

修士論文

III 族窒化物分極制御半導体光電極の 高効率化

Efficiency enhancement of polarization-
engineered III-nitride photoelectrode

平成 31 年 1 月 31 日提出

指導教員： 杉山 正和 教授

学籍番号：37-176487

東京大学大学院工学系研究科電気系工学専攻

丸山 裕晃

目次

第 1 章 序論	1
1.1 背景	1
1.2 半導体光電極を用いた水の電気分解による水素生成	5
1.3 第 1 章の参考文献.....	10
第 2 章 理論	13
2.1 III族窒化物半導体	13
2.2 III族窒化物半導体と分極電荷	14
2.3 分極制御構造による GaN/AlN/GaN 光電極の太陽電池特性.....	21
2.4 電気化学における I-V 特性	25
2.4.1 Butler-Volmer の式と過電圧	27
2.4.2 水の電気分解.....	29
2.5 第 2 章の参考文献.....	32
第 3 章 実験手法	34
3.1 有機金属気相成長法(MOVPE).....	34
3.2 X線回折	36
3.2.1 ω ロッキングカーブ測定.....	37
3.2.2 $2\theta - \omega$ 測定.....	38
3.3 ホール効果測定.....	39
3.4 原子間力顕微鏡.....	41
3.5 電気化学測定	42
3.5.1 インピーダンス測定と Mott-Schottky プロット	43
3.6 第 3 章の参考文献.....	44
第 4 章 GaN/AlN/GaN 光電極における白金触媒の効果の検証	46
4.1 実験に用いたサンプルの層構造	46
4.2 XRD 測定.....	50
4.3 電気化学測定のための電極作製.....	51
4.4 n 型ドーパ層のキャリア濃度、ドーパント濃度測定.....	51
4.5 n-GaN 上の白金助触媒担持の効果	53
4.6 GaN/AlN/GaN フォトカソードの結晶成長.....	54
4.7 GaN/AlN/GaN フォトカソードへの白金担持.....	57
4.8 第 4 章の参考文献.....	62
第 5 章 デバイス構造による特性への影響	63
5.1 表面 u-GaN 膜厚の I-V 特性への効果.....	63

5.2	表面 n-GaN 層の導入の I-V 特性への効果.....	67
5.3	第 5 章の参考文献.....	68
第 6 章	Al(Ga)N 分極制御層成長条件の検討.....	69
6.1	1100°C成長 AlGa _{0.5} N 層の導入.....	70
6.2	800°CAlN 成長時の TMAI 供給量と GaN/AlN/GaN の光電気化学特性.....	74
6.3	800°CAlN 成長時の NH ₃ 供給量と GaN/AlN/GaN の光電気化学特性.....	79
6.4	AlN 層成長温度と GaN/AlN/GaN の光電気化学特性.....	84
6.5	第 6 章の参考文献.....	85
第 7 章	u-GaN 層成長温度の検討.....	87
7.1	表面 u-GaN 成長温度の効果.....	87
7.2	GaN キャップ層成長温度の効果.....	89
7.3	第 7 章の参考文献.....	91
第 8 章	結論.....	92
8.1	本研究のまとめ.....	92
8.2	GaN/AlN/GaN 分極制御構造フォトカソード研究の将来展望.....	94
8.3	第 8 章の参考文献.....	95
付録 A.	AlN 成長時の TMIn 供給の効果.....	96
	本研究に関する発表など.....	100
	謝辞.....	101

第1章 序論

本研究は、窒化物半導体光電極を用いた GaN ベース水電気分解光電極のうち、AlN 薄膜に生じるピエゾ分極を利用した新しい構造のものに対して、太陽光照射下無バイアス水電気分解を実現することを目標に、結晶成長条件、水溶液中での助触媒の効果の両面において検討したものである。本章においては、光電極の意義について、再生可能エネルギーの一つである太陽光エネルギーとその貯蔵、太陽光エネルギーによる水素製造と貯蔵の意義を述べる。

1.1 背景

太陽光・電気エネルギー変換を行う太陽電池は、発電時に温室効果ガスである二酸化炭素を排出しないクリーンな発電方法として、今日広く利用されている。現在に至るまでに材料、デバイスの構成などに関してより多くの材料に関して研究がなされ、太陽光・電気エネルギー変換効率は向上し続けている[1]。

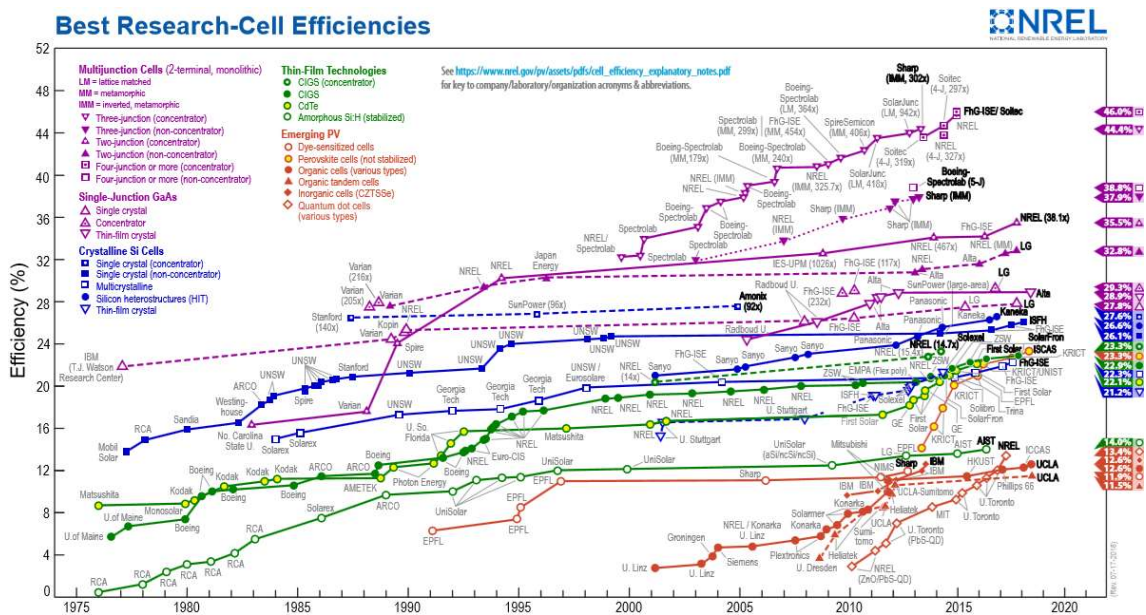


Fig.1-1 太陽電池の効率の変遷[1]

また、太陽電池として現状最も広く利用されているのが単結晶 Si であるが、太陽電池の最高変換効率は、Si ではなく、化合物半導体の多接合太陽電池により得られている。これは、異なるバンドギャップを持つ層を直列接続することにより、0.3 eV から 4 eV までの広エネルギー領域に渡る太陽光スペクトル[2]を、高いエネルギーを有する光子を高バンドギャップの層で吸収し、低いエネルギーを有する光子を低バンドギャップの層で吸収して、バンド

ギャップに比べて高いエネルギーをもつ光子を吸収する際に生じる緩和損失、バンドギャップに比べて低いエネルギーをもつ光子が太陽電池に吸収されないことで生じる透過損失の双方の影響を減らすことができるためである。また、高効率な化合物半導体太陽電池は基本的には直接遷移型半導体で構成されているため、薄膜化が可能である。

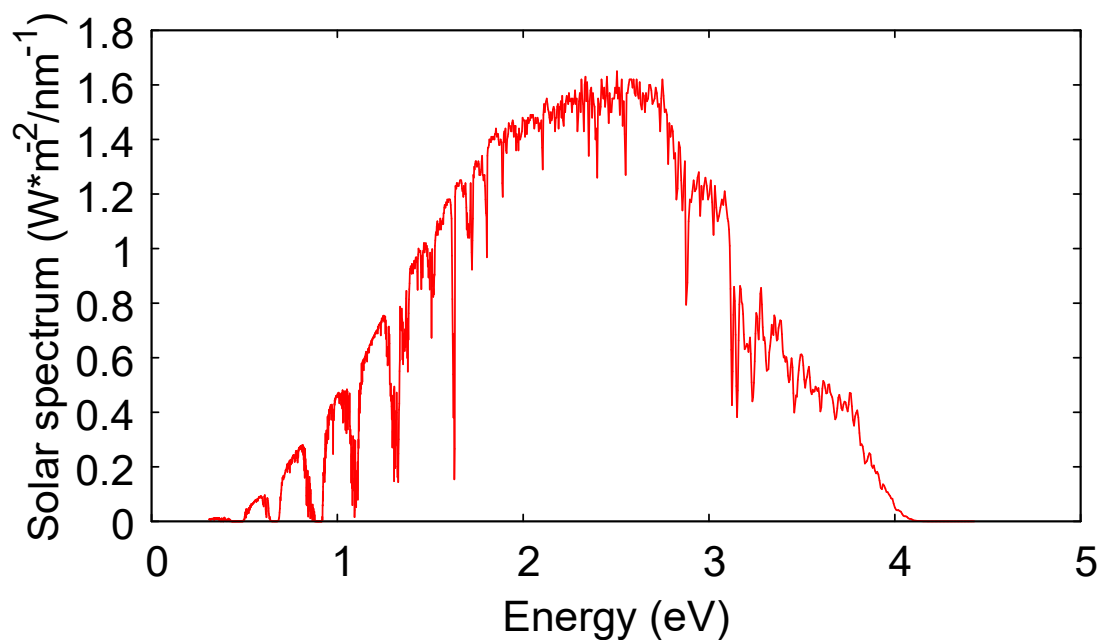


Fig.1-2 AM1.5G 太陽光スペクトル 元データ([2])より、横軸を入射光エネルギーに変換した

太陽電池の高効率化に向けた研究は Fig.1-1 の通り長期にわたり広く行われてきたものの、2014 年時において、全世界で発電に使用されたエネルギーのうち、再生可能エネルギーが占める割合は 7%[3]に過ぎない程度に小さい。温室効果ガスである二酸化炭素の発生を伴う、石炭や石油、ガスなどの化石燃料の使用割合が全世界的に依然高く、地球温暖化への影響が危惧される。さらに 2016 年時において、バイオ燃料、地熱、風力、海洋発電などを含めた再生可能エネルギーうち、太陽光発電が占める割合は 17%[4]であり、全発電形態の中で太陽光発電が占める割合は 2014 年時点で 1%に届いていないことから、太陽光エネルギーのより効率的な利用により、発電時に排出する二酸化炭素の量を減らすことが期待されている。

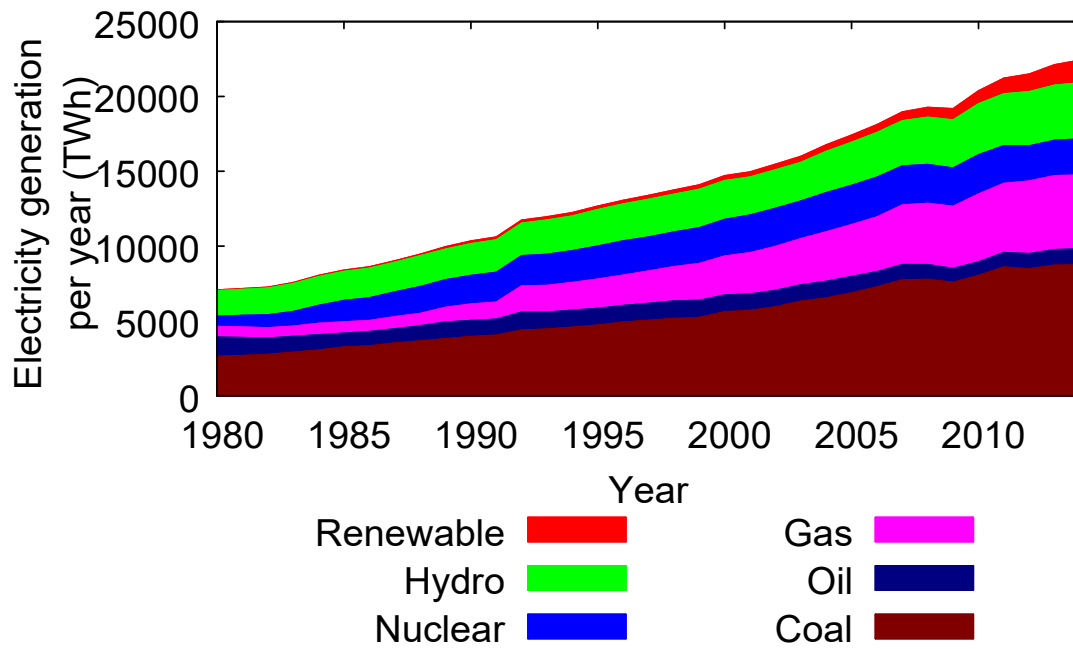


Fig.1-3 世界のエネルギー源別の発電量の変化[3]

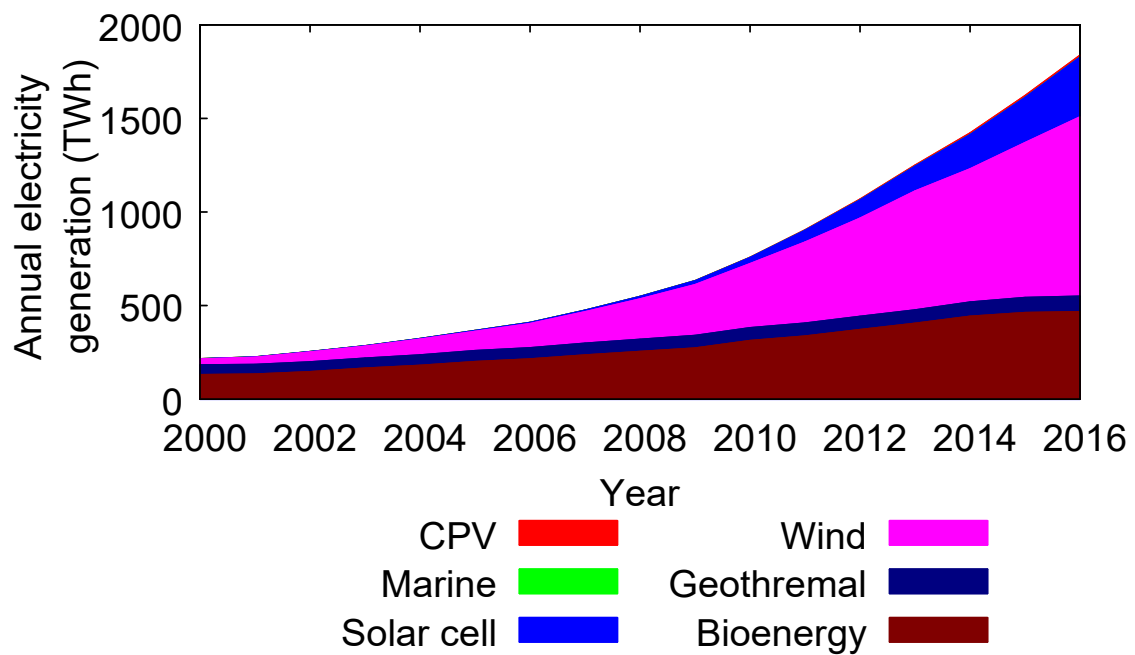


Fig.1-4 再生可能エネルギーに占める各発電形態の割合 元データ[4]より水力発電を省いた

全発電量に占める再生可能エネルギー由来の発電量は依然として小さいことの原因の一つとして、集光型太陽電池(CPV)、海洋発電、太陽光発電、風力発電等の発電方法では、入

力の変動が激しいため、発電した電力を直接送電系統に送った場合に、電力の需要と供給のミスマッチが生じ、周波数、電圧の維持が困難になるという問題がある。実際に風力発電が大規模に導入されている地域において周波数、電圧の維持ができずに大規模停電に至った事例は既に存在し[5-6]、太陽光発電に関しても、日本において、送電系統への出力抑制を行った例がある[7]。このような事例は、再生可能エネルギー源の大量導入により、更に増加すると考えられる。

太陽光発電に限ると、主に時間と天候の2つのパラメータにより、出力が変動している。太陽光が十分に入射する昼間と対照的に、夜間には太陽光発電の出力は無い。また、晴天時の出力と比較して曇天時、雨天時の出力は小さく、太陽電池への入射光線が雲により遮られる時と、雲の合間から直接入射する場合との出力の変動も晴天時と比較して激しくなる[8]。

Output power vs. maximum

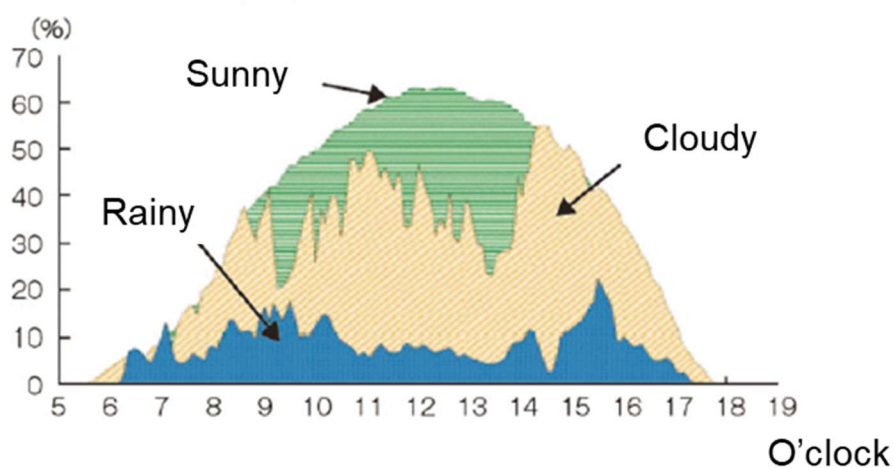


Fig.1-5 太陽光発電の典型的な出力-時間特性[8]

太陽光発電の大量導入により、増え続ける電力需要を満たし、同時に電力需要と供給とのマッチングを図るには、ピークの出力を夜間や曇天、雨天時にシフトさせるための電力貯蔵が必要である。大規模な電力貯蔵を行う方法としては、大きく分けて蓄電池を充電する方法と化学物質を適切に還元、あるいは酸化させて、燃料として保存するという方法の2つがある。短周期のエネルギー貯蔵には蓄電池が向いている一方、長期的な保存に向けては、自発的な放電が発生するため適していないうえ、充電回数の問題なども存在する。エネルギーの長期保存、実現可能なエネルギー密度の大きさ、重量あたりのエネルギー量などの指標では、水素などの媒体の使用が有望な方法として期待されている。水素エネルギーは燃料電池により電気エネルギーに変換して使用することが可能であり、使用時に二酸化炭素を排出しないことからクリーンなエネルギーの一種として知られている。水素生成に必要なエネルギーを太陽光発電によって賄うことにより、エネルギー生成から使用までのプロセスを二酸化炭素排出無しで実現することが可能となる。その一方で、水素を生成する方法は太陽

光発電の出力を利用する以外にも、単純な電気分解、プラズマによるメタンの分解、熱による水分解、熱化学反応の利用などいくつかの方法が存在する。直接的に太陽光を利用しない水素生成の方法では、生成コストが概ね $4 \text{ \$/kg H}_2$ に抑えられている一方、太陽光を利用する水素生成の方法では $4 \text{ \$/kg H}_2$ を下回るものではなく、太陽光による水素生成にはコストが高いという欠点がある。一方、生成時の二酸化炭素や硫黄酸化物の排出量については、太陽光による水素生成が最も低いというメリットを持つ[9]。

1.2 半導体光電極を用いた水の光電気分解による水素生成

前節で述べた太陽光による水素生成を実現する方法のうち、半導体での光電変換を利用した方法は、溶液に接する電極の構成の種類別に、3方法に分けられる。水溶液中に半導体微粒子を懸濁して、光生成したキャリアにより微粒子表面で水溶液を酸化、還元する、光触媒の方法と、太陽電池の出力端子を電気化学セルの電極と接続して、セル内で電気分解する方法、そして本研究のセットアップである、水溶液との界面を有する半導体を外部配線により対極と結び電気分解を行う、光電極の方法である。各方法は Fig.1-6 に示すような構成である。

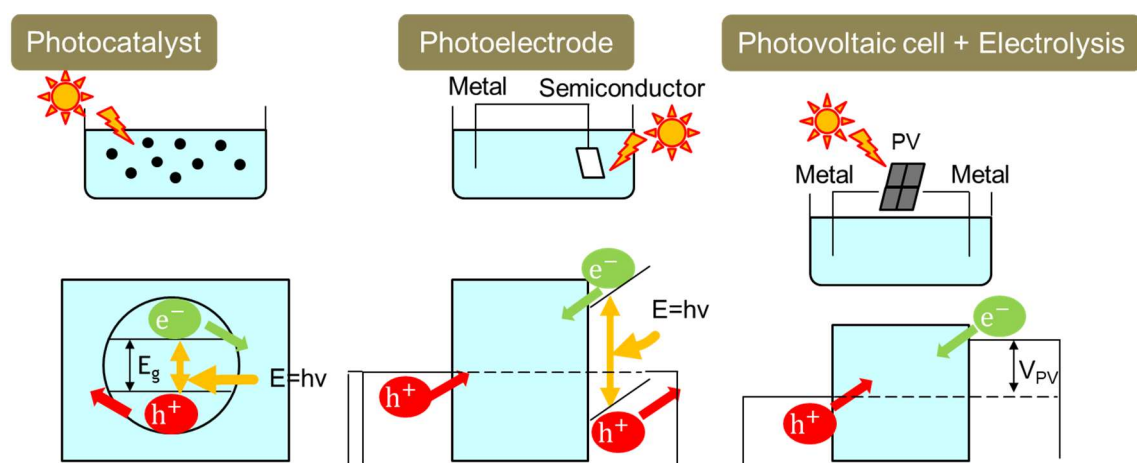


Fig.1-6 半導体を用いて太陽光-水電気分解を実現する、光触媒、光電極、太陽電池の方法

これらの方法の中で最も効率よく太陽光-水素エネルギー変換を行うことができるのは、太陽電池を用いる方法であり、現在の太陽光-水素 (Solar to Hydrogen, STH) エネルギー変換最高効率は、実験室環境での疑似太陽光源を利用したもので 30%を超えており[10]、実際の太陽光下で行われた実証実験でも、集光型太陽電池と電気化学セルの直接接続により、最高 STH 変換効率 24.4%が実証され[11]、適切な電力変換装置を組み込んだ系を用いた場合において、1日を通した平均の STH 変換効率 18.8%が実現されている[12]。一方で、半導体微粒子を水溶液中に懸濁させる方法は、光生成したキャリアの分離が難しく、再結合が激しいことより、効率は低い。光電極の方法ではキャリアの分離をバンドエンジニアリングにより行うことができること、更に酸化、還元反応が起きる場所を空間的に分離することができ

るため、再結合を防ぐことが可能で、光触媒より高効率での水素生成が可能となる。現在での光電極系の最高の **STH** 変換効率は実験室環境において 19.3%[13]が報告されている。光電極は上記の方法のうち、中間の **STH** 変換効率を実現する。

上記で挙げた集光型太陽電池による水素生成の課題はコストが一般的に高いことにある。コストの面で比較した場合においては、より多様な材料を用いることが可能な光触媒の方法による水素生成が安価な方法として知られている[14]。光触媒の方法で生成した水素であれば、再生可能エネルギーにより生成された水素の実用化に向けて米国エネルギー省が掲げている指標である \$4 /kg を下回る水素生成が可能であるため、実用化に向けた研究は太陽電池による水素生成だけではなく、光触媒系にも行われている。ただし、光触媒の方法では、酸化、還元の両反応を分離した評価ができないという欠点がある一方、光電極の方法であれば、半導体/水溶液界面を酸化、還元の一方の反応にのみ利用することが可能であるため、半導体/水溶液界面で生じる任意の反応に関して、光電極に生じる光起電力と、光電極から電解液に流れる光電流値という 2つの物理量を同時に評価することが可能となる。

光電極の課題の一つは、太陽電池と電気化学セルの組み合わせの系と比較すると **STH** 変換効率が低いことであるが、**STH** 変換効率は増加を続けている。その一つの理由は適切なバンドエンジニアリングにある。初めて報告された光電極は、バルク n 型 TiO_2 [15]である。初めて実証された太陽電池[16]が pn 接合を有していることとは対照的に、光生成した電子、正孔を分離するための pn 接合が含まれていない。これは、 TiO_2 のように光電極として用いられるバルク半導体において、半導体/水溶液界面に Schottky 障壁が構成されるため、半導体デバイス内部での内蔵電位の存在が無い場合においても、生成した光キャリアを分離することが可能であるためである。例として、n 型半導体光電極の動作時におけるバンドの模式図を Fig.1-7 に記す。

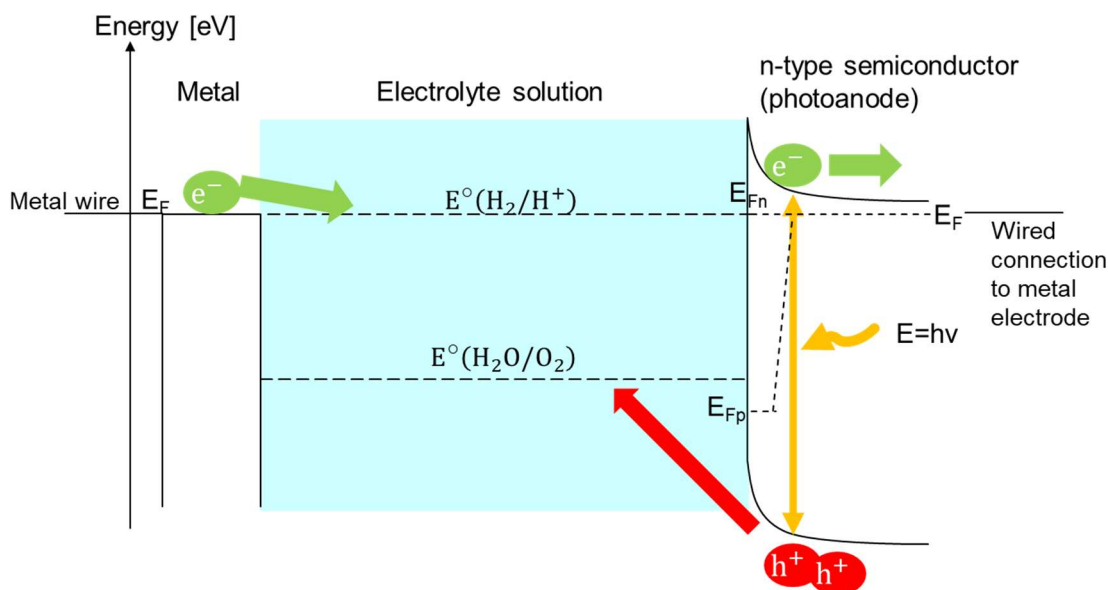


Fig.1-7 n 型光電極の水溶液中動作時のバンドの模式図

Schottky 障壁の形成により単一ドープの半導体光電極でも光電気化学反応を起こすことが可能である一方、pn 接合と比較した場合に Schottky 障壁での光起電力、すなわち電子と正孔の擬フェルミレベルの開きが一般的に小さい。光電極の高効率化のため、高ドープ濃度の薄層を含んだ pn 接合を含む系[16]など、pn 接合により光起電力を生じさせる工夫が行われている。また、化合物半導体太陽電池の高効率化に向けて行われているように、組成、元素の異なる層の多接合化は、現在の最高 STH 効率の光電極系にも行われている[13]。

効率に並ぶ光電極の重要な指標として、水溶液中での安定性が挙げられる。光電極は水溶液/半導体界面を有する構造ゆえ、光電極表面が水溶液界面で酸化、あるいは還元され、劣化することが知られている。安定性については、測定に用いた水溶液とその pH、流れた電流量などの測定条件に依存するため、単純に議論することは難しいが、米国エネルギー省が示した \$4 / \text{kg H}_2\$ という指標を満たすためには、STH 変換効率 15%かつ 10 年間の継続動作が求められることから[14]、高効率の STH 変換を実現することで知られる光電極でみられるような数時間程度での動作での劣化は、実用に向けて安定性が不十分であることを示唆している。そのため光電極に関しては、最高効率の更なる向上を図る研究と、耐久性の更なる向上を図る研究の双方が様々な材料系に対して行われている。

1.3 GaN/AlN/GaN フォトカソード

太陽光照射下で外部電源無しでの水分解を行うことのできる光電極の材料には、水溶液との界面での準位について、価電子帯上端と伝導帯下端が水の還元による水素生成反応、水の酸化による酸素生成反応の両方のレドックス準位をまたぐような位置にあるという制約があるため、対極と接続し、水溶液と界面を形成しただけで水の電気分解を可能にするような半導体の種類は限られている。III 族窒化物半導体の一つである GaN では光照射下での無バイアス水分解が可能であることが知られている[17]。これは、Fig.1-8 の通り、価電子帯上端、伝導帯下端の両バンド端が水の酸化還元電位から十分に離れた位置にあり、光照射により電子、正孔の各擬フェルミ準位が分離して、水の酸化還元電位を挟むためである[18]。

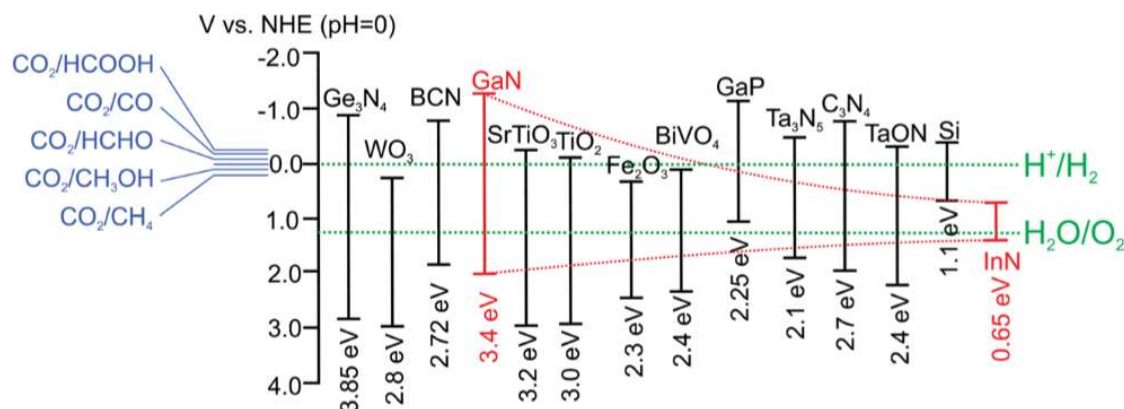


Fig.1-8 各種半導体の pH0 の水溶液中におけるバンド端の位置[18]

1.2 節の通り、一般的なバルク半導体材料を用いた光電気化学反応において、n 型半導体は酸化電流を流すフォトアノード、p 型半導体は還元電流を流すフォトカソードとなるが、GaN についても n 型、p 型両方のバルク半導体の特性について調べられている[19-20]。p 型 GaN は n 型 GaN (n-GaN)と比較して抵抗率が高いため、電流密度が n 型よりも小さいことが知られている[20]。その一方、n-GaN は水溶液との界面での Schottky 障壁に正孔を流すことから、蓄積した正孔による半導体自身の酸化が生じ、水溶液中での耐久性が低い[21]。助触媒の担持等の方法で n-GaN を光電極として安定的に動作させる工夫も報告されているものの[22-23]、GaN 光電極自身が酸化される反応の平衡電位(Fig.1-9 での赤実線)が水の酸化電位より負の電位に位置する[24]ことから、GaN 光電極の特性として、電極自体の酸化による腐食が起きやすいことが示唆される。

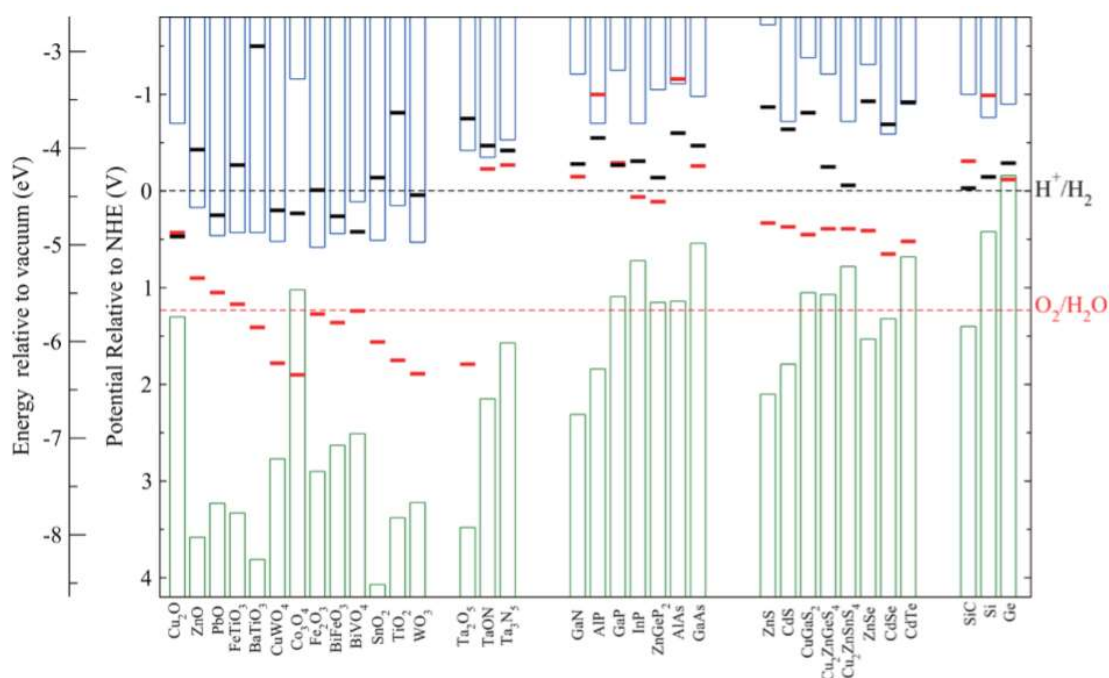


Fig.1-9 水溶液中の各種半導体のバンド端位置と、半導体自身の酸化準位と還元準位[24]

一方で、GaN が還元される反応の平衡電位(Fig.1-9 での黒実線)は水の還元反応の電位よりも負に位置することから、GaN の還元反応よりも水の還元反応が主な反応として生じるため、光生成した電子による腐食は起きにくいと考えられる。つまり、水溶液中で安定的に GaN ベースの光電極を動作させる場合には、還元電極として動作させることが、安定性の問題を解決する一つの方法である。

そこで当研究室にて提案された手法が、GaN に格子整合した薄い AlN 層を GaN に組み込んだ、GaN/AlN/GaN 構造のフォトカソードである[25]。層構造は Fig.1-10 の通りである。このフォトカソードは、助触媒担持無しでの特性として、n 型 GaN フォトアノードを上回る耐久性、p 型 GaN フォトカソードを上回る光電流値の両方を実現しているが、立ち

上がり電圧の低さに課題があった。同じフォトカソード構造に対して、AlN 成長前後の加熱、冷却時のアンモニア流量の調整[26]、AlN 成長直後、加熱前の GaN 成長[27]を取り入れることにより、最初の報告から特性が改善されている[26-27]。ただし、光電極の実用化に向けては外部電源無しでの動作が求められる一方で、このフォトカソードの光電流の立ち上がり電圧は無バイアス動作には不十分である。立ち上がり電圧の向上にはデバイスそのものが生じることのできる光起電力の増大、すなわち、電子と正孔の擬フェルミレベルの差を増大させることが有効である。この点に関して、GaN/AlN/GaN フォトカソードのバンド図は Fig.1-11 のようにトンネル接合を含んでいるため、純粋なバルク n 型、p 型半導体を用いた場合と比較した際には優れた特性が期待できる一方で、このトンネル接合を、理想特性が得られるように作成することが、立ち上がり電圧向上への鍵となる。また、水溶液/半導体界面のキャリア輸送の改善により、2 章で述べる過電圧を削減することも、特性向上につながると考えられる。これは、助触媒の担持により行われることが一般的である。

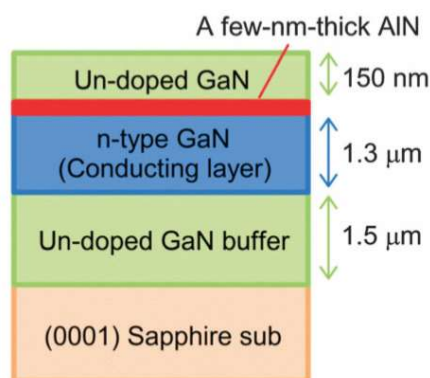


Fig.1-10 最初に報告された GaN/AlN/GaN フォトカソードの層構造[25]

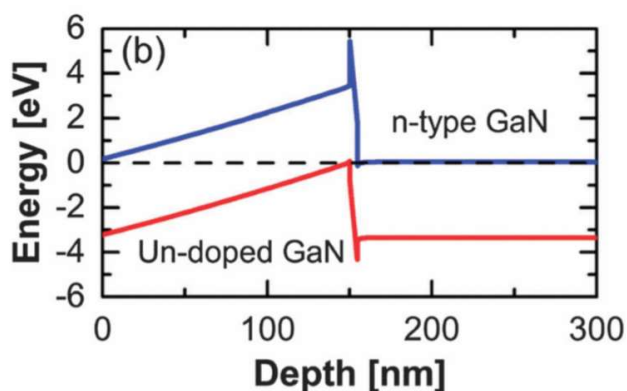


Fig.1-11 GaN/AlN/GaN フォトカソードのバンド図[25]

本研究は、この GaN/AlN/GaN フォトカソードの実用化に向けて、無バイアス水電気分解を可能にするような立ち上がり電圧を実現することを目的として、デバイス作製プロセス、デバイス構造に関する検討と、フォトカソード表面への白金助触媒の担持による過電圧減

少の効果の検討を行ったものである。GaN/AlN/GaN フォトカソードは GaN に擬格子整合した AlN 薄膜に生じるピエゾ分極によって、p 型層を用いずに pn 接合のようなバンドダイアグラムを実現するものであるが、光電極に用いられるようなワイドギャップ材料において、p 型、あるいは n 型のどちらかしか実現できない材料、もしくは移動度や実現可能なドーピング濃度などの指標においてどちらかの型の特性が悪い場合に、pn 接合を用いずに pn 接合のような高い光起電力を実現させる方法に適用されうるものであり、ピエゾ分極を用いたデバイスで無バイアス水電気分解を実現することは、今後の光電極材料の開発に大きな意義を有する。

1.3 第 1 章の参考文献

- [1] NREL, <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiencies-07-17-2018.pdf>, 2018/12/14 閲覧
- [2] NREL, <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>, 2018/12/14 閲覧
- [3] The Shift Project, “Historical Electricity Generation Statistics”, <http://www.tsp-data-portal.org/> 2018/12/25 閲覧
- [4] International renewable energy agency (IRENA), “Renewable Energy Statistics,” 2017, <http://resourceirena.ireana.org/gateway/dashboard> 2018/12/25 閲覧
- [5] UCTE (Union for the Coordination of Electricity Transmission) “Final Report System Disturbance on 4 November 2006”
- [6] R. Yan, N. A. Masood, T. K. Saha, F. Bai, H. Gu, “The Anatomy of the 2016 South Australia Blackout: A Catastrophic Event in a High Renewable Network” *IEEE Trans. on power system*, Vol.33 No.4, September 2018
- [7] 東京新聞, “九電、太陽光発電を出力抑制 原発優先 再エネ後退懸念”, <http://www.tokyo-np.co.jp/article/economics/list/201810/CK2018101302000268.html>, 2018 年 10 月 13 日夕刊、2018/12/26 閲覧
- [8] 経済産業省, エネルギー白書, (2017)
- [9] I. Dincer, and C. Acar, “Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability” *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 11094, (2015)
- [10] J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. Desmond, N. T. Bilir, J. S. Harris, and T. F. Jaramillo, “Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%”, *nature communications*, 7, 13237, (2016)
- [11] A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama, and K.

