

平成30年6月8日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13937

研究課題名(和文)窒化物半導体周期的ナノ構造を基盤とした可視光応答型光触媒の開発と人工光合成応用

研究課題名(英文)Visible light responsive photocatalysts utilizing nitride semiconductor-based nanostructures for artificial photosynthesis

研究代表者

佐藤 威友 (Taketomo, Sato)

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学的手法により形成される「多孔質構造」を基盤とした窒化ガリウム(GaN)光触媒電極の開発に取り組んだ。電気化学エッチング条件およびその後の化学エッチング条件により、多孔質構造の孔径および深さの精密制御を達成した。光反射率低減および表面積増大により、光電気化学変換効率が向上することを明らかにした。さらに、酸化ニッケル(NiO)および酸化銅(Cu₂O)によるGaN電極の機能修飾が、それぞれ、腐食耐性の向上と可視光(400-600nm)領域における光電気化学変換に有望であることを示した。

研究成果の概要(英文)：GaN-based photocatalyst electrodes utilizing electrochemically-formed porous structures have been developed. The precise control of pore diameter and depth has been achieved by optimizing the condition of electrochemical etching and subsequent wet-chemical etching. The decrease of photo reflectance and increase of the effective surface area of GaN porous structures lead to the improvement of the photo-electrochemical conversion efficiency. The functionalization utilizing NiO and Cu₂O on n-GaN electrodes was very effective respectively for the improvement of corrosion resistance and the photoelectrochemical conversion in visible light region (400-600nm).

研究分野：電気電子工学

キーワード：窒化ガリウム 光電気化学 多孔質構造 エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

近年、グリーンエネルギーへの高い関心から、光エネルギーを使って化学反応を触媒する光触媒に注目が集まっている。人工光合成もその応用技術の一つであり、例えば、太陽光による水の分解と燃料電池用水素の生成、大気中二酸化炭素(CO₂)の安定な有機物質への固定化などに利用が期待されている。1972年の酸化チタン(TiO₂)による光触媒効果[1]の発表以来、酸化物半導体を中心に研究がなされてきたが、近年、より光触媒活性の大きい窒化ガリウム(GaN)に対する報告も増えてきている。しかし、窒化物半導体材料は禁制帯幅が広く、可視光に透明で紫外光(太陽光に3%程度)しか吸収できないため、変換効率向上が重要課題である。代表的な取り組みとして、混晶化による禁制帯幅の制御[2]が挙げられるが、同時に光触媒活性が低下する問題も指摘されている。また、n型半導体を光触媒電極として利用する際には、陽極として作用するため電極の「腐食」が問題となる。近年では、n-GaN電極に、助触媒として酸化ニッケル(NiO)を担持させることにより、変換効率や電極の耐腐食性が向上するという報告[3]がある。

2. 研究の目的

本研究課題では、研究代表者が取り組んできた「半導体ナノ構造の自己組織化形成」および「ナノ表面・界面物性の制御と機能化」に基づき、窒化物半導体を用いた光触媒電極の高効率化を目的とした。電極構造は、電気化学的手法により形成される「多孔質構造」を基盤とした。微細孔の高密度配列構造による、表面積増大と光反射率の低減効果が期待できる。さらに、酸化物半導体による表機能修飾により、可視光領域における光吸収効率と電極の耐腐食性の向上を目指した。

3. 研究の方法

(1) 半導体試料

ハイドライド気相成長法(HVPE)により作製したGaN自立基板($N_D=1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)およびGaN自立基板上に有機金属気相成長法(MOVPE)により結晶成長したn-GaN層($N_D=5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)を用いた。

(2) 多孔質構造形成法

GaN多孔質構造の形成には、「光電気化学エッチング法」および暗での「2段階エッチング法」を用いた。3電極式の電気化学セルを用い、対向電極には白金(Pt)標準電極には銀/塩化銀(Ag/AgCl)電極を用い、作用電極にはGaN試料をセットした。電解液として $1\text{MH}_2\text{SO}_4+1\text{MH}_3\text{PO}_4$ 混合溶液を用い、電解液に対する作用電極電位をポテンショスタットにより制御した。試料表面(front-side illumination: FSI)および試料裏面(back-side illumination: BSI)から光を照射することができるよう、電気化学セルの2箇所石英の窓

