに Q_{N₂} のみ(d)0.75 sccm、(e)1.00 sccm とした場合、Q_{N₂} 増加

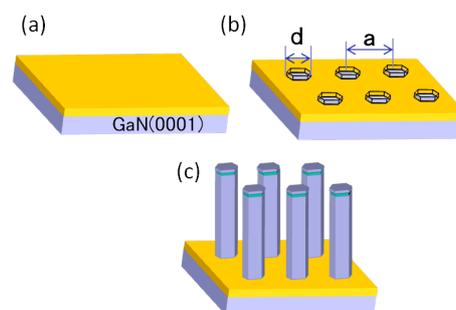


図 1：選択成長手順。(a)マスク形成、(b) EB リソグラフィとエッチングによる開口部形成、(c)RF-MBE 成長。

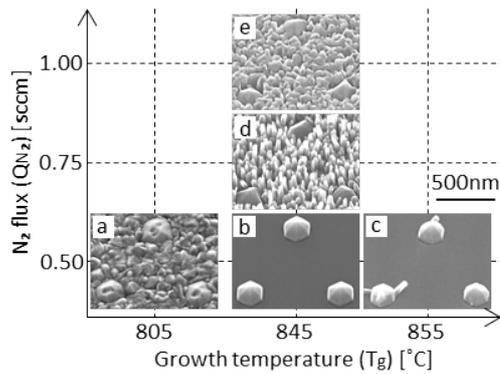


図 2 : GaN の選択成長の結果

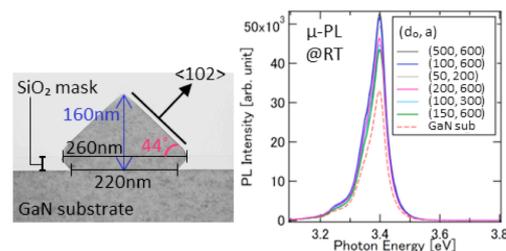


図 3 : 断面 TEM 像および PL 測定結果。

に伴いマスク上への GaN の堆積が増加するという傾向が得られた。これは Q_{N_2} の増加に伴い、マスク表面での Ga 原子の脱離が抑制されたためと考えられる。

このようにして作製された GaN 選択成長試料の断面透過電子線顕微鏡写真を図 3(右)に示す。六角錐状 GaN 結晶のファセットは[102]、角度は約 44°であることを確認した。また、図 3(左)の顕微 PL 測定結果より、GaN 選択成長試料の PL 強度は GaN 基板、SiO₂ 膜を堆積した GaN 基板の 1.6 倍という結果が得られた。このことから、成長した GaN の表面被覆率も考慮し、成長した GaN ナノ構造が良好な結晶性や光学特性を維持していることが確認された。

これまでに述べた SiO₂ マスクを用いた選択成長では、マスク開口部のみに GaN が成長する、非常に良好な成長条件が比較的広い成長条件ウィンドウで得られたが、成長された構造の高さが不十分であり、光電極に適する表面積の大きなナノワイヤ構造を形成することができなかった。そのため、マスク材料をタングステン(W)として同様の選択成長を試みた。実験手順としては、W をスパッタリングで堆積する以外は SiO₂ マスクの場合と同様である。結果の一例を図 4 に示す。成長された構造の形状には凹凸が大きく、マスク開口直径よりも大きな GaN が形成されている、また W マスク上にもかんりの GaN が堆積されており、まだ十分最

