

博士論文

Doctoral Dissertation

NiO 担持による

n 型 GaN 光電気化学電極を用いた

水分解反応の最適化

Optimization of water splitting by using NiO loaded

n-type GaN photoelectrode

東京大学工学部 杉山研究室

小池佳代

School of Engineering, The University of Tokyo

Kayo Koike

2017 年 1 月提出

論文要旨

太陽光エネルギーを水素エネルギーとして貯蔵するシステムが注目を集める中、本研究では半導体を用いた光電気化学反応による水分解水素生成に焦点を当てて研究を行った。GaNはそのバンド端の位置から水分解できる半導体材料として知られているが、それ以外にも化学的に安定であることや構造化が可能であるなどの利点もある。しかし、実際にn型GaN光電極を用いて光電気化学反応を行うとGaN表面が陽極酸化されてしまうため、安定した光電流を得ることが困難である。この問題を解決するために、n型GaN表面上にNiOを担持し陽極酸化を抑制する手法が提案されていたが、その具体的な担持の再現性や反応メカニズムは明らかにされていなかった。そこで、簡単で再現性良く担持できるNiO材料と手法が確立できないかと考えた。本研究では、n型GaN上へ新規手法によるNiO担持効果の確認と担持条件の最適化、n型GaNとNiOの反応メカニズムを明らかにすることを目的とした。

これまでのNiO担持手法には市販のMOD（有機金属分解法）コート剤が使われていたが、構成物質が明らかでない上に高温での焼成が必要であった。しかし、本研究で提案する新規手法には、合成したNi(OH)₂分散液を用いることで溶媒エタノール以外の有機物は含まないため低温での焼成が可能となった。最も特徴的なのは、Ni(OH)₂分散液は分散性が高く、NiOが島状に担持される点である。このようにしてn型GaN上へ担持した島状NiOとNiO層をn型GaN単体と比較することで、島状NiOだけに見られる効果を確認することができた。本論文は、このNiO担持によるn型GaN光電気化学電極を用いた水分解反応の最適化についてまとめたもので、全部で8章より構成されている。

第1章は序論となっており、CO₂排出削減の必要性に加えて、太陽光エネルギー変換・貯蔵について、さらに過去の検討事例について述べた後、本研究の動機について述べている。

第2章は実験について述べた章であり、実験に用いたセルの構成および使用方法、電気化学的な測定手法やサンプルの評価手法について述べている。

第3章はn型GaNのキャリア濃度と電解液に対する光電気化学反応の安定性について評価した結果を述べており、キャリア濃度が高いほど陽極酸化が激

しく進むことや電解液には水酸化ナトリウム水溶液を用いることが安定した反応の鍵となることなどを示した。

第4章はn型GaN上へ新規手法で担持したNiOの電解液依存性について比較した結果について述べており、NiOは酸性電解液で溶解するためその効果は見られず、アルカリ性電解液で陽極酸化防止効果を発揮できることを示した。

第5章はn型GaN上の島状NiOとNiO層の光電気化学特性の違いとその効果について述べており、NiO層として担持したNiOは抵抗が高いために反応がほとんど起こらないことを明らかにした。すなわち、Ni(OH)₂分散液による島状NiOとしての優れた陽極酸化防止効果について示した。

第6章は島状NiOの担持量と光電流密度の時間変化の関係性と、n型GaNのキャリア濃度を変化させた場合のNiOの担持効果への影響について述べており、NiO担持量により光電流密度の時間変化傾向を制御ができることやn型GaN自体が高抵抗にならないキャリア濃度であればNiOによる陽極酸化防止効果に影響を与えないことを示した。

第7章は反応メカニズムについて考察した章である。まず、NiOは反応前Ni²⁺（無色）であるが反応後は黒く変色するためNi³⁺に変化しながら反応が進んでいると考えられる。また、GaNとNiOのそれぞれのバンド端位置からNiO価電子帯がGaN価電子帯位置よりも酸素発生電位に近いことから、正孔がNiO価電子帯を経由して反応が起こっているというメカニズムを提案している。このことがGaNを陽極酸化させない材料として効果を示す理由であると考えている。

第8章は本研究の結言となる章である。

また付録として、付録IにNi(OH)₂分散液の合成方法の違いによって陽極酸化防止効果に影響があるのかについて比較した結果を付けた。

付録IIにn型GaNとn型GaN上へのNiO担持による光電流密度の長時間測定により反応の安定性について比較した結果を付けた。

付録IIIにn型GaN上へNiO以外の材料として、CoO_xとRuO_xを担持し光電気化学特性について比較した結果を付けた。

以上のように、本研究からn型GaN上への新規NiO担持手法の優れた陽極酸化防止効果を示すことに成功し、その反応メカニズムから半導体電極と陽極酸化防止材料との組み合わせに必要な条件を提示することができた。

Abstract

Recently, hydrogen energy systems applying solar energy are drawing considerable attention for use as energy storage. This thesis focuses on hydrogen generation using semiconductor by photoelectrochemical water splitting. GaN is a suitable material for this method because its bandgap allows water splitting. GaN also has such advantages as good chemical stability and easy structure formation. However, it is difficult to maintain stable photocurrent with the n-type GaN photoelectrode due to anodic corrosion in photoelectrochemical reactions although GaN has chemical stability. In order to overcome this corrosion problem, NiO loading has been proposed. However, details of the NiO-loading procedure such as loading process repeatability and NiO-loaded n-type GaN properties are not clear. Therefore, a NiO-loading procedure for achieving simple and good repeatability are proposed in this thesis. The evaluation and optimization of this new NiO loaded n-type GaN were performed and the reaction mechanism of water splitting with using NiO-loaded n-type GaN is clarified.

Specifically, metal organic decomposition (MOD) coating solution was used for NiO-loading on n-type GaN in previous studies, however, the constituent materials of MOD were not clear and high temperature annealing conditions were required in the loading process. In contrast, the proposed new NiO-loading method uses $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dispersed solution, which contains no organic solvents except for ethanol and can be loaded by low temperature annealing. It should be noted that $\text{Ni}(\text{OH})_2$ dispersed solution has high dispersibility and can be successfully loaded on GaN with a NiO island shape.

This thesis also discusses the optimization of water splitting by using NiO loaded n-type GaN photoelectrode.

Chapter 1 provides the background of this research. It discusses the requirement of CO_2 exhaust reduction in earth, and requirement of solar energy conversion and storage. Previous reports using NiO loaded on n-type GaN photoelectrode and goals of this research are also discussed.

Chapter 2 presents fundamental theories for the analysis and experiments used for the evaluation of used samples. The details of photoelectrochemical and electrochemical measurement methods are also discussed.

Chapter 3 shows the results of photoelectrochemical reaction stability of n-type GaN without NiO-loading depending on the n-type GaN carrier concentration and aqueous electrolytes. It was confirmed that the GaN surface etching with high carrier concentration was faster than that for low carrier concentration, and the key to stable reaction was using NaOH electrolyte.

Chapter 4 discusses the effectiveness of the n-type GaN using a new NiO-loading method dependent on aqueous electrolytes. The NiO worked only in basic solutions, and NiO dissolved in acidic solutions.

Chapter 5 describes the differences of the photoelectrochemical properties between the NiO islands and NiO layer on n-type GaN. The NiO layer sample showed rarely reaction due to the high resistivity. The NiO island, which was prepared by the new loading method of Ni(OH)₂ dispersed solution, showed excellent catalytic properties.

Chapter 6 discusses the relationship between NiO-loading ratio and time variation of the photocurrent density. The effects of NiO-loading when the n-type GaN carrier concentration were changed are also discussed. NiO-loading ratio can change the photocurrent density as a function of time. In addition, it was found that the carrier concentration did not affect NiO loading effect if the n-type GaN is not the high resistivity.

Chapter 7 discusses the reaction mechanism. In this chapter, it is proposed that the loaded NiO be changed from Ni²⁺ to Ni³⁺ during the photoelectrochemical reaction. In addition, the band diagram relationship between GaN and NiO are discussed. Since the NiO valence band edge energy is just below the oxygen evolution redox energy and is closer than that for the GaN valence band edge energy, the hole is generated in n-type GaN as electron-hole pair with light irradiation transporting to the NiO valence band,

and is used for oxygen generation. This is the reason why the anodic corrosion of GaN is suppressed by the NiO.

Chapter 8 provides the summary of the research.

There are three appendices in this thesis: Appendix I compared the effectiveness of the NiO using different synthetic Ni(OH)_2 dispersed solutions.

Appendix II discusses the long time measurements of photocurrent densities for GaN with and without NiO-loading.

Appendix III shows the effects of another materials for suppressing GaN anodic corrosion. The photoelectrochemical properties of CoO_x and RuO_x loaded n-type GaN are also discussed.

These results showed that the new NiO-loading method has excellent performance, and indicated that the condition required for combining semiconductor electrodes and loading materials can be determined from the reaction mechanism of the NiO.

目次

目次

第1章 序論	1
1-1 近年のエネルギー問題と代替エネルギー.....	1
1-2 半導体を用いた光電気化学による水分解.....	3
1-3 窒化ガリウム (GaN) の特徴.....	4
1-4 n型 GaN 光電極の光電気化学反応と陽極酸化.....	5
1-5 NiO 担持による陽極酸化の抑制.....	8
1-6 本研究の目的と論文構成.....	9
1-7 参考文献.....	10
第2章 実験原理および測定手法	15
2-1 有機金属気相成長法.....	15
2-2 GaN 評価装置.....	16
2-2-1 ホール測定法.....	16
2-2-2 走査型電子顕微鏡.....	18
2-2-3 エネルギー分散 X 線分光法.....	19
2-2-4 透過型電子顕微鏡.....	20
2-2-5 原子間力顕微鏡.....	21
2-2-6 X 線光電子分光法.....	22
2-3 電気化学的測定手法.....	23
2-4 基準電極.....	24
2-5 GaN 光電極を用いた電気化学測定.....	25
2-5-1 サンプル作製.....	25
2-5-2 2 電極系と 3 電極系の電気化学測定.....	26
2-5-3 インピーダンス測定とフラットバンド電位の算出.....	26

目次

2-5-4	電流—電圧測定.....	28
2-5-5	光電流密度の時間変化測定.....	30
2-6	MOD（有機金属分解）法.....	31
2-7	参考文献.....	32
第3章	n型 GaN 光電極を用いた光電気化学特性のキャリア濃度と電解液依存性..	34
3-1	目的.....	34
3-2	実験方法.....	34
3-3	結果と考察.....	36
3-3-1	n型 GaN キャリア濃度と電解液依存性.....	36
3-3-2	電解液による反応の違い.....	42
3-4	まとめ.....	47
3-5	参考文献.....	48
第4章	n型 GaN 光電極上に担持した NiO と電解液依存性.....	50
4-1	目的.....	50
4-2	実験方法.....	50
4-3	結果と考察.....	52
4-3-1	Ni(OH) ₂ 分散液担持による NiO の評価.....	52
4-3-2	フラットバンド電位の算出.....	52
4-3-3	Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル).....	54
4-3-4	光電流密度—時間 (i-t) 測定.....	55
4-3-5	GaN 表面観察.....	57
4-3-6	電解液の違いによる GaN 上の NiO 担持の効果.....	60
4-4	まとめ.....	61
4-5	参考文献.....	62
第5章	n型 GaN 光電極上に担持した島状 NiO と NiO 層の比較.....	64

目次

5-1	目的	64
5-2	実験方法	64
5-3	結果と考察	66
5-3-1	島状 NiO と NiO 層の比較	66
5-3-2	フラットバンド電位の算出	68
5-3-3	Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)	68
5-3-4	光電流密度—時間 (i-t) 測定	70
5-3-5	GaN 表面観察	71
5-3-6	島状 NiO の役割	73
5-4	まとめ	73
5-5	参考文献	74
第 6 章	GaN キャリア濃度と NiO 担持量の陽極酸化防止効果への影響	76
6-1	目的	76
6-2	実験方法	76
6-3	結果と考察	79
6-3-1	NiO 担持量を変えたサンプルの表面観察	79
6-3-2	フラットバンド電位の算出	80
6-3-3	Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)	81
6-3-4	光電流密度—時間 (i-t) 測定	82
6-3-5	GaN 表面観察	83
6-3-6	フラットバンド電位の算出	85
6-3-7	Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)	86
6-3-8	光電流密度—時間 (i-t) 測定	87
6-3-9	GaN 表面観察	88
6-4	まとめ	91

目次

6-5 参考文献.....	92
第7章 NiO と n 型 GaN の反応機構とバンドモデル.....	93
7-1 目的.....	93
7-2 NiO 価数変化.....	93
7-3 反応機構.....	96
7-4 バンドモデル.....	98
7-5 まとめ.....	99
7-6 参考文献.....	99
第8章 結言.....	101
I Ni(OH)₂分散液の種類による効果の違い.....	103
I-1 目的.....	103
I-2 実験方法.....	103
I-3 結果と考察.....	106
I-3-1 Ni(OH) ₂ 分散液の合成方法と n 型 GaN 上の NiO 形状比較.....	106
I-3-2 フラットバンド電位の算出.....	109
I-3-3 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル).....	111
I-3-4 光電流密度一時間 (i-t) 測定.....	112
I-3-5 GaN 表面観察.....	115
I-4 まとめ.....	117
I-5 参考文献.....	118
II n 型 GaN 光電極と NiO 担持の長時間測定.....	119
II-1 目的.....	119
II-2 実験方法.....	119
II-3 結果と考察.....	121

目次

II-3-1	光電流密度—時間 (i-t) 測定.....	121
II-3-2	GaN 表面観察.....	123
II-4	まとめ.....	124
III	n 型 GaN 上に担持した CoO_x, RuO_x の効果.....	125
III-1	目的.....	125
III-2	実験方法.....	125
III-3	結果と考察.....	128
III-3-1	分散液担持による n 型 GaN 上の金属酸化物の形状観察.....	128
III-3-2	光電流密度—時間 (i-t) 測定.....	129
III-3-3	GaN 表面観察.....	131
III-4	まとめ.....	135
III-5	参考文献.....	136
	謝辞.....	137
	業績リスト.....	139

第1章

第1章 序論

1-1 近年のエネルギー問題と代替エネルギー

私たち人類が現在使用している主要エネルギーには、石炭・石油・天然ガスなどがあり、これらを化石燃料と呼んでいる。化石燃料の枯渇が危惧されながらも、世界のエネルギー消費量は現在も増え続けている状態にある。2040年には、現在の消費量の約30%増加するとの予測もある[1]。また、世界の温室効果ガスの排出量も増え続けており、大気汚染や気候変動なども深刻化してきている。2040年の二酸化炭素排出量は、現在よりも20%増える見込みで、これは世界気温が3.6°C上昇するほどの深刻な状況である[1]。そのため現在、この気温上昇率を2°Cまでに抑えようとする政策が掲げられている[2]。2015年に開かれたCOP21でも日本は2030年までにCO₂を2013年度比の26%削減すると約束している[3]。この目標を達成するには、エネルギー構成を石炭・石油・天然ガスから再生可能エネルギーへとシフトしていくことが必須である[4]。

2013年の再生可能エネルギー技術への助成金により、再生可能エネルギーは急速に普及してきている[5]。全世界で見ると、再生可能エネルギーで最も多いのが風力発電で、次いで水力発電、次に太陽光・太陽熱発電であるが、日本では太陽光発電が大きな割合を占めている。CO₂排出量を減らすためにも、化石燃料の代替エネルギーとしても、今まで以上に再生可能エネルギーは重要であり、今後は発電量をどのようにコントロールし、既存の電力システムに統合していくかも課題である。発電量のコントロールには、再生可能エネルギーの発電量が天候などの条件によって変動してしまう問題点をエネルギー貯蔵により調整する必要があるが、貯蔵をどのような形で行うのが良いのかという大きな課題が残されている。現在のところ、ほとんどの場合、再生可能エネルギーの貯蔵には二次電池（鉛蓄電池、リチウムイオン電池、レドックス・フロー電池、NAS電池など）が用いられている。ただし、大容量の貯蔵にはそれだけ大きく重い電池が必要になりコスト面の問題や自然放電というデメリットもある。最近では、これに替わる貯蔵方法として、再生可能エネルギーの発電による水分解水素貯蔵が提案されており[6, 7]、水分解セル、水素貯蔵装置や再度発電する際の燃料電池などさまざまな方面から研究が進められている[8-12]。

第1章

水素として貯蔵した場合のメリットとして、電池と同じエネルギーを蓄えるにはタンクを大きくするだけで良く大容量になるほど低コストとなることや電池のような自然放電が起きないため長期保存にも向いていることなどが挙げられる。また、輸入や輸出など運搬も容易である。再生可能エネルギー由来の水素はCO₂を排出しない水素社会を実現するものであり、究極のクリーンエネルギーと言われている。水素燃料自動車「MIRAI」や東芝「H₂One」などの登場により水素社会は身近なものになりつつある[7, 13, 14].

図 1.1 に示すように、太陽光発電 (PV) + 電気分解セル (EC) という組み合わせによる水素生成の効率が良いことは知られているが[15-17], システムが複雑で、コストが高いなどの点から光触媒や光電極のように光から直接水素を生成する方法が有利な点も多い[18-24]. 本研究では、システムの簡便性やコストの面から有利であると考えられる後者の光電極を用いた光電気化学による水分解水素生成によって研究を行った。

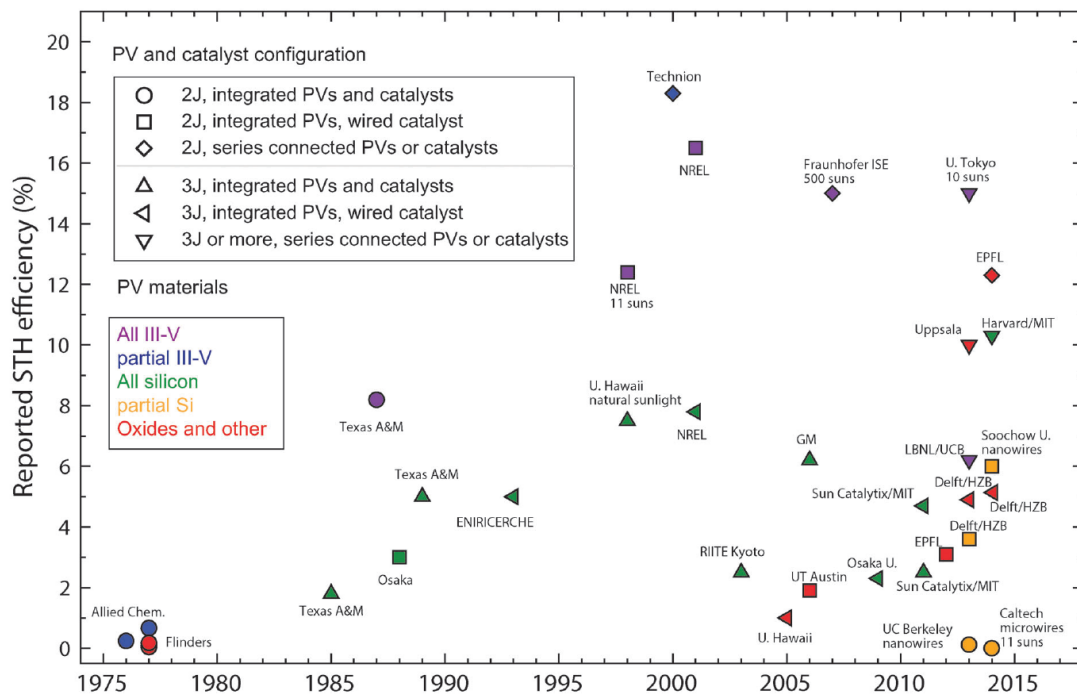
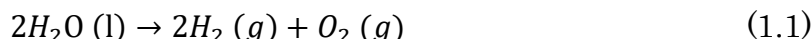


図 1.1 PV+触媒の組み合わせと光から水素エネルギーへの変換効率 (STH) の動向[15].

第 1 章

1-2 半導体を用いた光電気化学による水分解

水の電気分解は水に電気を流すと水素と酸素を生成するという非常にシンプルな反応である。全体の反応式は以下の通り示される。



一方、光電気化学による水分解とは、半導体に光を照射し電流に変換して起こす反応のことで、このような半導体のことを光触媒や光電極などと呼ぶ。半導体電極による光電気化学反応の水分解に関する最初の明確な報告は、1972 年の TiO_2 電極を用いて実験を行った本多-藤嶋効果である[25]。これにより、光エネルギー(太陽光)から化学エネルギーに直接変換できることを証明した。

ここで、光照射のみによって水分解可能な半導体電極にはどういった条件が求められるのかを示しておく。まず 1 つ目は、バンド端電位が水素発生と酸素発生電位をまたいでいることである。図 1.2 に水素・酸素発生電位といくつかの半導体のバンド端位置とを示した。先ほど示したような TiO_2 では、水素発生電位と TiO_2 の伝導帯とが近すぎるため電圧印加なしでは水分解が難しい。この図から、この条件に当てはまる材料がそれほど多くないことが分かる。2 つ目の条件は、半導体光電極自体が化学的に安定した材料であることである。これは、電解液に浸しただけですぐに化学反応を起こして溶解してしまうような材料でないことを意味する。3 つ目は、光を効率よく水素に変換できることである。当然ながら、光をより多くの水素に変換できれば、その効率は高いものとなる。そのためには、光電流が高いことが重要であり、半導体のバンドギャップが広い場合はもちろんであるが、多結晶材料ではその結晶性(の低さによる光励起によって生じた電子正孔対が容易に再結合してしまうこと)が問題となり高い光電流を得ることが困難となる。すなわち、光電流を得るためには単結晶材料が有利と考えられる。4 つ目の条件として、可視光吸収までできるようなバンドギャップを持つこととした。これは、必須条件ではないが、半導体で多くの光を吸収することはより多くの水素発生を行うためには重要であり、可視光吸収型の光電極の研究は現在も多く行われている。以上のような条件を考えたとき、1) バンド端電位が水素発生と酸素発生電位をまたぎ、2) 半導体光電極自体が化学的に安定した材料で、3) 高い光電流が期待できる単結晶であり、4) 組成変化により

第1章

可視光吸収も期待できる窒化ガリウム (GaN) は水分解に適した材料の一つである[26-30].

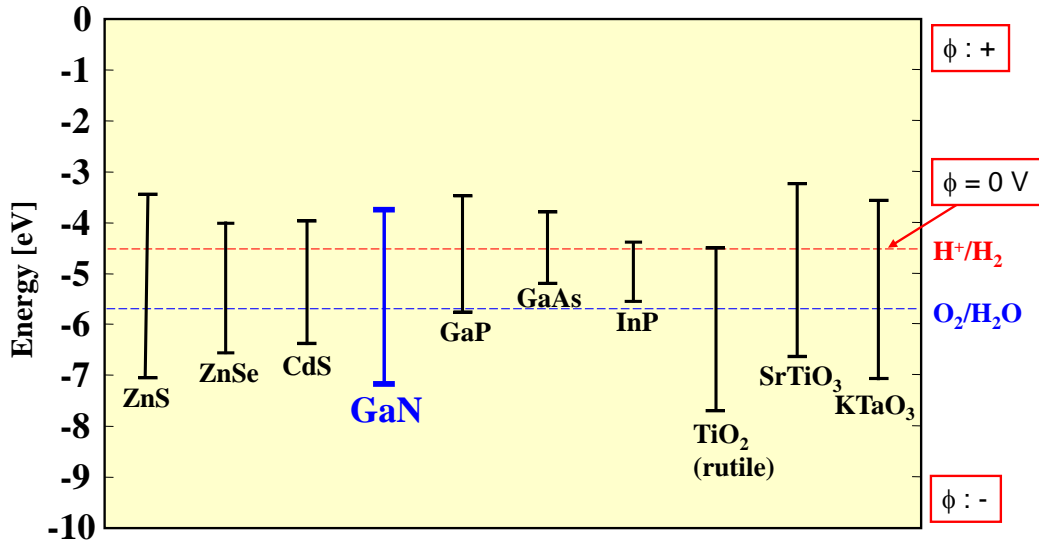


図 1.2 水素・酸素発生電位と半導体のバンド端位置.

1-3 窒化ガリウム (GaN) の特徴

本研究では、1-2 に示したように光電極として優れた条件を持つことから窒化ガリウムを用いている。ここで窒化ガリウムがどのような材料であることを示しておく。結晶成長を行う際、用いる基板が同じ材料であれば格子定数のずれがなく、結晶性の良い層を作ることは容易であるが、GaN の基板は作製が難しく、ヘテロ基板上 (サファイア基板, Si 基板など) への成長が必要であったため、結晶性の良いものを得られなかった。また、残留水素による Mg アクセプタの不活性により p 型 GaN が高抵抗であるという問題もあった。しかし、エピタキシャル成長の技術が進歩することで品質は改善し[31-34]、現在では様々な用途に使われている。青色・白色 LED などは既に生活に馴染みのある製品となっている。窒化ガリウム (GaN) のバンドギャップは 3.4 eV である。大きな特徴として、窒化物半導体の III 族組成を Al-Ga-In と変えることで紫外から赤外までの幅広い領域のバンドギャップを持つ材料である。図 1.3 に示すように、AlN では 6.2 eV, InN では 0.7 eV のバンドギャップを持つ。1-2 で水分解に適した半導体として、可視光吸収できることを示したが、GaN は InGaN とすることで可

第 1 章

視光までカバーすることのできる材料である[35, 36]. また, 窒化ガリウムには Si ドープした n 型 GaN と Mg ドープした p 型 GaN とがあるが, 光電極としては結晶性の良いものが適していることから n 型での特性が良好であることが知られている[37]. 本研究でも, n 型 GaN を用いている.

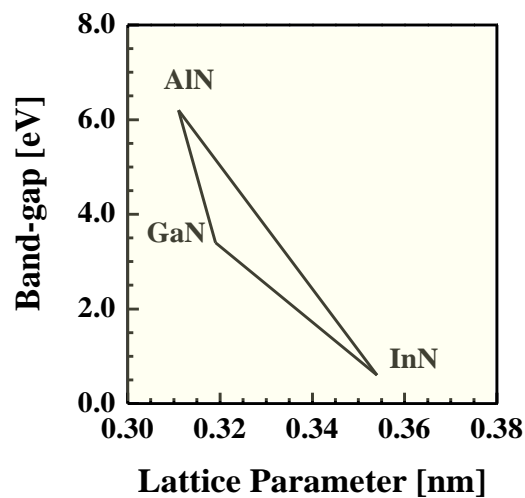


図 1.3 窒化物半導体のバンドギャップと格子定数.

1-4 n 型 GaN 光電極の光電気化学反応と陽極酸化

これまで光電極として n 型 GaN を用いることの利点について示してきた. このうち特に, 化学的安定性については (光電気化学反応による酸化力が非常に強い), 実際に光電気化学反応による水分解を行うと陽極酸化による n 型 GaN 自体の溶解が進んでしまい, 安定した反応を得ることができない. n 型 GaN の陽極酸化と光電流密度の時間変化について調べた結果を図 1.4 に示す[38]. この結果から光電流密度が時間経過とともに低下していることが分かる. この時の n 型 GaN 表面状態を見ると, 陽極酸化により表面が溶解され凹凸が激しくなっている. 詳しい溶解メカニズムについては論文に委ねるが, このように光電流密度の低下と GaN 表面の溶解の関連性が示されている. 安定した光電流密度を得ることは n 型 GaN 陽極酸化を抑制することに他ならない. n 型 GaN の陽極酸化については, 光電気化学反応による水分解の模式図から説明する. 図 1.5

第1章

に n 型 GaN を用いた時の光電化学反応による水分解の模式図を示した. n 型 GaN と電解液が接するとショットキー接合が形成される. そこへ光が照射されると, 半導体で電子正孔対が生じる. 電界によりそれぞれが分離され, 電子は対極側移動し水の還元反応によって水素生成が起きる. 一方, 正孔は GaN 表面へ移動し水の酸化反応によって酸素生成が起きる. このようにして n 型 GaN 光電極を用いた場合には水分解反応が進んでいく. しかし, 実際には図 1.6 に示すような問題が生じる. GaN 表面における正孔による水の酸化反応が遅く, GaN 表面には正孔が溜まっていく. すると, 水の酸化反応だけでなく GaN 自体の溶解に正孔が使われてしまう. この表面に溜まった正孔が光電極の陽極酸化の要因であり, n 型 GaN 光電極を用いた場合の大きな問題点となっている[39-41].

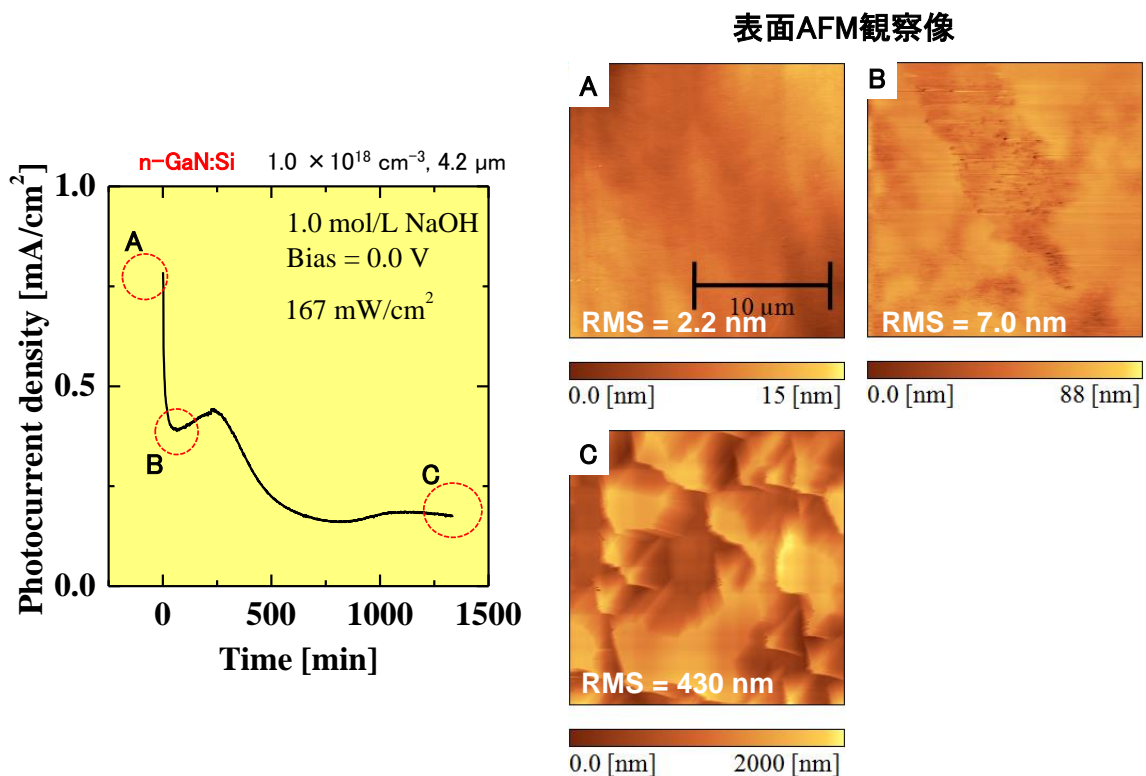


図 1.4 n 型 GaN 光電極の光電流密度の時間変化と AFM による GaN 表面観察結果[38].

第1章

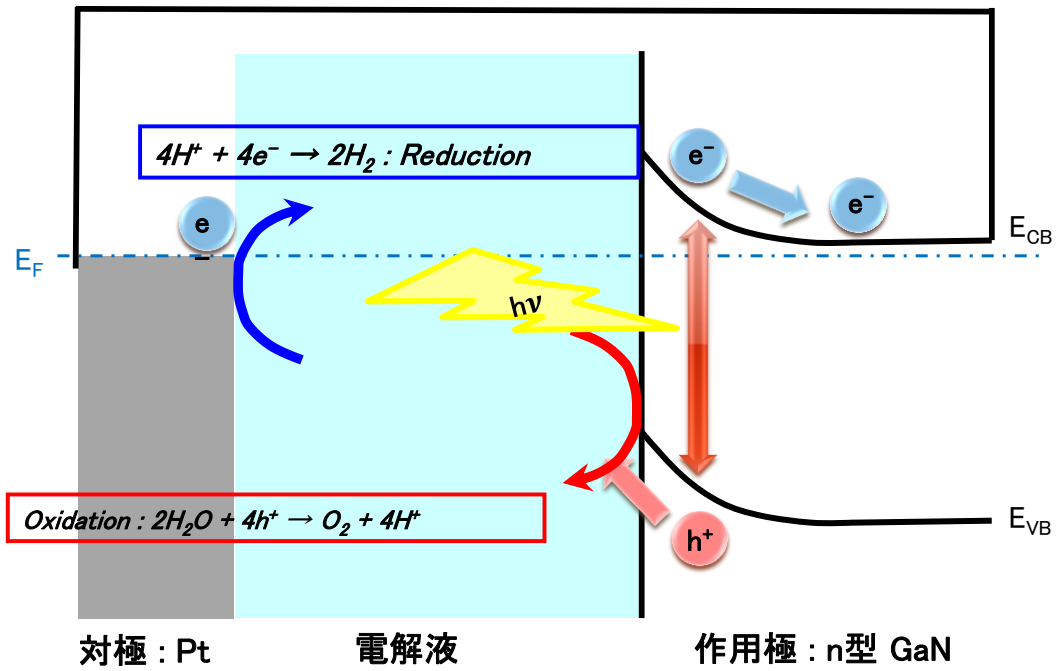


図 1.5 n 型 GaN 光電極を用いた光電気化学反応による水分解の模式図.

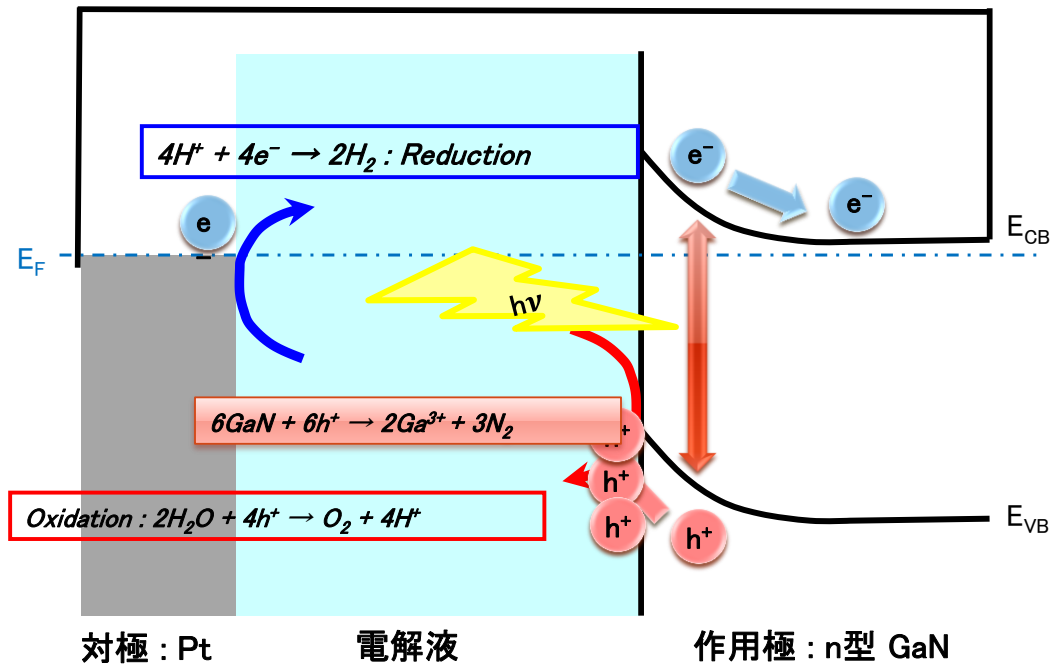


図 1.6 n 型 GaN 光電極の光電気化学反応による水分解と陽極酸化の要因.