- Fujii, “A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells” *Appl. Phys. Express*, 8, 107101, (2015)
- [12] Y. Ota, D. Yamashita, H. Nakao, Y. Yonezawa, Y. Nakashima, H. Ebe, M. Inagaki, R. Mikami, Y. Abiko, and T. Iwasaki, “Highly efficient 470 W solar-to-hydrogen conversion system based on concentrator photovoltaic modules with dynamic control of operating point”, *Appl. Phys. Express*. 11, 077101, (2018)
- [13] W.-H. Cheng, M. H. Richter, M. M. May, J. Ohlmann, D. Lackner, F. Dimroth, T. Hannappel, H. A. Atwater, and H.-J. Lewerenz, “Monolithic Photoelectrochemical Device for Direct Water Splitting with 19% Efficiency”, *ACS Energy Lett.*, 3, 1795. (2018)
- [14] B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, B. D. James, K. N. Baum, G. N. Baum, S. Ardo, H. Wang, E. Miller, and T. F. Jaramillo, “Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry“ *Energy Environ. Sci.*, 6, 1983, (2013)
- [15] A. Honda, and K. Fujishima, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *Nature*, 238, 37, (1972)
- [16] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, *J. Appl. Phys.*, 25, 676, (1954)
- [17] K. Fujii, and K. Ohkawa, “Photoelectrochemical Properties of p-Type GaN in Comparison with n-Type GaN”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L909, (2005)
- [18] M. G. Kibria, and Z. Mi, “Artificial photosynthesis using metal/nonmetal-nitride semiconductors: current status, prospects, and challenges”, *J. Mater. Chem. A*, 4, 2801, (2016)
- [19] K. Fujii, T. Karasawa, and K. Ohkawa, “Hydrogen Gas Generation by Splitting Aqueous Water Using n-Type GaN Photoelectrode with Anodic Oxidation”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 18, L543, (2005)
- [20] K. Fujii, and K. Ohkawa, “Photoelectrochemical Properties of p-Type GaN in Comparison with n-Type GaN”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, 28, L909, (2005)
- [21] K. Fujii, T. Ito, M. Ono, Y. Iwaki, T. Yao, and K. Ohkawa, “Investigation of surface morphology of n-type GaN after photoelectrochemical reaction in various solutions for H₂ gas generation”, *Phys. Stat. Sol.*, 4, 7, 2650, (2007)
- [22] T. Hayashi, M. Deura, and K. Ohkawa, “High Stability and Efficiency of GaN Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51,

- 112601, (2012)
- [23] K. Koike, K. Yamamoto, S. Ohara, T. Kikitsu, K. Ozasa, S. Nakamura, M. Sugiyama, Y. Nakano, and K. Fujii, “Effects of NiO-loading on n-type GaN photoanode for photoelectrochemical water splitting using different aqueous electrolytes”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 9493, (2017)
- [24] S. Chen, and L.-W. Wang, “Thermodynamic Oxidation and Reduction Potentials of photocatalytic Semiconductors in Aqueous Solution”, *Chem. Mater.* 24, 3659, (2012)
- [25] A. Nakamura, K. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “A nitride based polarization-engineered photocathode for water splitting without a p-type semiconductor”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15326, (2014)
- [26] A. Nakamura, “Polarization-engineered structure of III-nitride semiconductors for solar energy conversion”, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2017)
- [27] A. Nakamura, M. Suzuki, K. Fujii, Y. Nakano, M. Sugiyama, “Low-temperature growth of AlN and GaN by metal organic vapor phase epitaxy for polarization engineered water splitting photocathode”, *J. Cryst. Growth*, 464, 180, (2017)

第2章 理論

2.1 III族窒化物半導体

III族窒化物半導体 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ は、 InN で得られるバンドギャップ 0.6 eV から、 AlN で得られる 6.2 eV まで、幅広いバンドギャップを取りうる材料系であり、この波長はおおよそ $0.2 \mu\text{m}$ (紫外線)から $2 \mu\text{m}$ (赤外線)までの波長に相当するため、本研究のように受光デバイスとして使用する場合、多接合化により、従来の受光デバイスよりも高い光電変換効率が得られることが予想される。しかし、 Al の組成の高い AlGaN や、 In 組成の高い InGaN などにおいて、格子定数が GaN から大きく異なってしまうこと[1]より、格子緩和させずに成長させることへの課題が存在する。

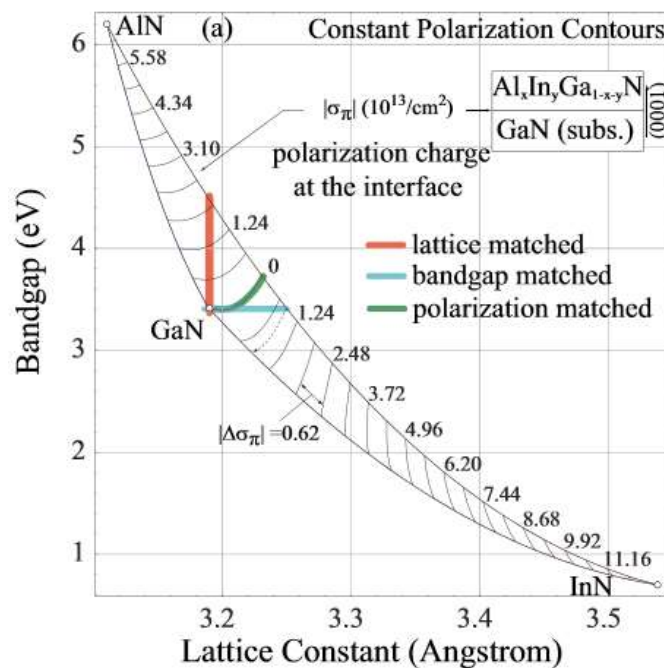


Fig.2-1 Al,In,GaN 窒化物半導体の格子定数と、 GaN 上に擬格子整合した AlInGaN 混晶に生じる分極電荷密度の関係[1]

GaN のバンドギャップ以外の特徴としては、高いバンドギャップエネルギーに関連して、高温環境や酸、アルカリ性水溶液中での化学変化に対する耐久性があり、化学的に安定であること、直接遷移型のバンド構造を持つことより、受光デバイスとして用いる際に薄膜化が可能であること、同じIII-V族化合物半導体のAs系半導体やP系半導体と比較してV族元素の毒性が低いため、環境負荷が小さいこと、安定的に存在できる格子が六方晶であることから、2.2章で述べる、分極電荷の効果を大いに取り入れることが可能であることなどが知られている。

2.2 III族窒化物半導体と分極電荷

本研究で扱う GaN/AlN/GaN フォトカソードの動作原理は、GaN に擬格子整合させた AlN 層に生じる、ピエゾ分極電荷による電界によってもたらされた、トンネル接合にある。本節では、窒化物半導体に生じる分極について述べる。

分極には自発分極とピエゾ分極の 2 種類があり、自発分極(Spontaneous polarization, Table 2.1、および Fig.2-3 の P_{SP})とは、結晶を構成している元素のイオンの性質の違いによるものである。III-V 族半導体に代表される化合物半導体であれば、構成している元素間でイオン性が異なることから、原子間の結合に極性を生じる。ただし結晶全体で結晶構造として極性を打ち消しあうような、対称性のある構造の場合には極性は発現されない。そのため、Table 2-1 の GaAs、InP など閃亜鉛鉱型構造の材料において、自発分極は存在しない[2-3]。一方、GaN に代表されるような六方晶においては単位格子の六角形の方にのみ対称性があり、それに垂直な(以下、c 軸と表す、Fig.2-2、Fig.2-3 での[0001]軸に相当する)方向には、c 面(c 軸に垂直な方向、(0001)面とも表す)の格子定数 a、c 軸方向の格子定数 c とした際、

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$$

を満たす場合を除き、対称性が存在しないことが知られている[4]。そのため、Fig.2-2 に示すように、Ga 面((0001)面)と N 面((000-1)面)という異なる性質を持つ面が存在する。Fig.2-3 の a)と d)の違いに代表されるように、デバイスの結晶成長方向の違いは分極電荷の正負を逆転させるため、デバイスの特性に違いを与える[5]。

Table.2-1 各種半導体の自発分極の大きさ 文献[2]より抜粋

Material	P_{sp} (C/m ²)
GaN	-0.029
InN	-0.032
AlN	-0.081
ZnO	-0.057
GaAs	0
InAs	0
InP	0
GaSb	0
InSb	0
AlAs	0
AlP	0
AlSb	0
GaP	0

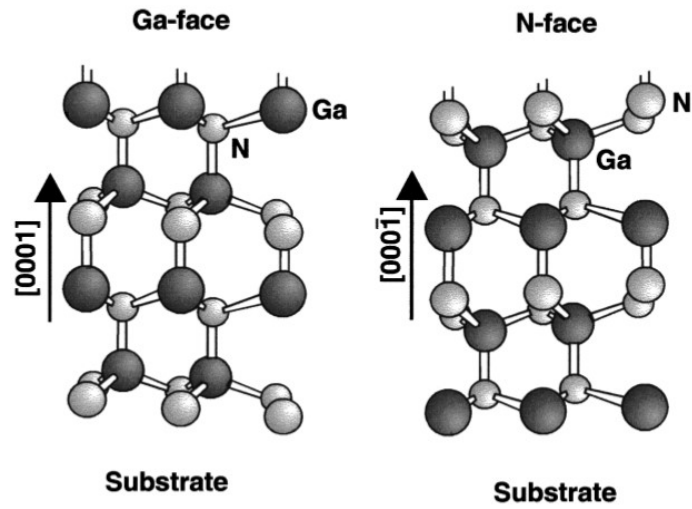


Fig.2-2 GaN の c 軸方向の元素の構成の模式図[5]

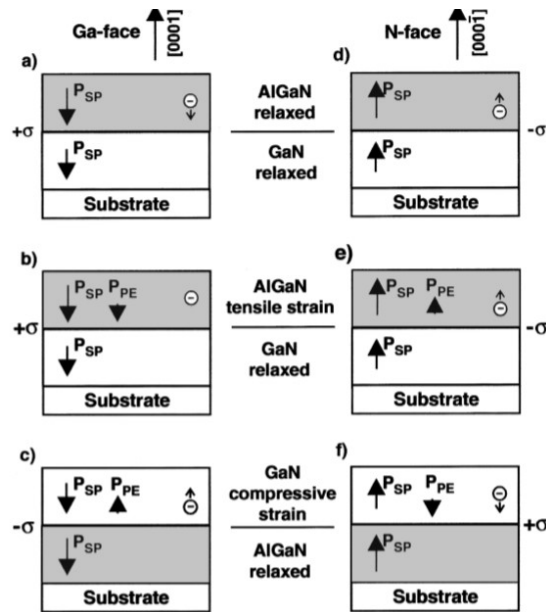


Fig.2-3 AlGaIn/GaN, GaN/AlGaIn デバイスにおける分極[5]

GaN の自発分極の大きさは 0.03 C/m^2 程度であり、電荷密度としては $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 程度である。

窒化物半導体に生じるピエゾ分極(Piezoelectric polarization, Fig.2-3 の P_{PE})は、格子定数の異なる層を c 軸方向に、擬格子整合して積層させた場合に生じる。擬格子整合とは、格子定数の異なる層を基板に積層させる際に、引張、あるいは圧縮歪みを生じて、基板に平行な面方向の格子定数が一致することである。このような歪みが薄膜に生じた際、圧電効果によって、電荷が誘起され、電界を生じる。これがピエゾ分極と呼ばれる。

一般的な結晶成長面として用いられる、(0001)面の GaN 上に、擬格子整合させて成長し

た AlInGaN 混晶に生じる分極電荷密度は Fig.2-1 に記されている通りである。GaN に擬格子整合した AlN 層には $6.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の分極電荷密度が生じる[2]。Fig.2-1 より、InGaN と比較して、AlGaIn 系では格子定数の違いによる分極電荷密度の変化がより大きくなっているが、これは Fig.2-3 の b) のように、GaN に擬格子整合した AlGaIn に生じる自発分極と piezo 分極の向きが一致していて、分極電荷密度が Fig.2-4 のように、これらの足し合わせによって得られるためである。一方、定性的な説明に留まるが、格子定数の小さい GaN に擬格子整合した、格子定数の大きい InGaIn に関しては Fig.2-3 の c) と同様に、自発分極と piezo 分極の向きが反対であるがゆえに、AlGaIn 系に生じるものと同じ大きさの分極電荷密度を実現させるためには、より大きな格子定数の差が必要となる。

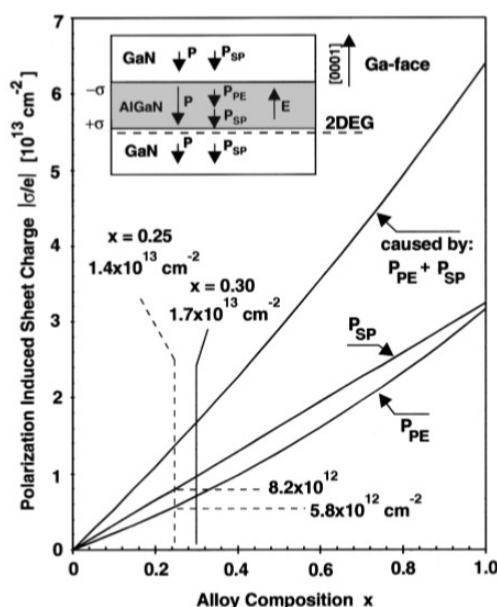


Fig.2-4 (0001)面 GaN 上に擬格子整合した AlGaIn に生じる分極電荷密度と Al 組成の関係[5]

piezo 分極の性質上、GaN 上に、AlInGaIn 混晶を、本来の格子定数をもつ層として成長した、格子緩和した層には piezo 分極電荷は生じない。その場合の模式図は Fig.2-3 の a) のようになる。また、piezo 分極についても自発分極と同様に、結晶として対称性をもつような方向に対しては分極電荷を生じることはないため、基本的には c 面にのみ分極電荷が生じる。この性質から、c 面に垂直な面である、(10-10)面(a 面と呼ばれる)、あるいは(11-20)面(m 面と呼ばれる)といった面は非極性面と呼ばれる。また、(1-102)面(r 面と呼ばれる)など、c 軸方向の成分を含む面は半極性面と呼ばれる。これらの面は、量子井戸を用いた発光デバイスなど、分極によるエネルギーバンドの変化を抑えたい場合に用いられる。本研究においては、分極電荷を積極的に用いるため、(0001)面上の結晶成長のみを対象とする。

10^{13} cm^{-2} という桁の分極電荷密度は、デバイスとして考えた際、例として 100 nm の薄膜におけるドーピングとして考えた際には、 10^{18} cm^{-3} の濃度のオーダでドーピングされた層のドーパント濃度と同様であり、GaN 系デバイスにおいて意図的なドーピングを施す層

のドーピング濃度と同様のオーダである。そのため、Al、In などのⅢ族元素の組成を、積層方向に徐々に変える組成傾斜という方法により、分極電荷をドーピングに用いた研究例 [6-8] も存在する。Fig.2-5 は、組成傾斜 AlGa_{1-x}In_xN を(000-1)面 GaN 上に積層させたデバイス [6] である。従来の Mg による p 型ドーピングには、価電子帯上端を基準としてアクセプタ準位が 0.17 eV という深い位置にあり、活性化率が低く、正孔のキャリア密度が小さいという課題がある。組成傾斜 AlGa_{1-x}In_xN による p 型分極ドーピングを行ったデバイスでは、Mg をアクセプタとして用いる通常の p 型層を使用した場合と比較し、Fig.2-6 のように、1桁程度高い正孔密度を実現可能であり、低抵抗な p 型を実現している。

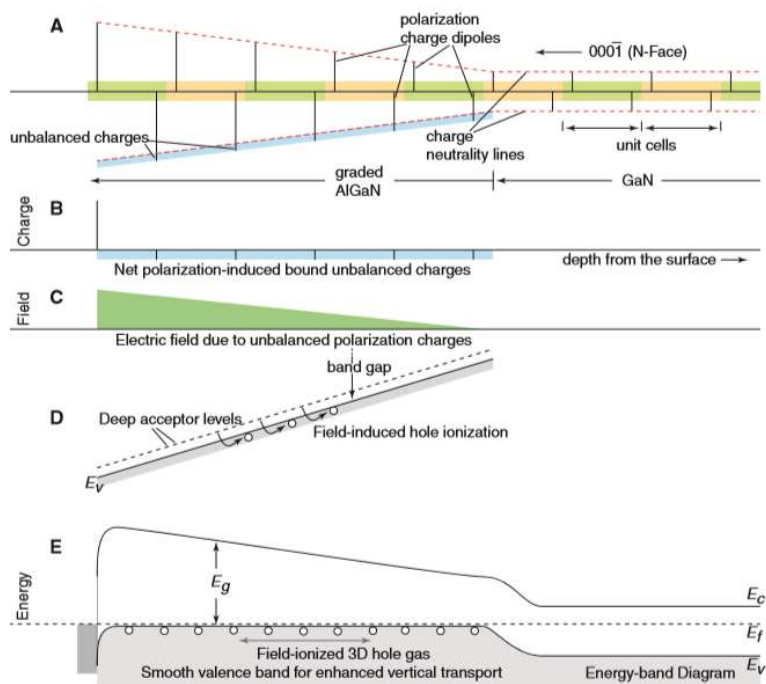


Fig.2-5 N 面 GaN 上の組成傾斜 AlGa_{1-x}In_xN を用いた、分極による p 型ドーピングの例[6]

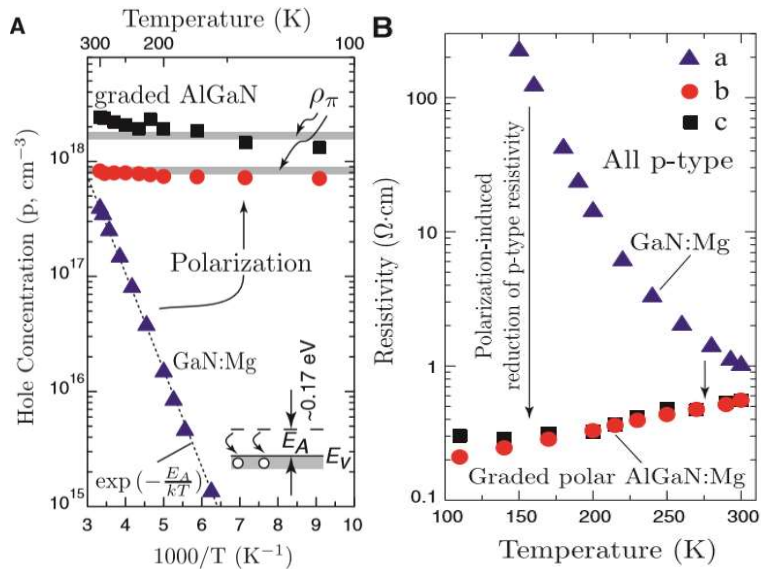


Fig.2-6 Mg ドープ p 型 GaN (a)と分極ドープ(AlGaN の Al 組成 0.16 以下(b)と 0.3 以下(c)の正孔濃度と抵抗率

(000-1)面 GaN 上の組成傾斜 AlGaN によって p 型ドーピングが実現されるのは、AlGaN 側に正の電荷が誘起されるためである。よって、(0001)面 GaN 上に組成傾斜 AlGaN を積層させたデバイスでは、組成傾斜層には負の電荷が誘起されるため、n 型を示す[7]。一般的に、MOVPE 法により成長される III 族窒化物半導体は(0001)面方向に成長されることから、p 型分極ドーピングを行うためには、Fig.2-7 の AlN 上に GaN を成長する例[8]のように、格子定数の小さい層の上に、格子定数の大きい層を擬格子整合させて成長させる必要がある。この研究例においても、Mg ドープ p 型 GaN と比較して、高い正孔濃度と低抵抗率を実現している。

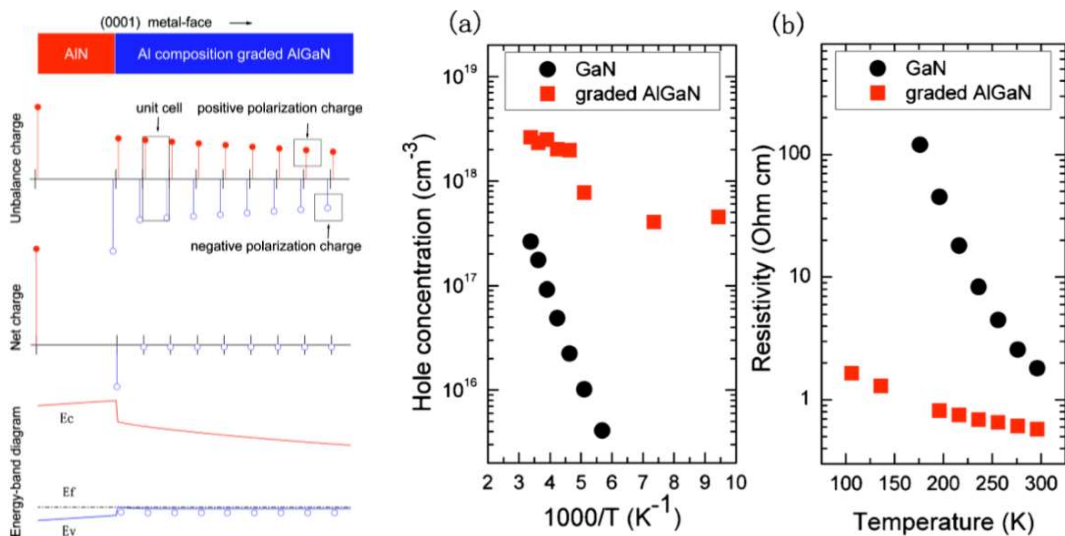


Fig.2-7 (0001)面 AlN 上組成傾斜 AlGaN による p 型分極ドーピングの例[8]

また、本研究のように分極電荷によって生じるトンネル接合を用いた研究例も存在する。これは、 10^{13} cm^{-2} という桁の密度の分極電荷がもたらす電界が非常に高く、トンネル距離を数 nm という短距離で実現可能であるためである。

例として、Fig.2-8 のような、p 型 GaN と n 型 GaN との間に GaN に擬格子整合した AlN 薄膜により生じた分極電荷により、トンネル接合を形成することを考える。

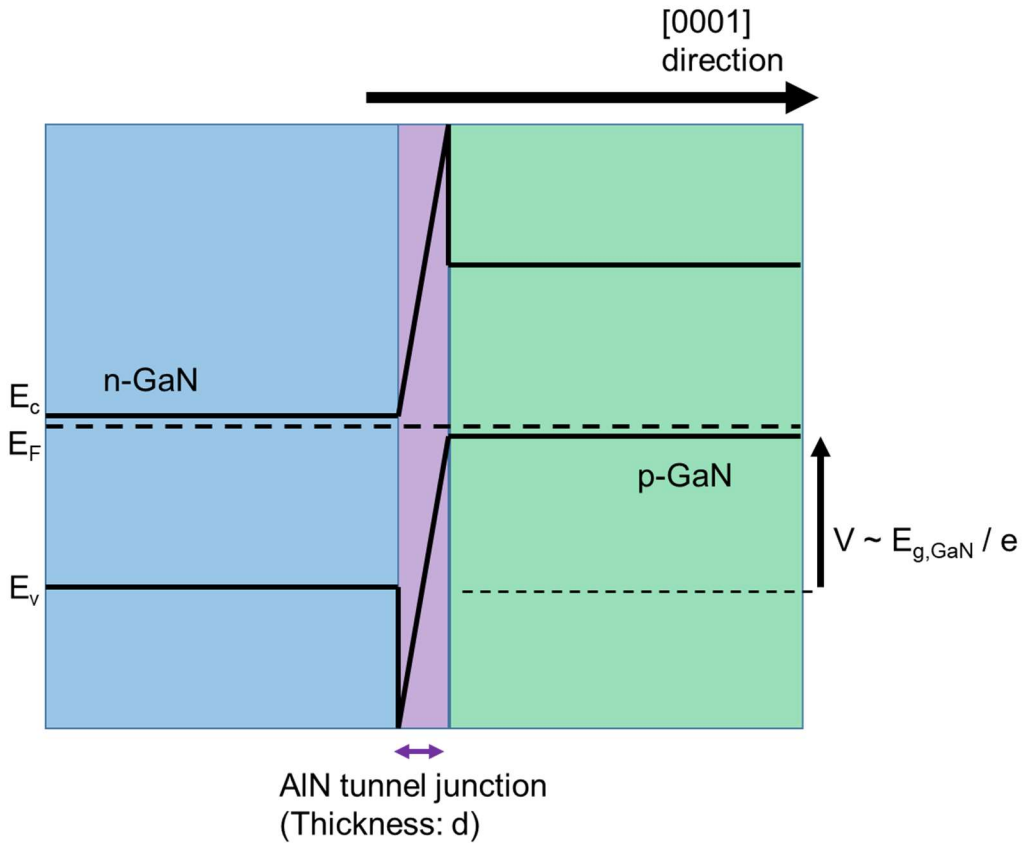


Fig.2-8 n-GaN/AlN/p-GaN トンネル接合の模式図

計算の単純化のため、p 型、n 型のフェルミレベルがそれぞれ GaN の価電子帯上端、伝導帯下端と一致しているとして近似する。トンネル接合は電荷密度一定のキャパシタであるとみなすことが可能である。電荷素量を e 、分極電荷密度を σ 、真空の誘電率を ϵ_0 、AlN の比誘電率を ϵ_r 、p 型と n 型間の電位差を V 、AlN 膜厚を d とすると、以下の関係が成立する。

$$e\sigma = \epsilon_0\epsilon_r \frac{V}{d} \quad (2-1)$$

ここで、比誘電率 ϵ_r は AlN において 8.5、電位差 V は上記の近似によりバンドギャップに相当した電位の 3.4 V であると計算する。 σ は $6.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ であることから

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V}{e \sigma} = 2.5 \text{ nm} \quad (2-2)$$

と求められる。

上記のトンネル接合形成に必要な分極制御層の膜厚の導出から、分極電荷密度 σ が大きいほど、また、トンネル接合を介した二層の間の電位差 V が小さいほど、必要な膜厚 d は小さくなることが導かれる。特に、分極電荷密度 σ が一定であるとき、電界強度 V/d が一定であることから、任意の材料系に対して、トンネル接合を形成するための必要膜厚が存在することが結論付けられる。トンネル接合層の膜厚が小さければ、キャリアのトンネル伝導が促進されて、トンネル接合でキャリアが受ける抵抗を小さくすることが可能である。一方で分極制御層の膜厚がトンネル接合形成に必要な膜厚より薄い場合には、不十分なトンネル伝導による接合界面でのキャリアの蓄積、あるいは高抵抗なトンネル接合に起因してバンド内伝導が支配的なキャリアの伝導機構となり、分極制御層がキャリアにとって単純な障壁として機能することが考えられる。

実際に GaN の pn 接合に、トンネル接合を組み込むことを目的として AlN 薄膜を挟んだ研究例[9]において、Fig.2-9 の通り、p 型、n 型 GaN に挟まれた膜厚 2.8 nm の AlN がトンネル接合を形成し、Fig.2-10 に記されているように、従来の pn 接合よりも電流が取り出せることが報告されている。

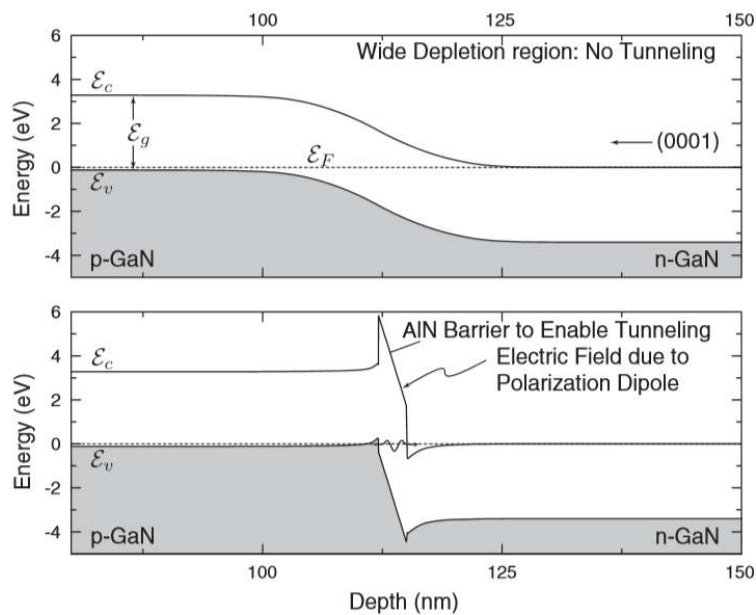


Fig.2-9 GaN の pn 接合と、p-GaN/AlN/n-GaN トンネル接合のバンド図[9]

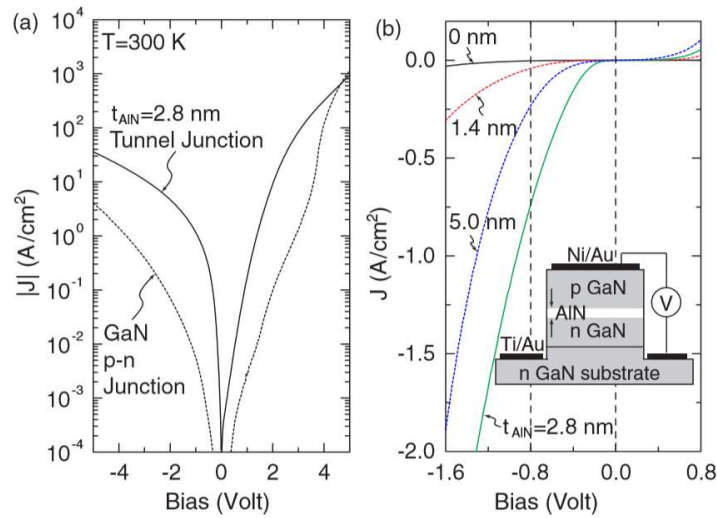


Fig.2-10 p-GaN/AlN/n-GaN ダイオードの I-V 特性[9]

2.3 分極制御構造による GaN/AlN/GaN 光電極の太陽電池特性

本研究の対象である GaN/AlN/GaN 構造は、前節で AlN 薄膜の必要膜厚を計算した際に用いた構造と、層構造自体は同一であるが、最表面の層に p 型 GaN ではなく、意図的なドーピングを施していない、ドーピング濃度 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の n 型 GaN を用いている。以下この層を unintentionally doped GaN, u-GaN と記すこととする。本節では、フォトカソードに用いる u-GaN/AlN/n-GaN 構造の、太陽光照射下における I-V 特性について、バンド図のシミュレーション結果と合わせて議論する。なお、本論文での太陽電池特性の計算、および太陽電池特性から計算される光電極の特性の理論計算には、先行研究[10]と同様に、STR 社製 PVcell という太陽電池特性計算ソフトウェアを用いた。 100 mW/cm^2 の AM1.5G 太陽光スペクトル照射下における、u-GaN/AlN/n-GaN フォトカソードのバンド図は Fig.2-11 のように得られる。ただし、u-GaN 光吸収層の膜厚は 100 nm 、AlN の膜厚は 2.8 nm 、ドーピング濃度に関しては、u-GaN、AlN の各層において $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、n-GaN において $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。

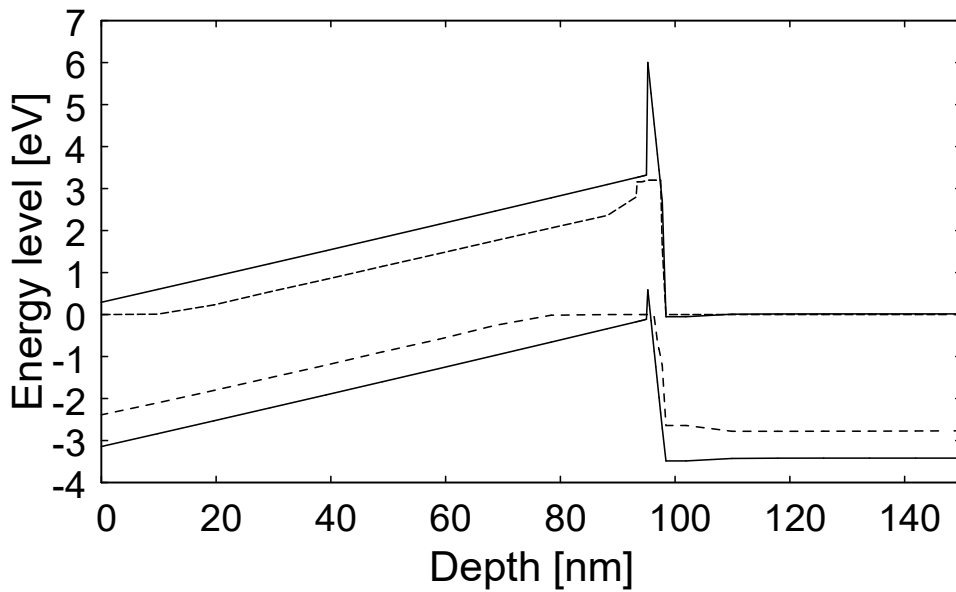


Fig. 2-11 u-GaN/AlN/n-GaN 太陽電池の AM1.5G 100mW/cm² 照射下における開放電圧(Voc) 動作時のバンド図

GaN/AlN/GaN フォトカソード自身は p 型層が無い場合でもトンネル接合を形成するが、PVcell ソフトウェアでトンネル接合の計算を行うためには p 型層を組み込む必要があることから、先行研究と同様に、AlN 上に積層した GaN のうち、界面から 2 nm の領域のみ、 10^5 cm^{-3} という、現実のデバイスに用いられる正孔濃度より十分に小さい濃度の正孔を仮定して計算している。このときの I-V 特性は Fig.2-12 のようになる。

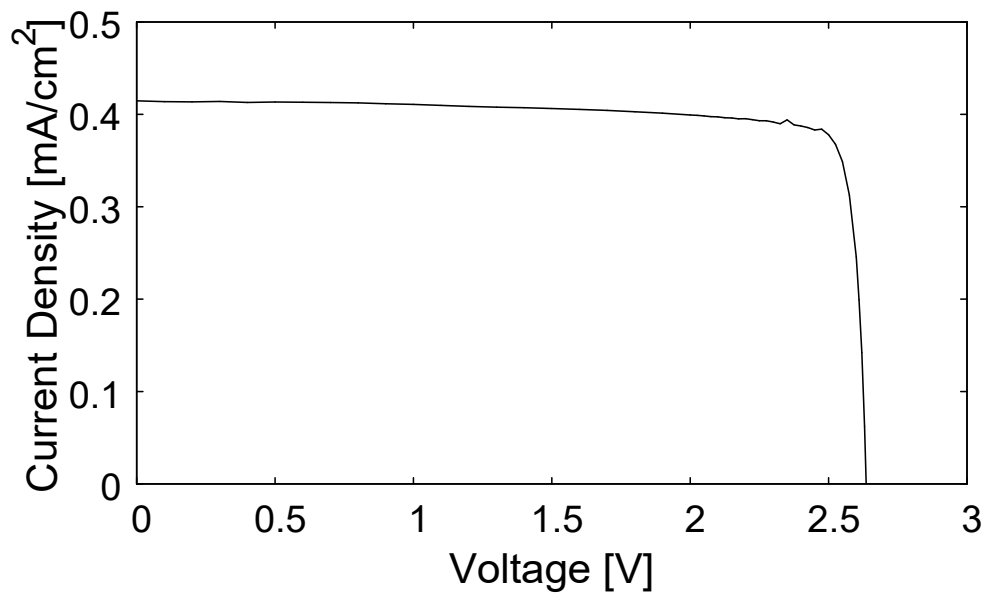


Fig.2-12 u-GaN/AlN/n-GaN 太陽電池の AM1.5G 100mW/cm² 太陽光照射下 I-V 特性

AM1.5G の疑似太陽光源照射下において、u-GaN/AlN/n-GaN デバイスは、開放電圧 2.6 V、短絡電流 0.42 mA/cm² の太陽電池として機能することが計算された。

AlN の膜厚については、p-GaN/AlGa_yN/n-GaN 構造に対して先行研究で検討されており、Fig.2-13 の通り、Al 組成が高いほど、AlGa_yN 層を薄くでき、トンネル抵抗の最小値をより小さくすることが可能であることが調べられている[10]。

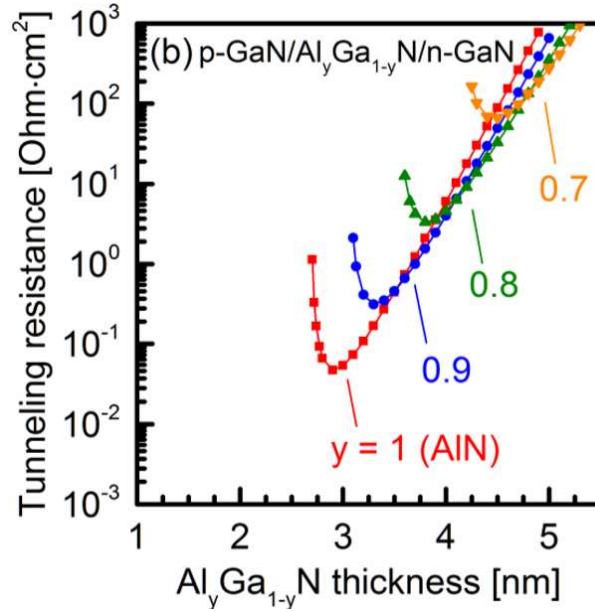


Fig.2-13 p-GaN/AlGa_yN/n-GaN トンネル接合の抵抗と AlGa_yN 膜厚、Al 組成の関係[10]

Fig.2-13 の結果は、2.2 節で概算したように、トンネル接合を形成するには AlGa_yN 分極制御層において GaN のバンドギャップに相当する電位差を最低限生じなければならないことから、分極制御層には最低限の必要膜厚が存在すること、および、分極制御層を必要以上に厚くすることによって、トンネルするキャリア数が高抵抗化に伴い減少し、電流量が減少することの 2 つの現象を表している。後者については、電界のかかった絶縁膜層をキャリアがトンネルして流れる電流を記述する Fowler-Nordheim の式により、近似的に、Fig.2-13 に記されているような、トンネル抵抗の分極制御層膜厚に対する指数的な変化を記述することができる。簡単のため、AlN 分極制御層を、電子、正孔の両キャリアにとって、高さが GaN のバンドギャップの半分の 1.7 eV、厚さが AlN 分極制御層膜厚の半分として、その障壁が 2 つ重なったものとして考える。このとき、AlN 層に生じるトンネル抵抗は、電子、正孔のそれぞれの障壁に生じるトンネル抵抗の和として求められる。また、更に簡単のため、電子、正孔の有効質量は GaN の電子の有効質量である 0.2 m₀ [3](m₀ は真空での電子質量)であると仮定する。Fowler Nordheim の式は(2-3)式の通り記述される。

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h(V_0 - E_F)} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(V_0 - E_F)^{\frac{3}{2}}\right) \quad (2-3)$$

(ただし、 e は電荷素量、 h はプランク定数、 $V_0 - E_F \equiv eV$ はエネルギー障壁の高さ、 F は障壁に生じる電界、 m はキャリア質量である。)

ここで、電界 F は、AlN 全体の膜厚を d として、その半分の膜厚に生じていると考えられるので

$$F = \frac{V}{d}$$

とする。すると、トンネル抵抗の抵抗率 ρ について

$$\rho = 2 \cdot \frac{F}{j} = \frac{16\pi h d}{e^2} \exp\left(\frac{8\pi d}{3h} \sqrt{2meV}\right) \quad (2-4)$$

と求められる。この抵抗率の式に上記の各パラメータを代入すると、AlN 膜厚に対するトンネル抵抗率変化を Fig.2-14 のように得る。

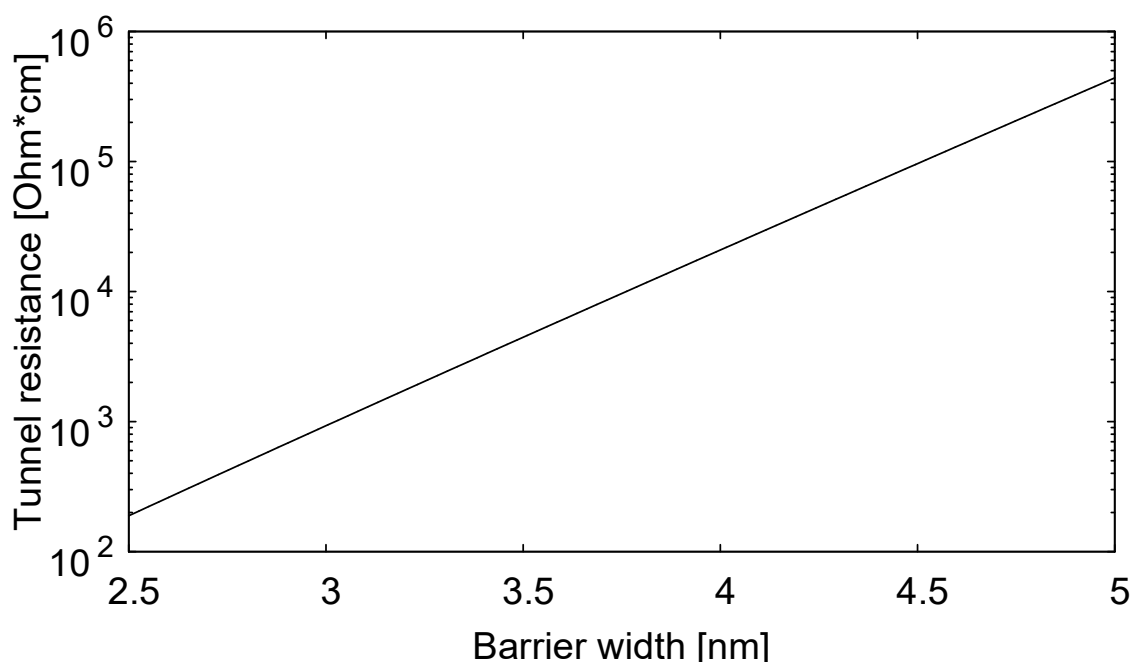


Fig.2-14 Fowler-Nordheim 式により近似的に求めた GaN/AlN/GaN トンネル抵抗率

Fig.2-13 に示した先行研究のデータでは、縦軸のプロットに、抵抗率と、長さの次元を持つ値との積が用いられているため、Fig.2-14 の近似的に求めた抵抗率とは単純な比較ができないものの、本研究で対象とするような GaN/AlN/GaN トンネル接合において、トンネル接合を構成可能な膜厚範囲において、AlN 膜厚増加に対してトンネル抵抗が指数的に増加することが分かる。