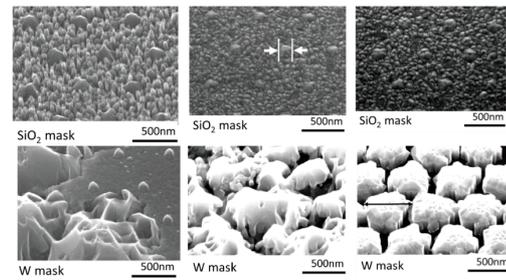


図 4 : SiO₂ マスク(上段)と W マスク(下段)を用いた選択成長の比較。成長温度は左から順に 845°C、867°C、886°C。

適な結晶成長条件が得られているとは言えないが、同時に成長した SiO₂ マスク基板と比較すると基板および開口部への GaN の堆積量が増加している。このように GaN の選択成長において SiO₂ マスクと金属マスクとで大きな差があることに関しては、幅 2 μ m 程度のストライプ状のマスクパターンに対してすでに報告されている[2]。これは、Ga とマスク材料との結合の強さの差に起因し、結合が比較的弱いと考えられる SiO₂ 上では Ga が容易に離脱するのに対して、金属上では金属結合のために離脱せずにマスク上に滞在し、マスク上で N と結合して結晶化もしくは一部が GaN 開口部まで拡散するためだと説明されており、本研究のような微細寸法のマスクパターンでも同様に説明できると考えられる。

次に、InGaN 系ナノ構造の成長に先立ち、In 組成比の成長温度、依存性、および In 供給比依存性を調べるため、GaN バッファ層を 1 時間成長した後に表 1 の条件で InGaN 膜成長を行った。成長結果の表面 SEM 像を図 5 に示す。X 線ロックアップカーブ(XRC)測定結果をフィッティングし In 組成を求めたところ、(c)(d)の In 組成はそれぞれ 18%、13.5%であり、供給された In のうち過剰に供給された分が液滴として基板表面に析出したと考えられる。また、図 6 の PL スペクトルからも In の取り込みによる発光ピークのシフトが見られ、ピーク位置から計算した In 組成は 18.5%、14%とフィッティングにより求めた値と同程度であった。

表 1 : InGaN 成長条件

成長温度	550 ~ 650°C
Ga セル温度	920°C
In セル温度	870°C、910°C
窒素流量	1sccm (300W)
成長時間	3h

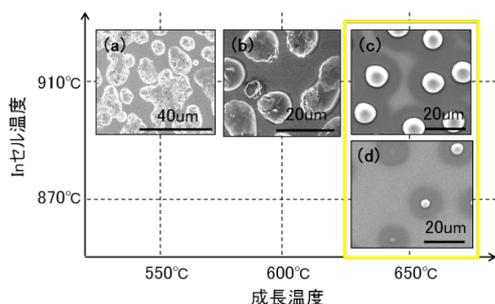


図 5 : InGaN 成長後の表面 SEM 像

この結果をもとに GaN/InGaN MQW 構造の作製を行った。GaN(0001)基板上に GaN バッファ層を約 100 nm 堆積し、その後 InGaN 層 3 nm (In 組成 6.5%)、GaN 層 10 nm の 5 周期構造の作製を試みた。GaN/InGaN の成長条件は InGaN 厚膜成長条件を用い、InGaN 層、GaN 層の成長時間はそれぞれ InGaN 厚膜、GaN バッファ層の断面 SEM 画像から見積もった成長速度をもとに決定している。図 6 に GaN/InGaN MQW 作製結果の表面 SEM 画像(左)、室温顕微フォトルミネッセンス測定(μ -PL)結果(右)を示す。SEM 画像より、InGaN 厚膜で見られた In 液滴は見られず、表面が平坦になっていることが分かる。また、 μ -PL 測定より InGaN の発光を確認し、そのピークから In 組成が 13.28% と見積もられた。図 7 にこの試料の XRC 測定結果を示す。この XRC 測定より、GaN/InGaN の 5 周期構造が形成されたことを確認した。また、InGaN 層の In 組成は 13% と見積もられ、これは μ -PL 測定から見積もられた値とほぼ一致する。ここで、目的の構造である「GaN(10 nm)/InGaN(3 nm)(In 組成 6.5%) 5 周期構造」と成長結果を比較すると、MQW の GaN 層の膜厚割合が減少し、InGaN 層の膜厚割合及び In 組成が増加していることが分かる。ここで両者の MQW 1 周期分の合計膜厚に着目すると、目的構造は 13 nm、成長結果は 13.85 nm とほぼ一致していることが分かる。この「合計膜厚の一致」と、MQW 成長の条件設定時に用いた InGaN 厚膜成長結果との SEM 画像比較より得られた「MQW 成長結果において In 液滴が消失していること」の 2 点から、InGaN 厚膜成長時に In 液滴として形成された分の In が、InGaN 薄膜による MQW 構造作製によって InGaN 結晶中に取り込まれと考えられる。このため、InGaN 膜厚の割合が増加し、かつ In 組成が増加したと考察する。