を設けた。試料裏面から光を照射する場合は、酸化インジウムスズ(ITO)薄膜をコートした石英ガラスを試料台に使用した。照射光源として、キセノン(Xe)ランプを用い、バンドパスフィルターにより波長を規定した。

(3) 酸化ニッケル微粒子による機能修飾

GaN光触媒電極の耐腐食性向上のため、金属有機化合物分解(Metal Organic Decomposition: MOD)法を用いて酸化ニッケル(NiO)の担持を試みた。本手法は次の3つの工程から構成される。(i)金属有機化合物が含まれた溶剤: MOD剤を酢酸nブチルを用いて所望の濃度となるように希釈する。(ii)希釈溶剤をスピンコート法により基板表面全体へ塗布する。(iii)アニール処理により有機溶剤を除去し金属酸化物を基板表面に形成する。

本研究では、スピンコートの回転速度: 5000 rpm、時間: 30sに固定し、MOD剤を希釈割合(NiO-MOD:酢酸nブチル)を1:1から1:800まで変化させて、GaN表面に塗布した。最後に、アニール温度を400~800度の間で変化させ、酸素雰囲気中で15分間アニール処理を行った。

(4) 酸化銅の電気化学堆積

GaNの禁制帯幅は3.4eVと広く可視光を透過してしまう。可視光吸収光触媒の実現のため、可視光吸収層として禁制帯幅2.1eVを持つCu₂O膜の電気化学堆積を試みた。電解液には、硫化銅と乳酸の混合溶液を用い、電解液中で陰極パルス電圧をn-GaN試料に印加した。電解液のpH、浴温等を変えながら条件を最適化した。

(5) 評価方法

GaN多孔質構造およびNiO担持表面の形状評価には走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、組成分析には、マイクロオージェ電子分光法(μ -AES)を用いた。また、GaN多孔質電極の基礎的な光電気化学特性は、多孔質構造形成に使用した電気化学セルを使用した。GaN電極の光触媒特性は、H型電気化学セルを用い、対向電極にはPt、標準電極にはAg/AgCl電極を用いた。電気化学測定用の電解液として、1M NaOH水溶液またはリン酸緩衝液(PBS)を使用した。光触媒実験用の光源にはソーラーシミュレータを用い、AM1.5基準太陽光を、強度1SUNもしくは2SUNに設定し照射した。

4. 研究成果

(1) 光照射法によるGaN多孔質構造の形成

前面光照射(FSI)モードおよび後面光照射(BSI)モードを用い、プロセス時間10分、30分で形成したGaN多孔質構造の上面と断面のSEM像を、図2に比較して示す。それぞれ、反応電流値が同じになるように印加電圧と光照射強度を調整した。同印加電圧にお

いて、暗中では反応電流は流れず孔の形成は見られなかった。FSI モードでは、図 1 (a)、(b) が示すように、形成時間の増加とともに孔径は増大するものの、孔の深さはほとんど変化しなかった。一方、BSI モードでは、図 1 (c)、(d) が示すように、形成時間が増加しても孔径はほとんど変化せず、孔の深さが増大した。図 2 に、孔の深さ (D_p) と通過電荷量 (Q) の関係を示す。FSI モードでは、およそ $Q=400 \text{ mC/cm}^2$ (プロセス時間 20 分) まで Q の増加とともに D_p は線型的に増大したが、その後は急激に減少した。一方、BSI モードでは、 $Q=1000 \text{ mC/cm}^2$ を超えても D_p は減少することなく線型的に増大し続けた。