トンネル抵抗を最低にする AlN 膜厚が、2.2 節で概算した膜厚よりも大きい 2.8 nm 程度である理由は、Fig.2-9、及び Fig.2-11 のトンネル接合の両側の界面において、分極電荷によって GaN のバンドも曲げられているため、AlN 層にかかる電位差が GaN のバンドギャ

ップに相当する電位よりも大きいことである。

2.4 電気化学における I-V 特性

2.3 節において紹介した GaN/AlN/GaN デバイスの太陽電池としての特性は、開放電圧 2.6 V、短絡電流 0.42 mA/cm² という特性であったが、本研究では、このデバイスを水溶液中で用いた際の I-V 特性を考察する必要があるため、2.3 節の太陽電池の特性以外に考慮すべき項目がある。本節では電気化学特有の効果が I-V 特性に及ぼす影響について述べる。

電気化学、すなわち電極に電位をかけて水溶液を介して電流を流す系において、電極間に印加された電圧は、電極表面の電荷と、電極に接する水溶液中の逆符号のイオンとが向かい合う、およそ 1 nm 以下の厚さの電気二重層と呼ばれる領域に主にかかる。2 電極系を用いた測定であれば、2 電極それぞれの界面の電気二重層に電位差がかかる。Fig.2-15 の模式図の実線のように、電流を流していない状況であれば、電位差は 2 つの電気二重層によって完全に消費される。2 電極間に電流が流れている場合には、Fig.2-15 の破線のように、水溶液の抵抗による電位降下が生じるため、測定している電位差とは、両電極界面に生じている電気二重層での電位差と、水溶液中の電位差との和であり、これらを分離して測定することは不可能である。

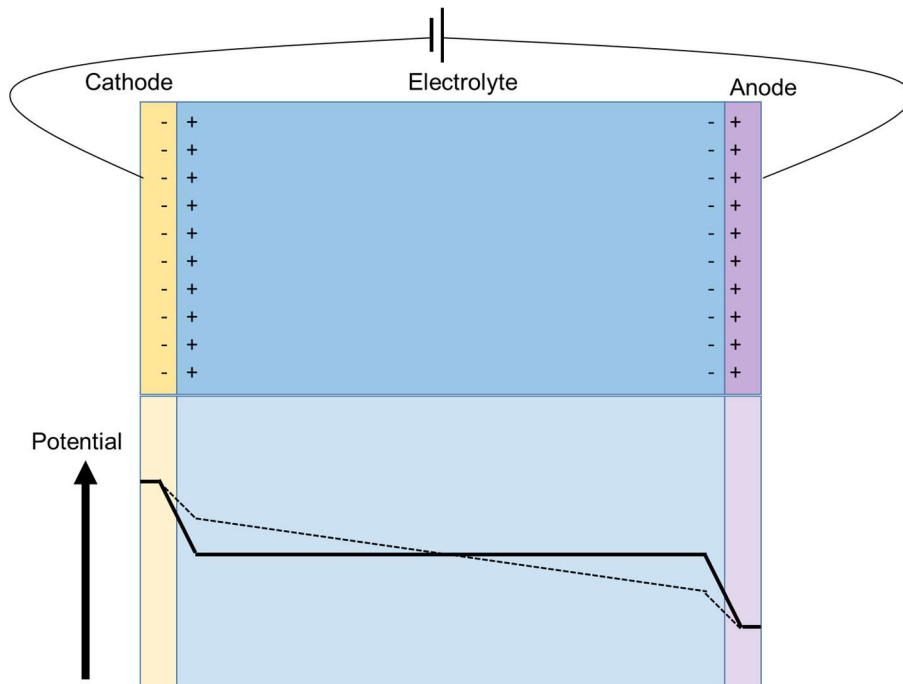


Fig.2-15 2 電極系電気化学測定における電位の模式図 実線は開放時、破線は動作時を表す

そこで、電流を流した際の溶液中電位降下の影響を防いでデバイスの測定を正確に測定するため、電気化学においては、被測定電極の電位の基準と、電流を流す先の電極とを別に設ける、3 極系と呼ばれる測定系を用いて測定する方法が一般的に用いられている。3 極測

定の詳細なセットアップは3章にて述べるが、3極測定を行った場合、電位の基準として用いる基準電極(Reference electrode, RE)に対して、被測定電極である動作電極(Working electrode, WE)に対して電界をかけ、動作電極に流れる電流は参照電極ではなく、対向電極(Counter Electrode, CE)との間に流している。この三電極に対して、ポテンショスタット(potentiostat)と呼ばれる電流電圧特性測定系を接続することにより、対向電極に対しても、動作電極に流れる電流が律速しないように適切な電位をかけて測定している。このようなセットアップにより、動作電極の電位を正確に測定し、対極の特性に影響されずに、動作電極を流れる電流を測定することが可能となる。本研究での GaN/AlN/GaN 光電極、及び参考実験として行った n-GaN 光電極の光電気化学特性の測定については、全て3極系にて行った。

3極系を用いた際の、典型的な GaN/AlN/GaN フォトカソードと n-GaN フォトアノードの I-V 特性の模式図を Fig.2-16 に記す。

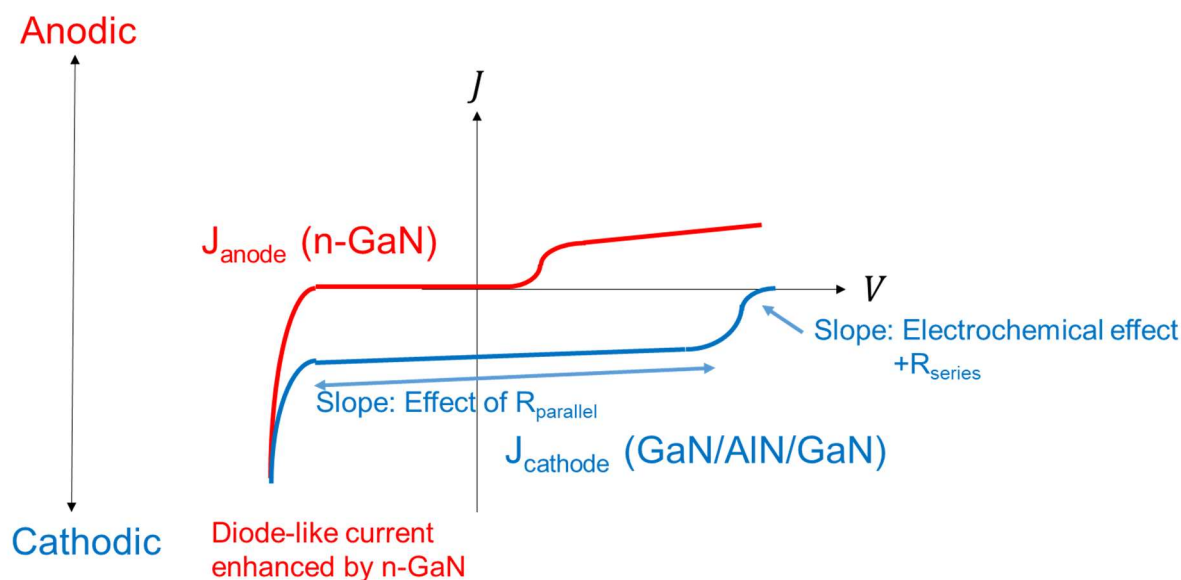


Fig.2-16 u-GaN/AlN/n-GaN フォトカソードと n-GaN の光電気化学 I-V 特性の模式図

GaN/AlN/GaN フォトカソードの電流電圧特性は、(i) GaN/AlN/GaN の太陽電池特性、(ii) GaN/水溶液界面のイオン、化学種の吸着、脱離の影響に代表される、電気化学的な効果の影響の二つの影響を受ける。一方、キャリアの流れを考えた際には、光生成キャリアの GaN/AlN/GaN デバイス中の流れと水溶液中へのキャリアの流れが直列であることから、回路のうち、最も電流が流れにくい層の影響が I-V 特性を決めると考えることが可能である。(i)については、短絡電流、開放電圧、および短絡状態に近い電位での I-V 特性の傾きに影響する並列抵抗の影響、そして開放電圧近傍での I-V 特性の傾きに影響する直列抵抗の影響が、I-V 特性を決定づけるパラメータである。

(ii)の電気化学的な効果の影響は、半導体にて生成した光キャリアが電荷として移動する

際、金属電極内の伝導のみではなく、水溶液中の電荷、イオンの伝導を考慮する必要があることに起因する。本節ではこの効果について記す。なお、本節の理論式の導出に関しては文献[11-12]を参考にした。

2.4.1 Butler-Volmer の式と過電圧

電気化学反応は酸化反応、還元反応が同時に生じるため、電流にもその影響が及ぼされる。酸化体(O)と還元体(R)との間の酸化還元反応



について、上式右向きの還元反応速度 R_r [$m^2 s^{-1}$]は、酸化体の濃度 C_O [m^{-3}]、還元反応の速度定数 k_r [$m s^{-1}$]を用いて

$$R_r = -\frac{dC_O}{dt} = k_r C_O \quad (2-6)$$

と表される。還元反応に用いられる電流 j_r [$A m^{-2}$]は、反応速度と、反応に用いられる電荷量の積であることから、アボガドロ定数 N_A を用いて

$$j_r = -qnN_A R_r = -qnN_A k_r C_O \quad (2-7)$$

と表すことができる。

酸化反応に関しても、酸化反応速度 R_o [$m^2 s^{-1}$]は、還元体の濃度 C_R [m^{-3}]、酸化反応の速度定数 k_o [$m s^{-1}$]と定義すると、酸化反応に用いられる電流 j_o [$A m^{-2}$]は

$$j_o = qnk_o C_R \quad (2-8)$$

と表される。

系全体を流れる電流 j は、酸化還元の両反応電流の和であり

$$j = j_r + j_o = qnN_A(k_o C_R - k_r C_O) \quad (2-9)$$

と表される量である。

酸化体濃度 C_O と還元体濃度 C_R が定数 C に一致していると仮定すると、反応平衡時には電流が0であることから酸化還元両反応の速度定数は一致し、平衡時の速度定数を k_{eq} は、

$$k_o = k_r = k_{eq} = A \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T}\right) \quad (2-10)$$

と表される。ここで、 A は頻度因子と呼ばれる定数であり、 E_{act} は平衡状態での酸化還元両反応における活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T は系の温度である。

次に外部からエネルギーを与えて、(2-5)式の酸化還元反応が平衡でない場合について考える。平衡時との違いとして、Fig.2-17 に記した反応座標とエネルギーの関係図において、酸化反応と還元反応のそれぞれに対する活性化エネルギーが異なる。ここで、(2-5)式の酸化還元反応系に、平衡状態を基準として、過電圧と呼ばれる電圧 η を印加した場合を考える。 η を正の電圧とすると、(2-5)式の左辺に含まれる電子に対して負のエネルギーを与えることになるため、反応座標とエネルギーの関係は、Fig.2-17 の通りに変化する。

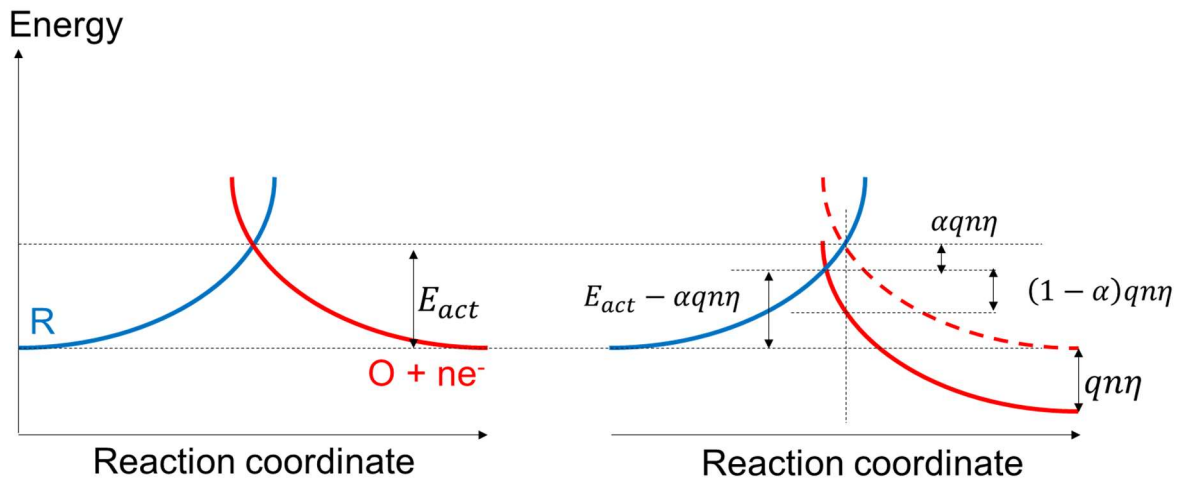


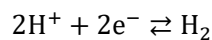
Fig.2-17 酸化還元反応の平衡状態(左)と非平衡状態(右)における活性化エネルギーの関係

α は移動係数、あるいは対称因子と呼ばれる量である。このとき、還元反応に対する活性化エネルギーは $E_{act} - \alpha qn\eta$ となり、酸化反応に対する活性化エネルギーは $E_{act} + (1 - \alpha)qn\eta$ となる。この活性化エネルギーの変化と、(2-9)式、(2-10)式より、過電圧 η を印加した際の電流は

$$\begin{aligned}
 j &= qnCN_A A \left\{ \exp\left(-\frac{E_{act} - \alpha qn\eta}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{E_{act} + (1 - \alpha)qn\eta}{k_B T}\right) \right\} \\
 &= qnCN_A A \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left(\frac{\alpha qn\eta}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)qn\eta}{k_B T}\right) \right\} \quad (2-11) \\
 &= j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha qn\eta}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha)qn\eta}{k_B T}\right) \right\}
 \end{aligned}$$

と表される。(2-11)式は Butler-Volmer の式と呼ばれる式であり、化学反応によって律速される電気化学系における電流電圧特性の式である。ここで、 j_0 は交換電流密度と呼ばれる。

例として水素生成反応



に対して、(2-11)式の Butler-Volmer 式を適用した際の j - η 特性は Fig.2-18 となる。反応に用いられる電子数は $n = 2$ であり、また、 $\alpha = 0.5$ 、 $T = 300 \text{ K}$ と仮定する。

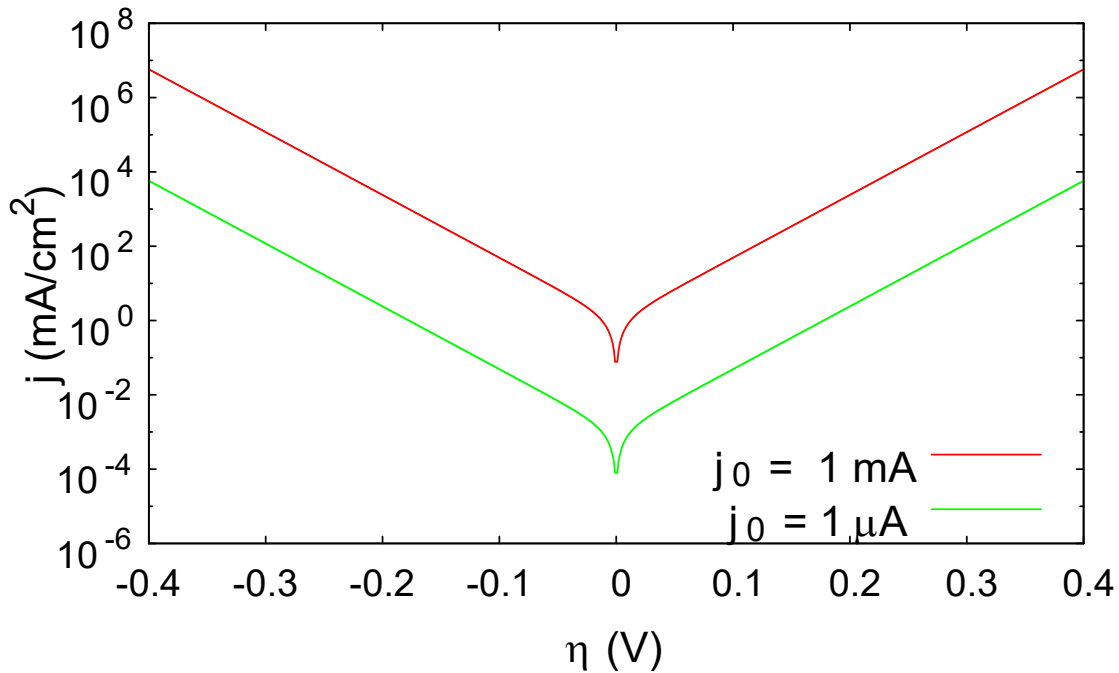
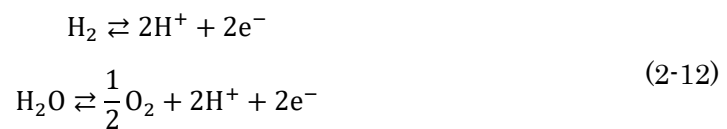


Fig.2-18 Butler-Volmer (2-11)式のプロット $\alpha = 0.5$ 、 $n = 2$ 、 $T = 300 \text{ K}$ として計算した

Fig.2-18 より、電流密度が大きいほど必要な過電圧が大きくなること、一定の電流値を流す際に必要な過電圧は、交換電流密度 j_0 が高いほど小さくなることの2点が分かる。交換電流密度は、電極表面での化学反応の速度が速いものほど大きくなるため、交換電流密度が大きい、すなわち、過電圧が小さい電極材料とは、所望の化学反応を電極表面で律速段階無しで起こすことのできる材料のことである。(2-12)式上段の、水の還元による水素生成反応に関しては、過電圧の小さい電極材料として白金(Pt)が知られている[12,13]。

2.4.2 水の電気分解

水の電気分解は、(2-12)式に示す2つの酸化還元反応からなる、(2-13)式に表される化学反応である。



(2-13)式の反応を起こすために必要なエネルギーは、(2-13)式の両辺の各分子の標準生成 Gibbs エネルギーの差として求められる。水素分子、酸素分子の標準生成 Gibbs エネルギーはともに 0 kJ/mol 、水分子の生成 Gibbs エネルギーは -237 kJ/mol であることから、(2-

13)式の水電気分解に必要なエネルギーは

$$\Delta G = \Delta G_{\text{H}_2} + \frac{1}{2}\Delta G_{\text{O}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} = 237 \text{ kJ/mol} \quad (2-14)$$

である。ここで、(2-13)式の化学反応には、水素 1 分子の生成に、2 電子が関わる反応であることから、電気化学反応として(2-13)式の反応を起こすためには電位差 ΔE^0 を印加する必要がある。

Gibbs 標準生成エネルギーと電極のエネルギーの関係

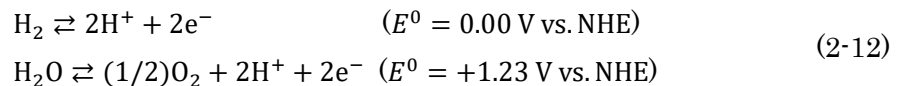
$$\Delta G = nqN_A\Delta E^0 \quad (2-15)$$

から

$$\Delta E^0 = \frac{\Delta G}{nqN_A} = 1.23 \text{ V} \quad (2-16)$$

の電位差が必要であると計算される。

水の電気分解以外の任意の電気化学反応に対して、上記のように必要な電位差を求めることが可能であることから、基準の電位を設定することにより、任意の化学反応に必要な電位を記述することができる。(2-12)式上段の水素の酸化還元半反応式について、水素分子、水素イオンともに、標準生成 Gibbs エネルギーは 0 kJ/mol であることから、この反応の平衡において、電子は電位をかけられておらず、エネルギーを有していない。このことから、水素の酸化還元半反応が平衡となる電極を標準水素電極(Normal Hydrogen Electrode, NHE)と呼ばれ、電位の基準として、電気化学分野において広く用いられる。SHE に対して、(2-12)式下段の酸素生成の酸化還元半反応は正の電位に位置しているため、(2-12)式の両式は電位を含めて、下記のように記される。



(2-12)の各反応の還元体、酸化体を用いて、平衡電位を、 $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ 、 $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$ と表す。

本項で導出した、水の酸化還元の半反応を平衡にするために必要なエネルギー差から求められる電位差 1.23 V は、熱力学的な考察から導出される、水電気分解に最低限必要な電圧である。実際に水の電気分解を行うためには、2.4.1 項で述べた、過電圧の影響を考慮する必要があり、Fig.2-19 のように酸素生成反応、水素生成反応それぞれにかかる過電圧が 1.23 V に加えて必要となる。水の電気分解を起こすためには $\Delta E^0 + \eta_r + \eta_o$ の電圧が必要である一方、生成した水素を利用する場合には電圧 ΔE^0 に相当するエネルギーのみ仕事として取り出すことが可能であることから、水電気分解の効率 η_{we} は

$$\eta_{\text{we}} = \frac{\Delta E^0}{\Delta E^0 + \eta_r + \eta_o} \quad (2-17)$$

と求められ、過電圧が高いことは効率低下につながる事が分かる。

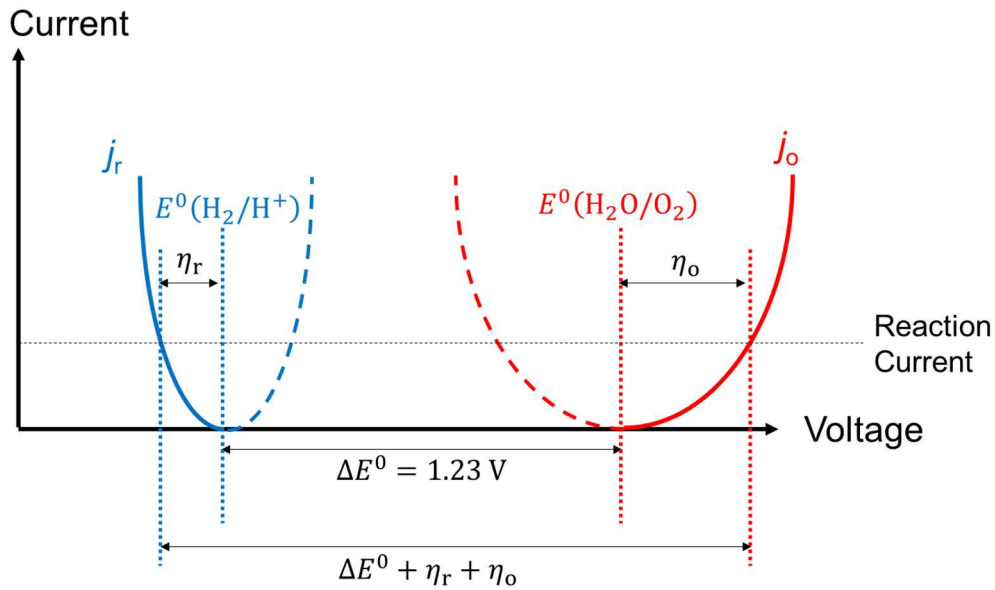


Fig.2-19 水電気分解に必要な電圧の模式図

上記は、2 電極系を用いて水の電気分解を行う上での理論的な検討である。3 電極系を用いる場合には、測定結果に、対極の過電圧は影響しない。

Fig.2-19 の関係から、3 電極系で測定した光電極の、照射した光強度(I_L)に対する水電気分解の変換効率(半反応効率、 $\eta_{\text{HC,STH}}$)は、還元側に対しては、得られる光電流量 j_p と、その時の電位 E_p 、光電極に流れる電流から水素を生じるファラデー効率 η_F を用いて表すことができ、その値に基づいて特性評価を行うことができる[10]。

$$\eta_{\text{HC,STH}} = \eta_F \frac{|j_p| (E_p - E^0(\text{H}_2/\text{H}^+))}{I_L} \quad (2-18)$$

なお、先行研究[10]における光電極の特性評価は、 η_F は1であるとして $\eta_{\text{HC,STH}}$ を求めており、本研究でも同様にして特性を比較した。

以上まとめると、Fig.2-20 の GaN/AlN/GaN フォトカソードを用いた光電気化学的水電気分解を、外部電源による電圧印加無しに行うための条件は、対極と電位のそろった n-GaN コンタクト層の電位が $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$ より正の電位にある時に還元電流が流れることであり、AlN 層で生じる電位差は、水の還元反応と酸化反応の間の電位差 ΔE^0 、及び各反応の過電圧 η_r 、 η_o の全てをカバーするものである。これまでの考察から、過電圧は電流量に対して単調増加するものであるから、無バイアス水電気分解に対する必要条件としては、AlN 層で生じる電圧が ΔE^0 よりも大きいこととなる。

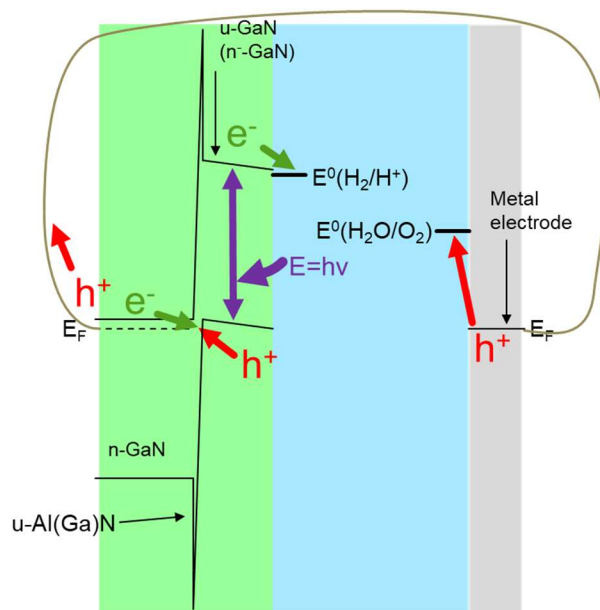


Fig.2-20 GaN/AlN/GaN の 2 電極系照射下無バイアス水分解時の模式的バンド図

3 極系での I-V 測定では、電位の基準は対極ではなく参照電極と呼ばれる別な電極であることより、2 極測定における無バイアス状態は電流密度が 0 となる、開放電圧動作のことである。このことに注意すると、2 電極系での無バイアス水分解を実現するための条件は、3 極測定の結果において、 $E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$ を上回る正の電位で還元電流が流れることである。すなわち、Fig.2-16 に記した GaN/AlN/GaN フォトカソードの還元電流が流れ始める立ち上がり電圧が、1.23 V vs. NHE 以上の電位であることが求められる。先行研究[10]においては、立ち上がり電圧は無バイアス水電気分解に必要な電圧とほぼ同一の 1.3 V vs. NHE という立ち上がり電圧の値までしか実現されていないため、本研究では、GaN/AlN/GaN フォトカソードによる太陽光照射下無バイアス水電気分解に向けて、還元光電流の立ち上がり電圧をより正側にシフトさせ、無バイアス動作時の電流密度を増加させることを目標とした。その実現のために、GaN 表面への白金助触媒担持による過電圧減少の効果、及び MOVPE 法による AlN 薄膜成長における、温度、V 族(N 原子)と III 族(Al 原子)の原料比(以下、V/III 比と表す)といった成長条件の、デバイス特性への影響について、実験的に検討を行った。

2.5 第 2 章の参考文献

- [1] D. Jena, J. Simon, A. Wang, Y. Cao, K. Goodman, J. Verma, S. Ganguly, G. Li, K. Karda, V. Protasenko, C. Lian, T. Kosel, P. Fay, H. Xing, "Polarization-engineering in group III-nitride heterostructures: New opportunities for device design", *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208, 1511, (2011)

- [2] D. Jena, S. P. Alpay, and J. V. Mantese, “Functionally Graded Polar Heterostructures: New Materials for Multifunctional Devices”, “Polarization Effects in Semiconductors From Ab Initio Theory to Device Applications”, Springer, 307, (2007)
- [3] Electronic archive New Semiconductor Materials Characteristics and Properties <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM>
- [4] O. Ambacher, and V. Cimalla, “Polarization Induced Effects in GaN-based Heterostructures and Novel Sensors”, “Polarization Effects in Semiconductors From Ab Initio Theory to Device Applications”, Springer, 27, (2007)
- [5] O. Ambacher, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, L. Wittmer, M. Stutzmann, W. Rieger, and J. Hilsenbeck, “Two-dimensional electron gases induced by spontaneous and piezoelectric polarization charges in N- and Ga-face AlGaN/GaN heterostructures”, *J. Appl. Phys.*, 85, 3222, (1999)
- [6] J. Simon, V. Protasenko, C. Lian, H. Xing, and D. Jena, “Polarization-Induced Hole Doping in Wide-Band-Gap Uniaxial Semiconductor Heterostructure”, *Science*, 327, 5961, 60, (2010)
- [7] S. Li, M. E. Ware, J. Wu, V. P. Kunets, M. Hawkrige, P. Minor, Z. Wang, Z. Wu, Y. Jiang, and G. J. Salamo, “Polarization doping: Reservoir effects of the substrate in AlGaN graded layers”, *J. Appl. Phys.*, 112, 053711, (2012)
- [8] L. Zhang, K. Ding, J. C. Yan, J. X. Wang, and Y. P. Zeng, “Three-dimensional hole gas induced by polarization in (0001)-oriented metal-face III-nitride structure” *Appl. Phys. Lett.*, 97, 062103, (2010)
- [9] J. Simon, Z. Zhang, K. Goodman, H. Xing, T. Kosel, P. Fay, and D. Jena, “Polarization-Induced Zener Tunnel Junctions in Wide-Band-Gap Heterostructures”, *Phys. Rev. Lett.*, 103, 026801, (2009)
- [10] A. Nakamura, “Polarization-engineered structure of III-nitride semiconductors for solar energy conversion”, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2017)
- [11] 中戸義禮, 藤平正道, 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)
- [12] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, “電気化学”, 丸善, (2015)
- [13] J. K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, and U. Stimming, “Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution”, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (3), 2005, J23

第3章 実験手法

3.1 有機金属気相成長法(MOVPE)

有機金属気相成長法(Metal Organic Vapor Phase Epitaxy, MOVPE)は、有機金属のガスとして供給された半導体原料が、加熱された基板近傍で分解され、基板上にエピタキシャルな膜を作製する方法である。MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Epitaxy)、OMVPE (Organometallic Vapor Phase Epitaxy)などと呼ばれる場合もある。分子線エピタキシー (Molecular Beam Epitaxy, MBE)法と比較して高速成膜が可能であること、基板表面への取り込み、脱離の化学反応確率の制御によって、大面積にわたり膜厚の均一性が維持されること、微細構造に対しても均一な成膜が可能であることなどの特長がある。商用の装置では複数の基板に対して同時に成膜する装置もあり、化合物半導体デバイスを商用生産する方法として一般的に知られている。

本研究で用いた Aixtron 社製 AIX200/4 RF 1719 装置の模式図を Fig.3-1 に記す。

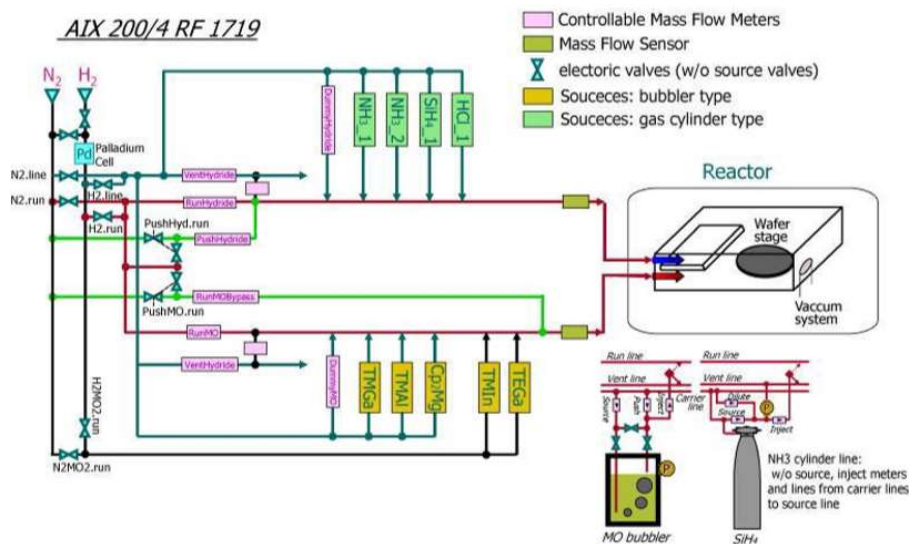


Fig.3-1 AIX200/4 RF 1719 装置全体の模式図

装置の構成は、キャリアガスとして用いられる窒素、あるいは水素のどちらかが各種の原料につながっていて、トリメチルガリウム(Trimethylgallium, TMGa)、トリメチルアルミニウム(Trimethylaluminum, TMAI)、トリエチルガリウム(Triethylgallium, TEGa)などのⅢ族の有機金属原料の供給ラインと、窒素供給源のアンモニア(NH₃)と n 型ドーピング材料のシラン(SiH₄)の供給ラインがリアクターに接続されており、リアクター内部でⅢ族、V族原料が混ぜ合わさり、ディスク状のウエハステージ上で加熱分解された原料が基板上で反応して製膜される、というものである。なお、本研究で試作したデバイスの成長において、キャリアガスは全て水素を使用している。原料の供給の有無、供給量、ウエハステージの温度、

リアクターの圧力などは全てソフトウェアにより制御可能である。有機金属原料については、有機金属原料バブラに吹き込むガスの量、すなわち飽和した有機金属ガスを供給する量 (Fig.3-1 の source) と、有機金属原料を介さずにキャリアガスを吹き込む量 (Fig.3-1 の push) をそれぞれ個別に制御可能である。また、キャリアガスを直接流す Dummy ラインが存在するため、原料供給の開始、終了時に全体の流量を一定に制御し、リアクターに流すガスの総流量を一定に保つことができ、基板上のガスの流速を一定にして、原料が乱流になることを防ぐことができる。

また、Fig.3-1 には記されていないが、本装置には Fig.3-2 に示すような成長時の基板の反射率を測定する、LayTec 社製の EpiCurve 装置が接続されていて、成長中の基板に入射した 406 nm, 633 nm, 951 nm の各種光源からの光の反射率を測定している。また、同時に入射している 3 つの光線のディテクタ上での受光位置から、基板の曲率を測定することができる。

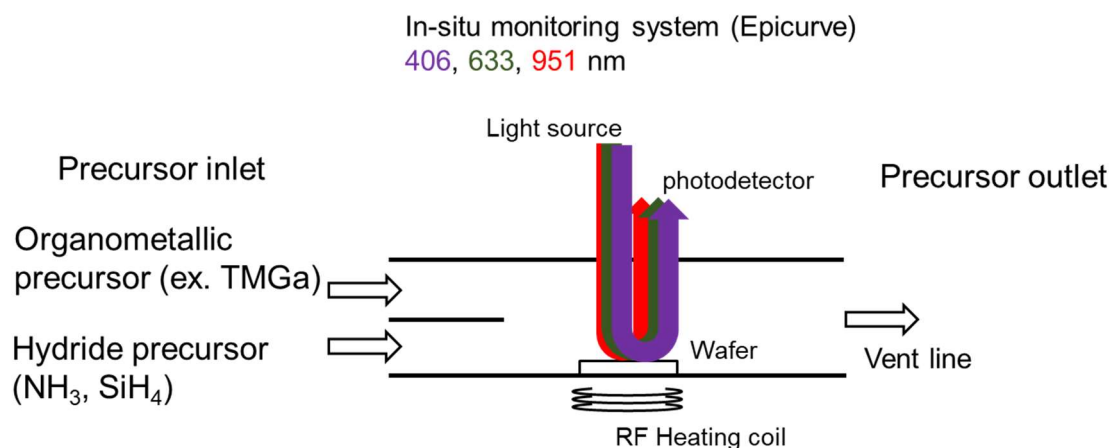


Fig.3-2 本研究で用いた MOVPE 装置の模式図

反射率を測定することの目的は、主に製膜中のサンプル表面の状況の観察と、製膜速度の測定の 2 点である。本研究で用いた、GaN/AlN/GaN フォトカソードは全てサファイア基板上に成長されたものである。実験に用いた c 面サファイア基板と、その上に成長される c 面の GaN とでは、約 16% の格子定数の違いが存在するため、GaN の厚膜を GaN 上に成長する場合と同じ条件でサファイア直上の成長を開始すると多くの転位が生じるため、高品質のエピタキシャル成長を行うことはできない。そのため、サファイア上の GaN 成長では、1000°C 以上の通常の GaN 厚膜成長温度よりも低い温度で薄膜を成長し、その成長によってできた層を厚膜成長温度でアニールし、サファイア上に GaN の核を作製するという、低温バッファ成長が開発され [1]、一般的に行われている。

低温バッファ成長において重要なパラメータは、GaN の厚膜成長開始時点における、成長に有効な核密度であり、これは低温成長時の作製膜厚と、低温成長から厚膜成長開始までの加熱条件に依存する。我々の研究室における成長条件については、951 nm の光源の反射

率の変化量に基づいた最適点が調べられており、本研究での成長は、この条件を一定にして行っている。

また、MOVPE 装置の成長速度が、Fig.3-2 の左側に記した、Ⅲ族原料とⅤ族原料とを分離するためリアクター内部に設置されているセパレーションプレートという部品的位置により変化することがあり、デバイスを常に同一の膜厚で製膜するためには、毎回の成長中に成長速度を把握する必要がある。

3.2 X線回折

結晶成長したサンプルの結晶構造は、サンプルの電気的特性を決定づける一つの要素である。X線回折法は、結晶構造に欠陥がどの程度存在しているか数値的に測定すること、あるいは結晶成長したデバイス層の格子定数、nm 単位でのデバイス層の膜厚測定に用いられる方法である。本節は文献[2-3]を参考にした。

X線回折(X-ray Diffraction, XRD)は、Fig.3-3 に示すように X線を入射したとき、式(3-1)の Bragg の式を満たすような場合に生じる。

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3-1)$$

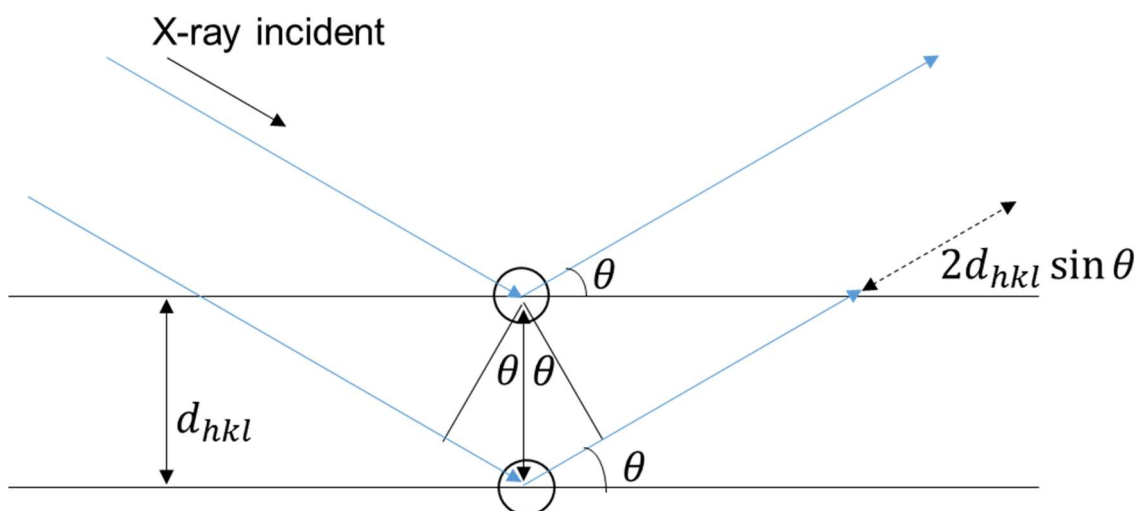


Fig.3-3 Bragg の干渉条件

ここで、 d_{hkl} は結晶の(hkl)面の間隔、 λ は X線の波長、 n は任意整数、 θ は X線の進行方向と(hkl)面とのなす角である。

Bragg の式で示される干渉条件を満たすとき、入射 X線が(hkl)面においてブラッグ反射を起こし、結晶によって散乱された波同士が強め合うため、回折によるピークを生じる。

X線回折実験装置の原理は上記の Bragg の干渉によるものである。X線回折実験装置の基本的な構成は Fig.3-4 の通りであり、 ω と 2θ という二つの角度を変化させながらディテクタの受光強度を測定するものである。なお、Fig.3-4において、サンプル表面の X線入射側

との距離(図の上下方向)、サンプルの中心を軸とした面方向回転なども行うことが可能だが、これらのパラメータは ω 、 2θ のパラメータを変化させたときのピークでの値を決めるのみであり、測定上重要なパラメータは ω 、 2θ のみであるため、割愛した。

