

平成29年度 修士論文

光誘起OCP法によるGaN/電解液界面の

バンドアラインメント解析

Evaluation of Band Alignment

at GaN/Electrolyte Interfaces

by Photo-Induced Open-Circuit-Potential Method

平成30年2月1日 提出

指導教員 中野義昭 教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻

37-166433 今関 裕貴

| | |
|--|----|
| 1 序論..... | 1 |
| 1.1 太陽光エネルギーと水素..... | 1 |
| 1.2 太陽光を利用した水素製造手法..... | 4 |
| 1.3 太陽光エネルギーを利用した水素生成の実現に向けて..... | 7 |
| 1.4 本研究の目的..... | 9 |
| 2 原理..... | 10 |
| 2.1 電極界面の概観..... | 10 |
| 2.2 電気化学反応における電子（ホール）のエネルギー（redox 準位）..... | 11 |
| 2.3 半導体中の電子（ホール）のエネルギー..... | 15 |
| 2.4 半導体・電解液界面における電荷の平衡とショットキー接合..... | 18 |
| 2.5 半導体・電解液界面における電位差..... | 20 |
| 2.5.1 ヘルムホルツ層..... | 20 |
| 2.5.2 特異吸着イオンによる電位シフト..... | 23 |
| 2.5.3 化学結合による電位シフト..... | 24 |
| 2.6 光電気化学反応による水分解..... | 25 |
| 2.6.1 暗状態の電流-電位特性とバンド図..... | 25 |
| 2.6.2 光照射時の電流-電位特性とバンド図..... | 27 |
| 3 電気化学測定..... | 29 |

| | |
|---|----|
| 3.1 三極測定とポテンショスタット | 29 |
| 3.2 電気化学インピーダンス測定 | 31 |
| 3.2.1 Mott-Schottky plot..... | 32 |
| 3.2.2 インピーダンス分光 | 34 |
| 3.3 光誘起 OCP 法..... | 35 |
| 3.4 半導体/電解液界面バンドアライメントの導出..... | 37 |
| 4 実験系の構築 | 38 |
| 4.1 電気化学セルの構成..... | 38 |
| 4.2 光学系の構築..... | 39 |
| 4.3 半導体電極の作製プロセス | 43 |
| 5 インピーダンス測定による半導体/電解液界面 の評価 | 45 |
| 5.1 表面未修飾の半導体電極における Mott-Schottky plot と表面準位 | 45 |
| 5.2 Ar プラズマ修飾後の半導体電極における Mott-Schottky plot と表面準位 | 47 |
| 6 光誘起 OCP 法による半導体/電解液界面の評価..... | 48 |
| 6.1 暗状態における OCP 測定 | 48 |
| 6.2 表面未修飾の半導体電極における光誘起 OCP 法を用いたバンドアライメントの評価 | 51 |
| 6.3 Ar プラズマ修飾後の半導体電極における光誘起 OCP 法を用いたバンドアライメントの評価 | 55 |
| 7 大気中及び真空中における物性評価 | 61 |
| 7.1 ホール測定によるバルク測定 | 61 |

| | |
|---------------------------|----|
| 7.2 UPS・XPS による表面測定 | 62 |
| 8 結論..... | 65 |
| 参考文献..... | 66 |
| 本研究に関わる発表等..... | 70 |
| 謝辞 | 71 |

1 序論

本研究は、光電気化学反応における半導体/電解液界面におけるバンドアライメントの測定手法を開発することである。まずは序論として、再生可能エネルギーを用いた水分解の必要性を述べ、続いてその中での半導体/電界液界面の重要性について述べる。

1.1 太陽光エネルギーと水素

CO₂濃度の変遷

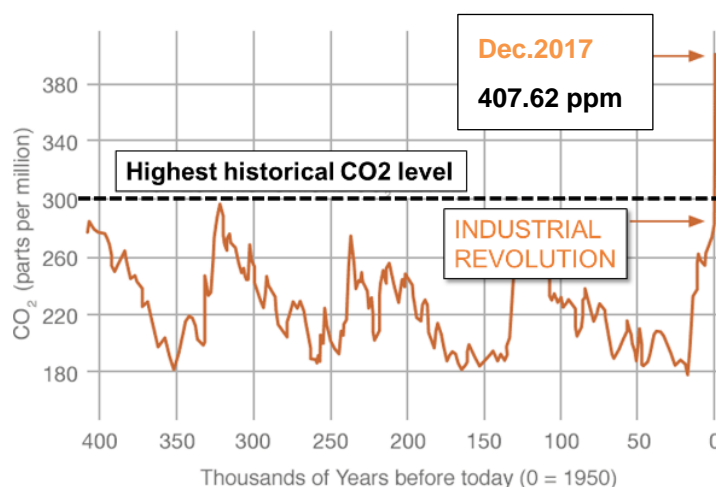


Fig. 1-1. CO₂濃度の変遷 [1]

人間の社会活動が地球環境に及ぼした影響は大きい。Fig. 1.1より分かるように、CO₂濃度は産業革命以降、急増し、過去40万年間での最高値を更新し続けている。CO₂濃度増大による地球温暖化への寄与の有無に関する議論は未だに行われているが、濃度が急増しているという事実には変わりはない。従って、我々人類はCO₂濃度の急増に歯止めをかけ、産業革命以前の濃度である180 ppm~300 ppm程度に戻すべきである。そのためには、CO₂排出量の減少が必要である。CO₂の排出は主に化石燃料の燃焼によるものである。また、化石燃料の燃焼により生じる副生成物であるSO_x・NO_x等は、酸性雨となり環境を破壊し、人間の健康を脅かす。したがって、人間の社会活動を維持しながらCO₂濃度を削減するためには、化石燃料に依存しない、再生可能エネルギーを用いたエネルギーシステムを考案し、普及させていく必要がある。現在、普及にあたる問題として、このようなシステムを導入する経済的利益が低いことが挙げられる。事実、2017年6月アメリカはパリ協定からの離脱を表明した。しかし、世界を見渡してみると、EU諸国や中国などでは環境問題が深刻化しており、環境問題対策へのニーズは高い。このニーズを基として、再生可能エ

エネルギーに基づくエネルギーシステムの構築がビジネスとして成り立つ可能性がある。ここに活路を見出し、このようなシステムを普及させていかなければならない。

太陽光エネルギー

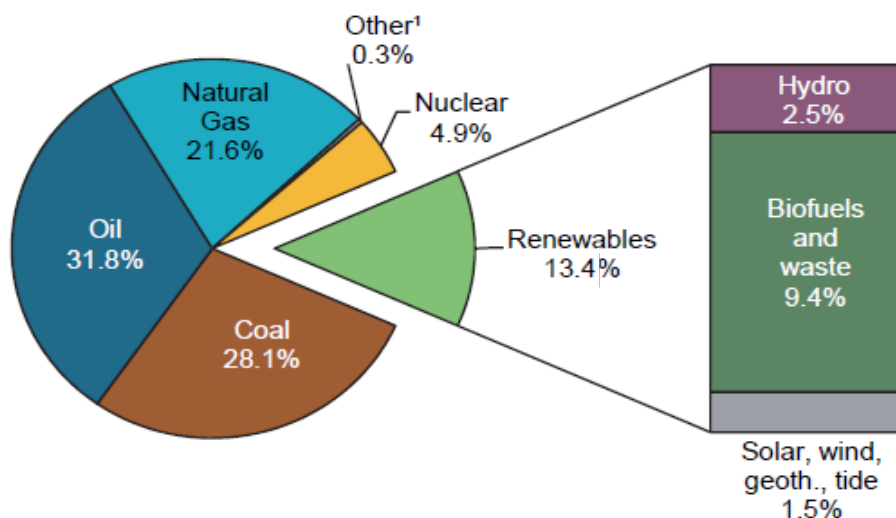


Fig. 1-2: 2015年度一次エネルギー供給量 [2]

現在Fig. 1.2にIEAによる2015年の一次エネルギー供給に占める各再生可能エネルギー等の割合を示す。ここでは、木炭の暖房利用等のバイオ燃料の利用も再生可能エネルギーの割合に含まれているため、全体の一次エネルギー供給に対する再生可能エネルギーの割合が高くなっている。ここで注目したいのは、太陽光・風力などが占める割合は非常に小さいことである。この割合が成長しないことには、化石燃料への依存から脱却し、CO₂濃度の減少の実現を期待することは不可能である。

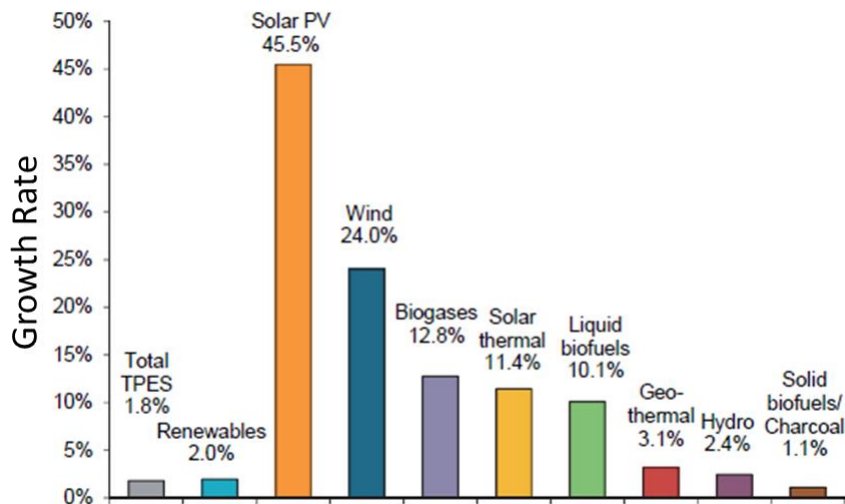


Fig. 1-3: Average annual growth rates of world renewables supply from 1990 to 2015 [2]

Fig. 1.3 に世界の各種再生可能エネルギーによる供給量の1990年から2015年までの平均年成長率を示す。近年における太陽電池関連の伸びが他の1次エネルギー供給の量に比べ、大きいことが分かる。この成長率の上昇には、各国の様々な背景がある。日本では、余剰電力を買い取る制度の導入による太陽光発電設備の導入率向上が図られた。しかし、近年、余剰電力の買い取り価格の下落により太陽光事業者が倒産するなど、成長に翳りが見え始めている。これは、太陽光発電の不安定性に基づいている。太陽光発電は、晴天の日は電力需要量を越えて発電し、余剰電力が生じるが、曇天・雨天の際は需要に満たない量しか発電できない。電力の余剰・不足が生じると供給される電力の周波数がずれ、機器中のモーターなどにおいて誤動作が生じる。現在は、この過不足を比較的输出の調整しやすい、火力発電を用いて補っている。このように、電力会社の負担が増えたため、政府が制度を改変し、買い取り価格の下落が起きている。これを克服するためには、火力発電に依存しない、余剰電力を不足時に供給できるようなエネルギーのストレージが必要となる。

エネルギーのストレージ

現在、ストレージとして期待されるものにはリチウムイオン電池やスーパーキャパシタなどがある。リチウムイオン電池などの従来の化学電池・スーパーキャパシタ等は、短期間における供給変電力の平滑化に強みをもつが、自発的に放電が起きるため、長期間の貯蓄には適さない。それに対して、水素は水素のみで保存していれば反応が起きないため、長期間の貯蓄に強みを持つ[3]。そのため、数日間の天候不良などに耐えるためには、水素の形で保存しておくことが望まれる。また、この長期保存可能という点は、エネルギーキャリアとしても期待が出来る。日射量の多い地域では太陽光エネルギーの地産地消が実現できるが、日射量の少ない地域では自力で賄うことが難しいため、水素として貯蓄・輸送・利用するといった、地球全体規模の再生可能エネルギーを用いたエネルギーシステムが考えられる。輸送する際は、液化水素・メチルシクロヘキサン・アンモニアといった形が考えられ、研究が進められている。また、利用に関しても、燃料電池や水素・アンモニア火炎・蒸気タービン系などの研究が進められている。最終的なエネルギー変換効率はすべての段における変換効率の積となる。その中でも、未だに水素製造段階のエネルギー変換効率は最高でも31.7 % [4]である。その水素エネルギーシステムの初期段階である水素製造における低コスト・高効率化が太陽光エネルギーの有効利用を実現する上での鍵を握っている。

1.2 太陽光を利用した水素製造手法

高効率・低コストな太陽光エネルギーからの水素製造を目指し、様々な研究開発が行われている。ここで、太陽光から水素の化学エネルギーへの変換効率（STH: Solar to Hydrogen）がどう定義されているのかについて述べる。次にSTHを定義する式[5] (1.1) を述べる。

$$STH = \frac{1.23 \text{ V} \times J_{\text{op}}}{P_{\text{in}}} \quad (1.1)$$

ここで、 J_{op} [A/m²]は動作点における電流であり、 P_{in} [W/m²]は照射光強度である。また、発生した水素量を用いて (1.2) のように定義することもできる [6]。

$$STH = \frac{\Delta G^{\circ} [\text{J/mol}] \times \text{水素生成レート} [\text{mol/s}]}{\text{照射面積} [\text{m}^2] \times P_{\text{in}} [\text{W/m}^2]} \quad (1.2)$$

ここで、 ΔG° は、水の分解反応のギブスの自由エネルギー変化（ $237 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ）である。この変化が水素に蓄えられるエネルギーとなる。前述のように、現状、報告されてい

るSTHの最高値は、31.7 % [4]である。しかし、これは実験室光源を用いて行われた測定であり、実環境を反映したものとは言い難い。実際の太陽の下では、宮崎において行われた24.4 % [6]が最高値を示している。これらはいずれも、太陽電池と水の電気分解セルを組み合わせることで実証されたものである。太陽電池として多接合型のタンデム型セルを用いて、そのFill factorが最大となる様に動作点をとったものである。しかしながら、このような多接合型太陽電池のコストは一般的に非常に高価である。そのため、米国エネルギー省が掲げている、\$4 /kgの水素製造の実用化の指標 [7]を考えた時、別の安価な水素生成手法も考える。その手法の一つが、光触媒である。光触媒は電解液中に半導体粉末・金属錯体などを分散させたものである。これらの材料が光を吸収し、電子・ホールが生成され、その電解液との界面で電解液中の反応種にキャリアが受け渡されることで、反応が進む。この光触媒はゾルゲル法などによって得ることができるため、有機金属化学気相成長法 (MOVPE) 等を用いる多接合型太陽電池と比べてシンプルである。そのため、水素生成部を作成するコストの大幅な削減が期待できる。近年、光触媒を用いた水素生成システムとして、Fig. 1-5が考案され、Fig. 1-6のようにコスト評価されている。Fig. 1-6に示すように、光触媒は米国エネルギー省の指標である\$4/kgを満たす可能性があることを述べている。ここで、Type 1とType 2は光触媒系であり、Type 3とType 4は光電極系とよばれるものである。光電極系は、外部電極をコンタクト可能であり、電極の性質を電氣的に評価できるという特徴を持つ。

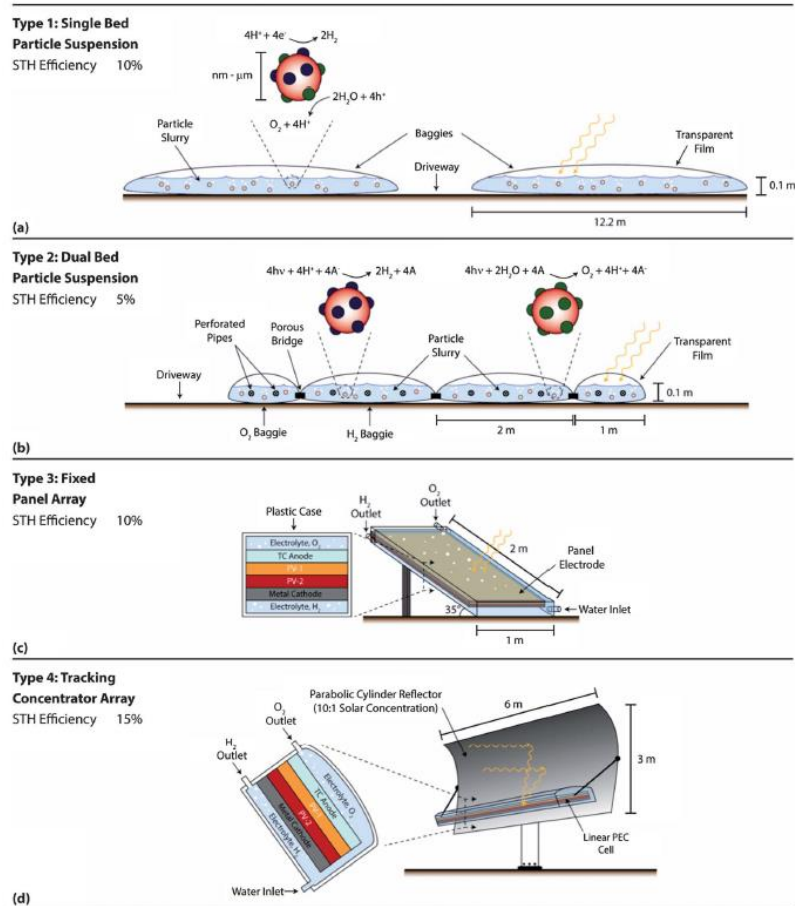


Fig. 1-5. 光触媒を用いた水素製造システム [7]

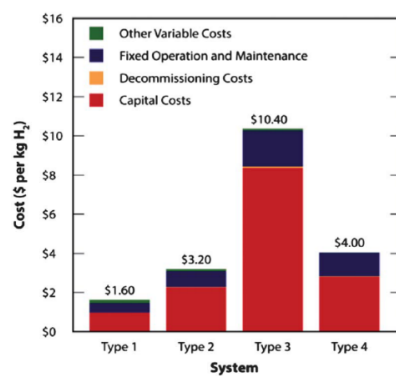


Fig. 1-6. Fig.1-5におけるコスト評価 [7]

1.3 太陽光エネルギーを利用した水素生成の実現に向けて

太陽電池と電解セルを用いた構造では、商用の太陽電池と電解セルにおける電流・電圧の動作点を最適化設計することにより24.4 %が得られている [6]。また、半導体光電極では、タンデム型太陽電池と同様に、Shockley-Queisser limit [8]に基づいた光吸収層の設計最適化により、変換効率の向上が行われている [9]。しかし、半導体光触媒では多層化することが難しいため、光吸収の効率を上げるためには単純にバンドギャップの狭い材料を用いなければならない。ただし、水分解に最低限必要な1.23 Vを上回る光電圧を出せる材料でなくてはならないため、このバンドギャップには下限の制約がある。したがって、光触媒のエネルギー変換効率の向上のためには、バンドギャップの狭い材料において、反応に使われるキャリアの割合を向上させなければならない。また低コスト化のためには、変換効率の向上のみならず、電解液中における半導体の長寿命化も重要となる。これらの実現に向けて、半導体の表面への触媒の担持・保護層の導入といった表面修飾に関する研究が行われている。更なる高効率・長寿命化に向け、これら助触媒・保護層の材料・構造の最適化を行わなければならない。実際に、Fig. 1-6に示すNEDOの人工光合成プロジェクトにおいても、光触媒の表面修飾の最適化による高効率・長寿命化を目的としている。

| | H24 2012 | H25 2013 | H26 2014 | H27 2015 | H28 2016 | H29 2017 | H30 2018 | H31 2019 | H32 2020 | H33 2021 |
|------|--------------------|-------------|-------------|----------------------|-------------|------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------------|-------------|
| | | 変換効率1% | | 変換効率3% | | | 変換効率7% | | 変換効率10% | |
| ①光触媒 | 光触媒の開発／合成法の探索 | | | 光触媒材料候補の絞り込み／合成法の見極め | | 光触媒材料系の大量合成方法の検討／光触媒の高効率化の検討 | | | 光触媒材料系の実用的合成プロセスの検討／光触媒の高効率化と長寿命化の検討 | |
| | 助触媒の開発／光触媒への担持法の検討 | | | 助触媒の開発／光触媒への担持法の確立 | | 光触媒・助触媒界面の最適化検討 | | | 光触媒・助触媒界面の長寿命化の検討 | |
| | 光触媒モジュール化の技術課題の抽出 | | | 光触媒モジュールの構造・仕様明確化 | | 小型パッチ式光触媒モジュールの設計・試作 | | | 小型フロー式光触媒モジュールの設計・試作／大面積化と耐久性の検討 | |

Fig. 1-6. NEDO人工光合成プロジェクトのロードマップ [10]

助触媒は界面の反応レートに上昇により光電流を増大させるだけでなく、光起電力の値にも影響を及ぼす[11]–[13]。保護層も溶解を防ぐだけでなく、表面準位の影響を低減するパッシベーション層として働くこともある[14]。これらの効果は、表面再結合レートの変化[14], [15]・界面準位へのトラップ[16]・熱平衡状態のバンド曲がりの変化[17]などの様々な原因が複合した結果、得られていると考えられている。表面修飾の最適設計をする上で、これらの何が問題となっているのかを確かめるために、界面におけるバンドアライメントを明らかにすることは、その設計の一助となる。バンドアライメントは、半導体/電解液界面における電位と半導体中のフェルミレベルにより記述できる。バンドアライメン

トの理解は、界面におけるキャリアのもつエネルギーの推定につながる。そのため、反応に必要な条件である光触媒界面における電子・ホールエネルギーがそれぞれ水素・酸素発生反応における熱力学的要請を満たすのか、ということの評価する上で重要となる。しかし、この半導体/電解液界面のバンドアライメントの評価手法は未だに確立されているとは言いがたい。これは、電解液中におけるin situ測定が難しいことに起因する。現在研究が進められている手法として、以下のようなものがある。

Tab. 1-1. 半導体/電解液界面におけるバンドアライメントの評価手法の比較

| | 評価対象 | 問題点 | 例 |
|-----------------|-------------------|---|--------------|
| インピーダンス分光 | 界面バンド端 電位・表面準位 | 等価回路モデル・パラメータの選び方に物理解釈が依存 | [18]–[22] |
| 雰囲気下光電子分光 | 界面バンド端 電位・表面準位 | シンクロトロン放射光を用いたin situ測定用の複雑な設備を利用・反応により発生した泡の影響を受けやすい | [23], [24] |
| Illuminated-OCP | 界面バンド端 電位 | 表面準位を評価することが難しい | [25], [26] |
| 光誘起OCP法 | 界面バンド端 電位・表面準位 | 暗領域における光強度の厳密な規格化・十分な明領域の光強度が必要 | 当研究室にて提唱[27] |

インピーダンス分光は、電極の電流-電位特性より得られた電気化学インピーダンスを物理現象の仮定に基づいた等価回路モデルを用いてフィッティングを行い、表面準位密度・レベル、界面におけるバンド端エネルギーを求めることが出来る強力な手法である。しかし、この方法は、等価回路モデルの立て方・フィッティングの初期パラメータの選定の任意性により、誤った物理解釈を導き出してしまふ可能性がある。

雰囲気下光電子分光は、電解液との界面に照射したX線により発生した光電子のエネルギースペクトルより、界面における各構成元素の結合状態を評価する手法である。この測定は電子の脱出深さに依存しており、その脱出深さを調整し、空間的深さ方向においてプロファイルを行うことで、界面におけるバンド端電位・曲がり方を評価することが出来る。しかし、この手法は、通常、光電子を捕獲するため、真空中において測定を行う必要のある光電子分光を電解液中で行う必要がある。そのため、差動排気ポンプなどを用いた真空中における電解液の蒸発を防ぐ測定系の開発・シンクロトロン放射光による電解液から脱出できる程度の高い運動エネルギーを持った光電子の生成が必要となる。また、この

手法は、非常に薄い電解液の膜（10 nm程度）に限られるため、反応により発生した泡の影響等を非常に受けやすい。

Illuminated-OCP法は高い光強度において、光強度依存性が小さくなり、飽和したOCPの値よりバンド端電位を見積もることのできる手法である。また、これは、半導体の電動タイプがnかpか容易に判断する手法としても用いることが出来る。しかし、そもそもこの手法は、表面準位の評価を対象としたものではなく、表面準位を評価することが難しい。

光誘起OCP法は当研究室にて、予備的検討が行われてきた手法である。この手法はOpen-Circuit-Potential (OCP)の照射光強度依存性をサブ μ Wオーダーで測定する手法である。予備的検討において、この手法によりバンド端電位・表面準位の密度・レベルを評価できる可能性が示唆されていた。しかし、サブ μ Wオーダーでの暗領域光強度の規格化・また、バンド端電位を評価するための十分な明領域の光強度が必要であった。

1.4 本研究の目的

そこで、本研究は、当研究室において予備的な検討がなされていたOCPの光強度依存性の測定が抱えていた、暗領域の光強度の規格化と明領域への拡張を図るため、光学系の改善を行うことにより、光誘起OCP法を半導体/電解液界面のバンドアライメントの評価手法として確立することを目的とした。