これらの結果は、FSI モードと BSI モードとで正孔の供給され方が異なることに起因する。FSI モードでは、光照射により生成される正孔は試料表面から供給されるため、孔の形成とともに上部の孔壁のエッチングが同時に進行する。図 1 (b) の SEM 像からも推察されるように、今回の実験では、 $Q=400 \text{ mC/cm}^2$ となった時に上部の孔壁が崩壊し、孔の深さが急激に減少したものと考えられる。

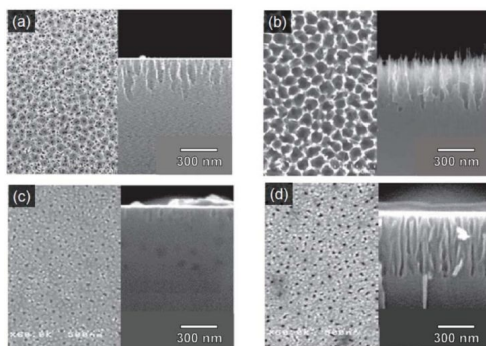


図 1 FSI モードで陽極電圧 1 V、光照射強度 5 mW/cm^2 で形成した多孔質構造表面および断面の SEM 像：(a)10min、(b)30min、BSI モードで陽極電圧 5V、光照射強度 65 mW/cm^2 で形成した多孔質構造表面および断面の SEM 像：(a)10min、(b)30min

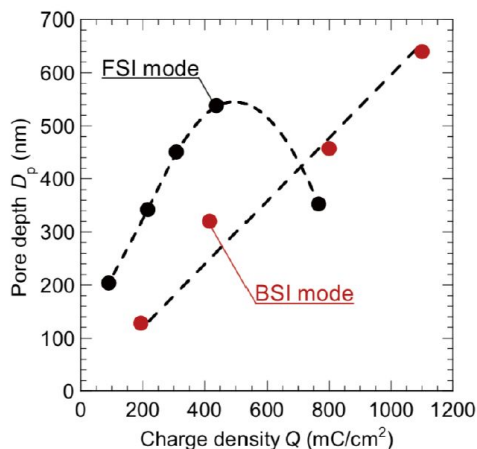


図 2 多孔質構造の深さと通過電荷量の関係

一方、BSI モードでは、基板後面から光照射されるため、孔の先端に優先的に生成が生成する。このため、基板表面のエッチングが進行することなく、孔は深さ方向に成長したと考えられる。

(2) NiO 助触媒による GaN 表面の機能化

MOD 剤の希釈割合を変えて、スピコートにより GaN 表面上へ担持される NiO 粒子の表面被覆率を調査した。スピコートした GaN 表面を SEM で観察した結果、希釈割合が 1:1 では基板表面一様に膜状の堆積物が確認されたのに対し、1:200 では微粒子が島状に凝集する様子が確認された。また、1:800 から 1:100 まで希釈率を連続的に変えてスピコートしたところ、いずれの表面にも微粒子の形成が確認され、その表面被覆率は、希釈率が増加するにつれ低下することがわかった。次に、 μ -AES により MOD 剤塗布表面の化学分析を行った。SEM 像と同じ観察領域で測定した、Ni、O、Ga 元素の空間マッピング像を図 3 に示す。微粒子が凝集している部分 (SEM 像で黒く見えている部分) において、Ni と O のピークが強く観測された。このことから、MOD 法により GaN 上に NiO が担持されていることが確認できた。

次に、NiO-MOD 剤塗布後のアニール温度を変えて、表面元素の成分変化を μ -AES を用いて評価した。点分析による AES 分析の結果、アニール温度の上昇とともに、Ni と C の強度比が増大することがわかった。この結果は、より高温のアニールによって MOD 剤中の有機溶媒が脱離し、担持された微粒子中の NiO 純度が高まったことを示している。

GaN 表面に NiO-MOD 剤を塗布後 500、800 度でアニール処理を行い、その光電流-電圧特性を比較した。アニール温度 500、600、700 度では、無バイアス (0 V)