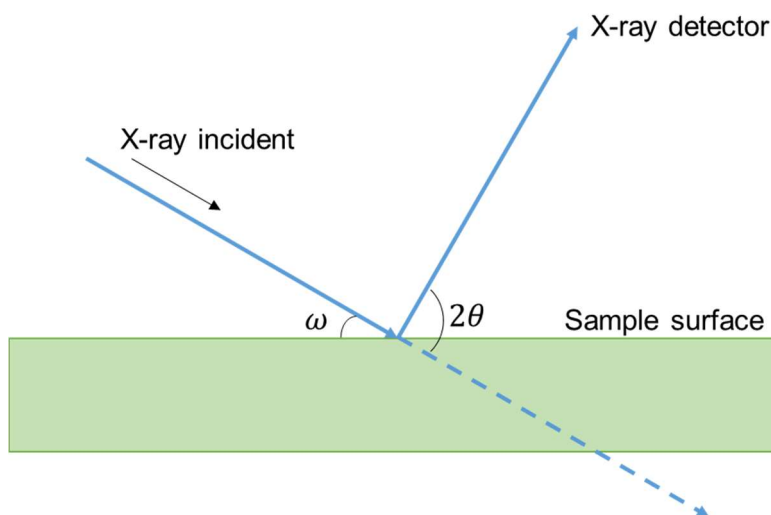


Fig.3-4 X線回折実験装置の基本的な構成

本研究では、PANalytical社製 X'Pert Pro 装置を用いて、以下の ω ロックングカーブ測定、 $2\theta - \omega$ 測定という二つの測定を行った。

3.2.1 ω ロックングカーブ測定

サファイア基板上に成長された GaN は、結晶内部に欠陥を多数有することが知られている。結晶の欠陥は、形状別に、点欠陥、線欠陥、面欠陥と分類されるが、本節では線欠陥の存在を数値的に調べるための手法である、 ω ロックングカーブ測定について述べる。

ω ロックングカーブ測定とは、XRD による、結晶方位の揺らぎを評価するための測定である。この方法は、測定する結晶面に ω 、 2θ の各パラメータを設定し、 2θ を固定した上で ω を変化させながら、ディテクタにおいて X 線強度を測定するものである。簡単のため、対称面と呼ばれる、結晶表面に平行な面に関して考察する。特に欠陥の無い理想的な結晶で、X 線のビーム径が無視できるほど小さいと仮定すれば、 $\theta = \omega$ を満たすような θ でのみ X 線強度が観測でき、他の角度では強度は 0 となる。結晶表面に平行でない結晶面についても、強度が 0 ではない角度 θ が一意に定まるという点は、対称面反射と共通である。しかし本研究で対象としている、サファイア基板上に成長した GaN の場合、 10^8 cm^{-2} 程度の貫通転位があることが知られており、このような転位の存在は結晶面の傾きのばらつきを生じることとなる。

測定された ω ロックングカーブ特性での、半値全幅(Full Width Half Maximum, FWHM)より転位密度を概算する理論式として(3-2)式[4]が知られている。

$$N = \frac{\beta^2}{4.35 \times b^2} \quad (3-2)$$

ただし、 N は転位密度、 β は測定された FWHM、 b はバーガースベクトル(Burgers vector)である。

ここで、 ω ロッキングカーブ測定は、線欠陥の密度の測定のために行うものである。線欠陥による影響を受ける代表的な面に対して行われる。線欠陥は主にらせん転位(screw dislocation)、刃状転位(edge dislocation)と呼ばれる 2 種類の別機構の転位に大別されていて、[0001]方向に成長した GaN に生じるらせん転位は(0001)面に対する測定、刃状転位は(10-10)面など、(0001)面に垂直な方向を含む面に対する測定により調べられる[5]。

バーガースベクトル b は結晶の面のずれの大きさである。転位によって単位格子分のずれが生じることより、バーガースベクトルの大きさは、らせん転位に対しては、GaN の c 軸方向の格子定数である 0.52 nm、刃状転位に対しては、GaN の c 軸に垂直な方向の格子定数である 0.32 nm である。

3.2.2 $2\theta - \omega$ 測定

$2\theta - \omega$ 測定、あるいは $\omega - 2\theta$ 測定とは、XRD により結晶の格子面間隔を測定する方法である。特にデバイス表面に平行な格子面間隔を測定することにより、異なる組成を持つ薄膜を積層させている場合において、その膜厚を正確に測定することが可能になる。

$2\theta - \omega$ 測定は、測定する結晶面に対応した θ 、 ω をそれぞれ設定したのち、 θ の変量 $\Delta\theta$ と ω の変量 $\Delta\omega$ とを同一に変化させて、ディテクタにより X 線強度を測定する方法である。例として、この方法を Fig.3-5 の異種基板上に成長したデバイス層の例など、格子定数の異なる層が含まれているサンプルに適用する。(3-1)式の Bragg の回折条件を満たす角度 θ が異なることから、測定した X 線強度のピークを生じる θ の値が異なることにより、強度- θ 特性に異なるピークが生じる。サンプルの膜厚を増加させると、サンプル薄膜/基板界面での反射に相当するピークに対して、サンプル表面での反射によるピークの強度が、相対的に強められることより、ピーク強度から膜厚を測定することが可能となる。

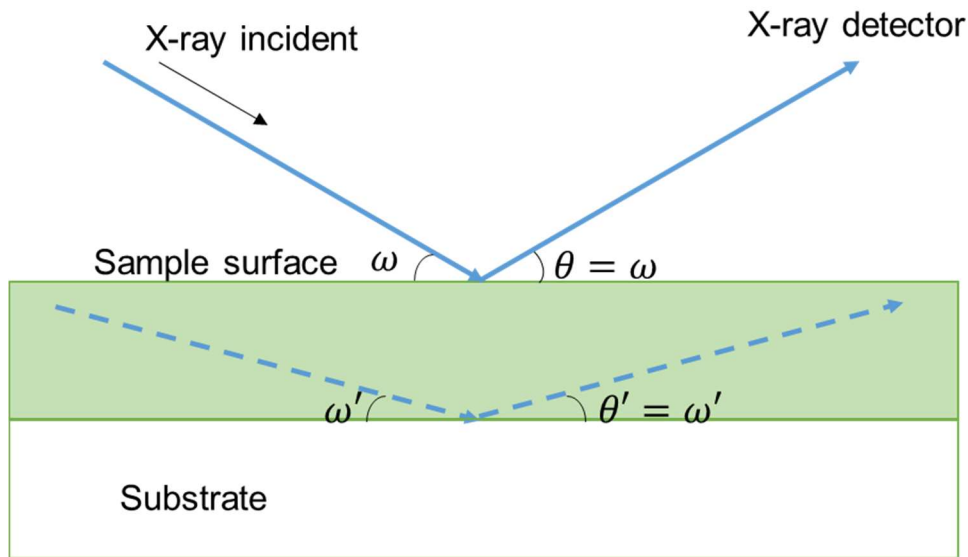


Fig.3-5 異種基板上に成長した層に対する $2\theta - \omega$ スキンの模式図

この方法において測定面の面間隔が異なる層は全て異なる θ に対してピークを有することから、 $2\theta - \omega$ スキャンによる膜厚測定は、Fig.3-5 に記した単一組成のデバイスかつ下層が成長用の基板の例に限らず、量子井戸構造などのサンプル内に組成の異なる層を有する構造に対しても適用可能である。

また本研究で用いるフォトカソード内の AlN 薄膜のように、異なる格子定数を持つ層に擬格子整合している薄膜が、どの程度他層と格子整合、あるいは格子緩和しているか測定することも可能である。これは、擬格子整合により横方向に圧縮歪みのかかったサンプルにおいて対称面の面間隔が、歪みの無い場合と比較して広がっているため、(3-1)式より回折ピークを生じる θ の値が小さくなるためである。横方向に引張歪みが生じている場合は、ピークを生じる θ の値は大きくなる。

3.3 ホール効果測定

ホール効果(Hall effect)とは、導電性の試料に電流を流し、それに垂直な方向に磁界を印加すると、電流、および磁界の両方に垂直な方向に電界を生じる現象である。ドーピングを施した層のキャリア濃度を測定する手法として一般的に用いられる。ホール効果を用いてキャリア濃度や抵抗率を測定する方法として、Van der Pauw の方法[6]が知られている。Van der Pauw の方法を用いるための電極、試料の条件は以下の通りである。これらの条件が満たされる面であれば、任意の 2 次元的な形状に対しても測定可能な方法である。なお、測定には電極が 4 つ必要である。

- (1) 電極の位置が試料の周上にあること
- (2) 電極のサイズが十分に小さいこと
- (3) 試料の膜厚が均一であること

(4) サンプルの表面が単連結であること、つまり内部に穴が存在しないこと
 以上の条件を満たすように電極を形成することで Van der Pauw 法を用いることができるため、本研究では Fig.3-6 のように、正方形に切り出したサンプルに対して測定を行った。

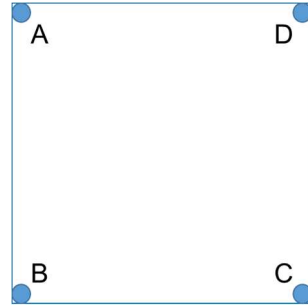


Fig.3-6 Van der Pauw 法の測定に用いた正方形サンプルの模式図 A,B,C,D は電極を表す

電極 A から電極 B まで電流 j_{AB} を流した際に、電極 C、電極 D 間に生じる電位差を $V_D - V_C$ として、このとき抵抗値として $R_{AB,CD}$ を次のように定義する。

$$R_{AB,CD} = \frac{V_D - V_C}{j_{AB}} \quad (3-3)$$

同様に $R_{BC,DA}$ を定義すると、膜厚 d のサンプルの抵抗率 ρ は(3-4)式によって表される。

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (3-4)$$

ここで、 f は以下のように表される関数である。

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp\left(\ln \frac{2}{f}\right)}{2} \right\} \quad (3-5)$$

f は解析的に解くことのできない関数であるので、 ρ の計算には数値的に解かれた値を用いる。

また、サンプルに磁界 B を印加したときの $R_{BD,AC}$ の変化量 $\Delta R_{BD,AC}$ を用いると、サンプル内のキャリアの移動度 μ は(3-6)式で表される。

$$\mu = \frac{d}{B} \frac{\Delta R_{BD,AC}}{\rho} \quad (3-6)$$

よって、キャリア濃度 $n = (q\rho\mu)^{-1}$ は電荷素量 q を用いて、(3-7)式の通り求められる。

$$n = \frac{B\rho}{qd\Delta R_{BD,AC}} \quad (3-7)$$

Van der Pauw 法によるキャリア濃度測定は簡便な方法である一方で、本研究で用いるサンプルはサファイア基板上に μm オーダーの厚さで成長された GaN 薄膜であることより、GaN サンプル表面上に形成した。Van der Pauw 法を用いるための理想条件はサンプル周上の電極形成であり、表面に形成された電極は誤差を及ぼす可能性がある。さらに、電極の

サイズについても直径 0.5 mm から 1 mm 程度あり、サンプル形状が 5 mm 角の正方形であり、サンプルの大きさに対して電極の大きさが無視できるほど小さくないこと、さらにオーダーとして 10^8 cm^{-2} という高密度で存在する貫通転位が、電気伝導を考えるうえで穴として機能する可能性があることが、誤差を及ぼす要因となりうる。

3.4 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)は、カンチレバーと呼ばれる探針と測定試料との間に生じる原子間力によって、探針が試料に垂直な方向に微量移動することを利用した、走査型プローブ顕微鏡の一種である。原子間力顕微鏡の構成の模式図を Fig.3-7 に記す。

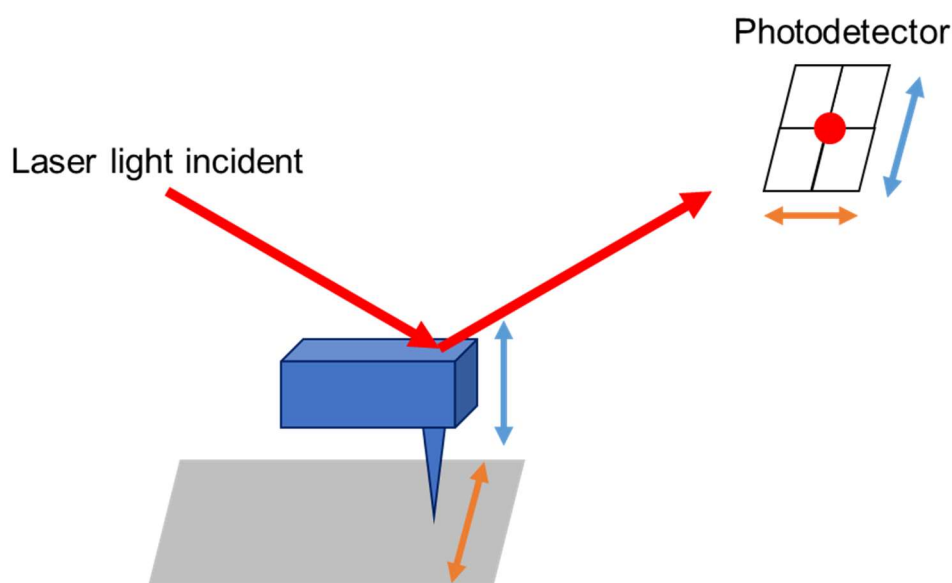


Fig.3-7 原子間力顕微鏡(AFM)の構成の模式図

AFM は、 2×2 のフォトディテクタによって、カンチレバー背面にて反射したレーザー光を受ける。カンチレバーの高さを一定のままスキャンすることを考えると、カンチレバー先端と試料との間の距離が変化することで原子間力が変化した場合、探針の位置が上下方向 (Fig.3-7 の水色) に変わってたわみが生じることにより、フォトディテクタ上でもある一方向に対してビームスポットが移動する。このとき、4つのフォトディテクタの出力値のバランスが変化する。また同様に、カンチレバーが試料に平行な方向に変位をもってねじれが生じた場合についても、フォトディテクタ上である一方向にビームスポットが移動する。したがって、4つのフォトディテクタ出力を一定にするようにカンチレバーを動作させた際のディテクタの変位をスキャナで測定することにより、カンチレバーの高さ方向の変位を正確に測定することが可能となる。

AFM は以上述べた通り、原子間力によって表面を測定することから、導電性の違いによ

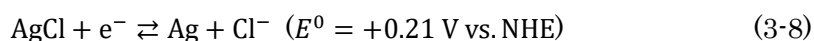
らず試料表面の形状を正確に測定することが可能であり、電流を流さないこと、及び探針の荷重が極めて小さいことから、試料への損傷が少ない非破壊測定として知られる。さらに、カンチレバーは必ずしも試料と接触する必要はなく、周波数変調(FM)方式によって動作する AFM は、交流信号により振動しているカンチレバーの振動振幅が最大となる周波数の変化を読み取ることにより、垂直方向、水平方向の両方において原子レベルの分解能が達成されている[2]。本研究で用いた AFM 装置も、この周波数変調方式による非接触モードを利用している。

3.5 電気化学測定

本研究で測定した GaN/AlN/GaN フォトカソード、及び比較実験として用いた n-GaN の光電気化学特性を調べるためには、2.4 節で述べた通り、被測定電極である動作電極(WE)、電位の基準とする参照電極(RE)、電流を流す先である対極(CE)の 3 電極を用いた構成で測定した。本研究における全ての電気化学測定において、対極は白金線電極、参照電極として銀塩化銀(Ag/AgCl)電極を用いた。Ag/AgCl 電極は以下のような特徴を有するため、電気化学実験における参照電極として広く用いられる材料である。

- ・ 交換電流密度が大きい、すなわち電極反応速度が速いこと
- ・ 温度依存性が小さいこと
- ・ 化学的に安定であること

Ag/AgCl 電極は以下の電極反応の平衡により、電位の基準を定めている。



ここで 3 極系を用いた電気化学測定を行うためには、一般的にポテンショスタットと呼ばれる装置が用いられる。ポテンショスタットの等価回路と、3 極系との関係の模式図を Fig.3-8 に記す。

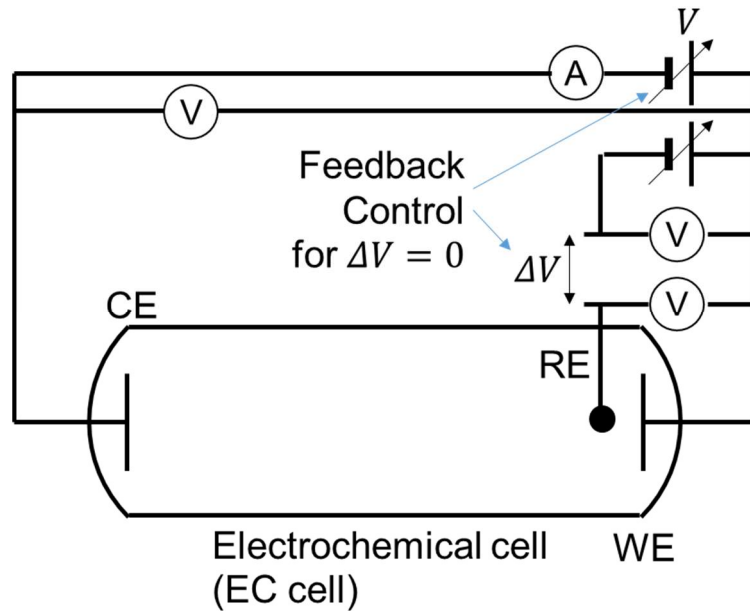


Fig.3-8 ポテンショスタットを用いた3極測定の等価回路

Fig.3-8 のポテンショスタットによって、動作電極に、参照電極を基準とした電位を印加し、動作電極に流れる電流を対極のみに流す、3極測定が可能となる。

3.5.1 インピーダンス測定と Mott-Schottky プロット

同一組成の層からなる光電極によって光照射下での無バイアス水電気分解が行える半導体材料には、Fig.1-8 に示したように、バンド端のエネルギー位置が価電子帯上端から伝導帯下端までの間に水の電気分解により生じる水素、酸素それぞれの生成反応の酸化還元電位を挟むという特徴がある。このことは GaN についても成り立ち、それゆえ半導体/水溶液界面に Schottky 障壁を形成し、光生成したキャリアが分離される。

ここで、n 型半導体における Schottky 障壁に対しては、Schottky 障壁による空乏層容量 C と、ドナー濃度 N_D 、印加電圧 V の間に次の関係が成り立つことが知られている。

$$C = \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2(V - \phi_{FB})}} \quad (3-9)$$

ここで、 q は電荷素量、 ϵ_s は半導体の誘電率、 ϕ_{FB} はフラットバンド電位である。(3-9) 式の逆数の 2 乗は次のようになる。

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V - \phi_{FB})}{q\epsilon_s N_D} \quad (3-10)$$

(3-10) 式より、 $1/C^2 - V$ 特性は、印加電圧 V についての 1 次関数であることが分かる。 $1/C^2$ を縦軸、 V を横軸とすると、特性の x 切片からフラットバンド電位 ϕ_{FB} 、グラフの傾きからド

ナー濃度 N_D をそれぞれ求めることができる。この手法は、空乏層が半導体/水溶液界面の Schottky 障壁のみによって生じていて、なおかつ空乏層幅より大きい膜厚の、単ドーブ濃度の層に対して適用可能である。

C を求めるためには、インピーダンス測定を行う必要がある。インピーダンス測定は、0.5 M H_2SO_4 水溶液中にて、-1.4 V vs. Ag/AgCl から 1.0 V vs. Ag/AgCl の範囲の、0.2 V 刻みの直流バイアス下において、振幅 10 mV の交流信号を 0.1 Hz から 20000 Hz までの周波数範囲でかけることにより行った。

ここで、水溶液/半導体界面に着目すると、光電極の等価回路は次のようになる。

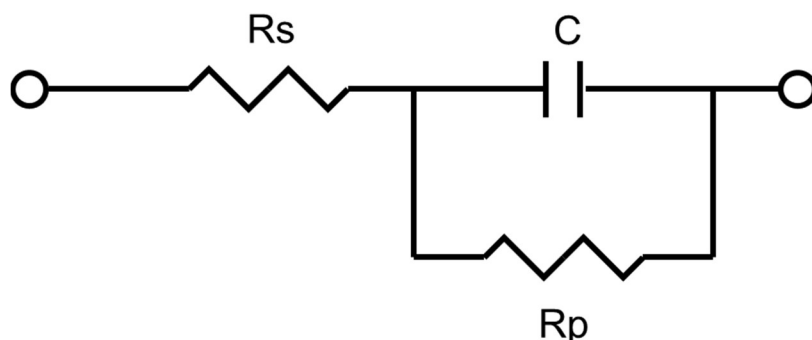


Fig.3-9 光電極インピーダンス測定の等価回路

C は半導体/水溶液界面で生じる Schottky 障壁の空乏層容量、 R_p はその抵抗、また、 R_s は溶液抵抗、半導体自身の抵抗、電極に用いた半導体/金属接触の抵抗の合計である。なお、水溶液中の電気二重層も容量成分として機能し、Fig.3-9 において C に直列に存在する容量となるものの、半導体中の空乏層の容量と比較して一般的に数桁程度大きいことから合成容量への寄与は小さく、測定結果の容量成分は半導体内の空乏層によるものと考えてよい。

3.6 第3章の参考文献

- [1] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, “Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer,” *Appl. Phys. Lett.*, 48, 5, 353, (1986)
- [2] 吉田貞史, 近藤高志, “薄膜工学 [第 2 版]”, 丸善, (2011)
- [3] 西永頌, “朝倉電気電子工学大系 5 結晶成長”, 朝倉書店, (2014)
- [4] R. Chierchia, T. Böttcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, and D. Hommel, “Microstructure of heteroepitaxial GaN revealed by x-ray diffraction”, *J. Appl. Phys.*, 93, 8918, (2003)
- [5] T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stömmer, M. Shuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, and H. P. Strunk, “Defect

structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry”, *Philos. Mag. A.*, 77, 4, 1013, (1998)

- [6] L. J. van der Pauw, “A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape”, *Philips Res. Repts.*, 13, 1, (1958)

第 4 章 GaN/AlN/GaN 光電極における白金触媒の効果の検証

本研究では、第 2 章に述べた通り、GaN/AlN/GaN 分極制御構造を用いた光電極に関して、太陽光照射下無バイアス水分解に向けて、電気化学的、および結晶成長的見地の二つから、特性向上につながると考えられるパラメータと、その効果について検証した。本章においては、電気化学的見地よりフォトカソードの特性向上につながると考えられる白金触媒担持の効果について記す。

4.1 実験に用いたサンプルの層構造

本研究において白金助触媒を担持する目的は、半導体/水溶液界面のキャリア輸送の円滑化による、過電圧減少にある。そこで、水溶液/GaN 界面を有する場合と、水溶液/Pt/GaN 界面を有する場合の特性の変化を調べるため、本章の実験は、GaN/AlN/GaN 構造のフォトカソードサンプルだけでなく、n-GaN サンプルについても検討の対象とした。サンプルの主なパラメータは Fig.4-1,4-2 の通りである。

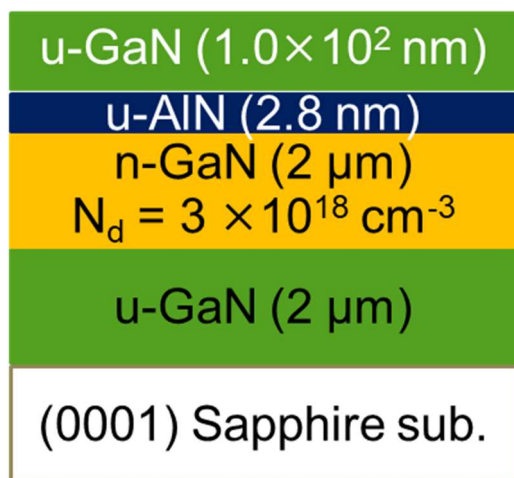


Fig.4-1 GaN/AlN/GaN フォトカソード

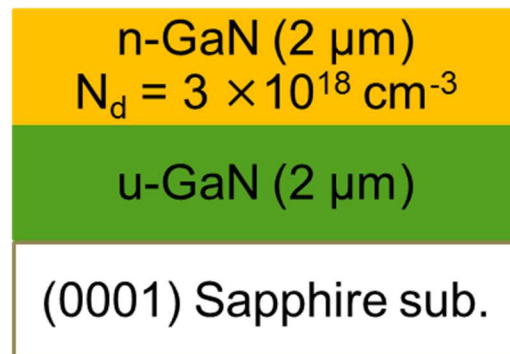


Fig.4-2 n 型 GaN

Fig.4-2 の n-GaN 光電極は、Fig.4-1 に記した GaN/AlN/GaN フォトカソードのうち、基板上の総膜厚 4 μm 程度の GaN のみを成長したものである。n-GaN に関しては水溶液との界面に Schottky 障壁を形成する。特にバイアスを印加していない場合の Schottky 障壁の膜厚については次式

$$d = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_s}{qN_D} V_{bi}} \quad (4-1)$$

と表される。ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_s は比誘電率、 q は電荷素量、 N_D はドナー濃度、 V_{bi} は平衡時の Schottky 障壁高さである。光照射をしていない n-GaN の場合、 ϵ_s は 8.9[1] であり、光無照射下で測定された類似の n-GaN における V_{bi} の測定値が 1.7 V 程度[2]であることより、Schottky 障壁が生じている空乏層厚さは(4-1)式より、24 nm と計算される。Fig.4-2 に示した n-GaN の膜厚 2 μm よりも十分に薄いため、意図的に n 型ドーピングを行っていない u-GaN が下層に含まれる Fig.4-2 の構造を用いても、水溶液中での電気化学解析の結果は単一ドーピング濃度の層で構成された n-GaN の結果とみなすことができる。

n-GaN は光電気化学動作の際には光電流として酸化電流を流す、フォトアノードとなるが、本研究での検討においては白金触媒の還元電流に対する効果の確認を目的としているため、n-GaN サンプルには光照射無しで測定を行った。n-GaN 結晶成長の条件は Table.4-1 の通りであり、1100°Cでの TMGa 供給分圧は 77 μmol とした。なお、この成長条件は先行研究[4]における GaN/AlN/GaN フォトカソードの成長に用いられたものと同様である。

Table.4-1 n-GaN サンプルの結晶成長時の加熱用ディスクの設定温度、圧力、V/III 比の各条件

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
Pressure control	3	20	1000 \rightarrow 100	-
Heating to Thermal cleaning condition	14	20 \rightarrow 1130	100	-
Thermal cleaning	10	1130	100	-
Cooling to LT-GaN buffer growth	4	1130 \rightarrow 550	100 \rightarrow 200	-
Stabilization	1	550	200	-
LT-GaN buffer layer growth	4	550	200	2×10^3
Heating to GaN layer growth condition	7	550 \rightarrow 1100	200	-
u-GaN growth (lateral growth enhanced)	10	1100	200	2×10^2
u-GaN growth	40	1100	200	6×10^2
n-GaN growth (SiH ₄ added)	40	1100	200	6×10^2
Cooling after GaN growth finished	5	1100 \rightarrow 500	200 \rightarrow 950	-
Cooling	~10	500 \rightarrow 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 \rightarrow 100	950 \rightarrow 50 \rightarrow 1000	-

また、結晶成長中の 633 nm、951 nm の光の反射率の挙動、及び、サンプル表面の温度の変化は Fig.4-3 の通りである。

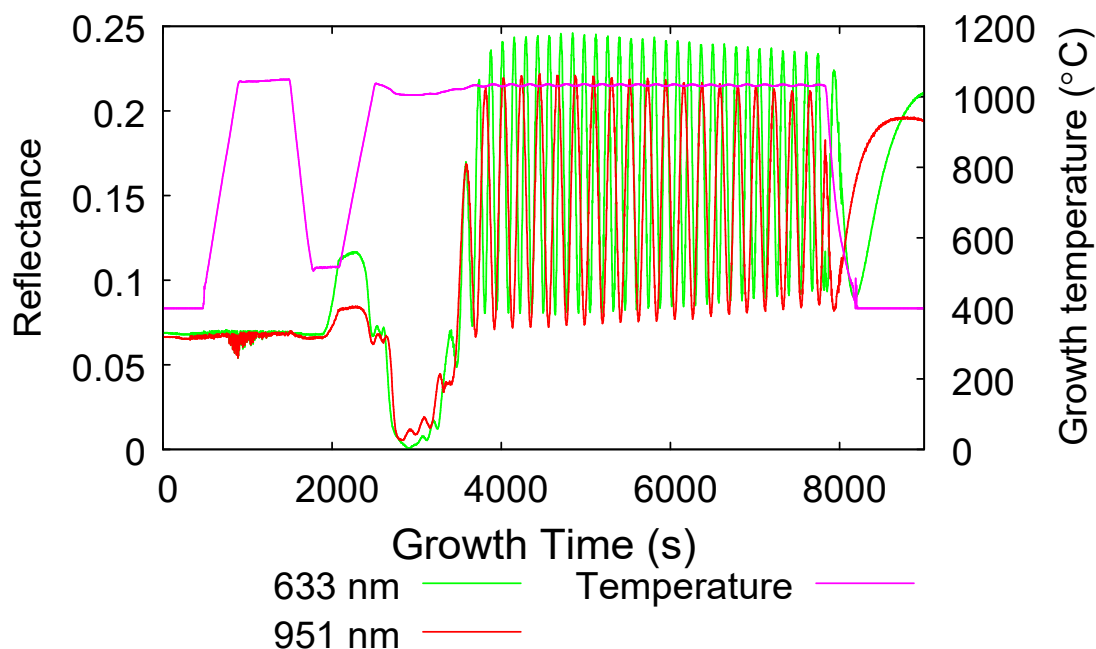


Fig.4-3 n-GaN 結晶成長中の表面反射率と表面温度

結晶成長条件のうち、冷却までのプロセスは、後述する GaN/AlN/GaN フォトカソードの成長条件と完全に同一である。サファイア基板上に GaN を成長する際、原子レベルで清浄な表面を得るため、10 分間水素雰囲気でのアニールを 1130°Cで行っている。その後、一旦基板温度を 550°Cまで冷却して、サファイア基板上的低温 GaN バッファー層の成長を行う。これは低温バッファー層成長という、MOVPE を用いたサファイア基板上 GaN 成長では一般的に行われている手法であり、GaN の一般的な成長温度である 1000°C以上の温度で直接サファイア上成長を開始する代わりに、500°C近傍の低温でバッファー層を成長して、その層をアニールすることにより、GaN の核を形成する。この手法は最初に低温バッファー層成長が実現された例[3]と同様にサファイア基板上に AlN バッファーを積層させる方法と、GaN バッファーを積層させる方法の 2 通りに分けられるが、本研究では GaN バッファー層を用いた。

GaN を不純物の混入を抑え、低欠陥な薄膜として成長するため、MOVPE 法を用いた GaN 成長は一般に 1000°C以上の成長温度が必要となる。このことから、低温バッファー層として成長した GaN の核を起点に GaN デバイス層を成長するために、成長温度まで加熱する必要があるが、この加熱により、低温で成長を行った GaN が、GaN 本来の格子定数を持った微細な結晶として、核を形成する。一方、核形成を行うためには、加熱時に GaN の原料ガスの供給は行っていないため、熱処理に伴って GaN のエッチングが行われることか

ら、GaN 成長に向けた適切な核密度を得るには、加熱によるエッチングを考慮して、低温 GaN バッファーの成長量を変化させることが必要となる。そこで、先行研究[4]においては、951 nm のレーザー光反射率が 0.017 だけ増加する時点を、GaN バッファー層成長の終点としており、Fig.4-4 に示す通り、本研究でも同様の手法を採用した。ここで、バッファー層成長は開始後 1850 秒から 2070 秒の間の、反射率が増加している時間で行われている。1800 秒までの温度が減少している領域は、Table.4-1 に示す 1130°C での熱による洗浄条件からの冷却によるものであり、2100 秒以降の温度増加は、GaN 成長条件に移行するための加熱によるものである。

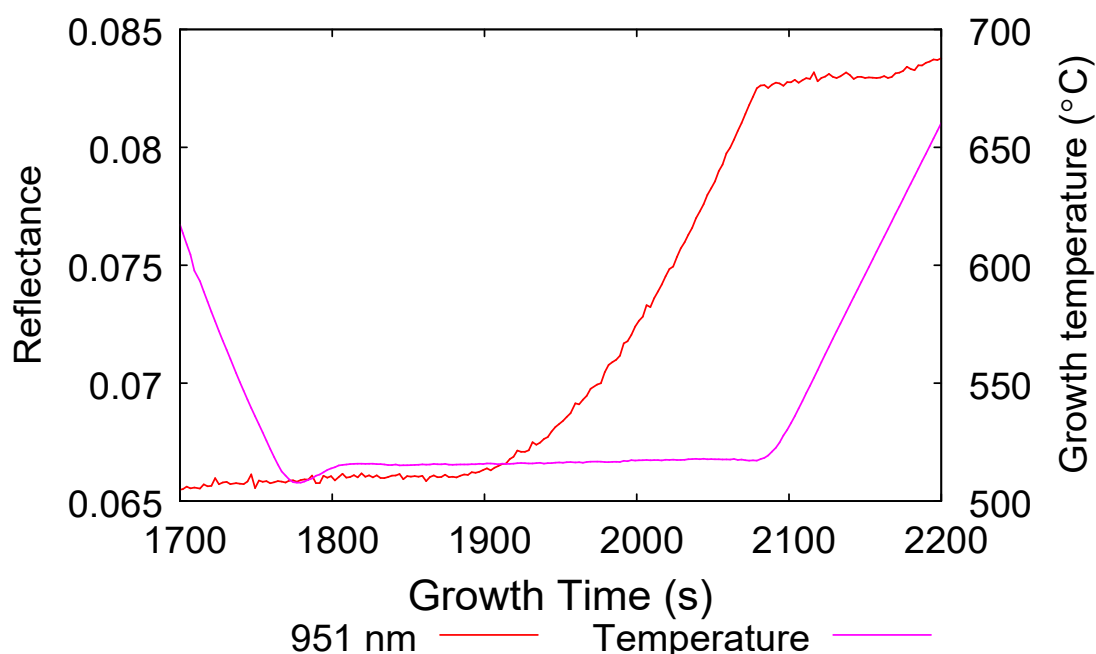


Fig.4-4 LT-GaN バッファー層成長前後の反射率変化と表面温度

LT-GaN 成長後、1100°C での GaN 成長を行った。u-GaN 成長のうち、供給する N 原子と Ga 原子の個数の比である V/III 比を 2×10^2 から 6×10^2 に増加させた直後より、Fig.4-5 のように、表面反射率が時間とともに振動するようになる。これは低 V/III 比での成長で低温バッファー層を熱処理した、凹凸の激しい面から、原子層レベルで平坦な面へと表面状態が移行し、平坦化した GaN 表面で反射した光と、サファイア基板表面で反射した光とが干渉し合うことで反射率の振動が起きる。GaN サンプルの膜厚を d 、屈折率を n とすると、サンプルに垂直入射した光について、u-GaN 表面での反射光と、GaN/サファイア基板界面で反射した光との光路差 $2nd$ となり、波長 λ との間に(4-1)式の関係が満たされる場合において、2 経路の光が強め合うため、測定している反射率が最大となる。ただし、 k は任意の正の整数とする。

$$2nd = k\lambda \quad (4-1)$$

ここで、温度 1000°Cでの GaN の屈折率はおよそ 2.43 であるため、波長 633 nm の光の反射率振動の 1 周期に相当する膜厚は

$$d = \frac{\lambda}{2n} = 130 \text{ nm}$$

である。よって本研究では、u-GaN、および n-GaN の成長膜厚 2.0 μm は、波長 633 nm の光の振動の 15.5 周期分として測定した。

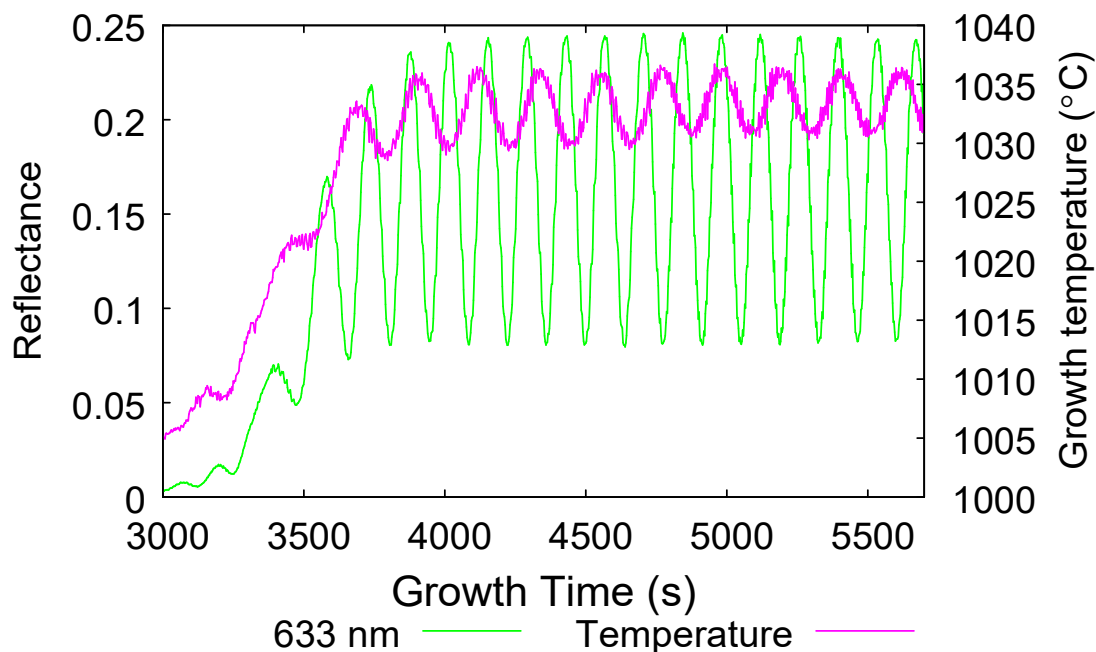


Fig.4-5 u-GaN 成長時の表面反射率と表面温度

なお、Fig.4-5 のサンプル表面温度の挙動が 5°C程度振動しているが、これは表面温度の測定方法が、加熱された GaN サンプルの黒体輻射スペクトルのうち、951 nm の波長の光の受光強度により温度を測定していることにより、結晶成長に伴い、951 nm の波長に関しても時間とともに干渉条件が変化するためである。

4.2 XRD 測定

n-GaN サンプルに対して行った ω ロッキングカーブ測定の結果、及び測定されたピークの FWHM から(3-1)式により概算される転位密度は、Table.4-2 のように得られた。

Table.4-2 n-GaN の XRD 測定結果と、結果から概算される転位密度

plane, type of dislocation	FWHM (arcsec)	Dislocation density (cm ⁻²)
(0002) plane, screw	241	1.2×10 ⁸
(10-12) plane, edge	331	2.6×10 ⁸

Table.4-2 より、本研究で成長した n 型 GaN の転位密度は 10^8 cm^{-3} のオーダーであり、サファイア基板上に成長した GaN としては、一般的な値であることが言える。よって、本節で述べる以下の n-GaN に対する実験結果は、転位の影響を大きくは受けていない、一般的なサファイア上の n-GaN の特性であると考えられる。

4.3 電気化学測定のための電極作製

光電極は水溶液/半導体界面を有する電極であるが、電位の印加のためには、オーミック接触を形成する、金属との界面を含んだ、導線との接触が必要である。そのため、本研究では先行研究[4]と同様に、2 インチ基板上に結晶成長を行ったサンプルから $1 \text{ cm} \times 5 \text{ mm}$ の大きさに切り出し、そのうち半分の $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の領域において水溶液と接触させ、残りの $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ の領域は、表面数 100 nm の層を取り除いた後、金属インジウム(In)をはんだ付けにより堆積させたコンタクト層、および、In が水溶液中と接触しないようにするための保護層の形成のため、エポキシ樹脂の塗布を行った。電極の構成は Fig.4-6 の通りである。

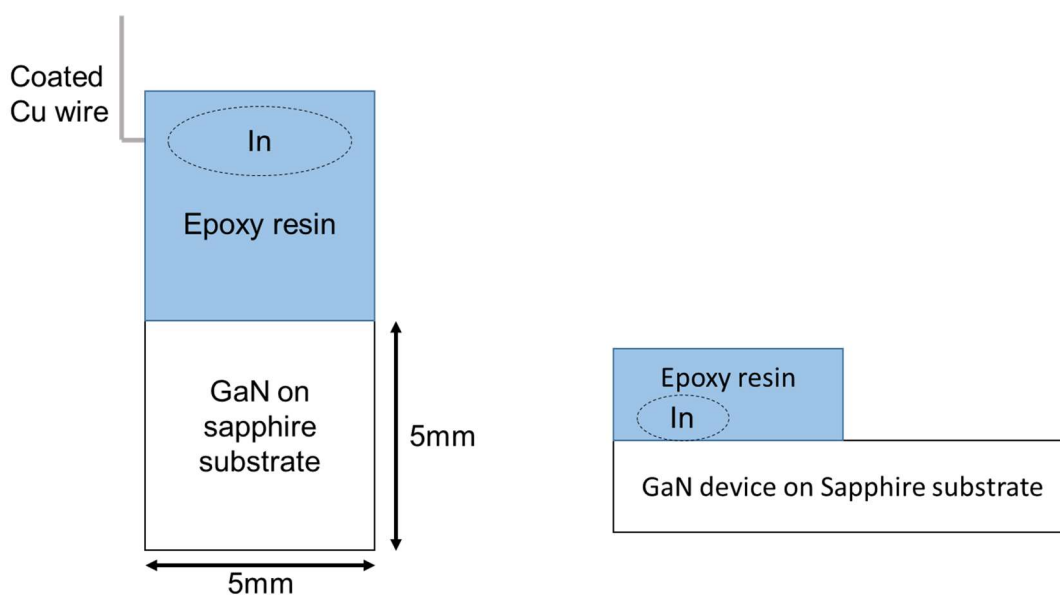


Fig.4-6 光電極の構成

4.4 n 型ドープ層のキャリア濃度、ドーパント濃度測定

結晶成長した n-GaN のキャリア濃度を測定するため、ホール効果測定に用いるサンプルについては Fig.3-6 の模式図のように、 5 mm 角に切断した n-GaN サンプル表面の四方の角全てに金属インジウム(In)をはんだ付けにより堆積させ、電極とした。このサンプルに対して Van der Pauw 法によるキャリア濃度の測定を行った。4.1 節に記した条件によって成長した n-GaN のキャリア濃度は、以下ようになった。