2 原理

本章では、半導体と電解液の界面におけるバンドアライメントがどのような物理現象の結果として生じるのかという理論的背景について述べることを目的とする。

2.1 電極界面の概観

光電気化学反応による水分解は、Fig.2-1 のように、半導体中に光生成された電子・ホールが、電解液中の反応物を還元・酸化することにより進行する。この現象は1972年に発見され、本多・藤嶋効果と名付けられた[28]。反応が起きるためには、電子・ホールの持つエネルギーが反応に必要なエネルギーを超える必要がある。この電子・ホールのエネルギーと、反応に必要なエネルギーの大小関係を論じるためには、電解液界面におけるポテンシャル差を考慮しなければならない。これらのエネルギー関係は、Fig. 2-1のようなバンドダイアグラムをもって表現すると理解しやすい。反応が起きるためには、半導体界面におけるバンドギャップ中に水素・酸素の酸化還元反応の釣り合う電位 (redox電位) が挟まれる必要がある。この章では、以降、これらのエネルギー、つまり電位がそれぞれどう決まるのかについて議論する。

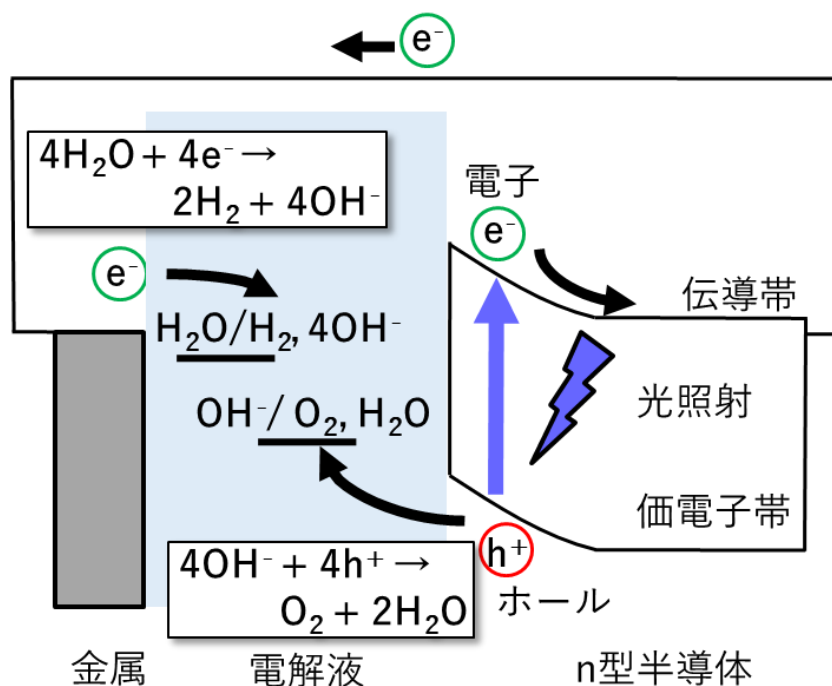


Fig. 2-1 光電気化学反応のメカニズム

2.2 電気化学反応における電子（ホール）のエネルギー

(redox準位)

この節では、Fig. 2-1に示したredox準位について述べる。redox準位はある酸化還元反応の平衡を実現するのに必要な1電子のエネルギーである。この準位を用いることで、酸化・還元反応のどちらが起きるのかについて議論することが出来る。Fig. 2-2に示すような外部電圧により電極電位を変化させたときを考える。陽極（Fig. 2-2右側電極）では、電極電位がredox準位を下回るため、反応は酸化・還元反応の釣り合い状態から酸化反応（反応種から電子が奪われる反応）が支配的な状態へと変化する。同様に、陰極（Fig. 2-2左側電極）では、電極電位がredox準位を上回るため、反応は酸化・還元反応の釣り合い状態から還元反応（反応種に電子が注入される反応）が支配的な状態へと変化する。しかし、redox準位は実際に電子が占有する状態を示すのではなく、単なる平衡の電位を意味しているに過ぎないことに注意しなければならない。また、この準位は、あくまで熱平衡状態における反応の平衡を意味しているだけであるため、反応速度などのダイナミクスについて議論するときには活性化エネルギーについても考慮しなければならない。

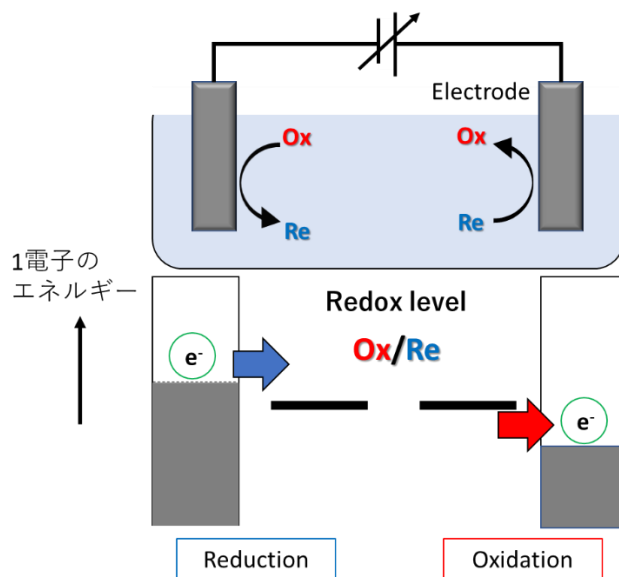


Fig. 2-2 redox準位と酸化・還元反応

以下、この準位が理論的にどのような定義されるのかについて議論するため、熱力学的観点から反応を考える。なお、以下の記述は、文献[29]を参考にした。

・平衡の条件

電気化学反応における反応前後の系は、定温・定圧の閉鎖系として考えるため、平衡状態では(2.1)式のギブスのエネルギー G をもって記述される。

$$G \equiv U + pV - TS \quad (2.1)$$

ここで、 U は内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積、 T は温度、 S はエントロピーである。ここで、 Q を熱量、 μ_i を粒子 i の化学ポテンシャル、 N_i を粒子 i の個数とすると、内部エネルギー変化 $dU = dQ - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$ 、熱力学第二法則 $TdS \geq dQ$ より、(2.2)式が成り立つ。

$$dG \leq Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.2)$$

(2.2)式より、定温($dT=0$)、定圧($dp=0$)における閉鎖系($dN_i=0$)では、 $dG \leq 0$ が成立する。等号は平衡を意味する。

・化学ポテンシャル

平衡状態 $dG=0$ のもとで、粒子 i にのみ着目し、他の粒子 j の個数は一定として、両辺を粒子 i の個数で微分することで化学ポテンシャルが得られる。

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,p,N_{j \neq i}} \quad (2.3)$$

(2.3)式より、化学ポテンシャルは定温・定圧・他の粒子数一定の元で、ある注目する粒子1個分が変化するときの系におけるギブスエネルギー変化を示す。言い換えると、定温・定圧の閉鎖系における粒子1個あたりのギブスエネルギーが化学ポテンシャルである。前述のように、化学ポテンシャルは定温・定圧の条件下での1粒子が系に追加された際のギブスエネルギー変化である。このように、化学ポテンシャルは変化量であるため、位置(ポテンシャル)エネルギーがある基準からの変化量をもって記述されるように、絶対値が定まらない。したがって、他の系の化学ポテンシャルとの関係を論じるためには、全ての系において同一な温度・圧力等の基準を用いなければならない。その基準として用いられるのが標準状態(1 bar, 298.15 K)である。気体では圧力が1 barを標準状態とするが、水溶液中では1 mol/溶媒kgを基準に取る。この標準状態における化学ポテンシャルを基にして差分を考えることになる。また、静電界において無限遠のポテンシャルを0ととるように、水溶液中では標準状態におけるプロトンの化学ポテンシャルを0とにおいて基準とする。

・電解液中の化学ポテンシャル

(2.3) 式の化学ポテンシャルでは純粋な物質の1粒子当たりのギブスのエネルギーであるため水溶液などの混合物中の化学種の場合、混合によるエントロピーの変化の影響を考慮しなければならない。そのため、化学種*i*の濃度を*m_i*として、化学ポテンシャルを表現すると、(2.4) 式のようになる。

$$\mu_i = \mu_i^o + kT \ln \left(\frac{m_i}{m^o} \right) \quad (2.4)$$

ここで、 μ_i^o は、標準状態における化学ポテンシャルであり、 $m^o (= 1 \text{ mol/溶媒kg})$ は標準状態における水溶液の濃度である。統計力学において得られる $S = k \ln W$ (S : エントロピー k : ボルツマン定数 W : 状態数) に類似していることから分かるように、この濃度の項はエントロピーに由来する。しかし、この式は、溶質間の相互作用を考慮していないため、濃度*m_i*が高くなるにつれ実際の化学ポテンシャルとの間に差が生じる。その差を押し込めるため、ある粒子*i*について、活量係数 γ_i を用いて、(2.5) 式のように、活量 α_i が定義される。

$$\alpha_i = \gamma_i \left(\frac{m_i}{m^o} \right) \quad (2.5)$$

この粒子の具体例として考えられるのは、原子・分子・化合物・電子・ホール・イオン等である。しかしながら、荷電粒子を考えた場合、粒子が置かれる電位によってその粒子のエネルギーが変化する。そのため、(2.4) 式の化学ポテンシャルに電位の影響を付け加えた (2.6) 式に示す電気化学ポテンシャルを定義する必要がある。

$$\bar{\mu}_i \equiv \mu_i + z_i q \phi \quad (2.6)$$

ここで、 z_i は荷電粒子の電荷数、 ϕ は電位である。よって、電気化学反応平衡や半導体中の電子の移動・電解液中のイオンの移動のような閉鎖系における荷電粒子の平衡を取り扱う場合には、平衡条件は、(2.7) 式により記述される。

$$dG = \sum_i \bar{\mu}_i dN_i = 0 \quad (2.7)$$

・ Redox準位

(2.7) 式が示すように、酸化還元反応などの電気化学反応の平衡は、閉鎖系において、反応式の左辺の反応系と、右辺の生成系におけるギブスのエネルギーとの差が0になったとき成立する。酸化体O、還元体をR、電子を e^- とすると、酸化還元反応における半反応式は次の様に記述される。



n はこの反応において、授受される電子の物質質量（単位: mol）である。両辺について、molではなく、1粒子当たりで考えると、ギブスエネルギーを用いて、次の様に記述される。

$$(\mu_{\text{Ox}}^0 + kT \ln \alpha_{\text{Ox}} + z_{\text{Ox}} q \phi) + n \overline{\mu_e^{\text{redox}}} = (\mu_{\text{R}}^0 + kT \ln \alpha_{\text{R}} + z_{\text{R}} q \phi) \quad (2.9)$$

ここで、酸化体、還元体について、標準状態の化学ポテンシャル、活量、電荷量をそれぞれ、 $\mu_{\text{Ox}}^0, \alpha_{\text{Ox}}, z_{\text{Ox}}, \mu_{\text{R}}^0, \alpha_{\text{R}}, z_{\text{R}}$ 、溶液内部の電位を ϕ 、化学種中の電子の電気化学ポテンシャルを μ_e^{redox} とした。ここで、(2.8) 式の両辺で電荷量は保存するはずであるから、 $z_{\text{Ox}} - n = z_{\text{R}}$ が成り立つ。これを用いて、この式を変形すると、(2.10) 式が得られる。

$$\overline{\mu_e^{\text{redox}}} = \frac{1}{n} \left(\mu_{\text{R}}^0 - \mu_{\text{Ox}}^0 + kT \ln \frac{\alpha_{\text{R}}}{\alpha_{\text{Ox}}} \right) - q \phi \quad (2.10)$$

redox準位はある酸化還元反応の平衡を実現するのに必要な1電子のエネルギーつまり、レドックス系の電気化学ポテンシャルを示す。よって、標準状態でない一般的な状態において、真空準位に対してのredox準位が(2.10) 式のようにあらわされる。

2.3 半導体中の電子（ホール）のエネルギー

・フェルミ準位

2.2節では、電解液中の酸化還元反応における平衡について取り扱った。本節では、半導体中で達成されうる電子・ホールの平衡について取り扱う。原子・分子では電子の存在できる状態はエネルギー軸で離散的であるが、半導体中ではエネルギー的に連続的な状態であるバンドが形成される。そのため、各状態における電子はこれらの連続的な状態に統計的に分布するようになる。電子はfermionのため、状態の占有確率は、(2.11) 式のFermi-Dirac分布に従う。この分布関数をFig. 2-3に示す。

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_e}{kT}\right)} \quad (2.11)$$

ここで、 μ_e は半導体中における電子の電気化学ポテンシャルである。

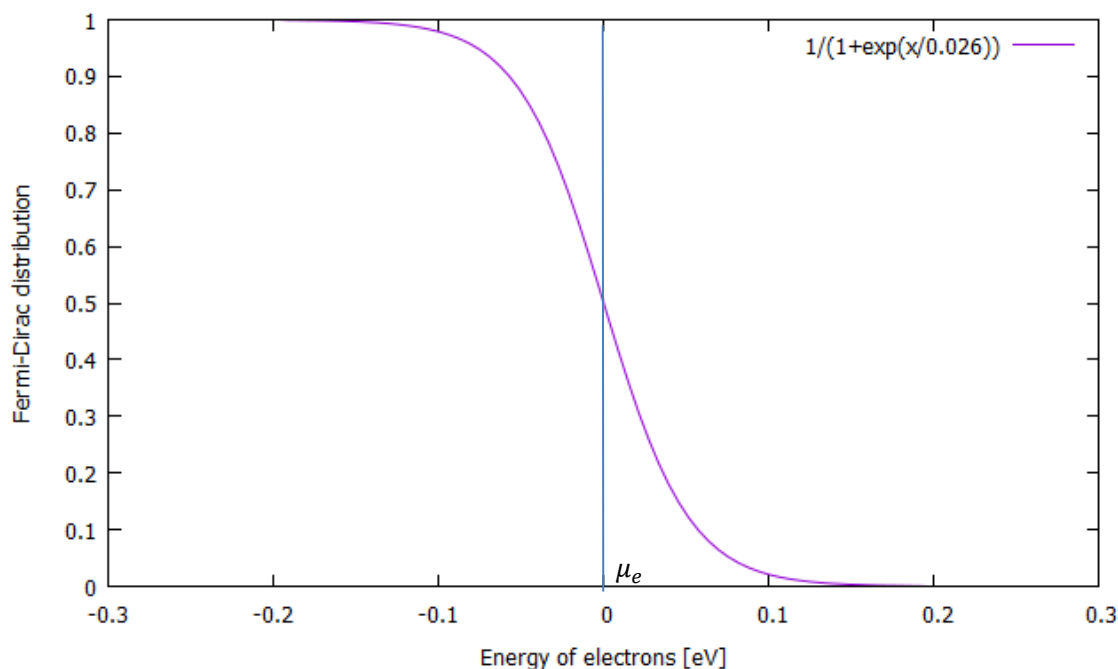


Fig. 2-3 室温（300 K）におけるFermi-Dirac統計

よって、熱平衡状態における伝導帯内の電子密度 $n[\text{cm}^{-3}]$ は、(2.12) 式の様にと与えられる。

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E) \frac{dE}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_e}{kT}\right)} \quad (2.12)$$

$N(E)$ は半導体中の電子の存在しうる状態密度（伝導帯）であり、 $N(E) = \frac{4\pi}{h^3} (2m_e^*)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}}$ と表される。ここで、 m_e^* は電子の有効質量である。(2.12) 式において、 $E_c > E_F$ であ

るからFermi-Dirac統計がBoltzmann統計に近似できる． Fig. 2-4に示すように、電子のエネルギーがフェルミ準位より大きい時、Fermi-Dirac統計とBoltzmann統計との差は0.5以下となる． 縮退していない半導体において、伝導帯中の電子のエネルギーはフェルミ準位よりも大きいため、この近似は比較的妥当なものとなる． これらを用いて、(2.12) 式を計算すると、(2.13) 式が得られる．

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - \bar{\mu}_e}{kT}\right) \quad (2.13)$$

ここで、 $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ とおいた． これは伝導帯有効状態密度と呼ばれる． (2.13) 式より分かるように、伝導帯中の電子の密度が増大するに伴い、フェルミ準位 $\bar{\mu}_e$ が増大し、伝導帯端のエネルギーに近づく． これは、電子のもつ内部エネルギー中のエントロピー項の減少に起因する． また、価電子帯中ホールの濃度 p に対しても、同様な式が成り立つ．

$$p = N_v \exp\left(-\frac{\bar{\mu}_e - E_v}{kT}\right) \quad (2.14)$$

ここで、 $N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ であり、価電子帯の有効状態密度である． また、 E_v は価電子帯頂上における1電子のエネルギーである．

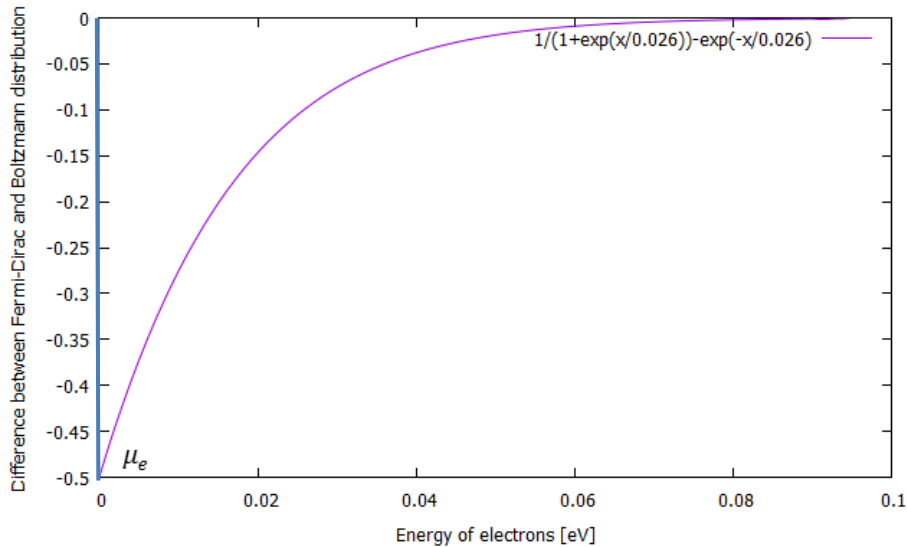


Fig. 2-4 室温（300K）におけるFermi-Dirac分布とBoltzmann分布の差

・擬フェルミ準位

フェルミレベルは平衡状態において用いることのできる概念である．そのため、光触媒・太陽電池における光照射時の半導体中電子・ホールエネルギーを考える場合、フェルミレベルを用いた議論をすることは不可能となる．半導体に照射された光のエネルギーがバンドギャップを越えた時、電子が価電子帯から伝導帯に励起される．このとき、伝導帯の電子の密度 n 、価電子帯のホールの密度 p は増大する．よって、各キャリアのエントロピーが熱平衡時に比べて減少する．そのため、各キャリアの内部エネルギーは増大し、平衡時の電気化学ポテンシャル（フェルミ準位）からずれる．このずれた際の電気化学ポテンシャルを擬フェルミ準位と定義する．(2.13) 式・(2.14) 式を用いて、電子・ホールの擬フェルミレベル $\bar{\mu}_n, \bar{\mu}_p$ はそれぞれ、(2.15) 式・(2.16) 式の様記述できる．

$$\bar{\mu}_n = E_c + kT \ln\left(\frac{n}{N_c}\right) \quad (2.15)$$

$$\bar{\mu}_p = E_v - kT \ln\left(\frac{p}{N_v}\right) \quad (2.16)$$

(2.15) 式・(2.16) 式より、光照射により各キャリアが増大すると、電子・ホールの擬フェルミレベルはそれぞれ、伝導帯下端・価電子帯頂上に近づく．つまり、光照射時には、各キャリアの持つエネルギーが変化し分裂する．Fig. 2-5に示すように、片方の電極でホールを取り出し、もう片方の電極で電子を取り出すことで、電子・ホールの擬フェルミ準位差分を電位差として取り出すことが出来る．

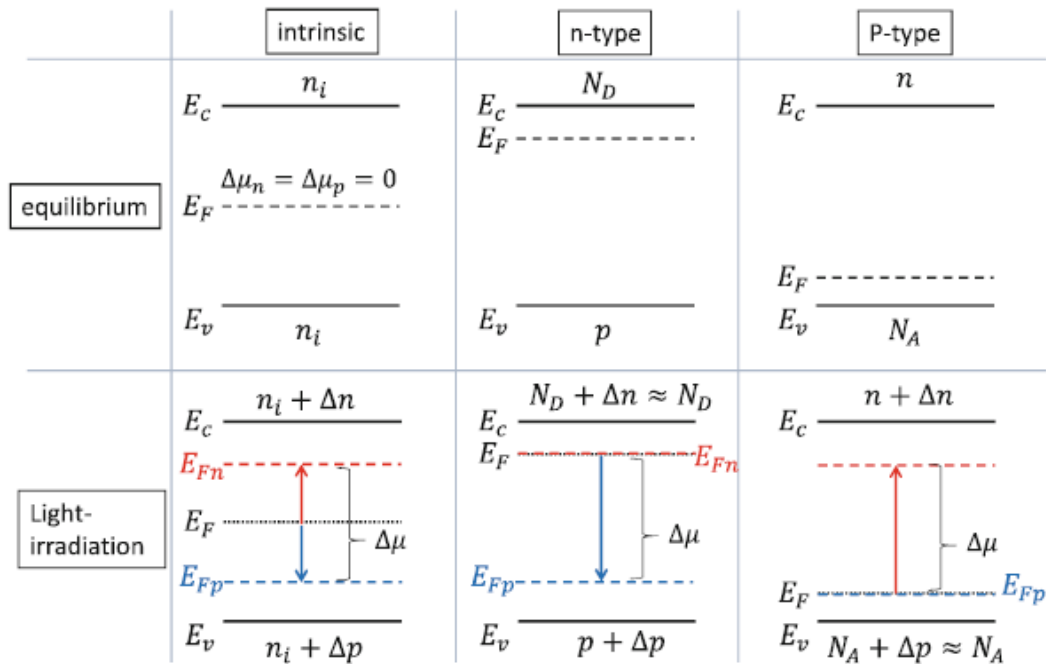


Fig.2-5. i型・n型・p型半導体における擬フェルミレベルと取り出せるエネルギー [30]

2.4 半導体・電解液界面における電荷の平衡とショットキー接合

この節では、理想的な半導体・電解液界面における接合がどのようにして形成されるのかということについて論じる。まず電解液との接触を考える前に、金属との接触を考える。固体中を移動できるものとして、原子そのもの・電子（ホール）がある。よって、固体同士が接触すると、両者の間でこれらが移動する。特に、金属との間では、電子・ホールが原子に比べ、容易に移動することが出来るため、まず、両者の間の電子の電気化学ポテンシャルであるフェルミエネルギーが揃うように電荷が移動する。その電荷輸送の平衡が成立した結果、ショットキー接触が形成される。電荷輸送平衡が成立と同時に、原子そのものが両者の間をゆっくりと拡散し、ミキシングが生じる。これは、一般的に、固体中の原子の移動速度が電子の移動速度よりも極端に速いことによるものである。

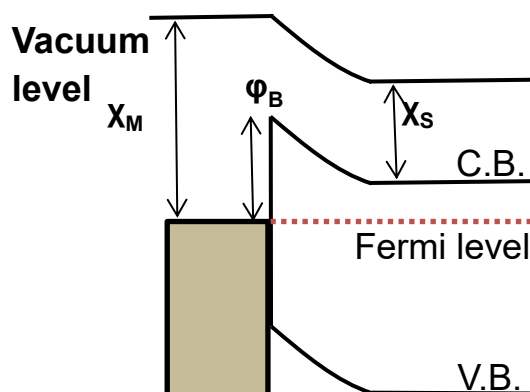


Fig. 2-6 半導体・金属接触によるショットキー接合

では、電解液の場合はどうか。電解液中では、光電効果などで化学種から電離した時を除いて、電子・ホールが輸送可能なものとして存在するようなことはできない。そのため、電解液中では分子・イオンの輸送が支配的となる。しかし、系の電気的物性について知るときは電子・ホールの輸送を考えなければならないため、これらの電気化学ポテンシャルについて考えなければならない。もし、原子・イオン・分子などの輸送特性に起因する物性を論じる場合、これらの電気化学ポテンシャルについて論じればよい。ここで、論じたいものは半導体のバンドアライメントであり、これは系の電気的物性に属する。よって、電解液中での電子・ホールの電気化学ポテンシャルを論じる際、電子から原子（イオン）へのキャリアの変化が必要となる。電解液中における電気的特性を論じるには、電解液中での電荷の主な輸送媒体であるイオンについて考える必要がある。そのため、固体における電子・ホールの電気化学ポテンシャルと電解液中のイオンの電気化学ポテンシャルをつなぐ、界面における電荷輸送キャリアの変換（酸化還元反応）の平衡をも考えなければならない。そのため、平衡状態において、電気的物性であるバンドアライメントを考えるためには、半導体中における電子・ホールの電気化学ポテンシャルの平