第 1 章

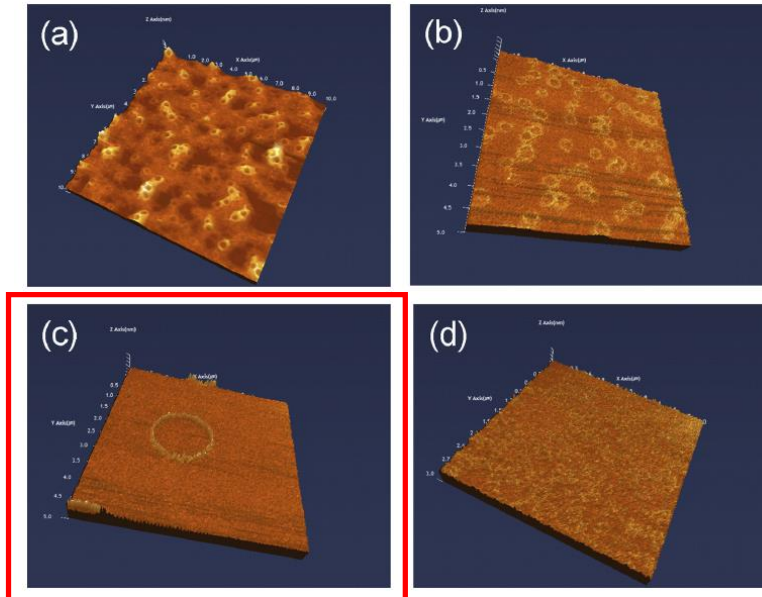
1-5 NiO 担持による陽極酸化の抑制

これまでに示したように、n 型 GaN 光電極の陽極酸化による表面溶解（エッチング）の問題を解決することは大きな課題となっていた。これらを解決する手法として、NiO を n 型 GaN 表面へ担持することで光電流の増加と安定性の向上が観測され、光から水素への変換効率も 10 倍になったという報告がなされた [42]。この論文では NiO 担持条件として、NiO サイズは 10 μm 以下で GaN 面上の NiO 担持量が 0.5~2% が適しているとしているが、その担持法についての詳細は明らかにされていなかった。続いた報告では、市販の MOD（有機金属分解法）コート剤を酢酸ブチルで希釈するという方法により粒子状の NiO を GaN 表面に分散担持し陽極酸化防止効果を得ることができたとしている。この酢酸ブチルとの希釈の割合によって、図 1.7 に示すように NiO 担持形態を変えることができ、(c) のような形状が最も良いとしている [43]。一般的な半導体光電気化学材料の表面保護方法は金属酸化物を層として担持する例が多いが、GaN 上への NiO 層担持はまだ行われていない。さらに、もう 1 つの報告例では、n 型 GaN のキャリア濃度が非常に高い場合、GaN 中の欠陥が多い影響で NiO による陽極酸化防止効果が弱まるとしている [44]。通常、GaN のキャリア濃度が低い場合は欠陥が少ないとされるが、今までの報告で用いられる n 型 GaN のキャリア濃度は $1 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ 以上のものが多く、低キャリア濃度の n 型 GaN に対する NiO による陽極酸化防止効果についても報告がなされていない。さらに、n 型 GaN と NiO 担持についての今までの研究では、NiO 担持により陽極酸化を抑制できることは示されているが、その反応メカニズムについては解明されていない。また、NiO の担持形態や担持量が反応に与える影響を与えるとしながらも、再現性ある NiO 担持手法も提案されていなかった。

いずれにしろ、これらの先行例から、NiO 担持条件として求められるのは、1) NiO が GaN 表面に分散されて担持されていること（表面全体の 0.5~2% 程度が NiO 占有率）、2) NiO サイズは 10 μm 以下であること、3) NiO 担持の再現性が良いことが考えられる。一方、これら NiO 担持の再現性やそれによる陽極酸化防止効果の原因究明はまだなされていない状況にあった。

第 1 章

NiO担持後のAFM観察



■担持方法

MOD(有機金属分解法)コート剤を酢酸ブチルで希釈

(a) 1 : 50, (b) 1 : 100, (c) 1 : 200, (d) 1 : 400

RTA炉: 500°C/15分、酸素雰囲気アニール

図 1.7 MOD コート剤を希釈する酢酸ブチルの量により, n 型 GaN 上の NiO 担持形態を変化させた例[43].

1-6 本研究の目的と論文構成

本研究では, これまでに報告されている NiO 担持方法とは全く異なる新規手法を提案し, NiO 分散担持の再現性を向上するとともに, その効果と条件の最適化, 反応メカニズムを明らかにすることを目的とする.

本論文の構成は, 第 1 章は序論として研究背景や窒化ガリウム, NiO 担持について述べた. 第 2 章では本研究に使用した実験原理や分析装置の原理について述べる. 第 3 章では (NiO 担持を行う際の比較として) NiO を担持していない n 型 GaN のキャリア濃度と電解液に対する光電気化学特性について比較した結果を示す. 第 4 章では新規手法である Ni(OH)₂ 分散液を担持した n 型 GaN の NiO 担持の再現性とその基本特性と電解液依存性を示す. 第 5 章では島状 NiO と NiO 層による陽極酸化防止効果の違いについて示す. 第 6 章では NiO

第 1 章

担持量と n 型 GaN のキャリア濃度の違いによる光電気化学特性の比較を行った結果を示す。第 7 章ではこれまでの結果から考察した GaN と NiO 担持との反応メカニズムについて述べる。第 8 章は本研究の結論を述べる。

また付録として次の内容についても実験を行ったので報告する。付録 I では複数の Ni(OH)₂ 分散液を合成し、n 型 GaN 上へ担持して測定した結果を示す。付録 II では NiO 担持による水分解反応の長時間測定を行った結果を示す。付録 III では NiO 以外の陽極酸化防止材料として、CoO_x や RuO_x を担持して測定した結果を示す。

1-7 参考文献

- [1] W. E. Outlook, "executive summary 2014," 2014.
- [2] W. E. Outlook, "executive summary 2015," 2015.
- [3] 環境省 . (2015). *COP21 の成果と今後* . Available: <http://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/>
- [4] J. A. Turner, "A Realizable Renewable Energy Future," *Science*, vol. 285, p. 687, 1999.
- [5] W. E. Outlook, "executive summary 2013," 2013.
- [6] X. Chen, C. Li, M. Gratzel, R. Kostecki, and S. S. Mao, "Nanomaterials for renewable energy production and storage," *Chem Soc Rev*, vol. 41, pp. 7909-37, Dec 07 2012.
- [7] K. Fujii, S. Nakamura, M. Sugiyama, K. Watanabe, B. Bagheri, and Y. Nakano, "Characteristics of hydrogen generation from water splitting by polymer electrolyte electrochemical cell directly connected with concentrated photovoltaic cell," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 14424-14432, 2013.
- [8] C. C. McCrory, S. Jung, I. M. Ferrer, S. M. Chatman, J. C. Peters, and T. F. Jaramillo, "Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving reaction electrocatalysts for solar water splitting devices," *J Am Chem Soc*, vol. 137, pp. 4347-57, Apr 8 2015.
- [9] R. Sathre, C. D. Scown, W. R. Morrow, J. C. Stevens, I. D. Sharp, J. W. Ager, *et al.*, "Life-cycle net energy assessment of large-scale hydrogen production via photoelectrochemical water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 3264-3278, 2014.

第 1 章

- [10] K. Maeda, "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 12, pp. 237-268, 2011.
- [11] R. Abe, "Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 11, pp. 179-209, 2010.
- [12] O. Khaselev and J. A. Turner, "A Monolithic Photovoltaic Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting," *Science*, vol. 280, p. 425, 1998.
- [13] TOYOTA. トヨタ MIRAI. Available: <http://toyota.jp/mirai/>
- [14] 東芝. 東芝が目指す水素社会. Available: <https://www.toshiba-newenergy.com/>
- [15] J. W. Ager, M. R. Shaner, K. A. Walczak, I. D. Sharp, and S. Ardo, "Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 2811-2824, 2015.
- [16] A. Nakamura, Y. Ota, K. Koike, Y. Hidaka, K. Nishioka, M. Sugiyama, *et al.*, "A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells," *Applied Physics Express*, vol. 8, p. 107101, 2015.
- [17] J. Jia, L. C. Seitz, J. D. Benck, Y. Huo, Y. Chen, J. W. Ng, *et al.*, "Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30," *Nat Commun*, vol. 7, p. 13237, Oct 31 2016.
- [18] K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, and M. Soma, "Study of the Photocatalytic Decomposition of Water Vapor over a NiO-SrTiO₃ Catalyst," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, p. 3657, 1982.
- [19] K. Domen, A. Kudo, T. Onishi, N. Kosugi, and H. Kuroda, "Photocatalytic Decomposition of Water into H₂ and O₂ over NiO/SrTiO₃ Powder. 1. Structure of the Catalyst," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 292, 1986.
- [20] R. Abe, M. Higashi, and K. Domen, "Facile Fabrication of an Efficient Oxynitride TaON Photoanode for Overall Water Splitting into H₂ and O₂ under Visible Light Irradiation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 11828, 2010.
- [21] M. Higashi, K. Domen, and R. Abe, "Highly stable water splitting on oxynitride TaON photoanode system under visible light irradiation," *J Am Chem Soc*, vol. 134, pp. 6968-71, Apr 25 2012.

第 1 章

- [22] M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Kuang, J. Zhao, M. Liu, A. Iwase, *et al.*, "Surface Modification of CoO(x) Loaded BiVO(4) Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation," *J Am Chem Soc*, vol. 137, pp. 5053-60, Apr 22 2015.
- [23] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem Soc Rev*, vol. 38, pp. 253-78, Jan 2009.
- [24] B. A. Pinaud, J. D. Benck, L. C. Seitz, A. J. Forman, Z. Chen, T. G. Deutsch, *et al.*, "Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry," *Energy & Environmental Science*, vol. 6, p. 1983, 2013.
- [25] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, p. 37, 1972.
- [26] M. G. Kibria and Z. Mi, "Artificial photosynthesis using metal/nonmetal-nitride semiconductors: current status, prospects, and challenges," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 2801-2820, 2016.
- [27] K. Fujii and K. Ohkawa, "Hydrogen generation from aqueous water using n-GaN by photoassisted electrolysis," *physica status solidi (c)*, vol. 3, pp. 2270-2273, 2006.
- [28] I. Waki, D. Cohen, R. Lal, U. Mishra, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, "Direct water photoelectrolysis with patterned n-GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 093519, 2007.
- [29] Y. Iwaki, M. Ono, K. Yamaguchi, K. Kusakabe, K. Fujii, and K. Ohkawa, "Nitride photocatalyst to generate hydrogen gas from water," *physica status solidi (c)*, vol. 5, pp. 2349-2351, 2008.
- [30] S. S. Kocha, M. W. Peterson, D. J. Arent, J. M. Redwing, M. A. Tischler, and J. A. Turner, "Electrochemical Investigation of the Gallium Nitride-Aqueous Electrolyte Interface," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, 1995.
- [31] 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," *Applied Physics Letters*, vol. 48, pp. 353-355, 1986.
- [32] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "High-power InGaIn/GaN double heterostructure violet light emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, p. 2390, 1993.
- [33] I. AKASAKI, H. AMANO, Y. KOIDE, K. HIRAMATSU, and N. SAWAKI, "EFFECTS OF AlN BUFFER LAYER ON CRYSTALLOGRAPHIC

第 1 章

- STRUCTURE AND ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF GaN AND Ga_{1-x}Al_xN (0 < x < 0.4) FILMS GROWN ON SAPPHIRE SUBSTRATE BY MOVPE," *J. Cryst. Growth*, vol. 98, p. 209, 1989.
- [34] H. Amano, M. Kito, and K. Hiramatsu, "P-Type Conduction in Mg Doped GaN Treated with Low Energy Electron Beam Irradiation (LEEBI)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, p. 2112, 1989.
- [35] W. Luo, B. Liu, Z. Li, Z. Xie, D. Chen, Z. Zou, *et al.*, "Stable response to visible light of InGaN photoelectrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 262110, 2008.
- [36] J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, "Direct hydrogen gas generation by using InGaN epilayers as working electrodes," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 162107, 2008.
- [37] K. Fujii and K. Ohkawa, "Photoelectrochemical Properties of p-Type GaN in Comparison with n-Type GaN," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. L909-L911, 2005.
- [38] K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, and T. Yao, "Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S635-S638, 2009.
- [39] I. M. Huygens, K. Strubbe, and W. P. Gomes, "Electrochemistry and Photoetching of n-GaN," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, p. 1979, 2000.
- [40] K. Fujii, T. Karasawa, and K. Ohkawa, "Hydrogen Gas Generation by Splitting Aqueous Water Using n-Type GaN Photoelectrode with Anodic Oxidation," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. L543-L545, 2005.
- [41] 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," *physica status solidi (c)*, vol. 4, pp. 2650-2653, 2007.
- [42] T. Hayashi, M. Deura, and K. Ohkawa, "High Stability and Efficiency of GaN Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 112601, 2012.
- [43] S. H. Kim, M. Ebaid, J.-H. Kang, and S.-W. Ryu, "Improved efficiency and stability of GaN photoanode in photoelectrochemical water splitting by NiO cocatalyst," *Applied Surface Science*, vol. 305, pp. 638-641, 2014.

第 1 章

- [44] J.-H. Kang, S. H. Kim, M. Ebaid, J. K. Lee, and S.-W. Ryu, "Efficient photoelectrochemical water splitting by a doping-controlled GaN photoanode coated with NiO cocatalyst," *Acta Materialia*, vol. 79, pp. 188-193, 2014.

第2章

第2章 実験原理および測定手法

この章では、本研究に用いた実験装置や評価機器、測定方法について説明する。本研究で用いる GaN サンプルは MOVPE 装置によって成長を行い、キャリア濃度をホール測定によって評価している。サンプル表面の観察には SEM, EDS, TEM, AFM や XPS などを用いている。GaN 光電極を用いた電気化学、光電気化学測定では、ポテンショスタットを用いたインピーダンス測定とサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定、電圧制御を行わない光電流密度の時間変化 (i-t) 測定を行っている。この章では主に[1-6]を参照している。

2-1 有機金属気相成長法

有機金属気相成長法 (Metal Organic Vapor Phase Epitaxy : MOVPE) は原料として有機金属と水素化物を用いる結晶成長方法である。図 2.1 に代表的な有機金属気相成長装置の模式図を示す[7]。

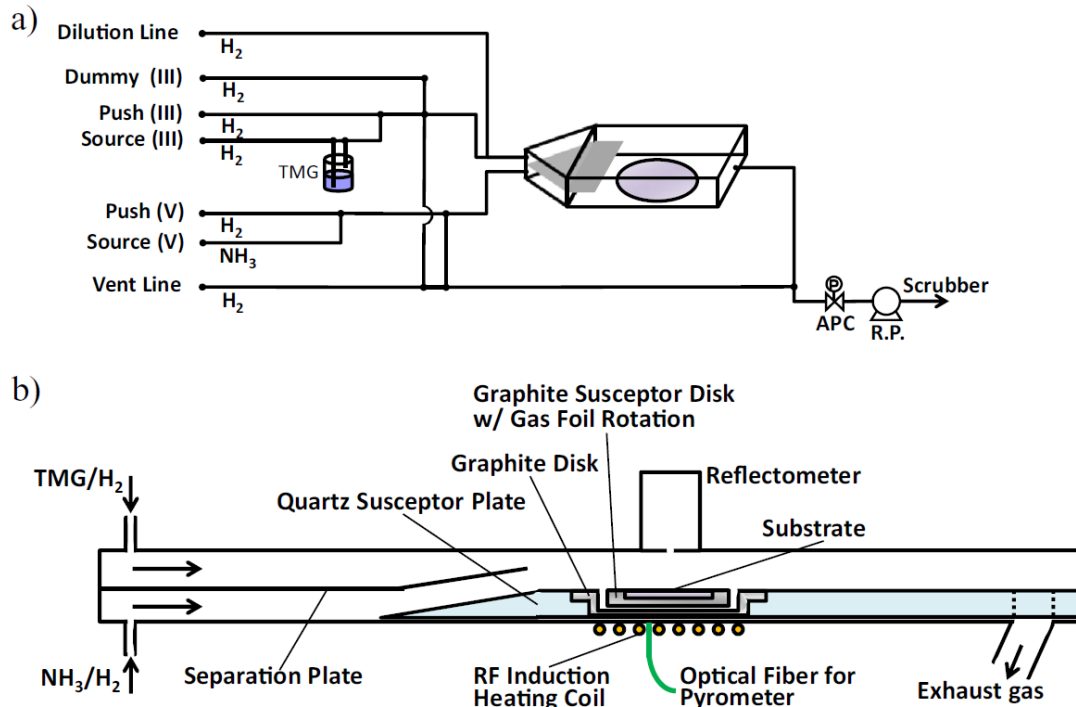


図 2.1 有機金属気相成長装置の概略図。a) 原料供給システム図, b) リアクターの断面図[7]。

第2章

本研究で用いた MOVPE 装置は Aixtron 社製で、III 属 (Ga) 原料としてトリメチルガリウム (Trimethylgallium : TMGa) , V 属 (N) 原料としてアンモニアガス (NH₃) を使用している. また n 型のドーパントとして, 水素で希釈したモノシランガス (SiH₄) を使用している. TMGa のような飽和蒸気圧の高い有機金属材料を用いた結晶成長では安定したガス供給を行うために, 水素や窒素などのキャリアガスを同時に用いる必要がある. また, 図 2.1 b) に示したように GaN を成長する基板はリアクター内のサセプター上に置き, RF コイルヒーターで 1100~1200°C に加熱しながら結晶成長を行う. また, 基板面内の均一性を良くするため, 基板を回転させた状態で成長を行う.

本研究で用いる GaN は厚さ数 μm の膜状の単結晶を単結晶サファイア基板上へ成長を行っており, ヘテロ成長であることから格子不整合がある. そこで, サファイア基板上へ低温バッファ層 (450~550°C) を薄く成長させることで, その上に成長する GaN の欠陥を減らし良好な結晶膜を得ることができる. 本研究で使用するサンプルも低温バッファ層上に成長することで結晶性の良い GaN 層が得られている.

2-2 GaN 評価装置

2-2-1 ホール測定法

電気的評価技術であるホール測定を行うため, 本研究では四探針法の一つである van der Pauw 法を用いた. van der Pauw 法の原理について述べる.

van der Pauw 法は, 半導体薄膜のホール測定に適した方法としてよく用いられる. この手法では, 任意の形状の試料に対するホール効果測定のために考え出されたものであり, 理論的には任意の形状の試料に対応できるようになっているが, 実際の測定では測定電圧間が不均衡になると誤差が生じやすくなるため, 均整のとれた形状とすることが好ましい. 図 2.2 に van der Pauw 法に用いる試料の理想的なものと実用的なものを示す[6]. オーム性電極が 4 箇所必要となる. また, 電極は試料の端面に形成することが理想的であるが, エピタキシャル層のような薄膜には端面へ形成することが難しいため, 試料表面の隅へ形成する. 電極の大きさが試料に対して十分小さければ誤差を小さくできる.

第 2 章

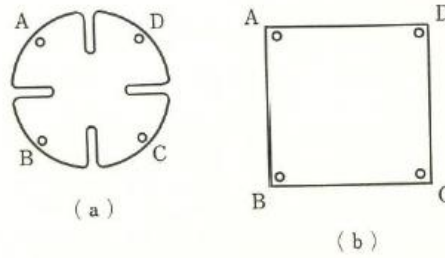


図 2.2 van der Pauw 法に用いる試料と電極位置. (a)理想的な試料, (b)実用的な試料. ABCD は電極位置を示す[6].

次に図 2.2 に示したような試料を用いた場合の測定手順について述べる. 始めは磁界を印加せずに電極 AB 間に電流 I_{AB} を流し, 電極 CD 間の電圧 V_{CD} を測定する. この時の抵抗 $R_{AB,CD}$ を次のように定義する.

$$R_{AB,CD} = \frac{V_{CD}}{I_{AB}} \quad (2.1)$$

次に電極 BC 間に電流 I_{BC} を流し, 電極 DA 間の電圧 V_{DA} を測定する. 先ほどと同様に抵抗 $R_{AB,CD}$ を定義する.

$$R_{BC,DA} = \frac{V_{DA}}{I_{BC}} \quad (2.2)$$

続いて, 電極 AC 間に電流 I_{AC} を流し, 試料面に垂直に磁束密度 B の磁界を印加する. このとき電極 BD 間に生じる電圧を V_{BD} とすると,

$$\Delta R_{AC,BD} = \frac{V_{BD}}{I_{AC}} \quad (2.3)$$

となり, 抵抗率 ρ , キャリア密度 n , キャリア移動度 μ はそれぞれ次のように与えられる.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \cdot \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} \cdot f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right) \quad (2.4)$$

$$n = \frac{B}{e \cdot d \cdot \Delta R_{AC,BD}} \quad (2.5)$$

$$\mu = \frac{d}{B} \cdot \frac{\Delta R_{AC,BD}}{\rho} \quad (2.6)$$

ここで, e は電子の電荷, d はエピタキシャル層の膜厚である. f はエピタキシャル層や試料形状, 電極の位置などから生じる不均一性を補正するための係数であり, $R_{AB,CD}$ および $R_{BC,DA}$ の以下のような関数である.

第 2 章

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left\{ \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right\} \quad (2.7)$$

$R_{AB,CD} > R_{BC,DA}$

(2.7)を解くことで f の値は得ることができる.

2-2-2 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) の装置概要図を図 2.3 に示す[6, 8]. SEM は電子線を利用して試料の表面や欠陥などを高倍率で観察することのできる電子顕微鏡の一つである[9].

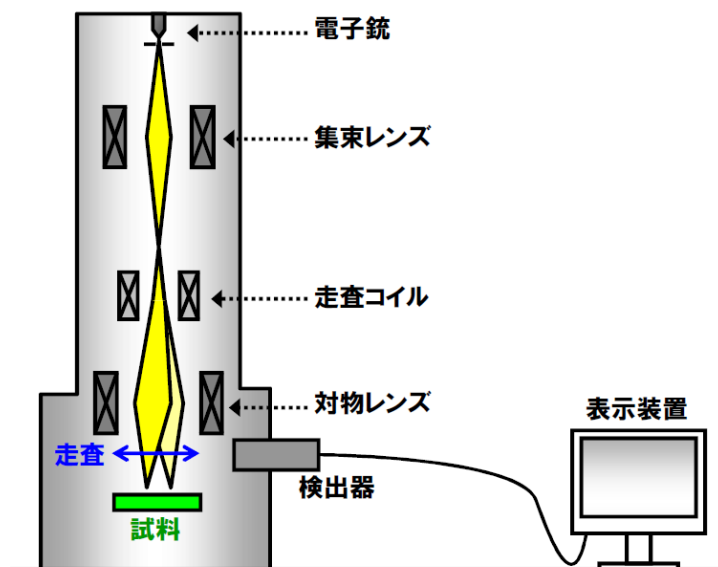


図 2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) の装置概略図[8].

図 2.3 の電子銃から発生した電子線を真空中で加速して数~数十 keV のエネルギーにして, 収束レンズによって電子線を細く絞る. これを試料表面に走査させて, その際に試料から発生した二次電子 (2~5eV のエネルギー) や反射電子 (入射電子のエネルギーから約 50eV 低いエネルギー) を検出し, 画像化することで観察を行う. 電子線照射によって得られる信号 (情報) は二次電子や反射電子だけでなく, オージェ電子, 特性 X 線, カソードルミネッセンスなどがあり, これらを図 2.4 に示す.

第2章

二次電子は、試料の微細な凹凸を反映し、反射電子は試料の組成に依存するため、検出器を複数備えた SEM では様々な表面観察が可能になる。観察可能な材料は導電性のある材料で、絶縁性の材料を観察する場合にはチャージアップ（電子線照射により表面で帯電が起こり、正確な像が得られなくなる）を避けるため導通処理が必要となる。

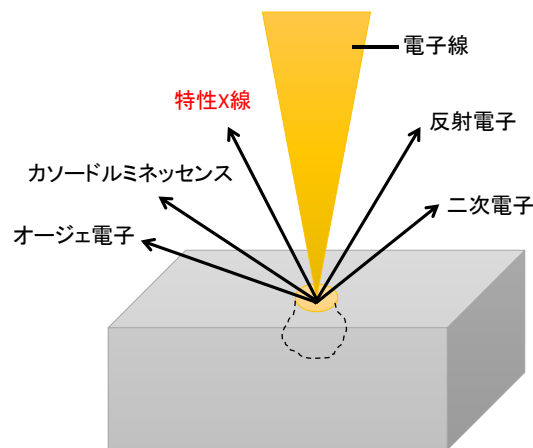


図 2.4 電子線照射によって試料から得られる信号。

2-2-3 エネルギー分散 X 線分光法

エネルギー分散 X 線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDS）は、前述した SEM 観察の原理で細く絞った電子線を試料表面に照射し、その際発生した特性 X 線を検出し、X 線のエネルギーで分光することで材料の組成を分析する[8, 9]。特性 X 線は元素固有のエネルギーであるため、それを検出することで材料を構成する元素の同定を行うことができる。多くの場合、SEM や TEM に付属している。

特性 X 線の発生過程については図 2.5 に示す。電子線照射により内殻電子が励起されて、空孔が発生する。エネルギー的に不安定となった内殻の空孔へ外殻電子が遷移する。このとき、遷移前と後でエネルギー差が生じることで特性 X 線が放出される。このときの X 線の持つエネルギーはその元素と遷移した軌道間に固有のものであるため、このような原理で元素分析が可能となる。元素分析には大きく定性分析と定量分析があり、定性分析では構成元素やそのおおよその割合などを知ることが目的として行われるため結果解析も比較的簡単であるが、定量分析の場合には、正確な組成比を求める必要があるため標準試料が必要に

第2章

なるなど複雑な手順となる。SEMやSTEMでは電子線の形状をスポットや線、面状に照射することができるため、局所分析が可能である。また、マッピング分析を行うと各元素の試料内分布を知ることができる。

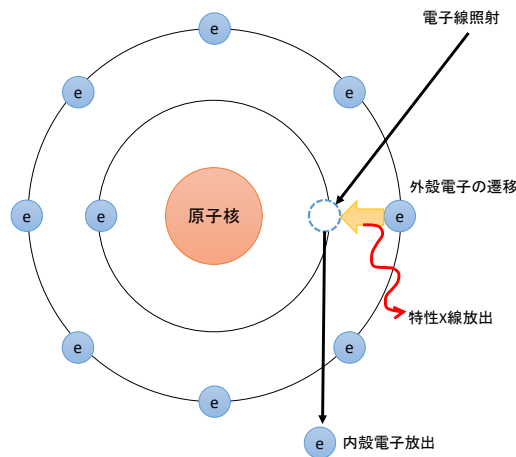


図 2.5 特性 X 線の発生過程.

2-2-4 透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) も SEM と同様に電子顕微鏡の一つで、高い分解能を有する。TEM の装置概略図を図 2.6 に示す[6, 8]。TEM では、測定する試料を薄くし、そこへ加速した電子線を照射する。電子は試料を透過する際、散乱・吸収・回折が起こる。試料から透過もしくは回折して出てきた電子線のいくつかのものを、さらにこの電子線は結像レンズなどいくつかのレンズを通して蛍光板へ拡大投影され、この像の観察を行う。試料の厚さは加速電圧や分解能などによって変わるが、加速電圧 100kV のとき 5~500nm 程度である。また、分解能は加速電圧やレンズの収差係数によって変わってくるが、加速電圧 200kV のとき 0.2~0.3nm である。

第2章

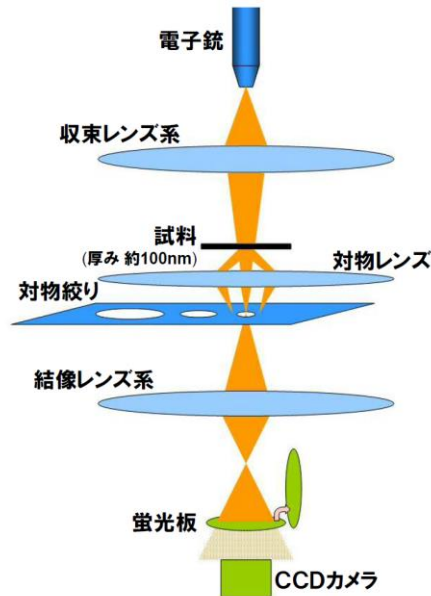


図 2.6 透過型電子顕微鏡 (TEM) の装置概略図[8].

2-2-5 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) は測定試料と探針 (カンチレバー先端のプロブ) との原子間に働く相互作用を検出する測定手法である [6]. AFM の装置概略図を図 2.7 に示す [10]. 試料表面と探針を極小さな力でほぼ接触させて、カンチレバー背面にはレーザーが当てられており、そのカンチレバーのたわみ量が一定となるように試料間距離と探針を制御しながら、試料表面を走査し表面形状の観察を行う. AFM 観察を行う試料は絶縁性の材料であっても測定可能であるが、試料背面が平坦でないものや表面凹凸が激しいものなどは正確に測定できない場合があるので注意が必要となる.

測定表面の面内粗さを比較するため、本研究では自乗平均面粗さ (Root Mean Square : RMS) を用いている. R_q として表される場合もある. 計算式は以下の通りである.

$$R_q = RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n (Z(i) - Z_c)^2} \quad (2.8)$$

N はデータ数, Z は深さ, Z_c は平均値である.

第2章

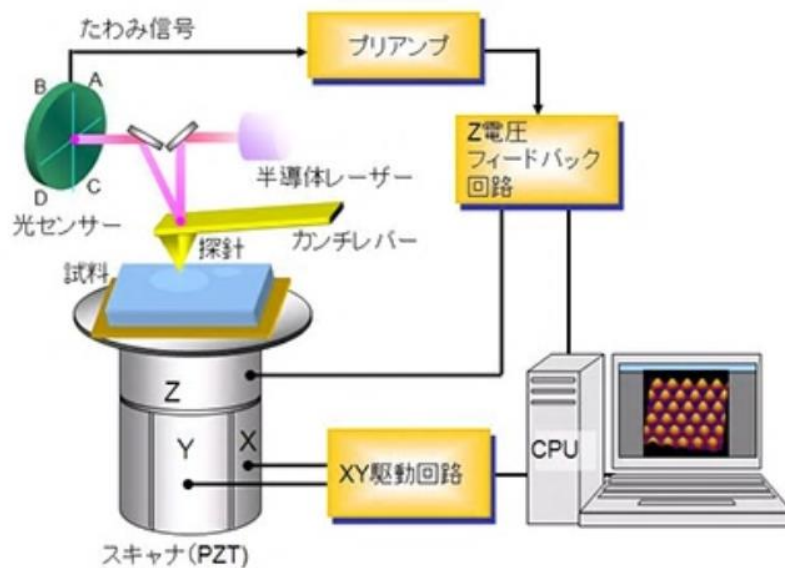


図 2.7 原子間力顕微鏡 (AFM) の装置概略図[10].

2-2-6 X線光電子分光法

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) は試料表面へ X線を照射し、そこで生じた光電子を検出する手法で、試料の組成以外にも結合状態も知ることができる[8]. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis : ESCA とも呼ばれる. XPS の測定原理と装置概略図を図 2.8 に示す[9].

超高真空状態で試料表面に X線を当てると、光電効果によって表面物質中から電子が放出される. この放出された電子を光電子と呼び、光電子の運動エネルギーから下記の計算式によって束縛エネルギーを算出することができる.

$$E_b = h\nu - E_k \quad (2.9)$$

E_b は電子の束縛エネルギー, $h\nu$ は照射した X線のエネルギー, E_k は光電子の運動エネルギーである. ここで求めた束縛エネルギーが元素固有であるため、試料中の元素の同定や結合状態を得ることができる.

測定方法は得たい情報によって異なってくるが、広いエネルギー範囲を走査するワイドスペクトルからは定性分析ができ、特定のエネルギー範囲を高分解能で走査するナロースペクトルからは結合状態の特定を行うことができる. また、深さ方向の組成分析や結合状態の分析も可能である.

第2章

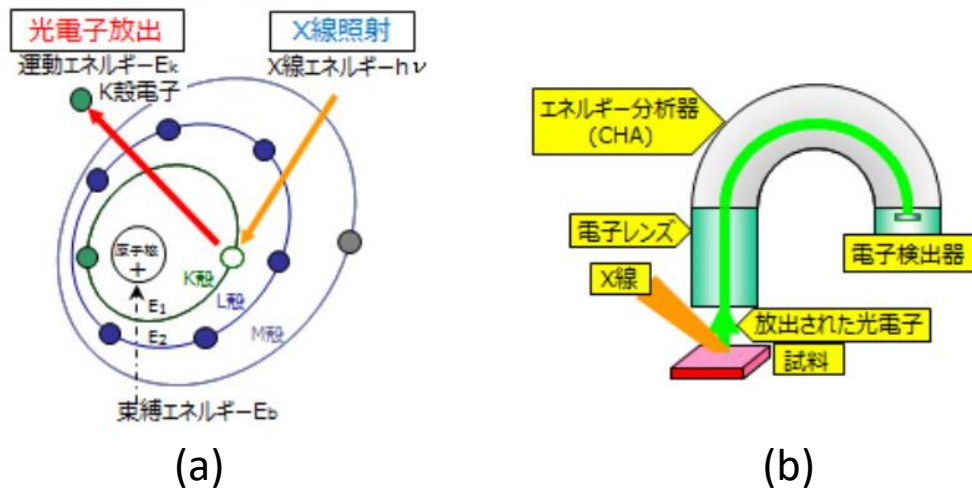


図 2.8 X線光電子分光法 (XPS) の原理 (a) と装置概略図 (b) [9].

2-3 電気化学的測定手法

これ以降の内容は[1-5]を参照している.

電気化学反応を起こすには、電解液中に 2 本の電極を浸し、その間に電圧を印加する必要がある. 図 2.9 に電気化学セル内に生じる電位を示す.

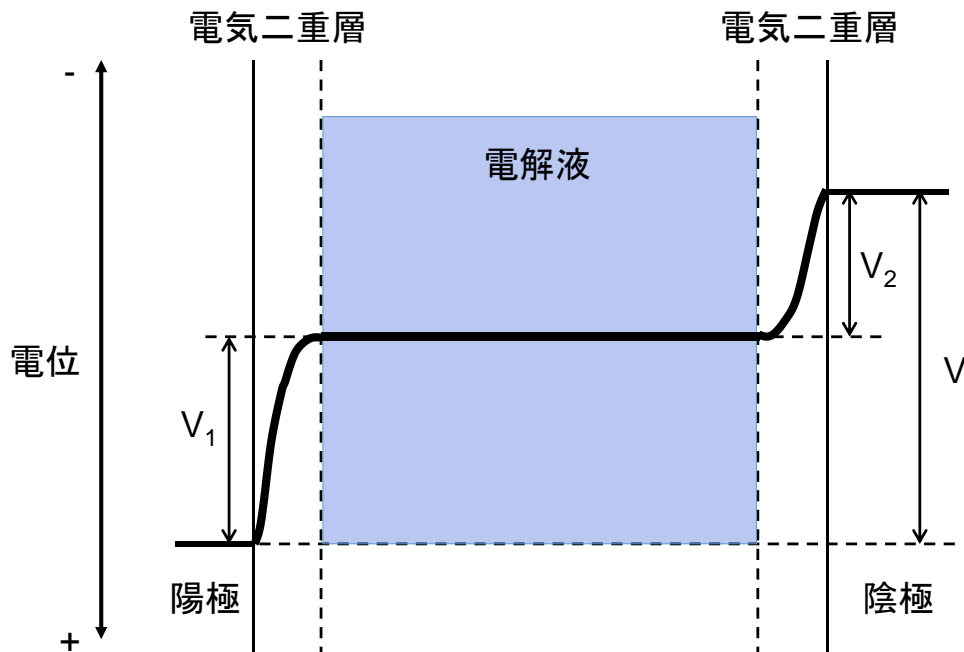


図 2.9 電気化学セル内に生じる電位[6].

第2章

図 2.9 に示したうちの陽極を電解液に対して制御したいとした場合，セルにかかる電圧 V が $V_1 + V_2$ とは分かっているものの，それぞれがどう分配されているかは不明である．これを実際に計測・制御するには基準電極が必要となる．

例えば，水の電気分解ではカソード電極（還元反応）とアノード電極（酸化反応）が起こり，それぞれの反応は下記のように表される．



(2.10)がカソード電極での反応，(2.11)がアノード電極での反応となる．この反応には $1.23V$ の電圧が必要となるが，それぞれの電位を決めるには何らかの基準が必要となる．それを(2.12)に示すような水素イオンと水素の電子授受平衡とする．



H^+ と H_2 はともに定義により標準生成ギブスエネルギー $\Delta_f G^\circ = 0$ である．また，(2.12)の反応は平衡反応であることから両辺のエネルギーは等しくなる．(2.12)の 1mol の電子はファラデー定数を F とし，電子の電極電位が E° [V]であるとすると， $-FE^\circ$ の電気エネルギーを持つことから，(2.12)は以下のように書くことができる．

$$2\Delta_f G^\circ(H^+) - 2FE^\circ = \Delta_f G^\circ(H_2) \quad (2.13)$$

$\Delta_f G^\circ(H^+) = \Delta_f G^\circ(H_2) = 0$ であることから， $E^\circ = 0$ となる．これを標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode : SHE) もしくは (Normal Hydrogen Electrode : NHE) と呼び，これを電気化学の電位を決める標準として用いる．この標準を基にして決めた電子授受平衡の電位を標準電極電位と呼ぶ．

2-4 基準電極

このような状況を精密に測定する装置を電気化学セルと呼び，図 2.9 に示した陰極側の電気二重層内の電位プロファイルに変化がないとすると，電圧は陽極側の電気二重層内でのみ変化が起こることになり，セルにかかる電圧によって陽極側の電位を制御できることになる．このような状況を作るのが基準電極 (reference electrode : RE) である．電子授受が進む方の電極を作用極 (working

第2章

electrode : WE) と呼び、基準電極と作用極間の電圧を変えた時、電圧変化は作用極側の電気二重層でのみ起こることになる。このような測定を行う際、基準電極に定常的に電流を流すと基準電極の電位プロファイルに変化が生じるため、作用極で起こった電気化学反応の対になる電気化学反応は対極 (counterelectrode : CE) と呼ばれる電極で起こし、電流はこの電極に流れるように設定する。

基準電極には標準水素電極やカロメル電極などいくつかの種類があるが、本研究では銀-塩化銀電極 (Ag/AgCl) を用いている。Clを含む水溶液に銀線を浸したもので、界面で以下のような反応が速やかに起こる。



飽和 KCl 水溶液中での標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode : SHE) に対する Ag/AgCl 電極の電位は +0.199V vs SHE となる。

2-5 GaN 光電極を用いた電気化学測定

2-5-1 サンプル作製

電気化学測定用のサンプル作製手順について述べる。

MOVPE 成長によって得た 2 インチサファイア基板上的 GaN をサファイアごと 1.0×1.5 cm のサイズに切り出す。GaN 表面の 1.0 cm 幅の片側にテフロンコートされた銅線とインジウムを半田ごてで接着し、集電極を作製する。その集電極の部分が電解液に浸すことで腐食しない (電気化学反応を起こさない) ように、GaN 表面 1.0 cm² の面積を残して、エポキシ樹脂で覆う。このようにして作製した電気化学測定用サンプルの模式図を図 2.10 に示す。

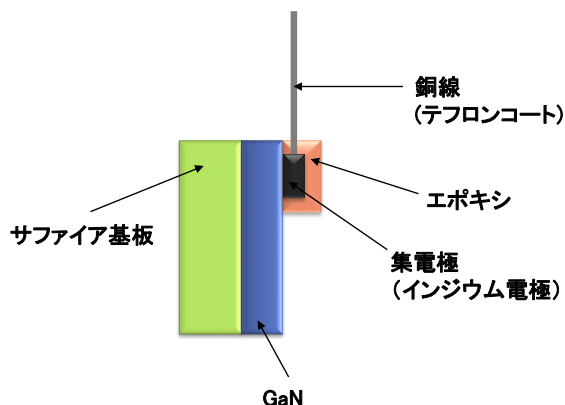


図 2.10 電気化学測定用サンプル模式図.