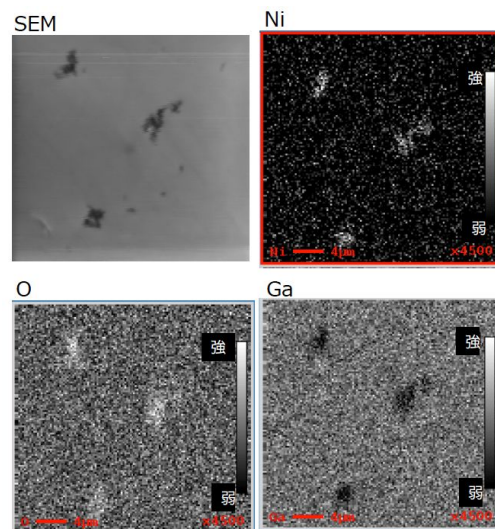


図 3 NiO-MOD 剤塗布後の GaN 表面：SEM 像と μ -AES による元素マッピング像

時の光電流値に大きな変化は見られなかったが、電流の立ち上がりは正側にシフトした。これは、NiO と GaN のヘテロ構造が形成され、電解液界面の電位障壁が実効的に減少したためであると考えられる。しかしながら、800度でアニールした試料では、電流値が大きく減少した。この時の GaN 表面を μ -AES を使って確認したところ、酸素組成が大幅に増加していることがわかった。これらの結果から、MOD 法による NiO 微粒子担持に適したアニール温度は、700度前後であることがわかった。

(3) NiO 担持多孔質 GaN 電極の光触媒特性

GaN 電極を使った水の光分解時に観測される光電流特性を評価した。bare-GaN 電極では、時間の経過とともに光電流が一度増大し、その後減少した。一方、NiO 担持 GaN 電極では、電流値はほぼ一定の値を保ち、結果として、3 時間を経過した時点で bare-GaN 電極の電流を上回った。また、実験後、SEM により電極表面を観察したところ、bare-GaN 電極では約 3 μ m 深さまで腐食によるエッチングが進行していたのに対し、NiO 担持 GaN 電極では腐食が抑制されていることがわかった。これらの結果は、NiO 助触媒を担持することにより水の光分解における GaN 電極の安定性が向上したことを示している。

さらに、NiO 助触媒を多孔質 GaN 電極に適用し、bare-GaN 電極、多孔質 GaN 電極、NiO 担持多孔質 GaN 電極の光触媒特性を比較して評価した。光電流の経時変化特性では、3 種類の電極のうち NiO 担持多孔質 GaN 電極がもっとも安定な特性を示した。次に、陽極に用いた 3 つの GaN 電極に対して、陰極となる Pt 対向電極で収集された水素発生量を比較した。図 4 に、ガスクロマトグラフィー測定により得られた水素ガススペクトルを示す。NiO 担持多孔質 GaN 電極がもっともピーク強度が高く、単位電極面積あたりの発生ガス体積に換算すると、多孔質 GaN 電極と比