衡、界面におけるキャリアの変換である酸化還元反応の平衡、電解液中でのイオンの電気化学ポテンシャルの平衡が全て成り立つときを考えなければならない。一般に、半導体中におけるキャリアが平衡状態に至るまでの時間は短く、その他の平衡にいたるまでの速度に律速される。酸化還元反応の平衡は上で述べたredox準位によって記述することができる。また、電解液中でのイオンの輸送は、電解液中における電気化学ポテンシャルをもちいて記述することが出来る。また、酸化還元反応により、半導体表面近傍の電解液中では、イオン、分子の濃度が変化し、局所的にそれらの電気化学ポテンシャルが変化する。この電気化学ポテンシャル差を補償するようにイオンが拡散し、平衡が達成される。これは、酸化還元反応によるキャリアの変換が平衡となるまで続く。よって、平衡時における電子・ホールのフェルミレベルは、redox準位に揃うこととなる。因みに、電解液中では多数の酸化還元反応が起きうるため、多数のredox準位が存在する。平衡は、この中の最も支配的に起こるスピードの速い反応との間で達成される。そのため、電解液中で複数のredox反応が起き、それらの反応スピードが競合する場合は、各反応における電流のつり合い点である混成電位との間で平衡が成り立つ。そのため、電解液との間の平衡を考えた場合、平衡状態であるにも関わらず、フェルミ準位が反応の速度論的影響を受けるようにみえる。また、標準状態(pH 0, 各活量は1)では、水素のredox準位は、真空準位から4.44 eVのところにある求められている[31]。

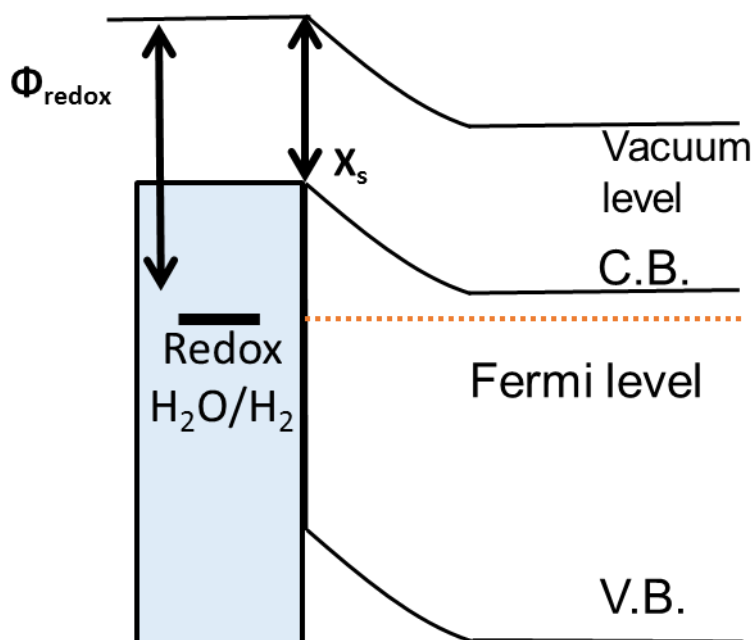


Fig. 2-7 n型半導体の電解液とのショットキー接合

2.5 半導体・電解液界面における電位差

2.4節では、理想的な電解液・半導体界面では、半導体のフェルミレベルと電解液中の redox 準位が揃うことを示した。しかし、実際の界面では、イオン吸着・化学結合・表面準位などが存在することから、界面における電位差が生じることが予想される。この節ではこれらのポテンシャル差が生じるメカニズムとそれによるバンドアライメントの変化について論じる。なお、ここでの電位差についての議論は主に、[29]を参考にして記述した。

2.5.1 ヘルムホルツ層

電解液と固体の間では、電解液中のイオン吸着による電気二重層が形成される。電気二重層は、吸着した溶媒・溶質分子・溶質イオンと最近接水和イオンからなるヘルムホルツ (Helmholtz) 層、イオンの熱拡散・電界によるドリフトが釣り合って形成されるグーイ・チャップマン (Gouy-Chapman) 層からなる。この2つの層の境界が外部ヘルムホルツ面 (OHP) である。また、電解質が溶媒に溶けているとき等、完全な溶媒分子単分子層ではなく、特異吸着するイオンが存在するとき、外部ヘルムホルツ層と電極の間に特異吸着イオンの層による二重層が直列に挿入される。この特異吸着イオンの面が内部ヘルムホルツ面 (IHP) である。によるその様子を Fig. 2-8 に示す。

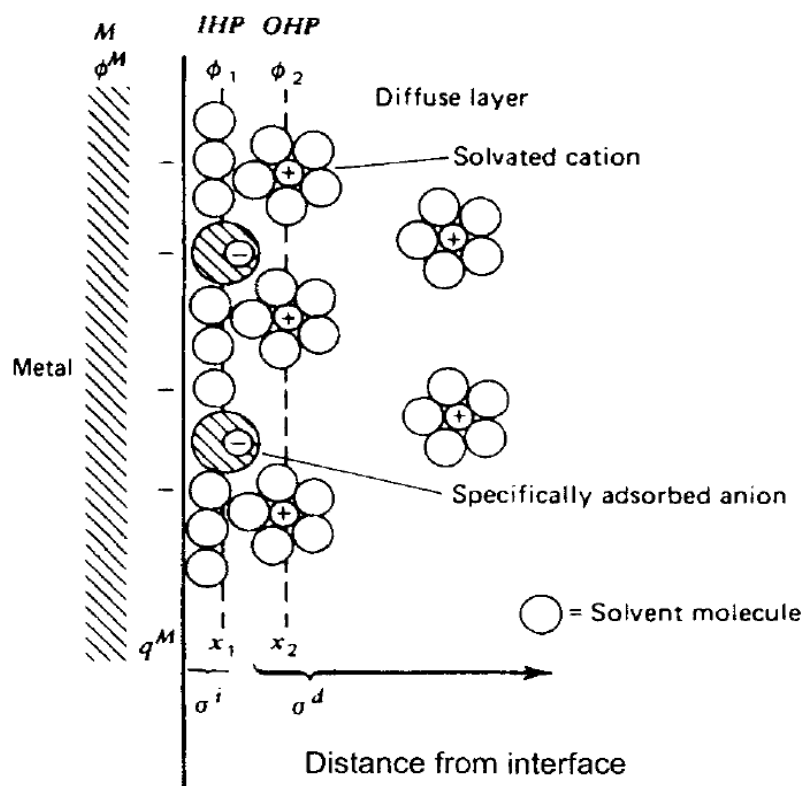


Fig. 2-8 電極界面における電荷の分布[32]

ここで、金属内部における電位を ϕ_M 、金属表面における電荷を q_M 、内部・外部ヘルムホルツ面において、それぞれ、シート電荷密度を $\sigma^i \cdot \sigma^d$ 、電位を $\phi_1 \cdot \phi_2$ 、金属表面からの距離を $x_1 \cdot x_2$ とした。Fig. 2-8における金属表面からOHPまでがヘルムホルツ層である。また、OHPから溶液バルクまでがグイーチャップマン層である。そのため、界面における全体の容量 C は、これらの層の直列接続で表現することができ、(2.17) 式のようになる。

$$C = (C_H^{-1} + C_{GC}^{-1})^{-1} \quad (2.17)$$

表面準位に起因する容量がない理想的な半導体との接合の場合は、半導体の空乏層容量が(2.17) 式に直列に加わる。以下では、各層別に、これらの式について述べる。

・ヘルムホルツ層

ヘルムホルツ層における容量は、特異吸着イオンの考慮の有無で異なる。なお、ヘルムホルツ層のみを直接求める手法は確立されていない。

(i) 特異吸着イオンが無い場合

電解質イオンの特異吸着がない場合、表面は溶媒分子の単分子層で覆われる。ヘルムホルツ層は、最近接水和イオンと電極表面との間で構成され、間に溶媒分子が詰められたキャパシタとなる。そのため、単位面積当たりの容量は電解質の濃度に依存することが無く、(2.18) 式の様な単純な式で記述できる。

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{x_2} \quad (2.18)$$

ここで、 ϵ は、溶媒分子が詰められた層における比誘電率である。この時、溶媒が水のような分極性の分子であると、ダイポールモーメントを持ち、電界により配向する。陽極近傍において、水分子は電気陰性度の高い酸素を向けて配向する。逆に、陰極表面では、水素を向けて配向する。このような配向の変化によりヘルムホルツ層における誘電率は変化する。そのため、ヘルムホルツ層の容量は、この配向が最小となる電極電位において誘電率が極大になるため、極大値を示す。

(ii) 特異吸着イオンがある場合

電解質イオンが特異吸着すると、ヘルムホルツ層内部に吸着イオン起因の電荷が存在するようになる。このため、吸着イオン層の中心である内部ヘルムホルツ面との間においても二重層が形成される。吸着イオンが陽イオン（カチオン）であるか、陰イオン（アニオン）であるかによって、ヘルムホルツ層内における電界分布が異なる。カチオンが吸着すると特異吸着していないときに比べ、電解液バルクから見て電極が正に帯電したように見える。アニオンの場合は負に帯電したように見える。この特異吸着を考慮した二重層による電位シフトは2.5.2節にて詳細に論じる。

・グイーチャップマン層

外部ヘルムホルツ面から溶液バルクに至るまで、電界によるイオンのドリフトと熱によるイオンの拡散が釣り合って形成されるグイーチャップマン層が存在する。このモデルでは、イオンの分布がボルツマン分布に従うとして、(2.19) 式の様に記述される。

$$\rho(x) = \sum_i z_i q n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i q \phi(x)}{kT}\right) \quad (2.19)$$

ここで、 z_i はイオン i の電荷、 n_i^0 は電界がない時における溶液中のイオン i の密度である。この電荷を用いて、ポアソンの方程式 $\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon}$ を $\frac{d\phi(x)}{dx}\Big|_{x=\infty} = 0, \phi(\infty) = 0$ の元で変形・積分すると、(2.20) 式が得られる。

$$\left(\frac{d\phi(x)}{dx}\right)^2 = \frac{2kT}{\epsilon_0\epsilon} \sum_i n_i^0 \left\{ \exp\left(-\frac{z_i q \phi(x)}{kT}\right) - 1 \right\} \quad (2.20)$$

ここで、電界が電極表面電荷で遮蔽されるとすると、ガウスの法則より、(2.21) 式が成り立つ。

$$q^M = -\epsilon_0\epsilon \left(\frac{d\phi(x)}{dx}\right)_{x=0} \quad (2.21)$$

よって、電解液が一種類のカチオン・アニオンの価数の等しい電解質 $M^{z+}M^{z-}$ より構成されている時、(2.20) 式と (2.21) 式より、(2.22) 式が得られる。

$$q^M = (8kT\epsilon_0\epsilon n^0)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{zq\phi^M}{2kT}\right) \quad (2.22)$$

よって、グイーチャップマン層における容量は (2.23) 式のように与えられる。

$$C_{GC} = \frac{\partial q^M}{\partial \phi^M} = \left(\frac{2\epsilon_0\epsilon n^0}{kT}\right)^{\frac{1}{2}} zq \cosh\left(\frac{zq\phi^M}{2kT}\right) \quad (2.23)$$

従って、電解質濃度が高い時、容量 C_{GC} が大きくなるため、(2.17) 式より、全体の容量におけるグイーチャップマン層の影響は小さくなる。電解液が1 MのHClやNaOHの場合、この層の寄与は小さいため、本研究においては無視できるものとする。

2.5.2 特異吸着イオンによる電位シフト

この節では、前節にて詳しく述べなかった吸着のある場合の二重層つまり、電位シフトについて述べる。前節のような吸着が半導体界面で起きると、半導体界面において電位差が生じ、電解液の内部の電位との間に電位差が生まれる。つまり、半導体の伝導帯端・価電子帯端の電位が電解液内部の電位に対してシフトする。実際には、GaNの0001面などのGaが出ている面にはOH基が存在し、Ga-OHなどとなっており、電解液中ではこれに $\text{OH}^- \cdot \text{H}^+$ 等のアニオン・カチオンが吸着する。吸着により脱水素化・水素化により表面が $\text{Ga-O}^- \cdot \text{Ga-OH}_2^+$ となり、負または正の電荷をもつことによりバンド端のシフトが起きる。

特異吸着種として、アニオンが存在するときのバンド図をFig. 2-9に示す。なお、前節で述べたように、1 Mの電解質溶液ではグーチャップマン層の寄与は小さいため、ここではグーチャップマン層は無視している。

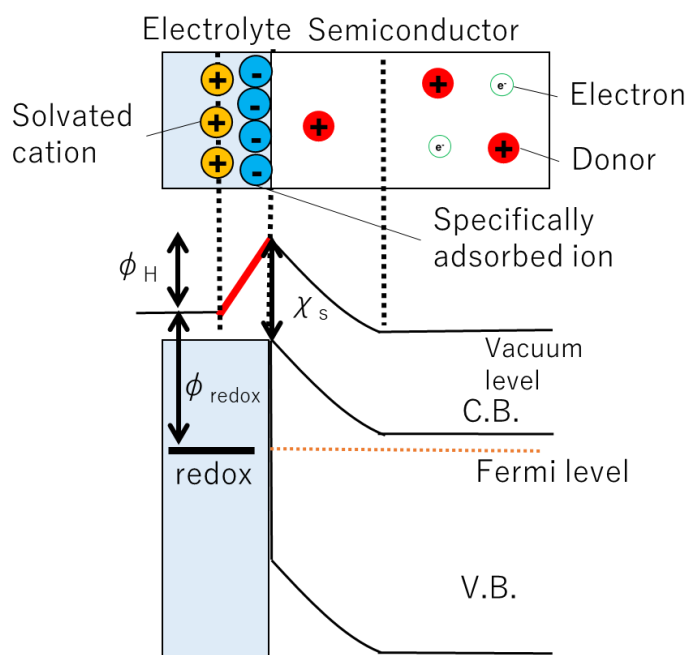


Fig.2-9 特異吸着イオンがある場合の半導体/電解液近傍の熱平衡時バンドアライメント（ここでは、表面準位・表面化学結合は無視している）

ここで、最近接水和カチオンと特異吸着アニオン、半導体空乏層内でのドナーの間で電荷中性条件が成り立つ。水和カチオン（外部ヘルムホルツ面）と特異吸着アニオン（内部ヘルムホルツ層）との間の電位差により、バンド端の電位が電解液内部の電位に比べ、負側（電子にとってポテンシャルが高い側）にシフトする。また、熱平衡時を考えているため、半導体のフェルミレベルは電界液中のredox電位と一致する。そのため、バンド端のシ

フトは、バンド曲がりの変化といった形で補償される。つまり、redox準位との間に平衡が成り立つとき、アニオンの特異吸着により、バンド端電位-フェルミレベルの差が広がり、バンド曲がりが増大することを意味している。なお、カチオンが特異吸着した場合は、バンド端の電位が正側（電子にとってポテンシャルの低い側）にシフトする。シフト量は表面被覆率に依存している。また、表面の特異吸着種による被覆率は電解質濃度によって変化する。したがって、電解液のpHが変化すると、特異吸着カチオン・アニオンである H^+ 、 OH^- の被覆率が変化するため、 $-0.059 \text{ V/pH@300 K}$ のバンド端シフトが起きる。しかし、アニオンの表面被覆率が0または1近傍であるとき、バンド端のシフト量はこの値より小さくなる [33]。これは、吸着できるサイトに空きがある時、pHを増加させた分だけアニオンの表面被覆率が増え、バンド端がシフトするが、表面被覆率が大きいとき、pHを増大させても表面被覆率がそれ以上変化しないことに起因する。

2.5.3 化学結合による電位シフト

前節では、簡単のため、化学吸着した場合の表面化学結合によるシフトは無視した。この節ではこの表面化学結合による電位シフトについて述べる。表面化学結合によるシフトは、表面における電気双極子より生じる。したがって、この電位シフトは化学結合の双極子モーメントとその密度に依存する。Fig.2-10に、表面化学結合が存在する場合のバンド端近傍のバンドアライメントを示す。

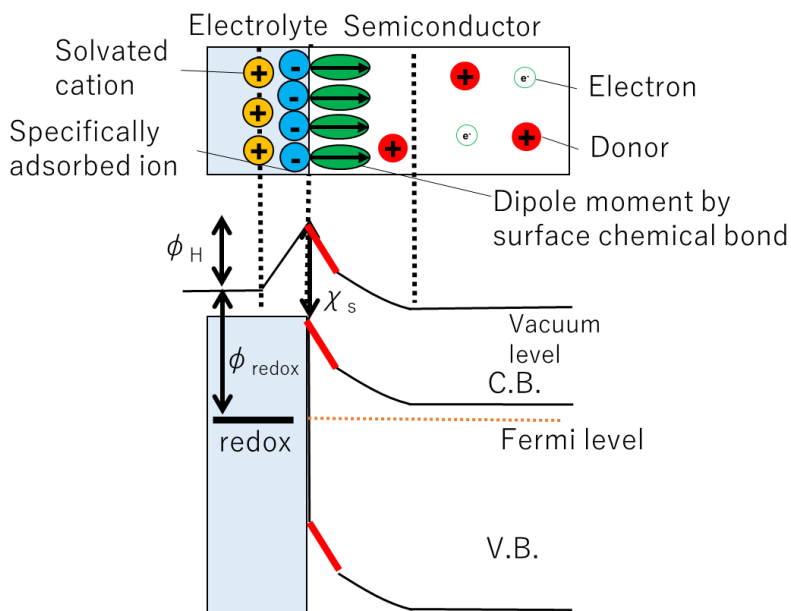


Fig. 2-10 表面化学結合・表面吸着による電位シフトを考慮に入れたバンドアライメント

実際には、表面化学結合による電位差は、結合原子間に生じるため、バンド端が変化する領域としては表面から数Åとなる。

2.6 光電気化学反応による水分解

前節までで、電解液中のバンドアライメントがどのようにして決定されるのかということについて述べた。この2.6節では、このバンドアライメントと、実際に反応が起きる際に流れる電流がどのように対応するのかということについて述べる。

2.6.1 暗状態の電流-電位特性とバンド図

ここでは、光無照射時の電流-電位特性について述べる。前節までで述べたように、半導体/電解液界面にはショットキー接触が形成されるため、電流-電位特性はショットキーバリアダイオードと同様の特性となる。Fig.2-11 に暗状態における電流-電位特性を示す。また、その時のバンド図をFig. 2-12に示す。

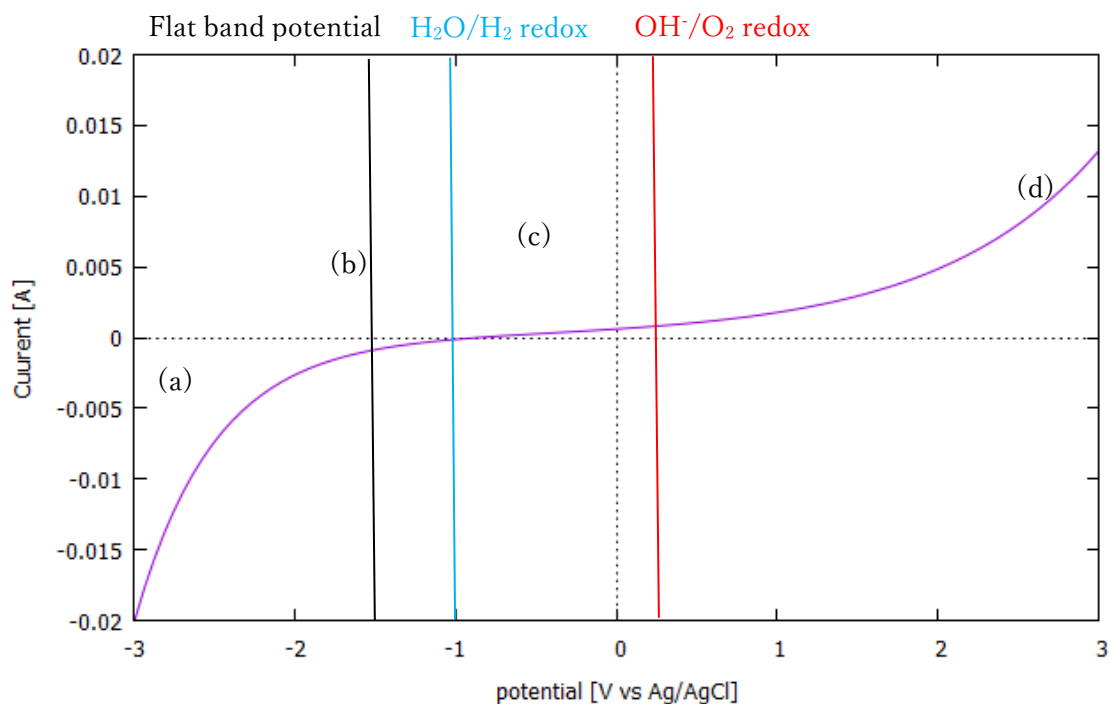
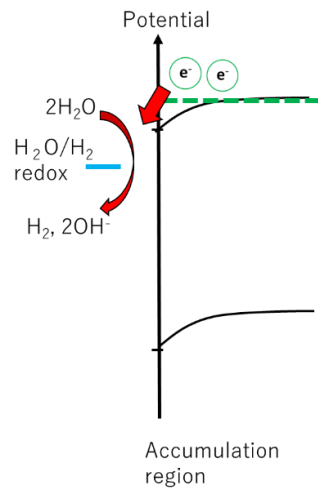
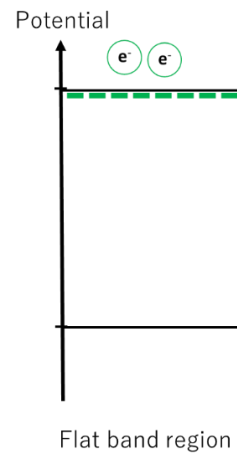


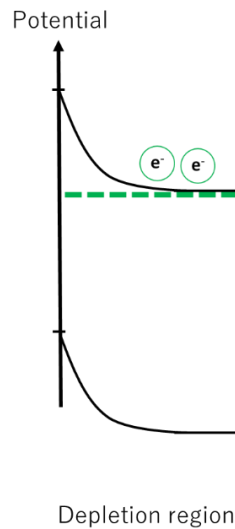
Fig. 2-12. 暗状態におけるI-V特性の一例



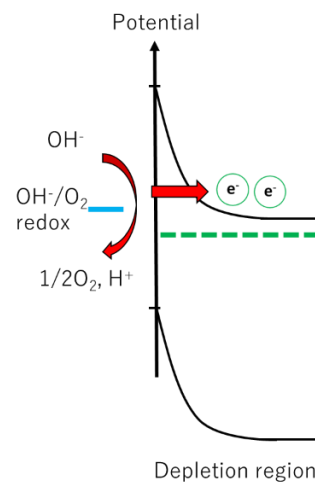
(a)蓄積状態において水素発生時のバンド図



(b)フラットバンド状態のバンド図



(c)空乏状態のバンド図



(d)空乏状態において酸素発生時のバンド図

Fig. 2-12. Fig. 2-11における各電位下におけるバンド図

Fig. 2-11 (a)の電流は、水素生成のredox準位よりも負の電位において流れている。これは、水素イオンまたは水分子の還元による水素発生に対応しており、その時の半導体の電位であるフェルミレベルと、水素のredox準位との関係はFig.2-12 (a)のようになる。その電位よりも正にシフトしていくと、バンド曲がりがなくなり、Fig.2-12 (b)のようなフラットバンド状態になる。この時、キャリアは電界によるドリフトをしなくなる。そのため、水素生成電流は小さくなる。さらに電位を正にシフトしていくと、界面に空乏層が生まれる。ここからさらに電位を正にシフトさせていくと、酸素のredox準位よりも正において、電流が多く流れ始める。これは、水酸化物イオンまたは水の酸化による酸素発生に対応しており、フェルミレベルと酸素のredox準位との関係はFig. 2-12 (d)のようになる。