第2章

2-5-2 2電極系と3電極系の電気化学測定

本研究の電気化学測定は、電圧制御を行わない2電極系とポテンシostatを用いた3電極系を行っている。図2.11に本研究にて用いた電気化学セルを示す。

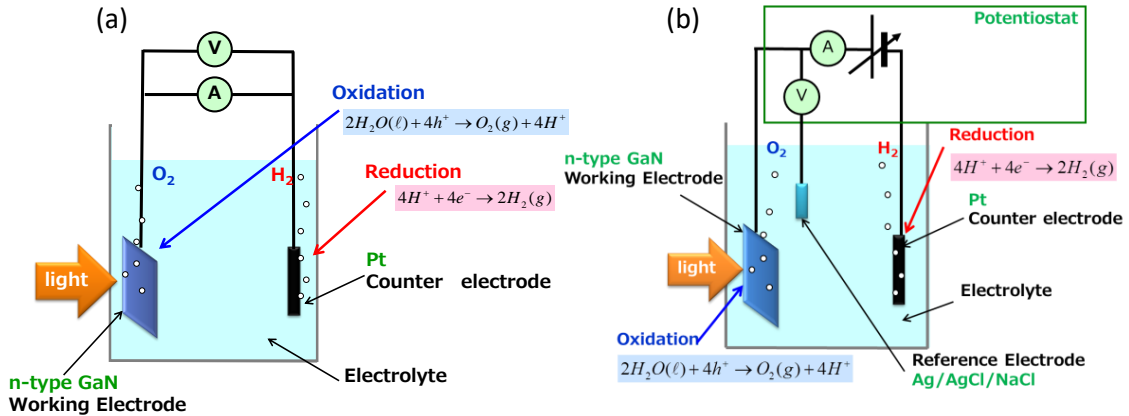


図 2.11 本研究で用いた電気化学測定セル。(a)電圧制御なし2電極系,(b)ポテンシostatを用いた3電極系。

図 2.11 に示すように、(a)電圧制御なしの2電極系では作用極と対極とを直接繋ぎ、その時の電流変化を測定した。一方(b)に示すのは基準電極を用いた3電極系の測定である。3電極系で測定すると知りたい電極の電位を観察することができるが、実際の反応では電極表面の反応種や吸着種の変化によって濃度等も常に変化する。そのため手動で電極電位を制御することは非常に困難である。そこでポテンシostatを用いることで、基準電極に対する作用極の電位を指定した値に保つことが可能になる。これを定電位電極系と呼んでいる。(一方、3電極系では原理的にはできるはずであるが、実際の装置では作用極の電圧制御を行わないような測定はできない。)また、以下に述べる作用極側の電圧制御が必要なインピーダンス測定はポテンシostatを用いた測定となる。

2-5-3 インピーダンス測定とフラットバンド電位の算出

半導体電極のバンド端電位を求めるにはインピーダンス測定を行い、それぞれの電位での空乏層の静電容量 C を計算すればよい。n型半導体を考えた場合、空乏層では半導体中を自由に動くことができる電子が空(存在せず)で、半導体

第2章

中に固定された不純物原子が主な原因となるドナーが正の電荷に帯電している (p型半導体でも同様だが、空乏層中では正孔が存在せず、アクセプターが負の電荷に帯電している) 状態である. n型半導体の場合、空乏層の電位 ϕ にポアソンの式を適用して以下の式を得る.

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{eN_d}{\epsilon_0\epsilon_s} \quad (2.15)$$

ここで、 x は表面からの距離、 e は素電荷、 N_d はドナー濃度、 ϵ_0 は真空中の誘電率、 ϵ_s は比誘電率である. 空乏層厚を W とし、 $x \geq W$ のときの電位を ϕ_{sc} という条件で

$$\phi(x) = -\frac{1}{2} \cdot \frac{eN_d}{\epsilon_0\epsilon} (x - W)^2 + \phi_{sc} \quad (2.16)$$

を得る. 空乏層 W の厚みは $\Delta\phi$ を表面と $x \geq W$ の間の電位差とすると、

$$W = \left(\frac{2\epsilon_0\epsilon\Delta\phi}{eN_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

となる. 電位差 $\Delta\phi$ は半導体と金属接触のショットキー障壁と同等の電位差として考えることができる.

空乏層の静電容量 C は空間電荷量 Q の変化によって表され、以下の式を得る.

$$C = \frac{dQ}{d\Delta\phi} = \frac{d}{d\Delta\phi} \left[(eN_d 2\epsilon_0\epsilon\Delta\phi)^{\frac{1}{2}} \right] = \frac{1}{2} \left(\frac{2eN_d\epsilon_0\epsilon}{\Delta\phi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

$\Delta\phi = \phi - \phi_{fb}$ (ϕ_{fb} は表面の電位) と置き換えると

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{eN_d\epsilon_0\epsilon} (\phi - \phi_{fb}) \quad (2.19)$$

となる. この式から $1/C^2$ を電位 ϕ に対してプロットすると直線となることが分かる. このプロットを Mott-Schottky プロットとよび、例を図 2.12 に示す. $1/C^2 = 0$ のときをフラットバンド電位として求めることができる. この際の電位は半導体中ではその定義からフェルミ準位となることに注意すべきである. また、直線の傾きの逆数から半導体の不純物濃度も求めることができる. 不純物濃度 N を求めるには、直線の傾きを a 、電荷素量 q とし以下の式を用いる.

$$N = \frac{2}{q\epsilon_0\epsilon a} \quad (2.20)$$

第2章

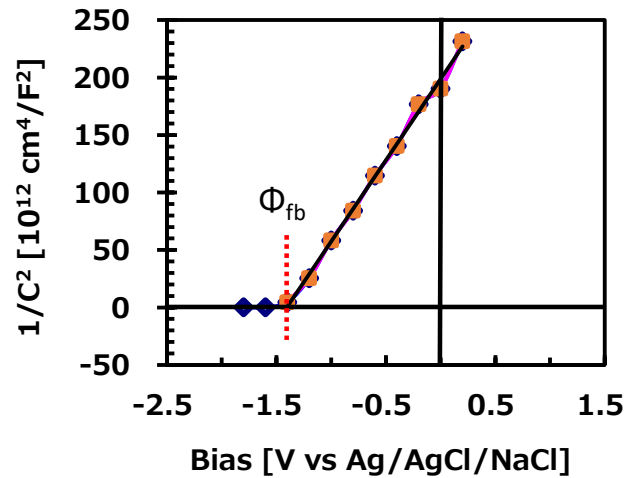


図 2.12 1.0M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて測定した n 型 GaN の Mott-Schottky プロットの一例.

2-5-4 電流—電圧測定

本研究では、ポテンショスタットを用いた 3 電極系による電流—電圧特性を測定している。これは指定した範囲の電圧を一定の速度で走査する測定である。n 型 GaN に光を照射した場合としない場合での電流電圧特性を図 2.13 に示す。

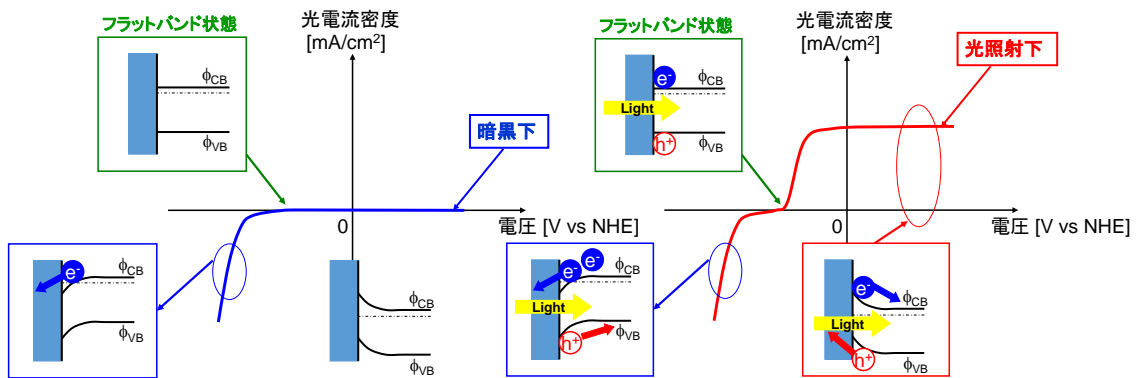


図 2.13 n 型 GaN の光照射なし（青線）と光照射あり（赤線）の電流電圧特性の例.

図 2.13 左の青線の電圧電流特性は光照射がない場合の例である。n 型半導体の多数キャリアは電子である。正電圧を印加するとバンド曲がり障壁となり、電子が電解液側へ移動することができないため電流は流れない。しかし、負電圧を印加するとバンド曲がり障壁が図に示した状態となり、電子が電解液側に移動する

第2章

ことができるため電流が流れる。一方、図 2.13 右の赤線の電圧電流特性は光照射がある場合の例である。半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が照射されると、半導体内で電子正孔対が生じる。正電圧印加すると光照射によって生成した正孔が電解液側へ移動することで電流が流れる。（これを光電流 Photocurrent とよぶ）負電圧印加時は光照射なしのときと変わらない。この理由は、光照射で生成した電子正孔対の量が従来からある電子の数に比べて非常に少ないためである。また、フラットバンド状態のときには、電子と正孔の移動は行われているはずであるが両者が釣り合っているため、実際には電流が流れていない状態である。また、ここで示しているのは正電圧印加に生じる光電流であるが、電圧印加を行わない場合でも光照射を行うと生成した電子正孔対によって光電流を得られる。

さらに、指定した範囲の電圧を一定の速度で繰り返し走査し、そのときの電流変化を観察する手法をサイクリックボルタンメトリー（Cyclic-Voltammetry : CV）とよび、CV 測定の一例を図 2.14 に示す。

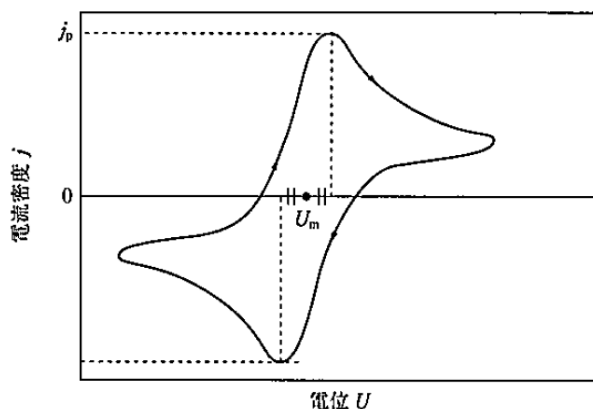


図 2.14 サイクリックボルタンメトリーで得られる電流電圧特性の例[7].

電子授受の早い可逆反応における CV 測定の場合には、電圧の走査方向（順方向から逆方向へ）を変えると酸化体が還元体に戻り、電流も酸化電流から還元電流へと速やかに変化する。しかし、非可逆反応である場合、電子授受が遅いため酸化ピークと還元ピークの電位差が広がっていく。

第2章

実際に半導体を用いた測定では、もう少し複雑なことが起きている。光照射下の 0.5M 硫酸水溶液中での n 型 GaN の CV 測定の例を図 2.15 に示す。本研究では CV 測定を 20mV/sec で走査し、3 サイクル行っている。図 2.15 に見られるように正電圧を印加した時の飽和光電流値がサイクル毎に変化しているのが分かる。これは n 型 GaN 表面の変化が影響している。陽極酸化によって表面の溶解が起こることで表面積が増え、飽和光電流値が上昇している。また、1 サイクル目と 2, 3 サイクル目の還元電流にもずれが見られる。表面酸化物などが除去されるなどの影響が考えられる。このように、CV 測定からは半導体表面の変化や電子授受の速さの比較などを行うことができる。

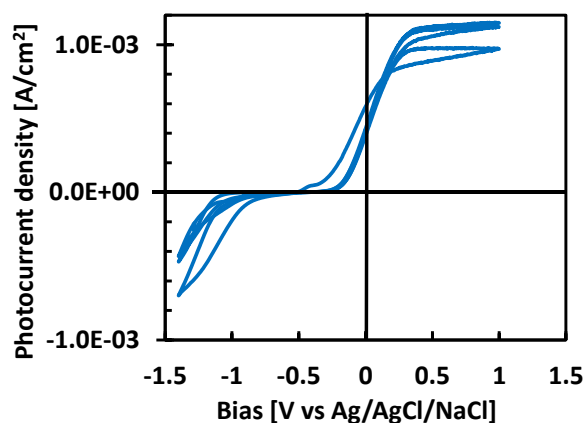


図 2.15 光照射下での 0.5M 硫酸水溶液中の n 型 GaN の CV 特性の例。

2-5-5 光電流密度の時間変化測定

本研究で最も重要な指標として用いているのが光電流密度の時間変化測定 ($i-t$) である。この測定では作用極 (GaN 光電極) と対極 (白金線) とを直接繋ぎ、ポテンショスタットを用いない電圧制御なしの状態の 2 電極測定を行っている。図 2.16 に光照射下での 1.0M 水酸化ナトリウム水溶液中の n 型 GaN 上に NiO 担持したサンプルの $i-t$ 測定の例を示す。この測定では光電流密度の値と光電流密度が時間経過と共にどのように変化していくのかを比較することができ、それによって GaN 光電極の腐食や耐久性・反応の安定性などを評価することができる。第 1 章で述べたように n 型 GaN 光電極の場合、時間経過とともに光電流密度は大きく減少していく。これは n 型 GaN の陽極酸化によるものであり、

第2章

NiO 担持によってこの光電流密度の時間変化の特性がどのように変化するのかが非常に重要な評価となる。

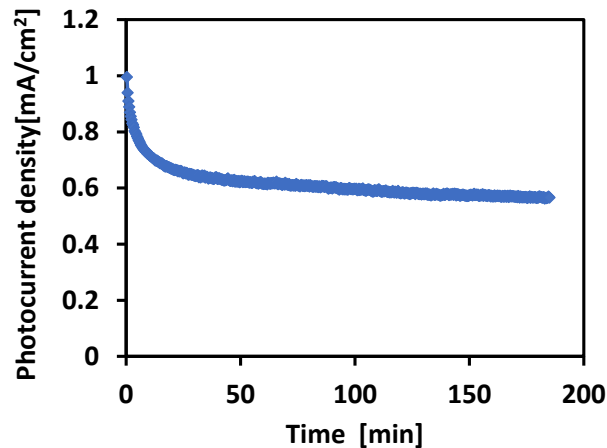


図 2.16 照射下での 1.0M 水酸化ナトリウム水溶液中の n 型 GaN 上に NiO 担持したサンプルの i-t 測定の例。

2-6 MOD（有機金属分解）法

有機金属分解法（Metal Organic Decomposition : MOD）は酸化物薄膜を化学的に成膜する手法である。EB 蒸着やスパッタ蒸着、CVD 法と比べると非常に簡単な手法で、金属の有機化合物を主成分とするコート剤を塗布した後、乾燥と焼成することで酸化物薄膜を得ることができる。一般的な MOD コート剤の合成法には 2 種類ある。有機酸塩分解とゾルゲル法である。それぞれの製法を図 2.17 に示す[11]。図 2.17 のような手順で合成したコート剤をスピコート（コート剤を基板上へ滴下した後、基板を回転させることで薄膜化する）またはディップコート（基板をコート剤へ浸し、ゆっくりと引き上げることで薄膜形成する）にて基板上へ塗布する。MOD 法による成膜手順を図 2.18 に示す[11]。膜となった金属有機化合物を焼成することで有機物を熱分解し、酸化物薄膜を得る。有機酸塩分解の MOD 材料は非常に多くの材料を薄膜として形成することができ、比率や膜厚を変えることも容易であるが、有機物を焼成によって除去するため高温条件が必要となる。

第2章

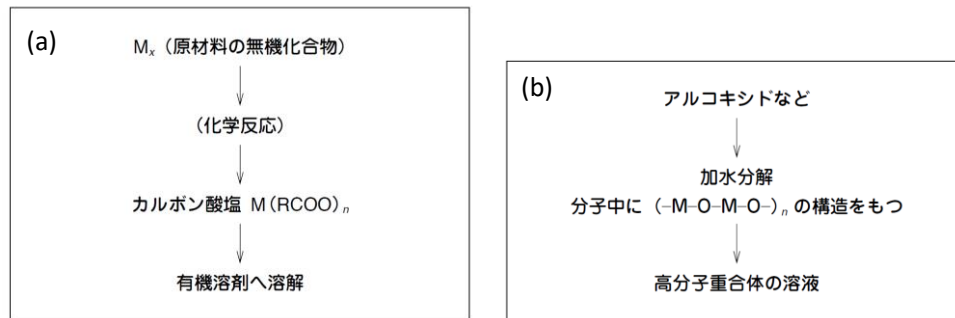


図 2.17 MOD コート剤の合成法. (a)有機酸塩分解法, (b)ゾルゲル法[9].

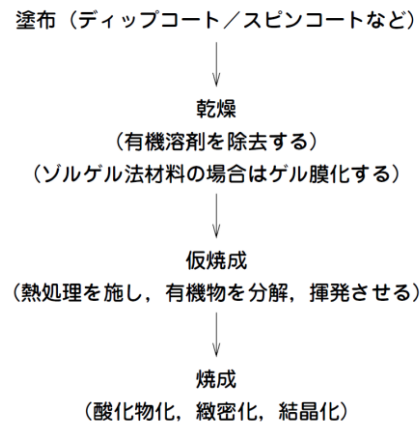


図 2.18 MOD 法による成膜手順[9].

2-7 参考文献

- [1] Z. Chen, H. N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*: Springer, 2013.
- [2] 坪村宏, *光電気化学とエネルギー変換*: 東京化学同人, 1980.
- [3] 中戸義禮, 魚崎浩平, and 藤平正道, *電気化学*: 東京化学同人, 2016.
- [4] 渡辺正, *電気化学*: 丸善, 2001.
- [5] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*: WILEY-VCH, 2001.
- [6] 河東田隆, *半導体評価技術*: 産業図書, 1989.
- [7] T. Momose, T. Kamiya, Y. Suzuki, S. Ravasio, C. Cavallotti, M. Sugiyama, *et al.*, "Kinetic Analysis of GaN-MOVPE via Thickness Profiles in the Gas Flow Direction with Systematically Varied Growth Conditions," *Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 5, p. P164, 2016.

第2章

- [8] メルコセミコンダクタエンジニアリング. 装置原理. Available: <http://www.msec-melco.co.jp/analyze/equipment/index.html>
- [9] 東芝ナノアナリシス. 表面分析. Available: http://www.nanoanalysis.co.jp/business/device_11.html
- [10] HITACHI. 原理解説. Available: http://www.hitachi-hightech.com/hhs/products/tech/em/spm/principle/b_2_afm.html
- [11] 河原正美, "MODによる薄膜形成技術," 電子材料, p. 159, 2008.

第3章

第3章 n型 GaN 光電極を用いた光電気化学特性のキャリア濃度と電解液依存性

3-1 目的

n型 GaN の反応安定性は電解液によって異なるが、系統的に比較検討を行った結果は報告されていない[1-4]. この章では、n型 GaN のキャリア濃度と電解液を変化させたときの n型 GaN 光電極の水分解基本特性を確認するため、光電気化学特性を測定し比較を行った. また、キャリア濃度が同じサンプルに対し、酸性・アルカリ性の電解液をそれぞれ 2 種類ずつ用いて測定を行い、同様に比較を行った.

3-2 実験方法

使用する n型 GaN は MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 3.1 のような構造で、最表面の GaN 層の Si ドープ量を変えて成長を行った. キャリア濃度が $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の 3 つのサンプルを用いた. これらのサンプルを $1 \times 1.5 \text{ cm}$ 角に切り出し、図 3.2 のような光電極を作製した. これを作用極として用いた.

対極には白金線、参照電極は Ag/AgCl/NaCl を使用した. 光源は、500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ 100 mW/cm^2 となるように調整した. それぞれのサンプルに対してポテンショスタットを用いて、下記の測定を行った. 使用した光電気化学特性測定システム (PEC セル) は図 3.3 に示した.

この時、使用した電解液は 0.5M 硫酸 (pH 0.8) と 1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.8) である. 測定としては、

- A) インピーダンス測定によるフラットバンド電位の算出
- B) Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)
- C) GaN 表面の AFM 観察

を行っている. これらの実験マトリクスを表 3.1 に示す.

第3章

また、 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の n 型 GaN を用いて 0.5M 硫酸 (pH 0.8) , 1.0M 塩酸 (pH 0.2) , 1.0M 水酸化カリウム (pH 13.8) , 1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.8) に対する光電気化学特性と表面変化を比較した. こちらも同様に A) B) C) の測定を行った. 実験マトリクスは表 3.2 に示す.

表 3.1 n 型 GaN 光電気化学特性のキャリア濃度と電解液依存.

C.C. [cm^{-3}]	インピーダンス測定	CV測定	AFM観察	電解液
3.6×10^{16}	○	○	○	0.5M 硫酸
				1.0M 水酸化ナトリウム
1.6×10^{17}	○	○	○	0.5M 硫酸
				1.0M 水酸化ナトリウム
1.3×10^{18}	○	○	○	0.5M 硫酸
				1.0M 水酸化ナトリウム

表 3.2 n 型 GaN 光電気化学特性の電解液依存性の実験項目.

C.C. [cm^{-3}]	インピーダンス測定	CV測定	AFM観察	電解液
1.6×10^{17}	○	○	○	0.5M 硫酸
				1.0M 塩酸
				1.0M 水酸化カリウム
				1.0M 水酸化ナトリウム

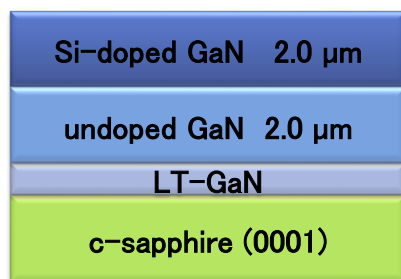


図 3.1 MOCVD 装置にて成長した GaN サンプル構造.

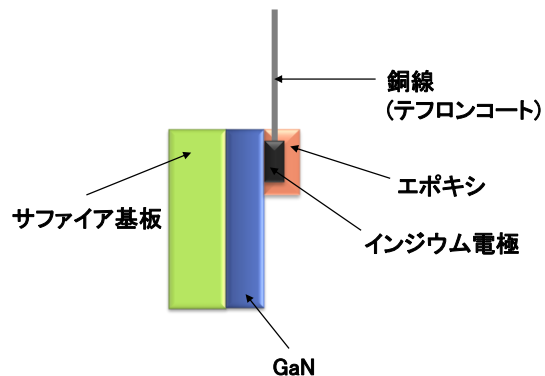


図 3.2 GaN 光電極のサンプル模式図.

第3章

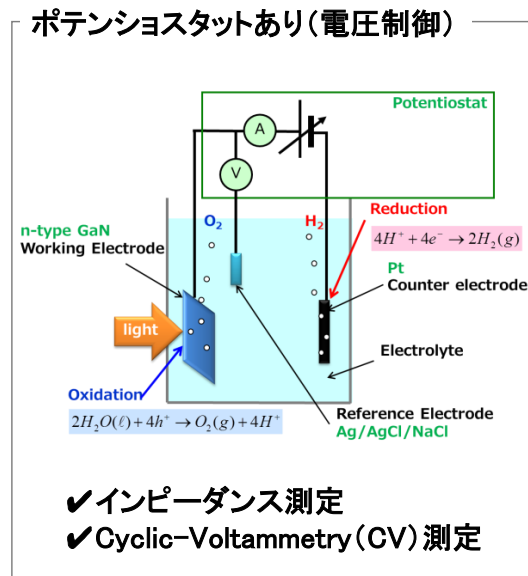


図 3.3 光電気化学特性測定システム (PEC セル) 模式図.

3-3 結果と考察

3-3-1 n 型 GaN キャリア濃度と電解液依存性

まず、表 1.1 に示した実験の結果について述べる。

A) インピーダンス測定によるフラットバンド電位の算出

それぞれのキャリア濃度と電解液によるインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロットを図 3.4 に示す。

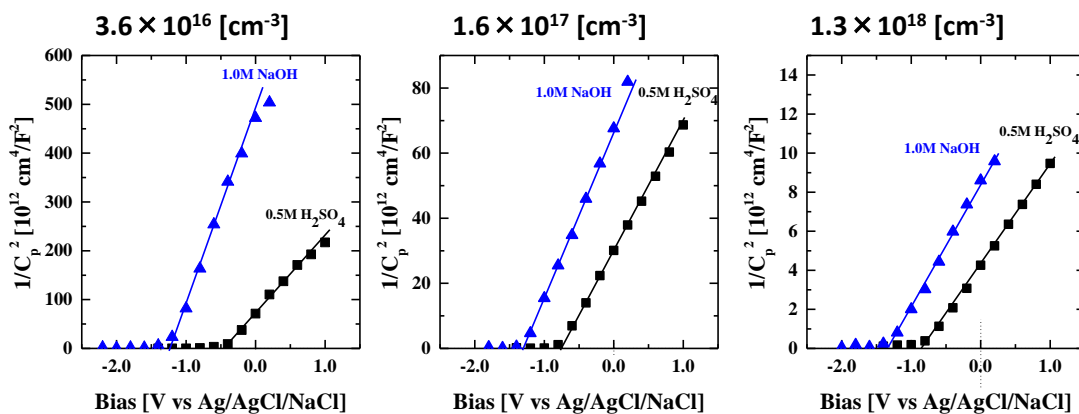


図 3.4 n 型 GaN キャリア濃度と 0.5M 硫酸と 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれの Mott-Schottky プロット。

第3章

図 3.4 より算出したフラットバンド電位は表 3.3 にまとめる. また, キャリア濃度とフラットバンド電位の関係は図 3.5 に示す.

表 3.3 Mott-Schottky プロットより算出したフラットバンド電位.

C.C. [cm^{-3}]	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]	電解液
3.6×10^{16}	-0.49	0.5M 硫酸
	-1.24	1.0M 水酸化ナトリウム
1.6×10^{17}	-0.80	0.5M 硫酸
	-1.28	1.0M 水酸化ナトリウム
1.3×10^{18}	-0.83	0.5M 硫酸
	-1.31	1.0M 水酸化ナトリウム

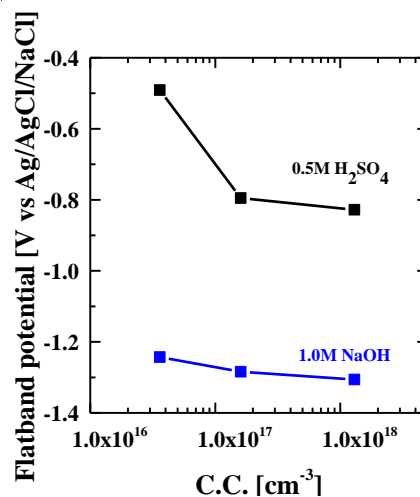


図 3.5 n 型 GaN キャリア濃度と 0.5M 硫酸と 1.0M 水酸化ナトリウム電解液のフラットバンド電位の関係性.

これらの結果から、キャリア濃度が高いほどフラットバンド電位が負側へずれていることが分かる. これは 0.5M 硫酸, 1.0M 水酸化ナトリウムどちらの電解液を用いた場合でも見られるが, そのずれの大きさは電解液で異なっている. 電極表面の吸着は, H^+ と OH^- と水分子だけであるため, 本来電位のずれはネルンストの式に乗るはずで, $\text{pH } 0.8$ と $\text{pH } 13.8$ の差は $-0.059 \text{ [V]} \times (13.8 - 0.8) = -0.767 \text{ [V]}$ で, 一定のはずであるが, 図 3.5 に示したように, $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を除

第3章

いた 2 つのサンプルでは、ネルンストの式に合っていないことが分かる、このことから、キャリア濃度によって GaN 表面上の吸着種が電解液の濃度比から変化しており、また、水と関係するもの以外の吸着も変化していることが示唆される。

B) Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 3.6 に示す。

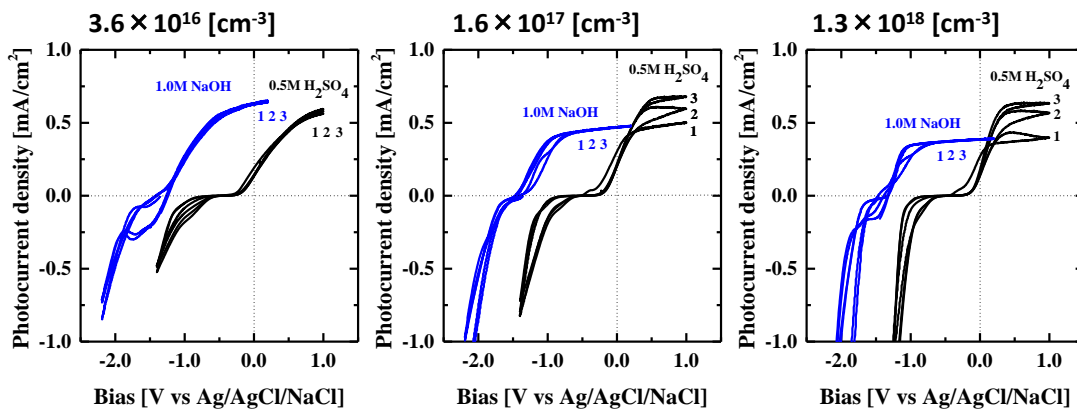


図 3.6 n 型 GaN キャリア濃度と 0.5M 硫酸と 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれの CV 測定結果. グラフ中の番号は CV 測定のサイクル回数.

まずは、それぞれの電解液についての違いに注目すると、過電圧が異なっていることが分かる。(ここで過電圧は、アノード電流とカソード電流それぞれ 0.01 mA となるときの電圧を意味する。) どのキャリア濃度であっても、過電圧は 0.5M 硫酸の方が 1.0M 水酸化ナトリウムを用いた場合よりも大きくなっている。次に、飽和光電流密度 (正のバイアス印加部分でみられる、電圧にほとんど依存しない光照射密度で電流密度が規定されて観測される部分) の値を比較する。1.0M 水酸化ナトリウムを用いた場合には 3 サイクルで飽和光電流密度の値に大きな変化はなく、ほとんど同じ値であるのに対し、0.5M 硫酸を用いた場合、サイクル毎に飽和光電流密度の値が少しずつ上昇している。これは、表面に何らかの変化が起こっていることを示しており、GaN 表面のエッチングが予想される。キャリア濃度によるキャリア再結合の比較をするため飽和光電流密度の範囲だけを図 3.7 に示した。この領域は、GaN で光吸収される表面からの深

第3章

さよりも十分深いところまで電界が存在する領域を広げることにより、すなわち、光誘起電流が飽和する領域まで電圧を印加することにより光吸収によって生成された光強度に依存した光誘起電流が観測され、理想的にはキャリア濃度などほかの条件には依存しないはずである。しかしながら、この比較から、まずサイクルによる変化は $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で最も小さいことが分かる。1 サイクル目の飽和光電流密度だけに注目すると、その値はキャリア濃度が低くなるほど高い値であった。この時の飽和光電流密度は、キャリアがどこかで消費されている。すなわち、光で励起された電子と正孔が再結合する再結合中心の数が影響していると考えられ、その密度が高いほど飽和光電流密度の値は低くなる。GaN が高キャリア濃度であるほど再結合中心も多くなっていると考えられ[5]、そのため、 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} > 1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} > 1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ という順で飽和光電流密度の値が小さくなっている。しかし、2 サイクルから 3 サイクルとなるにつれ飽和光電流密度は上昇していく。3 サイクル目では $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のどちらでも $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の飽和光電流密度の値よりも高くなっている。また、 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ は 1 サイクル目と 2 サイクル目の上昇が他のサンプルと比べて大きいことも分かる。これは、GaN 表面が陽極酸化により溶解していることが影響していると考えられる。詳細は表面観察との比較が必要である。

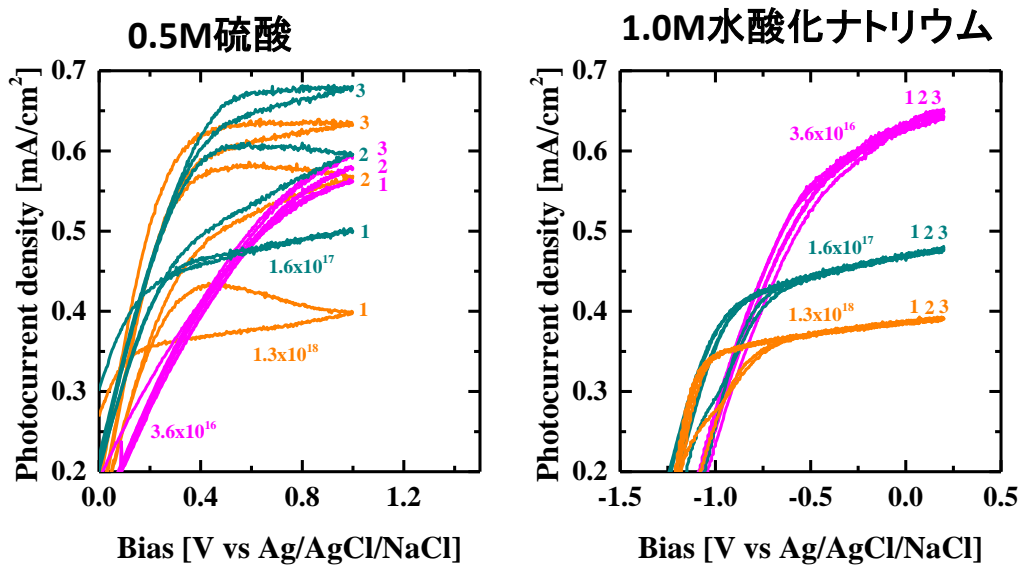


図 3.7 n 型 GaN キャリア濃度ごとの CV 測定時の飽和光電流密度の範囲を拡大して比較した結果。グラフ中の番号は CV 測定のサイクル回数。左：0.5M 硫酸電解液，右：1.0M 水酸化ナトリウム電解液

第3章

C) GaN 表面の AFM 観察

GaN 表面変化を調べるため AFM により観察を行った。観察表面の結果を図 3.8 に、表面の粗さを示す RMS 値を表 3.4 に示す。

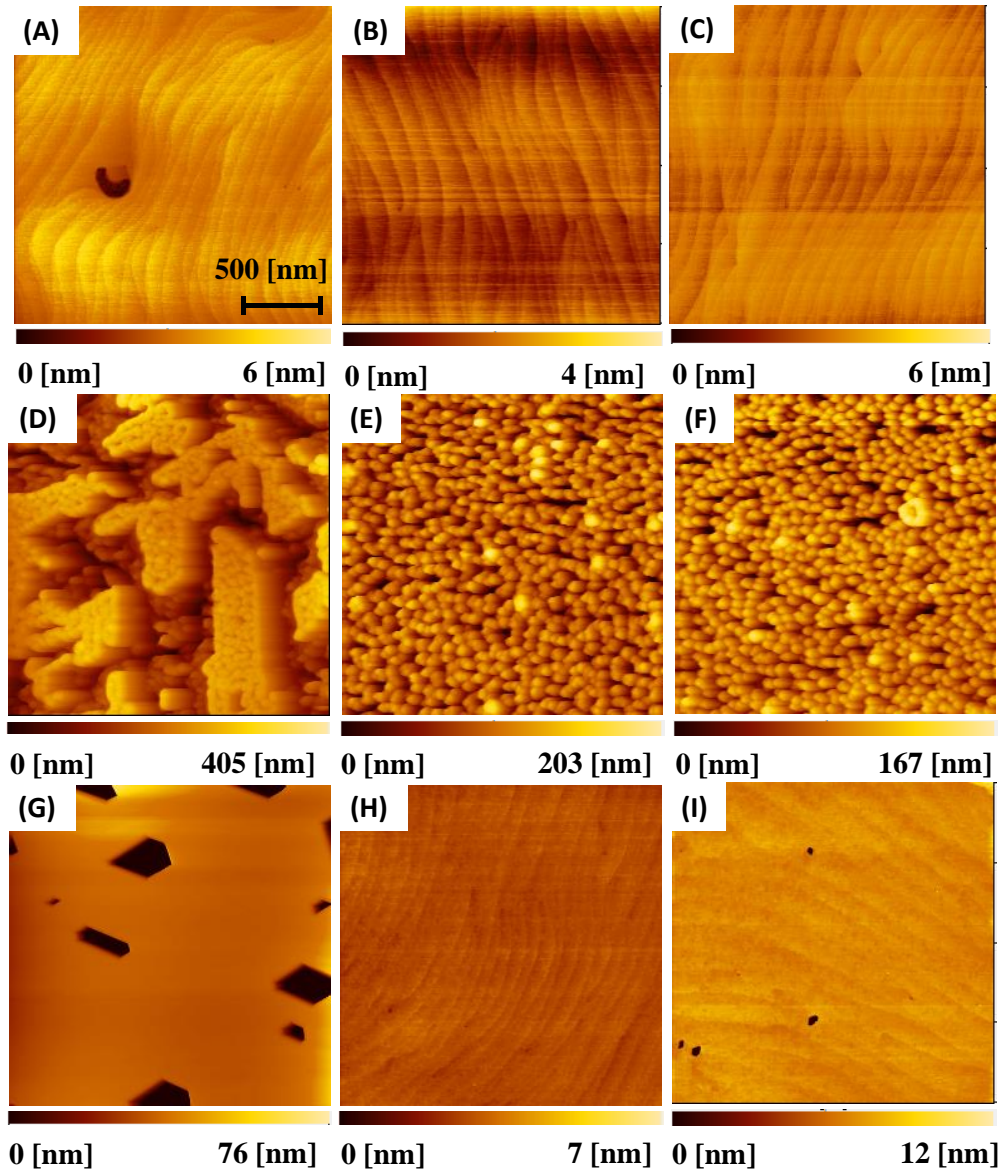


図 3.8 n 型 GaN キャリア濃度と電解液ごとの CV 測定後の表面 AFM 観察像. (A) 反応前 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (B) 反応前 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (C) 反応前 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (D) 0.5M 硫酸電解液 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (E) 0.5M 硫酸電解液 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (F) 0.5M 硫酸電解液 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, (G) 1.0M 水酸化ナトリウム電解液 $3.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (H) 1.0M 水酸化ナトリウム電解液 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (I) 1.0M 水酸化ナトリウム電解液 $1.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

第3章

反応前の GaN 表面は、どのキャリア濃度でも非常にスムーズな表面で、原子ステップも観察できている。反応後の表面を比べてみると、0.5M 硫酸を使用した場合、滑らかだった表面は一変し、激しい凹凸が見られた。一方、1.0M 水酸化ナトリウムを使用した場合には、数か所に穴のようなところは見られるものの原子ステップ層が見えるサンプルもある。表 3.4 に示す RMS の値も表面のエッチング状態を示している。3.6×10¹⁶ cm⁻³ で RMS が大きいのは、数か所ある深い穴によるものである。表面観察像から 3.6×10¹⁶ cm⁻³ では 0.5M 硫酸を使用した場合でも他の 2 サンプルと比べると表面のエッチング量が少ないことが分かる。これは、RMS の値が 3.6×10¹⁶ cm⁻³ > 1.6×10¹⁷ cm⁻³ > 1.3×10¹⁸ cm⁻³ と小さくなっていることから分かる。RMS が小さいということは、凹凸が小さいことを意味しており、表面全体に均一なエッチングの進行が速いと考えることができる。n 型 GaN の陽極酸化の進行についての詳細は、他の論文に委ねるが[6, 7], GaN の結晶欠陥を最初にエッチングし始めるような結果が得られており、今回の結果でも、キャリア濃度の高いものでエッチングが速くなっていることから、同様なプロセスで陽極酸化が進んでいると考える。

表 3.4 CV 測定後のキャリア濃度と電解液ごとの RMS 値.