最後に選択成長 GaN 結晶上に GaN/InGaN 構造の作製を試みた。作製構造

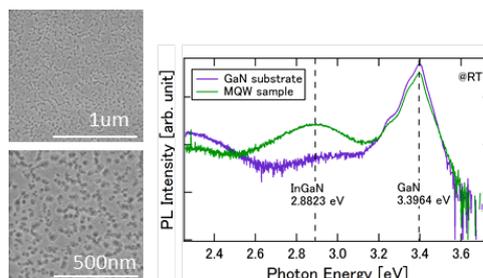
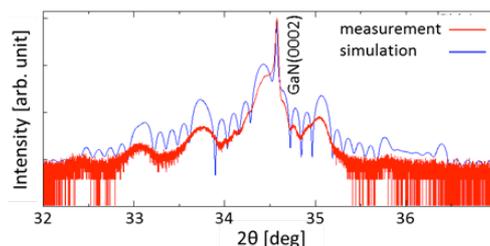


図 6 : MQW 表面の SEM 像(左)と顕微 PL の測定結果(右)。



材料	膜厚	In 組成
GaN	8.85nm	-----
InGaN	5nm	13%
GaN buffer	100nm	-----
GaN (0001)	430µm	-----

図 7 : MQW の X 線ロッキングカーブの測定結果およびフィッティング結果。フィッティングパラメータは下の表に示している。

の概要図及び、結晶部の断面図を図 8 に示す。GaN 選択成長実験と同様に SiO₂マスクを形成した GaN(0001)基板を用い、RF-MBE 法により GaN/InGaN/GaN 結晶選択成長実験を行った。はじめに、GaN 選択成長実験で選択成長が得られた条件を用いて GaN 選択成長を行った。その後、GaN/InGaN MQW の成長条件を用い、MQW の 1 周期分の GaN/InGaN 構造を GaN 結晶上に形成することを試みた。MQW 作製結果より、GaN/InGaN の膜厚は InGaN 層が約 5 nm、GaN 層が約 8.85 nm と予想される。成長後の SEM 画像を図 9 に示す。SiO₂マスク上に GaN または InGaN が多量に堆積し、選択成長が得られなかったことが分かる。また、マスク開口部に形成された結晶は、GaN 選択成長試料と比較し形状が崩れており、不均一であることが確認できる。図 2 に示す GaN 選択成長実験の結果との比較より、開口部に形成された結晶の形状が崩れた原因は、マスク上に結晶が堆積し、開口部部分での原料が不足した為とが考えられる。また、今回選択成長が得られなかった原因として以下のことが推測される。SEM 画像よりマスク上に堆積した結晶の高

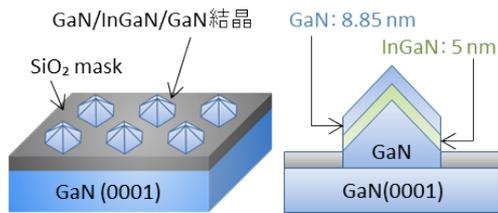


図 8 : GaN/InGaN/GaN 結晶構造図(左)、断面図(右)