2.6.2 光照射時の電流-電位特性とバンド図

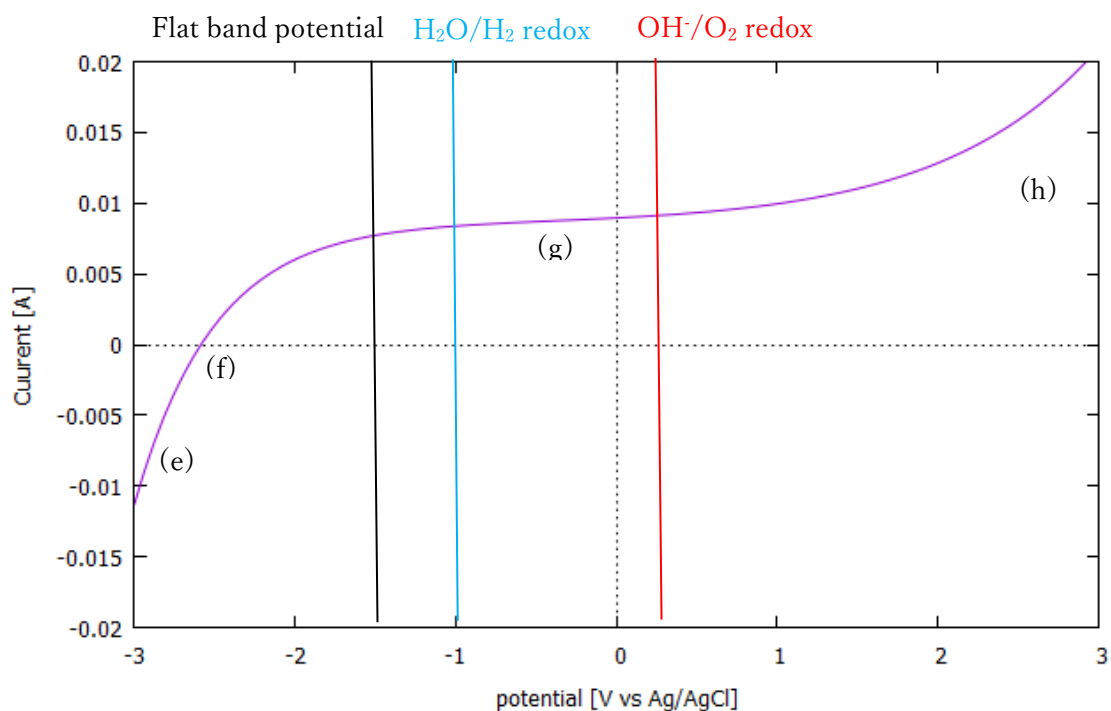
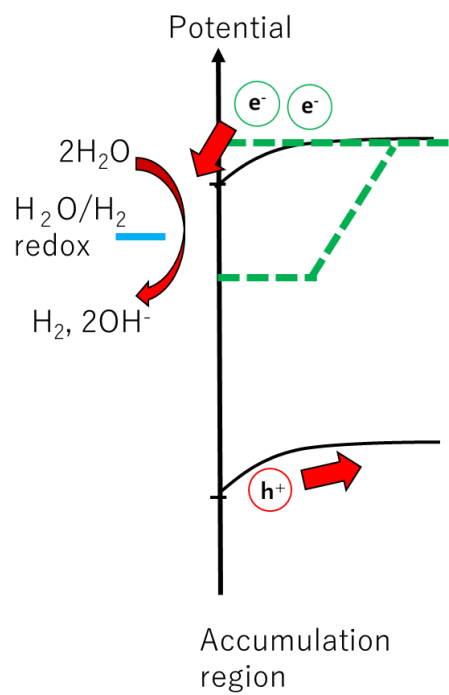
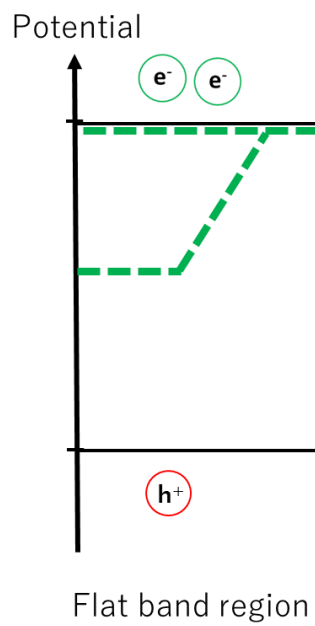


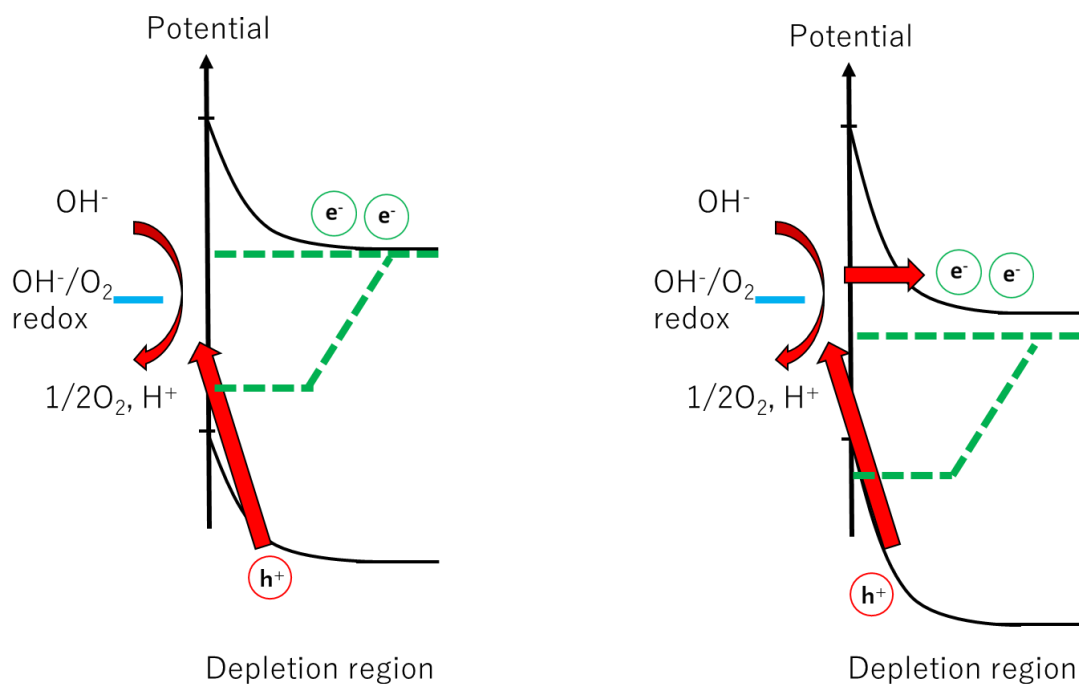
Fig. 2-12. 光照射下におけるI-V特性の一例



(e)蓄積状態において水素発生時のバンド図



(f)フラットバンド状態のバンド図



(g)空乏状態のバンド図

(h)空乏状態において酸素発生時のバンド図

Fig. 2-14 . Fig. 2-13における各電位下におけるバンド図

Fig. 2-13 (e)の電流は、水素生成のredox準位よりも負の電位において流れている。これは、水素イオンまたは水分子の還元による水素発生に対応しており、その時の半導体の電位であるフェルミレベルと、水素のredox準位との関係はFig.2-14 (e)のようになる。この時、光照射により生成したホールはバンド曲がりに従い、半導体バルク側へドリフトしていく。その電位よりも正にシフトしていくと、バンド曲がりがなくなり、Fig.2-14 (f)のようなフラットバンド状態になる。この時、キャリアは電界によるドリフトをしなくなる。そのため、水素生成電流は小さくなる。さらに電位を正にシフトしていくと、界面に空乏層が生まれる。このとき、Fig. 2-14(g)のようなバンドとなり、ホールが電界によるドリフトにより電解液中に流れ込み、水酸化物イオンまたは水を酸化し、酸素が生成する。このとき、ホールの量は入射光強度に依存するため、バイアスに依存せず一定の値となる。ここからさらに電位を正にシフトさせていくと、酸素のredox準位よりも正において、電流が多く流れ始める。これは、電子を電界液中の水酸化物イオンまたは水から奪い、酸化することによる酸素発生に対応しており、フェルミレベルと酸素のredox準位との関係はFig. 2-14 (h)のようになる。

3 電気化学測定

この章では、電気化学測定において頻繁に用いられる 3 極測定・ポテンシostatについて解説するとともに、本研究に用いた測定法について述べる。

3.1 三極測定とポテンシostat

本研究では、全て三極での測定を行った。三極は、動作電極(Working Electrode)、対極(Counter Electrode)、参照電極(Reference Electrode)の三つの電極から構成される。動作電極と対極の二つにより構成される二極系では、動作電極と対極の両方に電圧が印加されるため、動作電極の電位のみを取り出して知ることができない。ここで、外部電圧に対し電位が不変な電極である参照電極を用いることで、参照電極に対する電位として、動作電極の電位を知ることができる。Fig. 3-1に三極系の等価回路を示す。

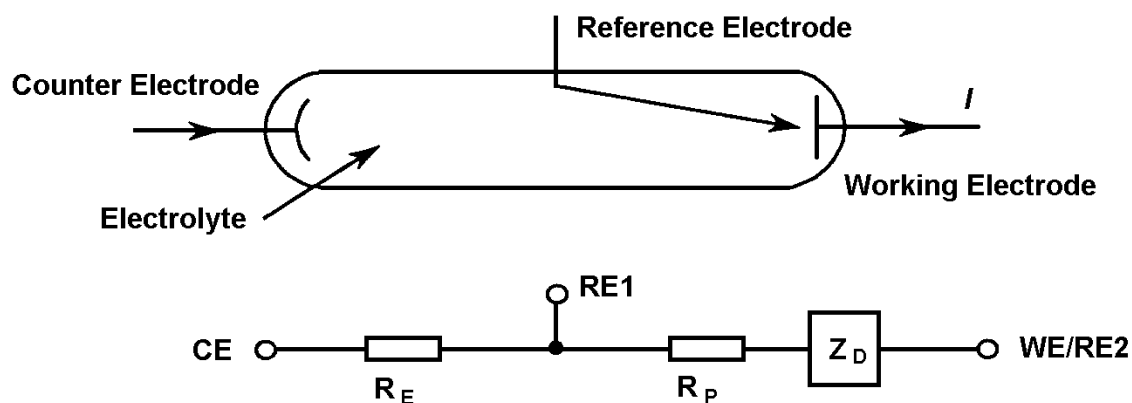


Fig. 3-1 三極測定における等価回路 [34]

ここで、 R_E は、対極と参照電極の間の抵抗、 R_P は参照電極と動作電極の間の抵抗であり、 Z_D は、動作電極における電気二重層におけるインピーダンスである。このような電気化学における三極系での測定を実現するのがFig. 3-2に示す、ポテンシostatである。

3.2 電気化学インピーダンス測定

FRAによる交流信号を用いることで、インピーダンス測定を行うことが出来る。縦軸にインピーダンスの虚部、横軸にインピーダンスの実部をとり、角周波数ごとにインピーダンスの値をプロットしたものを、Cole-Cole Plotと呼ぶ。この得られたインピーダンスの値に、等価回路を用いることで反応抵抗・空乏層容量・表面準位密度等の種々の物理量を導き出すことが出来る。しかし、この導出される物理量は、等価回路に依存するものであるため、他の実験事実と比較し、矛盾のない等価回路を選択することが重要となる。Fig. 3-3に、本研究にて用いた等価回路を示す。

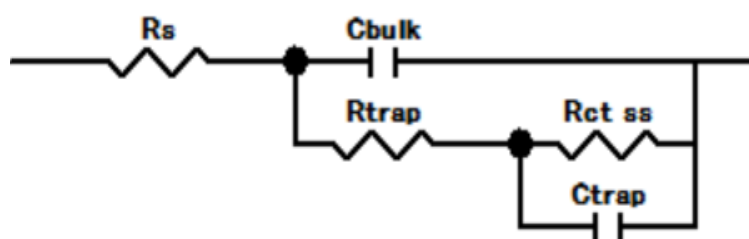


Fig. 3-3 本研究にて用いた等価回路

Fig. 3-3は先行研究 [18], [35] においても用いられていた等価回路である。次に、等価回路の各パラメータの物理的意味について述べる。 R_s は半導体バルク・金属コンタクト抵抗・溶液抵抗等の抵抗である。 C_{bulk} は半導体/溶液界面における空乏層・電気二重層の直列容量である。 R_{trap} は表面準位へキャリアが移動する際の抵抗を意味している。 $R_{ct ss}$ は表面準位を介した反応抵抗を意味している。 C_{trap} は表面準位へのキャリアがトラップされることに起因する容量を示している。この等価回路は、伝導帯・価電子帯からの直接の反応は考慮していない。そのため、空乏層の存在する電位～蓄積領域側における反応の活性化障壁を超えない電位では妥当であるが、反応の活性化障壁をこえ、バンド端からの反応が起きる電位では、この等価回路は妥当ではなくなる。この等価回路が妥当であるとき、種々のパラメータを用いて様々な物理的考察をすることが出来る。以下に、本研究にて用いた解析について述べる。

- Mott-Schottky plot
- 表面準位の導出

3.2.1 Mott-Schottky plot

インピーダンス測定によって推定できた空乏層容量の値を用いて、 $1/C_{\text{bulk}}^2$ を縦軸に、バイアスの値 V を横軸にとると、Fig. 3-4のようなplotが得られる。これをMott-Schottky plotと呼ぶ。n型半導体がショットキー接合を形成している時、n型半導体の空乏層幅 d は

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{qN_D}} \sqrt{V_D + V} \quad (3.1)$$

ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_s はn型半導体の比誘電率、 q は電荷素量、 N_D はドナー密度、 V_D は熱平衡時のショットキー障壁の高さ、 V はn型半導体に印加されたバイアスを表す。このとき空乏層に存在する単位面積当たりの電荷を Q とすると

$$Q = qN_D d \quad (3.2)$$

また空乏層容量を C とすると、

$$C = \frac{dQ}{dV} \quad (3.3)$$

より、

$$C = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_s q N_D}{2(V_D + V)}} \quad (3.4)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_D + V)}{\epsilon_0\epsilon_s q N_D} \quad (3.5)$$

ここでショットキー障壁が0となるバイアスをフラットバンド電圧 V_{FB} とすると、 $V_D + V_{\text{FB}} = 0$ となる。よって、 $V_D = -V_{\text{FB}}$ と置き換えると、

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - V_{\text{FB}})}{\epsilon_0\epsilon_s q N_D} \quad (3.6)$$

式(3.6)より、Mott-Schottky Plotの傾きから不純物密度、x切片からフラットバンド電圧を求めることが出来る。

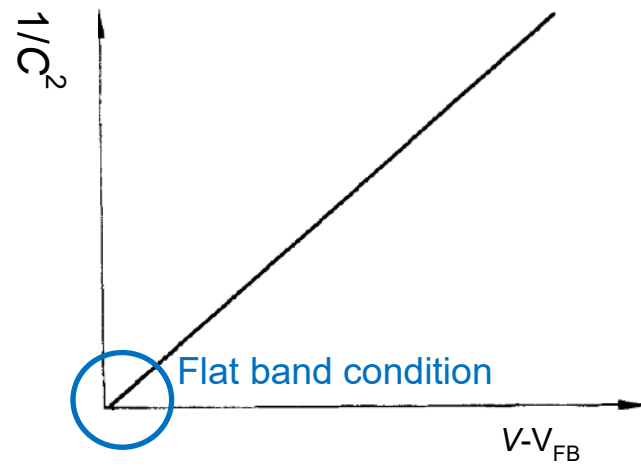


Fig. 3-4 Mott-Schottky plot [32]

3.2.2 インピーダンス分光

表面準位が存在するとき、電位を正に変化させても、表面準位にトラップされた電子が引き出され、空乏層の蓄積電荷は変化せず、空乏層容量が変化しない。そのため、 C_{bulk} が電位に対して一定となる。Fig. 3-5に先行研究[18]における表面準位にtrapされた電荷によるMott-Schottky plotへの影響を示す。ここで、 C_{bulk} はFig.3-3の等価回路中のものと同一のものであり、半導体中の空乏層容量を意味する。また、Fig. 3-5中のDOSは、表面準位の状態密度であり、(3.7) 式より導かれる。

$$\text{DOS} [\text{V}^{-1} \text{cm}^{-2}] = \frac{C_{\text{trap}} [\text{F cm}^{-2}]}{q [\text{C}]} \quad (3.7)$$

このキャパシタンスの特性からフィッティングにより表面準位の密度、レベルを導き出すことが出来る。

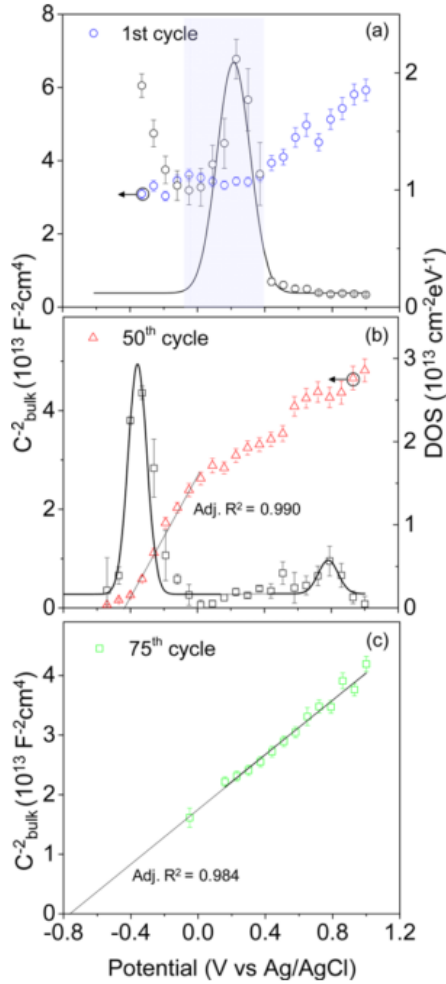


Fig. 3-5. Mot-Schottky plotへの表面準位の影響と表面準位密度[18]

3.3 光誘起OCP法

光誘起OCP法は、開回路電位 (Open-Circuit-Potential) の光強度依存性を測定することによる、半導体／電解液界面における表面準位・バンド端電位の評価手法である。OCPは開回路状態にある時の動作電極の電位のことであり、OCPは、半導体電極の（擬）フェルミ準位と参照極との電位差に対応する。開回路状態においては、対極との間に流れる電流を無視することが出来るため、電流が誘起する反応による電極表面状態の変化を抑えながら測定することが出来る。半導体表面には少なからず表面準位が存在し、これを評価することは界面におけるバンド曲がりの解析をする上で重要となる。

光誘起OCP法による測定法を以下に述べる。半導体光電極への照射光強度を変化させながら、OCPを測定する。OCPの値は、Fig. 3-6に示すように、強度を調整した光の照射を開始した後、100秒程度経過し定常値となったものを用いた。

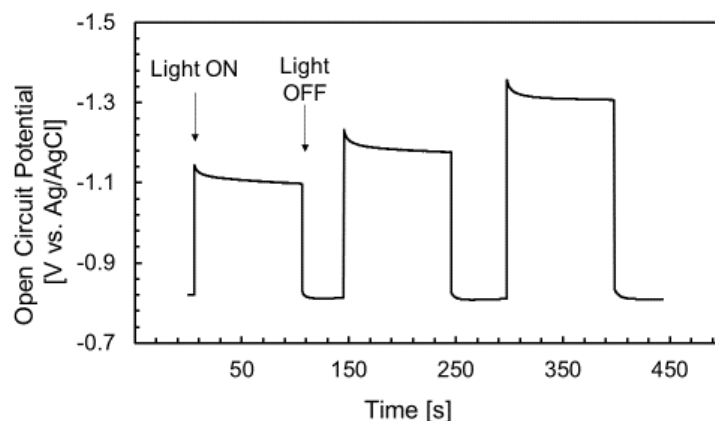


Fig. 3-6. OCP－時間特性の一例

この定常値として得られたOCPの値を、光強度のlog scaleに対してプロットすることでFig. 3-7のようなOCP-光強度特性を得る。

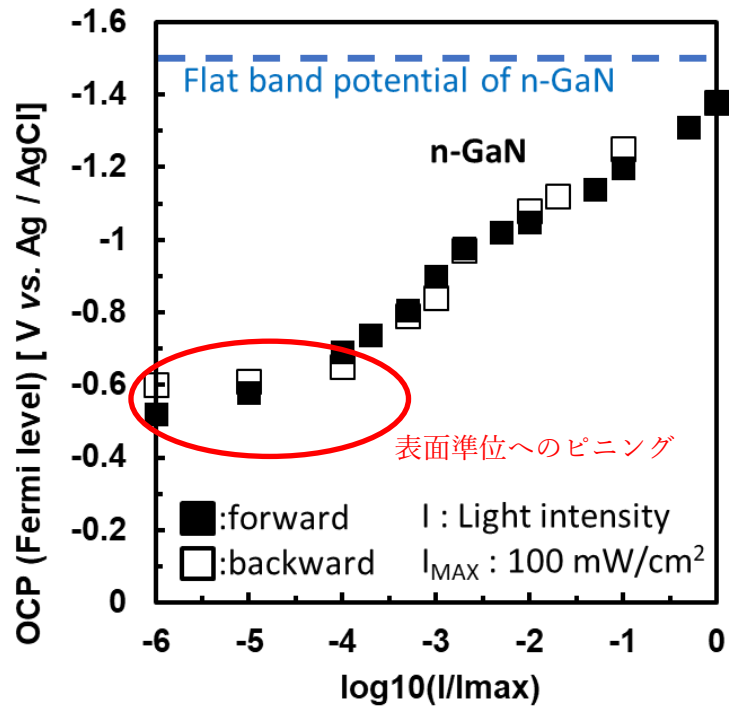


Fig. 3-7. OCP－光強度特性の一例（一部加筆・修正）[27]

OCPを用いた表面準位・バンド端電位の評価手法を以下に述べる．Fig. 3-8 に示すように、光強度が小さい時、光励起されたキャリアが表面準位を埋めきれず、擬フェルミレベルは半導体表面準位にピニングされたままとなり、一定の値を示す．これは、Fig. 3-7に示す光強度が 10^{-4} mW/cm 2 から 10^{-2} mW/cm 2 に対応する．このピニングされた電位より、表面準位のレベルを評価することが出来る．さらに光強度を増大させていくと、光生成されたキャリアが表面準位を満たし、バルクへの蓄積により空乏層の厚みが減少し、擬フェルミレベルが界面におけるバンド端電位に近づいていく．これは、Fig. 3-7の光強度が 10^{-2} mW/cm 2 から 10^2 mW/cm 2 における、log scaleの光強度に対してOCPが線形となることに対応する．

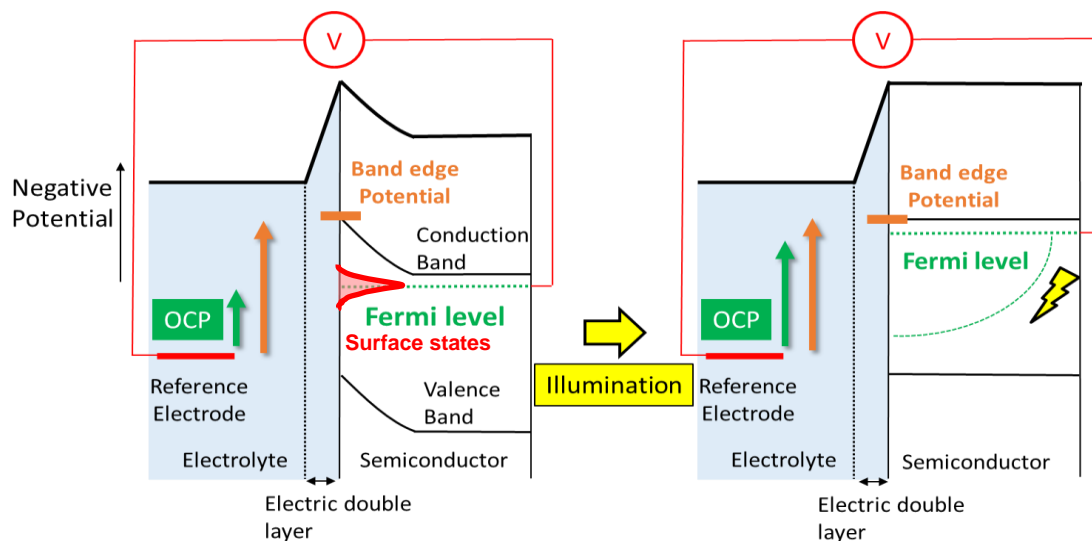


Fig. 3-8. 光照射によるバンドアライメントの変化とOCP

3.4 半導体/電解液界面バンドアライメントの導出

Fig. 3-9に示すように、OCPにより求められたフェルミレベルとMott-Schottky plotにより求められたフラットバンド電位を用いることで、ある光の照射下における半導体・電解液界面におけるショットキー接触のバンドアライメントを求めることが出来る。状態密度の高い表面準位に（擬）フェルミレベルがピンングされているとき、光強度を変化させたとしても、空乏層へのキャリアの蓄積は起こらない。そのため、擬フェルミレベルと界面におけるバンド端の電位差が一定となり、バンド曲がりには変化しない。しかし、光照射により生成されたキャリアが表面準位を満たし、空乏層へキャリアが蓄積するようになると、空乏層における電界が弱くなり、バンド曲がりには小さくなる。また、フラットバンド電位よりバンド端電位を求めるとき、(2.15) 式、(2.16) 式に従って求める。