C.C. [cm ⁻³]	RMS [nm]	電解液
3.6 × 10 ¹⁶	0.4	反応前
	68	0.5M 硫酸
	26.5	1.0M 水酸化ナトリウム
1.6 × 10 ¹⁷	0.4	反応前
	32	0.5M 硫酸
	0.2	1.0M 水酸化ナトリウム
1.3 × 10 ¹⁸	0.3	反応前
	26	0.5M 硫酸
	0.7	1.0M 水酸化ナトリウム

第3章

3-3-2 電解液による反応の違い

次に、表 3.2 に示したキャリア濃度が $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ のサンプルを用いて、さらに多くの種類の電解液による違いについての比較結果について述べる。

A) インピーダンス測定によるフラットバンド電位の算出

それぞれの電解液によるインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロットを図 3.9 に示し、算出したフラットバンド電位は表 3.5 に示す。また、フラットバンドと pH の関係を図 3.10 に示す。

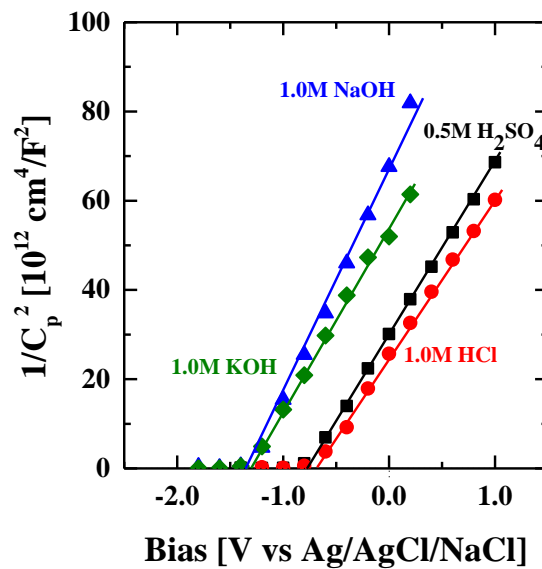


図 3.9 0.5M 硫酸, 1.0M 塩酸, 1.0M 水酸化カリウム, 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれの Mott-Schottky プロット。

表 3.5 Mott-Schottky プロットより算出したフラットバンド電位。

電解液	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]
0.5M 硫酸	-0.80
1.0M 塩酸	-0.70
1.0M 水酸化カリウム	-1.27
1.0M 水酸化ナトリウム	-1.33

第 3 章

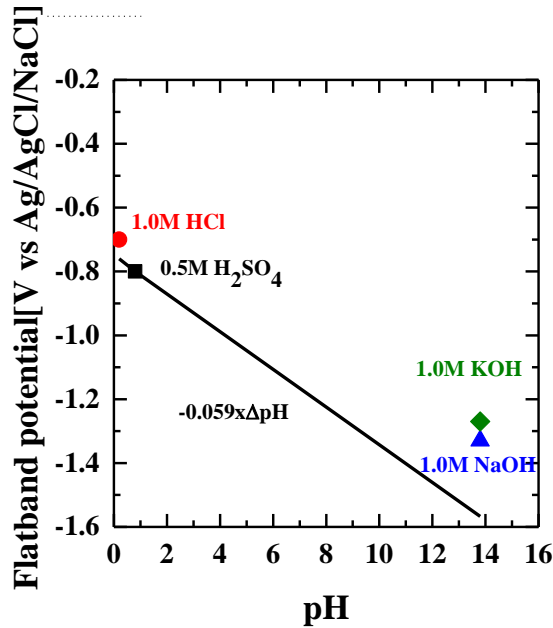


図 3.10 フラットバンド電位と pH との関係を示すグラフ．図中の直線は 0.5M 硫酸でのフラットバンド電位を基準に示したときのネルンストの式 ($-0.059 \times \Delta \text{pH}$)

この結果を見ると，ほとんど同じ pH であってもフラットバンド電位が 0.08～0.10 V 程度ずれていることが分かる．また，水の pH 依存性を示すネルンストの式に従っていないことがこの結果からも分かる．この結果からも電解液によって GaN 表面の吸着種が変化し，その表面電位に影響を与えていることが予想される．

B) Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 3.11 に示す．0.5M 硫酸を使用した場合のみ飽和光電流密度の値が 3 サイクルで変化していることが分かる．他の 3 種類の電解液は，3 サイクルでほとんど変化はない．また，0.5M 硫酸の 3 サイクル目の飽和光電流密度の値は他の電解液の値よりも大きくなっている．これは，陽極酸化による表面状態の変化が関係していると思われる．

図 3.12 には pH と 2 サイクル目のアノードとカソードの立ち上がり電流が 0.01mA/cm^2 の時の電圧の値の関係を示した．過電圧は，この電圧の幅を意味し，それぞれの電解液での過電圧を表 3.6 に示す．0.5M 硫酸の過電圧が最も大き

第3章

くなっている。最も過電圧が低いのは 1.0M 塩酸を用いた場合であった。この HCl 電解液の場合、水が酸化され酸素が生成されるのではなく、Cl⁻が酸化され Cl₂ ができる反応になっているためで[2, 8]、この反応のほうが起こりやすいことを反映しているものと考えられる。

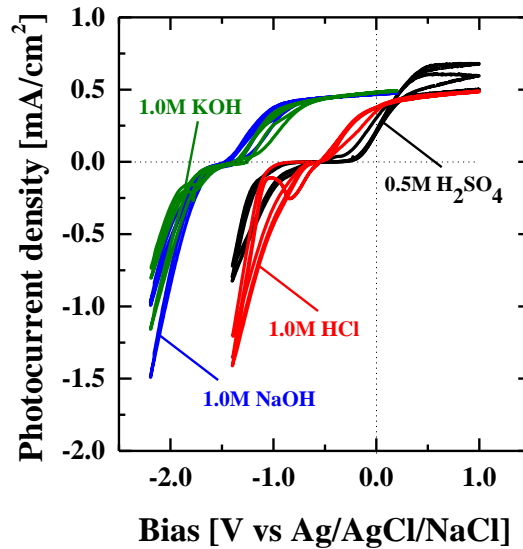


図 3.11 0.5M 硫酸, 1.0M 塩酸, 1.0M 水酸化カリウム, 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれの CV 測定結果.

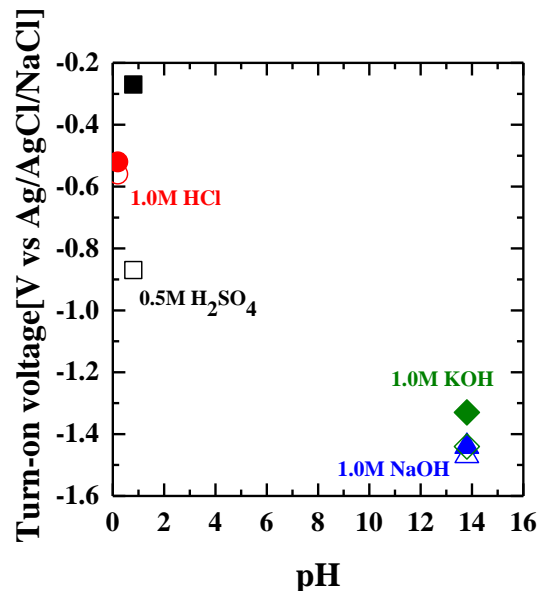


図 3.12 0.5M 硫酸, 1.0M 塩酸, 1.0M 水酸化カリウム, 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれのアノード (塗りつぶし)・カソード (塗りつぶしなし) 立ち上がり電流 0.01mA/cm² の時の電圧の値の関係性.

第3章

表 3.6 CV 測定から求めた 0.5M 硫酸, 1.0M 塩酸, 1.0M 水酸化カリウム, 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれの過電圧.

電解液	過電圧 [V vs Ag/AgCl]
0.5M 硫酸	0.60
1.0M 塩酸	0.00
1.0M 水酸化カリウム	0.11
1.0M 水酸化ナトリウム	0.03

次に, 過電圧より $2 \times V_{\text{to-fb}} = V_{\text{to-ca}} + V_{\text{to-an}}$ の式を使ってフラットバンド電位を求めることができる. この式より求めたフラットバンド電位を表 3.7 に示す. 過電圧より求めたフラットバンド電位と Mott-Schottky プロットより求めたフラットバンド電位 (表 3.5) とを電解液ごとに比較した. 0.5M 硫酸を使用したときにそのずれは最も大きく, Mott-Schottky プロットより求めたフラットバンド電位と比べて +0.12 V であった. 他の 3 種類の電解液では, その差は -0.01 ~ -0.03 V と小さい. HCl 電解液の場合は, 酸化反応が Cl⁻ の酸化反応であることを考えると, この結果が示すのは, 硫酸を用いた場合では酸性の水溶液のもとで行う水の酸化反応がアルカリ性の反応のもとで行う場合に比べて起こりづらいことを示しているものと考えられる.

表 3.7 過電圧から求めた 0.5M 硫酸, 1.0M 塩酸, 1.0M 水酸化カリウム, 1.0M 水酸化ナトリウム電解液それぞれのフラットバンド電位.

電解液	過電圧からのフラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]
0.5M 硫酸	-0.68
1.0M 塩酸	-0.71
1.0M 水酸化カリウム	-1.30
1.0M 水酸化ナトリウム	-1.36

第 3 章

C) GaN 表面の AFM 観察

GaN 表面状態を AFM を用いて観察を行った。測定表面を図 3.13 に、表面の粗さを示す RMS 値を表 3.8 に示す。

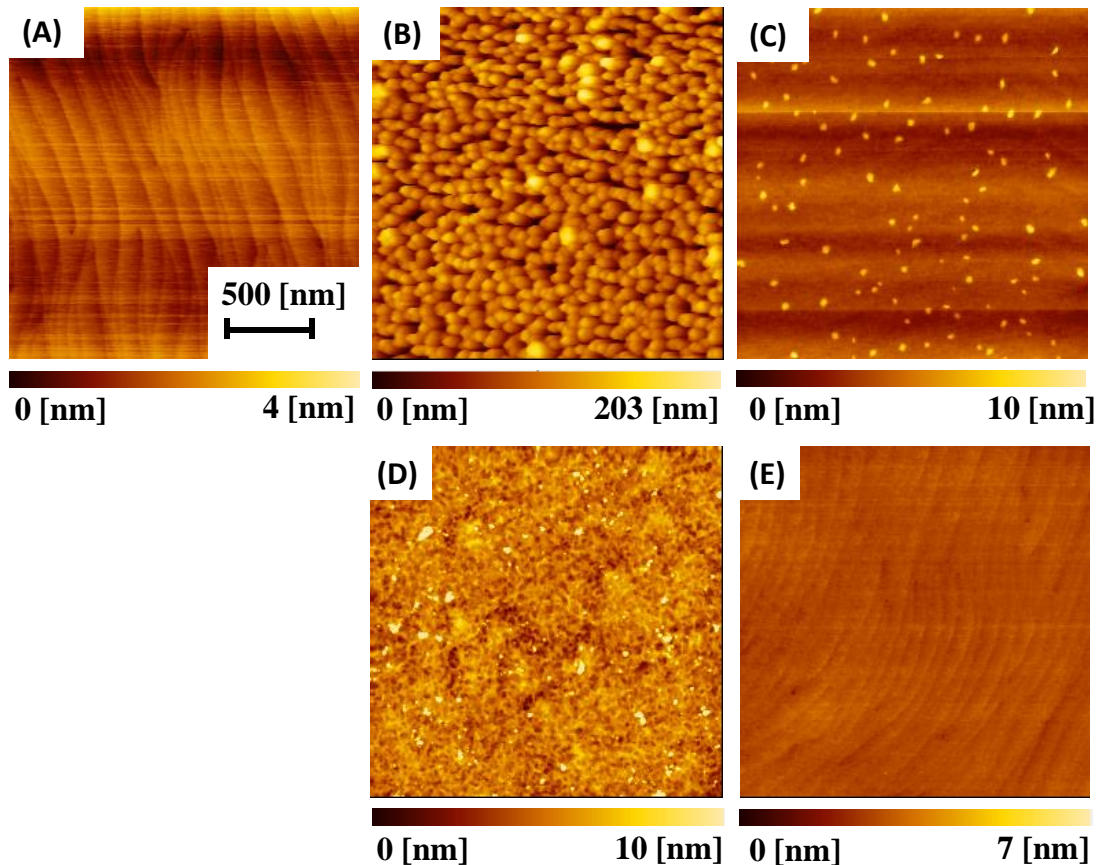


図 3.13 CV 測定後の表面 AFM 観察結果. (A)反応前エピ表面, (B) 反応後 0.5M 硫酸, (C) 反応後 1.0M 塩酸, (D) 反応後 1.0M 水酸化カリウム, (E) 反応後 1.0M 水酸化ナトリウム

表 3.8 CV 測定後のそれぞれの電解液の RMS 値.

電解液	RMS [nm]
反応前	0.4
0.5M 硫酸	32.8
1.0M 塩酸	0.3
1.0M 水酸化カリウム	1.3
1.0M 水酸化ナトリウム	0.2

第3章

RMS の値は表面状態を反映していることが分かる。反応前のサンプル表面は結晶成長時のステップとテラスの構造が観測されており、非常に滑らかである。0.5M 硫酸を使用したサンプルではエッチングが起これ凹凸の激しい表面が観察され、RMS の値も最も大きい。一方、その他の3種類（1.0M 塩酸、1.0M 水酸化カリウム、1.0M 水酸化ナトリウム）の電解液を使用した場合には、比較的平坦な表面状態が観察された。RMS の値を比較しても硫酸を使用した場合より1/25以下と小さい。さらに一つ一つを見ていくと、1.0M 塩酸を使用した場合にはドット状のものが表面上に観察された。1.0M 水酸化ナトリウムを使用した表面が最も変化が少なく、ほぼ反応前と同じ表面状態でステップとテラス構造も観測されている。1.0M 水酸化カリウムを使用した場合には、塩酸や水酸化ナトリウムを使用した表面よりも荒れているが、硫酸を使用した場合の表面ほどの凹凸ではないことが分かる。電解液によって表面反応も変化していることが示唆されている。

今回の結果からも、電極表面には H^+ 、 OH^- や水だけでない吸着物質が影響していることが考えられる。その吸着の変化が光電気化学特性も変化させていると思われる。

3-4 まとめ

(n 型 GaN キャリア濃度と電解液依存性) n 型 GaN 光電極を用いた光電気化学特性と反応の安定性はキャリア濃度と電解液に依存して変化することが分かった。フラットバンド電位はキャリア濃度が高いほど、マイナス側へシフトする。CV 測定では、すべてのキャリア濃度で 0.5M 硫酸を電解液として用いた場合、飽和光電流密度の値がサイクル毎に上昇していくのに対し、1.0M 水酸化ナトリウムを用いた場合にはこのサイクル毎の変化が見られなかった。ただし、その飽和光電流密度の上昇率はキャリア濃度に依存しており、高いほど上昇が大きかった。測定後の GaN 表面観察から、0.5M 硫酸を電解液とした場合には GaN 表面のエッチングが確認されたが、1.0M 水酸化ナトリウムが電解液の場合にはエッチングはほとんど起こっていなかった。これらの結果から、光電気化学反応により n 型 GaN 表面変化はおそらく電解液中の pH だけでなく、表面への吸着種も影響していることが考えられる。すなわち、GaN 陽極酸化の要因の

第3章

一つに、表面吸着種があると言える。また今回、系統的に実験を行ったことで光電気化学反応に対するキャリア濃度と電解液それぞれの関係を明らかにすることができた。

(電解液による反応の違い) 光電気化学特性と反応の安定性について電解液の影響について調べたところ、フラットバンド電位は 0.5M 硫酸と 1.0M 塩酸とで 0.1V vs Ag/AgCl/NaCl の差があった。1.0M 水酸化カリウムと 1.0M 水酸化ナトリウムとでは、その差は 0.06V vs Ag/AgCl/NaCl であった。また、この Mott-Schottky プロットより求めたフラットバンド電位と過電圧の値より算出したフラットバンド電位とのずれは、硫酸を電解液とした場合で最も大きく、他の電解液よりも 2 倍以上ずれていた。CV 測定からは、3 サイクルの測定で飽和光電流密度の値に変化があったのは硫酸を使用した場合のみであった。この変化は表面状態の変化に影響しており(表面エッチングによる表面積の増加)、測定後の表面がエッチングにより大きく荒れていたのは硫酸だけであった。このことから、GaN 光電極上の吸着種が電解液によって異なっており、 H^+ 、 OH^- や水だけでない吸着物質が影響していることが考えられ、そのことが光電気化学特性にも影響を与えていると示唆される。これらの結果から、GaN 光電極の腐食には表面吸着種も重要な要因の一つであると言える。また、今回用いた電解液の中では、水酸化ナトリウムを用いた場合に最も陽極酸化が抑えられていることが分かった。

3-5 参考文献

- [1] K. Fujii and K. Ohkawa, "Hydrogen generation from aqueous water using n-GaN by photoassisted electrolysis," *physica status solidi (c)*, vol. 3, pp. 2270-2273, 2006.
- [2] K. Fujii and K. Ohkawa, "Bias-Assisted H_2 Gas Generation in HCl and KOH Solutions Using n-Type GaN Photoelectrode," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, p. A468, 2006.
- [3] K. Fujii, K. Sato, T. Kato, K. Koike, and T. Yao, "Surface changes by GaN photoelectrochemical treatment using various electrolytes with and without C_2H_5OH ," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S627-S630, 2009.

第 3 章

- [4] D.-H. Tu, H.-C. Wang, P.-S. Wang, W.-C. Cheng, K.-H. Chen, C.-I. Wu, *et al.*, "Improved corrosion resistance of GaN electrodes in NaCl electrolyte for photoelectrochemical hydrogen generation," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 14433-14439, 2013.
- [5] M. Ono, K. Fujii, T. Ito, Y. Iwaki, A. Hirako, T. Yao, *et al.*, "Photoelectrochemical reaction and H₂ generation at zero bias optimized by carrier concentration of n-type GaN," *J Chem Phys*, vol. 126, p. 054708, Feb 7 2007.
- [6] K. Koike, K. Sato, K. Fujii, T. Goto, and T. Yao, "Time variation of GaN photoelectrochemical reactions affected by light intensity and applied bias," *physica status solidi (c)*, vol. 7, pp. 2221-2223, 2010.
- [7] K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, and T. Yao, "Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S635-S638, 2009.
- [8] I. M. Huygens, A. Theuwis, W. P. Gomes, and K. Strubbe, "Photoelectrochemical reactions at the n-GaN electrode in 1 M H₂SO₄ and in acidic solutions containing Cl⁻ ions," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 2301-2306, 2002.

第4章

第4章 n型 GaN 光電極上に担持した NiO と電解液依存性

4-1 目的

n型 GaN 光電極の陽極酸化を防止する方法として、NiO 担持が効果的であることはいくつかの論文で報告されている[1-3]。しかし、NiO 担持に MOD コート剤（有機金属分解法）を使用していることから構成物質が不明確であった。また、MOD コート剤は NiO 膜として担持する材料であり、分散担持するには調製が必要となるが、詳細な手法は明確にされていなかった[1]。それらを改善した例として、MOD コート剤を酢酸ブチルで希釈するという方法があるが[2]、MOD コート剤を使うため担持手順で高温アニール（500°C以上）が必要であった。本研究では、この MOD コート剤による NiO 担持に代わる全く新しい手法として Ni(OH)₂ 分散液を提案し、この章ではその効果と基本特性、電解液依存性について確認を行う。

4-2 実験方法

n型 GaN は、第3章と同様に MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 4.1 のような構造で成長したものを使用した。キャリア濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。NiO 担持に使用した Ni(OH)₂ 分散液の合成フローチャートは図 4.2 に示す。こうして作製した分散液を n型 GaN 表面上へ滴下し、スピncerコーターを使用して塗布した後、RTA 炉で窒素雰囲気下 280°C/1h アニールを行った。担持手順は図 4.3 に示す。n型 GaN+NiO 担持としたサンプルを図 4.4 に示すような光電極として作製した。これを作用極として用い、対極には白金線、参照電極は Ag/AgCl/NaCl を使用した。光源は、500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ 100 mW/cm²となるように調整した。使用した電解液は、0.5M 硫酸 (pH 0.5)、1.0 M 水酸化カリウム (pH 13.9)、1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.6)の3種類とした。インピーダンス測定とサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定にはポテンショスタットを用い、光電流密度の時間変化 (i-t) 測定は電圧制御を行わず、作用極と対極を直接繋いでいる。それぞれのシステム

第4章

の模式図を図 4.5 に示す. NiO の評価には, 走査型電子顕微鏡 (SEM) , エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) と走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いた. また GaN 表面の評価には, 原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた.

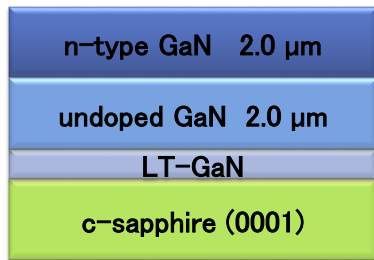


図 4.1 n 型 GaN サンプル構造.

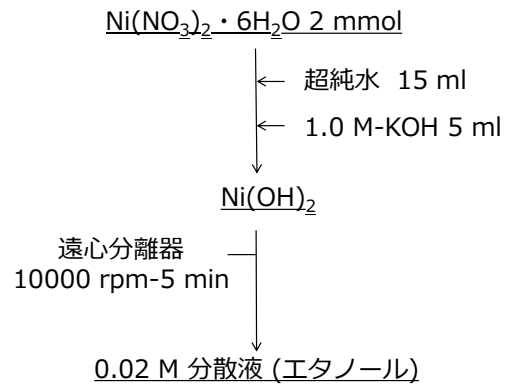


図 4.2 Ni(OH)₂ 分散液合成フローチャート.

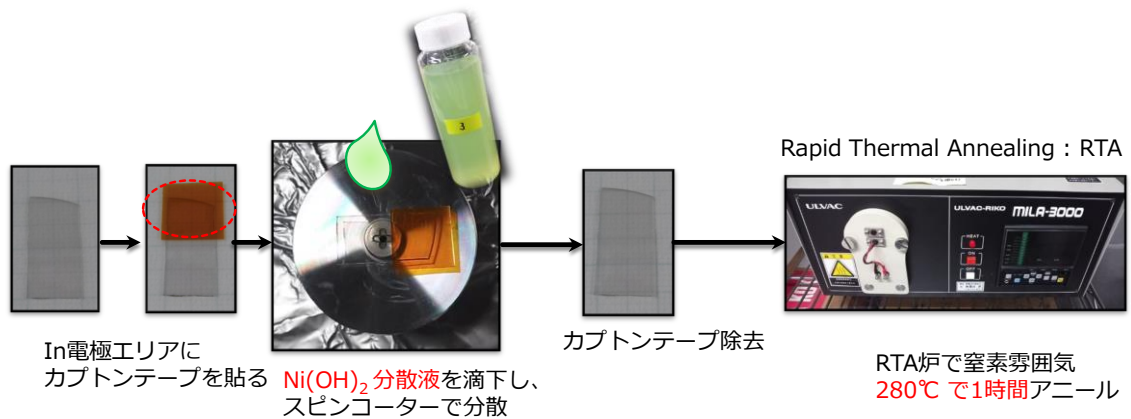


図 4.3 n 型 GaN 上への NiO 担持手順.

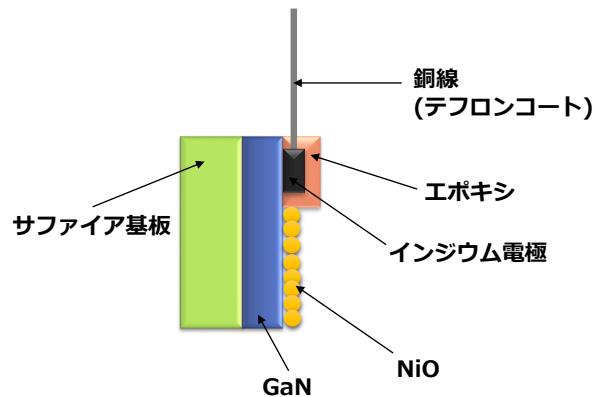


図 4.4 n 型 GaN + NiO 光電極サンプル模式図.

第4章

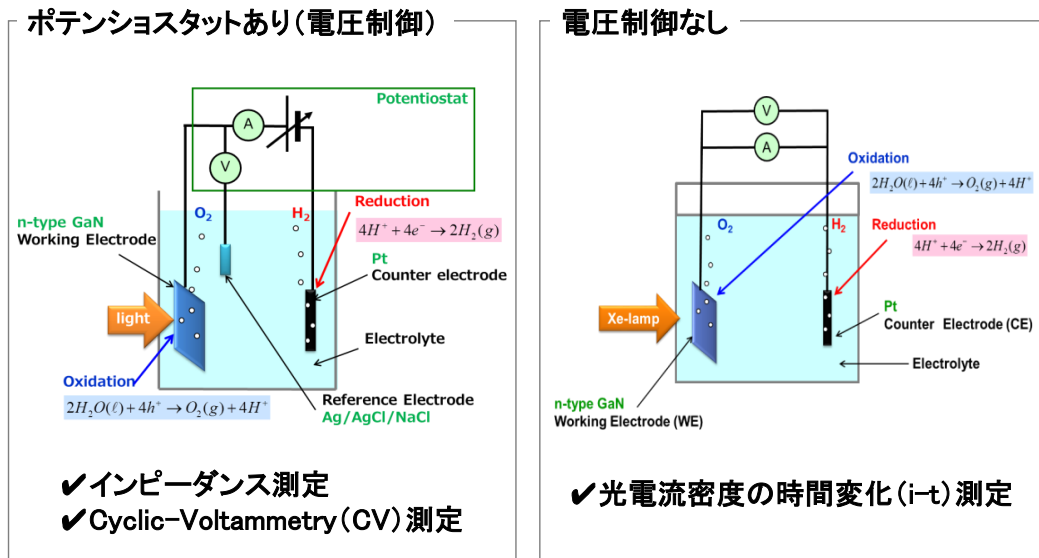


図 4.5 光電気化学特性測定システム. (PEC セル)

4-3 結果と考察

4-3-1 Ni(OH)₂ 分散液担持による NiO の評価

まず初めに本研究で使用する Ni(OH)₂ 分散液による NiO がどのような形状で GaN 表面へ担持されているのか評価を行った. 光学顕微鏡写真, SEM, EDS, STEM にてそれぞれ観察した結果を図 4.6 に示す. NiO が分散されて担持されている様子がどの結果からも分かるが, EDS 分析から GaN 領域と NiO 領域の 2 つが共存していることがよく確認できた. NiO 粒子のサイズは STEM より数 nm 程度であるが, 数 nm の粒子が集合した形で数十 μm ほどの島状となって担持されている. STEM 観察では, NiO の格子縞を確認することができた.

4-3-2 フラットバンド電位の算出

NiO 担持ありとなしのサンプルにて電解液を変えたときのインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロットを図 4.7 に示す. 図 4.7 より算出したフラットバンド電位は表 4.1 に示した. 水酸化ナトリウムを用いた場合のみ NiO 担持ありのサンプルのフラットバンド電位がマイナス側へシフトしているが, 硫酸と水酸化カリウムを使用した場合, NiO 担持の有無でフラットバンド電位に差は見られなかった.

第4章

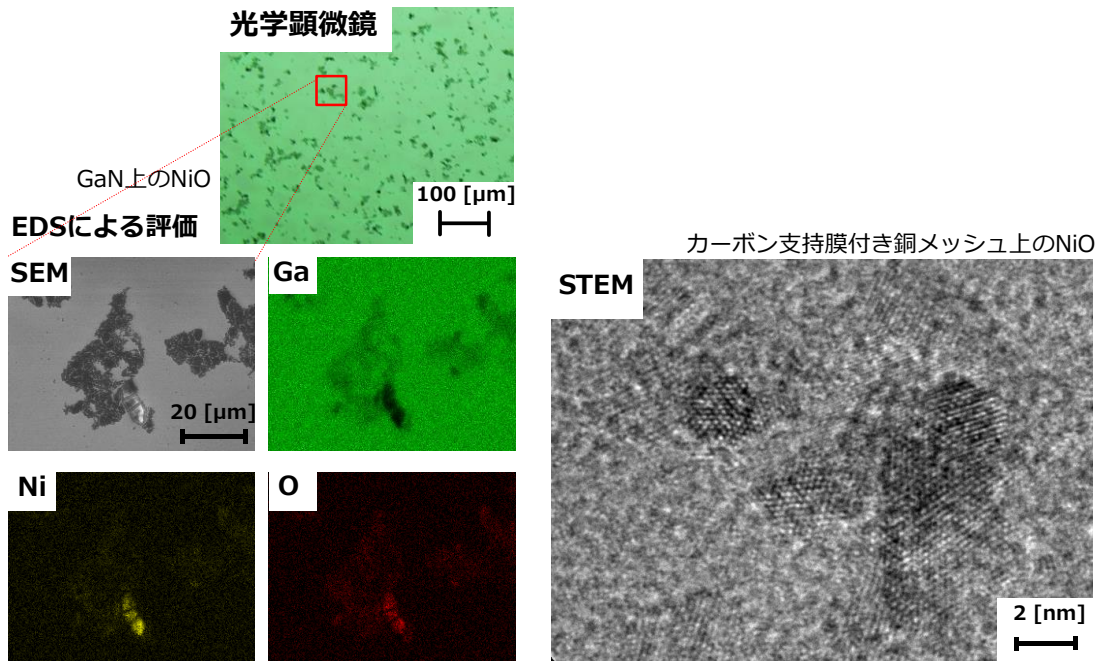


図 4.6 光学顕微鏡・SEM・EDS による GaN 上の NiO 評価（左図）と STEM によるカーボン支持膜付き銅メッシュのカーボン支持膜上に形成した NiO 観察（右図）

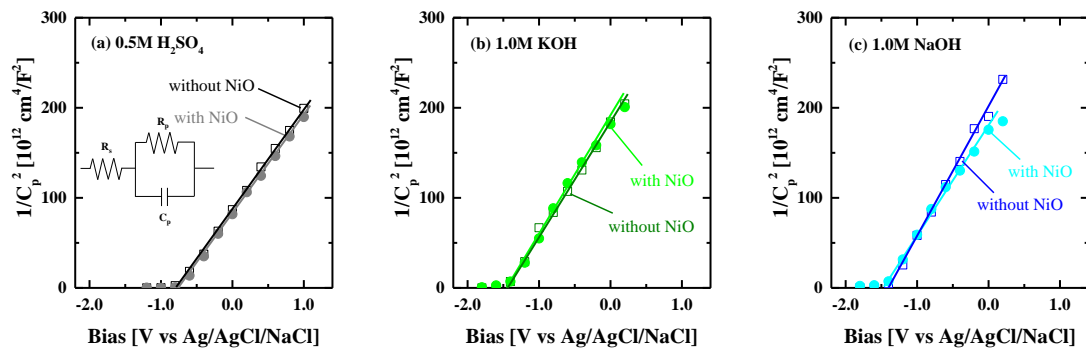


図 4.7 NiO 担持あり・なしサンプルのインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロット. (a) 0.5M 硫酸, (b) 1.0M 水酸化カリウム, (c) 1.0M 水酸化ナトリウム

第4章

表 4.1 Mott-Schottky プロットから算出したフラットバンド電位.

電解液	NiO有無	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]
0.5M 硫酸	無	-0.78
	有	-0.76
1.0M 水酸化カリウム	無	-1.47
	有	-1.47
1.0M 水酸化ナトリウム	無	-1.41
	有	-1.49

4-3-3 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 4.8 に示す. 図 4.8 (a) をみると, 0.5M 硫酸を電解液としたときの NiO 担持ありとなしは, ほとんど同じ測定結果であった. どちらのサンプルでも 3 サイクル測定で徐々に飽和光電流の値が上昇している. これは第 3 章でも示したように n 型 GaN の陽極酸化による表面エッチングの影響であり [4, 5], その傾向が NiO 担持の有無に関わらず現れていることから, 硫酸を用いた反応では表面エッチングが起きていることが予想される. 一方, 図 4.8 (b)と(c) をみると, 1.0M 水酸化カリウムと 1.0M 水酸化ナトリウムのアルカリ性電解液を使用した場合には, NiO 担持の有無で違う傾向が見られている. NiO 担持なしでは, 測定の行き帰りでヒステリシスが見られるのに対し, NiO 担持ありではヒステリシスは見られていない. このことから, NiO 担持により半導体電極と電解液の反応物質の間のキャリア移動が速く起こっていることが考えられる. この違いは, 光照射により GaN で生じたホールが NiO に集まり, そこを介して反応が進んでいることを示唆する結果である. また, アルカリ性電解液を用いた場合, 飽和光電流のサイクル毎による変化は現れていない. これも第 3 章で示した結果と同じ傾向である. ただし, NiO 担持ありの飽和光電流値は, NiO 担持なしと比べて 10~30%程度減少している. この原因は, NiO が多結晶であることにより電子と正孔の再結合中心が多く, 再結合レートが高いのではないかと考えている.