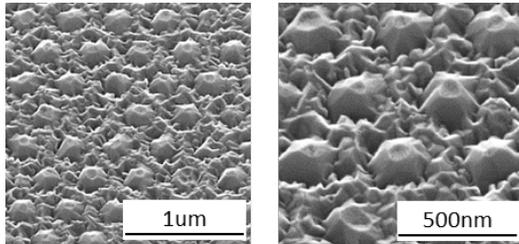


図 9 : 選択成長した InGaN/GaN 構造の表面 SEM 画像。

さにばらつきがあるが、100 nm 程度であると見積もれる。ここで GaN 結晶の選択成長が得られていると考えた時、GaN/InGaN 層の膜厚はその成長時間から約 13.85 nm であると推測される。この仮定と実験結果を比較した際に、GaN/InGaN 層の予測膜厚よりもマスク上への堆積物の高さが大きいことから、今回の実験では GaN 結晶の選択成長が得られていなかったこと、つまり GaN 選択成長条件のばらつきが原因であったと考えられる。

(2) GaN の電気化学的特性評価

GaN の基本的な電気化学特性および光電極としての特性を明らかにするため、電解液中で電流電圧特性およびその光照射による差を評価した。図 10 に実験系を示す。これは 3 電極式の電気化学セルをであり、GaN を作用電極とし、参照電極には飽和 Ag/AgCl、対向電極には Pt を使用している。用いた GaN 試料は貫通転位密度 (TDD) 10^{-6} cm^{-2} の GaN 自立基板の上に厚さ $3 \mu\text{m}$ の n-GaN ($N_D \approx 2 \times 10^{16}$) を成長させたものであり、裏面に Au 電極を形成し、電解液に晒した表面側がもう一方の電極となる。照射した光は波長 $\lambda = 350 \text{ nm}$ 、光強度 $P_{\text{IN}} = 0.1 \text{ mW}$ の単色光である。

光照射の有無による電圧電流特性の測定結果を図 11 に示す。用いた電解液は (1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M H}_3\text{PO}_4$) であり、また陽極電圧 V_a は 0 から 4 まで速度 50 mV/sec で掃引している。暗ではほとんど電流が流れていない。

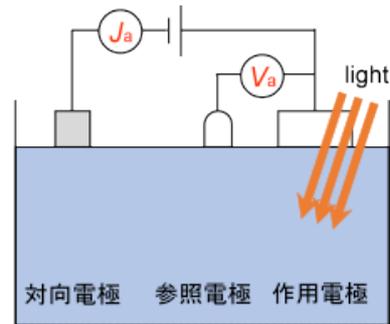


図 10 : 実験で用いた電気化学セルの模式図。

これは電解液と GaN 表面とがショットキー接合を形成しているためであり、その結果、暗では電気化学反応は起こさない。一方、光照射下では逆バイアス条件においても電流が観測され、また、その大きさは光強度に依存して変化することが確認された。これらの結果から、GaN が電気化学反応を起こすためには、光照射および陽極電圧 1 V 以上が必要であることがわかった。

次に、ナノ構造によって電気化学反応がどのように変化するかを確認するため、同様の電解中での電圧電流特性の評価を GaN 多孔質構造に対して行った。多孔質構造は光支援電気化学エッチング[3、4]により形成したものであり、電解液としては 1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M H}_3\text{PO}_4$ (pH ≈ 2.5) を使い、また形成条件としては陽極電圧 $V_a = 1 \text{ V}$ 、光強度 $P_{\text{IN}} = 5 \text{ mW/cm}^2$ 、形成時間 t_a は $t_a = 300 \sim 1800 \text{ sec}$ の間で変化させた。図 12 に作製した多孔質 GaN 電極を示す。比較のため無加工 GaN 電極の光電極特性も示している。いずれの多孔質構造 GaN において、無加工 GaN と比較し、大きな光電流が観測された。これは多