Table.4-3 n-GaN のキャリア濃度

Sample No.	Location of sample center from wafer center (cm)	Carrier concentration ($\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)
#1	0.75	3.2
#2	1.75	4.1
#3	1.75	3.4

3.3 節で述べた通り、Van der Pauw 法を用いたキャリア濃度測定において、誤差を生じる要因として、電極の配置、電極のサイズ、そして貫通転位の存在などが挙げられるため、詳細なキャリア濃度を調べることはできないが、Table.4-3 の測定結果より、ホール効果により測定される n-GaN のキャリア濃度は概ね、 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ から $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度であるということが分かる。

一方、水溶液中での Mott-Schottky プロットによって、ドーパントである Si のドナー濃度も求めた。0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中での Mott-Schottky プロットの結果は Fig.4-7 の通りであった。

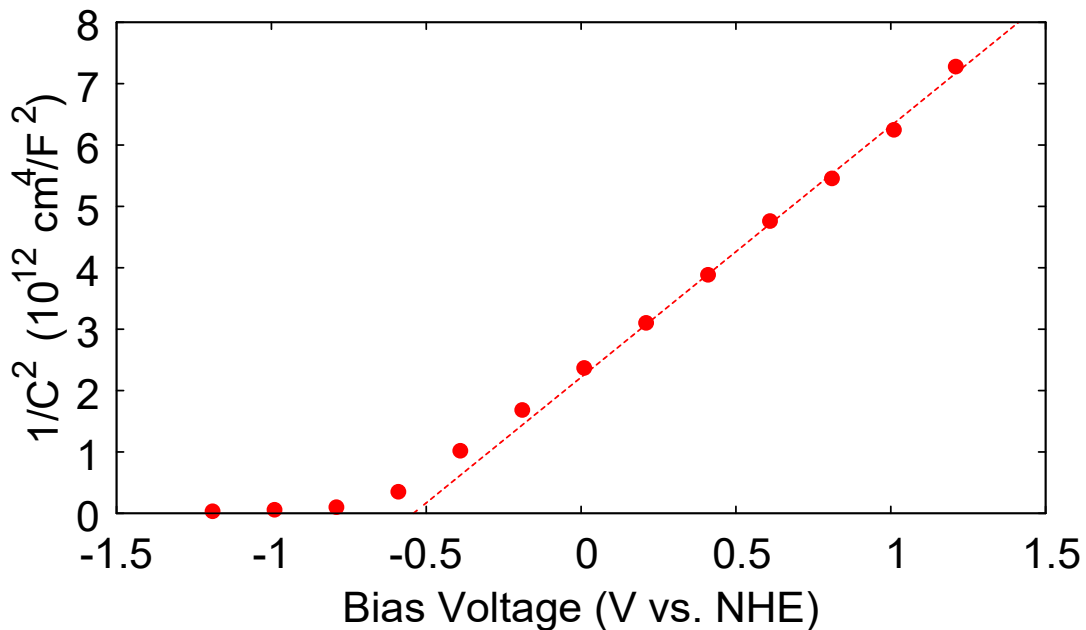
Fig.4-7 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中での n-GaN の Mott-Schottky プロット

Fig.4-7 の点線は、Mott-Schottky プロットである $1/C^2$ -V が、フラットバンド電位を起点に立ち上がったとみなしたとき、0.2 V vs. NHE 以上の測定点に対して平均 2 乗誤差が最小になるような直線であり、この直線を用いて近似的に求めたフラットバンド電位は -0.54 V vs. NHE、ドナー濃度は $3.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。ホール効果測定によって求められたキャ

リア濃度と比較しても同程度の濃度である。

4.5 n-GaN 上の白金助触媒担持の効果

白金助触媒を GaN/AlN/GaN 表面に担持する際に適した条件を調べるために、n-GaN 光電極に対して白金を担持した。金属を半導体薄膜上に堆積する方法には、スパッタリング、蒸着など様々な方法が存在するが、本研究では光電極の損傷による影響を最小限にとどめること、電気伝導性に面内不均一性がある場合に、フォトカソードとして機能している領域の特性を選択的に向上させることを目的として、白金イオンの存在する水溶液中において光電極から還元電流を流して、光電極表面で白金イオンを還元して堆積させる、電着という方法を用いた。

白金電着には、0.1 $\mu\text{mol/L}$ のヘキサクロロ白金酸(H_2PtCl_6)と 0.5 mol/L の硫酸(H_2SO_4)混合溶液を用いた。なお、ヘキサクロロ白金酸の使用、及びその濃度は、GaN ナノワイヤー表面に白金を担持した先行研究[5]と同一である。また、電着に用いる電流密度は 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。

本研究で測定した全サンプルに対して、電気化学特性の測定の前処理として、サンプルをアセトン中で 2 分間、イソプロパノール中で 2 分間、純水中で 1 分間、それぞれ超音波洗浄を行った。続けてサンプル表面の液体を窒素ガンの下に除去したのち、0.1 mol/L の塩酸に 1 分間浸した。最後に、純水中にて 1 回 20 秒の洗浄を 2 回行った。

上記の前処理後の n-GaN に対して、0.1 $\mu\text{mol/L}$ の H_2PtCl_6 および 0.5 mol/L の H_2SO_4 混合溶液中で白金電着を施したサンプルの、0.5 mol/L H_2SO_4 を電解液として用いた際の光無照射時の I-V 特性は Fig.4-8 のようになった。なお、本研究で測定した全ての I-V 特性は、電位走査速度は 20 mV/s で行っている。

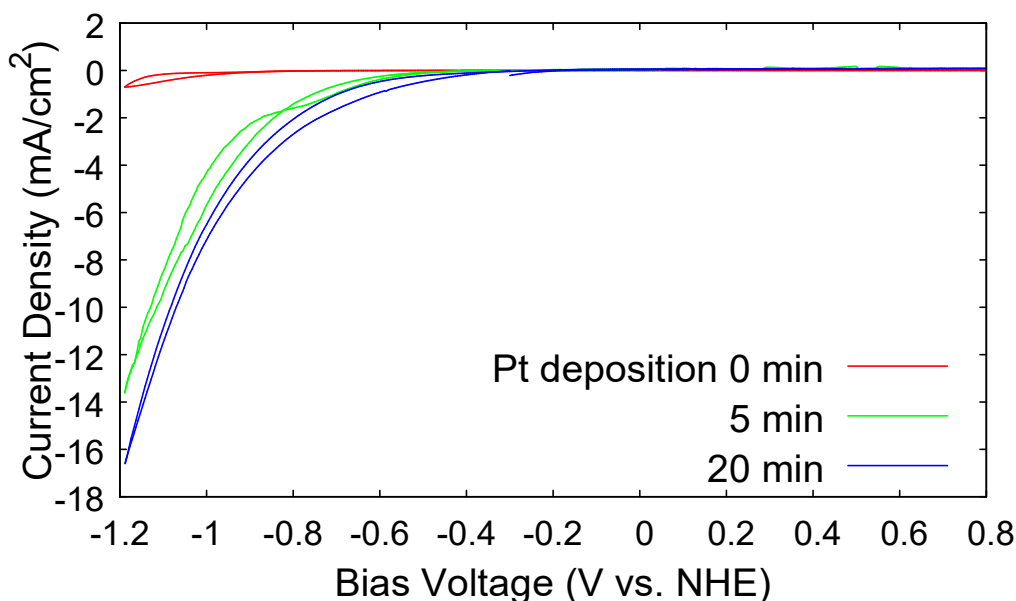


Fig.4-8 Pt 電着を施した n-GaN の 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中の I-V 特性

Fig.4-8 の負の電流である還元電流の特性について、Pt 電着を行わなかったサンプルと比較すると、 -1 mA/cm^2 の電流密度で比較すると、5分、あるいは20分の電着を施したサンプルでは0.6 V程度の正電位側へのシフトがみられる。これは白金助触媒担持による、過電圧減少の効果であると考えられる。

同一サンプルの、 100 mW/cm^2 の強度のXe 光照射下での、アノード電流の特性は Fig.4-9 の通りになった。

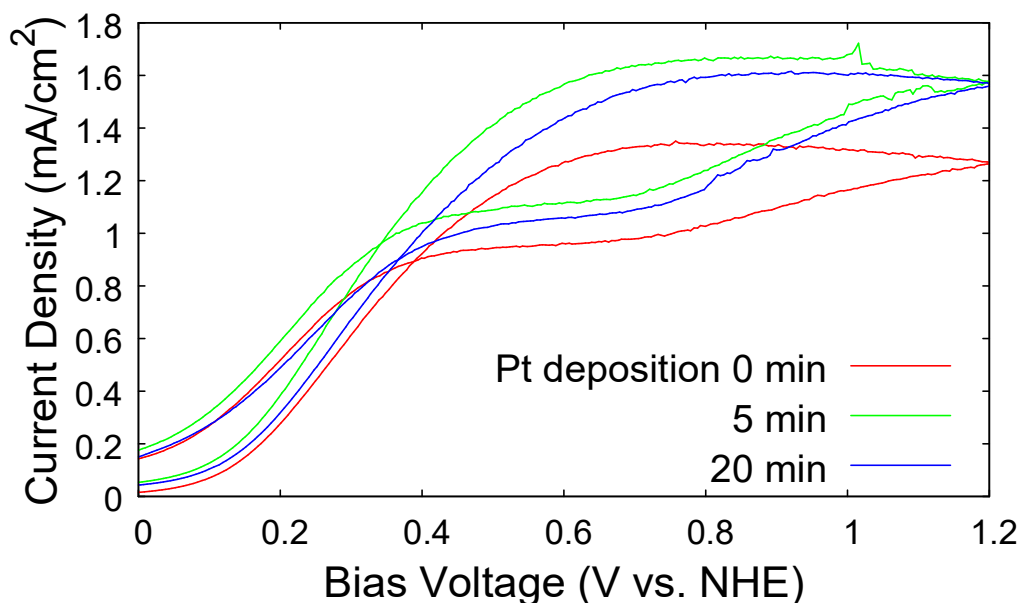


Fig.4-9 強度 100 mW/cm^2 のXe 光源光照射下における、Pt 電着を施した n-GaN の $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の I-V 特性

表面に担持された白金は、堆積は光吸収層である半導体にとって、表面反射により光を遮る効果をもたらす。そのため、光電極表面に必要な以上の白金担持が行われた場合、光電流量の減少の原因になると考えられる。Fig.4-9 では、わずかではあるものの、5分間の白金電着を施したサンプルの光電流量が、20分間の電着を施したサンプルと比較して大きくなっていることが分かる。以上のことから、光電流として還元電流を取り出す GaN/AlN/GaN フォトカソードへの白金担持には、過電圧減少の効果と、光の遮蔽の効果という二つの側面があり、両者はトレードオフの関係にあることが考えられる。また上記で検討した時間程度の電着においても過電圧減少には有意な効果が認められることから、GaN/AlN/GaN フォトカソードへの電着に関しても、数分から数十分程度の電着時間について検討すればよいということが示唆される。

4.6 GaN/AlN/GaN フォトカソードの結晶成長

本節では、GaN/AlN/GaN フォトカソードサンプル作製のための実験について記す。先行研究と同じ条件での GaN/AlN/GaN フォトカソードの成長は、Table.4-4 に記す条件に沿っ

て行った。

Table.4-4 GaN/AlN/GaN フォトカソードサンプルの結晶成長条件[4] 青色は Table.4-1 に記した n-GaN 層の成長条件に追加した条件を表す

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
Pressure control	3	20	1000 → 100	-
Heating to Thermal cleaning condition	14	20 → 1130	100	-
Thermal cleaning	10	1130	100	-
Cooling to LT-GaN buffer growth	4	1130 → 550	100 → 200	-
Stabilization	1	550	200	-
LT-GaN buffer layer growth	4	550	200	2×10^3
Heating to GaN layer growth condition	7	550 → 1100	200	-
u-GaN growth (lateral growth enhanced)	10	1100	200	2×10^2
u-GaN growth	40	1100	200	6×10^2
n-GaN growth (SiH ₄ added)	40	1100	200	6×10^2
n ⁺ -GaN growth	0.6	1100	200	6×10^2
Cooling to AlN growth condition	1.5	1100 → 800	200 → 50	-
Stabilization	0.5	800	50	-
AlN growth	1.7	800	50	2×10^3
GaN capping layer growth	0.4	800	50	8×10^2
Heating to GaN growth condition	2	800 → 1100	50 → 200	-
Stabilization	0.2	1100	200	-
Surface u-GaN growth	2	1100	200	6×10^2
Cooling after GaN growth finished	5	1100 → 500	200 → 950	-
Cooling	~10	500 → 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 → 100	950 → 50 → 1000	-

AlN 層の 800°C という成長温度は、通常の 1000°C 以上の AlN 成長条件と比較すると低温である。これは GaN 上に低温 AlN 成長を行うことにより、1000°C 以上の高温で成長した場合と比較して、意図しない Ga の混入を防ぎ、AlN/GaN 界面の III 族元素の組成を急峻に変化させられるためである[4,6-7]。また、AlN の直上に GaN キャップ層を成長する目的は、

AlN 成長終了後の加熱処理中に AlN 層に緩和が生じることを防ぐことにある[4,8]。また、表面の u-GaN 層のキャリア濃度は、以下の成長条件により測定したサンプルに対するホール効果測定により求めた。

Table.4-5 ホール効果測定に用いた u-GaN サンプルの結晶成長条件

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
Pressure control	3	20	1000 → 100	-
Heating to Thermal cleaning condition	14	20 → 1130	100	-
Thermal cleaning	10	1130	100	-
Cooling to LT-GaN buffer growth	4	1130 → 550	100 → 200	-
Stabilization	1	550	200	-
LT-GaN buffer layer growth	4	550	200	2×10^3
Heating to GaN layer growth condition	7	550 → 1100	200	-
u-GaN growth (lateral growth enhanced)	10	1100	200	2×10^2
u-GaN growth	30	1100	200	6×10^2
Cooling after GaN growth finished	5	1100 → 500	200 → 950	-
Cooling	~10	500 → 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 → 100	950 → 50 → 1000	-

Table.4-5 の条件により成長したサンプルに対して、n-GaN サンプルと同様に In 電極を形成し、Van der Pauw の方法によりドーピング濃度を調べた。サンプルのドーピング濃度は、u-GaN の膜厚が $2 \mu\text{m}$ であると仮定して、 10^{14} cm^{-3} 台から 10^{15} cm^{-3} 台の濃度の n 型であると求められた。意図的なドーピングを施した n-GaN 層と比べてサンプル間の値の違いがあるが、n-GaN と比較して 3 桁から 4 桁程度低いキャリア濃度であることが得られた。なお、V/III 比 6×10^2 と 2×10^2 の u-GaN 成長条件間の違いが NH_3 の供給量のみにあることから、これらの成長条件での製膜速度は同一であると仮定した。各成長条件の V/III 比は十分に大きく、結晶成長は Ga の供給にのみ律速されると考えられるためである。一般に u-GaN 上にオーミック接触を形成することは、n-GaN 上に形成するより困難であるため、オーミック接触形成の問題により、サンプル間での値の誤差が生じている可能性がある。また、先行

研究[4]における u-GaN のキャリア濃度は 10^{16} cm^{-3} 台であると報告されており、このキャリア濃度は MOVPE 反応容器内の状況によって大きく変化する可能性がある。

4.7 GaN/AlN/GaN フォトカソードへの白金担持

本節では、Table.4-4 の結晶成長条件により試作した GaN/AlN/GaN フォトカソード表面への白金担持による、I-V 特性の変化について述べる。測定用光電極として導線と接続と接続させる方法は、4.3 節にて述べた n-GaN に対する方法と同様にした。白金担持の方法は 4.5 節の n-GaN に対する実験と同様に電着を用いた。電着に用いた試薬、電流密度、電着後の I-V 測定を行った水溶液などの条件は全て 4.5 節と同様であるが、GaN/AlN/GaN フォトカソードは還元電流として光生成した電子を流すことが可能であることより、I-V 測定の際と同様の条件である、 100 mW/cm^2 の Xe ランプの照射の有無についても検討を行った。

暗室内で光照射を行わずに白金電着を施したサンプルの I-V 特性は、Fig.4-10 のように得られた。

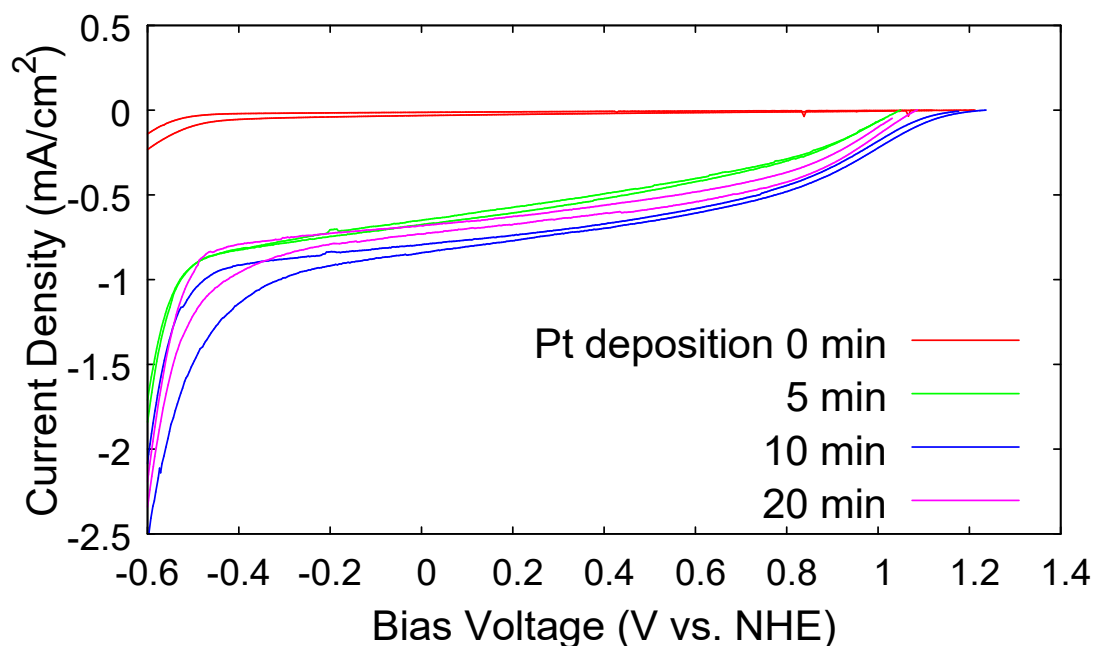


Fig.4-10 GaN/AlN/GaN フォトカソードへの暗室条件下 Pt 電着時間と、 100 mW/cm^2 Xe 光源光照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中の I-V 特性の関係

Fig.4-10 より、10 分間の白金電着を施したサンプルにおいて、最も高い立ち上がり電圧と、光電流の取り出しが最大値であることが分かる。よって、GaN/AlN/GaN フォトカソードへの白金電着時間は、検討した電着時間の中では 10 分が最適であると判断し、次章以降の、GaN/AlN/GaN サンプルの結晶成長条件に対する考察を行う際の I-V 特性の評価は、全て同条件の白金電着を 10 分間施した光電極に対して行った。なお、Fig.4-10 より、白金電着を行っていないサンプルでは、無バイアス水電気分解に必要な 1.23 V vs. NHE 以上の電位

での光電流の立ち上がりが見られなかったものの、10分間の白金電着を施したサンプルにおいては、ちょうど1.23 V vs. NHEで光電流が立ち上がっているため、理論上は無バイアス水電気分解を起こすことのできる光電極である。

また、Fig.4-10で特性を比較したGaN/AlN/GaNの、10分間の白金電着中に100 mW/cm²のXeランプによる光照射を施した際のI-V特性は、Fig.4-11の緑線のようにになった。

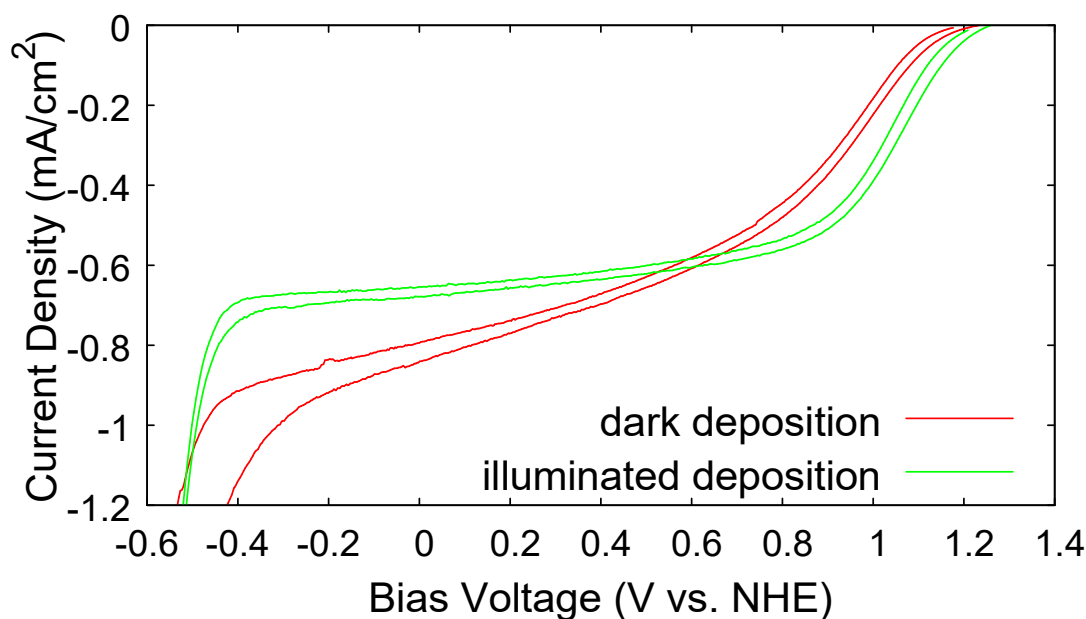


Fig.4-11 GaN/AlN/GaN フォトカソード表面へのPt電着中の強度100 mW/cm²のXe光源光照射の有無と、同条件の光照射下0.5 mol/L H₂SO₄水溶液中のI-V特性

Fig.4-11の結果から、立ち上がり電圧の向上、立ち上がり電圧近傍での還元電流の取り出しに、電着中に光照射を施すことが、効果があることが示唆される。電着中に光照射を施すことは、サンプル内の電気伝導性が不均一な場合において、光電流として流れる還元電流を選択的に促進することを目的にしている。特に、測定対象であるGaN/AlN/GaNフォトカソードには10⁸ cm⁻³オーダーの貫通転位が存在するため、これらの貫通転位を介して、電気伝導性の高いn-GaNの特性が現れる可能性があり、先行研究[4]において、可視光応答型InGaN/AlN/GaNフォトカソードに対して、UVカットフィルタを用いた実験結果からも示唆されている。以降に記す電気化学特性評価を行ったサンプルへの白金電着は、強度100 mW/cm²の光照射下で行った。

なおFig.4-10、及びFig.4-11の特性評価実験は先行研究[4]にて用いられた光源と同一のXe光源を用いたが、n型の暗電流特性がみられる領域の境界である0 V vs. NHEにおいて、白金電着を施したサンプルの光電流量がおよそ0.7 mA/cm²から1 mA/cm²となっている。2章で考察した、同組成のサンプルの100 mA/cm²の疑似太陽光照射下における太陽電池特性の短絡電流が0.42 mA/cm²であったことを踏まえると、水溶液中で測定されたフォトカ

ソードの光電流は、溶液抵抗、コンタクト抵抗など、シミュレーションでは考慮していない抵抗成分が存在するにもかかわらず値が大きくなっていることから、照射した光のうち、GaNの吸収することのできる3.4 eV以上に相当するスペクトルの成分が、太陽光スペクトルよりも大きかったことが考えられる。

スペクトルの違いによる影響を抑えるため、GaN/AlN/GaN フォトカソードの I-V 特性を、入射光を平行光化するためのファイバー付きのXe光源にて行った際の特性は Fig.4-12 のように得られた。

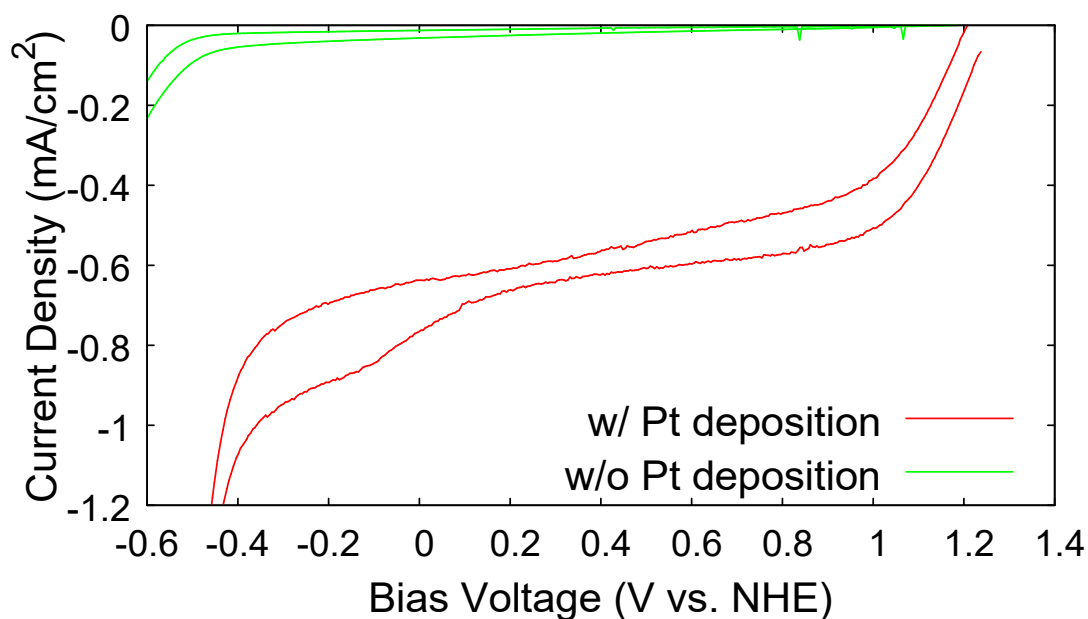


Fig.4-12 ファイバー付き Xe 光源 100mW/cm² 照射下における Pt 電着後の GaN/AlN/GaN の光電流-電圧特性

本論文で以降述べる各実験は、ファイバー付き Xe 光源によって測定を行った。

Fig.4-12 の白金付き GaN/AlN/GaN フォトカソード特性は、Fig.4-11 の測定と同一ウエハから切り出した別サンプルに対して行ったため、Fig.4-11 では見られなかった電圧スキップの方向による電流量の違いが表れているが、このサンプルにおいても 1.23 V 以上の立ち上がり電圧を確認した。

ここで、電着を行ったサンプル表面に対して、AFM による表面観察を行った。Fig.4-11 の、電着中に光照射を行ったサンプルと、光照射を行わなかったサンプルの、電着後の表面の AFM 像は Fig.4-13 の通り得られた。

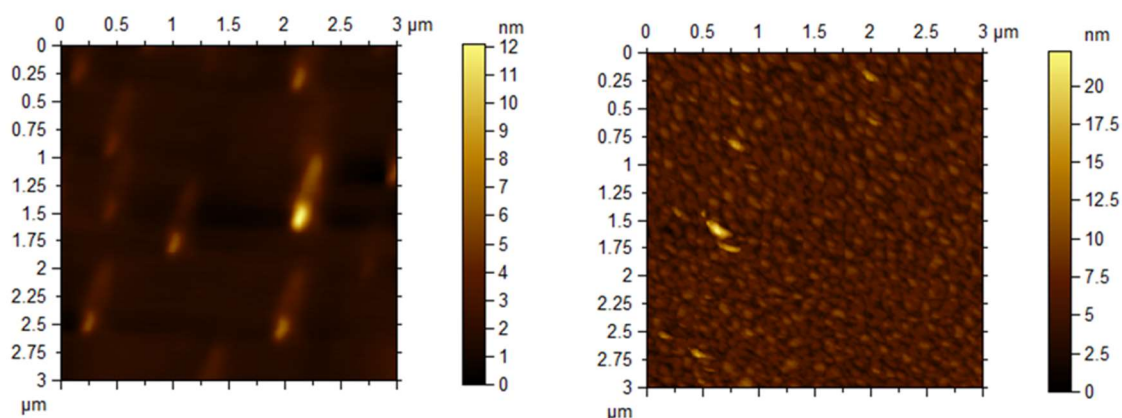


Fig.4-13 白金電着を行った GaN/AlN/GaN の表面 暗条件下での電着(左)、および、強度 100 mW/cm² の Xe 光照射下における電着(右)

光照射下で電着された表面の方が、電着された白金に面内均一性がみられる。一方、暗室内で光照射無しで電着を施したサンプルでは、表面に突起状の形状がみられ、Fig.4-11 の結果と合わせると、突起状の白金は、n-GaN の暗電流特性に対する触媒能を有する一方、u-GaN 表面からの光電流に対する触媒能は無いことが分かる。光照射による電着では、電着電位が 1 V vs. NHE 以上であり、貫通転位、あるいは Fig.4-14 のような、サンプルの結晶成長中に生じた穴の影響などにより、n-GaN の特性が生じている領域には電着がなされていないと考えられ、Fig.4-15 のように、フォトカソード本来の特性に対して、触媒の効果を示すと考えられる。

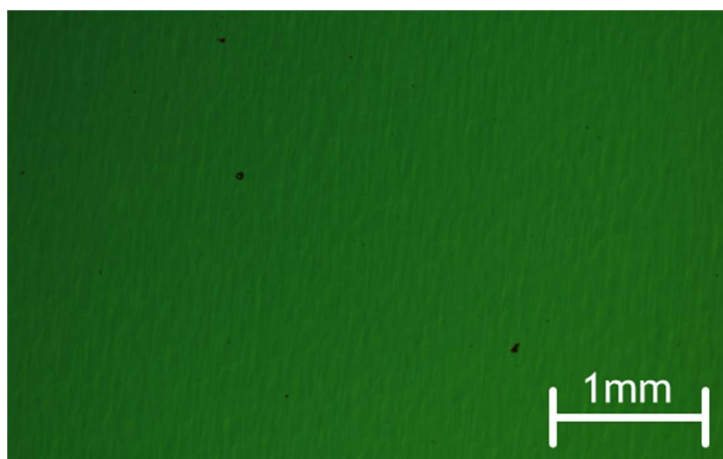


Fig.4-14 結晶成長した GaN/AlN/GaN 表面の光学顕微鏡像

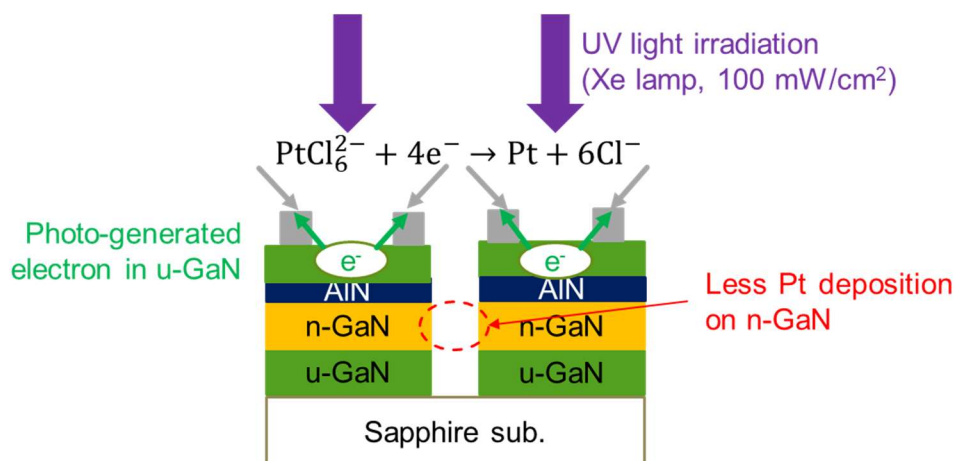


Fig.4-15 光照射下における GaN/AlN/GaN フォトカソード

なお、上記述べた光照射下での Pt 電着には、電着に用いた水溶液の H_2PtCl_6 濃度が十分小さいこと、電気化学特性の測定に用いた 0.5 mol/L 硫酸の水溶液と同様に pH は 0 であること、および、電着に用いる電流値も $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と小さいことから、電着中の電位変化測定により、GaN/AlN/GaN フォトカソードの立ち上がり電圧のおおよその値を調べることが可能である。例として、上記の白金電着中の電位変化を Fig.4-16 に記す。

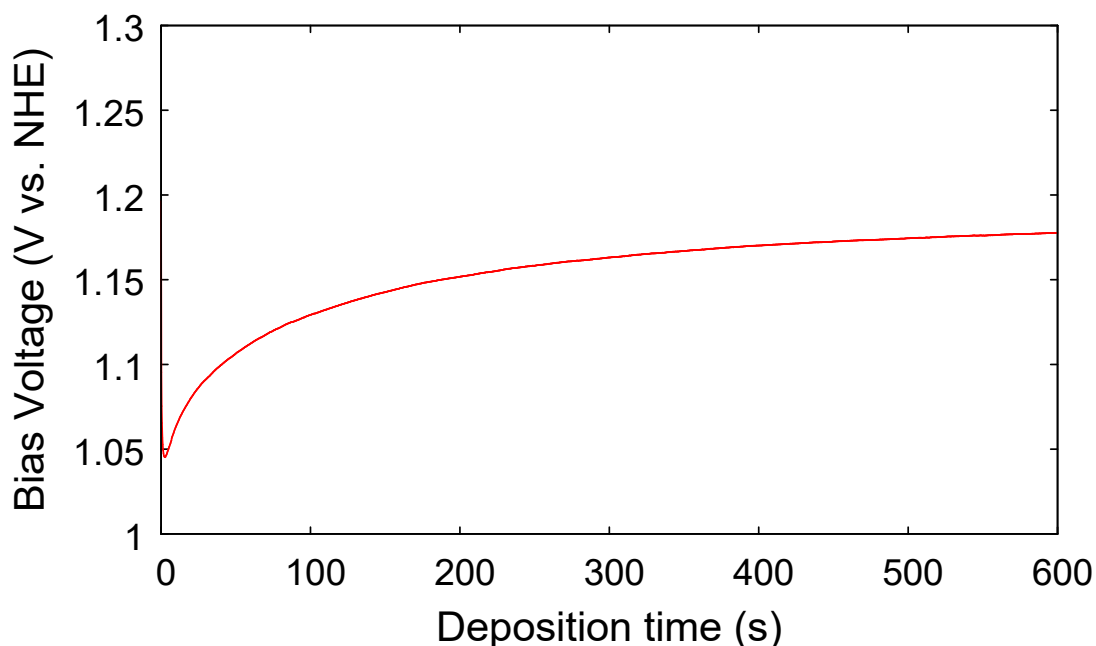


Fig.4-16 GaN/AlN/GaN フォトカソードへの強度 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ Xe 光照射下での白金電着中の電位変化 (還元電流値 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Fig.4-16 より、電着終了時点(600s)において、未だ電位は上昇し続けていて、より電着時間を延ばすことにより立ち上がり電圧を正側にシフトさせることが可能であると考えられる

が、電着時間の増加に伴い、電位の変化率が単調に減少している特性も見られる。よって、GaN/AlN/GaN サンプル表面への Pt 電着による I-V 特性の顕著な変化は、10 分間の電着においても十分にみられると考えられる。

4.8 第 4 章の参考文献

- [1] Bougrov V., Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Zubrilov A., in *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. Eds. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1, (2001)
- [2] 今関裕貴, “光誘起 OCP 法による GaN/電解液界面のバンドアライメント解析”, 東京大学大学院工学系研究科, 修士論文, (2018)
- [3] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, and Y. Toyoda, “Metalorganic vapor phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer layer”, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 5, 353, (1986)
- [4] A. Nakamura, “Polarization-engineered structure of III-nitride semiconductors for solar energy conversion”, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2017)
- [5] B. AlOtaibi, S. Fan, D. Wang, J. Ye, and Z. Mi, “Wafer-Level Artificial Photosynthesis for CO₂ Reduction into CH₄ and CO Using GaN Nanowires”, *ACS Catal.*, 5, 5342, (2015)
- [6] A. Nakamura, K. Fujii, M. Sugiyama, and Y. Nakano, “A nitride based polarization-engineered photocathode for water splitting without a p-type semiconductor”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15326, (2014)
- [7] H. Sodabanlu, J-S. Yang, M. Sugiyama, Y. Shimogaki, and Y. Nakano, “Intersubband Transition at 1.52 μm in GaN/AlN Multiple Quantum Wells Grown by Metal Organic Vapor Phase Epitaxy”, *Appl. Phys. Express*, 2, 061002, (2009)
- [8] A. Nakamura, M. Suzuki, K. Fujii, Y. Nakano, M. Sugiyama, “Low-temperature growth of AlN and GaN by metal organic vapor phase epitaxy for polarization engineered water splitting photocathode”, *J. Cryst. Growth*, 464, 180, (2017)

第5章 デバイス構造による特性への影響

第4章においては、GaN/AlN/GaN フォトカソードに対する白金電着の効果について述べ、水素生成過電圧を下げ、光電流の取り出しを改善するために適した白金電着条件について検討した。本章においては、MOCVDによるGaNの、温度や原料供給などの結晶成長の条件は同一のものを用いて、表層u-GaNの膜厚や、水溶液界面へのn-GaN層の導入など、GaN/AlN/GaN フォトカソードのデバイス構造を変化させ、その特性の変化について調べた内容を記す。

5.1 表面u-GaN膜厚のI-V特性への効果

GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性には、4.7節の考察において前述した通り、貫通転位、あるいは結晶成長中に生じる穴の影響により、下層のn-GaNからの酸化光電流の影響が生じる可能性がある。この影響を抑制してフォトカソード本来の還元光電流の取り出しを行うためには、表面u-GaNでのキャリアの光生成を、n-GaNでの光生成と比較して、相対的に増やすことが有効であると考えられる。波長により値は異なるものの、バンドギャップエネルギー近傍のGa₂Nの吸収係数は約 $1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [1]であり、吸収長が100 nm程度であることが分かる。よって、照射された光の全てが反射されることなく透過すると仮定した場合、100 nmのu-GaNで生成される光キャリアは、全生成光キャリアのうち

$$1 - e^{-1} = 0.63$$

つまり60%程度であることが分かる。すなわち、残りの約40%の光は下層のn-GaNでのキャリア生成に使われることとなる。この膜厚を200 nmとするとu-GaN中での生成光キャリアの割合は

$$1 - e^{-2} = 0.86$$

となることから、90%程度の光生成キャリアを還元光電流として用いることができ、n-GaNでの光生成キャリアを10%程度まで抑制することが可能である。

フォトカソードの表面u-GaN膜厚0.1 μm、0.2 μmに設定した際のGa₂N/AlN/GaN フォトカソードの、白金電着後、強度100 mW/cm²のXe光照射下0.5 mol/L硫酸中での光電気化学特性の変化は、Fig.5-1のように得られた。