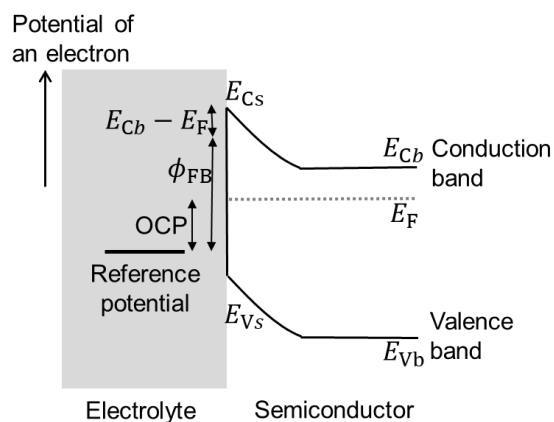


Fig. 3-10 バンドアライメントの解析手法の概念図

4 実験系の構築

本研究において提案する光誘起OCP法の実験系は電気化学セル部と入射光学系からなる。先行研究における電気化学セルでは、Inコンタクト部などをエポキシなどで被覆し、電極をエポキシ樹脂で覆い、電解液に触れないように保護する必要があった。また、エポキシにより電極の露出面積を調整することで、単一な面積にそろえていた。しかし、電気化学測定後にXPS,AFM等での評価を行う場合、このエポキシをはがす必要がある。その際、エポキシを化学的に剥離あるいは物理的に破壊しなければならない。しかし、これらの処理により、表面の状況が電気化学測定中とどの程度変化するかかわからないという問題があった。また、本実験では非常に微弱な強度の光を取り扱うため、それに配慮した光学系の構築・測定を行わなければならない。本章ではこれら実験系の改善について述べる。また、本研究は測定手法を確立するため、触媒等の表面修飾ではなく、表面をプラズマで処理し、ダメージを与えたものとの比較を行う。

4.1 電気化学セルの構成

前述のように、当研究室の先行研究において用いていた実験系では、エポキシで電極部を保護する必要があった。これは、安定的な電解液との間の電氣的導通を図るためには、電極全体を電解液に浸ける要請があったためである。本研究では、電極全体を電解液に浸すことなく、Inコンタクト部を保護し、かつ、電解液との接触面積を規格化できる図4.1のようなセルを用いて測定を行った。本セルでは、電解液に浸さないために、電極を外に出す構造となっている。また、コンタクト部は直径6 mmの穴を通して電解液と電氣的導通が取れるようになっている。コンタクト部から電解液が漏れ出さないように、接触部にはO-ringを用い、電極をばねによりセルに押さえつけることでセルと電極の密着性を高めている。

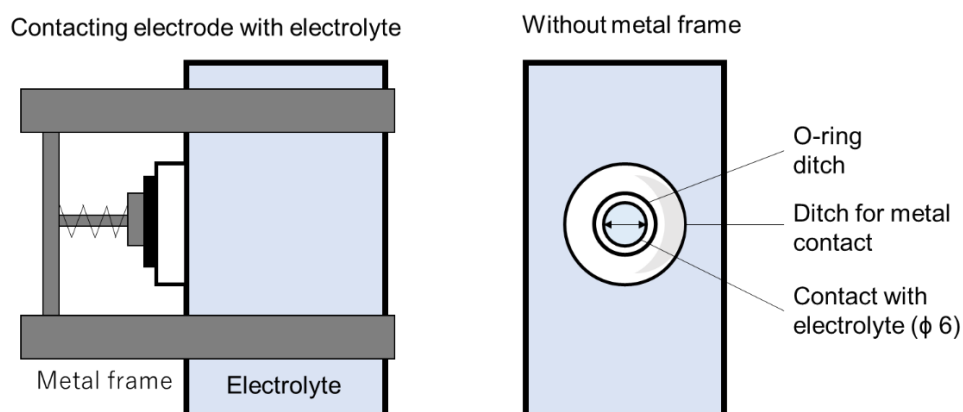


Fig. 4-1 本研究において用いた石英ガラスセル
(左：電極固定時 右:電極未固定時における背面図)

また、本研究で用いている電極は膜構造にAlN等の絶縁層を含んでいるため、電極背面に導線との金属コンタクトをとることが出来ない。そのため、表面に導線との金属コンタクトをとっているが、導線とのコンタクトにより密着性が減少するのを防ぐため、コンタクトの周りのドーナツ状の厚み部は研磨されている。また、このセルは、紫外が透過する石英ガラスにより構成されている。

この電気化学セルを用いて、ポテンショスタットを用いて三極測定を行った。三極は、n-GaN半導体電極を動作電極、銀/塩化銀電極（+0.199V vs. SHE）を参照極、白金線を対極に用いることで構成した。

4.2 光学系の構築

我々の提案する手法は、弱光強度を取り扱うため、環境光などのノイズに左右される。そのため、弱光強度領域において、どの程度まで光強度が精確であるか確かめる必要がある。我々の研究室において以前、提案した手法における光学系をFig. 4-2に示す。この系では、NDフィルタ・Xeランプ共に暗幕の中に配置している。また、先行研究では、光強度は、NDフィルタの規格通り減衰されるものとして計算した値を用いていた。したがって、先行研究における最小光強度である 10^{-5} mW/cm²のような値が実際に正しいのかどうかを評価する必要がある。

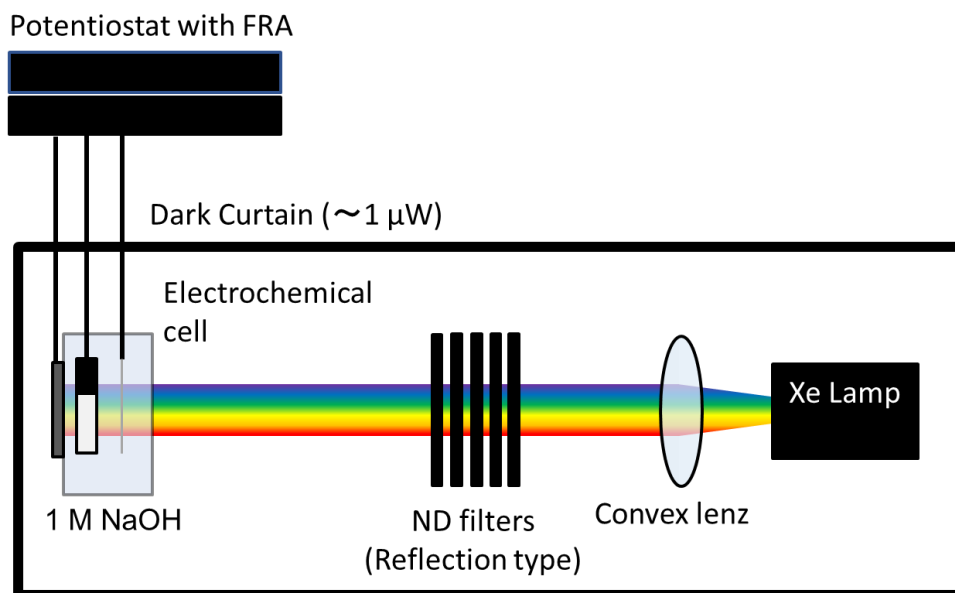


Fig. 4-2 先行研究における光学系

Fig. 4-2において、電気化学セルを光強度計に置き換えて、光強度の測定を行った結果をFig. 4-3に示す。この理論値との差は散乱光などの迷光・NDフィルタの規格の誤差が考

えられる。Fig. 4-3のTheoreticalとは、横軸・縦軸ともに光強度の理論値をプロットした特性であり、両対数グラフにおいて比例の様相（理想特性）を示す。それに対し、Experimentalとは、横軸に光強度の理論値、縦軸に光強度の実測値をとったものである。

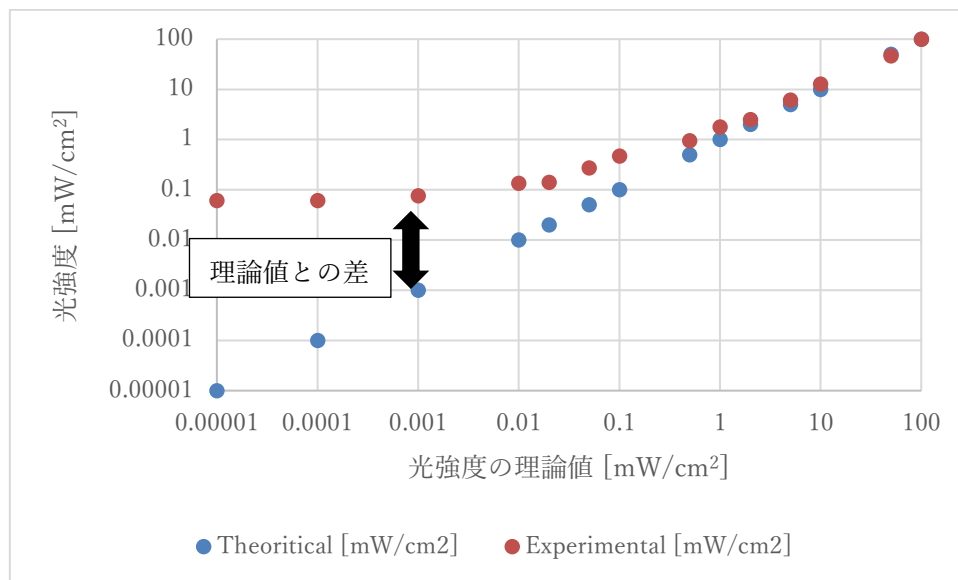


Fig. 4-3 光強度の理論値と実測値

Fig. 4-3より、実際の光強度は、1 mW/cm²程度の値までは、理論値と整合しているが、それ以下では整合しないことが分かる。そのため、先行研究の光学系における光強度の値として、NDフィルタの規格より得られる計算値を用いてはならないことが判明した。また、実測値は、0.1 mW/cm²で一定となることが分かる。NDフィルタの組み合わせを変えても光強度が変化しないことから、この領域における理論値との差は、NDフィルタの特性の違いではなく、暗幕内での反射光によるものであると予想される。

散乱光の影響を抑えるため、光源を外部に設置し、外部から光を導波させることとした。Fig. 4-4に示すような多色光であるXeランプは、バンド内準位を介したキャリアの遷移を引きおこし、それがOCP測定に影響を及ぼす可能性がある。

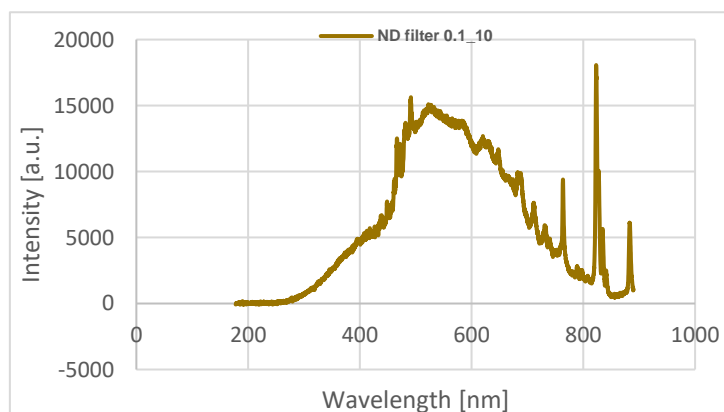


Fig. 4-4 Xe ランプのスペクトル分布 (NDフィルタ 0.1%・10%減衰有にて測定)

バンド内遷移の影響を排除するため、発行波長325 nmの単色光源であるHe-Cdレーザーを用いて測定を行った。レーザーのスポットはビームエキスパンダーを用いて、半径1.8mmにガウス分布しているものを、半径3 mmに拡張した。その際の光学系をFig. 4-5に示す。

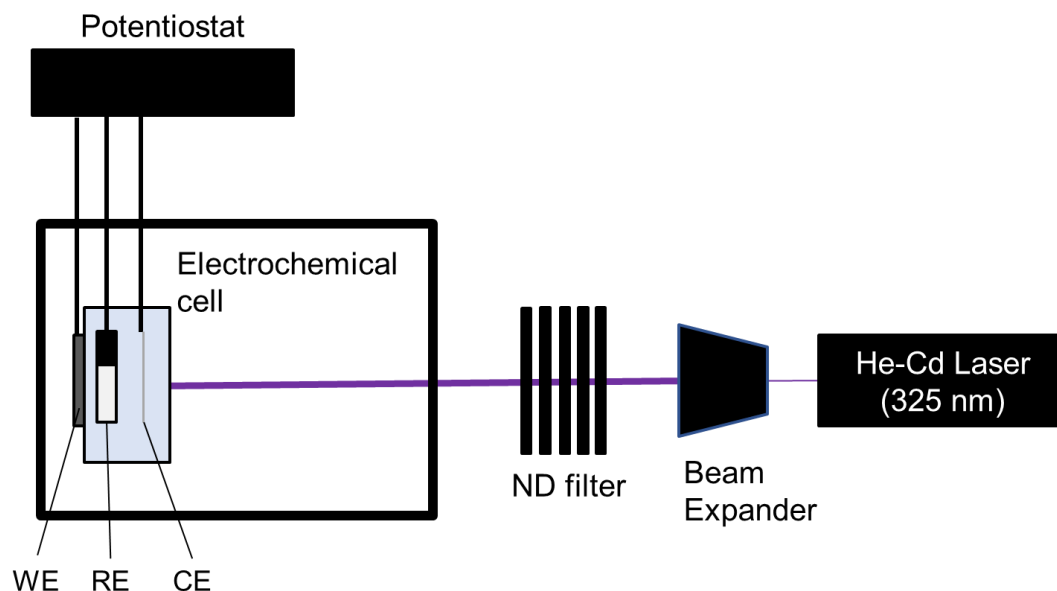


Fig. 4-5 He-Cd laserを用いた光学系

この系を用いて光強度の測定を行った結果、Fig. 4-6に示すような減衰率の値が得られた。なお、この時、レーザー光の最大強度は325 mW/cm²であった。また、このプロットには減衰率の理論値（NDフィルタ規格値からの計算値）を横軸としている。縦軸はTheoreticalが減衰率の理論値を、Laser Experimentalがレーザー光における光強度の実測値より算出した減衰率を、Xe ExperimentalがFig. 4-4に示したXe ランプにおける実験値より算出したものである。レーザーの場合、減衰率の理論値が0.00001 %の値程度までは理論値と概ね整合している。よって、Xeランプよりも弱い光強度まで整合していることが分かる。これは、光源・NDフィルタを暗幕外部に置いたことに起因する散乱光の低減によるものである。

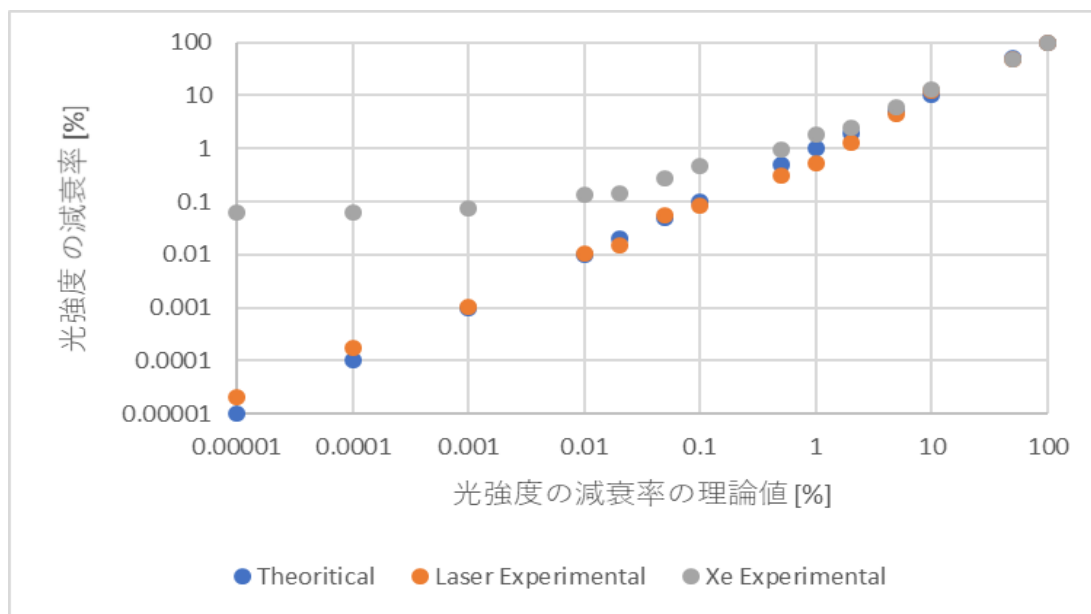


Fig. 4-6 光強度の減衰率の理論値との比較

この光学系を用いて、より暗領域までの光強度の減衰率の理論値と実験値との比較を行った結果をFig. 4-7に示す。減衰率が 10^{-5} %まで概ね光強度はNDフィルタの指示値通りに減衰していることが分かる。最も光強度が小さい時 (5 nW/cm^2) の減衰率は 10^{-6} %であった。また、光照射孔を開けたまま光照射をやめた場合の光強度は 3 nW/cm^2 程度であるため、暗幕外部からの入射光の影響によるものと思われる。また、このパワーメーターの測定限界の最低値は 20 pW であり、レーザースポットを考慮した光強度で考えると、 100 pW/cm^2 に相当する。そのため、この差が測定器由来の物に起因していることは考えづらい。

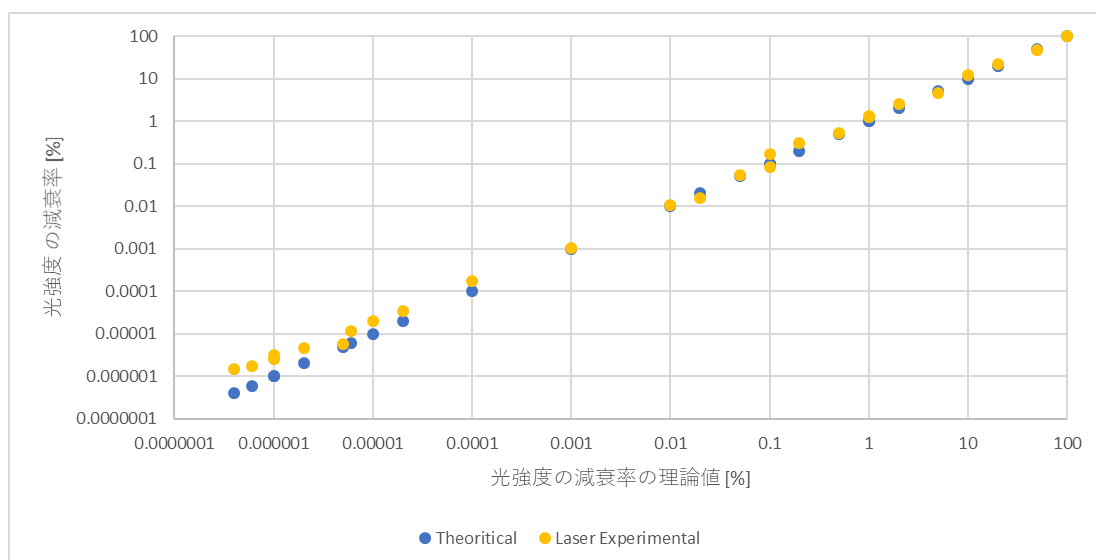


Fig. 4-7 より暗領域中のレーザーにおける減衰率の理論値と実験値の比較

4.3 半導体電極の作製プロセス

本節では、本研究における電気化学測定の際の半導体電極の準備プロセスについて述べる。半導体電極はFig. 4-8に示すSi基板上（0001）方向n-GaN エピタキシャル単結晶を用いた。

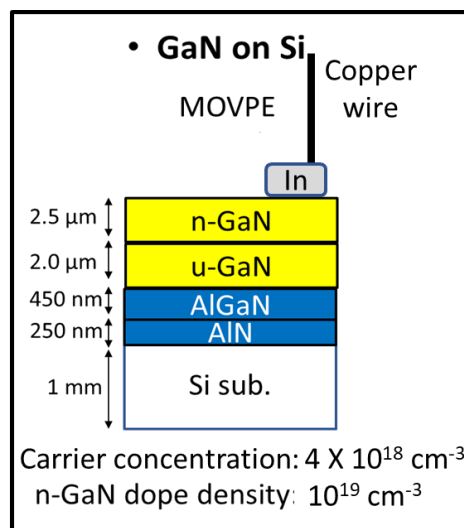


Fig. 4-8. 測定に用いたn-GaNの膜構造

本研究では、このn-GaN表面にダメージを与えるため、Arプラズマ中にn-GaNを曝した。Ar プラズマによるダメージ導入にはReactive Ion Etcher (NR-10)を用いた。プラズマプロセス中の条件をTab. 4-1 に示す。

Tab. 4-1. Arプラズマ条件

| Power [mW] | Ar 分圧 [Pa] | Ar 流量 [sccm] | 時間 [s] |
|------------|------------|--------------|--------|
| 25 | 2 | 20 | 90 |
| 50 | 2 | 20 | 90 |
| 75 | 2 | 20 | 90 |
| 100 | 2 | 20 | 90 |

また、プラズマ生成中におけるチャンバー内の様子をFig. 4-9に示す。励起Arの緩和による紫～紫外の発光が確認された。



Fig. 4-9. プラズマチャンバー内におけるArプラズマ

Arプラズマに暴露された後、Fig.4-8に示すように、Inによりオーミックコンタクトを形成し、そこにCu線を導線として接触させた。この電極表面はアセトン・IPA・純水中で順に2分間ずつ超音波洗浄機を用いて有機洗浄を行った。なお、ダメージを与えていないn-GaNについては、表面酸化膜を1M HCl中で1分間エッチングを行った。なお、このエッチング手法はn-GaNの酸化膜のエッチングとしてよく知られた手法である[36]。

5 インピーダンス測定による半導体/電解液界面

の評価

光誘起OCP法との比較のため、従来用いられていたインピーダンス分光を用いて、界面におけるバンドアライメントの評価結果について先んじて述べる。この手法は、解析が等価回路のパラメータに不確実性をもつモデル依存のものであるが、界面におけるバンド端電位・表面準位について評価することが出来る。

5.1 表面未修飾の半導体電極における Mott-Schottky plot と

表面準位

表面をArプラズマに暴露していないn-GaNにおいて、電気化学インピーダンス測定を行った。その際、直流バイアス電圧は-1.8 V vs. Ag/AgClから+0.2 V vs. Ag/AgClまで0.1V刻みで変化させ、それぞれのバイアス下で10 mVの交流振幅を加えて測定は行った。なお、測定周波数範囲は0.1 Hzから20 kHzとした。求められたインピーダンスの値を先行研究で用いられているFig. 3-4の等価回路を用いてフィッティングを行うことで、回路の各成分のパラメータの抽出を行った。Fig. 3-4の等価回路の要素の内、 C_{bulk} が空乏層へのキャリアの蓄積を意味している。Fig. 5-1に、 C_{bulk} を各印加バイアス電圧に対してプロットすることで得られたMott-Schottky plotを示す。

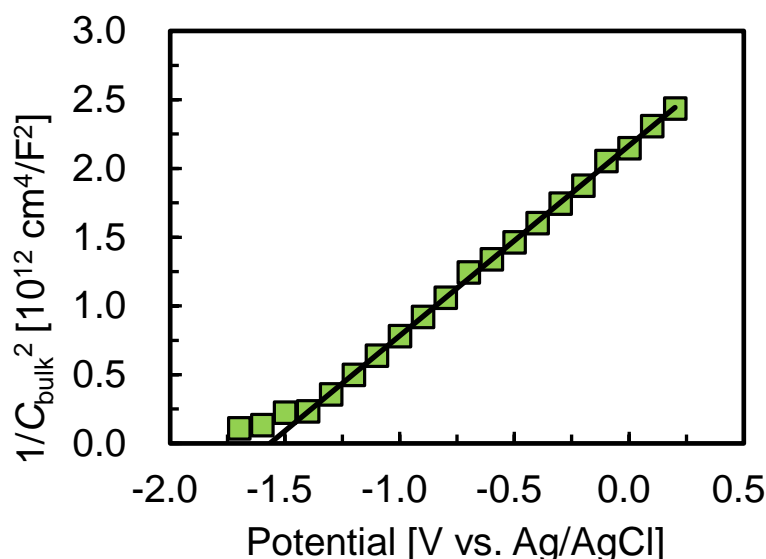


Fig. 5-1. 表面未修飾のn-GaNにおけるMott-Schottky plot

Fig. 5-1における、Potential軸との交点より、フラットバンド電位は、-1.57 V vs. Ag/AgClと求めることが出来た。また、GaNの比誘電率を文献[37]にならい、10.4とすると、Fig. 5-1の傾きと式 (3.6) よりドープ濃度は、 $1 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$ と見積もることができた。さらに表7-1のホール測定から求められたキャリア濃度 $4 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ と、伝導帯の有効状態密度 $N_c = 1.82 \times 10^{24} [\text{m}^{-3}]$ [37]より、フラットバンド電位とn-GaNの表面における伝導帯下端の電位の差は、0.007 Vと求められる。したがって、n-GaN表面における伝導帯下端は、1M NaOH中で-1.57 V vs. Ag/AgClと求められた。このフラットバンド電位の値は、pH 14程度の電解液中のn-GaNにおいて、他の等価回路を用いてフィッティングした過去の報告[38]とおおむね一致している。別の等価回路を用いても同様の物理パラメータを表しているため、この解析は妥当であるといえる。