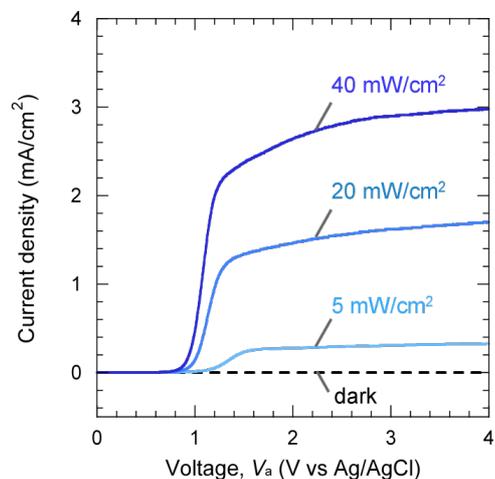


図 11 : GaN の光照射・電界液中での電流電圧特性

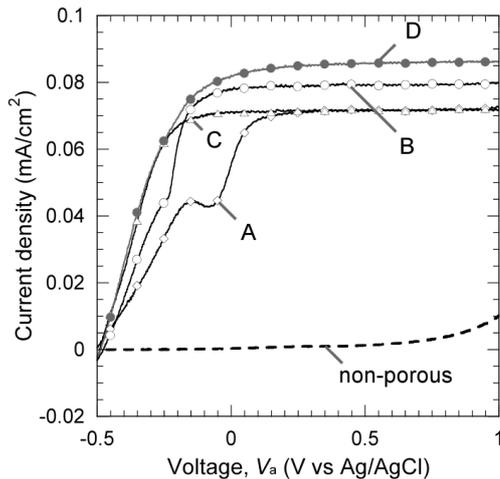


図 12：さまざまな多孔質 GaN 基板の光電極特性。試料 A： $t_a = 300$ sec、試料 B： $t_a = 600$ sec、試料 C： $t_a = 1800$ sec、試料 D： $t_a = 600$ sec 後表面エッチング処理。

孔質構造において光反射率が低減し、光吸収が増大したことに加え、電荷分離層として働く表面空乏領域が増加したためであると考えられる。また作製・比較した多孔質 GaN 試料のうち、試料 D(形成後ウェットエッチングにより孔上面膜を除去した試料)において、最も大きな光電流が得られた。これは表面付近での均一性が向上したため、光キャリアの輸送特性が改善したためと考えている。以上により、GaN ナノ構造が高い反応性と光電流が得られる光電極として有望であることが示された。

(参考文献)

- [1] 本久順一、福井孝志：応用物理 第 75 巻、第 3 号(2006) 296-302.
- [2] Y. Nagae *et al.*: J. of Cryst. Growth **324** (2011) 88.
- [3] E.D. Haberer, C.H. Chen, A. Abare, M. Hansen, S. Denbaars, L. Coldren, U. Mishra, E.L. Hu: Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3941-3943.
- [4] A. P. Vajpeyi, S. J. Chua, S. Tripathy, E. A. Fitzgerald, W. Liu, P. Chen, L. S. Wang: Electrochem. Solid-State Lett. **8** (2005) G85-G88.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- 1 A. Onodera, A. Yamamoto, and J. Motohisa: "Selective area growth of GaN by RF-plasma assisted molecular beam epitaxy," International Symposium on Advanced Nanodevice and Nanotechnology, December 8-13, 2013, Kauai, Hawaii, US.
- 2 山本 礼奈、小野寺 彩、本久 順一：「RF-MBE 法による GaN 及び InGaN の成長と評価」第 48 回応用物理学会北海道支部/第 9 回日本光学会北海道 地区合同学術講演会、2013 年 1 月 11 日~2013 年 1 月 12 日、釧路市生涯学習センター(釧路市)
- 3 小野寺 彩、山本 礼奈、本久 順一：「RF-MBE 法による GaN の選択成長」、2012 年秋季 第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年 9 月 11 日~2012 年 9 月 14 日、愛媛大学・松山大学(松山市)
- 4 小野寺 彩、山本 礼奈、本久 順一「RF-MBE 法による GaN の選択成長」、第 4 回窒化物半導体結晶成長講演会、2012 年 04 月 27 日~2012 年 4 月 28 日、東京大学(東京)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://rihog4.ist.hokudai.ac.jp/~motohisa>

6. 研究組織

(1)研究代表者

本久 順一(MOTOHISA、 Junichi)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授

研究者番号：60212263

(2)研究分担者

佐藤 威友 (SATO Taketomo)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号：50343009

(3)連携研究者

なし