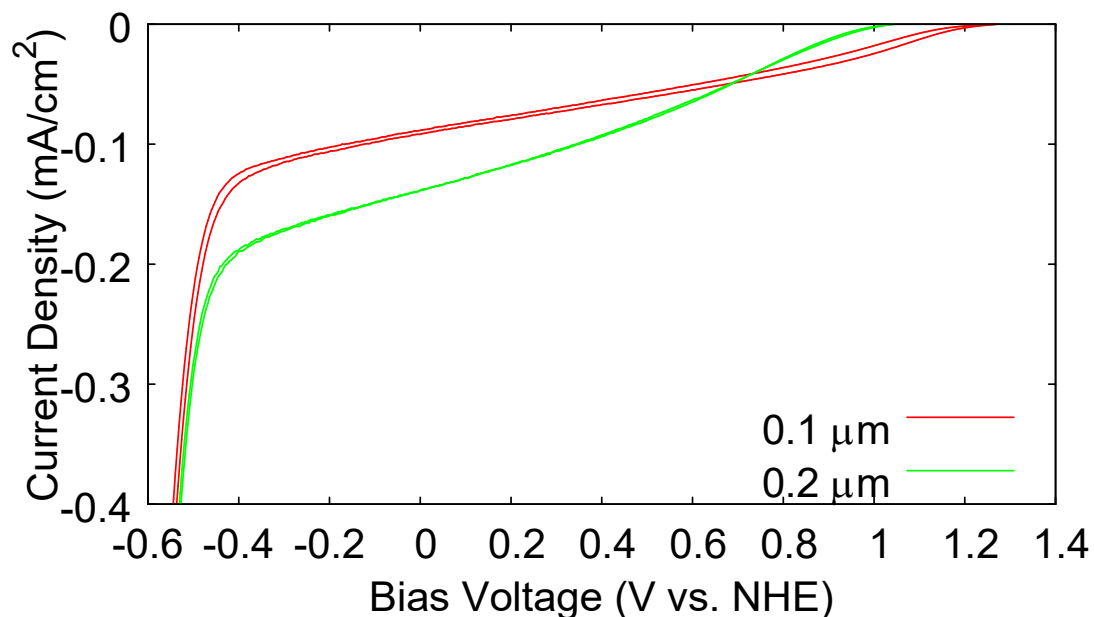


Fig.5-1 白金電着を施した u-GaN/AlN/n-GaN フォトカソードの、強度 100 mW/cm² Xe 光源照射下 0.5 mol/L H₂SO₄ 中での電気化学特性と u-GaN 膜厚の関係

Fig.5-1 の 0.6 V vs. NHE 未満の電位に着目すると、フォトカソードの表面 u-GaN 膜厚を 0.1 μm から 0.2 μm に変更することにより光電流量は増加した。一方で、還元電流の立ち上がりは、u-GaN 膜厚 0.1 μm のサンプルでは、無バイアス水電気分解に必要な 1.23 V vs. NHE 以上の電位となった一方、u-GaN 膜厚 0.2 μm のサンプルでは、1.0 V vs. NHE と、無バイアス水分解を起こすことのできない電位となった。この理由としては u-GaN 層の膜厚増加に伴う抵抗の増加が挙げられる。この効果はキャリアの流れに対して、直列抵抗として寄与し、還元電流の立ち上がり電位近傍での電流量低下の理由と考えられる。または、太陽電池の特性として、本来であれば光電流量が飽和している領域に、何らかの原因で値の小さい並列抵抗が存在していると考えられることも可能である。例として、u-GaN 層のドーピング濃度が高い場合を考える。u-GaN(200 nm)/AlN(2.8 nm)/n-GaN(500 nm)構造の太陽電池特性について、u-GaN (ドーパント濃度 $N_d = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)、n-GaN ($N_d = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) のそれぞれを用いた場合の、AM1.5G 100 mW/cm² 太陽光照射下の、太陽電池特性のシミュレーション結果は Fig.5-2 のようになる。AlN、n-GaN のドーピング濃度は、2-3 節の Fig.2-12 の計算と同一に設定した。

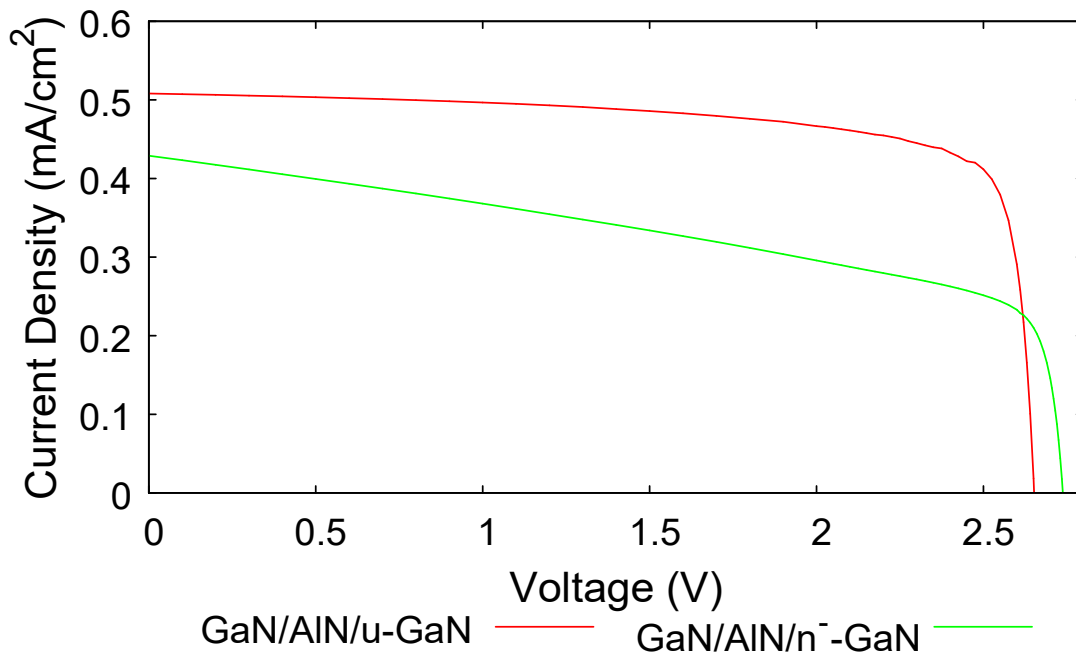


Fig.5-2 100mW/cm² AM1.5G 太陽光照射下の GaN/AlN/GaN フォトカソードの太陽電池特性のシミュレーション結果 (u-GaN: $N_d = 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, n⁻-GaN: $N_d = 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)

4.6 節で述べた u-GaN のホール測定の結果、キャリア濃度は $n \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と求められたものの、金属 In と u-GaN との接合のオーミック性の問題、電極の配置、サイズ、そして GaN のエピタキシャル層に生じている穴や貫通転位などの影響で実際のドーピング濃度との間に測定誤差が生じている可能性があるため、Fig.5-3 に表す構造のデバイスを作製し、n-GaN 層に対して In 電極を作製し、インピーダンス測定、および Mott-Schottky プロットを行った。

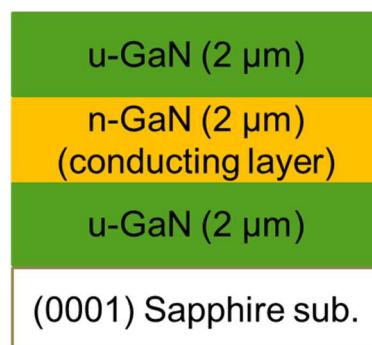


Fig.5-3 u-GaN のドナー濃度測定用サンプルの層構造

u-GaN が水溶液と接合を形成した際に生じる空乏層幅は(4-1)式により計算することが可能である。u-GaN のドナー濃度が、u-GaN に対するホール測定の結果得られたキャリア密

度と同程度の $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であるとする、空乏層幅は $1.3 \text{ } \mu\text{m}$ と求められるため、4.1 節で測定を行った n-GaN と同様に、u-GaN/水溶液界面近傍に生じる空乏層は u-GaN 層内にみに生じていると考えられるため、Mott-Schottky プロットが適用可能であると考えられる。

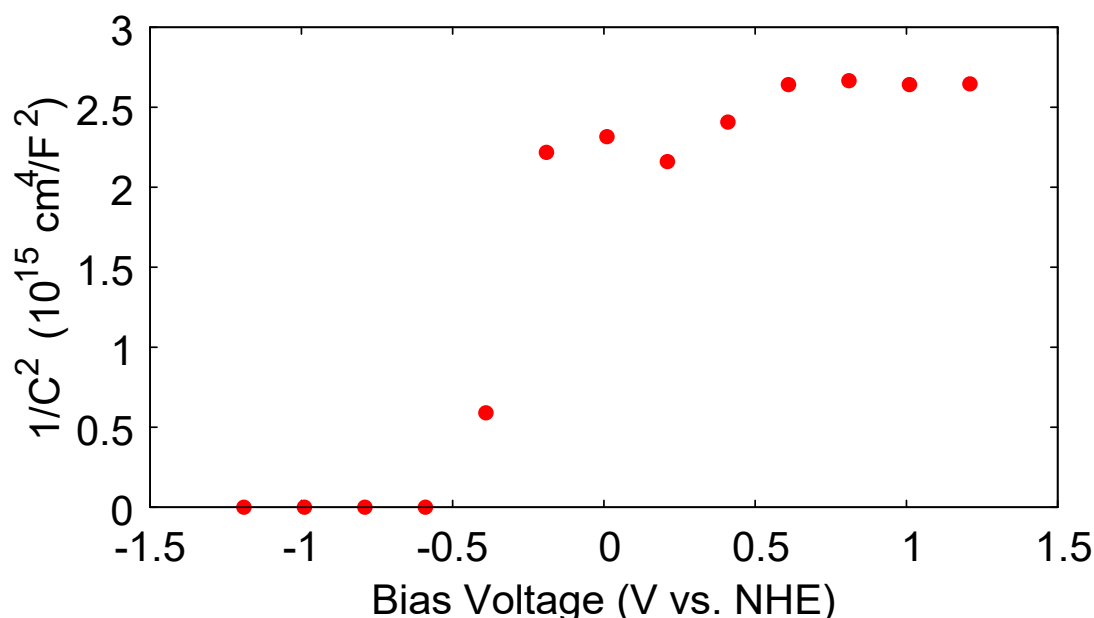


Fig.5-4 u-GaN の Mott-Schottky プロット結果

Fig.5-4 の u-GaN に対する Mott-Schottky プロットの結果は、Fig.4-7 の n-GaN の Mott-Schottky プロットとは異なり、 -0.2 V vs. NHE よりも正側の電位において、 $1/C^2$ の値がほぼ飽和している特性となった。これは、測定器の最高測定周波数が低く、高インピーダンス、低キャパシタンス領域の測定ができないことに起因すると考えられる。そのため、本来は -0.6 V vs. NHE から正の電位では、Fig.4-7 のような、一次関数的な変化をするものであると考えられるため、 -0.6 V vs. NHE から -0.2 V vs. NHE までの 3 測定点に対して最小 2 乗誤差を与える直線により近似すると、ドナー濃度は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ と求められる。オーダーとしては、ホール測定により得られたキャリア濃度と同程度であった。

このことより、Fig.5-1 に表される GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性における I-V の傾きは、u-GaN のドナー濃度以外に理由があると考えられる。GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学動作時には、特に立ち上がり電圧近傍の電位においては、u-GaN 表面に Schottky 障壁が構成されている可能性が考えられる。GaN/AlN 界面に生じる同一量の分極電荷を用いてバンドエンジニアリングを行っていることから、u-GaN 膜厚が大きくなるにつれて u-GaN 層にかかる電界は小さくなるため、表面 u-GaN を増やして立ち上がり電圧の向上を図ることは不可能である可能性が高い。よって、GaN/AlN/GaN フォトカソードの還元光電流の立ち上がり電圧の向上と、十分な光電流の取り出しを両立させ

るためには、表面 u-GaN 膜厚は従来通りにするべきと考えられ、以降に述べる各実験において表面 u-GaN の膜厚は 1.0×10^2 nm に設定した。

なお、十分な量の光電流の取り出しが行えなくなる可能性があるため本研究では調査しなかったものの、u-GaN 膜厚を減らすことにより、u-GaN にかかる電界を強くすることができ、結果として立ち上がり電圧を向上させられる可能性がある。

5.2 表面 n-GaN 層の導入の I-V 特性への効果

表面の u-GaN 層と水溶液との界面に Schottky 障壁が生じている場合、AlN/GaN 界面の分極電荷により生じる起電力とは逆向きの起電力が、Schottky 障壁に生じることとなる。フォトカソードの GaN/AlN 界面が理想通りに形成されていると仮定して、 6.4×10^{13} cm⁻² という密度の分極電荷が生じているとすると、100 nm の膜厚の GaN に存在する、イオン化したドナー N_D^+ により分極電荷を終端させるには

$$N_D^+ (\text{cm}^{-3}) = \frac{6.4 \times 10^{13}}{100 \times 10^{-7}} = 6.4 \times 10^{18}$$

もの濃度が必要になる計算となり、それゆえ、u-GaN 層に存在するドナー濃度では、電界が終端されることはないと考えられる。一方、u-GaN 層も薄い n 型ドープ層であるという観点において、u-GaN/水溶液界面に Schottky 障壁が形成されている可能性はあり、その場合、フォトカソードの立ち上がり電圧を下げる要因として考えられる。そこで、この Schottky 障壁の性質を変化させて、フォトカソードの特性を調べるため、本節では従来の u-GaN/AlN/n-GaN フォトカソード構造の u-GaN 表面に、10 nm の n-GaN を追加した結晶成長を施し、光電気化学特性の変化を調べた。n-GaN のドーピング濃度は、AlN の下層の n-GaN と同様に、 3×10^{18} cm⁻³ となるように成長条件を設定した。n-GaN は、バルクで用いた場合、 2×10 nm の幅の空乏層を生じることから、今回用いた n-GaN 膜厚では完全な Schottky 障壁の形成は不可能であるものの、その影響の有無を調べることは可能であると考えられる。結果を Fig.5-5 に示す。

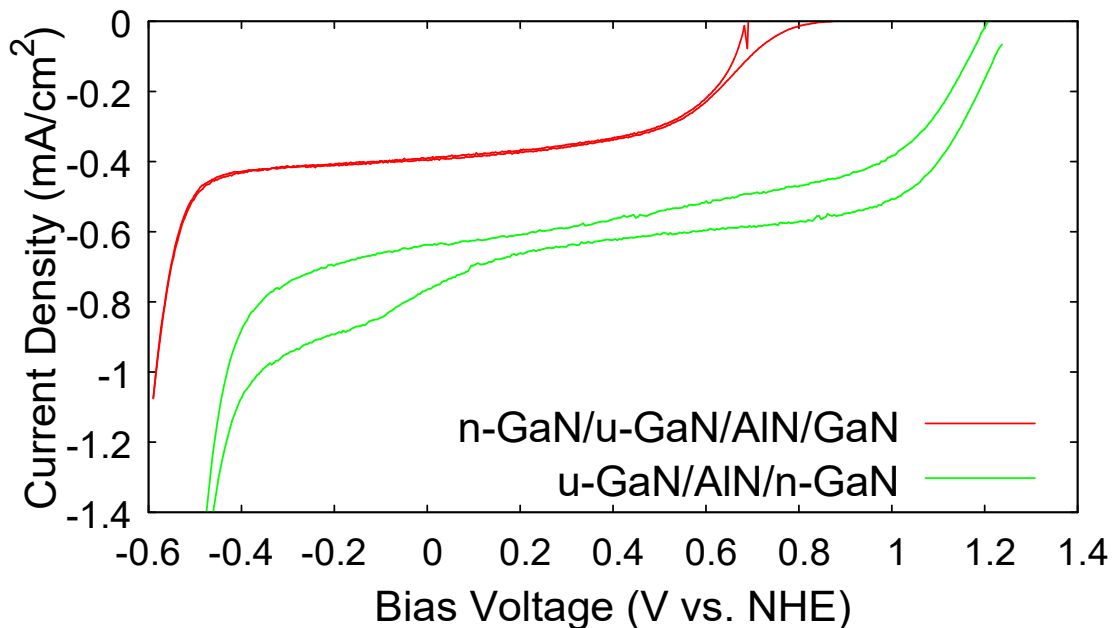


Fig.5-5 白金電着を施した GaN/AlN/GaN フォトカソードの、表面 n-GaN 層(厚さ 10 nm)の有無による 100 mW/cm² Xe 光源光照射下 0.5 mol/L H₂SO₄ 中での I-V 特性の違い

Fig.5-5 より、膜厚 10 nm の n-GaN 層の導入により、立ち上がり電圧の 0.5 V 程度の負側へのシフトが見られた。このことから、u-GaN 表面への積極的な Schottky 障壁層導入により、GaN/AlN/GaN フォトカソードに逆起電力が生じることが分かった。なお、本節の実験においては $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という一般的なフォトアノード特性を示す n-GaN と同程度のドナー濃度を用いたが、オーミック接触の実用的な形成法として、高濃度ドープ層を用いて非常に薄い Schottky 障壁を、トンネル伝導、あるいは不純物準位を介したホッピング伝導によりキャリアが伝導するようにするという方法がある。更に n 型ドープ濃度を増加させることにより、Schottky 障壁厚さを薄くすることが、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性向上に寄与する可能性はあると考えられる。

5.3 第 5 章の参考文献

- [1] J. F. Muth, J. H. Lee, I. K. Shmagin, R. M. Kolbas, H. C. Casey, Jr., B. P. Keller, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, “Absorption coefficient, energy gap, exciton binding energy, and recombination lifetime of GaN obtained from transmission measurements”, *American Institute of Physics*, 71, 18, 3, (1997)

第6章 Al(Ga)N 分極制御層成長条件の検討

本章では、GaN/AlN/GaN フォトカソードを基準に、分極制御層である Al(Ga)N の成長条件の、GaN/Al(Ga)N/GaN フォトカソードの特性への効果について検討する。

2章で紹介した GaN/AlN/GaN フォトカソードを太陽電池として用いた際の理論特性において、開放電圧は 2.6 V であった。一方、前章までに紹介した GaN/AlN/GaN フォトカソードの立ち上がり電圧の最高値は 1.3 V vs. NHE であり、白金電着を施した n-GaN の立ち上がり電圧が -0.3 V vs. NHE であることから、フォトカソード自体の照射による起電力は 1.6 V 程度であり、太陽電池特性として考えられる開放電圧よりも 1 V 程度、光起電力が小さいことが分かった。

ここで、前章までの実験で用いた 800°C 成長 AlN 層成長については、その後の GaN キャップ層成長、及び 1100°C への加熱処理に伴い、表面の平坦性自体はステップテラス構造が見える程度に良いことが報告されている[1]一方で、成長直後の AlN 表面にはドット状の構造が見られる。この理由は、800°C という低温条件において、Al 原子の面方向の表面拡散が、高温成長時よりも抑えられ、柱状の成長が相対的に促進されているためであると考えられる。また、この柱状の構造は、Al の含まれていない領域を生じることにつながり、深さ方向の構造や組成に関して、面内不均一性を生じると考えられる。その場合は面内方向に、Fig.6-1 に示すように、フォトカソード特性を示す領域と n-GaN のフォトアノード特性を示す領域が共存することとなり、照射による還元電流が実効的に抑えられることとなる。

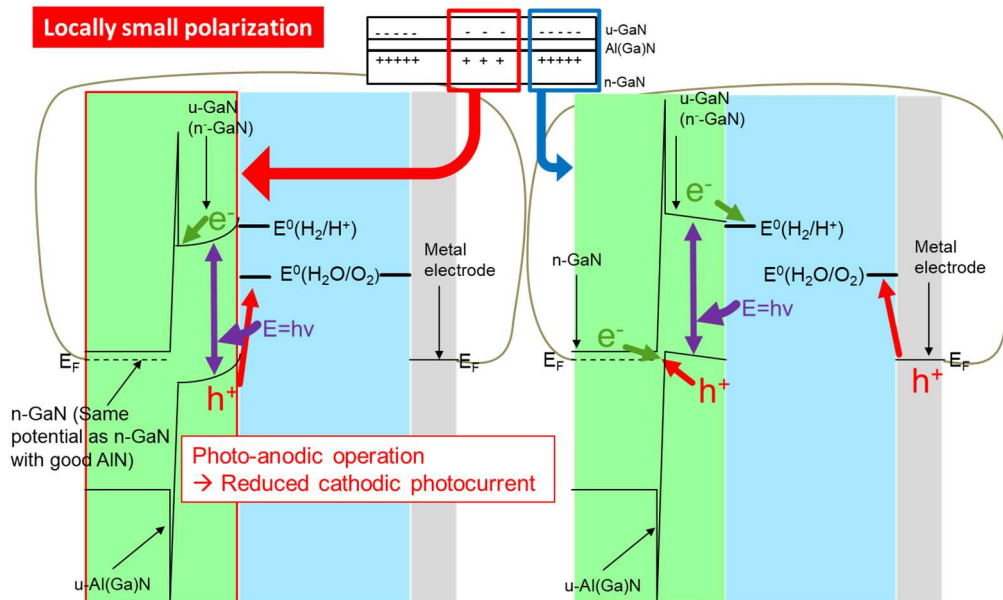


Fig.6-1 分極電荷量の分布が生じている際の、GaN/AlN/GaN フォトカソード無バイアス動作時の模式的なバンド図

そこで本章では、フォトカソードの光起電力は Al(Ga)N 分極制御層により生じることから、Al(Ga)N による分極制御の効果が面内均一性を持つよう、平坦な膜として Al(Ga)N を成長することを目的として、1100°Cでの AlGaN 成長、及び、前章までにおいて検討した 800°C成長 AlN の平坦性、GaN/AlN/GaN フォトカソード特性と Al、N 原料供給量との対応付けを試みた。

6.1 1100°C成長 AlGaN 層の導入

本研究で使用した、800°Cで GaN 上に成長された AlN は、Fig.6-2 左側のようにドット状の表面を持つことが知られている[1]。これは、低温での成長条件において、Al 原子の表面拡散が弱いことによる。表面拡散を改善して、平坦な成長を行うためには、Fig.6-2 右側のように、高温で成長する必要がある。

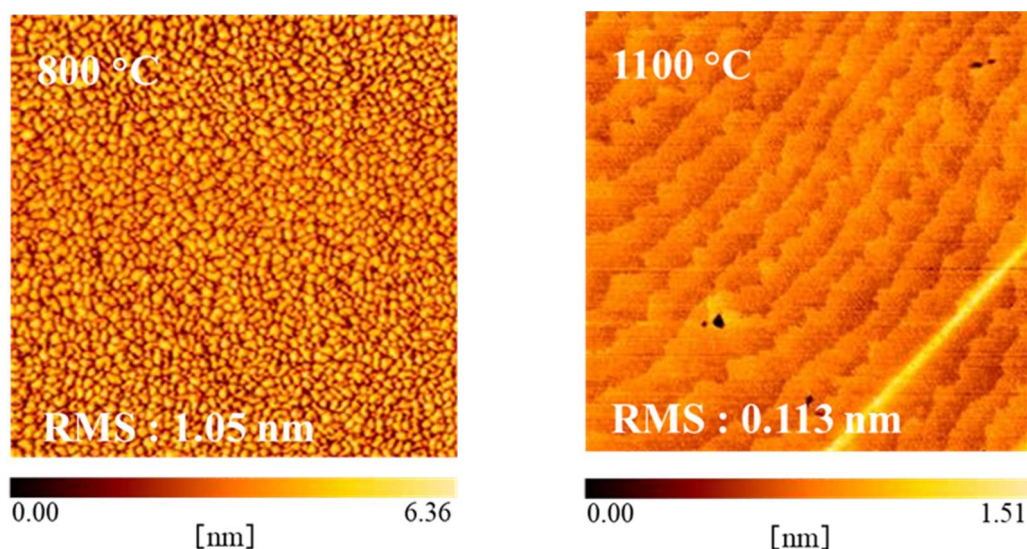


Fig.6-2 GaN 上に 12 nm 成長した AlN の 1 μ m \times 1 μ m 表面 AFM 像[2]

一方、GaN/Al(Ga)N/GaN デバイスにおいて、Al(Ga)N に生じる分極の効果を利用するためには、第 2 章に記した通り、c 面 GaN に擬格子整合した Al(Ga)N を成長する必要がある。ところが 1100°Cの成長条件においては、既に成長した GaN 層からの固相拡散、あるいは MOVPE 反応容器側壁からの Ga の混入が原因として考えられる、AlN 層への Ga の混入が生じる[3-5]。また、1100°Cでの成長時には、GaN 上に成長した 80%以上の Al 組成をもつ AlGaN の緩和度が急激に増加することも知られている[2]。そのため、1100°Cで分極制御構造を成長した GaN/AlGaN/GaN 光電極を作製する場合、Al 組成 80%未満の AlGaN を用いることが必要となり、それにより、Fig.2-13 に示すように、理想的な AlN を用いる場合と比較して必要膜厚が大きくなり、トンネル抵抗が増加するという問題が生じる。

そこで本節においては、ほぼ無緩和に成長でき、なおかつ分極電荷密度が大きく、トンネル距離を可能な限り短くできるような Al 組成として、先行研究[2]において試作されてい

る、Al 組成 70 パーセントの AlGaN を採用した。

ここで、Fig.2-4 から、GaN に格子整合した $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ について、GaN との界面に生じる分極電荷密度は $4.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ である。このことより、(2-1)式を用いて、GaN/AlGaN/GaN 構造に必要な膜厚を概算すると、4.0 nm と求まる。そこで、この膜厚を目標として、GaN/AlGaN/GaN 構造の結晶成長を行った。結晶成長は Table.6-1 の条件で行った。

Table.6-1 GaN/AlGaN/GaN フォトカソードの結晶成長条件 青色は Table.4-4 に記した GaN/AlN/GaN の成長条件から変更した条件を、※は以下の実験間で変化させた量を表す

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
Pressure control	3	20	1000 → 100	-
Heating to Thermal cleaning condition	14	20 → 1130	100	-
Thermal cleaning	10	1130	100	-
Cooling to LT-GaN buffer growth	4	1130 → 550	100 → 200	-
Stabilization	1	550	200	-
LT-GaN buffer layer growth	4	550	200	2×10^3
Heating to GaN layer growth condition	7	550 → 1100	200	-
u-GaN growth (lateral growth enhanced)	10	1100	200	2×10^2
u-GaN growth	40	1100	200	6×10^2
n-GaN growth (SiH ₄ added)	40	1100	200	6×10^2
n ⁺ -GaN growth	0.6	1100	200	6×10^2
Ramp down pressure	0.25	1100	200 → 50	-
Stabilization	0.25	1100	50	-
AlGaN growth	※	1100	50	4×10^2
GaN capping layer growth	0.8	1100	50	2×10^3
Ramp up pressure	2	1100	50 → 200	-
Stabilization	0.2	1100	200	-
Surface u-GaN growth	2	1100	200	6×10^2
Cooling after GaN growth finished	5	1100 → 500	200 → 950	-
Cooling	~10	500 → 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 → 100	950 → 50 → 1000	-

本研究で使用した MOVPE 装置のトリメチルガリウム(TMGa)の原料供給量の設定値の最小値の都合上、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ の成長を、Table. 4-4 に記した 800°C 成長 AlN と同一の V/III 比で行うことは困難であった。そのため、設定できる値の中で最も 800°C 成長 AlN の条件に近い値を採用した。

膜厚に対する $\text{GaN}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{GaN}$ の特性を調べるため、 $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ の膜厚 3 nm、4 nm、5 nm と変化させ、結晶成長したサンプルに対して光照射下の白金電着を行い、0.5 mol/L の硫酸中の光電気化学特性を測定した。得られた光電気化学特性を Fig.6-3 に記す。

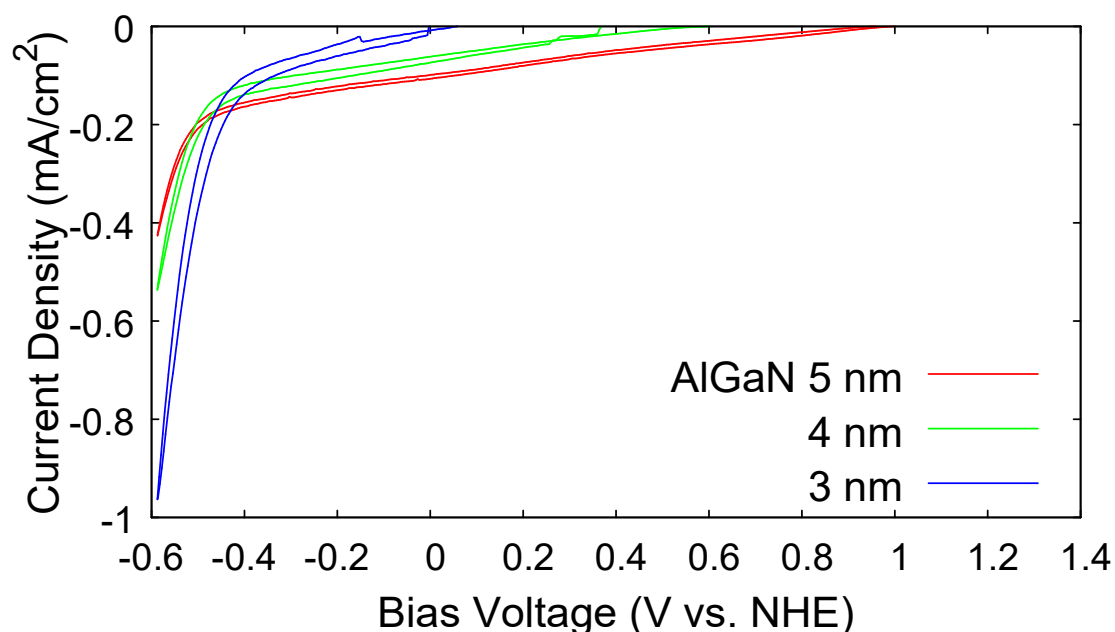


Fig.6-3 白金電着を施した $\text{GaN}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{GaN}$ サンプルの $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ Xe 光源光照射下 $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ H_2SO_4 中での光電気化学特性

$\text{GaN}/\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}/\text{GaN}$ 構造をキャパシタとして近似した際の、トンネル接合形成に必要な $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 膜厚は 4 nm であったが、Fig.6-3 より、光還元電流の立ち上がり電圧は $\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{N}$ 膜厚 5 nm の場合の方が正側にシフトしていることが分かる。この理由としては、先行研究[2]において AlGaN の組成比を実験的に調べた際と、今回の構造において、 AlGaN の膜厚が異なっているため、既に成長された下層の GaN や、キャップ層の GaN からの Ga 混入が生じていると仮定すると、先行研究で成長された膜厚 12 nm の AlGaN よりも影響を大きく受け、 Al 組成が想定より低くなった可能性が考えられる。その場合、Fig.2-4 より、 AlGaN/GaN 界面に生じる分極電荷密度が低下し、(2-1)式より、トンネル接合に必要な AlGaN 膜厚が増加することが分かる。また、Fig.6-3 の -0.4 V vs. NHE より負側の電位での電流密度は、 AlGaN 膜厚を大きくするほど抑えられていることが分かる。このことから、 AlGaN 膜厚を増やすことにより AlGaN 障壁層をキャリアが通過するための抵抗が

高くなることから、暗電流、すなわち下層の n-GaN の影響が I-V 特性に現れにくくなるのだと考えられる。

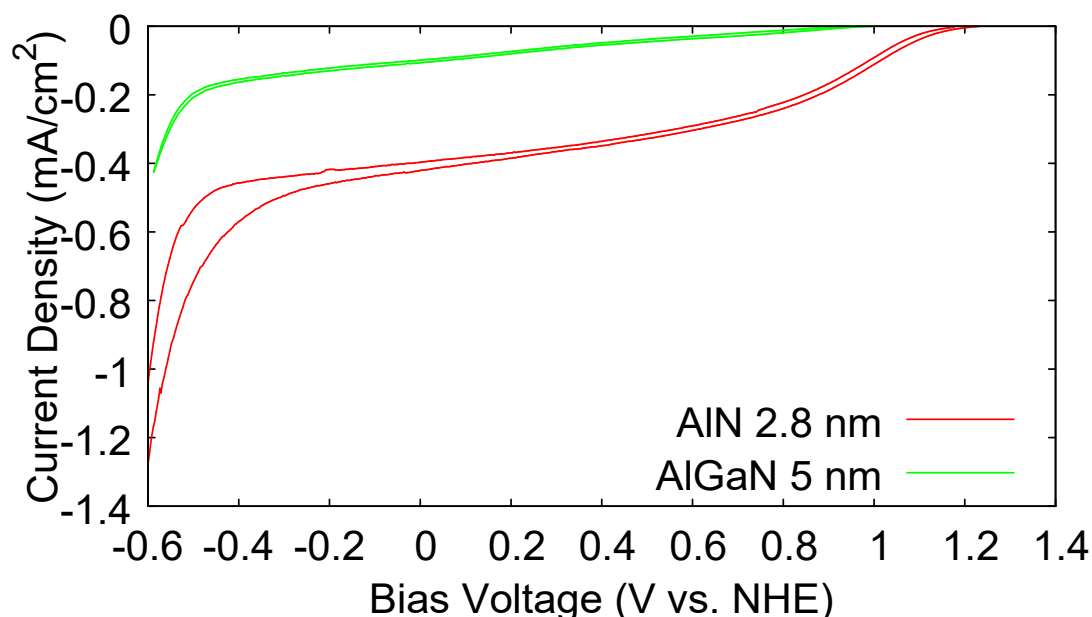


Fig.6-4 白金付き GaN/AlN/GaN、GaN/AlGaN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm² Xe 光源照射下 0.5 mol/L H₂SO₄ 中の光電気化学特性

GaN/Al(Ga)N/GaN フォトカソードの照射下 I-V 特性は、還元電流の立ち上がり領域、飽和光電流領域、n-GaN からの暗電流領域の 3 領域に大別して、Fig.2-16 に示すように I-V 特性を決定づける要素が異なる。GaN/AlGaN/GaN フォトカソードと GaN/AlN/GaN フォトカソードの I-V 特性の大きな違いとして立ち上がり電圧近傍の電流増加量が小さいことが挙げられるが、これは電気化学特性の過電圧が大きいことか、フォトカソードの直列抵抗が大きいことが原因と考えられる。特に後者は、AlGaN 層に生じるトンネル抵抗が、AlN を用いた場合と比較して、膜厚増加により大きくなったことによると考えられる。

結論として、1100°Cでの GaN 上無緩和成長が可能な Al 組成 70%の AlGaN を用いたフォトカソードは、800°Cで成長した AlN と比較して平坦な AlGaN 層を製膜することが可能な一方で、トンネル接合を形成するためには AlN よりも大きな膜厚が必要であり、それに起因するトンネル抵抗により、光電流値が抑えられるという結果が得られた。トンネル抵抗を下げるためには Al 組成を高くする必要がある一方で、本節で調べた Al 組成以上では AlGaN に緩和が生じてしまうため、1100°Cで成長した AlGaN を用いたフォトカソードとしては、本節で検討した Al_{0.7}Ga_{0.3}N は、組成面については、適したものであるといえる。

一方で、AlGaN 成長時の V 族、III 族原料の供給比(V/III 比)は、前章までで検討した 800°C成長 AlN では 2×10^3 であり、本節の AlGaN では 6×10^2 であった。GaN の場合、同様の表面形状が得られる V/III 比は、成長温度増加に対して単調増加することが知られて

いる[6]。そのため、本節で試作した AlGaIn の V/III 比は、最適点と比較して低かったと考えられ、次節以降で述べる、800°C で成長した AlN における Al、N 供給量についての検討と同様に、III 族、V 族の元素供給量の検討によってフォトカソードの特性が向上すると期待される。

6.2 800°C AlN 層成長時の TMAI 供給量と GaN/AlN/GaN の光電気化学特性

前節では、800°C 成長 AlN において課題となっている平坦性の向上のため、1100°C で成長した AlGaIn をフォトカソードの分極制御層として用いるための検討を行ったが、AlN と比較して必要な膜厚が増加し、トンネル抵抗が増加すること、それによって光電流値が下がってしまうことが分かった。そのため本節からは、800°C で成長する AlN を平坦化させることを目標として、Al 原料、N 原料の両方の供給条件を変化させて、それらが GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性に与える影響について調べた実験について記す。

800°C で成長した AlN が柱状になっている理由として、Al 原子の表面拡散が弱いことが考えられる。この表面拡散を向上させるには、前節のように成長温度を上げる以外にも、Al 原子が V 族原子である N 原子と結合し、結晶に取り込まれるまでの時間を延ばすことも有用であると考えられる。そのためには、Al 供給量に対して、相対的に N 供給量を減らすこと、すなわち V/III 比を下げる必要があるとあり、本節では Al 供給量を増加することにより V/III 比を減少させ、I-V 特性への影響を調べた。

原料供給量を変化させると、サンプルの成膜速度が変化する。窒化物半導体の成長は V/III 比が 10^2 台から 10^4 台と、V 族原料に比べて III 族原料の供給が少ないことから、III 族原料供給が律速段階となり、それゆえ、III 族原料の供給量で製膜速度が決定づけられる。そこで、GaN/AlN/GaN フォトカソードに用いる AlN の適切な膜厚である 2.8 nm 成長に必要な時間を調べるため、MOVPE 反応容器内での反射率測定の結果から、製膜速度を調べた。GaN のバンドギャップは室温では 3.4 eV であるが、成長温度(800°C、1100°C)においては、バンドギャップが狭まる。そのため結晶成長中の GaN は測定系の光源のうち、406 nm の光を吸収するため、膜厚増加に伴う反射率の変化が起きない。しかし、AlN は室温で 6.2 eV の広バンドギャップを有するため、成長温度でも 406 nm の光は吸収せず、膜厚増加に伴う反射率の変化を生じる。波長 406 nm の光の、こうした反射率変化の材料に対する選択性により、成長した GaN が温度変化による曲率変化で、反射率に変化を生じる 633 nm や 951 nm の光とは異なり、AlN 層の膜厚の影響のみを測定することが可能となる。一例として、今回検討した TMAI 供給量のうち、最大となる TMAI 分圧 2.2 μ bar、NH₃ 分圧 0.52 mbar の場合の、AlN 製膜速度測定サンプルの成長条件を Table.6-2 に、800°C での AlN 製膜中の 406 nm 光の反射率の変化を Fig.6-5 に記す。

Table.6-2 AlN 製膜速度測定用サンプルの結晶成長条件

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
Pressure control	3	20	1000 → 100	-
Heating to Thermal cleaning condition	14	20 → 1130	100	-
Thermal cleaning	10	1130	100	-
Cooling to LT-GaN buffer growth	4	1130 → 550	100 → 200	-
Stabilization	1	550	200	-
LT-GaN buffer layer growth	4	550	200	2×10^3
Heating to GaN layer growth condition	7	550 → 1100	200	-
u-GaN growth (lateral growth enhanced)	10	1100	200	2×10^2
u-GaN growth	20	1100	200	6×10^2
n-GaN growth (SiH ₄ added)	3	1100	200	6×10^2
n ⁺ -GaN growth	0.6	1100	200	6×10^2
Cooling to AlN growth condition	1.5	1100 → 800	200 → 50	-
Stabilization	0.5	800	50	-
AlN growth	10	800	50	2×10^2
Cooling after AlN growth finished	5	800 → 200	50 → 950	-
Cooling	3	200 → 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 → 100	950 → 50 → 1000	-

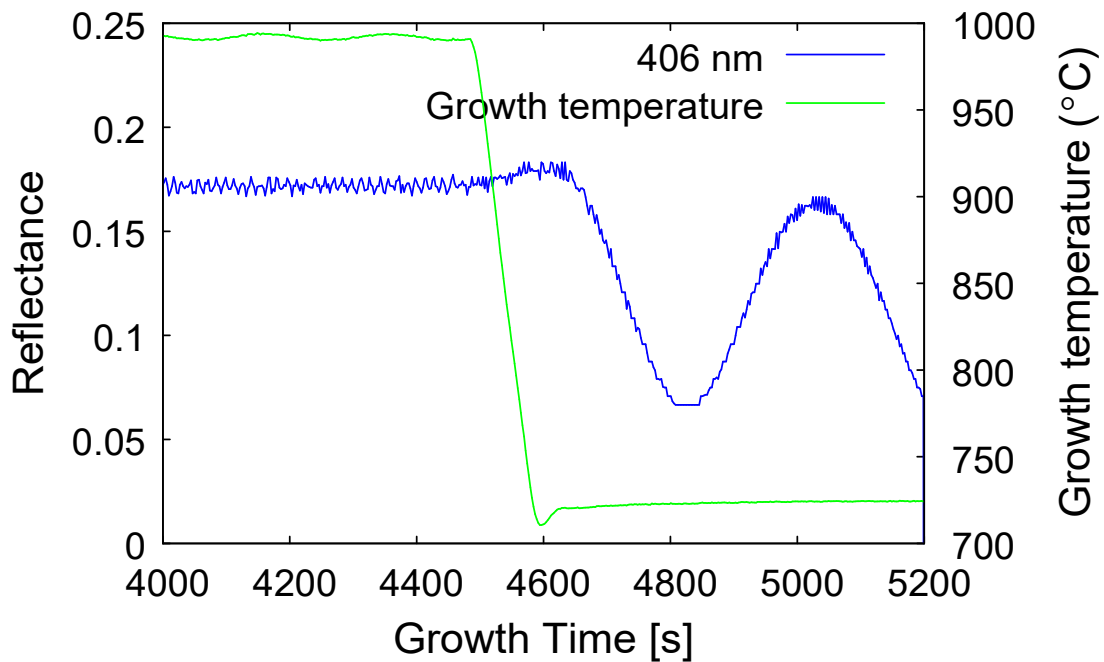


Fig.6-5 Table.6-2 の成長条件における、成長開始時からの経過時間に対する AlN 成長中の 406 nm の光の表面反射率

406 nm の光の反射率にノイズが生じていること、現れたピークの反射率が、元の GaN の反射率よりも低くなっていることから詳細な測定は困難であるものの、4650 s 付近で AlN 製膜が開始され、5050 s 付近で AlN 製膜開始後にピークが現れることが分かる。また、AlN の屈折率はおおよそ 2.2 であり、(4-1)式により、ピーク間の膜厚変化量はおおよそ 92 nm であることが分かる。すると、製膜速度は 0.23 nm/s となり、2.8 nm の AlN 薄膜成長には、12 秒必要であると求められる。