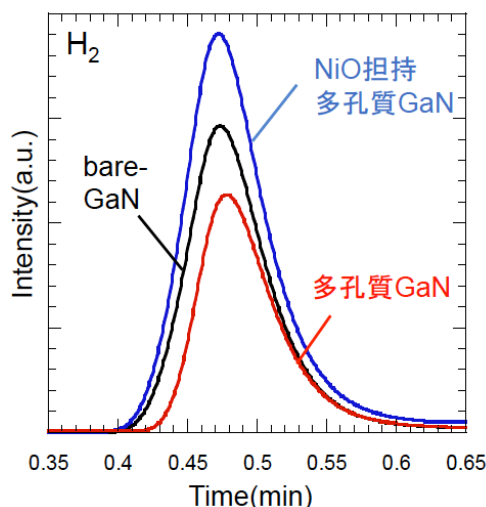


図 4 ガスクロマトグラフィー測定で得られた水素ガススペクトル

べて約 30%、bare-GaN 電極に対して 5~6% 増加していることがわかった。

(4) 2 段階エッチングによる GaN 多孔質構造の形状制御と光電気化学特性

2 段階エッチング法により、GaN 多孔質構造の形状制御性をさらに高めることに成功した。この手法は、すべて暗下において行われる。はじめに、電解液中の GaN 作用電極に 15V の高電圧を数秒間印加し、初期表面にエッチピットを形成した。その後、10V の形成電圧を数 10~40 分間印加した。2 段階エッチングにより形成される多孔質構造の孔の深さと形成時間との関係性を、図 5 (a) に示す。孔の深さは時間で線型的に制御可能であり、FSI モードで得られる孔の深さと比較して格段に増大している。表面付近の構造崩壊を抑制するとともに、電界方向に強く従い直線的な孔が形成されたことを示している。

さらに、2 段階エッチング法により形成された GaN 多孔質構造を、熱した TMAH 溶液に 60 分間浸した。TMAH 処理により孔壁が

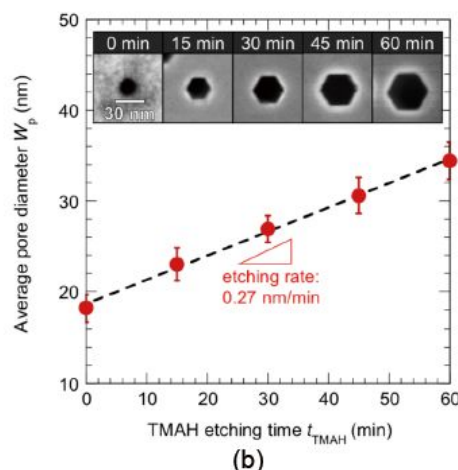
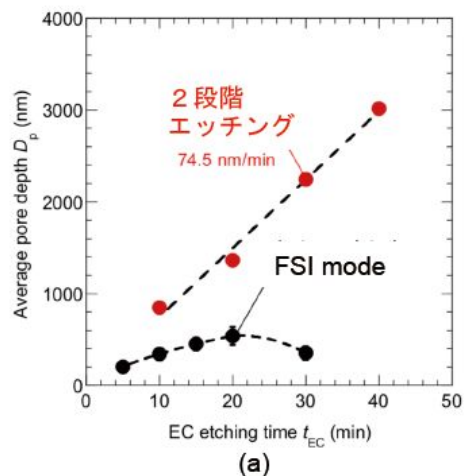


図 5 暗下形成法による GaN 多孔質構造の形状制御性：(a) 形成時間による孔深さの制御、(b) TMAH 処理時間による孔径の制御

化学エッチングされ、安定な結晶面である等価な6つの{1-100}面(m面)が現れた。また、孔壁のエッチングにより、孔径は拡大した。TMAH処理時間と孔径の関係を、図5(b)に示す。こちらも、処理時間により孔径を線型的に制御可能であり、そのレートは、0.27nm/minと非常に遅いことが明らかとなった。以上より、GaN多孔質構造の孔の深さは形成時間で、また、孔径はTMAH処理時間で精密に制御可能であることがわかった。

無加工GaN基板とTMAH処理を施したGaN多孔質構造の光反射率特性を比較した。全測定領域(300-800nm)において、多孔質化およびTMAH処理時間の増加とともに、表面反射率が減少した。また、多孔質構造では、GaNのバンド端吸収波長より長波長側で、周期的な振動スペクトルが得られた。また、その振動周期とピーク位置は、TMAH処理時間により変化した。多孔質構造の屈折率を、2つの計算モデル(多孔質層の有効媒質近似、多孔質層と下地のGaN層の干渉効果)より見積もったところ、両者の値はよく一致した。多孔質層の屈折率は、多表面の孔質化と孔径の拡大によりGaNバルクと比べて減少し、表面光反射率が減少することが明らかとなった。