第4章

これらの測定結果から、NiO 担持による違いはアルカリ性電解液でのみ観察されており、アルカリ側でのみ NiO は効果を発揮すると予想されるが、CV 測定の結果からはそれ以上のことは確認できないため、AFM による表面観察結果で詳細を確認することとした。この詳細については後で述べる。

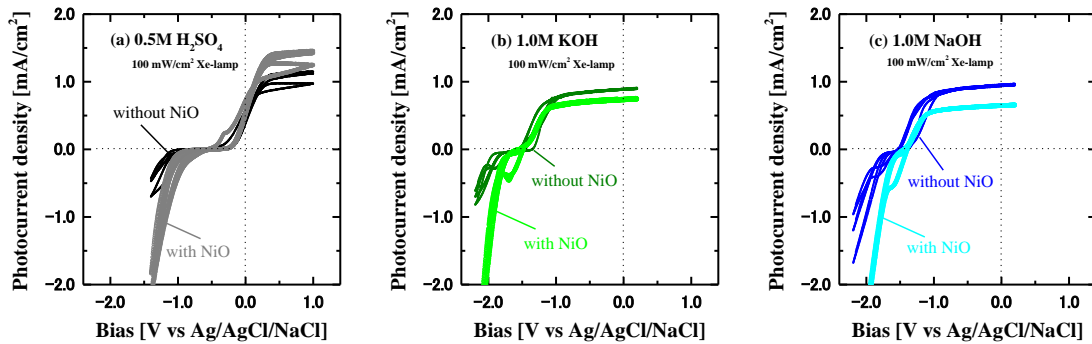


図 4.8 NiO 担持あり・なしサンプルによる 3 サイクルの CV 測定. (a) 0.5M 硫酸, (b) 1.0M 水酸化カリウム, (c) 1.0M 水酸化ナトリウム

4-3-4 光電流密度—時間 (i-t) 測定

次に光電極の耐久性を評価するため電圧制御を行わずに光照射下で光電流の時間変化を測定した。測定時間は 180 分とし、それぞれの電解液で NiO 担持有無により比較を行った。その結果を図 4.9 に示す。図 4.9 (a) をみると、0.5M 硫酸を用いた場合、NiO 担持の有無で光電流密度の時間変化はほとんど同じであることが分かる。一方、図 4.9 (b) と (c) をみると、1.0M 水酸化カリウムと 1.0M 水酸化ナトリウムのアルカリ性電解液を使用した場合、NiO 担持ありの光電流密度は NiO 担持なしと比べて 1.5~2.5 倍以上高くなっている。この結果からも NiO 担持効果は酸性電解液では発揮されず、アルカリ性電解液でのみ効果があることが示されている。ただし、図 4.9 (b) と (c) の比較から分かるように、ほとんど同じ pH であっても光電流密度の時間変化の傾向は異なっている。これは NiO 担持の有無に関わらず見られる。NiO 担持ありサンプルのスタート時の光電流密度を比較すると、水酸化カリウムを用いた方が水酸化ナトリウムを用いた場合よりも 0.18 mA/cm^2 高い。しかし、水酸化カリウム電解液では開始から 60 分ほどでその値は急激に減少し、その後はゆっくりと減少していく。一方、

第4章

水酸化ナトリウム電解液では 180 分間で比較的安定した光電流密度であった。反応開始時と終了時の光電流密度の変化量を比較すると、水酸化カリウム中では - 47.4%であったのに対し、水酸化ナトリウムでは - 8.6%であった。NiO 担持なしの場合、水酸化カリウム・水酸化ナトリウムどちらの電解液でも光電流密度は減少を続け、安定しなかった。このように、pH がほとんど同じである水酸化カリウムと水酸化ナトリウムとで $i-t$ 特性に違いが生じるのは、おそらく K^+ と Na^+ のイオンサイズが関係していると思われる。すなわち、これらのイオンが GaN 表面上の OH⁻ の吸着と酸素発生に影響を与えていると考えている。

詳しくは次に述べるが、目視による観察でも硫酸を使用したサンプルは NiO 担持のあり・なしともに白濁しているのに対し、アルカリ性電解液を使用したサンプルは、NiO 担持ありのみ反応前と同様のミラー表面を保っていた。白濁しているのは、表面エッチングが激しく起こっていることを意味している。

これらの測定結果から、NiO はアルカリ性電解液では強い酸化条件下であっても GaN 表面を陽極酸化から防止することができることが評価できた。これは、CV 測定結果でも記述したように正孔が GaN 表面ではなく、NiO 領域で集められていることが理由と考えられる。

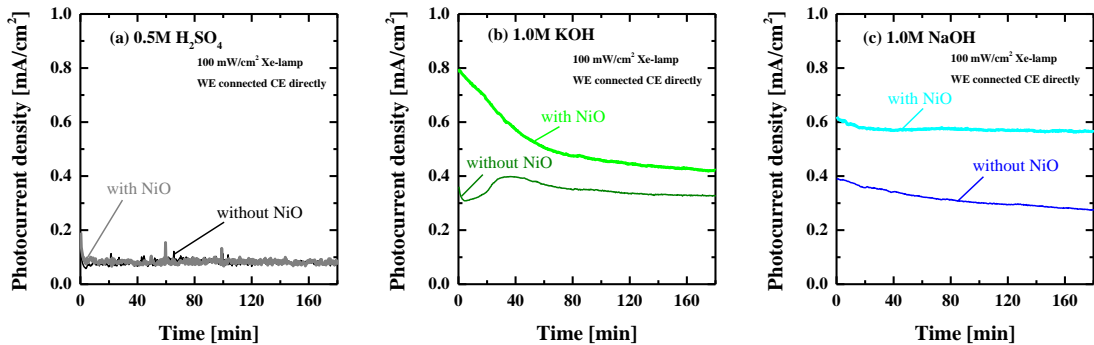


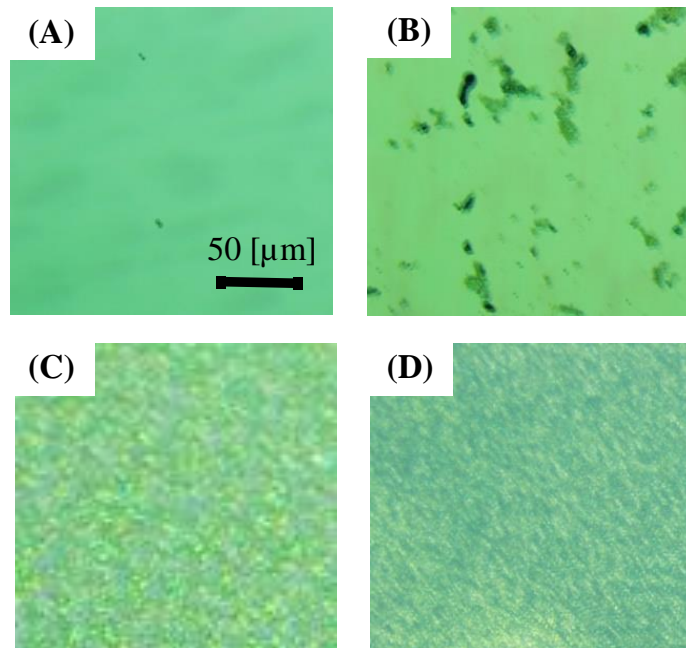
図 4.9 NiO 担持あり・なしサンプルによる電圧印加なし・光照射下の条件にて $i-t$ 測定 180 分を行った結果. (a) 0.5M 硫酸, (b) 1.0M 水酸化カリウム, (c) 1.0M 水酸化ナトリウム

第4章

4-3-5 GaN 表面観察

i-t 測定前後の GaN 表面の光学顕微鏡観察結果を図 4.10 に示す。まず分かるのは、0.5M 硫酸を使用した場合は、NiO 担持あり・なしともに表面が荒れており、1.0M 水酸化カリウムと 1.0M 水酸化ナトリウムを使用した場合では、NiO 担持なしでのみ表面が荒れている。また、図 4.10 (D)を見ると、硫酸を電解液とした反応後は NiO が完全に溶解してしまっていることが分かる。対照的に、図 4.10 (F)、(H)では(B)反応前と同じように NiO が溶解せずと残っている。

さらに詳細に GaN 表面を比較するため AFM による観察結果を図 4.11 に示す。表面粗さを示す RMS の値は表 4.2 に示した。光学顕微鏡観察とも一致する結果が示されており、図 4.11 (c), (d)の硫酸電解液では NiO 担持あり・なしともに、図 4.11 (e), (g)のアルカリ性電解液では NiO 担持なしのみが荒れた表面状態であった。一方、図 4.11 (f), (h)の NiO 担持ありでアルカリ性電解液を使用したサンプルは原子ステップ層が見えるほどにきれいな表面を保っている。図 4.11 (f), (h)の表面は反応前とほとんど同じと言える。RMS の値もこれらの表面状態と一致している。NiO 担持ありのサンプルで RMS が大きくなっているのは、NiO による高低差が生じているためである。



第4章

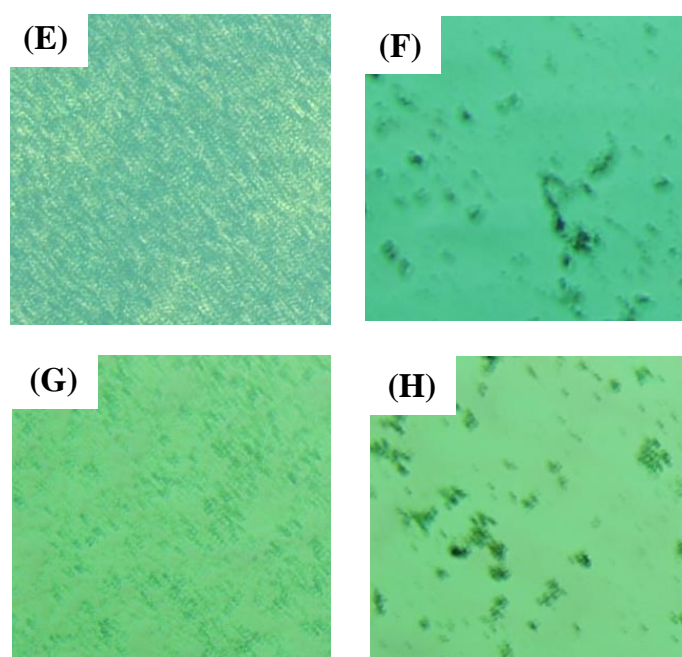
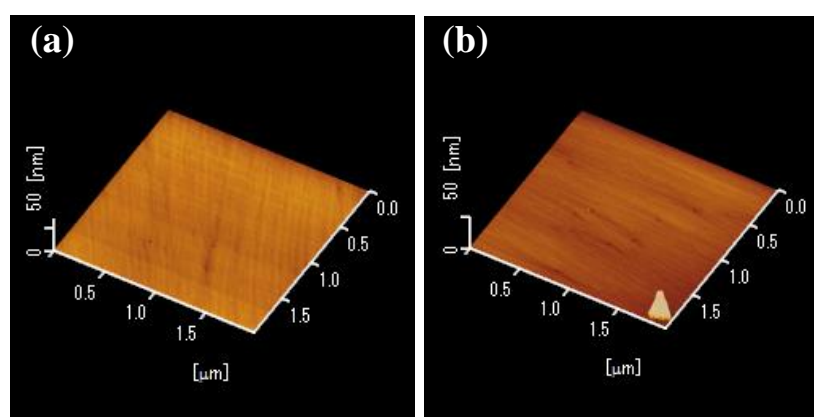


図 4.10 光学顕微鏡による i - t 測定 180 分前後での GaN 表面観察. (A) NiO 担持なし反応前, (B) NiO 担持あり反応前, (C) NiO 担持なし反応後・0.5M 硫酸, (D) NiO 担持あり反応後・0.5M 硫酸, (E) NiO 担持なし反応後・1.0M 水酸化カリウム, (F) NiO 担持あり反応後・1.0M 水酸化カリウム, (G) NiO 担持なし反応後・1.0M 水酸化ナトリウム, (H) NiO 担持あり反応後・1.0M 水酸化ナトリウム



第4章

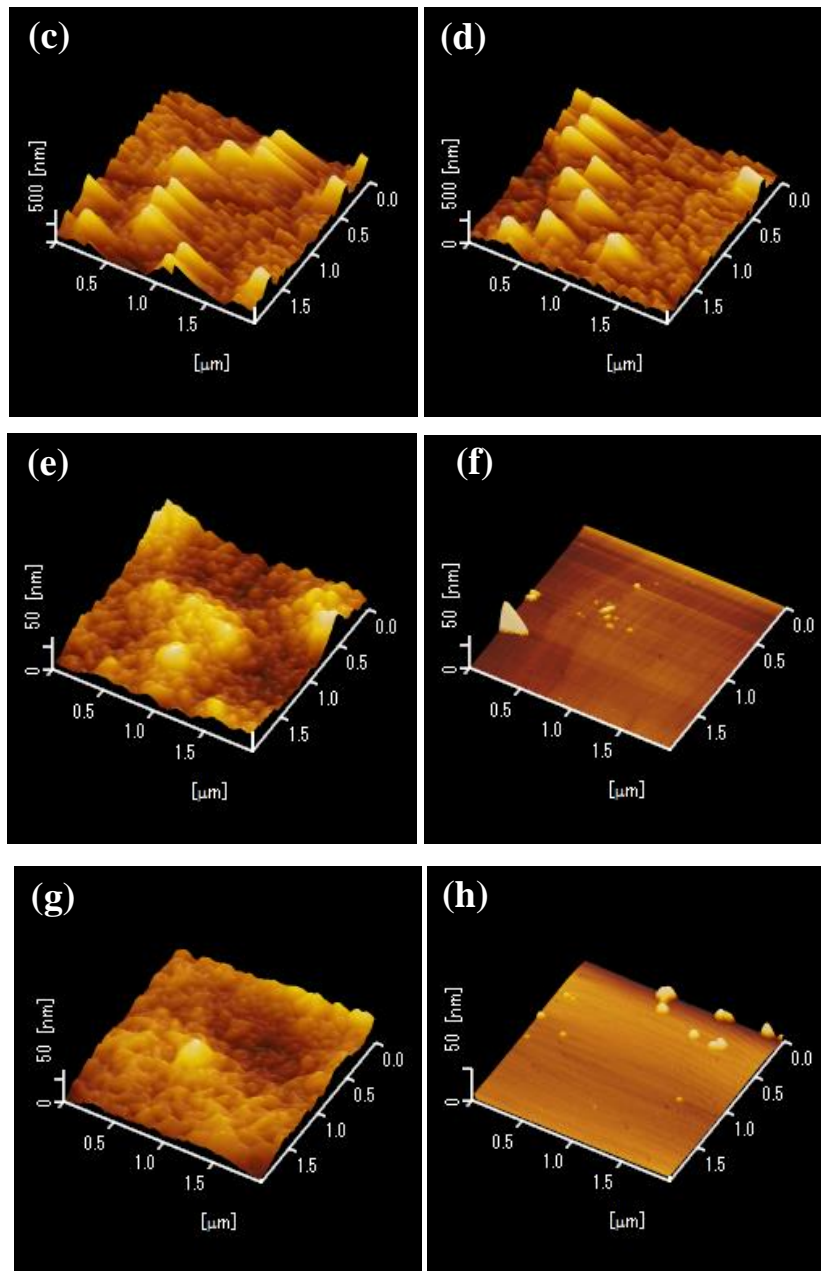


図 4.11 AFM による *i-t* 測定 180 分前後での GaN 表面観察. (A) NiO 担持なし反応前, (B) NiO 担持あり反応前, (C) NiO 担持なし反応後・0.5M 硫酸, (D) NiO 担持あり反応後・0.5M 硫酸, (E) NiO 担持なし反応後・1.0M 水酸化カリウム, (F) NiO 担持あり反応後・1.0M 水酸化カリウム, (G) NiO 担持なし反応後・1.0M 水酸化ナトリウム, (H) NiO 担持あり反応後・1.0M 水酸化ナトリウム

第4章

表 4.2 NiO 担持の有無とそれぞれの電解液での $i-t$ 測定 180 分前後の RMS

サンプル	電解液	NiO有無	RMS [nm]
(a)	処理なし	無	0.27
(b)		有	0.20
(c)	0.5M 硫酸	無	1.32×10^2
(d)		有	1.03×10^2
(e)	1.0M 水酸化カリウム	無	9.68
(f)		有	0.39
(g)	1.0M 水酸化ナトリウム	無	1.23×10^1
(h)		有	0.24

4-3-6 電解液の違いによる GaN 上の NiO 担持の効果

これまでに示した結果から、NiO は酸性電解液で溶解してしまうため酸性電解液中では NiO 担持の効果は見られない。プールベダイアグラムでは低い pH (酸性) では Ni の安定状態は Ni^{2+} イオンとして存在すると示されている[6]。4-3-4 にて示した結果を見ても、硫酸電解液を使用した場合の光電流密度の時間変化は NiO 担持あり・なしともに同じ傾向であった。これらは、光電気化学反応をスタートした時点で、NiO が溶解していた結果と考えられる。一方、アルカリ性電解液では NiO 担持サンプルでは GaN 表面エッチングは起きていなかった。アルカリ性では NiO が溶解しないので、陽極酸化防止の効果を確認できているものと考えられる。おそらく、NiO に正孔が集まりやすく、さらに NiO と電解液との間のキャリア移動が速いことが GaN 陽極酸化を抑制している理由と考えられる。また、NiO 担持サンプルの反応初期の光電流密度が NiO 担持なしと比べて高くなっているのは、集まった正孔が陽極酸化ではなく酸素発生へ使われているためと思われる。NiO 担持による反応違いは目視でも確認できおり、GaN 光電極へ光を照射した直後、NiO 担持ありのサンプルは NiO 担持なしと比べて、よりたくさんの気泡ができる。酸素発生が勢いよく行われているということを意味している。また、スタートから 180 分終了時の光電流密度の

第4章

低下が NiO 担持サンプルは NiO 担持なしよりも少ないことから、GaN 陽極酸化が抑えられていることが分かる。これらの結果から、アルカリ性電解液を用いれば比較的安定した反応ができることは分かったが、水酸化カリウムと水酸化ナトリウムとでは光電流密度の時間変化が異なっている。この理由は、僅かではあるが水酸化カリウムの pH が水酸化ナトリウムよりも高いことと、カリウムイオン (K^+) とナトリウムイオン (Na^+) のイオン半径の差にあると考えている。 K^+ は Na^+ よりもイオン半径が大きい。よって、 K^+ と OH^- の相互作用が Na^+ と OH^- の相互作用と比べて小さいはずである。すなわち、最初のスタート時の光電流密度の差については、pH 差が影響していて、アルカリ性下では、 OH^- が酸素発生源になることから OH^- 吸着量が多い水酸化カリウムの光電流密度が高いのではないかと考えている。しかし、反応が進むと K^+ と Na^+ のイオン半径による影響が大きくなり、イオン半径の大きな K^+ は OH^- の接近を妨害してしまうことで GaN 表面にホールがより多く留まり、陽極酸化が進んでしまう（光電流密度の低下）と考えられる。今回の結果とこのような理由から、NiO 担持による特性の違いは用いる電解液のタイプによって変化することが明らかになった。ここで用いた 3 種類の電解液で、NiO 担持効果を最も発揮するのは水酸化ナトリウムであることが分かった。

4-4 まとめ

MOD コート剤による NiO 担持に代わる新しい手法として $Ni(OH)_2$ 分散液を提案し、その効果と基本特性、電解液依存性について調査を行った。 $Ni(OH)_2$ 分散液で担持した NiO が GaN 上で島状に存在することを確認した。（NiO 層を形成しないことが陽極酸化防止効果を発揮するための重要な点である）NiO 担持の有無でフラットバンド電位にはほとんど差は見られなかったが、CV 測定と $i-t$ 測定からは NiO 担持による違いを確認することができた。まず CV 測定から、0.5M 硫酸電解液下では NiO 担持に関わらず傾向はほとんど同じで、陽極酸化の傾向が見られた。（飽和光電流がサイクル毎に上昇していく傾向は陽極酸化による GaN のエッチングによるものである）一方、1.0M 水酸化カリウムと 1.0M 水酸化ナトリウムのアルカリ性電解液で NiO 担持したサンプルは、NiO 担持なしのサンプルに見られるようなヒステリシスが消失していた。これは、

第4章

NiO 担持により電極と電解液とのホール移動が速くなったことが影響していると考えられる。次に, i - t 測定の結果を比較すると, 0.5M 硫酸電解液下ではここでも NiO 有無に関係なく同じ傾向を示し, アルカリ性電解液でのみ NiO 有無で差が見られた。NiO ありの光電流密度は NiO なしよりも 1.5~2.5 倍に高くなっていた。180 分測定後は NiO なしの場合, 反応前に鏡面だった表面は白濁しているのに対し, NiO ありでは反応前と変わらず鏡面であった。硫酸電解液中では NiO あり・なしともに白濁していた。AFM 観察からも NiO 担持ありでアルカリ性電解液を使用した場合でのみ GaN 表面のエッチングが起こっていないことが確認できた。水酸化カリウムと水酸化ナトリウムとでは, 光電流密度の時間変化の傾向が (特に反応開始から 40 分まで) 異なっていたが, AFM により観察した GaN 表面はほとんど同じで反応前と同様に平坦であった。反応開始時の光電流密度の差には僅かではあるが pH 差が影響しており, アルカリ性下では OH⁻が酸素発生源になることから OH⁻吸着量が多い水酸化カリウムの光電流密度が高いのではないかと考えている。また, 正孔は NiO から反応に使われていることから, 水酸化カリウムと水酸化ナトリウムとで GaN 表面に違いが生じていないものと考えている。 i - t 測定や表面観察の結果から, NiO 担持サンプルが最も安定した反応を示すのは, 水酸化ナトリウムを電解液に用いた場合であることが分かった。

4-5 参考文献

- [1] T. Hayashi, M. Deura, and K. Ohkawa, "High Stability and Efficiency of GaN Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 112601, 2012.
- [2] S. H. Kim, M. Ebaid, J.-H. Kang, and S.-W. Ryu, "Improved efficiency and stability of GaN photoanode in photoelectrochemical water splitting by NiO cocatalyst," *Applied Surface Science*, vol. 305, pp. 638-641, 2014.
- [3] J.-H. Kang, S. H. Kim, M. Ebaid, J. K. Lee, and S.-W. Ryu, "Efficient photoelectrochemical water splitting by a doping-controlled GaN photoanode coated with NiO cocatalyst," *Acta Materialia*, vol. 79, pp. 188-193, 2014.
- [4] K. Koike, A. Nakamura, M. Sugiyama, Y. Nakano, and K. Fujii, "Surface Stabilities of n-type GaN Dependent on Electrolyte under Photoelectrochemical Reactions," *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, vol. 1647, 2014.

第 4 章

- [5] K. Koike, A. Nakamura, M. Sugiyama, Y. Nakano, and K. Fujii, "Surface stability of n-type GaN depending on carrier concentration and electrolytes under photoelectrochemical reactions," *physica status solidi (c)*, vol. 11, pp. 821-823, 2014.
- [6] M. Pourbaix, *ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS*. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1966.

第5章

第5章 n型 GaN 光電極上に担持した島状 NiO と NiO 層の比較

5-1 目的

第4章で、新しく提案した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液による島状 NiO 担持の陽極酸化防止効果はアルカリ性電解液でのみ発揮されることを報告した。また、最も安定した反応を示すのは水酸化ナトリウム水溶液を用いた時であった。この章では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液により担持した島状 NiO と MOD コート剤により担持した NiO 層との効果の違いについて検討を行った。半導体光電極上へ金属酸化物を保護膜として担持する手法はいくつも報告がある[1-4]。しかしながら、GaN 光電極上へ NiO 層として担持した時の反応についてはこれまでに報告されていないため、NiO 層も島状 NiO と同様に陽極酸化防止効果が得られるのかを明らかにする必要があると考えた。

5-2 実験方法

n 型 GaN は、第4章で使用したのと同じ製品を使用している。MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 5.1 のような構造で成長したものを使用した。キャリア濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。島状 NiO 担持に使用した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液の合成フローチャートは図 5.2 に示す。MOD (有機金属分解法) コート剤は市販されているもので、高純度化学研究所 Ni-O3 濃度 3% のものを使用した。それぞれの溶液を n 型 GaN 表面上へ滴下し、スピncerコーターを使用して塗布した後、NiO 層を担持したもののみホットプレートを使ってプレアニールを $120^\circ\text{C}/10\text{min}$ 行い、その後 RTA 炉で窒素雰囲気下のアニールを行った。島状 NiO は $280^\circ\text{C}/1\text{h}$ 、NiO 層は $500^\circ\text{C}/30\text{min}$ とした。担持手順は図 5.3 に示す。n 型 GaN 上に島状 NiO と NiO 層を担持したサンプルを図 5.4 に示すような光電極として作製した。これを作用極として用い、対極には白金線、参照電極は $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{NaCl}$ を用いた。光源は 500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ となるように調整した。1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.6) を電解液として用いた。インピーダンス測定とサイクリックボルタンメト

第5章

リー (CV) 測定にはポテンシostatを用い、光電流密度の時間変化 (i-t) 測定は電圧制御を行わず、作用極と対極を直接繋いでいる。それぞれのシステムの模式図を図 5.5 に示す。NiO の評価には、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) と X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。また GaN 表面の評価には、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

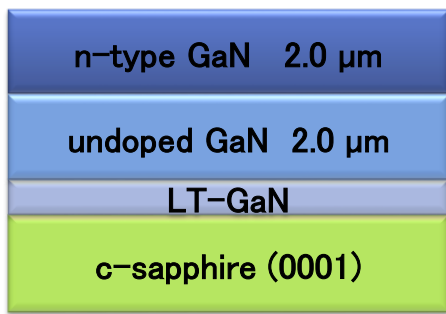


図 5.1 n 型 GaN サンプル構造.

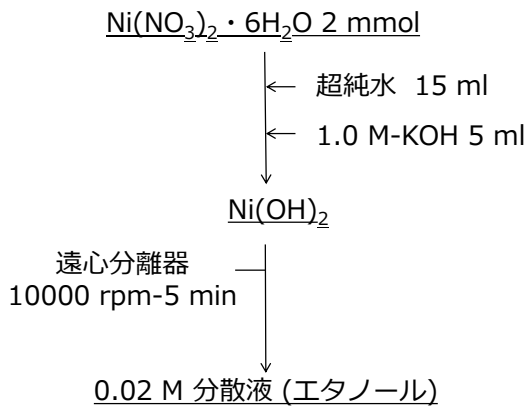


図 5.2 Ni(OH)₂ 分散液合成フローチャート.

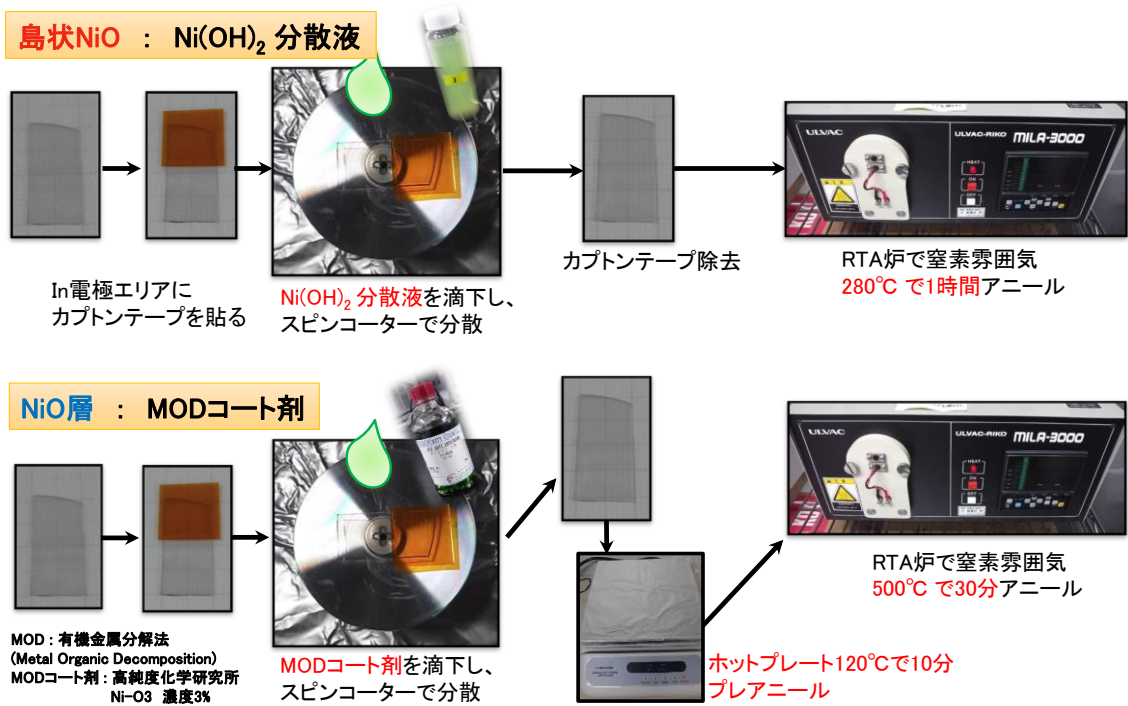


図 5.3 n 型 GaN 上への NiO 担持手順. (上) 島状 NiO, (下) NiO 層.

第5章

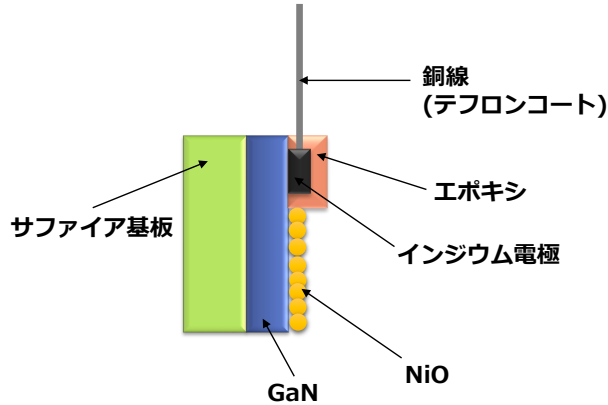


図 5.4 n 型 GaN + NiO 光電極サンプル模式図.

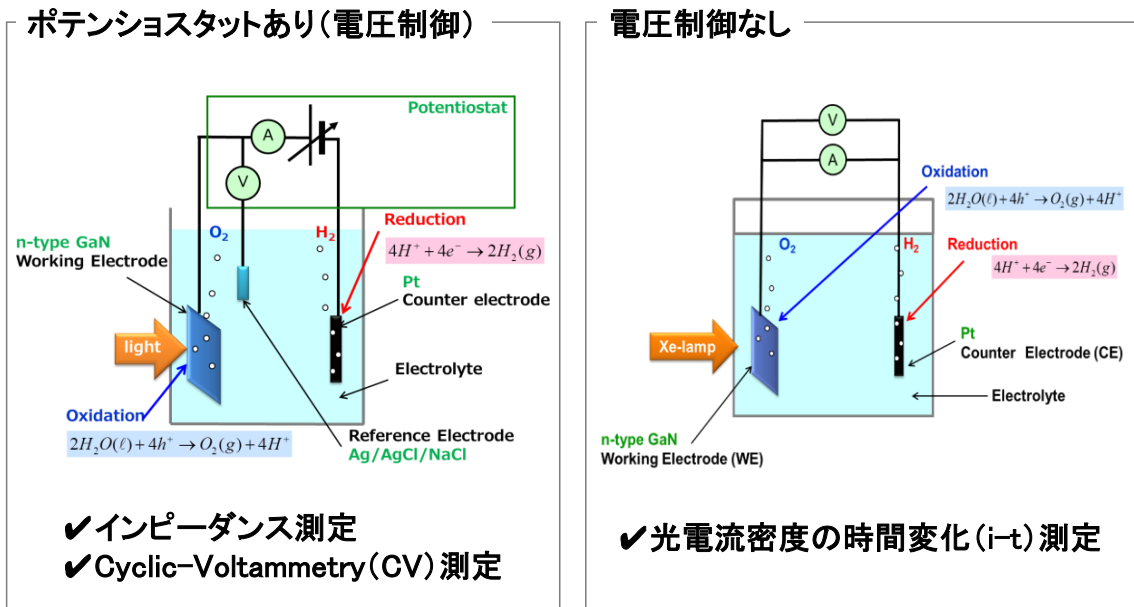


図 5.5 光電気化学特性測定システム. (PEC セル)

5-3 結果と考察

5-3-1 島状 NiO と NiO 層の比較

第 4 章で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液を用いた NiO が島状に担持されることは確認したが, GaN 表面 (NiO 担持なし) と NiO 層についても比較を行った. それぞれのサンプルの光学顕微鏡観察, SEM 観察, EDS 分析の結果を図 5.6 に示す. GaN 表面 (NiO 担持なし) と NiO 層の観察結果はほとんど同じように見えるが, EDS 分析で僅かに Ni と O の色の濃さに差が出ているように見えることから, NiO

第5章

層では Ni と O が存在していることが予想できる. また XPS 測定結果からも NiO 層と島状 NiO の違いは観察されており, 島状 NiO では OH 基と Ni³⁺が多く検出されているのに対し, NiO 層は OH 基が少なく Ni²⁺が多く検出されていた.

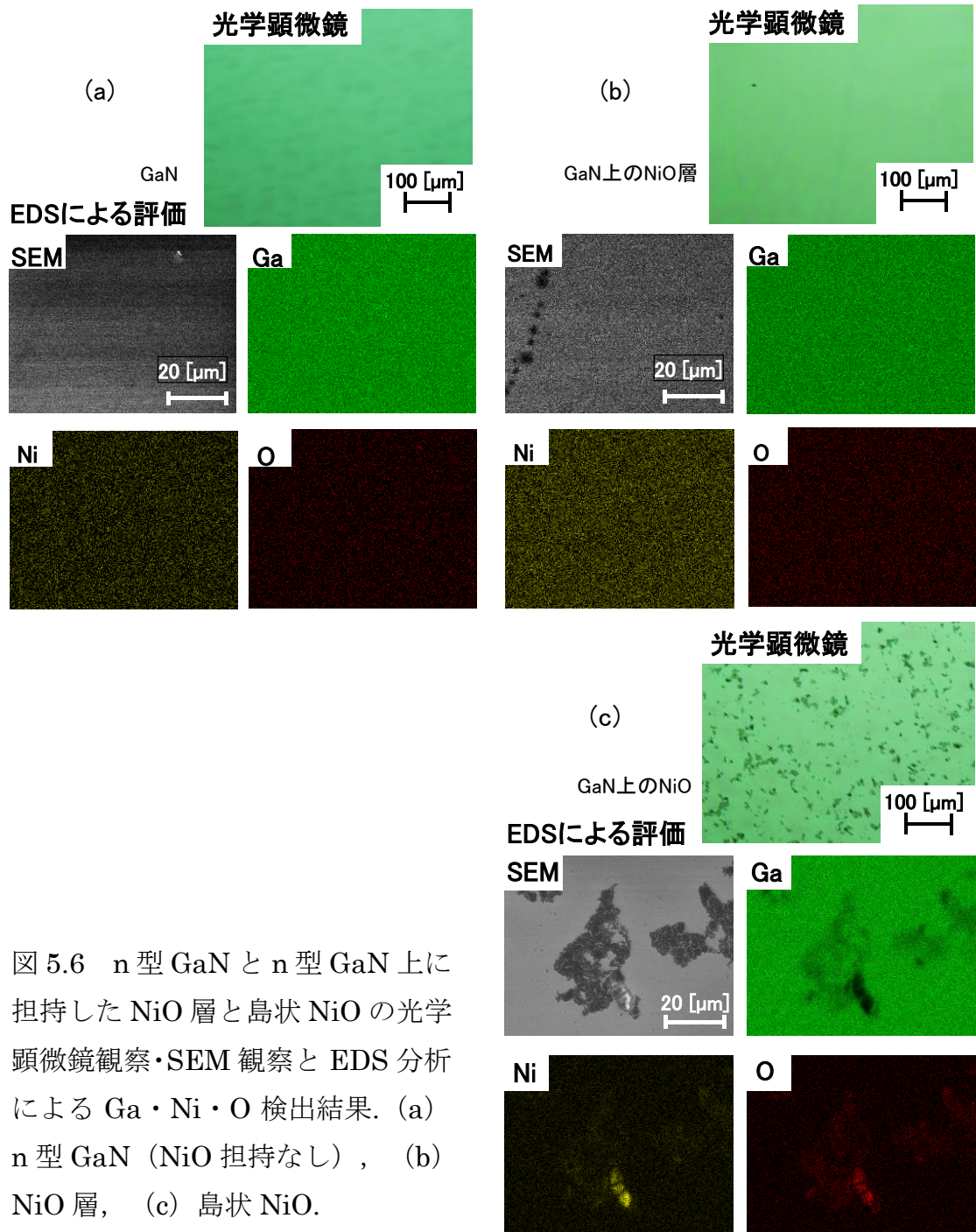


図 5.6 n 型 GaN と n 型 GaN 上に担持した NiO 層と島状 NiO の光学顕微鏡観察・SEM 観察と EDS 分析による Ga・Ni・O 検出結果. (a) n 型 GaN (NiO 担持なし), (b) NiO 層, (c) 島状 NiO.