本節で検討した、NH₃ 供給条件 0.52 mbar 時の TMAI の供給条件 0.28 μbar、0.56 μbar、1.1 μbar、2.2 μbar に対する製膜速度は上記の方法と同様に調べた。その関係を Fig.6-6 に示す。

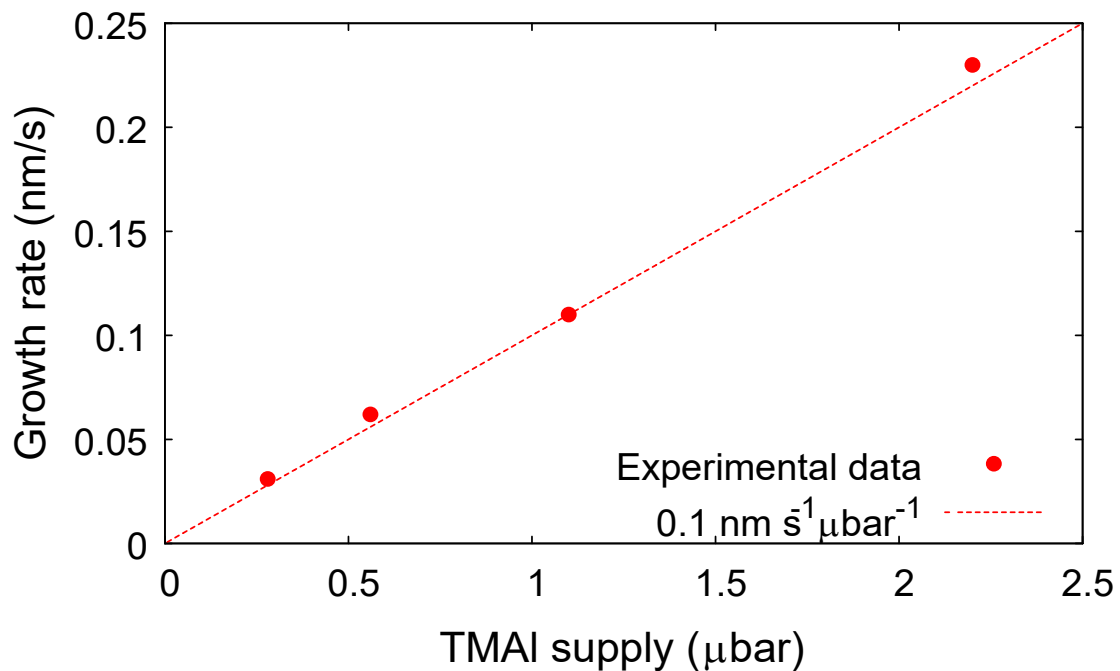


Fig.6-6 800°C成長 AlN の成膜速度と TMAI 供給分圧の関係(NH₃分圧 0.52 mbar、反応容器 圧力 50 mbar)

Fig.6-6 から、今回検討した TMAI 分圧の範囲内においては、製膜速度はおおむね TMAI 供給量に比例し、成長速度と TMAI 分圧の関係はおおむね $0.1 \text{ nm s}^{-1} \mu\text{bar}^{-1}$ であることが分かる。この比例関係は、今回の実験条件を用いた AlN 成長において、Al 原料供給が律速段階であることを示している。

上記調べた AlN 製膜速度より、膜厚 2.8 nm に設定した AlN を組み込んだ GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性について、TMAI 供給量に対して調査した。白金電着を施した後の、強度 100 mW/cm^2 の Xe 光照射下での 0.5 mol/L の硫酸中での光電気化学特性は Fig.6-7 のように得られた。

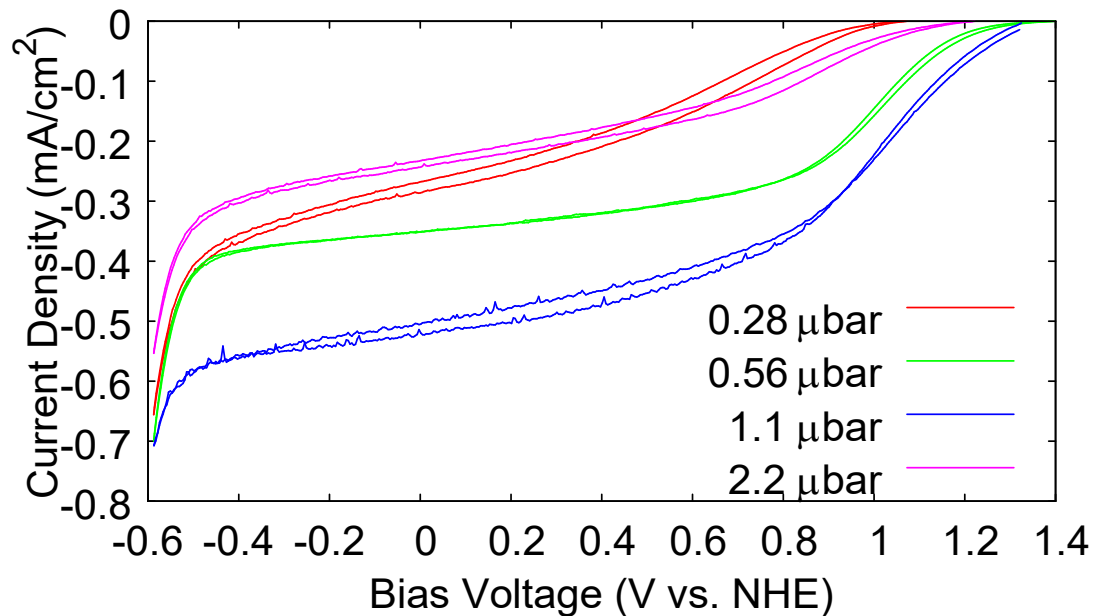


Fig.6-7 AlN 成長時の供給 TMAI 分圧と、白金電着後の GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の光電気化学特性の関係

従来の条件に基づいて成長したサンプル(0.28 μbar)以外のサンプルについては、1.2 V vs. NHE 以上の立ち上がり電圧が確認されているうえ、立ち上がり電圧近傍の光電流量については、1.1 μbar の TMAI 供給を行ったサンプルで最大値が得られた。

これらの TMAI 供給条件で GaN 上に成長された膜厚 2.8 nm の AlN 表面の AFM 像は Fig.6-8 のように得られた。なお、これらのサンプルは Table.4-4 に記した、GaN/AlN/GaN フォトカソードサンプルの成長条件のうち、AlN の成長時間を、2.8 nm の成長に対する時間に変更、更に AlN 成長直後の GaN キャップ層成長から、 1100°C での u-GaN 成長までの過程を省略して、AlN 成長直後から III 族原料供給を止めて冷却したものである。

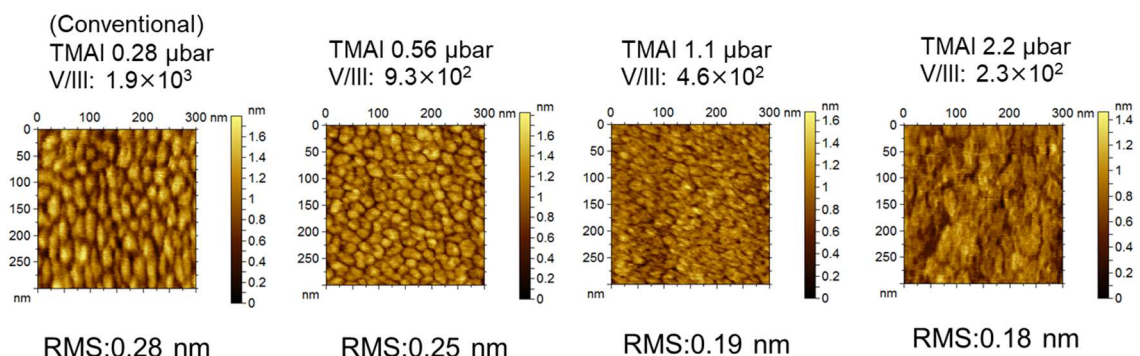


Fig.6-8 GaN 上に成長した AlN の TMAI 供給条件と表面 AFM 像
(AlN 成長時の NH_3 分圧 0.52 mbar 、反応容器圧力 50 mbar)

Fig.6-7 の GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性と Fig.6-8 の AlN 表面像を合わせて考えると、従来の TMAI 0.28 μbar 供給のサンプルよりも、それ以外のサンプルにおいて平坦性は向上していることが分かる。その一方で、TMAI 2.2 μbar 供給のサンプルの AlN 表面平坦性は 1.1 μbar 供給のサンプルとほぼ同様であるものの、光電気化学特性は悪化している。成長速度の高速化に伴う膜厚制御誤差の増大、N 原子の不足に伴う欠陥の生成、あるいは Al 原子と同様に供給量が増加した C 原子の取り込みによる影響など、TMAI 供給量増加に伴うフォトカソード特性悪化の原因は複数挙げられる。

Al 原子と N 原子の供給量の影響を更に調べるため、次節では、本節で検討した条件中で最も優れたフォトカソード特性を表した、1.1 μbar の TMAI 供給に対して、 NH_3 供給条件を変化させ、特性への効果を調べた。

6.3 800°C AlN 層成長時の NH_3 供給量と GaN/AlN/GaN の光電気化学特性

GaN/AlN/GaN フォトカソード成長に向けた適切な V/III 供給量の条件出しのため、本節では、前節で調べた TMAI 供給の最適値 1.1 μbar に対して、 NH_3 供給量を、従来の 0.52 mbar を基準として 1/10 倍から 10 倍までの領域で変化させ、GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性に対する影響と AlN 表面の平坦性を、前節での実験と同様の方法により調べた。白金電着を施した GaN/AlN/GaN フォトカソードの、強度 100 mW/cm^2 の Xe ランプ照射下における 0.5 mol/L の硫酸中での光電気化学特性を Fig.6-9 に記す。

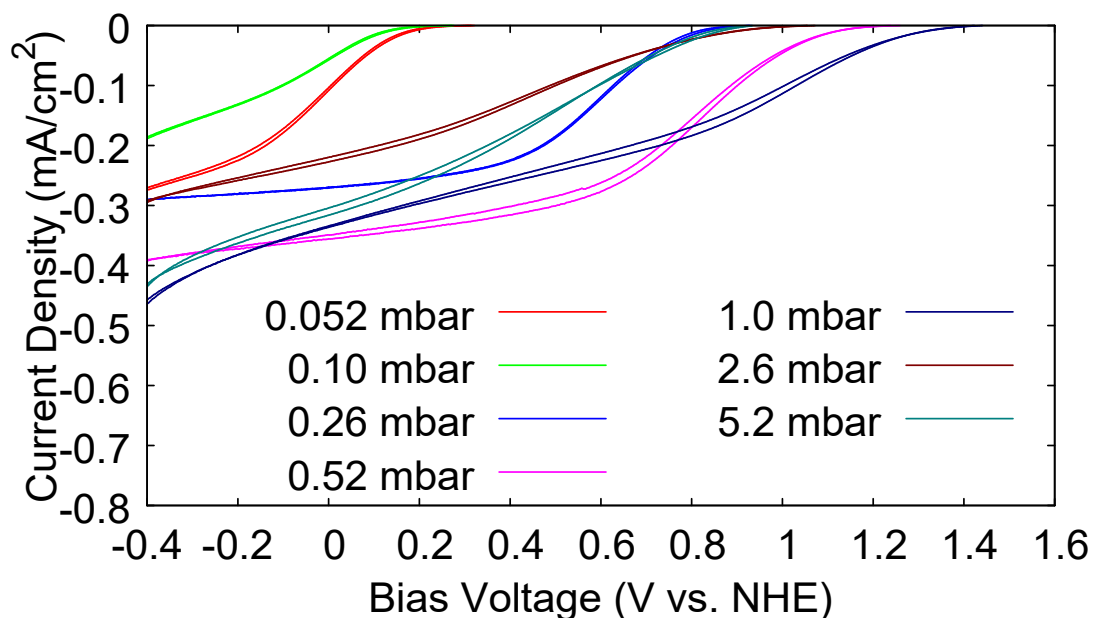


Fig.6-9 AlN 成長時の NH_3 分圧と、白金電着後 GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中の光電気化学特性の関係 (TMAI 分圧 1.1 μbar)

Fig.6-9 の光電気化学特性の測定結果から、 NH_3 分圧は立ち上がり電圧に大きく影響する

ことが分かる。これらの実験における光還元電流の立ち上がり電圧を、供給 NH_3 分圧に対してプロットすると、Fig.6-10 のようになる。

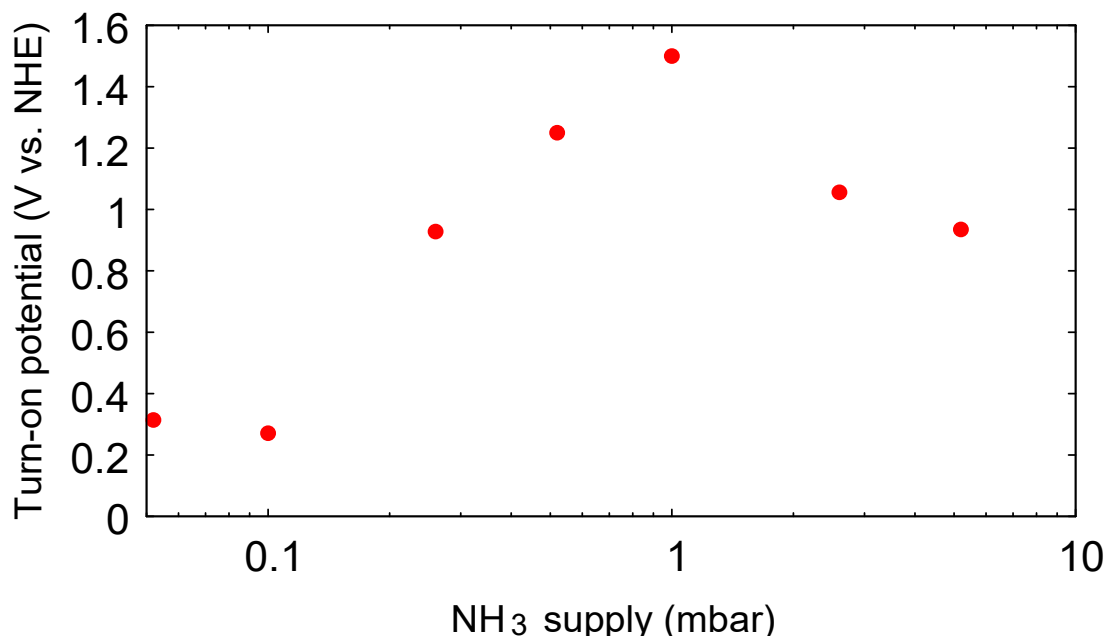


Fig.6-10 AlN 成長時 NH_3 分圧と、白金電着後 GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源光照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の立ち上がり電圧の関係 (TMAI 分圧 $1.1 \mu\text{bar}$)

Fig.6-10 の通り、 0.52 mbar 、および 1.0 mbar の NH_3 供給を行った AlN を用いたフォトカソードで、 1.5 V vs. NHE での還元光電流の立ち上がりを実現した。これは無バイアス水電気分解を可能にするための立ち上がり電位基準、 1.23 V vs. NHE を 0.2 V 以上上回る値で、今後表面 u-GaN を、可視光での光電変換が可能な InGaN に変更し、更に光電流を増やした無バイアス水電気分解の可能性が見込まれる値である。また Fig.6-9 の通り、無バイアス水電気分解の基準電位において、 0.04 mA/cm^2 の電流量を実現した。この結果は、これまでに報告されている GaN/AlN/GaN フォトカソードの最大電流量[7]と比較して、2 倍の電流量である。先行研究での最大電流量が、低転位密度を実現する、GaN 基板上に成長された結晶性の高いデバイスであるのに対して、本研究では安価なサファイア基板上に成長したデバイスであることより、デバイスの実用化に向けて、低コスト化の面でも意義のある結果であるといえる。さらに、供給量 1.0 mbar の AlN をピークとして、この点から NH_3 供給を増やしても減らしても立ち上がり電圧が負側にシフトすることが分かる。また、フォトカソードに組み込んだ AlN 層と同様の条件で結晶成長を行った AlN の表面 AFM 像は Fig.6-11 のようになった。

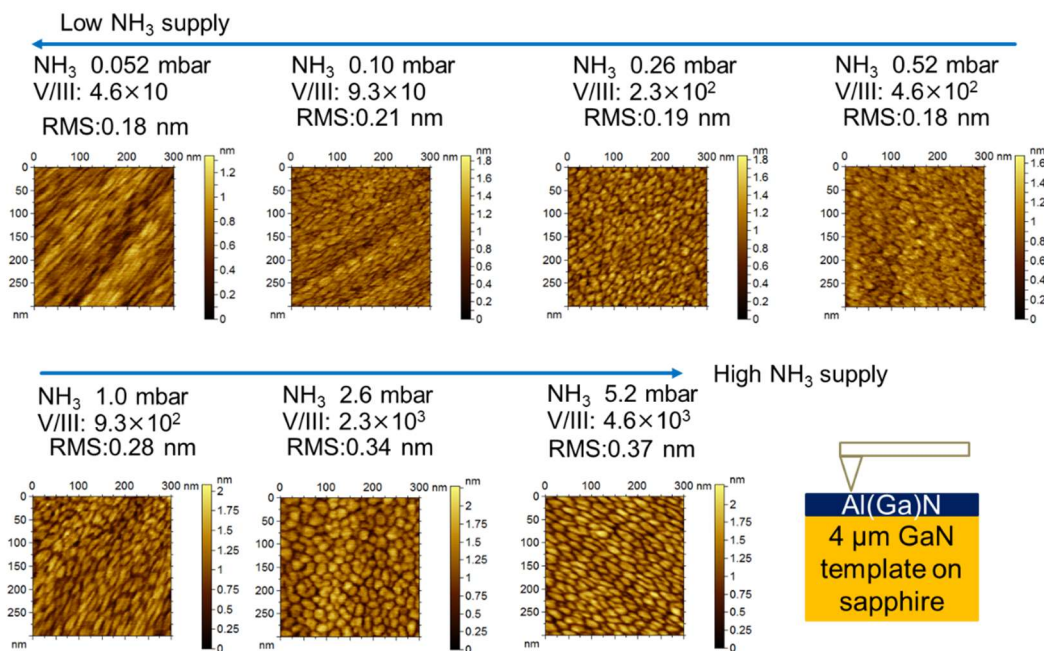


Fig.6-11 800°C成長 AlN 表面 AFM 像と AlN 成長時の NH₃ 分圧の関係
(AlN 成長時の TMAI 分圧 1.1 μbar、反応容器圧力 50 mbar)

TMAI 分圧を 1.1 μbar に設定した場合、Fig.6-10、Fig.6-11 より、NH₃ の分圧が 1.0 mbar を超える領域においては、NH₃ 供給を減らして V/III 比を減らすことにより、AlN 表面が平坦になり、GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電流の立ち上がり電圧を正側にシフトさせることが可能である。一方で、更に NH₃ 供給を減らすと、表面平坦性は NH₃ 分圧 0.52 mbar までの領域では改善され、それ以下の分圧では変化が見られない。その一方で、GaN/AlN/GaN フォトカソードの立ち上がり電圧は負側にシフトすることが分かる。

6.2 節、6.3 節の実験結果より、GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性には TMAI、NH₃ 分圧の両者が大きく影響すること、V/III 比を下げるほど表面平坦性が向上することが言える。またフォトカソードの光電気化学特性において、光電流の立ち上がり電圧の最大値 1.5 V vs. NHE は TMAI の分圧を 1.1 μbar、NH₃ の分圧を 1.0 mbar に設定した場合に得られたが、このときの AlN 表面の平坦性は、さらに NH₃ 供給量を減らしたり、TMAI 供給量を増やしたりして V/III 比を下げた場合のものと比較して悪く、表面平坦性の向上が必ずしも立ち上がり電圧の向上にはつながらないことが分かった。この理由としては、6.2 節で TMAI 供給量を 1.1 μbar から 2.2 μbar へと増加させた際に立ち上がり電圧が負側にシフトした原因として考えられる点の一つとして挙げた、V 族原料供給を絞ったことによる、N 原子不足に起因した欠陥の生成が可能性として挙げられる。

また、フォトカソードの光電気化学特性に対して、AlN 成長時の V/III 比が支配的なパラメータであると結論付けることが可能であるか調べるため、以上の実験的考察の中で最も高い立ち上がり電圧を示した、TMAI 供給量 1.1 μbar、NH₃ 供給量 1.0 mbar のサンプルの

V/III 比、 9.3×10^2 を満たすよう、TMAI 供給量 0.28 μbar 、0.56 μbar 、2.8 mbar の各条件に対して NH_3 供給量をそれぞれ 0.26 mbar、0.52 mbar、2.6 mbar に設定し、GaN/AlN/GaN フォトカソードを作製した。白金電着を施した、これらのサンプルの 0.5 mol/L 硫酸中の光電気化学特性は、Fig.6-12 のようになった。

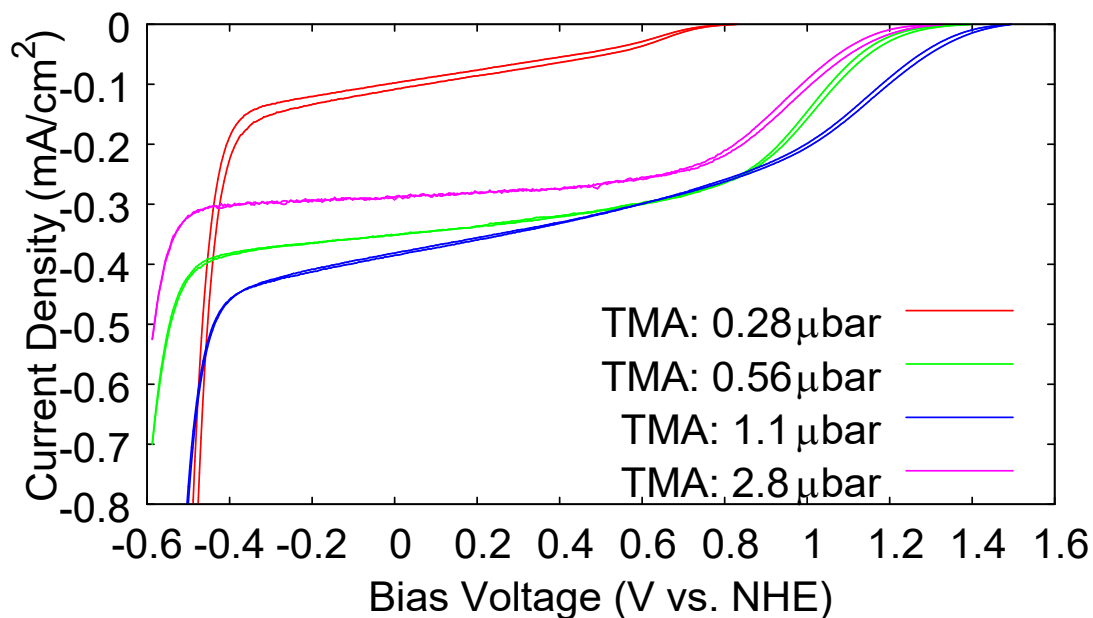


Fig.6-12 V/III 原料供給比 9.3×10^2 の AlN を用いた、白金電着後 GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中の光電気化学特性の関係

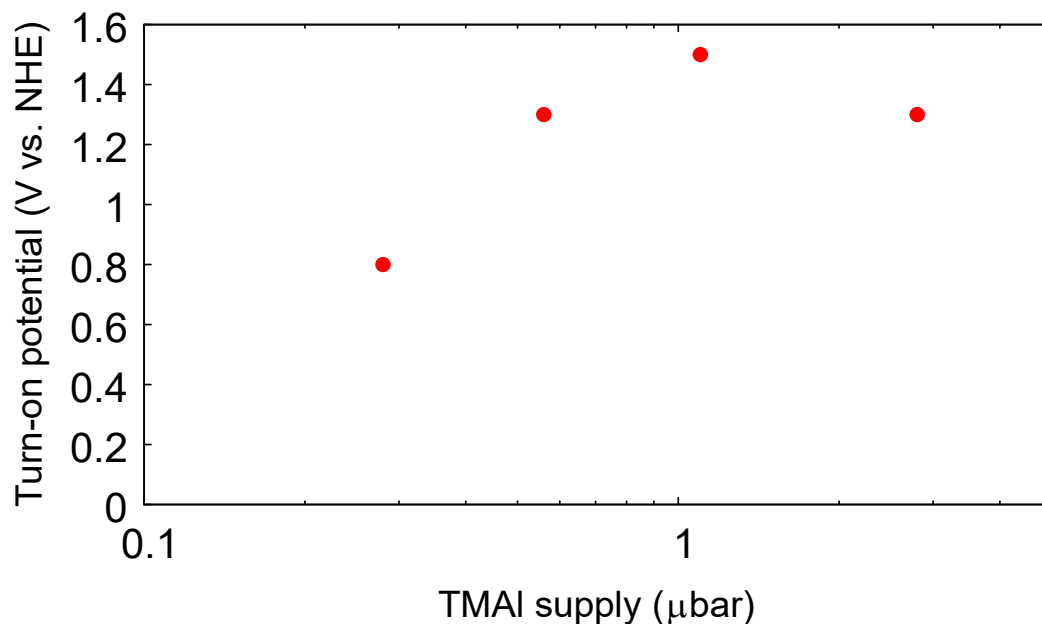


Fig.6-13 V/III 原料供給比 9.3×10^2 の AlN を用いた、白金電着後 GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 0.5 mol/L H_2SO_4 水溶液中の立ち上がり電圧の関係

Fig.6-12、Fig.6-13 より、AlN の成長時の V/III 原料比と膜厚が同一であっても、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性は同一にはならないことが分かる。

以上検討した V/III 供給量と GaN/AlN/GaN フォトカソードの 0.5 mol/L 硫酸中の還元電流の立ち上がり電圧、AlN 表面の RMS 値の関係をまとめると、Table.6-3 の通りである。

Table.6-3 800°C成長 AlN における TMAI、NH₃ 供給分圧と、GaN/AlN/GaN フォトカソードの立ち上がり電圧(上段)、及び AlN 表面 AFM 像の RMS 値(下段)の関係

RMS (nm)	TMAI partial pressure					
	Turn-on potential (V vs. NHE)	2.8 (μbar)	2.2	1.1	0.56	0.28
NH ₃ partial pressure				0.18		
0.052 (mbar)				0.3		
0.10				0.21		
				0.3		
0.20				0.19		
				0.9		
0.26						0.19
						0.8
0.52			0.18	0.19	0.25	0.28
			1.2	1.3	1.3	1.1
1.0				0.28		
				1.5		
2.6		0.28		0.34		
		1.3		1.0		
5.2				0.37		
				0.9		

以上の検討から、今回調査した基板温度 800°C、反応容器圧力 50 mbar の条件下での V/III 供給条件において GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性を最適化するパラメータは TMAI 分圧 1.1 μbar、NH₃ 分圧 1.0 mbar と得られた。このときの還元光電流の立ち上がり電圧である 1.5 V vs. NHE は、無バイアス水電気分解に必要な 1.23 V vs. NHE を大きく上回る値であり、これまでに報告されている GaN/AlN/GaN フォトカソードでの最大立ち上がり電圧 1.3 V vs. NHE を 0.2 V 上回る電圧である。また、この供給条件と同様の V/III 比によって AlN 成長を施した GaN/AlN/GaN フォトカソードにおいて、TMAI 供給量を 1.1 μbar から 0.56, 0.28 μbar と減少させると、立ち上がり電圧は下がり、RMS 値も下がるという傾向が得られた。定性的な仮説であるが、供給している NH₃ の一部が AlN 成長以外に、既に製膜した GaN、AlN からの N 原子の抜け出しの防止などにも用いられてい

る可能性が考えられる。その場合、TMAI 供給量に比例して NH₃ 供給量を減少させると、AlN の成長自体に用いることのできる NH₃ 供給量が、Al に対して相対的に減少する。そのため TMAI 供給量を 1.1 μbar に設定し、NH₃ 供給量を 0.2 mbar 以下に設定したときと同様の、平坦性向上、そして GaN/AlN/GaN フォトカソードの立ち上がり電圧の低下という傾向を表すと考えられ、結果はそのように得られている。

6.4 AlN 層成長温度と GaN/AlN/GaN の光電気化学特性

6.3 節までの考察において、光電気化学特性として還元光電流の最も高い立ち上がり電圧を示した条件を用いて、成長温度とフォトカソードの特性の関係について調べた。前節までの実験において、一般的な AlN 成長温度よりも低温で成長している目的は、無緩和かつ Ga 混入無しに AlN を成長するためであるが、低温成長は Al 原子の表面拡散を妨げ、平坦性を悪化させることから、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性向上のためには、前節までで述べた Al、N 原料の供給量に関する考察に加えて、AlN の適切な成長温度を調べる必要がある。TMAI 分圧 1.1 μbar、NH₃ 分圧 1.0 mbar という AlN 原料供給条件、AlN 成長と同温度で行った u-GaN キャップ層の TEGa、NH₃ 原料供給条件、及び GaN 成長条件からの冷却、GaN 成長条件への加熱の変温レートを一定にしたうえで、AlN 成長温度を 650°C から 900°C まで変化させた際の、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性変化は Fig.6-14 のように得られた。

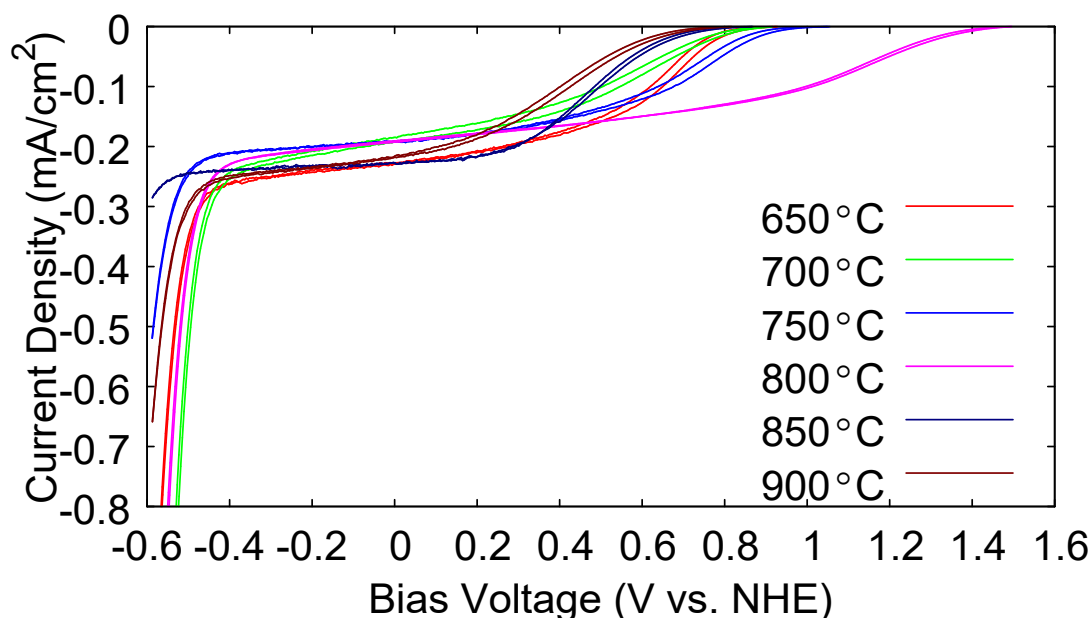


Fig.6-14 GaN/AlN/GaN フォトカソードの強度 100mW/cm² Xe 光源光照射下 0.5 mol/L H₂SO₄ 中の光電気化学特性の AlN 成長温度依存性

Fig.6-14 より、無バイアス水電気分解に必要な 1.23 V vs. NHE 以上での還元光電流の立ち上がり電圧を実現できるのは、800°Cで成長した AlN を用いたサンプルのみであることが分かった。

なお、Al 原子のサンプル表面での拡散は成長温度を高くすることによって改善されるため、これらの実験に用いた各 AlN 温度に対して成長終了後の AlN 表面の凹凸を、800°Cで成長を行った AlN と同様に調べることにより、各成長温度に対する適切な TMAI 供給量、NH₃ 供給量を調べるための指針になると思われる。AlN をより低温で成長する場合には、高 Al 組成、そして低緩和度の AlN を成長することが可能であると期待される一方で、Al 原子の表面拡散は抑えられることによる表面平坦性の悪化、また、結晶性の悪化につながる可能性が考えられる。表面平坦性の向上には、本章で 800°Cでの AlN 成長に関して調べた通り、更に V/III 比を下げても成長することが有用であると考えられる。800°Cでの AlN 成長では、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性を最適化した際の AlN 表面は依然 RMS 値の高い、アイランド状の成長であり、さらに平坦性を向上させるために V/III 比を絞ると特性が悪化した。特性悪化の原因が N 空孔による欠陥にあるとすると、成長温度を低くすることで、N 原子の抜け出しを抑えられる可能性があり、低 V/III 比での成長を可能にするとも考えられる。

一方、800°Cで成長を行った AlN のうち、TMAI 供給量を 1.1 μ bar に設定した実験において、NH₃ 供給量を 0.20 mbar 以下に設定したサンプルでは、NH₃ 供給量減少に伴うフォトカソード特性の劣化が顕著に表れた。この理由として N 原子の欠陥が考えられるが、その影響を減らすには AlN 成長時の V/III 比を増やす必要があると考えられる。その際の表面平坦性を悪化させないためには、Al 原子の表面拡散を促進するため、成長温度を高くすることが必要である。ただし、成長温度を高くすることによって AlN 層への Ga 混入、AlN 層の緩和、気相での寄生反応[8]などの問題を生じることが知られているため、フォトカソード特性に対して、温度、V/III 比の両方に対して最適点があると考えられる。

6.5 第 6 章の参考文献

- [1] A. Nakamura, M. Suzuki, K. Fujii, Y. Nakano, and M. Sugiyama, “Low-temperature growth of AlN and GaN by metal organic vapor phase epitaxy for polarization engineered water splitting photocathode”, *J. Cryst. Growth*, 464, 180, (2017)
- [2] 中原拓也, “Si 基板上の GaN 結晶成長における AlGaN 中間層を用いた応力制御”, 東京大学大学院工学系研究科 修士論文, (2018)
- [3] J.-S. Yang, H. Sodabanlu, I. Waki, M. Sugiyama, Y. Nakano, and Y. Shimogaki, “Process design of the pulse injection method for low-temperature metal organic vapor phase epitaxial growth of AlN at 800°C”, *J. Cryst. Growth*. 311, 383, (2009)

- [4] G. Naresh-Kumar, A. Vilalta-Clemente, S. Pandey, D. Skuridina, H. Behmenburg, P. Gamarra, G. Patriarcho, I. Vickridge, M.A. Di Forte-Poisson, P. Vogt, M. Kneissl, M. Morales, P. Ruterana, A. Cavallini, D. Cavalcoli, C. Giesen, M. Heuken, and C. TragerCowan, "Multicharacterization approach for studying InAl(Ga)N/Al(Ga)N/GaN heterostructures for high electron mobility transistors", *AIP Adv.*, 4, 1, (2014)
- [5] H. Li, S. Keller, S.H. Chan, J. Lu, S.P. DenBaars, and U.K. Mishra, "Unintentional gallium incorporation in AlN and its impact on the electrical properties of GaN/AlN and GaN/AlN/AlGaIn heterostructures", *Semicond. Sci. Technol.*, 30, 55015, (2015)
- [6] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, W. J. DeSisto, and R. J. Gorman, "Growth model for GaN with comparison to structural, optical, and electrical properties", *J. Appl. Phys.*, 84, 1998, (1998)
- [7] A. Nakamura, "Polarization-engineered structure of III-nitride semiconductors for solar energy conversion", 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2017)
- [8] C. H. Chen, H. Liu, D. Steigerwald, W. Imler, C. P. Kuo, M. G. Craford, M. Ludowise, S. Lester, and J. Amano, "A Study of Parasitic Reactions Between NH₃ and TMGa or TMAI" *J. Electron. Mater.*, 25, 6, (1996)

第7章 u-GaN 層成長温度の検討

本章では、第6章で検討した AlN 製膜条件のうち、最も GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性が向上した、TMAI 分圧 1.1 μbar 、 NH_3 分圧 1.0 mbar に設定して、800 $^\circ\text{C}$ で成長した AlN を基準に、表面の 1100 $^\circ\text{C}$ 成長 u-GaN、及び分極制御層である AlN 直上の GaN キャップ層の成長温度の、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性への効果について検討する。

7.1 表面 u-GaN 成長温度の効果

TMGa を Ga 供給源として用いた GaN の結晶成長において、1000 $^\circ\text{C}$ 以下の成長温度を適用すると、炭素の取り込みが急激に増加することが知られている[1]。本研究で用いた MOVPE 装置において過去に調べられた例[2]においても、この炭素の取り込みは Fig.7-1 の通り確認されている。

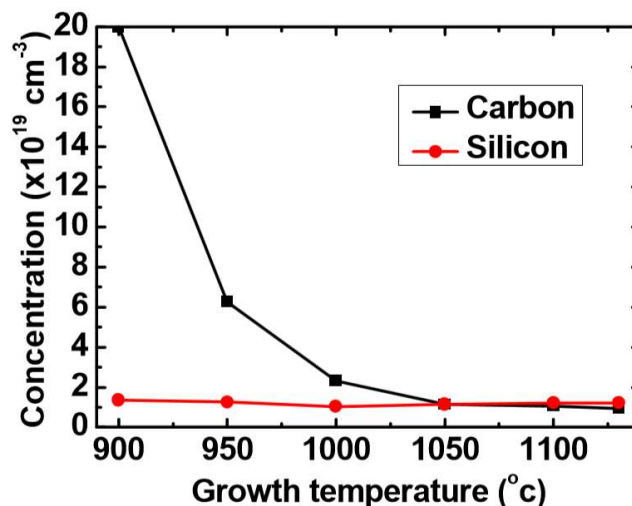


Fig.7-1 本研究で用いた MOVPE 装置にて成長された Si ドープ GaN の、成長温度による C、Si 混入量の変化[2]

この炭素原子混入量の増加は、n 型ドーピングのために Si ドープを施した層において、電子濃度を下げることが知られている[2-3]。本研究で用いた MOVPE 装置では、Fig.7-1 のように 10^{19} cm^{-3} 乗のドーパ Si 濃度の n-GaN においても、1050 $^\circ\text{C}$ 以下の温度では Fig.7-1 のように炭素濃度が Si 濃度を上回り、1000 $^\circ\text{C}$ 以下の成長温度ではホール測定によってキャリア濃度、移動度を調べることは不可能であったことが報告されている[2]。

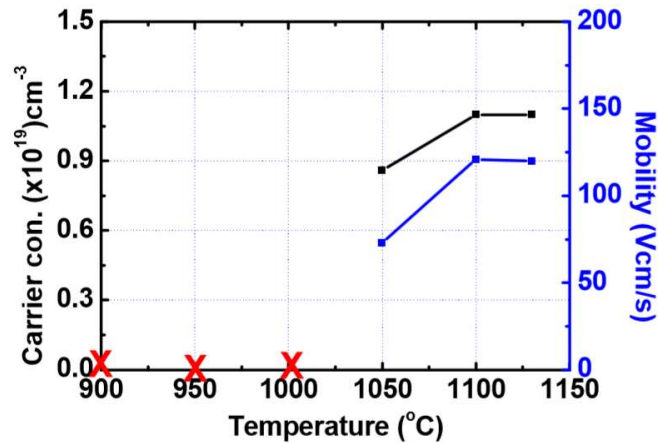


Fig.7-2 本研究で用いた MOVPE 装置での、TMGa を用いた n-GaN 成長における成長温度と電子濃度、移動度の関係[2]

成長温度を低下させて電子濃度を下げることは、結晶性の悪化に伴う特性悪化につながる可能性がある。その一方で、本研究で用いた u-GaN 層は意図的な Si ドープを施していないにもかかわらず、 10^{15} cm^{-3} オーダーの電子濃度を表す。このことから、表面 u-GaN 層のキャリア濃度を低下させることで、u-GaN のエネルギーバンドに生ずる勾配を変化させることが期待され、理想的には、AlN/GaN 界面に生じる分極電荷によって生じる空乏層に、u-GaN/水溶液界面で逆向きの起電力を生じさせずに、GaN/AlN/GaN フォトカソード本来の特性を得られるようになると考えられる。

そこで、本節では Table.7-1 のように、AlN 成長後の基板加熱の到達温度を変更し、異なる成長温度にて作製した u-GaN を組み込んだ u-GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性を調べた。

Table.7-1 GaN/AlN/GaN フォトカソードの u-GaN 温度依存性測定のための、800°C GaN キャップ層成長後の結晶成長条件（青色が従来の GaN/AlN/GaN との変更点）

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
Heating to GaN growth condition	※	800 → $T_{\text{u-GaN}}$	50 → 200	-
Stabilization	0.2	$T_{\text{u-GaN}}$	200	-
Surface u-GaN growth	2	$T_{\text{u-GaN}}$	200	6×10^2
Cooling after GaN growth finished	5	$T_{\text{u-GaN}} \rightarrow 500$	200 → 950	-
Cooling	~10	500 → 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 → 100	950 → 50 → 1000	-