また、Fig. 3-4の等価回路中の C_{trap} が半導体表面準位へのキャリアの蓄積を意味しており、この C_{trap} と式 (3.7) より、表面準位の状態密度を見積もることが出来る。その状態密度を各印加バイアス電圧に対してプロットした図がFig. 5-2である。各印加バイアス電圧は、参照極に対する電位を表しており、測定中はその電位にFermi準位が定まる。よって、小信号解析において、キャリアの蓄積・脱出の応答を示すのはフェルミ準位近傍であるから、印加バイアス電圧の値がそのまま、表面準位が存在する電位に対応すると考えられる。従って、Fig. 5-2より、-1.1 V vs. Ag/AgClに表面準位が多く存在することが示唆される。Fig. 5-1より求められたように、n-GaN表面の伝導帯端は-1.57 V vs. Ag/AgClであるから、伝導帯端から0.5 V程度の位置に表面準位が多く存在することが示唆された。また、この表面準位のレベル・密度は、HClエッチングを行ったn-GaNにおける表面準位の報告値に、おおむね一致している[19]。この報告において用いられた等価回路はこのフィッティングで用いたFig. 3-4とは異なるものであったため、得られた表面準位の分布は妥当であると考えられる。

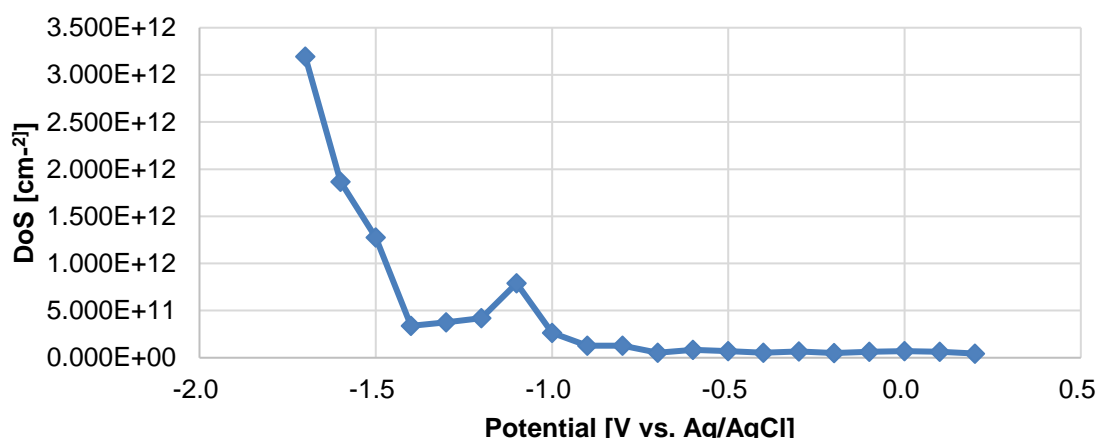


Fig. 5-2. 表面未修飾のn-GaN (HClエッチング後) における表面準位

5.2 Arプラズマ修飾後の半導体電極におけるMott-Schottky

plotと表面準位

表面を75 WのArプラズマに暴露したn-GaNにおいても、暴露していないn-GaNと同様の条件で電気化学インピーダンス測定・フィッティングを行った。しかし、 $1/C_{\text{bulk}}^2$ がpotentialに対して線形とならず、Mott-Schottky plotよりn-GaN層のフラットバンド電位の値を定めることはできなかった。

また、この75 WのArプラズマに暴露されたFig. 3-4の等価回路中の C_{trap} と式 (3.7) より求められた各印加バイアスにおける表面準位の状態密度を、Fig. 5-2に追加したものがFig. 5-3である。Fig. 5-3において、Arプラズマに未暴露のn-GaNと暴露後のn-GaNよりを比べることで、Arプラズマ暴露により-1.6 V vs. Ag/AgClから-0.8 V vs. Ag/AgClの範囲で表面準位が増大したことが分かる。また、特に-0.2 V vs. Ag/AgCl近傍の位置に偏在することが示唆された。偏在していない表面準位は、Arイオンの衝突、または2次的な衝突による元素非選択的な表面近傍のdisorderに起因すると考えられる。また、偏在する表面準位は、反応による元素選択的エッチングに起因すると考えられる。後に示すXPSの結果より分かるように、Arプラズマへの暴露により、GaNの表面の窒素が優先的にエッチングされている。そのため、-0.25 V vs. Ag/AgClに存在するピークは、この窒素のエッチングに起因すると考えられる。窒素のエッチングにより、窒素空孔・Gaのダングリングボンドが生成することが考えられる。過去の報告では、GaNの0001面において、Gaのダングリングボンドに起因する表面準位が伝導帯下端から0.5-0.7 V価電子帯側に存在することが計算により示唆されている[39]また、GaNにおいて水素プラズマにより生成された窒素空孔に起因する深いドナー準位が伝導帯端から0.5 V価電子帯側に存在することが実験により示されている[40]。

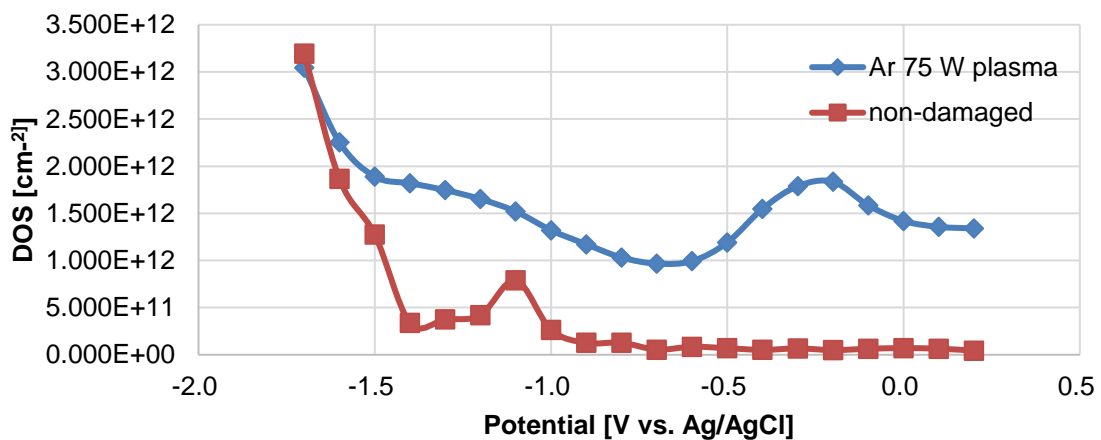


Fig. 5-3. Ar plasma暴露後のn-GaNにおける表面準位

6 光誘起OCP法による半導体/電解液界面の評価

本章では、本研究で提案する手法である光誘起OCP法を用いて半導体/電解液界面の評価を行った結果を示す。この手法と前章のインピーダンス分光による結果と対応させることで、この手法の有用性を示す。

6.1 暗状態におけるOCP測定

実験方法にて述べたように、OCPは参照極に対するフェルミレベルの位置を与える。また、理論の節に述べたように、フェルミレベルは電解液中のredox準位に理論的には揃う。しかし、実際に水分解の系では水素のレドックス準位と酸素のレドックス準位の2種類が反応に関わるため、どちらと揃うのかを明確に示すことは難しい。本研究では、弱光強度におけるOCPを厳密に取り扱うため、フェルミレベルが光無照射時においてどこに来るのかを評価した。Fig.6-1に暗状態（1 nW/cm²）における1M NaOH中のn-GaNのOCPの時間変化を示す。なお、この横軸の0は、測定開始時間を意味しており、電解液と接触しはじめた時間ではない。

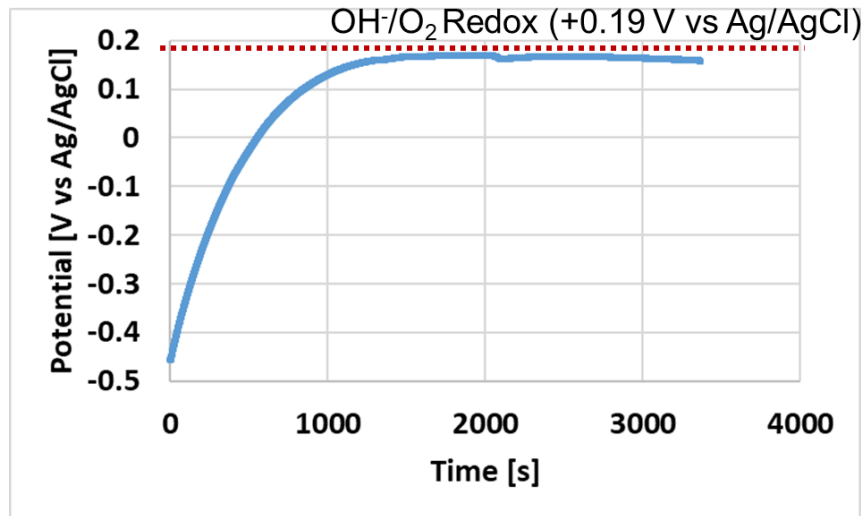


Fig. 6-1. 光無照射時における1M NaOH水溶液中のn-GaNにおけるOCP—時間特性

酸素生成のレドックス準位 $U(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ は (6.1) 式で表される。

$$U(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = U^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{kT}{4e} \ln \left(\frac{a_{\text{O}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right) - \frac{kT}{e} \ln 10 \times \text{pH} \quad (6.1)$$

a_{O_2} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれ酸素、水の活量である。 $U^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ は標準状態における酸素生成のレドックス準位（+1.23 V vs. SHE）である。この式より、塩基性、つまりpHが高いとき、酸素のレドックスが負側にシフトする。水は溶媒であり、多量に存在するため、 $a_{\text{H}_2\text{O}}$

は1として良い。この時、 a_{O_2} を1と仮定し、活量項を無視すると、pH14である1M NaOH中では、-0.84 Vのシフトがおきるため、酸素のレドックス電位は、+0.39 Vとなる。ここで、Ag/AgCl電極電位が+0.2 V vs. SHEであることを用いると、酸素のレドックスは+0.19 V vs. Ag/AgClとなる。この値をFig. 6-1中に破線で示した。Fig.6-1より分かるように、1M NaOH中のn-GaNのOCPは時間の経過とともに、酸素のレドックス準位へと近づくことが分かった。

以下、この理由について考察する。OCPの変化は、半導体内でのフェルミレベルの変化・バンド端の電位の変化の両方の影響が考えられる。バンド端の電位のシフトは、特異吸着イオンに影響されるため、1M NaOH中において吸着するOH⁻がバンド端の電位に影響を及ぼすはずである。しかし、OH⁻の吸着は電位を負にシフトさせるはずであるので、この漸近がバンド端電位のシフトに対応しているわけではないと考えられる。従って、OCPの変化が、半導体内でのフェルミレベルが価電子帯側に向かう、つまり、バンド曲がりが増大することによる、と考えると、電解液に電子が注入されることとなる。pH14下の水素イオンが存在しない環境において、電子の受容体として考えられるのは酸素であり、元々少量の溶存酸素がさらに減少することとなる。この時、式(6.1)第2項の a_{O_2} が減少するため、酸素のredox準位は+0.19 V vs. Ag/AgClより負にシフトすることとなるが、そのシフト量は溶存酸素量が1桁変化した時、15 meV変化する。しかし、最終的には+0.19 V vs. Ag/AgClに漸近するため、この影響は小さいと考えられる。従って、拡散は反応より早いと考えられる。

また、漸近した後、OCPの値は、+0.16 V vs. Ag/AgClとなり、-0.03 Vのオフセットがレドックス準位との間で見られた。+0.19 Vの導出において酸素の活量項を1と定義した。しかし、25°C、1気圧において、純水に溶解する飽和O₂濃度は8.11 mg/Lであり、このとき、 a_{O_2} は、 2.5×10^{-4} となるため、(6.1)式第2項におけるシフト量は-0.054 Vとなる。これより酸素濃度が低い時、より負側へのレドックス準位のシフトが大きくなる。従って、半導体と電解液との間で平衡が成立しているとする、少なくとも-0.02 V程度の正へのレドックス電位シフトが複合して起きていることが考えられる。要因として考えられるのは、(6.1)式第3項におけるpHが14よりも少なくとも0.3低い13.7であると、このシフトが説明できる。

次に、1M HCl中で同様の測定を行った結果をFig. 6-2に示す。

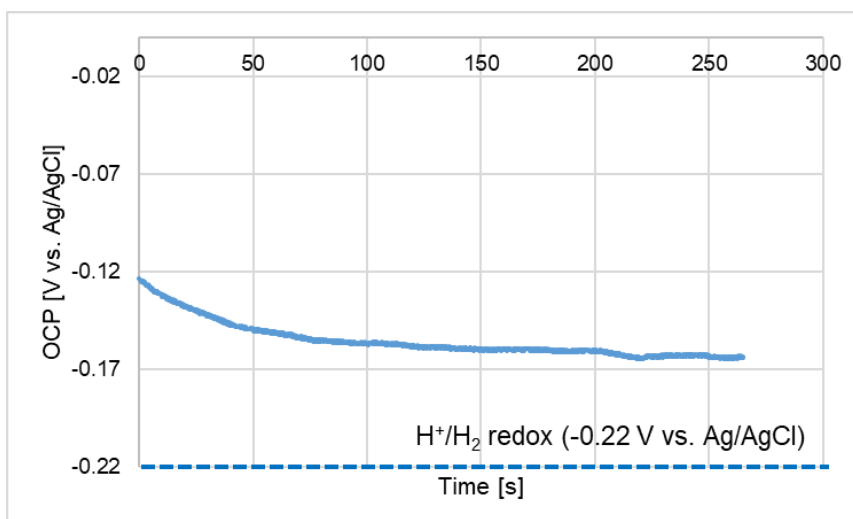


Fig. 6-2. 暗状態（光強度 1 nW/cm²）における1M HCl水溶液中のn-GaNにおけるOCP一時間特性

水素生成のレドックス準位 $U(\text{H}^+/\text{H}_2)$ は (6.2) 式で表される。

$$U(\text{H}^+/\text{H}_2) = U^0(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{kT}{2e} \ln(a_{\text{H}_2}) - \frac{kT}{e} \ln 10 \times \text{pH} \quad (6.2)$$

a_{H_2} は水素の活量である。 $U^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ は標準状態における酸素生成のレドックス準位 (0 V vs. SHE) である。 (6.2)式より、酸性、つまりpHが低いとき、水素生成のレドックスが負側にシフトする。 活量すべて1と仮定し、活量項を無視すると、pH0程度である1M NaOH中では、酸素のレドックスは- 0.22 V vs. Ag/AgClとなる。 この値をFig. 6-2中に破線で示した。 Fig.6-2より分かるように、1M HCl中のn-GaNのOCPは時間の経過とともに、水素生成のレドックス準位へと近づく。 これは、0.05 V程度のオフセットが観察された。 以下にこの理由について考察する。 0.05 V程度の正のシフトは、水素イオンの表面特異吸着によるバンド端シフトによるものであると考えられる。

また、表面を75 WのAr plasmaに暴露されたn-GaNを暗状態・1M NaOH中でOCPを測定した結果をFig. 6-3に示す。 なお、Fig. 6-3において、Arプラズマに暴露していないサンプルとの比較を行っているが、この際、上で述べたように、横軸の0は測定開始時間を意味しているのであり、電解液との接触開始からの厳密な時間を意味していない。 そのため、Arプラズマの処理の有無による定常値の比較は可能であるが、定常値に至るまでの時定数の精確な比較はできない。

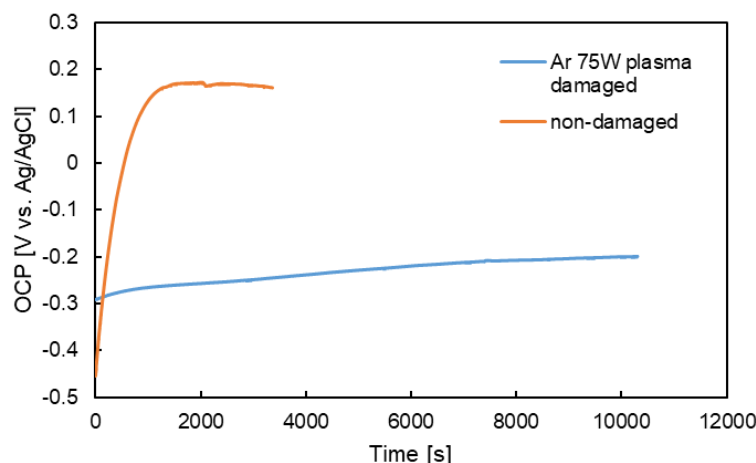


Fig. 6-3. 暗状態（光強度 1 nW/cm^2 ）における1M NaOH水溶液中の75 W Ar plasmaによる表面処理を施したn-GaNにおけるOCP—時間特性

Fig. 6-3より、Arプラズマによる処理を施したものについては、OCPが酸素のredoxとの差が、10000秒以上経過後も0.4 Vとなり、酸素redoxとの間で平衡が成立しないように見られた。これは、後に示す光電子分光による結果から得られたように、表面酸化膜の影響によるものと考えられる。表面酸化膜が、半導体内部と電解液中との間のキャリア移動を阻害し、電氣的に絶縁することで、電解液と半導体内での電子の化学ポテンシャルが平衡に至らないことを示していると考えられる。つまり、定常値であるように見えるこの-0.2 V vs. Ag/AgClは、半導体内部のみで化学ポテンシャルの平衡が成り立っている。したがって、この電位は、プラズマ処理後のn-GaNに存在する表面準位・または酸化膜との間の界面準位の電位である可能性を示唆している。

6.2 表面未修飾の半導体電極における光誘起OCP法を用いたバンドアライメントの評価

暗状態にて平衡に至った後、光強度を変化させながら光照射を行い、OCPの測定を行った。先行研究ではXeランプを光源として用いていたが、本研究では光強度の規格化・発光波長の単色化のため、He-Cdレーザーを用いた。レーザーを用いたことによるOCP-光強度特性との差を比較するため、Xeランプを光源として用いた時のArプラズマに暴露していないn-GaNにおいて、OCPの安定値を光強度に対してプロットした図をFig. 6-4に示す。

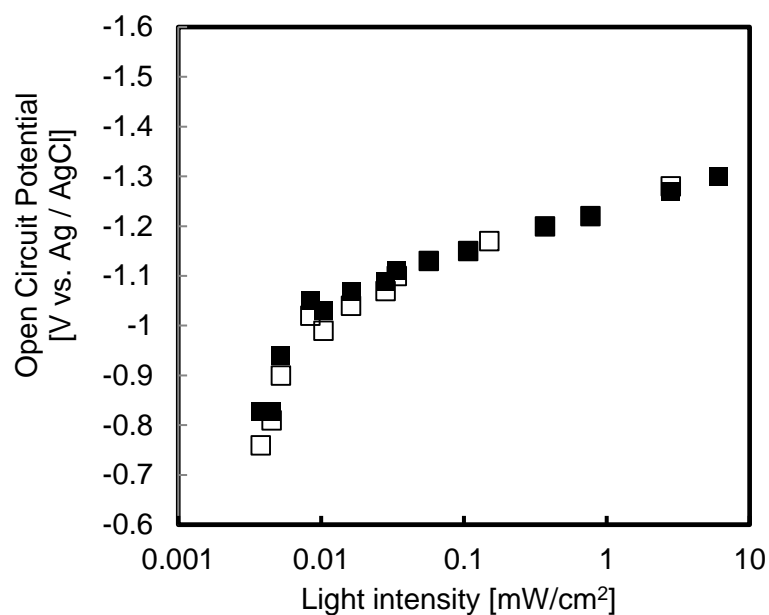


Fig. 6-4. Xeランプを光源として用いた時のArプラズマに暴露していないn-GaNのOCP-光強度特性

なお、この時の光強度は、Fig. 4-4の発光スペクトルより、GaNのバンドギャップである3.4 eVを超えるエネルギーをもつ光の強度は、全体の光強度の6 %であったことより算出している。Fig. 6-4のXeランプ光源の結果において、光強度増大後、減少させることによるヒステリシスは確認されなかったが、OCP-光強度特性の傾きが変化する点が確認された。その時の光強度は 10^{-2} mW/cm²であり、その時の電位は-1.0 V vs. Ag/AgClであった。この傾きの変化は、再結合レートの急激な変化を意味しており、フェルミレベルが表面準位へのピニングから外れたことに起因すると推測される。

また、レーザーを用いた時のArプラズマに暴露していないn-GaNにおいて、OCPの安定値を光強度に対してプロットした図をFig. 6-5に示す。

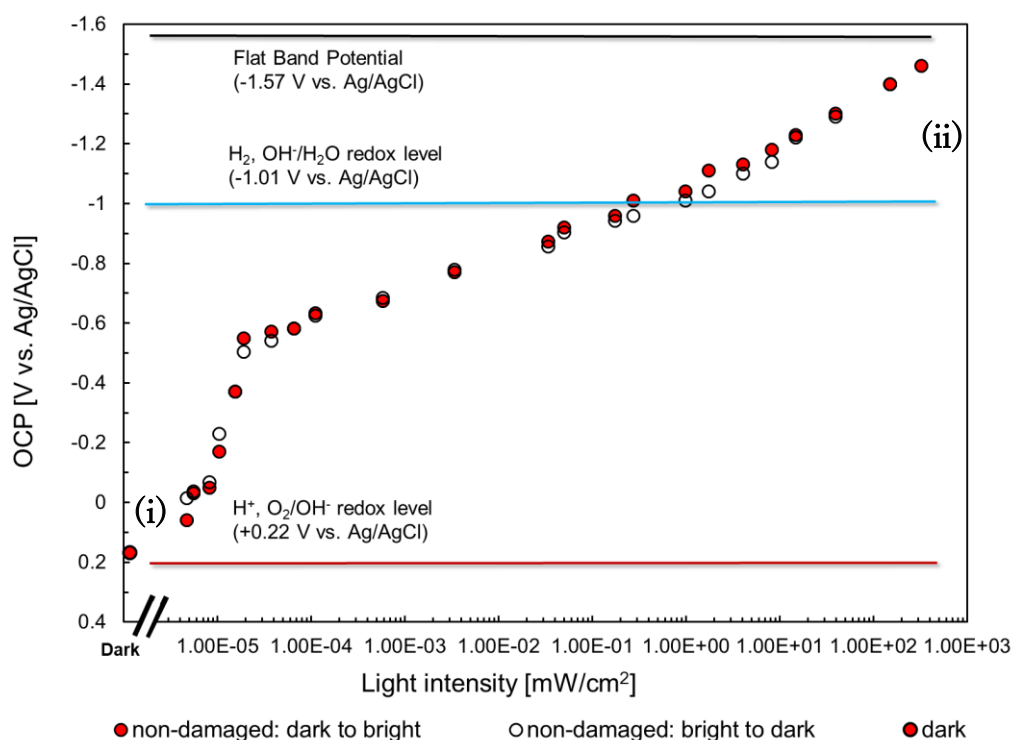


Fig. 6-5. He-Cdレーザーを光源として用いた時のArプラズマに暴露していないn-GaNのOCP-光強度特性

Fig. 6-5から、Arプラズマに暴露されていないGa_{0.99}Nでは、光照射強度の対数にほぼ比例してOCPが変化することが分かる。しかし、その傾きは、光強度が 2×10^{-5} mW/cm²近傍で変化する。その時の電位は-0.5 V vs. Ag/AgClであった。また、光強度の増大・減少によるヒステリシスは見られなかった。

以下にこの理由について考察する。まず、傾きについて考察を行う。光照射によりOCPが負にシフトするのは、OCPと一致している電子の擬フェルミが伝導帯に近づくためである。擬フェルミレベルは、光励起キャリアのバルクへの蓄積による空乏層の変化、表面準位へのキャリアの捕捉により、伝導帯へと近づく。光強度が 5×10^{-6} mW/cm²から 2×10^{-5} mW/cm²までの急峻な変化は、生成されたキャリアが表面準位を埋めていくことに対応し、 2×10^{-5} mW/cm²以降はバルクへの蓄積によりフラットバンドに漸近していると考えられる。

Fig. 6-4のXeランプにおける測定にも同様の特性が見受けられたが、傾きの変化する電位が-1.0 V vs. Ag/AgClであり、光強度は0.01 mW/cm²であった。この差は、多色光であることによるギャップ内励起キャリアの影響であると考えられる。そのため、解釈の簡便化のためには、単色光であるレーザーを用いた方が良いことが示された。

Mott-Schottky plotにより求められたフラットバンド電位とOCPにより求められたフェルミレベルを組み合わせることで、Fig. 6-6のようなバンドアライメントを得ることが出来る。