第5章

5-3-2 フラットバンド電位の算出

NiO 担持なし・NiO 層・島状 NiO それぞれのサンプルでのインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロットを図 5.7 に示す。図 5.7 より算出したフラットバンド電位は表 5.1 に示した。NiO 層 > 島状 NiO > NiO 担持なしの順で負側になっていることが分かる。NiO 担持なしの GaN に対し、NiO 担持量とフラットバンド電位の負側へのずれに関係性があるような結果が得られている。

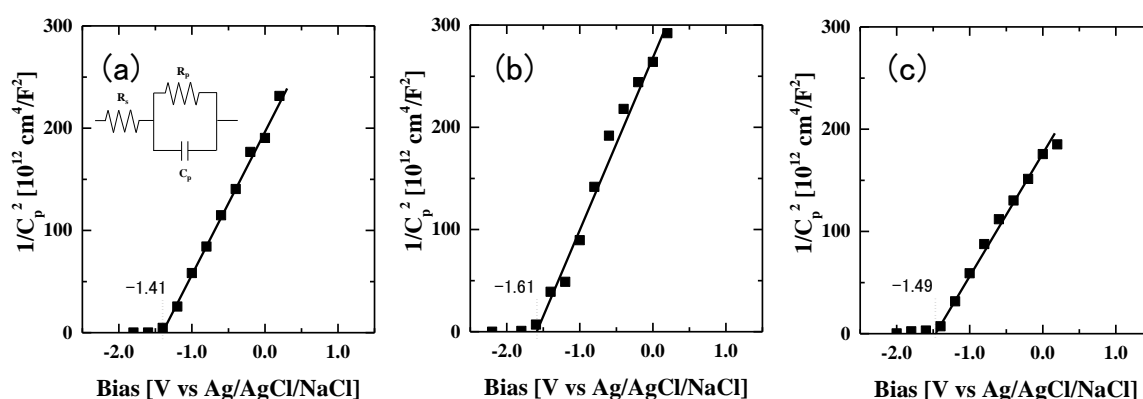


図 5.7 インピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロット。(a) NiO 担持なし, (b) NiO 層, (c) 島状 NiO。

表 5.1 Mott-Schottky プロットから算出したフラットバンド電位。

NiO担持形態	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]
なし	-1.41
NiO膜	-1.61
島状NiO	-1.49

5-3-3 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 5.8 に示す。飽和光電流密度 (正のバイアス印加部分でみられる, 電圧にほとんど依存しない光照射密度で電流密度が規定されて観測される部分) は NiO 担持なしで最も高く, 反対に NiO 層で最も低い。光誘起電流密度の立ち上がり, および立下り部分では電圧

第5章

を正方向に動かす場合と負方向に動かす場合に電流密度に差がみられるヒステリシスと呼ばれる現象がみられる場合がある。この現象は、NiO 担持なしの場合みられているが、島状 NiO と NiO 層担持によりこのヒステリシスは消失する。これは、NiO 層・島状 NiO ともに見られる特徴であることから、NiO 担持の効果として、電解液と半導体間のキャリア移動速度が改善されていると考えられる。2 つ目に注目する点は、過電圧の違いである。(過電圧の定義は、立ち上がり電流 $\pm 0.01 \text{ mA/cm}^2$ のときの電圧差とする。) NiO 層 (0.28V) > NiO 担持なし (0.06V) > 島状 NiO (0.03V) の順に大きな過電圧を有している。過電圧でも NiO 担持量の影響があることを示唆している。

このような CV 測定の特徴(飽和光電流密度の低下やヒステリシスの消失・大きな過電圧)の違いから推測されるのは、厚い NiO 層により照射した光が吸収されていることと、NiO が多結晶であるため再結合中心が多く、NiO 層中では島状 NiO よりも再結合率が高いのではないかと考えている。このため、NiO 層で反応を起こすのに島状 NiO よりも大きな電圧が必要になると思われる。

いくつかのレポートでは、NiO は p 型半導体として示されている[1, 2, 5-7]。NiO 層を p 型半導体として考えると pn 接合型の光電極として報告されている場合と似た状況が形成されていると思われる[8, 9]。

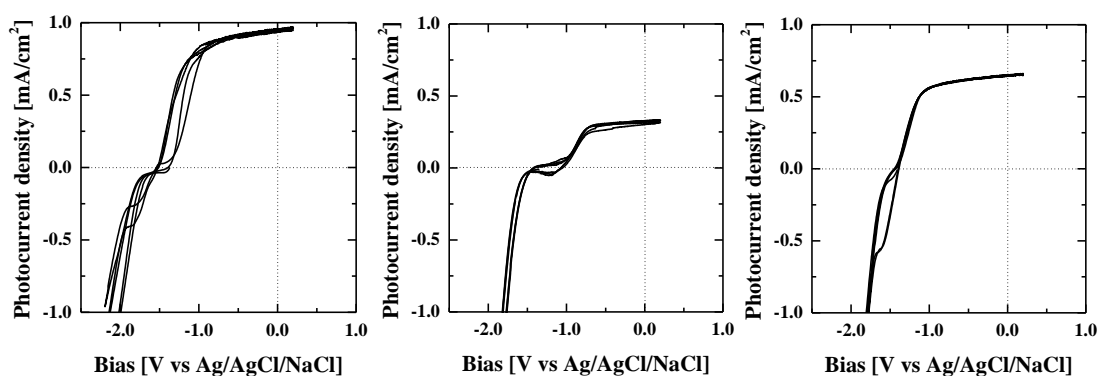


図 5.8 3 サイクルの CV 測定結果. (a) NiO 担持なし, (b) NiO 層, (c) 島状 NiO.

第5章

5-3-4 光電流密度一時間 (i-t) 測定

それぞれのサンプルで光電極の耐久性を比較するため電圧制御を行わずに光照射下で光電流の時間変化を測定した。測定時間は 180 分とし、その結果を図 5.9 に示す。反応スタート時の光電流密度は、NiO 担持なしと比べ、島状 NiO は 1.5 倍ほどに上昇したのに対し、NiO 層は著しく低い値となっている。すなわち、島状 NiO > NiO 担持なし > NiO 層の順に光電流密度は大きな値となっている。CV 測定の結果で示したように、NiO 層では高抵抗によりホールの受け渡しが難しいことから反応がほとんど行われず、光電流密度の値が小さいことと関係していると考えられる。次に比較するのは、反応開始時と終了時の光電流密度の変化率であるが、NiO 層・島状 NiO とも 180 分間で安定した値を示している。一方、NiO 担持なしの光電流密度は時間とともに減少している。それぞれの減少率は、NiO 担持なしが 29.8%、NiO 層が 6.8%、島状 NiO が 8.6%であった。前の章での検討結果から考えると、この NiO 担持なしの電流密度変化は GaN 陽極酸化による表面エッチングの影響によるものであり [10]、変化の少ない NiO 担持サンプルでは GaN 表面変化がほとんど起きていないと予想できる。180 分反応後の表面は、NiO 担持なしは白濁していたが、NiO 層・島状 NiO はともに鏡面であった。これまでも、GaN 面を覆う NiO 量 (被覆率) が陽極酸化防止効果へ影響を及ぼすことは示唆されていた [11]。今回の比較でも、島状 NiO のみ光電流密度の増加と陽極酸化が改善されていることから、一部 GaN が露出していることが重要な役割を果たしていると考えられ、NiO 層は GaN が露出したエリアがないことと層自体が高抵抗であることにより反応がほとんど起こらなかったと思われる。ただし、今回用いた厚い NiO 層ではなく、数 nm 程度の薄い層を用いた場合には島状 NiO 同様に良好な効果を示すことは十分に考えられるため、今後この薄膜 NiO の評価が待たれる。もう 1 つの重要な点は、OH の吸着である。島状 NiO の担持に用いているのは Ni(OH)₂ 分散液であることから、NiO 層よりも多くの OH 基を含んでおり、OH 吸着が NiO 層と比べて容易であると予想される。島状 NiO では初期の OH 吸着量が多いので酸素発生 (反応初期にたくさんの気泡が観察される) も多く、OH 基により水分子が反応しやすいのではないかと考えている。

第5章

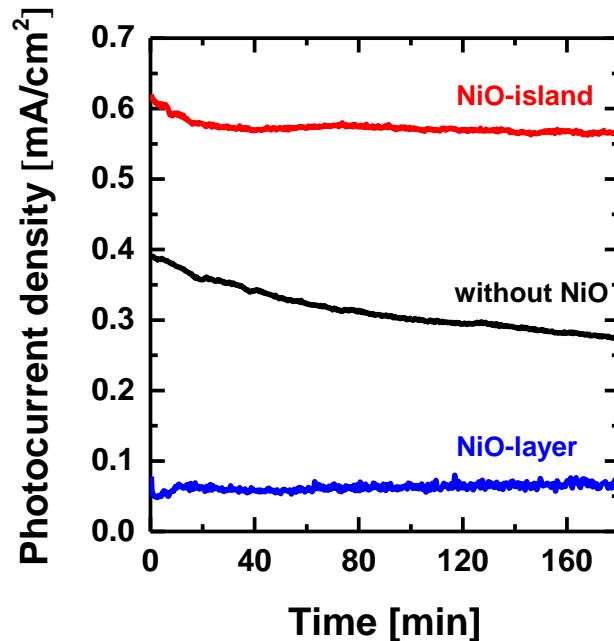


図 5.9 NiO 担持なし・NiO 層・島状 NiO サンプルの電圧印加なし・照射射下の条件にて i-t 測定 180 分を行った結果.

5-3-5 GaN 表面観察

i-t 測定前後の GaN 表面の AFM による観察結果を図 5.10 に示す. 凹凸の程度を表す RMS の値は表 5.2 に示した. NiO 担持なしの表面は反応前後で大きく変化していることが分かる. これは今までの議論で予測した通り, 陽極酸化による表面エッチングが進んだ結果である. それに対して, NiO 層と島状 NiO は反応前後で表面に変化はない. しかし, NiO 層で観察されている表面は凹凸の激しい表面で, 反応前後で同じように観察されていることから層自体の凹凸であると考えられる. 一方の島状 NiO は反応前後とも, 原子ステップ層が観察できるほどに平坦な表面を保っている. これは反応を行っても GaN の表面エッチングが起きていないことを意味している. この観察からも, NiO 層と島状 NiO とで GaN 表面の覆い方が全く異なることが分かる. NiO 層は GaN を完全に覆う形で担持されているが, 島状 NiO では GaN 面が露出しており, このように GaN が露出されていても島状 NiO 担持により GaN 表面のエッチングは起こっていないということになる. これまで金属酸化物は半導体電極に保護層として

第5章

担持する報告が多くされている中[1-4], 今回の条件はこれらとは全く異なる条件であり非常に重要な結果と言える.

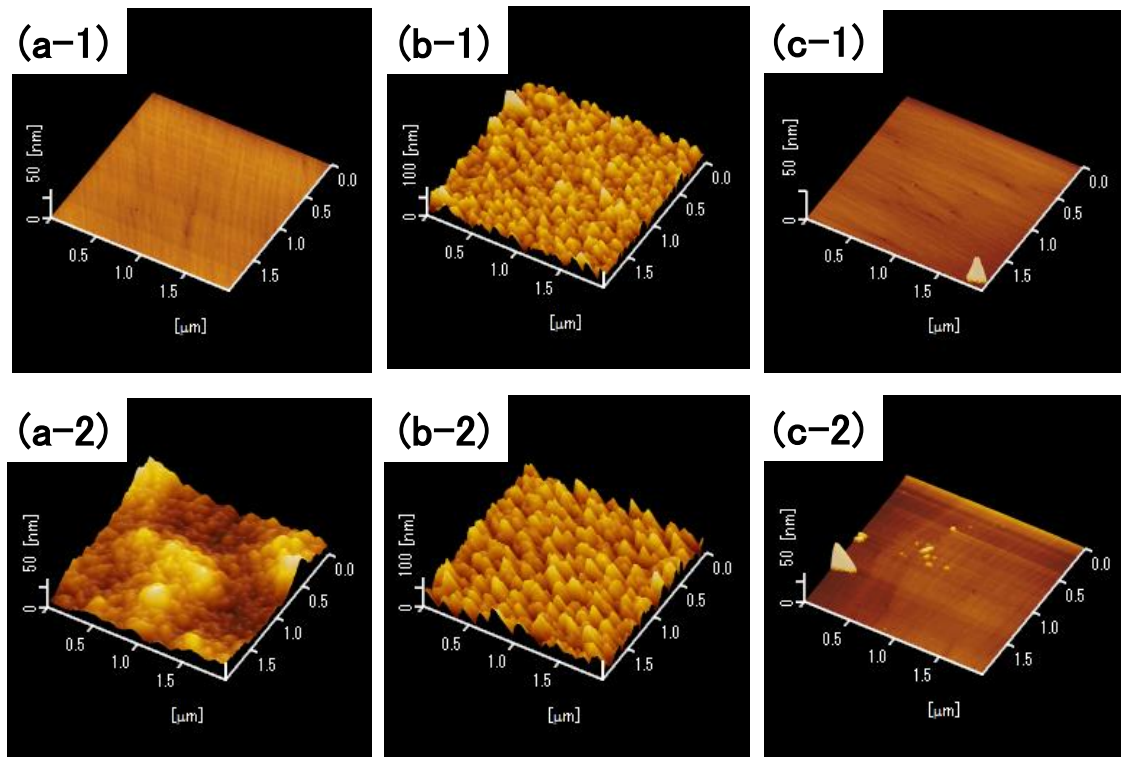


図 5.10 AFM による i-t 測定 180 分前後での GaN 表面観察. (a-1) NiO 担持なし反応前, (b-1) NiO 層反応前, (c-1) 島状 NiO 反応前, (a-2) NiO 担持なし反応後, (b-2) NiO 層反応後, (c-2) 島状 NiO 反応後.

表 5.2 NiO 担持形態を変えたサンプルの i-t 測定 180 分前後の RMS.

NiO担持形態	RMS [nm]	
	反応前	反応後
NiOなし	0.27	12.26
NiO膜	17.37	22.67
島状NiO	1.25	2.50

第5章

5-3-6 島状 NiO の役割

ここで再度、島状 NiO の担持の役割について考えてみる。n 型 GaN 光電極を用いた光電気化学反応で、時間とともに光電流密度が低下するのは n 型 GaN の陽極酸化により、表面が荒れていき、エッチングにより形成される面で反応が起りづらくなるためである。この詳しいメカニズムについては他の論文に委ねる[10]。GaN に NiO を担持すると n 型 GaN の表面保護は可能である。この際、MOD コート剤にて担持した NiO 層（100nm 以上の厚い層）では反応がほとんど起こらないのに対し、Ni(OH)₂ 分散液にて担持した島状 NiO では優れた陽極酸化防止効果を示すことの原因は、大きく 2 つあると考えている。1 つ目は、GaN 面と NiO 領域があることで NiO での光吸収を少なくすることができ、GaN で生じた正孔が島状 NiO へ濃度勾配によって集められ、そこから反応が起っていることである。これが NiO 層であった場合、光吸収量が多く GaN で生じる電子正孔対が少ないうえに層自体の抵抗により反応が進まないと考えている。2 つ目は、分散液が OH⁻ で形成する溶液であることから、MOD コート剤により担持した NiO 層よりも多くの OH 基を含んでおり、それにより水分子との反応が起りやすいと考えている。これらの理由から、島状 NiO でのみ GaN 表面の腐食を抑えることができると考えられる。

5-4 まとめ

n 型 GaN 上へ MOD コート剤により担持した NiO 層と Ni(OH)₂ 分散液により担持した島状 NiO の電気化学と光電気化学特性を測定し、NiO 担持なしを含めて比較を行った。NiO 層・島状 NiO のどちらであっても、NiO 担持なしと比べるとキャリア移動が速くなっていることが CV 測定の結果から分かった。しかし、NiO 層は CV 測定では飽和光電流値が、i-t 測定では光電流密度が低く、過電圧も大きい。それに対して、島状 NiO は光電流密度が NiO 担持なしよりも 1.5 倍ほどに上昇していた。NiO 層・島状 NiO とも光電流密度の時間変化は NiO 担持なしと比べて小さいが、NiO 層はその低い光電流値からほとんど反応が起きていないためと考えられる。AFM 観察による GaN 表面状態から NiO 層は完全に GaN 面を覆うように担持されており、島状 NiO は GaN 面と NiO 面の両方が共存していた。反応後の表面は、NiO 担持なしでは表面エッチングが起こ

第5章

っているが、NiO 担持では反応前後で表面変化はなかった。NiO 層では反応が起こっていないことを考えると、島状 NiO でのみ GaN 陽極酸化防止の効果があることが分かった。今回の比較から、NiO 担持は GaN 面を完全に厚い層で覆うように担持するとその陽極酸化防止効果は現れず、GaN 面が一部露出していることが重要な条件であることが明らかになった。

5-5 参考文献

- [1] B. Mei, A. A. Permyakova, R. Frydendal, D. Bae, T. Pedersen, P. Malacrida, *et al.*, "Iron-Treated NiO as a Highly Transparent p-Type Protection Layer for Efficient Si-Based Photoanodes," *J Phys Chem Lett*, vol. 5, pp. 3456-61, Oct 16 2014.
- [2] K. X. Steirer, J. P. Chesin, N. E. Widjonarko, J. J. Berry, A. Miedaner, D. S. Ginley, *et al.*, "Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics," *Organic Electronics*, vol. 11, pp. 1414-1418, 2010.
- [3] K. Sun, S. Shen, J. S. Cheung, X. Pang, N. Park, J. Zhou, *et al.*, "Si photoanode protected by a metal modified ITO layer with ultrathin NiO(x) for solar water oxidation," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, pp. 4612-25, Mar 14 2014.
- [4] M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Kuang, J. Zhao, M. Liu, A. Iwase, *et al.*, "Surface Modification of CoO(x) Loaded BiVO(4) Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation," *J Am Chem Soc*, vol. 137, pp. 5053-60, Apr 22 2015.
- [5] C. Hu, K. Chu, Y. Zhao, and W. Y. Teoh, "Efficient photoelectrochemical water splitting over anodized p-type NiO porous films," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, pp. 18558-68, Nov 12 2014.
- [6] C.-C. Hu and H. Teng, "Structural features of p-type semiconducting NiO as a co-catalyst for photocatalytic water splitting," *Journal of Catalysis*, vol. 272, pp. 1-8, 2010.
- [7] Z. Zhang, C. Shao, X. Li, C. Wang, M. Zhang, and Y. Liu, "Electrospun nanofibers of p-type NiO/n-type ZnO heterojunctions with enhanced photocatalytic activity," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 2, pp. 2915-23, Oct 2010.
- [8] K. Fujii, M. Ono, Y. Iwaki, K. Sato, K. Ohkawa, and T. Yao, "Photoelectrochemical Properties of the p-n Junction in and near the Surface Depletion Region of n-Type GaN," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 22727, 2010.

第 5 章

- [9] K. FUJII and K. OHKAWA, "Photoelectrochemical Properties of p-Type GaN in Comparison with n-Type GaN," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, p. L909, 2005.
- [10] K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, and T. Yao, "Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S635-S638, 2009.
- [11] T. Hayashi, M. Deura, and K. Ohkawa, "High Stability and Efficiency of GaN Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 112601, 2012.

第 6 章

第 6 章 GaN キャリア濃度と NiO 担持量の陽極酸化防止効果への影響

6-1 目的

第 5 章で NiO が GaN 全面を覆うように担持すると陽極酸化防止効果が発揮できないことが明らかになったことから、NiO 担持量が反応に影響することが予想される。そこで、Ni(OH)₂ 分散液による担持方法で NiO 量を増減した場合に反応にどのような影響があるのかを調査した。また、これまでの報告では高キャリア濃度の n 型 GaN を用いた実験が多かったが[1, 2]、GaN の結晶性を考えると低キャリア濃度の方が適していると考えられる[3, 4]。そこで、NiO 担持条件は一定とし、n 型 GaN のキャリア濃度を変えたとき、その反応と陽極酸化防止効果にどのような影響があるのかを調査した。これらの実験から、NiO 担持量と GaN 光電極との最適条件を見出す。

6-2 実験方法

(NiO 担持量変化) n 型 GaN は、第 4 章で使用したのと同じ製品を使用している。MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 6.1 のような構造で成長したものを使用した。キャリア濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。NiO 担持に使用した Ni(OH)₂ 分散液の合成フローチャートは図 6.2 に示す。Ni(OH)₂ 分散液を n 型 GaN 表面上へ滴下し、スピncerコーターを使用して塗布した後、RTA 炉で窒素雰囲気下 280°C/1h でアニールを行った。このときスピncerコートをし繰り返すことで NiO 担持量を変化させた。これ以降、これらのスピncerコート回数がサンプルを呼ぶこととする。また、スピncerコートを 1 回の場合、Ni(OH)₂ 分散液をエタノールで 2 倍に薄めることで担持量を減らした条件も測定した。(今後、これを 2 倍希釈と呼ぶ) 担持手順は図 6.3 に示す。n 型 GaN+NiO 担持としたサンプルを図 6.4 に示すような光電極として作製した。これを作用極として使い、対極には白金線、参照電極は Ag/AgCl/NaCl を用いた。光源は 500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ 100 mW/cm² となるように調整した。電解液は 1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.6) を用いた。インピーダンス

第6章

測定とサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定にはポテンショスタットを用い、光電流密度の時間変化 (i-t) 測定は電圧制御を行わず、作用極と対極を直接繋いでいる。それぞれのシステムの模式図を図 6.5 に示す。スピコート回数とそれぞれのサンプルで行った実験の種類の関係を示す実験マトリクスを表 6.1 に示す。GaN 表面観察には、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

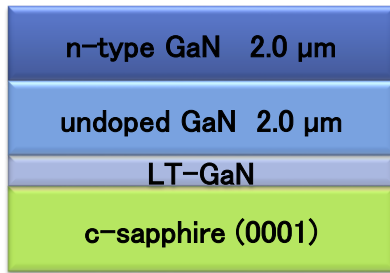


図 6.1 n 型 GaN サンプル構造。

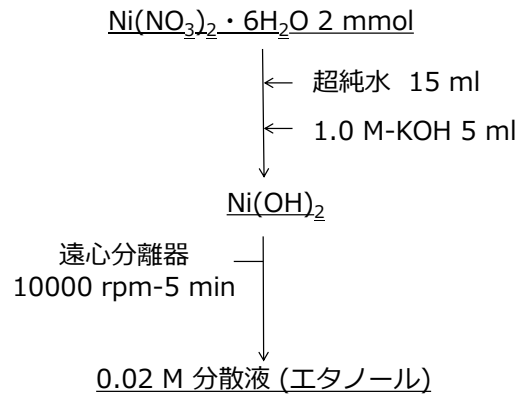


図 6.2 Ni(OH)₂ 分散液合成フローチャート。

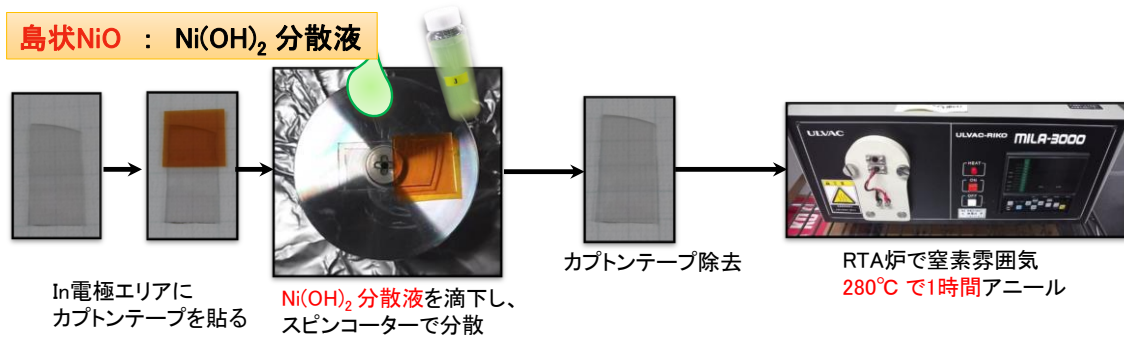


図 6.3 n 型 GaN 上への NiO 担持手順。

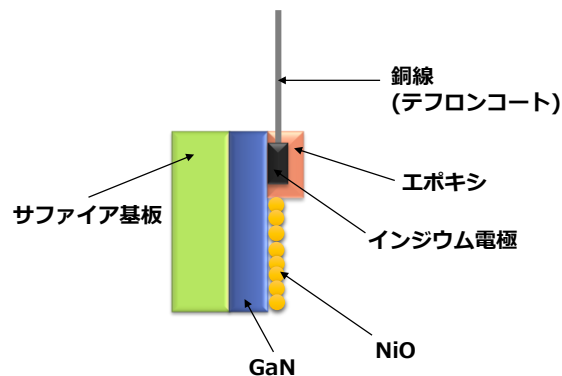


図 6.4 n 型 GaN + NiO 光電極サンプル模式図。

第6章

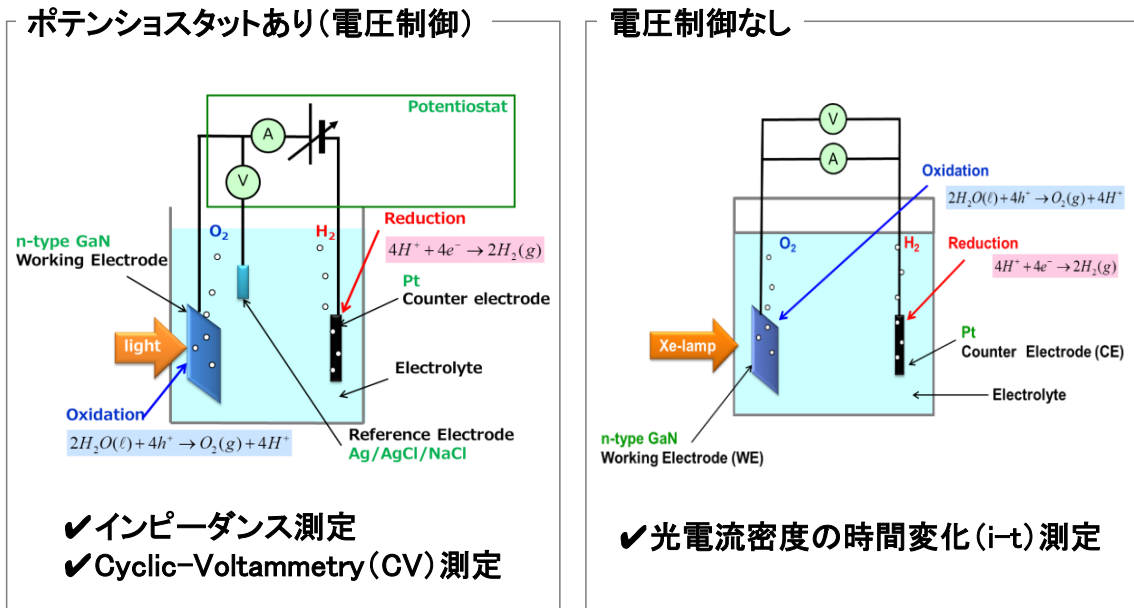


図 6.5 光電気化学特性測定システム. (PEC セル)

表 6.1 NiO 担持量変化のサンプル条件と測定のマトリクス.

NiO担持条件	インピーダンス測定	CV測定	i-t測定	AFM観察
2倍希釈			○	○
1回担持	○	○	○	○
5回担持			○	○
10回担持	○	○	○	○
20回担持			○	

(キャリア濃度依存) MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 6.6 のような構造で成長したものを使用した. 最も上層の GaN 層の Si ドープ量を変えて 3 種類のサンプルを成長した. (1 つは Si ドープしないアンドープ GaN で, 2 つは Si ドープ量を変えている.) 作製したサンプルのキャリア濃度は, 1.7×10^{16} , 1.6×10^{17} , $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった. このようにして作製した n 型 GaN と n 型 GaN 上へ NiO 担持を行ったサンプルを用いて, 光電気化学特性を比較

第6章

した. NiO 担持条件や光電気化学特性の測定条件などは全て, 上記の NiO 担持量変化と同じである.

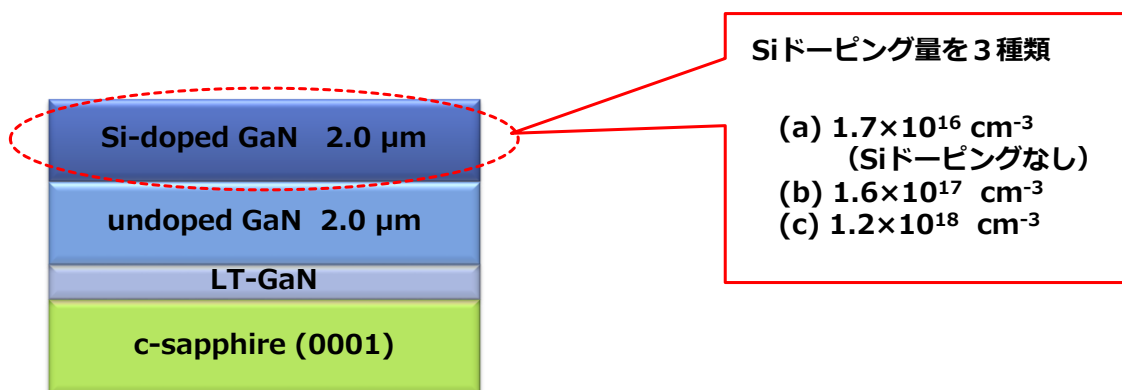


図 6.6 Si ドーピング量を変えた n 型 GaN サンプル構造.

6-3 結果と考察

(NiO 担持量変化)

6-3-1 NiO 担持量を変えたサンプルの表面観察

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液をエタノールで 2 倍に薄めたため, 濃度としては 2 倍に希釈されている分散液で担持したサンプルと分散液濃度はそのままにスピンの回数のみを増やして担持を行ったサンプルの GaN 表面を光学顕微鏡にて観察した結果を図 6.7 に示す. 担持回数は, 1 回・5 回・10 回・20 回と増やした.

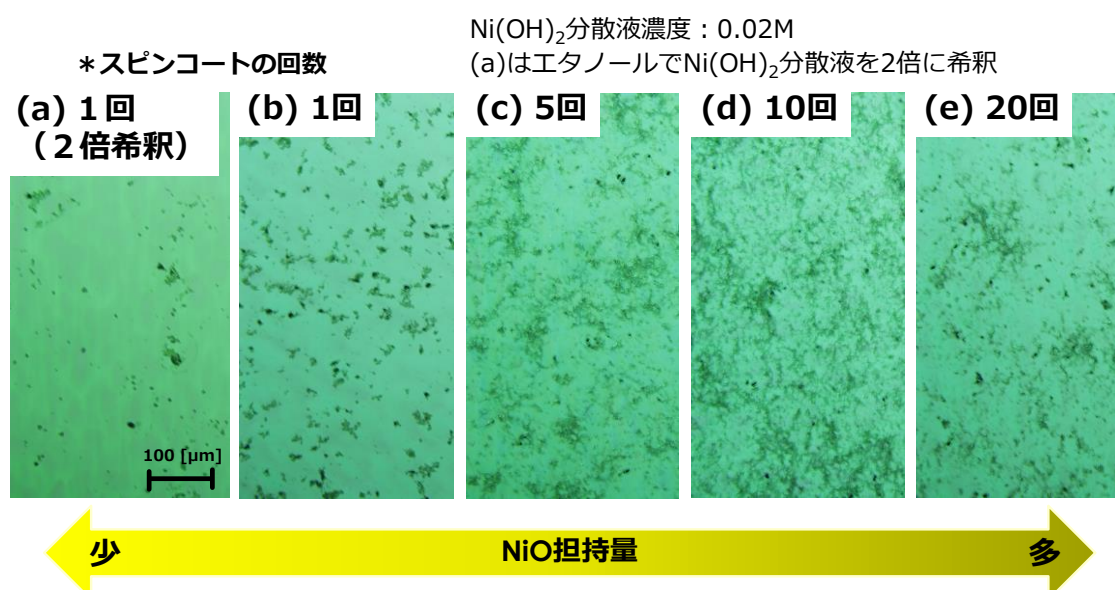


図 6.7 NiO 担持量を変えたサンプル表面の光学顕微鏡観察像.

第6章

図 6.7 より 2 倍希釈から 5 回担持に向かうに従い、NiO 担持量が明らかに増加していることが分かるが、5 回・10 回・20 回とはそれほど担持量に変化があるようには見えない。5 回以上の担持では、おそらく NiO が横に広がる量よりも縦（高さ）が増すように担持されているのではないかと考えられる。この観察から分かるように、Ni(OH)₂ 分散液を使用した場合、担持回数を増やしても NiO は MOD コート剤を用いたときのような NiO 層として担持されない点は特筆すべきである。

6-3-2 フラットバンド電位の算出

NiO 担持なし・NiO1 回担持・NiO10 回担持サンプルの 3 種類でフラットバンド電位の比較を行うため、インピーダンス測定により Mott-Schottky プロットを求めた。図 6.8 に Mott-Schottky プロットを示し、算出したフラットバンド電位は表 6.2 に示した。フラットバンド電位は、NiO10 回担持 > NiO1 回担持 > NiO 担持なしの順で負側へずれていることが分かる。ここへ 5 章で比較した NiO 層まで含めると、NiO 層 > NiO10 回担持 > NiO1 回担持 > NiO 担持なしの順に負側へのずれが大きくなっている。（表 6.2 には比較のため 5 章で求めた NiO 膜のフラットバンド電位の値も含めて記載した。）この結果からも、NiO 担持量とフラットバンド電位の負側へのずれには関係性があるような結果が得られた。

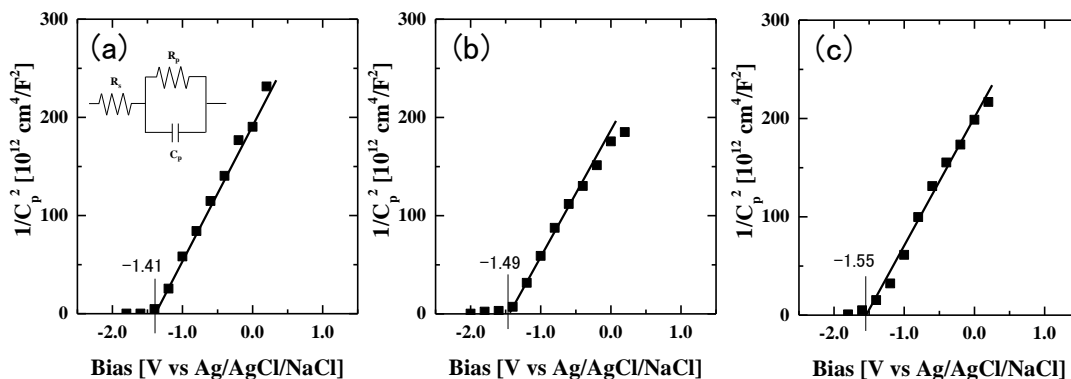


図 6.8 n 型 GaN 上の NiO 担持量を変えたときのインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロット。(a) NiO 担持なし、(b) NiO1 回担持、(c) NiO10 回担持

第6章

表 6.2 Mott-Schottky プロットから算出したフラットバンド電位.

NiO担持回数	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]
なし	-1.41
1回	-1.49
10回	-1.55
NiO層	-1.61

6-3-3 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

6-3-2 と同サンプルを用いて、光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 6.9 に示す.

(b) 1 回担持サンプルと (c) 10 回サンプルは飽和光電流の値を除いてほとんど同じ結果である. (c) 10 回担持サンプルで飽和光電流値が上昇しているのは、この実験の間にキセノンランプの消耗のためランプを交換したことにより、UV 領域の強度が変化したためではないかと考えられる. (ランプ交換後に測定したサンプルは飽和光電流の値が全てにおいて高くなっている.) この測定から 1 回と 10 回担持で異なる点は見られなかった.

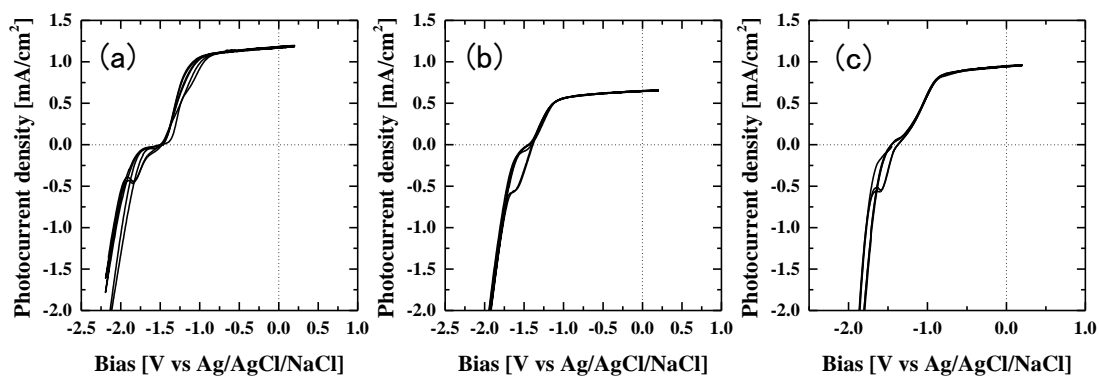


図 6.9 n 型 GaN 上の NiO 担持量を変えたときの光照射下 3 サイクルの CV 測定結果. (a) NiO 担持なし, (b) NiO1 回担持, (c) NiO10 回担持

第6章

6-3-4 光電流密度—時間 (i-t) 測定

光電極の耐久性を比較するため電圧制御を行わずに光照射下で光電流密度の時間変化を測定した. ここで測定したサンプルは, NiO 担持なし, 2 倍希釈した分散液で担持したサンプル, 担持回数 1 回・5 回・10 回・20 回の 6 サンプルである. 測定時間は 180 分とし, その結果を図 6.10 に示す.