電解液中で測定したGaN電極の光電流-電圧特性を、3種類の試料(planar-GaN、多孔質GaN、多孔質GaN+TMAH処理)について比較した。暗中には陽極電流は観測されず、3つの特性に違いは見られなかった。一方、光照射時の光電流値には大きな差異が見られ、多孔質GaN+TMAH処理試料で最も大きな値が観測された。図6に、入射光波長と入射光子電流変換効率(incident-photon-to-current conversion efficiency: IPCE)を比較して示す。planar-GaN試料と比較して、多孔質GaN+TMAH処理試料のIPCEは、350-370nmの波長帯でおおよそ30%向上していることがわかった。これらの特性向上は、多孔質化による表面積増大効果と、その開口率の増

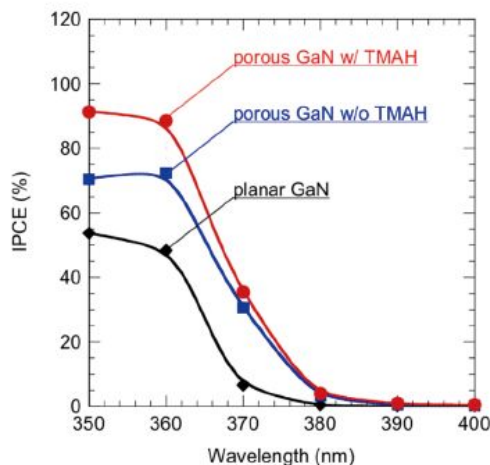


図6 暗中形成GaN多孔質構造の光電変換特性

加に伴う屈折率の低下(表面光反射率の低下)によって定性的に説明可能である。

(5) Cu₂Oの電気化学堆積と可視光吸収特性

GaN上へCu₂O膜の電気化学堆積を試みた。浴温25度の電解液中で、n-GaN試料に陰極直流電圧を印加すると、初期表面に直径数10nmの微粒子が堆積した。浴温を75度とし、陰極パルス電圧を印加したところ、生成した微粒子による表面被覆率は大幅に改善され、緻密な膜の形成が確認できた。AES微分スペクトルからは、参照用GaN表面には見られなかった、Cuのピークが検出され、Nのピークは消失した。また、X線回折法(XRD)による分析から、Cu₂O(112)および(220)回折ピークが検出され、本手法により、Cu₂O膜が高い表面被覆率をもって形成されることが分かった。

作製したCu₂O薄膜の反射率と透過率およびTaucプロットを、図7に示す。得られた光学バンドギャップは2.28eVであり、可視光吸収層として適した特性を示した。

Cu₂O膜を形成したn-GaN電極の光電気化学特性を評価した。図8に、無バイアスで測定したCu₂O/GaN電極のIPCE特性を示す。GaN単層では吸収し得ない可視光領域(400-600nm)で光電流を観測した。効率改

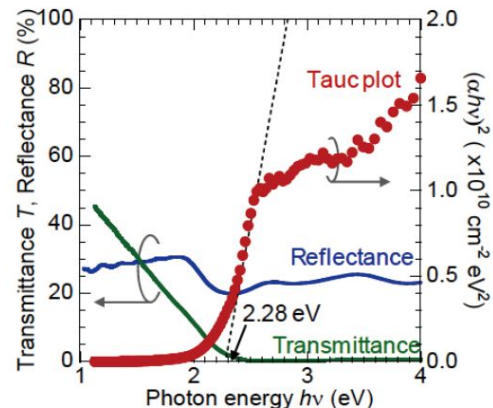


図7 堆積Cu₂O膜の分光特性とTaucプロット

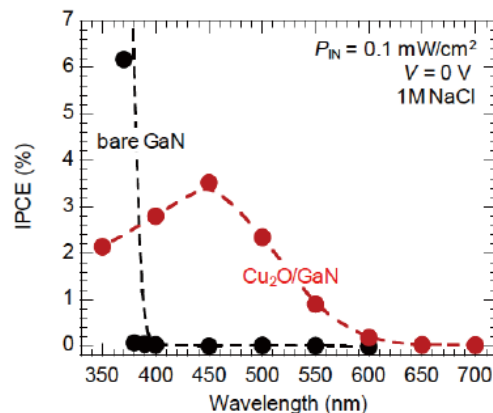


図8 Cu₂O/GaN電極のIPCE特性

善の余地はあるものの、可視光吸収層と GaN のヘテロ構造は、可視光吸収光触媒を実現する候補として有望であることを示した。

(参考文献)