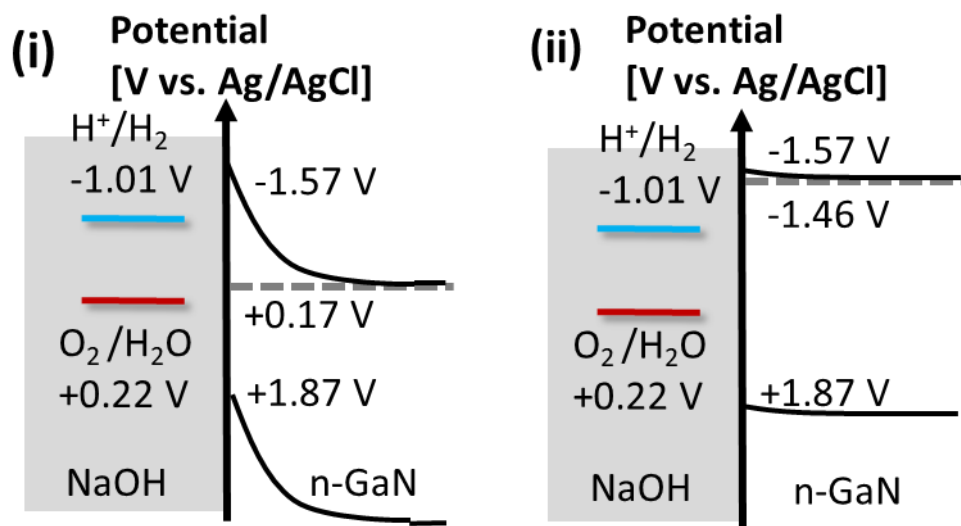


Fig. 6-6. Arプラズマに曝していないn-GaNのバンドアライメント ((i), (ii)はそれぞれFig.6-5の(i), (ii)の光強度のレーザー光照射下に対応)

6.3 Arプラズマ修飾後の半導体電極における光誘起OCP法を用いたバンドアライメントの評価

次に、表面をArプラズマに曝し、ダメージを与えたn-GaNにおいて、OCPの安定値をレーザー光強度に対してプロットした図をFig. 6-7に示す。

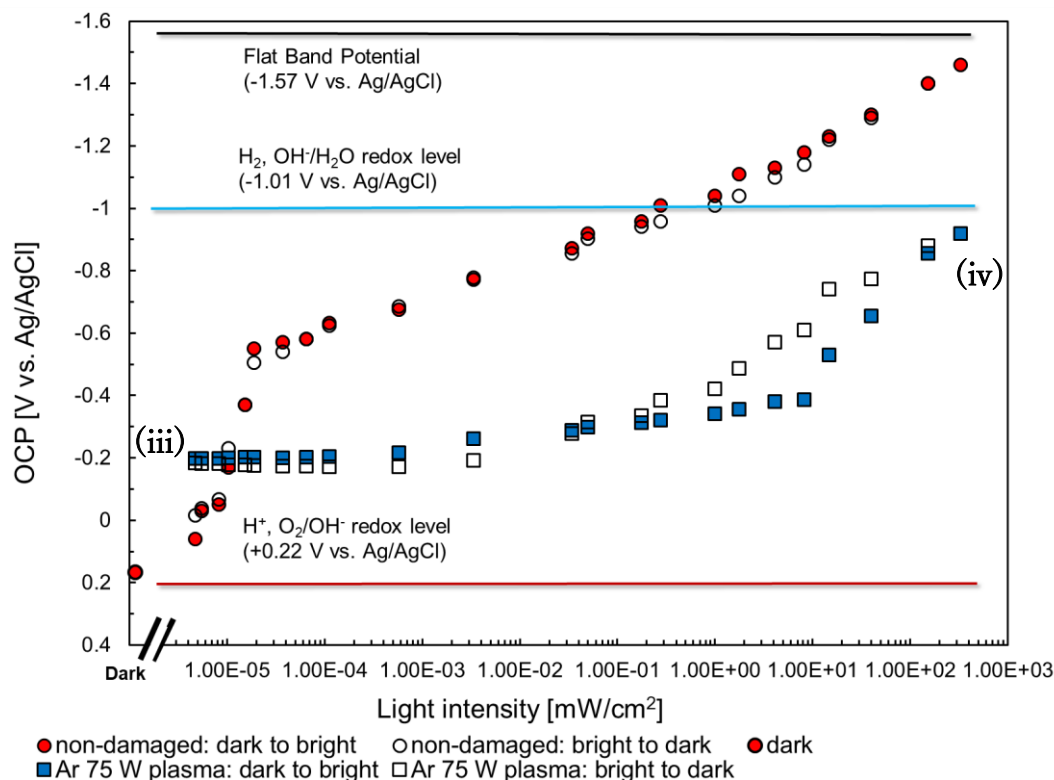


Fig. 6-7. Arプラズマ処理の有無によるn-GaNにおけるOCPのレーザー光強度依存性の比較

Fig. 6-7より、Arプラズマによる欠陥が導入されたn-GaNにおいては、傾きが大きく変わる点が光強度が8 mW/cm²、電位が-0.4 V vs. Ag/AgCl程度となった。8 mW/cm²以下の照射強度においては、OCPが-0.2 V vs. Ag/AgClから-0.3 V vs. Ag/AgClの間に固定され、光強度に対するOCPの変化量が暴露していないものと比べ小さいことが分かった。これは、Arプラズマにより導入された表面準位にフェルミレベルがピンングされていたためと考えられる。このピンングの準位はFig. 5-6のインピーダンスより得られた表面準位の状態密度のピーク位置とも一致する。

また、 1×10^2 mW/cm²から 1×10^0 mW/cm²まで光強度を減少させた時、OCPの傾きがArプラズマに暴露していないn-GaNにおける傾きとほぼ一致していることが分かる。この傾きの一致は、光強度の変化によるフェルミレベルの変化量が一致することを意味している。つまり、再結合のレートが等しいということを意味している。これは、Arプラズマに

より導入されたダメージ層よりも、表面から空間的に深い位置に存在するダメージを受けていないn-GaNが応答したものと考えられる。同じn-GaN層が応答しているのにもかかわらず、OCPの値に0.55 V 程度の差がみられることから、この差は、暴露前後におけるダメージ層・電解液中電気二重層の変化による表面におけるバンド端エネルギーの変化と考えられる。これにより、光誘起OCP法では、表面に適当な修飾を施した時の表面におけるバンド端エネルギーの差を評価できることが示された。

このバンド端エネルギーの変化より、Arプラズマに暴露したn-GaNのバンドアライメントは、Fig. 6-8のように求めることができる。ここで、バンド端エネルギーは、フラットバンド電位としてArプラズマに暴露していないn-GaNにおいて求められた-1.57 V vs. Ag/AgClと傾きが等しい部分のOCPの差より得られた $+0.55 \text{ V} \pm 0.04 \text{ V}$ のバンド端エネルギーシフトを組み合わせることで求めた。このとき、0.5 V、0.04 Vはそれぞれ、 10^2 mW/cm^2 から 10^{-1} mW/cm^2 の各照射強度におけるOCPの差の平均、標準分散である。

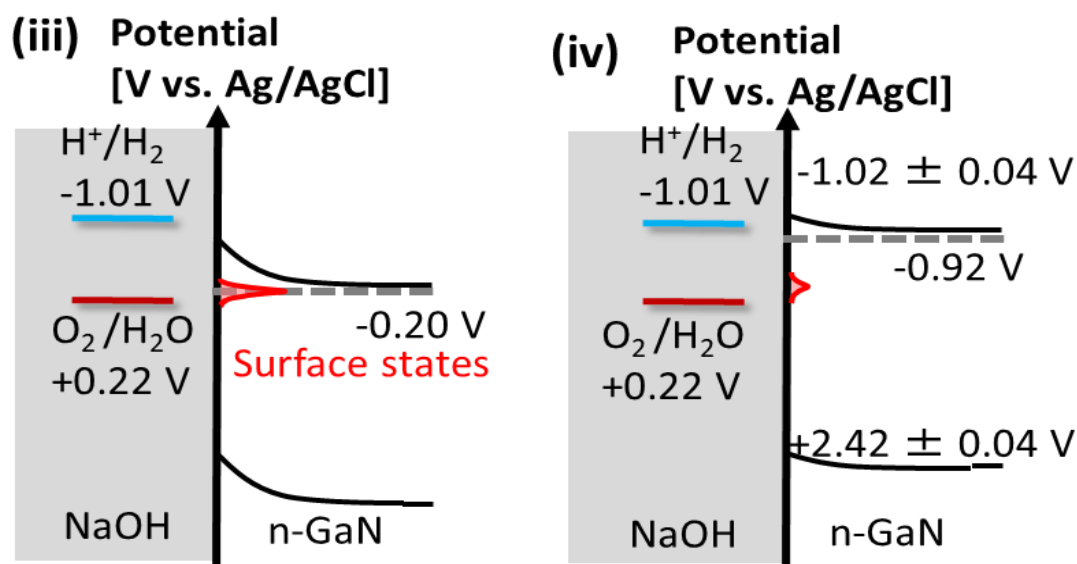


Fig. 6-8. Arプラズマに暴露したn-GaNのバンドアライメント ((iii), (iv)はそれぞれFig.7-7の (iii), (iv)の光強度のレーザー光照射下に対応)

Fig.6-8より、伝導帯から0.8 V程度正側に表面準位があることが示唆される。この準位の起源について調べるため、75 W Arプラズマに暴露したn-GaNと暴露していないn-GaNにおいて、真空中でphotoluminescence測定を行った。その結果をFig. 6-9に示す。その際の測定結果をFig. 5-5に示す。なお、この時、測定温度は10 Kであり、励起光強度は 1.2 mW/cm^2 であった。

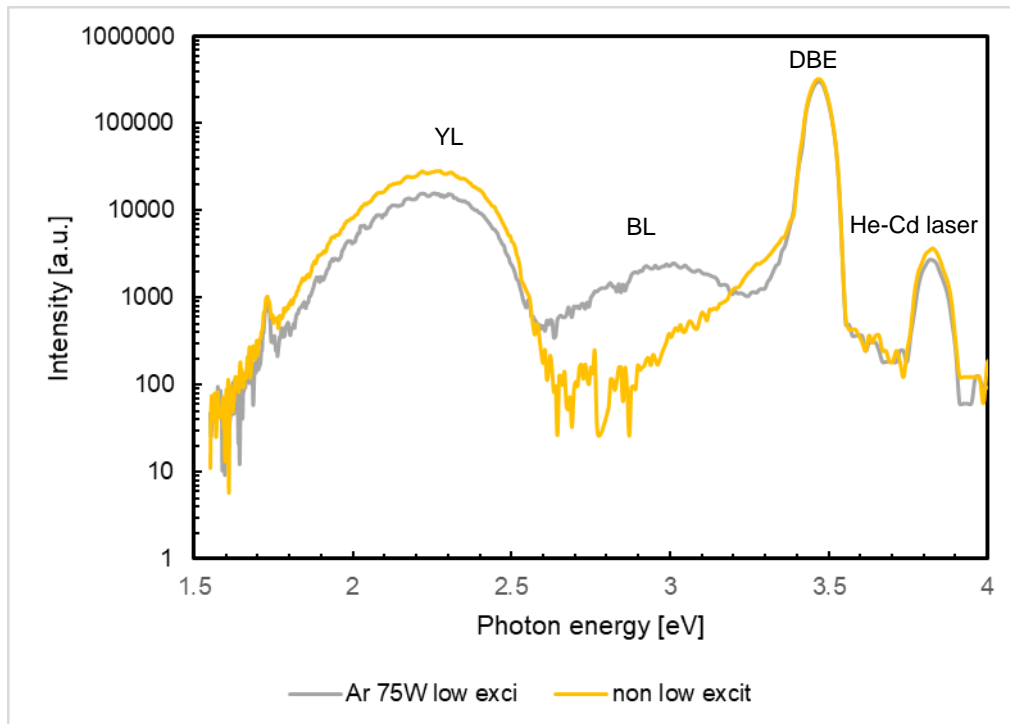


Fig. 6-9. n-GaNの真空中photoluminescenceへのArプラズマの影響

Fig. 5-5において、3.81 eVのピークはHe-Cdレーザーの散乱光である。また、3.46 eVのピークはDonor bound excitonの発光である。Arプラズマ暴露後、3.00 eVをピークとして、2.5-3.2 eVの位置にブロードな発光スペクトルが現れたことが分かる。つまり、伝導帯端または価電子帯から0.5 V近傍に広がる準位の存在を示唆していると考えられる。なお、この発光は、過去の報告における、Arプラズマに暴露にn-GaNは3.00 eV近傍にluminescenceを持つことと整合している[41]。また、プラズマ暴露されたGaInにおいて伝導帯から0.5-0.7 V正側にNの空孔・Gaのダングリングボンド起因の表面準位が出来るとということが報告されている[39], [40], [42]。従って、これらの欠陥にピニングされていることが想定される。

また、光強度増大後に減少させたことによるヒステリシスが確認された。この原因について考察するため、AFMにより表面形状を観察した。電気化学測定前後のAFM像をFig. 6-10に示す。

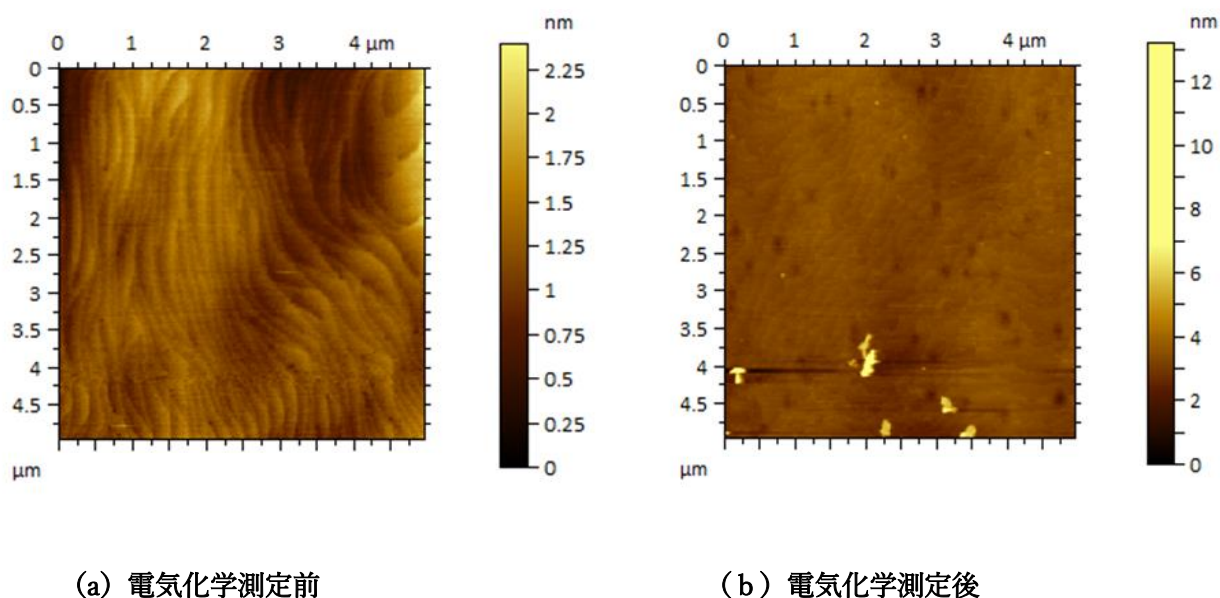


Fig. 6-10. OCP測定前後のAFM像

Fig. 6-10(a), (b)より、電気化学測定後、表面に直径 $0.25\ \mu\text{m}$ 程度のピットが観察されるようになったことが分かる。Arプラズマに暴露したn-GaNの表面には暴露していないものと比べ、厚い酸化膜が存在したことが予想される。酸化膜である Ga_2O_3 はバンドギャップがGaNに比べて大きく、電子・ホール両キャリアに対して障壁として働く。そのため、このピットは、表面の酸化膜中に存在した、キャリアの導通しやすい欠陥の存在した場所であったと考えられる。さらに、光強度増大から減少までの1サイクル行ったものと、3サイクル行ったものの比較を行った。その時のOCPの光強度依存性をFig. 6-11に示す。

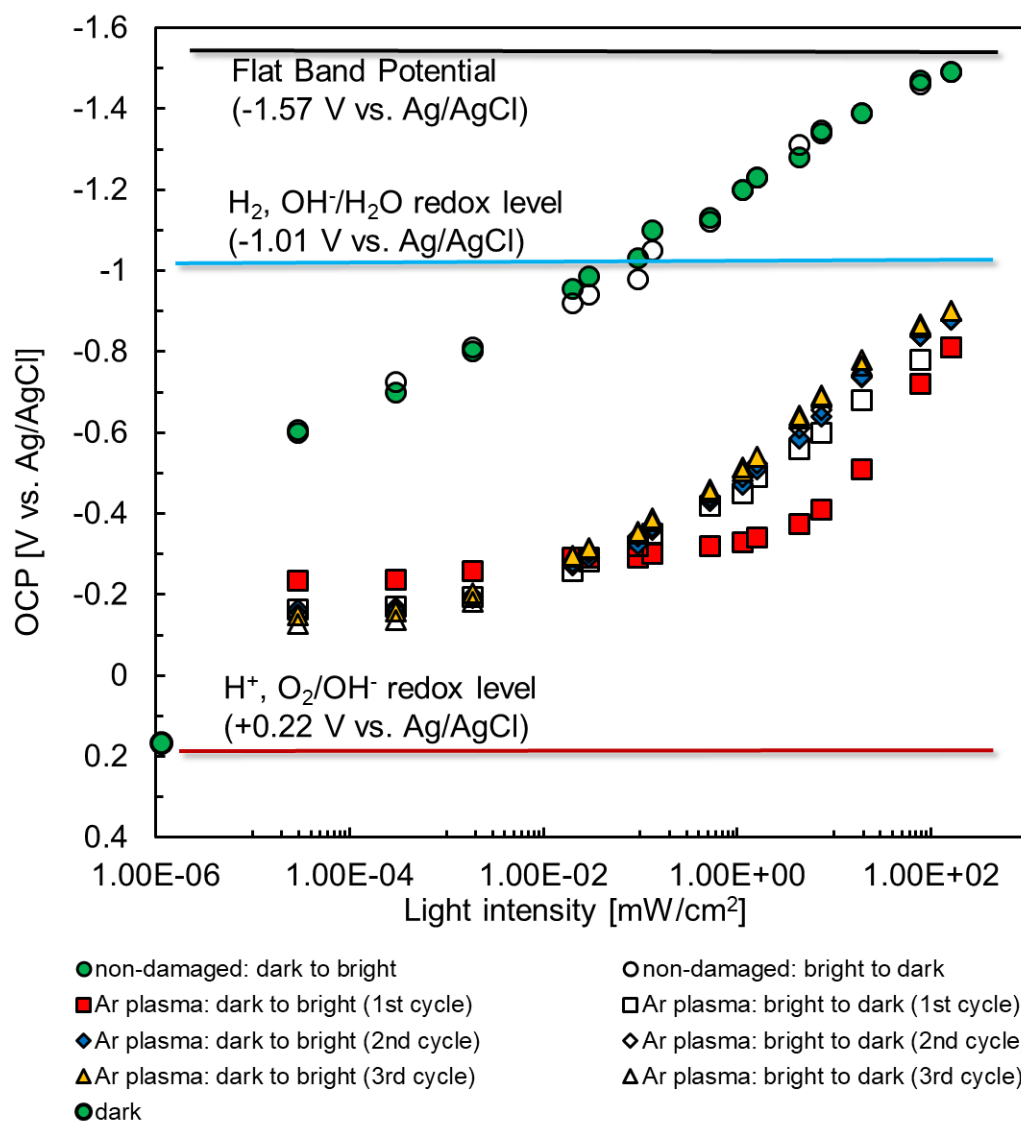


Fig. 6-11. Arプラズマに暴露したn-GaNにおけるOCP測定を1サイクル行ったものと3サイクル行ったものの比較

Fig. 6-11より、光誘起OCP測定を繰り返すことにより、 1×10^2 mW/cm²の明状態におけるOCPは負に、 1×10^{-6} mW/cm²の暗状態におけるOCPは正に、シフトしていることが分かる。このシフトの要因について考察するため、3サイクル測定を行ったn-GaNの表面をAFMにより観察した。そのAFM像をFig. 6-12に示す。

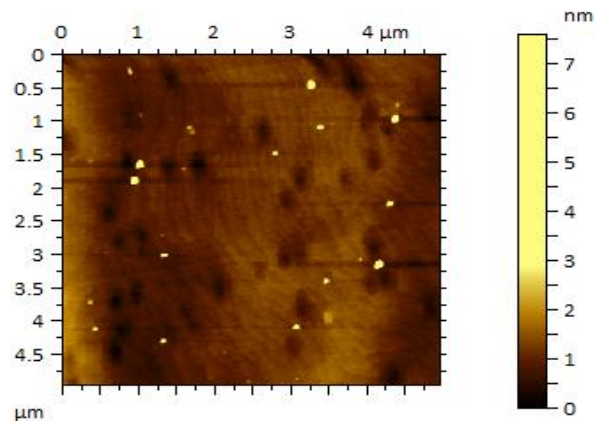


Fig. 6-12. 3サイクルのOCP測定後のAFM像

Fig.6-10(b)に示した1サイクル後のAFM像とFig. 6-12に示した3サイクル後のAFM像を比較すると、3サイクル後の方がピットの直径が $0.25\ \mu\text{m}$ の物が多くなっていることが分かる。そのため、より多くのダメージ層のないn-GaN部分が露出することにより、電解液／半導体界面の電気二重層の状態はArプラズマに暴露していないn-GaNの状態に近づいたと考えられる。従って、Arプラズマに暴露されたn-GaN表面におけるバンド端の位置は、暴露されていないn-GaN表面におけるバンド端位置に近づき、明状態におけるOCPは負にシフトしたと考えられる。また、表面の酸化膜に穴が開いたため、電解液との間でキャリアが移動しやすくなるため、両者の間で平衡が成り立つようになる。そのため、フェルミレベルは、酸素のredox準位に近づくようになるため、OCPは正にシフトしたと考えられる。

7 大気中及び真空中における物性評価

前章までの結果より、OCPの光強度依存性におけるピニング現象が表面準位に起因している可能性が示唆された。そのため、本章では、既に確立されている手法であるXPS/UPS等を用いて、表面へのダメージ処理によるn-GaN自体の表面準位の密度・エネルギー分布の変化の起因を評価した。

7.1 ホール測定によるバルク測定

ホール測定の結果をTab. 7-1に示す。

Tab. 7-1 ホール測定の結果

| | 電子密度 [cm^{-3}] | 移動度 [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$] |
|----------------|---------------------------|---|
| Non-damaged | 4.33E+18 | 2.31E+02 |
| Ar 25 W plasma | 4.10E+18 | 2.42E+02 |
| Ar 50 W plasma | 3.99E+18 | 2.42E+02 |
| Ar 75 W plasma | 4.04E+18 | 2.30E+02 |

以上より、ホール効果の測定には、Arプラズマによる影響がほとんど見られず、電子濃度はすべて $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。これはArプラズマによる表面処理は、半導体バルク全体への影響が小さいことを示している。よって、Arプラズマは、バルクの状態を変化させずに、表面準位の密度・エネルギー分布を変化させることが示唆された。