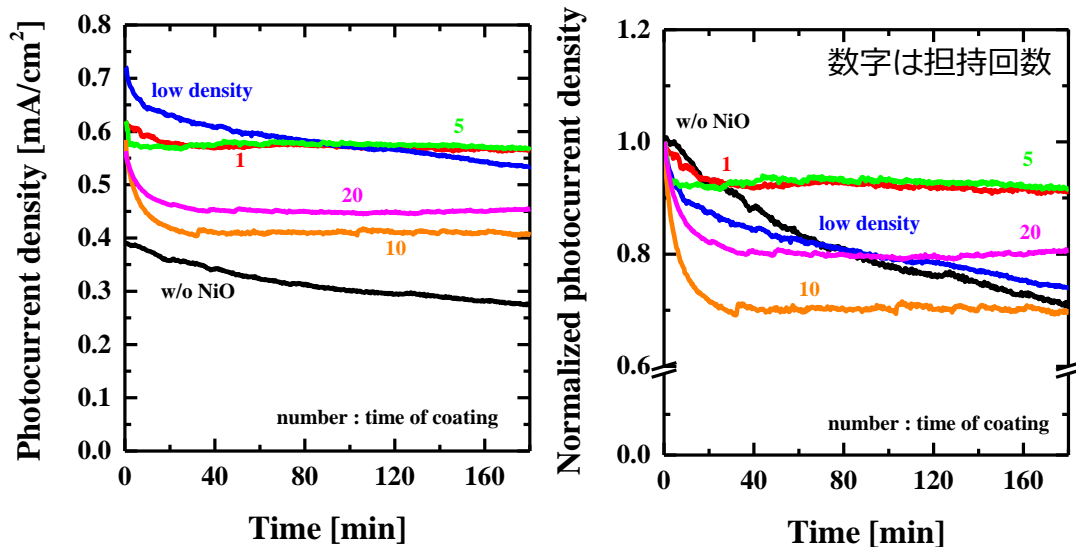


図 6.10 n 型 GaN 上の NiO 担持量を変えたときの電圧印加なし・光照射下にて i-t 測定 180 分を行った結果. 左は光電流密度の実測値でプロット, 右は光電流密度を開始時の値で規格してプロットした. NiO 担持なし (黒), 2 倍希釈 NiO (青), NiO1 回担持 (赤), NiO5 回担持 (黄緑), NiO10 回担持 (橙), NiO20 回担持 (桃)

まず図 6.10 の左側のグラフ (縦軸は実際の電流密度を示している) から, どの担持量であっても NiO 担持により光電流密度が上昇していることが分かる. 図 6.10 の右側のグラフ (縦軸は反応開始時の光電流密度の値で規格化している) からは, 光電流密度の時間変化の傾向だけを比較することができる. 両方のグラフから, それぞれの担持量での傾向を比較してみると, 2 倍希釈担持は反応開始時の光電流密度は最も高いものの, 光電流密度の時間変化は NiO 担持なしと同じように低下している. NiO1 回・5 回担持は光電流密度も高く, 180 分間で安定した反応を見せている. NiO10 回・20 回担持は反応開始から 30 分ほどで光

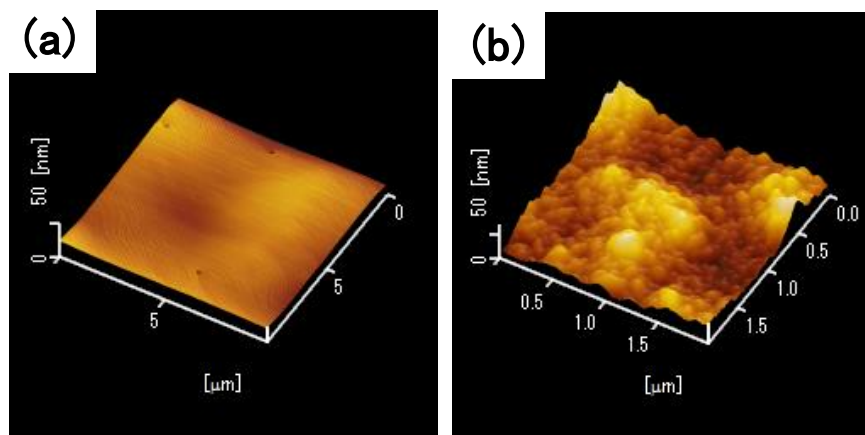
第6章

電流密度が急降下し、その後は安定した値を維持している。この反応開始時の光電流密度の急降下は、5回担持以上のサンプルで共通しているように見える。ここで何が起きているのかは予想でしかないが、 Ni^{2+} から Ni^{3+} への価数変化が起きているか、OH基の吸着などのNiOと関係する反応と考えている。NiO担持量が増えることで、その変化すべき量も増え、反応開始時に光電流密度の降下が見られると考えている。また、NiO外側（電解液と触れている部分）と内側（GaNに近い部分）とで状態も異なるはずであり、そのことが光電流密度の値や時間変化の傾向と関係していると思われる。

NiO担持量による光電流密度の違いについて理由は明確ではないが、安定した反応を得るための重要な条件の一つであることは間違いない。担持量が少なすぎると光電流密度の反応時間に対する低下が大きくなるが、担持量が多すぎると光電流密度の値が小さくなるという傾向がある。どの担持条件を最適とするかは、長時間の反応やガス収集など他の測定を含めて検討する必要がある。

6-3-5 GaN 表面観察

反応前のGaNエピ表面と*i-t*測定後のGaN表面をAFMにより観察した結果を図6.11に示す。凹凸の程度を表すRMSの値は表6.3に示した。



第6章

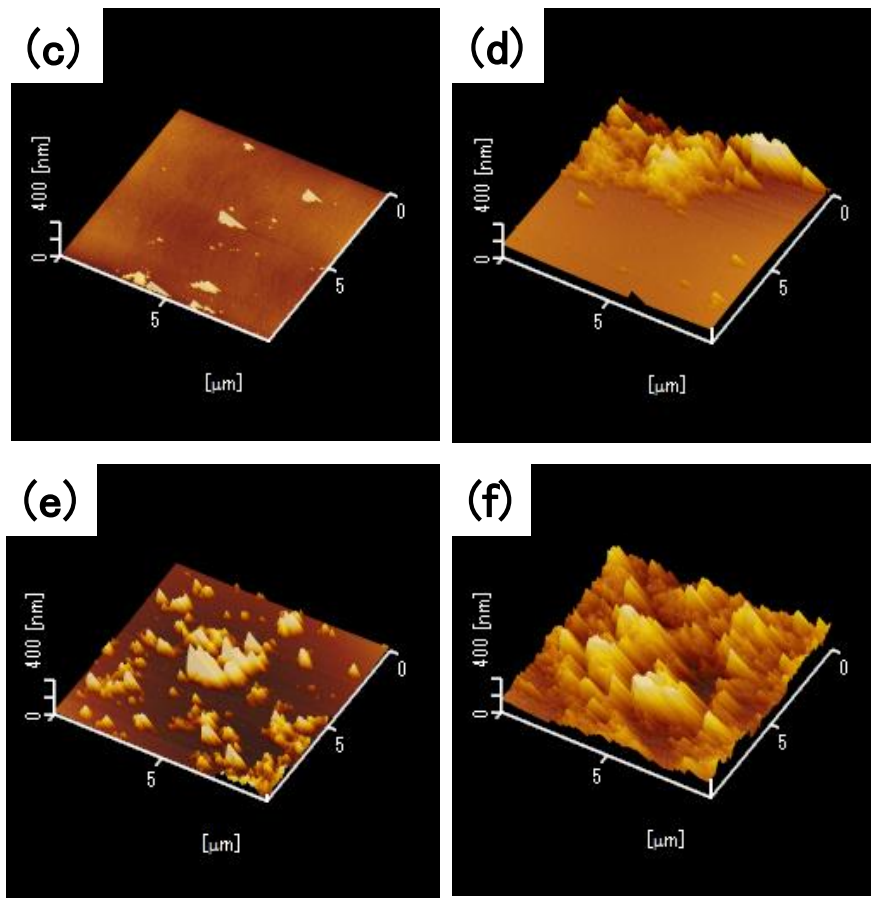


図 6.11 反応前の GaN エピ表面と i-t 測定 180 分後の GaN 表面を AFM にて観察した結果. (a)反応前の GaN エピ表面, (b) NiO 担持なし, (c) NiO2 倍希釈担持, (d) NiO1 回担持, (e) NiO5 回担持, (f) NiO10 回担持

表 6.3 NiO 担持量変化による i-t 測定 180 分前後の RMS.

NiO担持条件	RMS [nm]
反応前エピ表面	1.77
なし	12.26
2倍希釈	4.21
1回担持	48.42
5回担持	36.78
10回担持	74.90

第6章

NiO20 回担持サンプルの表面は、NiO 担持量が多く凹凸が大きすぎたために測定できていないが、目視による比較では他の NiO 担持サンプル同様に鏡面を保った状態であった。(NiO 担持なしのような白濁した状態でない) まず NiO 担持量が (c) から (f) にかけて多くなっていることが分かる。同様に RMS の値も大きくなっていることから、Ni(OH)₂ 濃度と担持回数によって担持量を調整できていると言える。次に GaN 表面を比較してみると、NiO 担持したサンプルでは NiO 担持なしのようなエッチングによる表面の凹凸は見られない。10 回担持したサンプルは、観察領域のほとんどの面が NiO で覆われていて露出している GaN 面の比較が難しいが、わずかに観察される表面に凹凸は見られず、目視でも NiO 担持なしのようにサンプル表面が白濁していなかった。また他の測定結果 (CV 測定・i-t 測定) からも表面のエッチングは起こっていないと思われる。i-t 測定で NiO 担持なしと似た傾向を示していた 2 倍希釈担持のサンプル表面でもエッチングは見られていない。ただし、反応開始時の光電流密度は 2 倍希釈担持したサンプルでも増加する。このことから、光電流密度は時間に対して低下する傾向も重要であるが、表面エッチングを判断する上ではその値 (光電流密度) 自体も重要となってくると考えられる。少なくとも、反応終了時の光電流密度の値が、NiO 担持なしの i-t 測定開始時の光電流値よりも大きい値であれば、GaN 陽極酸化は起こっていないと思われる。

(キャリア濃度依存)

6-3-6 フラットバンド電位の算出

3 種類の異なるキャリア濃度の n 型 GaN 上へ NiO 担持あり・なしサンプルを用いてフラットバンド電位の比較を行った。インピーダンス測定により求めた Mott-Schottky プロットを図 6.12 に示し、算出したフラットバンド電位は表 6.4 に示した。求めたフラットバンド電位から、NiO 担持ありのサンプルはキャ

第6章

リア濃度に関わらず全てで負側へずれていることが分かる。また、その負側へのずれはキャリア濃度が高いほど大きくなっている。

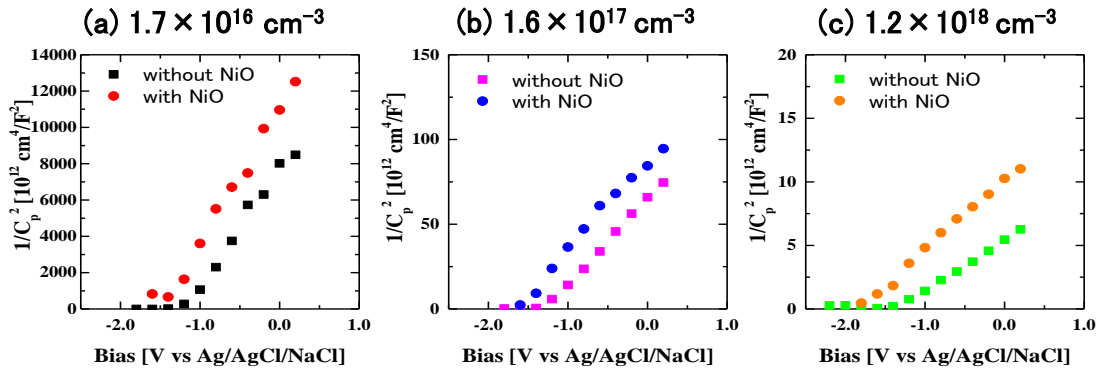


図 6.12 キャリア濃度の異なる n 型 GaN の NiO 担持あり・なしサンプルのインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロット. (a) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

表 6.4 Mott-Schottky プロットから算出したフラットバンド電位.

キャリア濃度 [cm^{-3}]	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl/NaCl]	
	NiOなし	NiOあり
1.7×10^{16}	-1.28	-1.47
1.6×10^{17}	-1.33	-1.66
1.2×10^{18}	-1.40	-1.84

6-3-7 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

6-3-6 と同サンプルを用いて、光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 6.13 に示す。ここでもキャリア濃度に関わらず、NiO 担持によってヒステリシス（光誘起電流が観測される付近の電圧領域の電流変化における電圧増加時と減少時におけるヒステリシス）がなくなる傾向が見られている。また、CV 測定の行き帰りは、アンドープ GaN である (a) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ と NiO 担持を行ったサンプルでは一致しているが、Si ドープした GaN (b) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と (c) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ではサイクル毎にずれが生じている。これらが示すのは、第 5 章でも議論したように、NiO 担持によりキャリアの移動が速くなっている

第6章

ということである。これまでの実験結果から、NiO 担持により飽和光電流の値が NiO 担持なしと比べて低くなる傾向があるが、(b) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ では NiO 担持の有無でほとんど同じ値を示している。これは、おそらく GaN 表面での光照射（光強度）がずれてしまったことが原因だと思われる。（NiO 担持ありのサンプル表面への光強度が強かったため、飽和光電流値が上昇してしまった。）

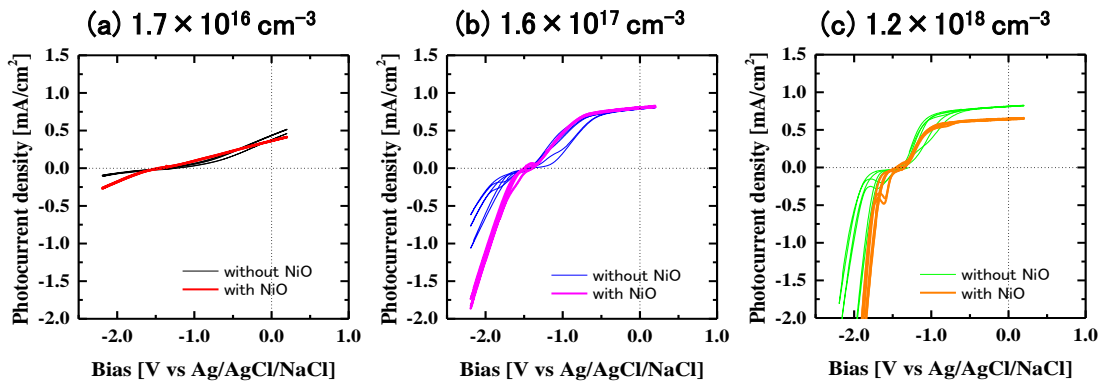


図 6.13 キャリア濃度の異なる n 型 GaN の NiO 担持あり・なしサンプルの光照射下 3 サイクルの CV 測定結果. (a) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, (b) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

6-3-8 光電流密度—時間 (i-t) 測定

光電極の耐久性を比較するため電圧制御を行わずに光照射下で光電流密度の時間変化を測定した。ここで測定したサンプルは、 $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の 3 種類のキャリア濃度で NiO 担持あり・なしとした。測定時間は 180 分とし、その結果を図 6.14 に示す。キャリア濃度 $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ サンプルでは、NiO 担持の有無に関わらず光電流密度は著しく低く、またその時間変化の傾向もほとんど同じであった。一方、NiO 担持により異なる傾向を見せたのは $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の 2 サンプルである。まず NiO 担持なしに注目すると、 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の光電流密度は $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と比べて、時間経過による低下が速いことが分かる。これは第 3 章でも記述したが、キャリア濃度が高いほど表面エッチングが速く進んだ結果である[5]。これは n 型 GaN 溶解メカニズムについて記述した報告[6]にあるように、陽極酸化が GaN 欠陥から始まり広がっていくためであり、高キャリア濃度であるほど、GaN 結晶性が

第6章

悪くなることはよく知られている．このように NiO 担持なしのとき， $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ， $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ は光電流密度の時間変化が異なる傾向を示したのに対し，NiO 担持した場合には，光電流密度の値に若干の差はあるもののほとんど同じ傾向を示す結果となった．ただし，今回の実験では NiO 担持により光電流密度の値は上昇したが，時間経過による光電流密度の低下は NiO 担持なしのものと同様程度変わっていない．これについての明確な理由は分かっていない．これらの結果より，GaN 自体が高抵抗である $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ サンプル以外では，NiO 担持による効果が確認できており，欠陥密度の増加やキャリア濃度が一桁変わったとしても，その陽極酸化防止効果はほとんど同じであると考えられる．

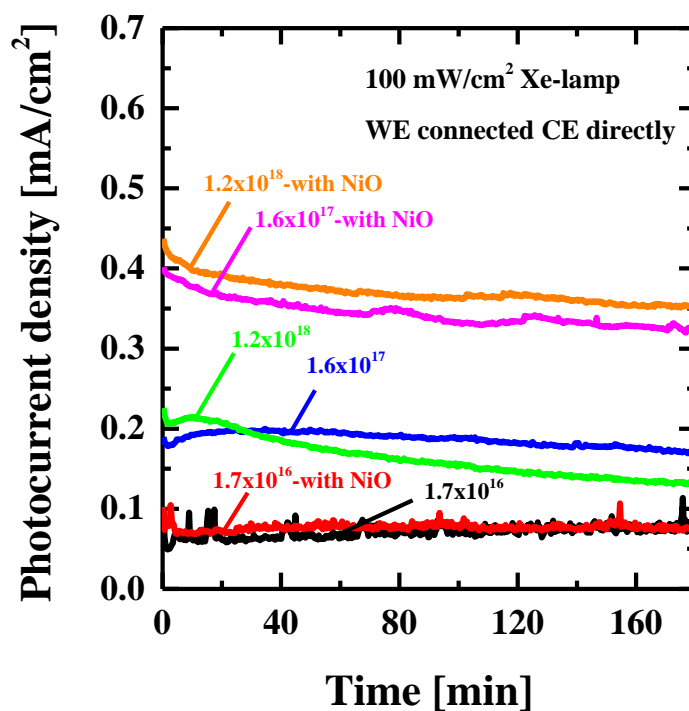


図 6.14 キャリア濃度の異なる n 型 GaN を用いて NiO 担持あり・なしサンプルで電圧印加なし・光照射下にて i-t 測定 180 分を行った結果．

6-3-9 GaN 表面観察

第 6 章

光電気化学反応による GaN の変化を評価するため、AFM による表面観察を行った。それぞれの観察結果を図 6.15 に示す。表面の凹凸を評価する RMS 値は表 6.5 に示した。

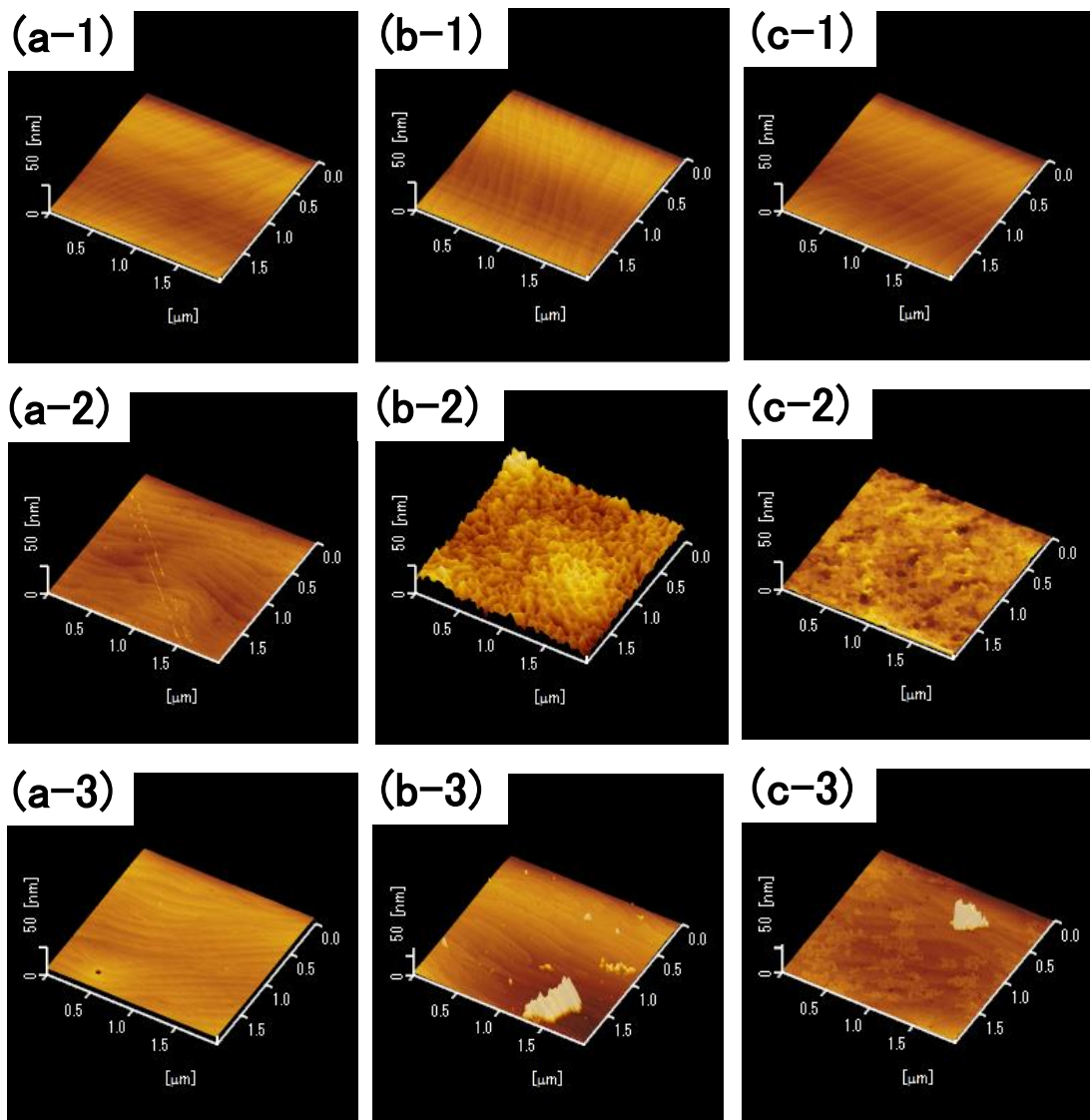


図 6.15 反応前の GaN エピ表面と i-t 測定 180 分後の GaN 表面の AFM 観察像。(a-1) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 反応前の GaN エピ表面, (b-1) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 反応前の GaN エピ表面, (c-1) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 反応前の GaN エピ表面, (a-2) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ NiO 担持なし, (b-2) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ NiO 担持なし, (c-2) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ NiO 担持なし, (a-3) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ NiO 担持あり, (b-3) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ NiO 担持あり, (c-3) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ NiO 担持あり

第6章

表 6.5 キャリア濃度の異なる n 型 GaN の NiO 担持あり・なしサンプルの i-t 測定 180 分前後の RMS.

サンプル	GaNキャリア濃度	NiO担持	反応前後	RMS [nm]
(a-1)	1.7×10^{16}	なし	前	0.95
(a-2)		なし	後	0.43
(a-3)		あり	後	0.39
(b-1)	1.6×10^{17}	なし	前	1.13
(b-2)		なし	後	6.78
(b-3)		あり	後	0.47
(c-1)	1.2×10^{18}	なし	前	0.95
(c-2)		なし	後	1.13
(c-2)		あり	後	0.26

* NiOは除外したRMS値

(a-1), (b-1), (c-1) は全て反応前のエピ表面状態であるが, どのキャリア濃度であっても非常に平坦な表面であることが分かる. 原子ステップ層まで確認できており, RMS の値もほとんど同じである. 次に i-t 測定 180 分後に観察した表面状態を見ていくと, NiO 担持なしでは (a-2) $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のみ平坦な表面をしており, (b-2) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, (c-2) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の 2 サンプルは表面が激しくエッチングされている. RMS 値も比較してみると, (b-2) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} > (c-2) 1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} > (a-2) 1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の順で大きな値を示している. (b-2) が (c-2) よりも凹凸が大きくなっている理由は, 高キャリア濃度である (c-2) $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のエッチング (陽極酸化) が速いことから表面粗さが少なくなっているためである. つまり, (b-2) $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の方がエッチングされずに残っている面が多いことになる. これは i-t 測定の時間経過による光電流密度の低下が $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の方が速いことから GaN の陽極酸化が進んでいると予想されていた結果とも一致している. NiO 担持ありでの比較を行うと, どのキャリア濃度でも表面エッチングが起こっていないことが分かる. RMS 値もほぼ同じであることから, NiO 担持なしの様子とは全く異なってい

第6章

ることが明らかである。 $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で NiO 担持の有無に関係なく表面が変化していないのは、i-t 測定で光電流密度が他サンプルと比べて極端に低い値であることから、反応がほとんど起こっていないためと思われる。AFM 観察と i-t 測定から、キャリア濃度 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ では NiO 担持により陽極酸化を抑制できることが分かった。

6-4 まとめ

この章では、NiO 担持量と n 型 GaN のキャリア濃度が NiO による陽極酸化防止効果にどのような影響があるのか調べると同時に NiO 担持条件の最適化を試みた。

NiO 担持量は、2 倍希釈した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液により担持した場合、光電流密度が時間とともに継続して低下していく傾向を示した。1 回から 20 回まで NiO 担持した場合、反応開始時から 30 分経過までの光電流密度の低下がみられるものの、その後は安定した値を示した。担持量によって、30 分までの光電流密度の低下や安定した際の光電流密度に違いがあることが明らかになった。NiO 担持の簡便性を考えると 1 回から 5 回程度が良く、この条件で十分な効果も得られている。しかし、長時間反応を行った場合には最適条件はこれに限らない可能性もある。

n 型 GaN のキャリア濃度と NiO との関連性については、フラットバンド電位の負側へのずれや CV 測定でのヒステリシスの消失など、キャリア濃度と関係なく NiO 担持により同じ傾向が観察されたのに対し、i-t 測定では Si ドーピングを行っていない $1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ のみ NiO による陽極酸化防止効果を確認することができなかった。これは、GaN 自身の高抵抗により光電流値が著しく低い値となり反応がほとんど進まなかったことが理由と考えられる。 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $1.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ではどちらも NiO 担持により陽極酸化を抑制できることが確認できたが、通常 GaN のキャリア濃度は 10^{17} cm^{-3} 前半が GaN の結晶性も良くキャリアの移動度も速いとされることから、 $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ がより適した光電極となると考えられる。

第 6 章

6-5 参考文献

- [1] J.-H. Kang, S. H. Kim, M. Ebaid, J. K. Lee, and S.-W. Ryu, "Efficient photoelectrochemical water splitting by a doping-controlled GaN photoanode coated with NiO cocatalyst," *Acta Materialia*, vol. 79, pp. 188-193, 2014.
- [2] S. H. Kim, M. Ebaid, J.-H. Kang, and S.-W. Ryu, "Improved efficiency and stability of GaN photoanode in photoelectrochemical water splitting by NiO cocatalyst," *Applied Surface Science*, vol. 305, pp. 638-641, 2014.
- [3] M. Ono, K. Fujii, T. Ito, Y. Iwaki, A. Hirako, T. Yao, *et al.*, "Photoelectrochemical reaction and H₂ generation at zero bias optimized by carrier concentration of n-type GaN," *J Chem Phys*, vol. 126, p. 054708, Feb 7 2007.
- [4] K. Fujii, K. Koike, M. Atsumi, T. Goto, T. Itoh, and T. Yao, "Time dependence of water-reducing photocurrent with change of the characteristics of n-type GaN photo-illuminated working electrodes," *physica status solidi (c)*, vol. 8, pp. 2457-2459, 2011.
- [5] K. Koike, A. Nakamura, M. Sugiyama, Y. Nakano, and K. Fujii, "Surface stability of n-type GaN depending on carrier concentration and electrolytes under photoelectrochemical reactions," *physica status solidi (c)*, vol. 11, pp. 821-823, 2014.
- [6] K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, and T. Yao, "Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution," *physica status solidi (c)*, vol. 6, pp. S635-S638, 2009.

第7章

第7章 NiO と n 型 GaN の反応機構とバンドモデル

7-1 目的

この章ではこれまでの実験結果から n 型 GaN 上の NiO が水分解反応にどのような寄与しているのか、なぜ GaN 陽極酸化防止の効果を有するのかについて、反応機構とバンドモデルを考えてみる。

7-2 NiO 価数変化

まず、記述すべき重要な現象として、NiO が光電気化学反応前後で変色する点である。反応前後のサンプル写真を図 7.1 に示す。

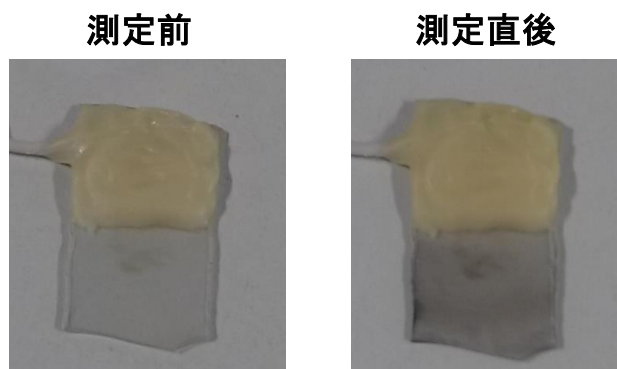
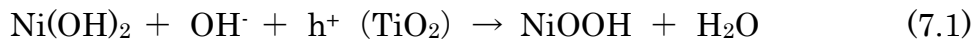


図 7.1 n 型 GaN+NiO (5 回担持) サンプルの反応前と i-t 測定 180 分直後のサンプル写真。

図 7.1 の写真から分かるように、反応前のサンプルは NiO 担持した状態でも無色であった。しかし、光電流密度の時間変化 (i-t) 測定 180 分直後のサンプルは黒く変色している。この変色は NiO の光電気化学反応によって価数が変化しているものと考えられ、無色 (淡緑色) から黒色という色だけで考えた場合 Ni^{2+} から Ni^{3+} への変化が考えられる。さらに、この変色が何によって引き起こされているのかを調べるため、NiO 担持したサンプルに 1) 水酸化ナトリウム水溶液にのみ浸してみたところ、図 7.2 に示すように 3 時間経過しても変色は見られなかった。そこで、次に 2) 光照射のみ、3) 光照射と電気回路を繋げる、4) 光照射と水酸化ナトリウム水溶液に浸す、として変色が起こるかを調べた。すると、図 7.3 に示すように 4) 光照射と水酸化ナトリウム水溶液に浸した状態の時に変

第7章

色を確認した。このことと既に報告されている結果から[1-6]，光と電解液によって構造変化を起こし， Ni(OH)_2 もしくは NiO の Ni^{2+} から NiOOH もしくは Ni_2O_3 の Ni^{3+} へ変化することで変色が見られるものではないかと考えている。特に類似した報告例では， TiO_2 に Ni(OH)_2 薄膜を担持し，光照射と電圧印加によって色の変化が起こると示されており，このとき以下のような反応が起きていると考えられている[5]。



TiO_2 からの正孔移動が GaN から起こっているとすると， $\text{GaN}+\text{NiO}$ でもこれと同様な反応が起こるのではないかと考えている。色の変化も Ni(OH)_2 の無色から NiOOH のこげ茶色（黒色）とほとんど同じと言える。報告されているように，これはクロミズムという現象の中の光照射によって変色が起こるフォトクロミズムに当たるものと似ている。（もしくは，光電気化学反応による変化であることから，フォトエレクトロクロミズムかもしれない。）また， NiOOH となることで OH 基の存在により，次の反応が進みやすくなるのではないかと考えている。

この変色したサンプルは空气中に放置しておくと，図 7.4 に示すように元の無色へと戻ることも確認されている。

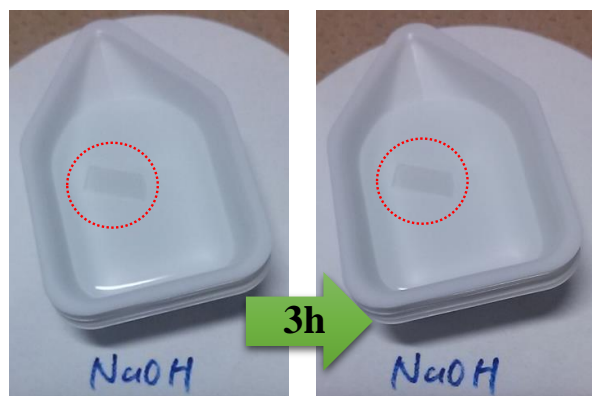


図 7.2 n 型 $\text{GaN}+\text{NiO}$ サンプルを 1.0M 水酸化ナトリウム水溶液へ 3 時間浸した時のサンプルの変化を比較した写真。（左）浸した直後，（右）3 時間経過後。

第7章

また、この変色と併せて i - t 測定を行った結果も図 7.5 に示しておく。NiO-A のように i - t 測定後黒く変色したサンプルのまま続けて測定すると、光電流密度は終了時の値とそれほど大きな差がなくスタートするのに対し、NiO-B のもう一度無色へ戻ったサンプルで測定を行うと、光電流密度は終了時の値ではなく、上昇した値からスタートしていた。これは、NiO が NiOOH となった後にそのまま反応を続ける場合に比べて、NiO に戻した後の反応は $\text{NiO} + \text{OH} \cdot + \text{h}^+ = \text{NiOOH}$ の反応による正孔の消費が加わるためであるとも考えることができる。このように一度反応を止めて、サンプルを元の状態に戻すことで何度も繰り返しサンプルを利用できるのであれば、非常に興味深い現象である。

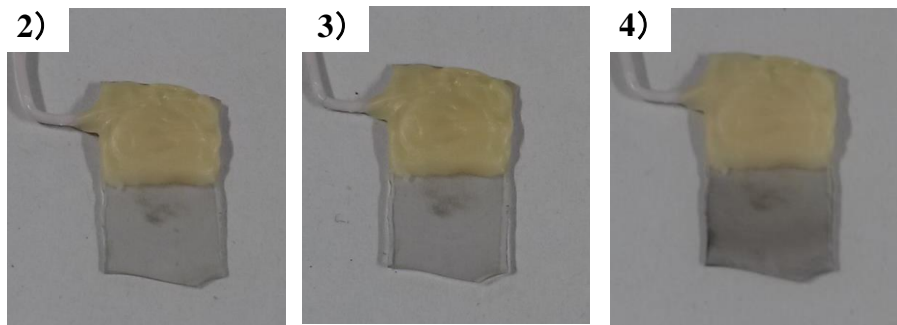


図 7.3 n 型 GaN+NiO (5 回担持) サンプルを 2) 光照射のみ, 3) 光照射と電気回路を繋げる, 4) 光照射と 1.0M 水酸化ナトリウム水溶液に 3 時間浸したときのそれぞれのサンプル写真.

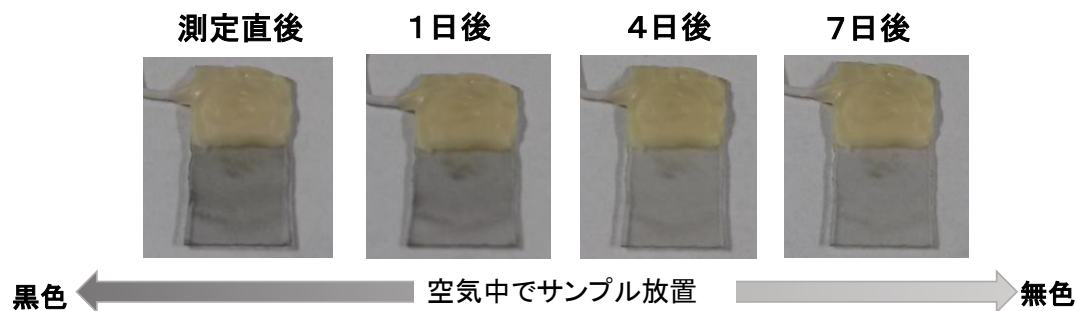


図 7.4 n 型 GaN+NiO (10 回担持) サンプルの i - t 測定 180 分直後から 7 日経過後のサンプルの変色の様子.

第7章

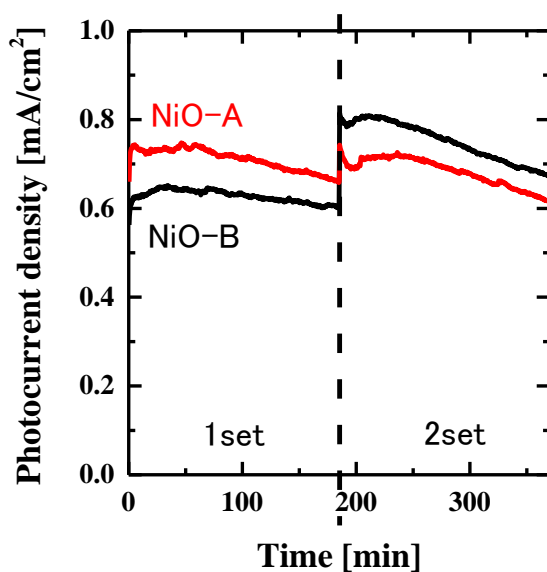


図 7.5 n 型 GaN+NiO サンプルの i - t 測定 180 分直後を 2 セット測定した結果. NiO-A (赤) は変色したサンプルを連続して測定, NiO-B (黒) は 1 セット終了後に数日放置し透明に戻ってから 2 セット目を測定.

7-3 反応機構

NiO 担持により n 型 GaN 陽極酸化の抑制が達成されるのには正孔の移動が関係していると思われる. 第 1 章でも示したように, n 型 GaN の陽極酸化は表面に正孔が溜まるのが原因である. つまり, 正孔を GaN 表面に溜まらないようにするか, 水の酸化反応の速度を早くすることで, 正孔は陽極酸化に使われることはないと言える. NiO 担持した n 型 GaN のこれまでの電気化学特性や光電気化学特性から考えると, NiO によりキャリアの受け渡しが非常にスムーズになることが分かっている. すなわち, n 型 GaN 表面に NiO を担持した場合, GaN 内部で生成した正孔は直接 GaN 表面で水の酸化を行うのではなく, 正孔が NiO に移動したのち水の酸化を行うといった, 図 7.6 に示すような反応機構モデルを考えた.

第7章

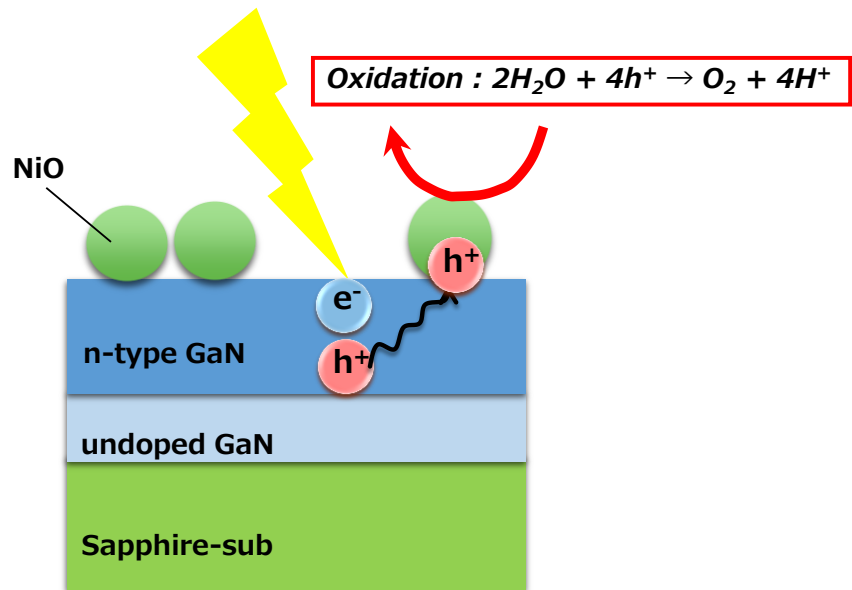


図 7.6 n 型 GaN 光電極 + 島状 NiO での正孔の移動モデルと反応サイトの模式図.