ここで、800°Cから u-GaN 成長温度までの加熱に関しては、2.5°C/s のレートにて加熱を行った。

Fig.7-1,2、そして 1100°C で成長した u-GaN のキャリア濃度が 10^{15} cm^{-3} 台であることより、u-GaN の温度を変化させて特性を調べる範囲は 1000°C から 1050°C までに設定し、その範囲内で成長温度を 25°C ごとに変化させて成長した u-GaN 層を用いて、u-GaN/AlN/n-GaN フォトカソードを作製し、電気化学特性を測定した。結果は Fig.7-3 のように得られた。

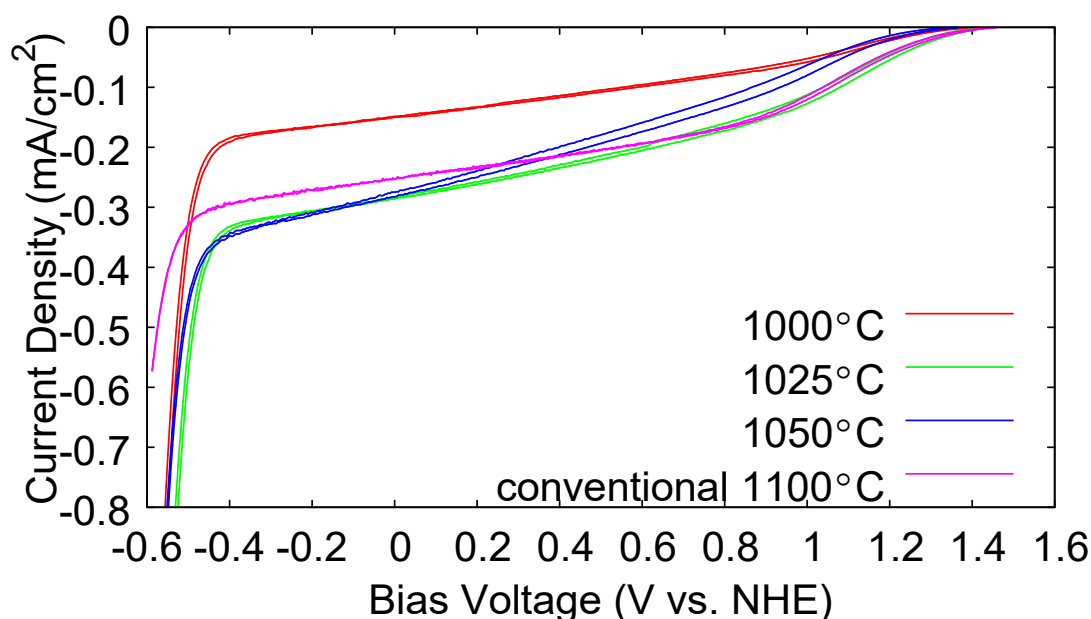


Fig.7-3 u-GaN/AlN/n-GaN フォトカソードの u-GaN 成長温度と、白金電着後の 100 mW/cm^2 Xe 光源光照射下における $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中の電気化学特性

立ち上がり電圧は全てのサンプルで 1.3 V vs. NHE を超え、光電流量は 1025°C、1050°C で u-GaN 成長を行ったサンプルで増加した。一方、u-GaN を 1000°C で成長したサンプルでは光電流量は低下している。この理由としては、結晶性の悪化による高抵抗化、欠陥の増加によるキャリア再結合の増加などが考えられる。

7.2 GaN キャップ層成長温度の効果

本研究では 800°C で成長を行う AlN 層から、1000°C 以上で成長を行う u-GaN 層までの加熱処理の際に AlN 層を緩和させないために、GaN キャップ層を AlN 直上に成長している。この層は 1100°C での GaN 成長に用いた TMGa ではなく TEGa を用いた成長であるため、低温成長に伴う不純物の取り込みの影響は TMGa を用いた同温度成長とは状況が異なるものの、成長温度がどのように影響するか確認するため Table.7-2 の成長条件により、異なる GaN キャップ層成長温度による GaN/AlN/GaN フォトカソード特性を調べた。

Table.7-2 GaN キャップ層成長温度の特性調査のための成長条件 (AlN 成長以降。条件を変更した箇所を青色で示す。)

Growth phase	Duration (min)	Temperature (°C)	Pressure (mbar)	V/III ratio
AlN growth	1.7	800	50	2×10^3
Ramp up temperature	※	800 → T_{cap}	50	-
GaN capping layer growth	0.4	T_{cap}	50	8×10^2
Ramp up temperature	※	$T_{cap} \rightarrow 1100$	50 → 200	-
Stabilization	0.2	1100	200	-
Surface u-GaN growth	2	1100	200	6×10^2
Cooling after GaN growth finished	5	1100 → 500	200 → 950	-
Cooling	~10	500 → 170	950	-
Vacuum and Purge	6	170 → 100	950 → 50 → 1000	-

昇温速度は従来の GaN キャップ層成長から u-GaN 成長までの条件移行の際と同様の、 $2.5^\circ\text{C}/\text{s}$ とした。キャップ層成長温度 T_{cap} を 900°C 、 950°C 、 1000°C にそれぞれ設定したときの GaN/AlN/GaN フォトカソードの光電気化学特性は Fig.7-4 のように得られた。

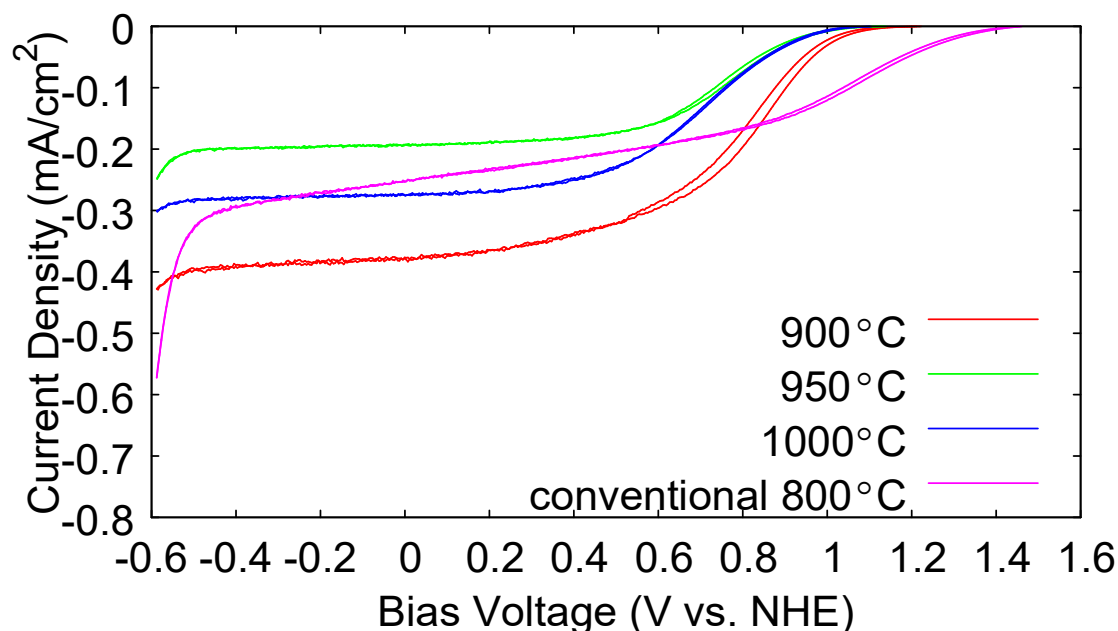


Fig.7-4 GaN キャップ層成長温度と、白金電着後の $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ Xe 光源照射下における $0.5 \text{ mol}/\text{L}$ H_2SO_4 中の GaN/AlN/GaN フォトカソードの電気化学特性

Fig.7-4 より、GaN キャップ層成長温度を増加するほど立ち上がり電圧が減少する傾向が得られた。この原因は昇温中の AlN の緩和による、分極制御効果の劣化によるものであると考えられる。そのため GaN キャップ層成長を AlN 成長温度より高温で行うことは困難であり、GaN キャップ層の結晶性の向上、不純物濃度の低下を図るには、V/III 比、反応容器圧力など他のパラメータを変化させるか、GaN キャップ層を成長しつつ、同時に昇温することが求められる。

7.3 第 7 章の参考文献

- [1] D. D. Koleske, A. E. Wickenden, R. L. Henry, and M. E. Twigg, "Influence of MOVPE growth conditions on carbon and silicon concentrations in GaN", *J. Cryst. Growth*, 242, 55, (2002)
- [2] H. Sodabanlu, "Metalorganic Vapor Phase Epitaxy and Fabrication of 1.5 μm GaN/AlN MQWs Intersubband All-Optical Switches", 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2010)
- [3] "C. H. Seager, A. F. Wright, J. Yu, and W. Götz, "Role of carbon in GaN", *J. Appl. Phys.*, 92, 6553, (2002)

第 8 章 結論

8.1 本研究のまとめ

本研究は、GaN/AlN/GaN 分極制御構造を用いた光電極を用いた、外部電源によるバイアス無しでの、太陽光照射下水電気分解を目指して、従来の光電極の光電気化学特性において課題となっていた還元光電流の立ち上がり電圧の低さを解決するため、光電極表面への白金助触媒の担持、およびデバイスそのものの結晶成長条件の検討を行ったものである。

GaN/AlN/GaN 光電極の特性の向上には、太陽電池における開放電圧に相当する、還元光電流の立ち上がり電位の高電位化、および、太陽電池における短絡電流に相当する、飽和光電流値の増加の 2 点が重要である。本研究では、GaN/AlN/GaN 光電極を用いた、無バイアス水電気分解に向けて、立ち上がり電位の向上をターゲットとし、AlN 分極制御層の結晶成長条件の改善、助触媒による表面修飾によって、立ち上がり電位の 0.2 V の向上を実現、さらに、無バイアス水電気分解時に利用できる電流の指標である、水の酸化電位 1.23 V vs. NHE での還元光電流を、先行研究の値の 2 倍となる、0.04 mA/cm² 得ることに成功した。

第 4 章では、まず白金助触媒の担持を GaN/AlN/GaN フォトカソードに対して行うため、まず n-GaN 光電極に対する白金の電着を行い、本研究にて用いた白金電着用の試薬、電流量に対して、特性向上に適した電着時間の検討を行った。続いて、GaN/AlN/GaN フォトカソードに対して白金電着を行い、白金の電着により特性が向上すること、および、電着中の光照射が特性向上に寄与することを確認した。

第 5 章では、u-GaN フォトカソードの動作を実験的に考察するため、表面 u-GaN の膜厚を 2 倍にしたデバイス、および、表面に 10 nm の n-GaN を堆積したデバイスの特性評価を行った。前者に対する実験では、u-GaN 膜厚を倍増させることによって飽和光電流値が増加する一方、立ち上がり電位が下がることを確認した。これは、u-GaN 膜厚を増やして電界が弱められた影響、あるいは並列抵抗成分の影響であると考えられ、表面 u-GaN の膜厚を増やして効率向上を目指すことが困難であることが調べられた。表面に n-GaN を成長したデバイスにおいては、立ち上がり電圧の低下が顕著に表れ、水溶液/u-GaN 界面に Schottky 障壁がある場合には、逆方向の起電力を生じることが分かった。

第 6 章では分極を生じる AlN 層の面内の膜厚均一性を向上するため、1100°C で成長した AlGa_{0.3}N、および、TMAl、および NH₃ 供給分圧を変化させながら、800°C で成長した AlN を用いた GaN/AlN/GaN フォトカソード特性と AlN の表面平坦性の比較検討を行った。1100°C で成長した AlGa_{0.3}N を用いる場合、緩和無しに成長できる最大 Al 組成の Al_{0.7}Ga_{0.3}N を用いた場合でも、分極制御層の必要膜厚が AlN より大きいため、高トンネル抵抗に伴う低い立ち上がり電位が確認された。一方、800°C で成長した AlN を用いる場合、TMAl、NH₃ 供給量に応じて、光電極の特性、平坦性ともに大いに変化することが確認された。最も高い立ち上がり電位は 1.5 V vs. NHE であり、これは先行研究で報告された最高値より 0.2 V 高

い電位であった。その一方、当条件では、AlN の平坦性が不十分であることも確認した。更なる最適 AlN 成長条件の探求のため、供給条件を同一にして、AlN 成長温度とフォトカソード特性の関係を調べた。

第 7 章では、表面 u-GaN の成長温度を低下させることにより、u-GaN 内のドーパント密度低下による特性向上を図ったものの、従来の 1100°C で成長したサンプルが最も良い特性を表した。さらに、AlN 上の GaN キャップ層の成長についても、AlN 成長後に加熱してから成長するのではなく、AlN と同一の温度で成長するのが良いと結論付けられた。

本研究で検討した GaN/AlN/GaN サンプルの中で、立ち上がり電圧、無バイアス水電気分解に用いることのできる基準電流量である、1.23 V vs. NHE における光還元電流に関して最適特性を示したサンプルは、TMAI 分圧 1.1 μ bar、NH₃ 分圧 1.0 mbar の供給条件で AlN を 800°C で成長し、GaN キャップ層、表面 u-GaN 層成長などの条件は Table.4-4 の従来条件によって成長したものである。この I-V 特性を、GaN/AlN/GaN フォトカソードに関する先行研究における、GaN 基板上、サファイア基板上成長の最適サンプルの I-V 特性と合わせて、Fig.8-1 に記す。

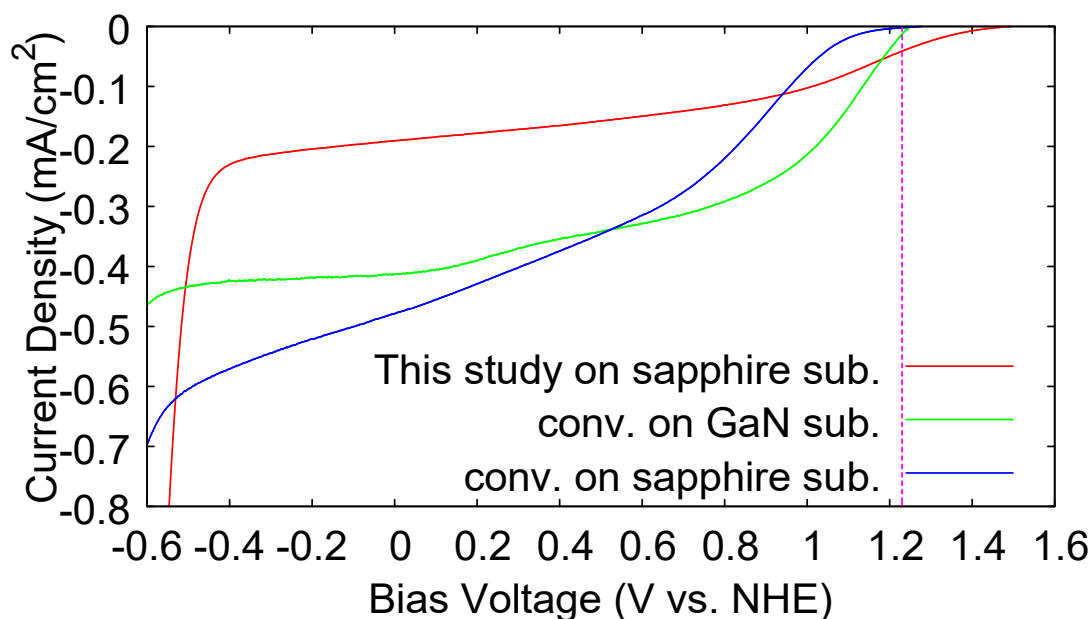


Fig.8-1 100 mW/cm² Xe 光源光照射下、0.5 mol/L 硫酸水溶液中における、本研究で最適特性を示したサンプルと、先行研究での最適サンプルの光電気化学特性[1]

先行研究とは使用している光源のスペクトルが異なるため飽和光電流量は本研究のサンプルにおいて低下したものの、 $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ である 1.23 V vs. NHE (Fig.8-1 の紫色破線)以上の領域において、光電流は先行研究のサンプルより増加していることが分かる。一般にサファイア基板上成長と比較して結晶性が良いことで知られる、GaN 基板上成長サンプルよりも特性が向上したことは特記すべき点である。一般的な太陽電池の特性として、入射光量減

少により短絡電流(飽和光電流)が減少した場合、開放電圧(還元電流の立ち上がり電位)も減少する。このことを踏まえると、本研究で用いたサンプルが従来のサンプルよりも小さい飽和光電流量を示した一方で、高い立ち上がり電位を実現したことから、先行研究と同一の光源にて測定することにより、更に高い立ち上がり電位、そして更に大きな光電流を、無バイアス水電気分解に用いることができると考えられる。

2-4 節、(2-18)式に表した、光電極の半反応効率 $\eta_{\text{HC-STH}}$ で本研究と先行研究での最適サンプルの特性を比較すると、Fig.8-2 のようになる。

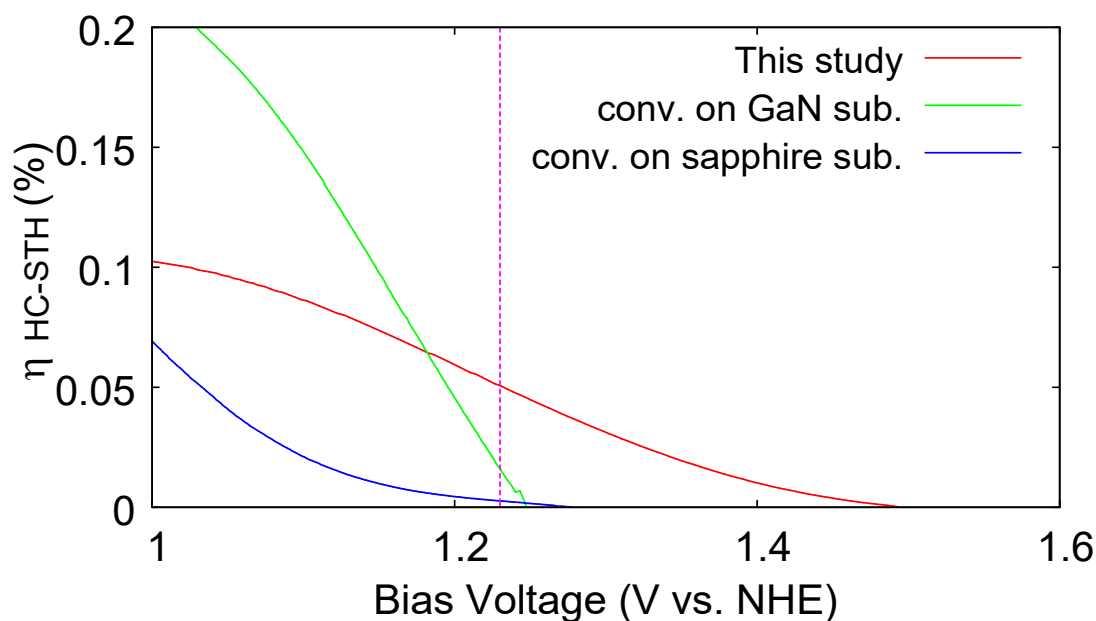


Fig.8-2 100 mW/cm² Xe 光源照射下、0.5 mol/L 硫酸水溶液中における、本研究で最適特性を示したサンプルと、先行研究での最適サンプルの水素生成半反応変換効率[1]

本研究で得られた $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ での半反応 STH 変換効率はいまだに 0.1 %未満の低い値にとどまっているものの、顕著な立ち上がり電圧の向上が確認されたため、表面の u-GaN 層の代わりに低 In 組成であれば InGaN を用いた層構造においても、 $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ を超える電位での還元光電流を取り出せると考えられ、この場合は可視光領域をも光電流として利用可能であるため、変換効率の有意な向上が見られると考えられる。

8.2 GaN/AlN/GaN 分極制御構造フォトカソード研究の将来展望

GaN は 3.4 eV という高いバンドギャップを有する材料であるため、光電流として利用可能な領域は紫外光に限られる。そのため、高い STH 変換効率を得るには、光吸収層の低バンドギャップ化による可視光領域の利用が必要である。しかし、先行研究において調べられた InGaN/AlN/GaN 構造では、 $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ を上回る立ち上がり電圧が実現されていないため、無バイアス水分解の効率を議論することは不可能であった。しかし本研究により、AlN

の成長条件の改善と表面への白金電着により、GaN/AlN/GaN 構造において 0.2 V の立ち上がり電位がシフトすることが確認された。本研究の実験と同条件で測定された、先行研究[1]における InGaN/AlN/GaN 構造の立ち上がり電位を考慮すると、約 10% の In 組成の InGaN を用いても、 $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+)$ での光電流の取り出しが行えることが期待される。

更に In 組成を増やして高効率化を図るには、AlN 成長条件の更なる最適化が必要である。第 6 章での検討は、800°C で成長する AlN に関する、TMAI と NH_3 の供給分圧、およびその結果得られた、800°C で成長した際の最適供給分圧の、650°C から 900°C までの成長温度に対する適用であった。800°C から成長温度を変化させると、高温でも低温でも特性が悪化することより、各温度に対して、分極制御層として AlN を成長することに適した供給分圧条件が独立して存在すると考えられる。その際、GaN キャップ層の成長温度、成長時の原料供給条件も同時に検討する必要がある。さらに、GaN より格子定数の大きい InGaN 光吸収層を、格子緩和させずに u-GaN 同様に厚く積層させることは難しいと考えられるため、光吸収層の膜厚の最適化も行う必要がある。

8.3 第 8 章の参考文献

- [1] A. Nakamura, “Polarization-engineered structure of III-nitride semiconductors for solar energy conversion”, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2017)

付録 A. AlN 層成長時の TMIn 供給の効果

本付録では、分極制御層として用いた AlN 層成長の際に、TMIn を流すことによって、AlN 層の表面平坦性を向上する、サーファクタント効果と呼ばれる現象を用いた、GaN/AlN/GaN フォトカソードの特性について、実験結果を記す。

先行研究[1]において GaN/AlN/GaN フォトカソードの用いる、800°C で成長した AlN を平坦化させる方法として、TMIn を AlN 成長中に流す、サーファクタント効果が試されている。GaN 上に成長した 4 nm の AlN の表面平坦性の向上は Fig.A-1 の通り報告されている。

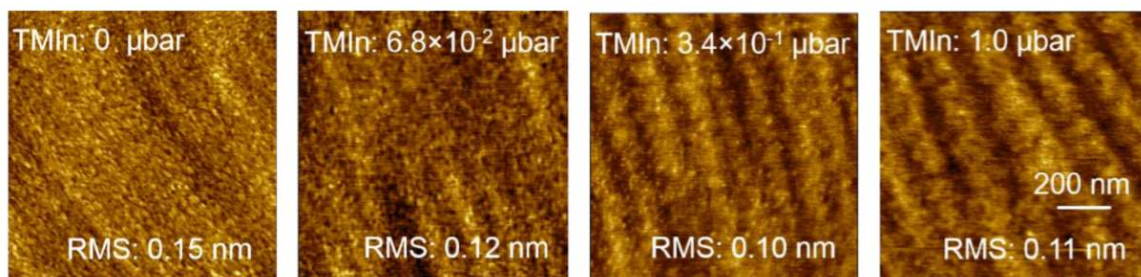


Fig.A-1 800°C成長、膜厚 4 nm の AlN 表面 AFM 像と、TMIn 供給量の関係[1]

(TMAI 供給分圧: 0.28 μbar、NH₃ 供給分圧 : 0.52 mbar)

Fig.A-1 の、TMIn 3.4×10^{-1} μbar 供給を成長中に施した AlN を用いた GaN/AlN/GaN フォトカソードについて、白金を強度 100 mW/cm² の Xe 光照射下で電着の有無による、同光照射下の、0.5 mol/L の硫酸中での光電気化学測定は、Fig.A-2 のように得られた。

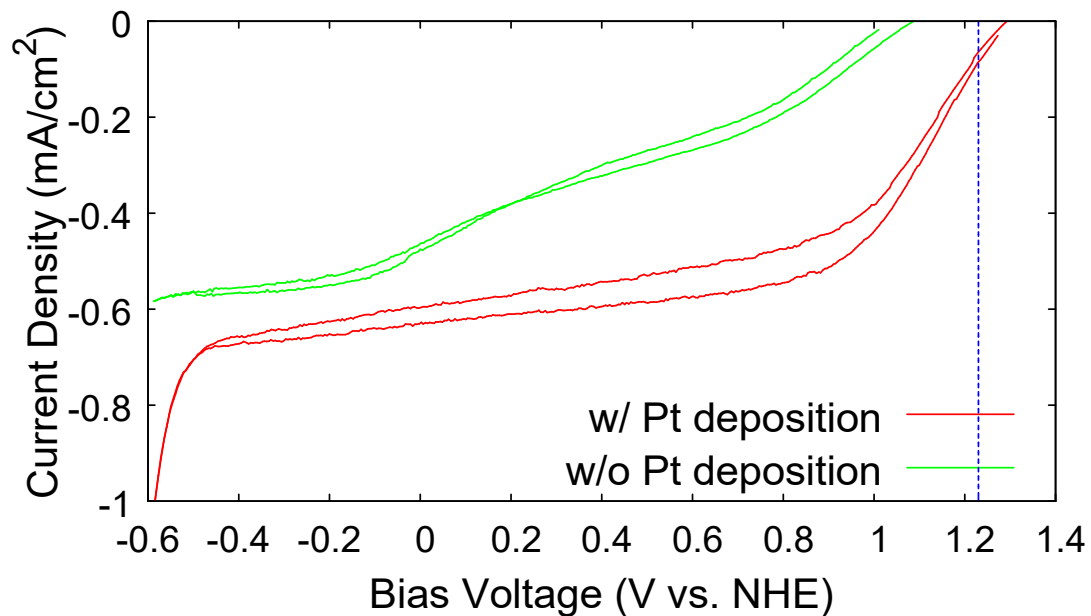


Fig.A-2 In サーファクタント効果を用いた AlN を組み込んだ GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中の I-V 特性 (破線は $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ を表す)

Fig.A-2 の白金付きサンプルの特性を、本研究で最も高い立ち上がり電位を示したサンプル、先行研究での最適特性を示したサンプルと比較すると、Fig.A-3 のようになる。

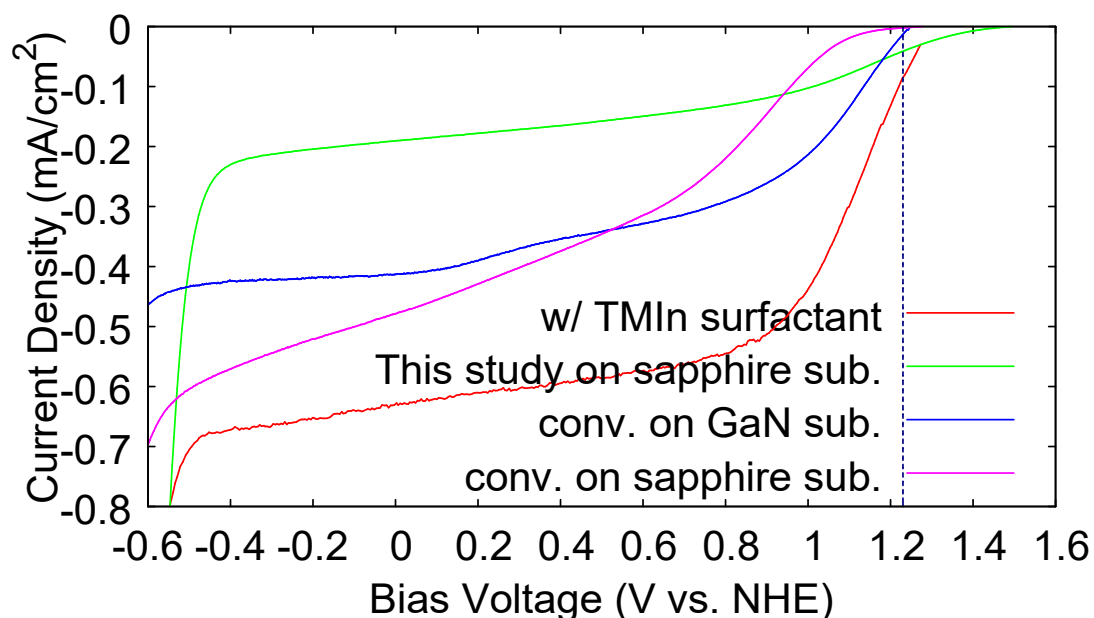


Fig.A-3 In サーファクタント効果を用いた AlN を組み込んだ GaN/AlN/GaN フォトカソードと、本研究、先行研究のそれぞれで得られた最適特性を示すサンプルの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中の I-V 特性 (破線は $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ を表す)

このうち、TMIn サーファクタント効果のサンプルと、GaN 基板、サファイア基板上の先行研究サンプルの特性は同一光源によって測定され、本研究での最適特性サンプルは別の Xe 光源を用いているため、スペクトルの違いにより単純な比較ができないものの、白金担持により、 $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ での電流量 0.08 mA/cm^2 を実現している。半反応 STH 変換効率は Fig.A-4 の通りになり、 $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ において 0.1%の変換効率の実現を確認した。

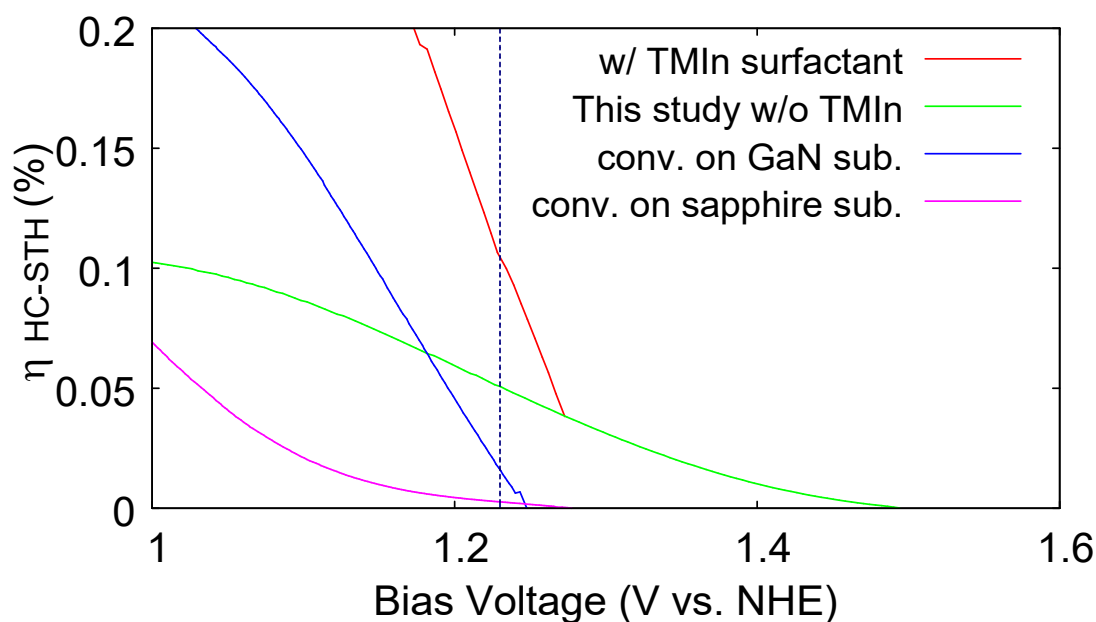


Fig.A-4 In サーファクタント効果を用いた AlN を組み込んだ GaN/AlN/GaN フォトカソードと、本研究、先行研究のそれぞれで得られた最適特性を示すサンプルの 100 mW/cm^2 Xe 光源照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中の半反応 STH 変換効率 (破線は $E^0(\text{H}^+/\text{H}_2)$ を表す)

このことから、本研究で得られた最適 TMAI、 NH_3 供給条件に対して、同様に TMIn をサーファクタントとして用いることによる特性向上を試みた。本研究で得られた最適供給条件は上記の TMIn 供給 AlN において用いた TMAI 供給条件から 4 倍、 NH_3 供給量を 2 倍に設定したものである。よって、TMIn 供給分圧については従来同様の $0.34 \text{ } \mu\text{bar}$ 、 NH_3 供給量との比が同一となる $0.68 \text{ } \mu\text{bar}$ 、そして、TMAI との比が同一となる $1.4 \text{ } \mu\text{bar}$ に設定した場合の特性変化を調べた。結果は Fig.A-5 のように得られた。

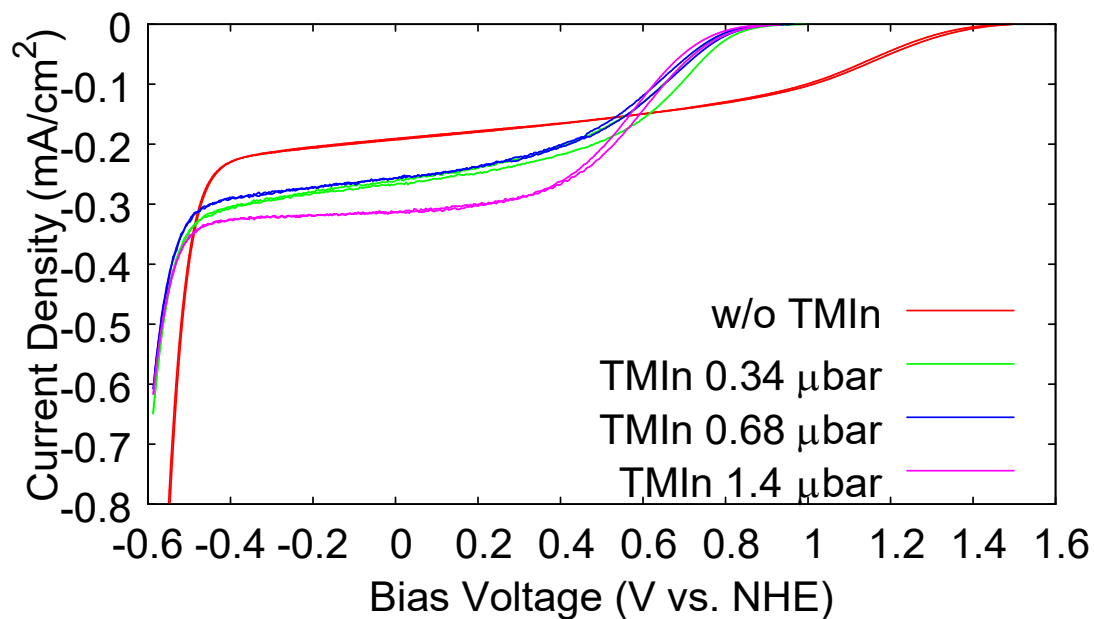


Fig.A-5 TMAI 供給量 1.1 μbar 、 NH_3 供給量 1.0 mbar で成長した AlN に対する TMIn 供給量と、GaN/AlN/GaN フォトカソードの 100 mW/cm^2 Xe 光源光照射下 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 中の I-V 特性

Fig.A-5 より、本研究で検討した AlN 成長条件に TMIn サーファクタント効果を適用すると、今回検討した TMIn 分圧に対しては、還元電流の立ち上がり電位を低下させるという影響が見られた。V/III 比、Al/In 比などに基づいて TMIn 供給条件を設定することの妥当性については不明であり、TMIn 供給量について適切な値を調べる必要がある。

参考文献

- [1] A. Nakamura, “Polarization-engineered structure of III-nitride semiconductors for solar energy conversion”, 東京大学大学院工学系研究科博士論文, (2017)

本研究に関する発表等

国際学会

- [1] H. Maruyama, A. Nakamura, Y. Nakano, K. Fujii, and M. Sugiyama, *nanoGe September Meeting 2017*, Oral, “Pt co-catalyst by photo-electrodeposition on tandem nitride semiconductor photocathode for zero-bias solar water splitting”, Barcelona, Spain, September, (2017)
- [2] H. Maruyama, K. Fujii, Y. Nakano, and M. Sugiyama, *International Workshop on Nitride Semiconductors 2018*, Oral, “Impact of surface morphology of Al(Ga)N interlayer for polarization-engineered water splitting photocathode”, Kanazawa, Japan, November, (2018)

国内学会

- [3] 丸山裕晃, 藤井克司, 杉山正和, 第9回ナノ構造・エピタキシャル成長講演会, 「分極制御窒化物光電極での無バイアス水分解にむけた層構造設計」, ポスター, 札幌市, 2017年7月
- [4] 丸山裕晃, 中村亮裕, 中野義昭, 藤井克司, 杉山正和, 第6回結晶工学未来塾, 「GaN/AlN/GaN フォトカソードに堆積した白金助触媒の光電気化学特性への効果」, ポスター, 目黒区, 2017年11月

謝辞

本研究を行うにあたり、多くの方々のご協力を頂きました。この場をお借りして、感謝申し上げます。

指導教員である、杉山正和教授には、学部生として研究室に配属されてから一貫して、ご多忙の中頻繁に打ち合わせの時間をいただき、ご指導いただきました。研究、実験方針の立て方、実験結果の考察、実験装置の故障時の対処、学会発表に向けたアブストラクト、発表スライドに関する添削など、どの点においても、広い学識を元に正確かつ鋭いご指摘、ご助言をいただき、研究を滞りなく進めることが可能となりました。

理化学研究所の藤井克司研究員には、本研究に関連する分野において、幅広く収集された情報を数多くお伝えいただき、実験手法、実験結果の解釈の際に、数多くのご助言をいただきました。

佐藤正寛助教には、定期的なミーティングにおいて、活発な議論をいただき、中間発表、修士論文審査に向けて多くのご助言をいただきました。また、実験室の引っ越しの際にも多くの協力をいただきました。

渡辺健太郎特任講師には、MOVPE 装置、及び様々な評価用実験装置の使用法について教えていただきました。また、実験室引っ越し後の実験環境を整える上で多くのご協力をいただきました。

中野・種村研究室の中野義昭教授、種村拓夫准教授には、中間報告、修士論文審査に向けて、異なる分野の研究者としての視点に基づく、数多くのご助言を頂きました。

また、本研究で主に使用した実験装置である MOVPE 装置の定期メンテナンス、故障対応の際、マテリアル工学専攻霜垣研究室の霜垣幸浩教授には様々なご助言をいただき、同研究室の出浦桃子助教、中原拓也氏、岩田宗真氏、有井知良氏、朱逸夫氏、王建威氏および本研究室の Hassanet Sodabanlu 特任助教、学術支援職員の加藤豪作氏、渡邊冬馬博士、Kasidit Toprasertpong 博士、金ボラム氏、趙康麟氏には、装置メンテナンスの現場にて数々のご協力をいただきました。特に、加藤豪作氏には装置関連物品の購入やクリーニングに関する業者への手配を全て行っていただき、一部の物品が故障した際には代用品を迅速に手配し、装置使用停止期間の可能な限りの短縮化を図っていただきました。この時のご協力が無ければ、本研究成果をこのように修士論文としてまとめることが困難であったに違いありません。

中野・種村研究室の菅沼貴博氏、渡邊充洋氏には、本研究に関する試行実験に用いた、p-GaN 層活性化のための、RTA 装置の使用方法について教えていただきました。

試行実験として行った GaN 上 Pt 触媒の AES 測定には、ヴェルサイユ大学の Damien Aureau 博士、そして東京大学大規模集積システム設計教育研究センター学術支援専門職員の太田悦子氏にご協力いただきました。

また、1100°C成長 AlGaN の組成、膜厚測定に向けて、スペクトリス株式会社 Malvern Panalytical 事業部の瀬尾公一氏に、逆格子マッピング測定を行っていただきました。

電気化学測定に関しては、本研究室の Fahd Khan 氏、今関裕貴氏、Supawan Ngamprapawat 氏と数多くの議論を行いました。とりわけ、今関裕貴氏とはサンプル作製、サンプル評価のあらゆる工程に対して、手法の改善について議論し、実験室の引っ越しの際にも、数多くのご協力を頂きました。さらに、測定装置の故障や不具合が疑われた際の特性試験についても数多くのご助言、ご協力を頂き、実験結果の妥当性を検討する上で、これらの特性試験は大変有意義なものとなりました。

本研究は、学部 4 年時に培った技術的背景無しには成し得なかったものです。本研究室の元学術支援職員で、現理化学研究所の小池佳代博士、及び本研究室卒業生の中村亮裕博士には、学部 4 年時に、GaN 系半導体の結晶成長から光電気化学測定に至るまで、様々な実験手法と結果の解釈法について教えていただき、大変お世話になりました。また、岩井耀平氏には、実験サンプル作製の方法、各種の光電気化学測定方法について詳細に教えていただきました。更に、小池佳代博士には、研究室を移られてからも、MOVPE 装置のメンテナンス、電気化学測定装置、試薬に関するご助言をいただきました。中村亮裕博士には実験結果の科学的な考察、得られた結果を踏まえた次の実験方針の立て方など、研究そのものへの取り組み方を徹底的に教えていただきました。そのおかげで、修士課程の研究として、本研究に取り組むことができました。

本研究を、中野・杉山・種村研究室の一員として取り組む際に関わった全ての皆様へ感謝いたします。

最後に、修士課程への進学、修士課程での研究生活を支えてくださった家族、友人の皆様に深く感謝申し上げます。

2019 年 1 月
丸山裕晃