7.2 UPS・XPSによる表面測定

n-GaN表面におけるバンドギャップ近傍の電子のエネルギー状態を評価するため、UPSによる測定を行った。その結果をFig. 7-1に示す。

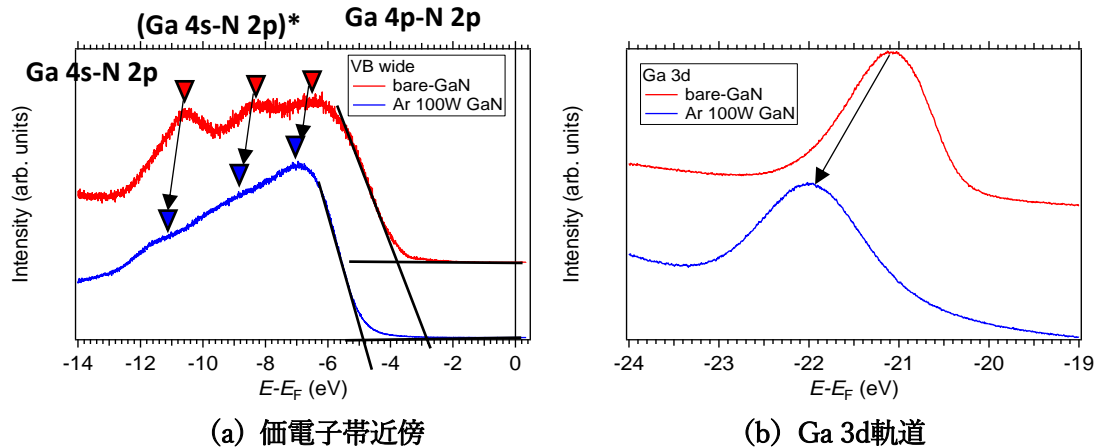
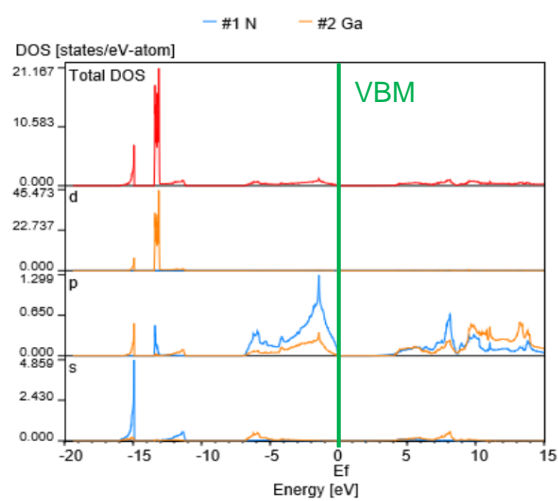
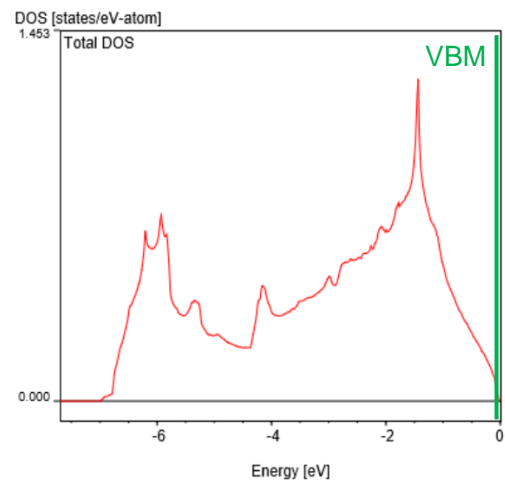


Fig. 7-1 UPSによる価電子帯近傍とGa 3d軌道の測定結果

Fig. 7-1では、100mWのArプラズマに曝す前後の光電子スペクトラムを示している。Fig. 7-1(a)では価電子帯近傍のスペクトラムと各ピークに対応する軌道を示している。それと同時に、各ピークに対応する結合[43]を示している。(b)では、Ga 3d軌道を表している。なお、ここではプラズマ暴露前後のスペクトラムを比較するため、光電子カウント（縦軸）をずらして表示している。7-1(a)より、価電子帯頂上（VBM）の位置を求めることが出来る。Arプラズマ暴露前・後のn-GaNにおいて、Ga 3dはそれぞれ、21.2 eV・22 eVであった。また、VBMはそれぞれ、フェルミ準位から3.8 eV・4.9 Vコアレベル側にあることが示された。各々、GaNのバンドギャップとして報告されている3.4 eVよりも高い値を示している。過去の報告より、このGaNのバンドギャップと比べて深いVBMの値は、表面に存在する酸化物に起因すると考えられる[44], [45]。また、物質に特有であるコアレベル—VBM間のエネルギー差をFig. 7-1(a),(b)より求めると、暴露前後でそれぞれ17.4 eV・17.1 eVであり、過去の文献において報告されている値である17.1-18.4 eV[45]と一致していることが分かる。以上より、Arプラズマ暴露後の方がよりVBMがコアレベル側にあることから、表面にはGaNよりもバンドギャップの広いガリウム酸化物が暴露前よりも多く存在することが示唆される。この解釈は、Fig. 7-1 (a)における価電子帯近傍のスペクトラムにおけるGa 4s軌道に関する準位のみが変化し、4pに起因する状態があまり変化しない、つまり、化学結合状態の変化が確認できることから理解される。この結果は、Fig. 7-2(a)(b),7-3(a)(b)に示すGaNとGa₂O₃の状態密度の計算結果からも支持される。

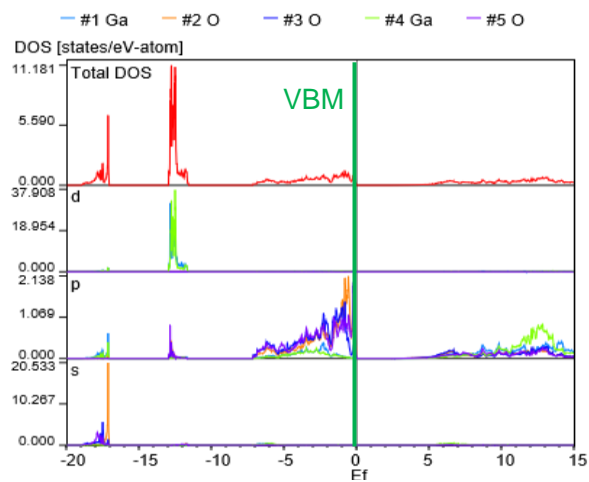


(a) GaNにおけるDoSと原子軌道

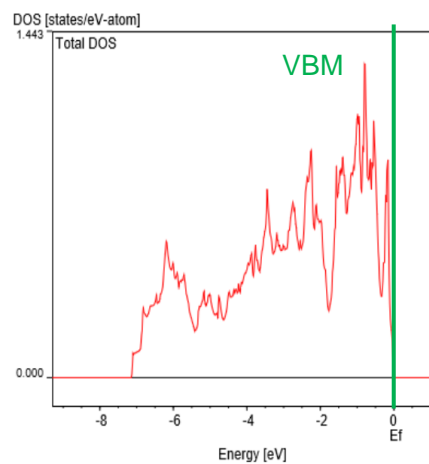


(b) GaNにおけるTotal DoSのバンドギャップ近傍の拡大図

Fig. 7-2 GaNの電子構造[46]



(a) Ga₂O₃におけるDoSと原子軌道



(b) Ga₂O₃におけるTotal DoSのバンドギャップ近傍の拡大図

Fig. 7-3 β -Ga₂O₃の電子構造[47]

より広範なエネルギー範囲において光電子を評価し、表面における化学結合状態について詳細に評価するため、XPS測定を行った。その結果をFig. 7-3に示す。

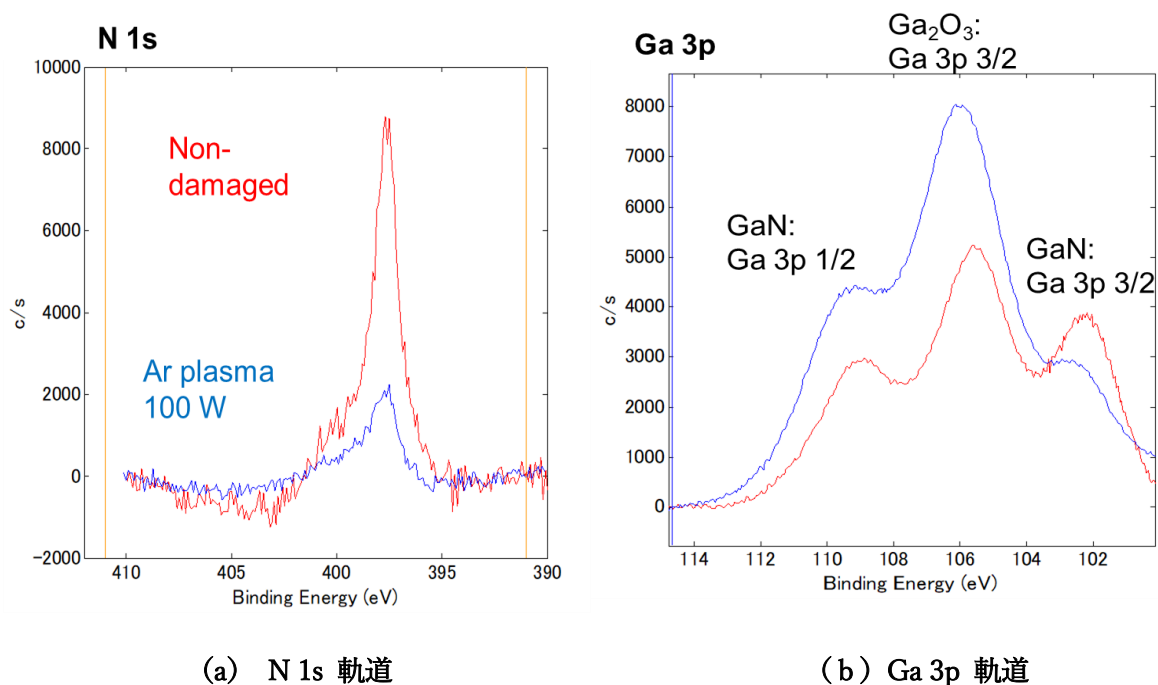


Fig. 7-3 XPSによる測定結果

Fig. 7-3 (a) より、Ar plasma暴露後、N 1sのピークが減少していることが分かる。これは、過去の報告にもあったように、窒素空孔が出来ているためであると考えられる[48]。また、Fig. 7-3 (b)より、Ar plasma暴露後、酸化膜であるGa₂O₃が多く生成していることが分かる。従って、Fig. 6-7のOCPの結果に見られたAr plasmaに暴露後のピニングは窒素の消失に起因する窒素空孔・Gaダングリングボンドの影響であることが示唆される。また、表面におけるバンド端のシフトは酸化膜の存在による表面二重層の変化に起因していることが示唆される。

8 結論

本研究では、当研究室にて予備的な検討が行われていたOCPの測定による半導体光電極の評価手法を、半導体電極のバンドアライメントの評価手法として確立することを目的とした。予備検討においては、Xeランプを用いたことにより、実測による暗領域の光強度の規格化が難しいため行われていなかった。そのため、データの測定・解釈に困難が伴った。本研究では、He-Cd レーザー・暗室の改善により、 10^{-6} mW/cm² から 10^2 mW/cm² までの幅広い範囲の光強度において測定可能な実験系を構築することで、光誘起OCP法を開発した。光誘起OCP法は、等価回路などの任意性を含む解析モデルに依存せずに、フェルミレベルピニングを引き起こす表面準位のレベル・半導体表面におけるバンド端エネルギーを評価することが出来る。そのため、インピーダンス分光のような等価回路モデル・フィッティングパラメータの任意性により物理的解釈が変化する手法と組み合わせることで、それらの妥当性を補償し、正しい解釈を行うことが出来る。また、光誘起OCP法は、n-GaN光電極のみならず、可視光応答型光触媒として高効率な太陽光から水素へのエネルギー変換が期待されているヘマタイト等のバンドギャップの狭い他の光電極、またそれらを表面処理したものについても特別な工夫なく容易に拡張することができる。光誘起OCP法を用いてこれらの光電極系の評価を行うことで、より適切な光触媒の表面処理の改善手法を提案することかできるため、より安価な水素製造の実現が期待できる。

参考文献

- [1] NASA, “Climate Change_ Vital Signs of the Planet_ Carbon Dioxide.,”
<https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>, 2017.
- [2] IEA, “RENEWABLES INFORMATION: OVERVIEW (2017 edition),”
<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/RenewablesInformation2017Overview.pdf>, 2017.
- [3] S. Ugarte, J. LARKIN, B. van der REE, V. SWINKELS, M. VOOGT, N. Friedrichsen, J. Michaelis, A. Thielmann, M. Wietschel and R. Villafafila-Robels, “Energy Storage: Which Market Designs and Regulatory Incentives Are Needed?,”
[http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2015/563469/IPOL_STU\(2015\)563469_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2015/563469/IPOL_STU(2015)563469_EN.pdf), 2015.
- [4] J. Jia *et al.*, “Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%,” *Nat. Commun.*, **7**, 2016, 13237.
- [5] J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, and S. Ardo, “Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting,” *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2015, 2811–2824.
- [6] A. Nakamura *et al.*, “A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells,” *Appl. Phys. Express*, **8**, 2015, 107101.
- [7] B. A. Pinaud *et al.*, “Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry,” *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2013, 1983–2002.
- [8] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, **32**, 1961, 510.
- [9] K. T. Fountaine, H. J. Lewerenz, and H. A. Atwater, “Efficiency limits for photoelectrochemical water-splitting,” *Nat. Commun.*, **7**, 2016, 13706.
- [10] 環境部国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), “事業報告会 環境化学分野における研究開発の取り組み,”
<http://www.nedo.go.jp/content/100793020.pdf>, 2016.
- [11] L. M. Peter and K. G. U. Wijayantha, “Photoelectrochemical Water Splitting at Semiconductor Electrodes: Fundamental Problems and New Perspectives,” *ChemPhysChem*, **15**, 2014, 1983–1995.
- [12] D. R. Gamelin, “Catalyst or spectator?,” *Nat. Chem.*, **4**, 2012, 965–967.

- [13] M. R. Nellist, F. A. L. Laskowski, F. Lin, T. J. Mills, and S. W. Boettcher, "Semiconductor-Electrocatalyst Interfaces: Theory, Experiment, and Applications in Photoelectrochemical Water Splitting," *Acc. Chem. Res.*, **49**, 2016, 733–740.
- [14] R. Liu, Z. Zheng, and X. Yang, "Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of semiconductors by surface passivation layers," *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2014, 2504–2517.
- [15] D. K. Zhong, S. Choi, and D. R. Gamelin, "Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by 'Co-Pi' Catalyst-Modified W: BiVO₄," *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2011, 18370–18377.
- [16] F. Le Formal, S. R. Pendlebury, M. Cornuz, S. D. Tilley, M. Gra, and J. R. Durrant, "Back Electron – Hole Recombination in Hematite Photoanodes for Water Splitting," *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2014, 2564–2574.
- [17] M. Barroso, C. A. Mesa, S. R. Pendlebury, A. J. Cowan, T. Hisatomi, and K. Sivula, "Dynamics of photogenerated holes in surface modified α -Fe₂O₃ photoanodes for solar water splitting," *PNAS*, **109**, 2012, 15640–15645.
- [18] L. Caccamo *et al.*, "Charge Transfer Characteristics of n - type In_{0.1}Ga_{0.9}N Photoanode across Semiconductor – Liquid Interface," *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2016, 28917 – 28923.
- [19] A. Winnerl, R. N. Pereira, and M. Stutzmann, "Kinetics of optically excited charge carriers at the GaN surface," *PHYSICAL REVIEW B*, **91**, 2015, 075316.
- [20] A. Winnerl, J. A. Garrido and M. Stutzmann, "GaN surface states investigated by electrochemical studies," *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 2017, 101602.
- [21] B. Klahr, S. Gimenez, F. Fabregat-santiago, J. Bisquert, and T. W. Hamann, "Photoelectrochemical and Impedance Spectroscopic Investigation of Water Oxidation with 'Co – Pi' -Coated Hematite Electrodes," *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2012, 16693 – 16700.
- [22] E. Article, J. E. Thorne, J. Jang, E. Y. Liu, and D. Wang, "Understanding the origin of photoelectrode performance enhancement by probing surface kinetics," *Chem. Sci.*, **7**, 2016, 3347–3354.
- [23] M. F. Lichterman *et al.*, "Environmental Science Direct observation of the energetics at a semiconductor / liquid junction by operando," *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2015, 2409–2416.
- [24] H. Lewerenz *et al.*, "Electrochimica Acta Operando Analyses of Solar Fuels Light Absorbers and Catalysts," *Electrochim. Acta*, **211**, 2016, 711–719.
- [25] J. A. Turner, "Energetics of the Semiconductor-Electrolyte Interface," *J. Chem. Educ.*, **60**, 1983, 327–329.

- [26] T. G. Deutsch, C. A. Koval, and J. A. Turner, "III - V Nitride Epilayers for Photoelectrochemical Water Splitting : GaPN and GaAsPN," *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2006, 25297–25307.
- [27] 岩井耀平, “窒化ガリウム光電極の開放電位によるバンドアラインメント解析,” 卒業論文, 2016.
- [28] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, **238**, 1972, 37–38.
- [29] 中戸義禮, 藤平正道, and 魚崎浩平, 電気化学 光エネルギー変換の基礎. 東京化学同人, 2016.
- [30] M. Sugiyama, K. Fujii, and S. Nakamura, “Solar to Chemical Energy Conversion.” Springer, 2016.
- [31] S. Trasatti, “INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY COMMISSION ON ELECTROCHEMISTRY THE ABSOLUTE ELECTRODE POTENTIAL : AN EXPLANATORY NOTE,” *Pure & Appl. Chem.*, **58**, 1986, 955-966.
- [32] R. Memming, "Semiconductor Electrochemistry," WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [33] Y. Nakato, “A New Method for Estimating Surface Band Energies of a Semiconductor Electrode in Contact with an Electrolyte Solution,” *Chem. Lett.*, **42**, 2013, 135–136.
- [34] “SI 1280 Technical Manual Contents.”
- [35] M. Ono *et al.*, “Photoelectrochemical reaction and H₂ generation at zero bias optimized by carrier concentration of n -type GaN,” *J. Chem. Phys.*, **126**, 2007, 054708.
- [36] V. M. Bermudez, “Surface Science Reports The fundamental surface science of wurtzite gallium nitride \$,” *Surf. Sci. Rep.*, **72**, 2017, 147–315.
- [37] J. D. Beach, R. T. Collins, and J. A. Turner, “Band-Edge Potentials of n-Type and p-Type GaN,” *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, 2003, A899-A904.
- [38] K. Fujii, Y. Iwaki, H. Masui, T. J. Baker, and M. Iza *et al.*, “Photoelectrochemical Properties of Nonpolar and Semipolar GaN Photoelectrochemical Properties of Nonpolar and Semipolar GaN,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 2007, 6573–6578.
- [39] D. Segev and C. G. Van de Walle, “Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces Origins of Fermi-level pinning on GaN and InN polar and nonpolar surfaces,” *Europhys. Lett.*, **76**, 2006, 305–311.
- [40] T. Hashizume and R. Nakasaki, “Discrete surface state related to nitrogen-vacancy defect on plasma-treated GaN surfaces Discrete surface state related to nitrogen-vacancy defect on plasma-treated GaN surfaces,” vol. 4564, no. 2002, pp. 2000–2003, 2016.

- [41] Y. Nakano, "Photoluminescence Study of Plasma Etching-Induced Damage in GaN," *総合工学*, **24**, 2012, 78-83.
- [42] H. Hasegawa *et al.*, "Mechanisms of current collapse and gate leakage currents in AlGaIn / GaN heterostructure field effect transistors Mechanisms of current collapse and gate leakage currents in AlGaIn / GaN heterostructure field effect transistors," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 2003, 1844.
- [43] M. Mishra, S. K. T. C. N. Aggarwal, and M. Kaur, "Pit assisted oxygen chemisorption on GaN surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 2015, 15201–15208.
- [44] M. Mishra, S. Krishna, N. Aggarwal, S. Vihari, and G. Gupta, "Electronic structure analysis of GaN films grown on r- and a-plane," *J. Alloys Compd.*, **645**, 2015, 230–234.
- [45] M. Mishra *et al.*, "New Approach to Clean GaN Surfaces," *Mater. Focus*, **3**, 2014, 218–223.
- [46] "CompES-X Calculation Details of Selected Material GaN," http://compes-x.nims.go.jp/compes-x/calc-conditions?material=4295280991&calculation=4611686018427398016&method=system&condition=Ga+N&crystal_structure_type=none&substance=7998 .
- [47] "CompES-X Calculation Details of Selected Material Ga₂O₃," http://compes-x.nims.go.jp/compes-x/calc-conditions?material=4295419926&calculation=4611686018427411093&method=system&condition=Ga+O&crystal_structure_type=none&substance=6537 .
- [48] M. Niibe, Y. Maeda, R. Kawakami, T. Inaoka, K. Tominaga, and T. Mukai, "pssSurface analysis of n-GaN crystal damaged by RF-plasma-etching with Ar, Kr, and Xe gases," *phys. Status Solidi C*, **8**, 2011, 435–437.

本研究に関わる発表等

学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文、著書

（査読有り）

- 1). Y. Imazeki, Y. Iwai, A. Nakamura, K. Koike, S. Sato, T. Ohshima, K. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Band Alignment at n-GaN/electrolyte Interface Explored by Photo-Induced Offset of Open-Circuit Potential for Efficient Water Splitting,” *ECS Transactions*, vol. 77(4):25-30

国際会議における発表

（口頭発表・査読有り）

- 1.) ○Y. Imazeki, Y. Iwai, A. Nakamura, K. Koike, W. Kentaroh, K. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Photo-Induced Gain of Open-Circuit-Potential (OCP) in GaN Photoelectrodes for Characterizing Defects and Photoelectrochemical Activity”, *2017 Material Research Society Meeting & Exhibit*, ES7.9.03, Phoenix, Arizona, USA, (Apr.2017)
- 2.) ○Y. Imazeki, Y. Iwai, A. Nakamura, K. Koike, S. Sato, T. Ohshima, K. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Band Alignment at n-GaN/electrolyte Interface Explored by Photo-Induced Offset of Open-Circuit Potential for Efficient Water Splitting”, *231st Electrochemical society Meeting*, G01 1203, New Orleans, Louisiana, USA, (May-June.2017)
- 3.) ○Y. Imazeki, M. Sato, K. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “Evaluation of Surface States in GaN Photoelectrodes by Open-Circuit-Potential (OCP) spectroscopy under illumination”, *2018 Material Research Society Meeting & Exhibit*, EN18, Phoenix, Arizona, USA, (Apr.2018) (accepted)

国内会議における発表

（ポスター発表・査読有り）

- 今関裕貴, 佐藤正寛, 渡辺健太郎, 藤井克司, 杉山正和, 中野義昭, 「光電気化学反応の理解に向けたn-GaNエピタキシャル結晶の評価」, 第4回結晶工学未来塾, 11月2日 2017年

（口頭発表・査読なし）

- 5.) ○今関裕貴, 佐藤正寛, 渡辺健太郎, 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」, 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会 （投稿済み）

謝辞

本論文は多くの方々のご協力なしでは成立しえないものであり、この場をお借りしてご協力頂いた皆様へのお礼を述べさせていただきます。

指導教官である中野義昭教授には、研究室ミーティング等において、口頭発表における所作や研究内容について背景を含めた大局的な視点からご意見いただきました。また、そのような背景を学ぶ機会として会社訪問や会議等にお誘いいただきました。そこから得られる知見によって、研究に関する俯瞰的な視点を養うことが出来ました。また、私の学生生活を補助する各種プログラムの手続き等も迅速に対応していただきました。このように快適な研究環境を整備していただいたため、2年間の研究を滞りなく遂行することが出来ました。

また、杉山正和教授には、個別にミーティングの時間を設けていただき、本研究の実験方針や結果についてのご助言を数多くいただきました。また、学会資料・論文の添削・口頭発表の指南をして頂きました。また、共同研究先の方々との打ち合わせも設けていただきました。さらに、本研究で用いたHe-Cdレーザー等の購入を許可していただきました。研究以外にも学生生活についてのご助言等も数々ご指導賜りました。このように研究環境を整備していただいたため、研究を滞りなく進めることができました。

理化学研究所の藤井克司研究員には主にグループミーティングにて、実験手法、実験結果の詳細な議論等で数多くのご助言、ご指導をいただきました。また、学会資料・論文に用いる資料の添削をしていただきました。本研究にて用いた電気化学セルも設計していただきました。さらに、研究の背景・動機である環境問題についても、その解決法や現状の取り組みについても多く議論させていただきました。

佐藤正寛助教には、日頃から実験手法、実験結果の詳細な議論等で数多くのご助言、ご指導をいただきました。また、学会資料・論文の添削を迅速にさせていただきました。本研究の1つの核となる光学系の改善についても、実際に現場にて数々のご助言頂きました。さらに、半導体／電解液界面における興味深い計算結果も教えていただきました。

種村拓夫准教授には研究室ミーティングにおいて、半導体物理について鋭い指摘と発表法のご助言を頂きました。

渡辺健太郎特任講師には、n-GaNの資料作成・測定に用いた装置、クリーンルームの使用法について丁寧にご指導頂きました。また、研究室ミーティング等においても光学測定の専門家として、暗領域における光を用いた測定についてのご指摘を頂きました。さらに、発表法のご助言も頂きました。

本研究室OBの中村亮裕氏・理化学研究所小池佳代特別研究員には実験手法、実験結果の議論等で数多くの助言、ご指導をいただき電気化学の実験手法についてご指導いただきました。半導体電気化学についての知識を丁寧に教えていただき、全面的なご支援をしていただきました。

研究室の皆様には研究に関する相談など、研究室生活を支えていただきました。特に、光電気化学研究グループのカーン・ファハド氏と丸山裕晃氏には日ごろから本研究に対する貴重な意見を頂きました。特に、丸山裕晃氏にはAFM測定等の補助を頂きました。

東京大学工学系研究科物理工学専攻の吉田訓氏にはUPS測定についてのご指導・データ解析等の指導を頂きました。

中野・杉山・種村研の一員として過ごした二年間で関わった全ての方々に感謝の意を述べさせていただきます。

2018年2月1日

今関裕貴