- [1] A. Fujishima and K. Honda: Nature 238 (1972) 37.
[2] J. Li, J. Y. Lin, and H. Jiang: Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 162107.
[3] K. Ohkawa, W. Ohara, D. Uchida, and M. Deura: J. Jpn. Appl. Phys. 52 (2013) 08JH04.

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8件)

Y. Kumazaki, S. Matsumoto, T. Sato “Precise Structural Control of GaN Porous Nanostructures Utilizing Anisotropic Electrochemical and Chemical Etching for the Optical and Photoelectrochemical Applications”, Journal of The Electrochemical Society 164, H477-H483 (2017), doi: 10.1149/2.0771707jes. (査読有)

T. Sato, Y. Kumazaki, H. Kida, A. Watanabe, Z. Yatabe and S. Matsuda: “Large photocurrents in GaN porous structures with a redshift of the photoabsorption edge”, Semiconductor Science and Technology 31(1) 014012 (2016), doi: 10.1088/0268-1242/31/1/014012. (査読有)

Y. Kumazaki, Z. Yatabe, and T. Sato: “Formation of GaN porous structures with improved structural controllability by photoassisted electrochemical etching”, Japanese Journal of Applied Physics, 55 (4S) 04EJ12 (2016), doi: 10.7567/JJAP.55.04EJ12. (査読有)

[学会発表](計30件)

M. Toguchi, S. Matsumoto, and T. Sato, “Photo-electrochemical Formation of Porous Nanostructures on n-type GaN utilizing Franz-Keldysh Effect”, The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS8), Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, October 22-26, 2017.

喜田 弘文 伊藤 圭亮 熊崎 祐介 佐藤 威友, “金属有機化合物分解法によるGaN表面へのNiO粒子の形成”, 第63回応用物理学会春期学術講演会, 22a-P4-19, 東京工業大学 大岡山キャンパス, 東京都目黒区, 2016年3月19日 22日.

T. Sato, Y. Kumazaki and T. Hashizume, “Photoelectric energy conversion in GaN porous nanostructures formed by

electrochemical process (invited), Energy, Materials and Nanotechnology: The Collaborative Conference on Crystal Growth 2015 (EMN-3CG 2015), Eaton Hotel, Hong Kong, China, December 9-12, 2015.

喜田 弘文, 熊崎 祐介, 谷田部 然治, 佐藤 威友, “光触媒水分解システムを用いたn-GaN多孔質構造の光電気化学的評価”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 14p-PB2-7, 名古屋国際会議場, 名古屋市, 2015年9月13日 16日.

S. Omi, Y. Kumazaki, Z. Yatabe and T. Sato, “Electrochemical Formation of Cu₂O Films on n-type InP and n-type GaN Substrates”, 11th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (TWHM 2015), Hida Hotel Plaza, Takayama, Japan, 23-26 August, 2015.
T. Sato, Y. Kumazaki and Z. Yatabe, “Electrochemical formation of GaN porous structures for photocatalytic applications (invited)”, 11th Topical Workshop on Heterostructure Microelectronics (TWHM 2015), Hida Hotel Plaza, Takayama, Japan, August 23-26, 2015.

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: エッチング方法及びエッチング装置
発明者: 佐藤威友、熊崎祐介、橋詰保
権利者: 国立大学法人北海道大学
種類: 特許
番号: 特願 2017-095458
出願年月日: 平成 29 年 5 月 12 日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://hydrogen.rciqe.hokudai.ac.jp/~taкетomo/ec/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

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

(2)研究分担者

橋詰 保 (HASHIZUME, Tamotsu)
北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・教授
研究者番号: 80149898

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