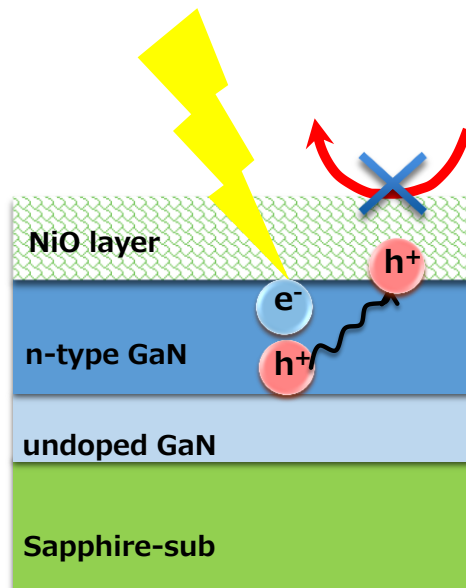


図 7.7 n 型 GaN 光電極 + NiO 層での正孔の移動モデルと反応サイトの模式図.

正孔が NiO に移動し、水の酸化反応を行うといったモデルはこれまでも考えられてきたが、CV 測定の結果などから根拠づけられる報告はされていなかった。一方、NiO 層を n 型 GaN 表面に形成した光電極では光誘起電流密度（光電流密

第7章

度)が著しく低下しており,この場合では正孔がNiOへ移動してきたとしても,層自体が高抵抗であったり,結晶性が良くないため,正孔自体が再結合を起こして消費されることにより反応が進まないと考えており,この反応機構モデルは図7.7に示すようなものと考えている.

7-4 バンドモデル

次にGaNとNiOのバンドモデルを考えてみる.GaNのバンドギャップは3.4 eVである.一方のNiOはd軌道を持つ材料でありバンドギャップや価電子帯・伝導帯の準位については様々なデータがあるが,本モデルではNiOのバンドギャップを3.6 eVとした[3,7]. 価電子帯と伝導帯の位置は報告されている値を用いた[8]. これに基づき作成したのが図7.8に示すバンドモデルである.

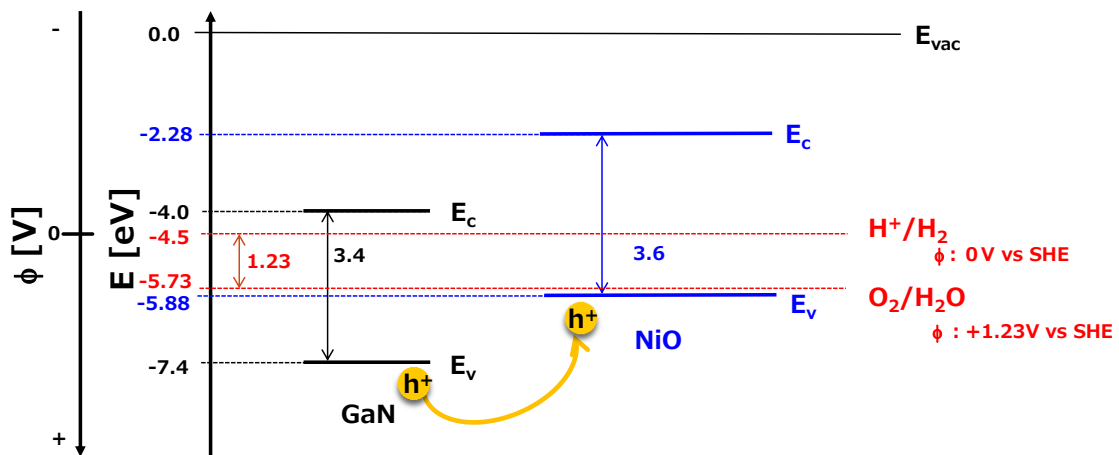


図 7.8 GaN と NiO のバンドモデルと水素・酸素発生準位 (赤) と GaN 中の正孔の移動モデル.

ここでは水素・酸素生成準位を赤色で示した. この図から分かるように, NiO の価電子帯は GaN の価電子帯よりもエネルギーが高い方へ位置している. よって, GaN の価電子帯に存在する正孔が NiO の価電子帯へ移動することは自明である. 次に酸素生成準位とそれぞれの価電子帯との位置を比較してみると, NiO の価電子帯の位置が酸素生成準位と非常に近いことが分かる. 光照射電極から電解液中の水に受け渡される正孔 (水分子から光電極へ引き抜かれる電子) の移動は不均一反応 (層が異なる間での反応) となることから, この間の正孔 (電子)

第7章

移動はトンネル現象 (ホッピング伝導) 的なものとなるのではないかと考えられる。この場合は、これにより、GaN から NiO へ移動した正孔は速やかに酸素生成へと使われているのではないかと考えられる。

7-5 まとめ

この章では、これまでの測定結果とバンドモデルから GaN 上の NiO が陽極酸化防止を達成することが可能な材料であることの理由と反応メカニズムを推察した。n 型 GaN 上の NiO は、反応前後のサンプルの変色から Ni²⁺が Ni³⁺と変化しながら光電気化学反応が進んでいるのではないかと考えた。電解液中で NiOOH となることで OH 基の存在により、次の反応へ進みやすくなると考えられる。すなわち、光照射により生じた GaN 中の電子正孔対のうちの正孔は NiO へと移動して行き、そこで速やかに水の酸化反応が行われると考えている。これは、GaN と NiO のバンド位置によるもので NiO の価電子帯が GaN よりも高い位置にあるため、正孔はそこへ移動しようとするためである。さらに、NiO の価電子帯は酸素生成準位のすぐ近くにあることから、移動した正孔が反応に使われやすいと考えられる。これらのことから、半導体水酸化酸素生成を行う光電極の陽極酸化防止材料として必要な条件や材料選択の指針は、

- 1) 価電子帯エネルギーが光吸収を行う半導体の価電子帯エネルギーより高い
 - 2) 材料の価電子帯エネルギーは水酸化酸素生成エネルギーより低く、それに近い
 - 3) 材料自体が酸化状態にある際、水分子からの電子を速やかに奪うことが可能である
- という条件が必要であるということを示すことができる。

7-6 参考文献

- [1] F. Lin and S. W. Boettcher, "Adaptive semiconductor/electrocatalyst junctions in water-splitting photoanodes," *Nat Mater*, vol. 13, pp. 81-6, Jan 2014.
- [2] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, and S. W. Boettcher, "Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: the role of intentional and

第 7 章

- incidental iron incorporation," *J Am Chem Soc*, vol. 136, pp. 6744-53, May 07 2014.
- [3] M. Z. Sialvi, R. J. Mortimer, G. D. Wilcox, A. M. Teridi, T. S. Varley, K. G. Wijayantha, *et al.*, "Electrochromic and colorimetric properties of nickel(II) oxide thin films prepared by aerosol-assisted chemical vapor deposition," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, pp. 5675-82, Jun 26 2013.
- [4] A. G. Marrani, V. Novelli, S. Sheehan, D. P. Dowling, and D. Dini, "Probing the redox states at the surface of electroactive nanoporous NiO thin films," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, pp. 143-52, Jan 8 2014.
- [5] D. Cibrev, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, and R. Gomez, "Potentiostatic reversible photoelectrochromism: an effect appearing in nanoporous TiO₂/Ni(OH)₂ thin films," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, pp. 10304-12, Jul 9 2014.
- [6] H. Miyazaki, T. Matsuura, and T. Ota, "Nickel oxide-based photochromic composite films," *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, pp. 1175-1177, 2016.
- [7] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides*: Oxford, 1992.
- [8] M. C. Toroker, D. K. Kanan, N. Alidoust, L. Y. Isseroff, P. Liao, and E. A. Carter, "First principles scheme to evaluate band edge positions in potential transition metal oxide photocatalysts and photoelectrodes," *Phys Chem Chem Phys*, vol. 13, pp. 16644-54, Oct 6 2011.

第 8 章

第 8 章 結言

本研究は、これまでに報告されている NiO 担持方法とは全く異なる新規手法を提案し、その効果と条件の最適化、反応メカニズムを明らかにすることを目的として、それに必要な検討を行ってきた。

第 1 章と第 2 章は本研究の背景と実験原理を示した。第 3 章では、NiO を担持しない n 型 GaN のキャリア濃度と電解液に対する光電気化学特性について比較した結果を示した。キャリア濃度が高いほど陽極酸化が激しく進むことや電解液には水酸化ナトリウム水溶液を用いることが安定した反応の鍵となることなどを示した。第 4 章では新規手法である Ni(OH)₂ 分散液を担持した n 型 GaN の基本特性と電解液依存性を示した。NiO は酸性電解液で溶解するためその効果は見られず、アルカリ性電解液で陽極酸化防止効果を発揮できることを示した。第 5 章では島状 NiO と NiO 層の陽極酸化防止効果の違いについて示した。NiO 層として担持した NiO は抵抗が高いために反応がほとんど起こらないことを明らかにし、Ni(OH)₂ 分散液による島状 NiO としての優れた陽極酸化防止効果について示した。第 6 章では NiO 担持量と n 型 GaN のキャリア濃度変化による光電気化学特性の比較を行った結果を示した。NiO 担持量により光電流密度の時間変化の傾向を変えることができ、n 型 GaN 自体が電氣的に高抵抗にならないキャリア濃度であれば NiO による陽極酸化防止効果に影響を与えないことを示した。第 7 章ではこれまでの結果から考察した GaN と NiO 担持の反応メカニズムについて述べた。まず、NiO は反応前 Ni²⁺（無色）であるが反応後は黒く変色するため Ni³⁺に変化しながら反応が進んでいると考えた。また、GaN と NiO のそれぞれのバンド端エネルギー位置から、すなわち NiO 価電子帯が GaN 価電子帯位置よりも酸素生成電位に近く、かつ酸素生成電位より低いエネルギーにあることから、光照射により GaN で生成した電子正孔対のうち正孔が NiO 価電子帯を経由して水の酸化反応を起こしているというメカニズムを提案した。このことが GaN を陽極酸化させない材料としての効果を示す理由であると考えている。

第 8 章

以上のように，本研究から n 型 GaN 上への新規 NiO 担持手法が優れた陽極酸化防止効果を示すことに成功し，その反応メカニズムから半導体電極と陽極酸化防止効果をもつ材料との組み合わせに必要な条件を提示することができた．

付録 I

I Ni(OH)₂分散液の種類による効果の違い

I-1 目的

ここでは、新規手法である Ni(OH)₂分散液の合成方法によって、GaN 上への担持形態や反応・陽極酸化防止効果へ違いを生じるのか電気化学測定と光電気化学測定を行い比較した。

I-2 実験方法

n 型 GaN は、第 4 章で使用したものと同じものを使用している。MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 I.1 のような構造で成長したものを使用した。キャリア濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。NiO 担持に使用した 6 種類の Ni(OH)₂分散液それぞれの合成フローチャートは図 I.2 に示す。合成した分散液の写真を図 I.3 に示した。合成した分散液を n 型 GaN 表面上へ滴下し、スピンドーターを使用して塗布した後、RTA 炉で窒素雰囲気下 280°C/1h のアニールを行った。担持手順は図 I.4 に示す。n 型 GaN+NiO 担持としたサンプルを図 I.5 に示すような光電極として作製した。これを作用極として用い、対極には白金線、参照電極は Ag/AgCl/NaCl を用いた。光源は 500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ 100 mW/cm² となるように調整した。電解液は 1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.6) を使用した。インピーダンス測定とサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定にはポテンショスタットを用い、光電流密度の時間変化 (i-t) 測定は電圧制御を行わず、作用極と対極を直接繋いでいる。それぞれのシステムの模式図を図 I.6 に示す。NiO の評価は、ノマルスキー光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察を行った。また GaN 表面の評価には、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

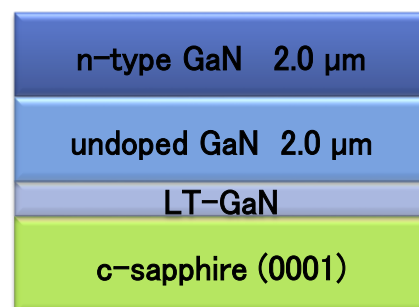


図 I.1 n 型 GaN サンプル構造。

付録 I

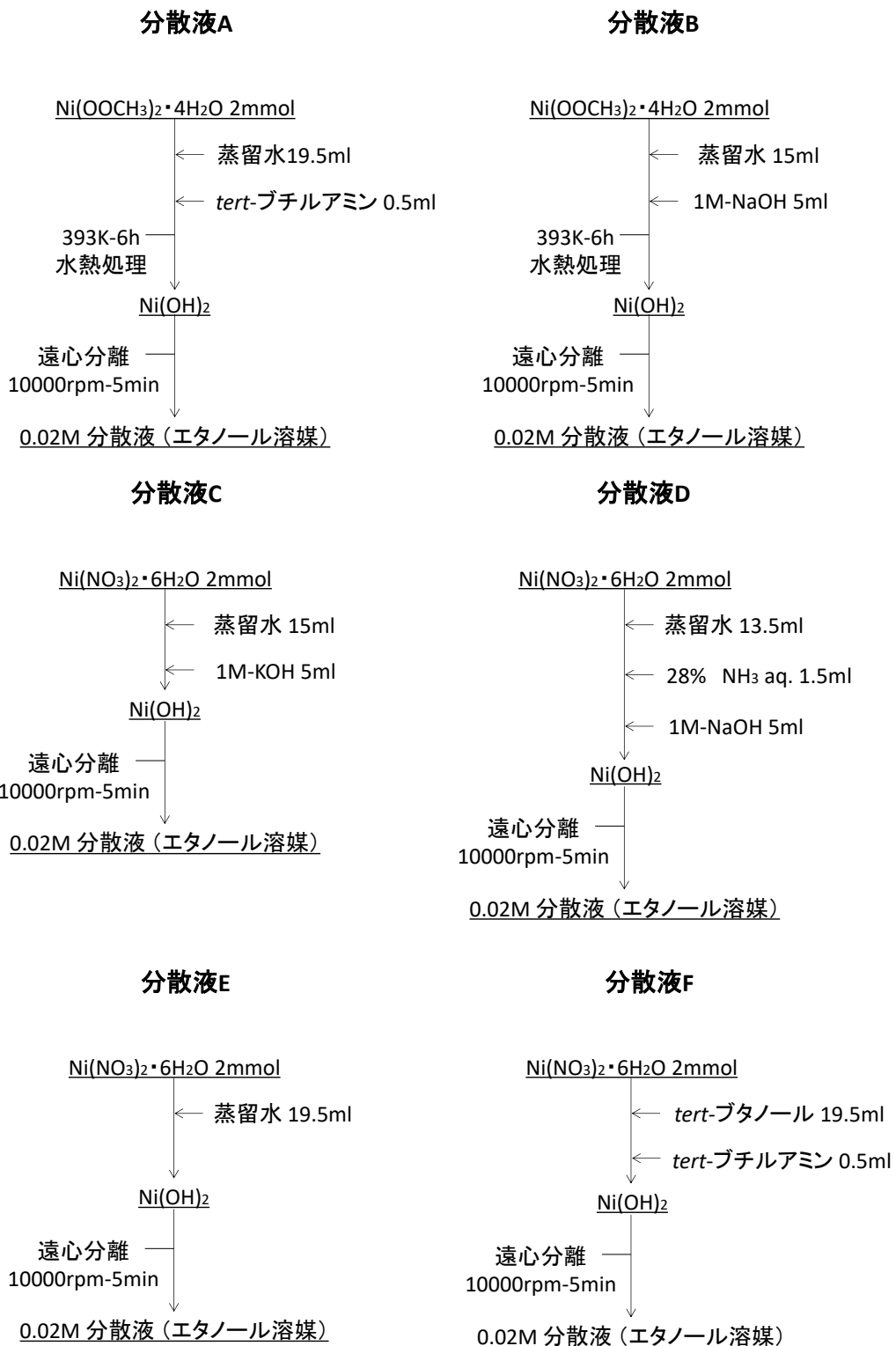


図 I.2 Ni(OH)₂ 分散液合成フローチャート.

付録 I

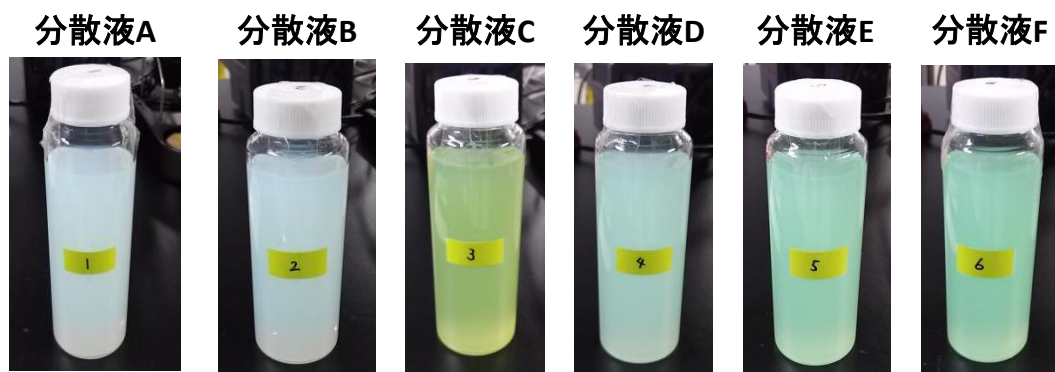


図 I.3 合成した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液.

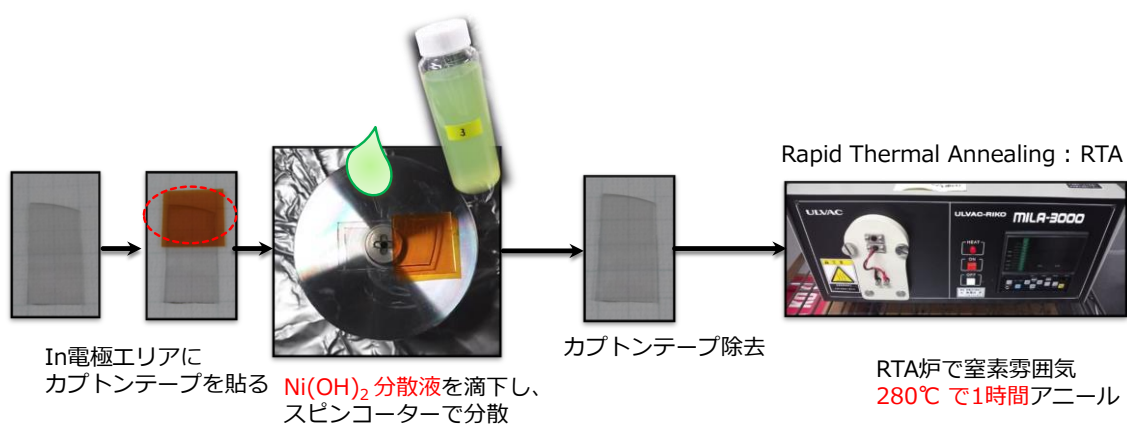


図 I.4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散液の n 型 GaN 上への担持手順.

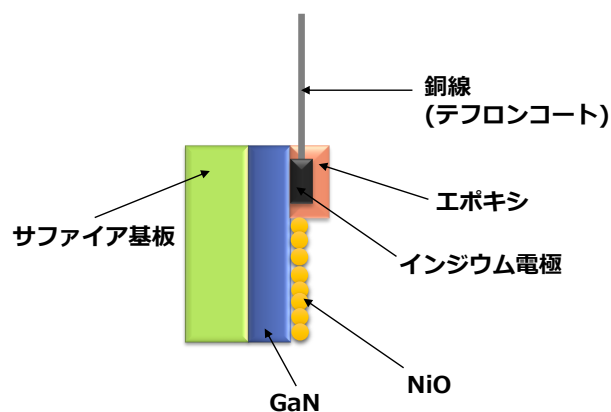


図 I.5 n 型 GaN+NiO 光電極サンプル模式図.

付録 I

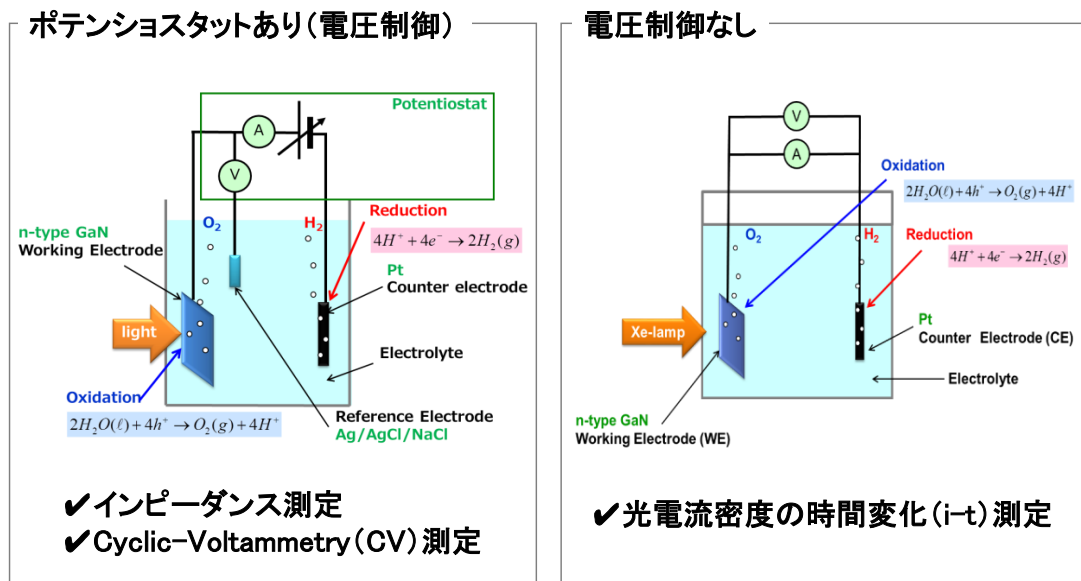


図 I.6 光電気化学特性測定システム. (PEC セル)

I-3 結果と考察

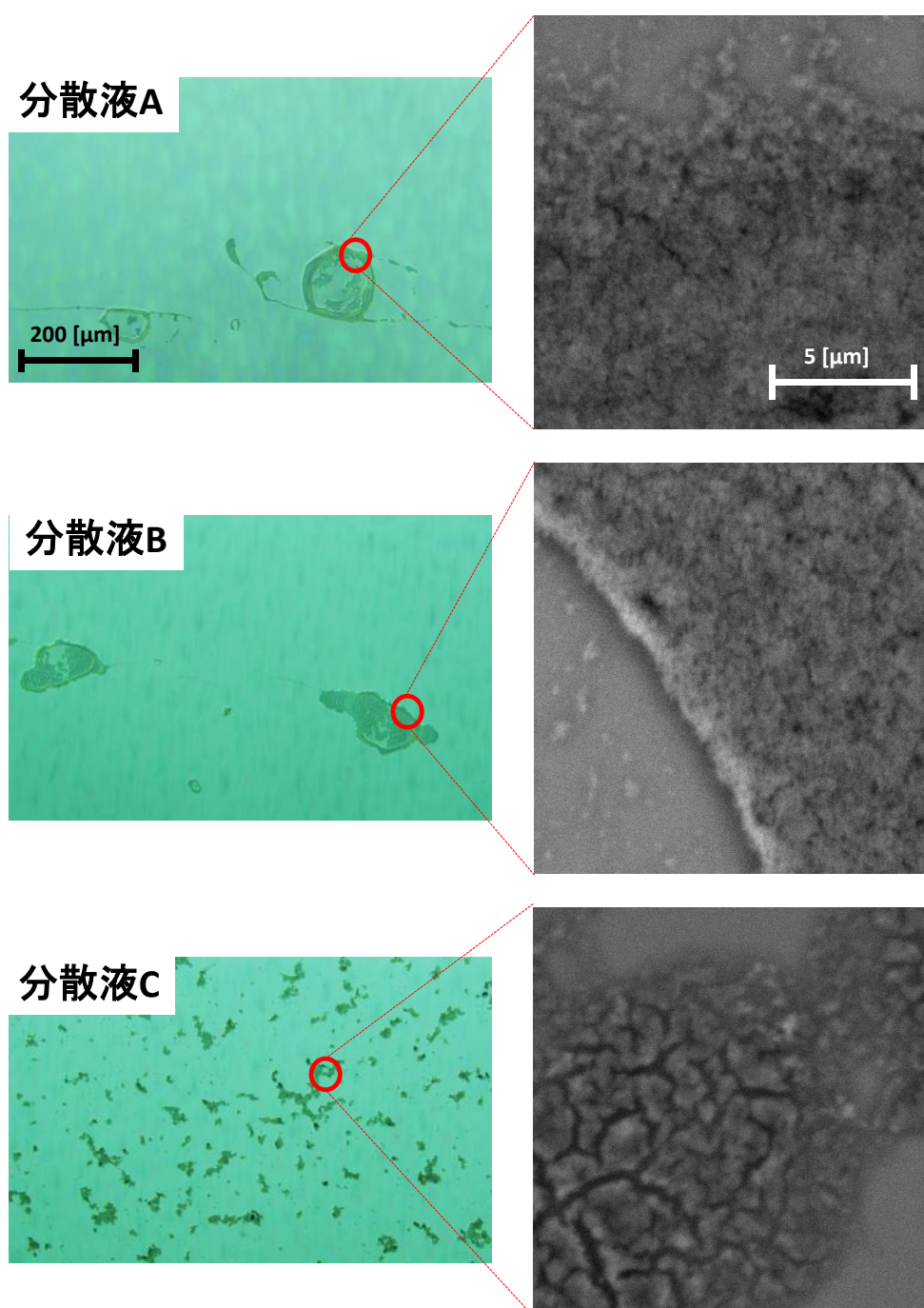
I-3-1 Ni(OH)₂ 分散液の合成方法と n 型 GaN 上の NiO 形状比較

図 I.2 で示すフローチャートの通り, 6 種類の Ni(OH)₂ 分散液を用意した. それぞれの手順で合成した分散液は図 I.3 のように色が異なっている. このことから NiO 形状に違いがあることが予想されるが, 実際に GaN 表面上へ担持したとき, どのような形状・分散の仕方で担持されるのかを光学顕微鏡と SEM を用いて観察を行った. それぞれの結果を図 I.7 に示す.

光学顕微鏡観察の結果に注目してみると, NiO の分散の様子がよく分かる. 分散液 A と B はリング状に大きな塊として担持されている. 隣り合う NiO との距離も広く空いているように見える. 分散液 C, D, E, F は A, B のようなリング形状ではなく, 塊としても小さい. 次に SEM 観察結果を比較してみる. 水熱合成を行った分散液 A と B の NiO は綿のような塊で担持されているように見える. リング状になっており, その輪の内側にも NiO があることが分かる. 分散液 C で担持した NiO は厚みのある亀の甲羅のように見えている. また, この分散液 C で担持した時が最も NiO 担持量が多いように思われる. 分散液 D と E は所々に大きな岩のような NiO がありその周辺にも小さな塊で担持されている. 分散液 F は分散液 A や B と若干似たような形状であるが, リング

付録 I

状ではなく 6種類の中では最も薄く担持されているように見える. 合成した NiO 粒子は数 nm から数十 nm の観察結果となっているが, どの分散液も担持したものはある程度の塊として凝集されて担持されており, その面積は数十から数百 μm であった.



付録 I

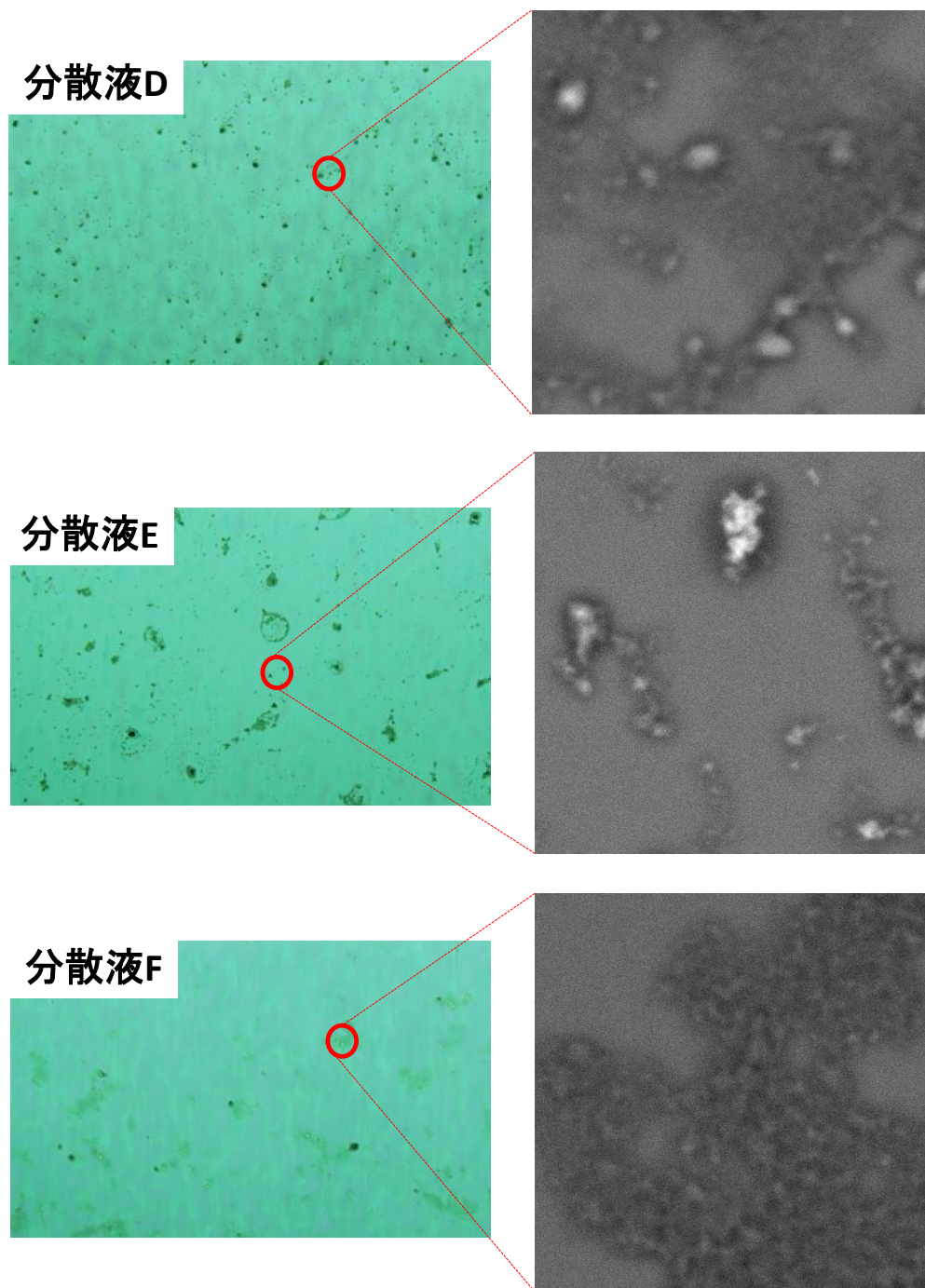
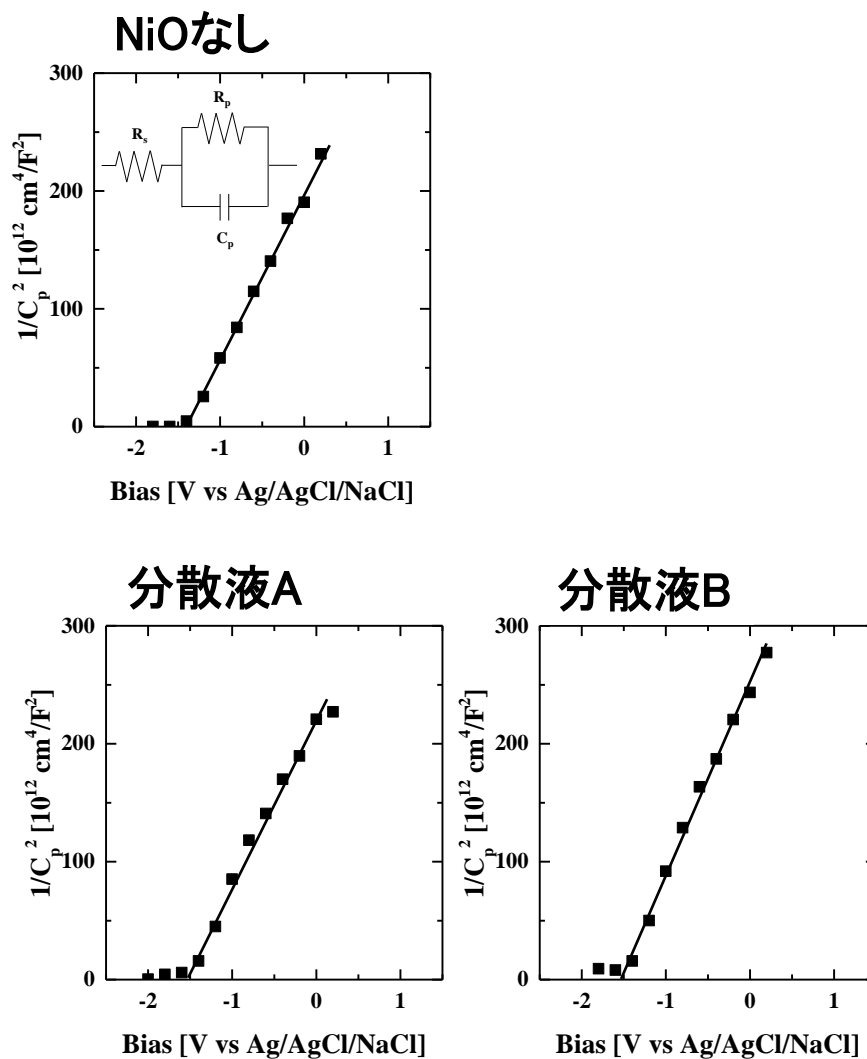


図 I.7 6 種類の分散液それぞれを n 型 GaN 上に担持したときの NiO 形状の観察像. (左) 光学顕微鏡観察像と (右) SEM 観察像.

付録 I

I-3-2 フラットバンド電位の算出

NiO 担持なしと 6 種類の分散液により担持した NiO サンプルでインピーダンス測定を行った。測定より求めた Mott-Schottky プロットを図 I.8 に示す。算出したフラットバンド電位は表 I.1 に示した。測定の結果から、僅かではあるが NiO 担持したサンプルは全て NiO 担持なしのフラットバンド電位よりも負側へずれていた。第 5 章、第 6 章の結果では NiO 層や担持量が増えたときフラットバンド電位の負側へのずれは大きくなっていったが[1]、今回の測定からは分散液の違いによる影響を見つけることはできなかった。



付録 I

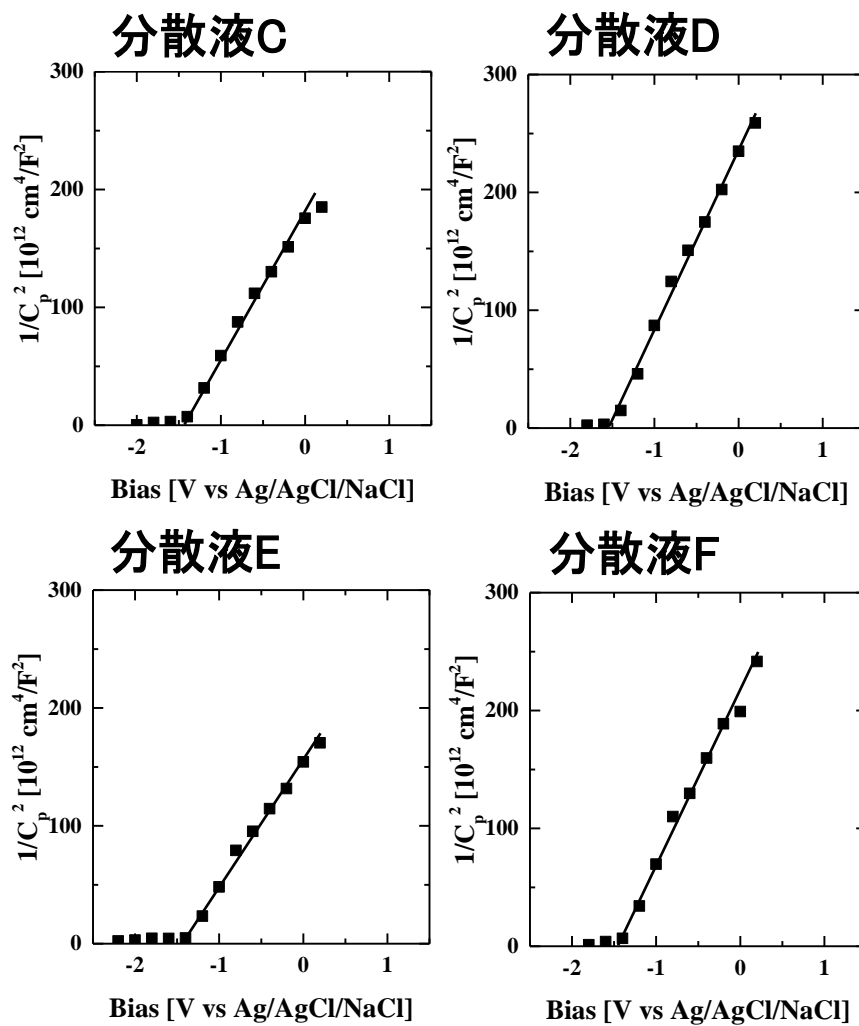


図 I.8 それぞれの分散液を n 型 GaN 上へ担持したときのインピーダンス測定から求めた Mott-Schottky プロット。

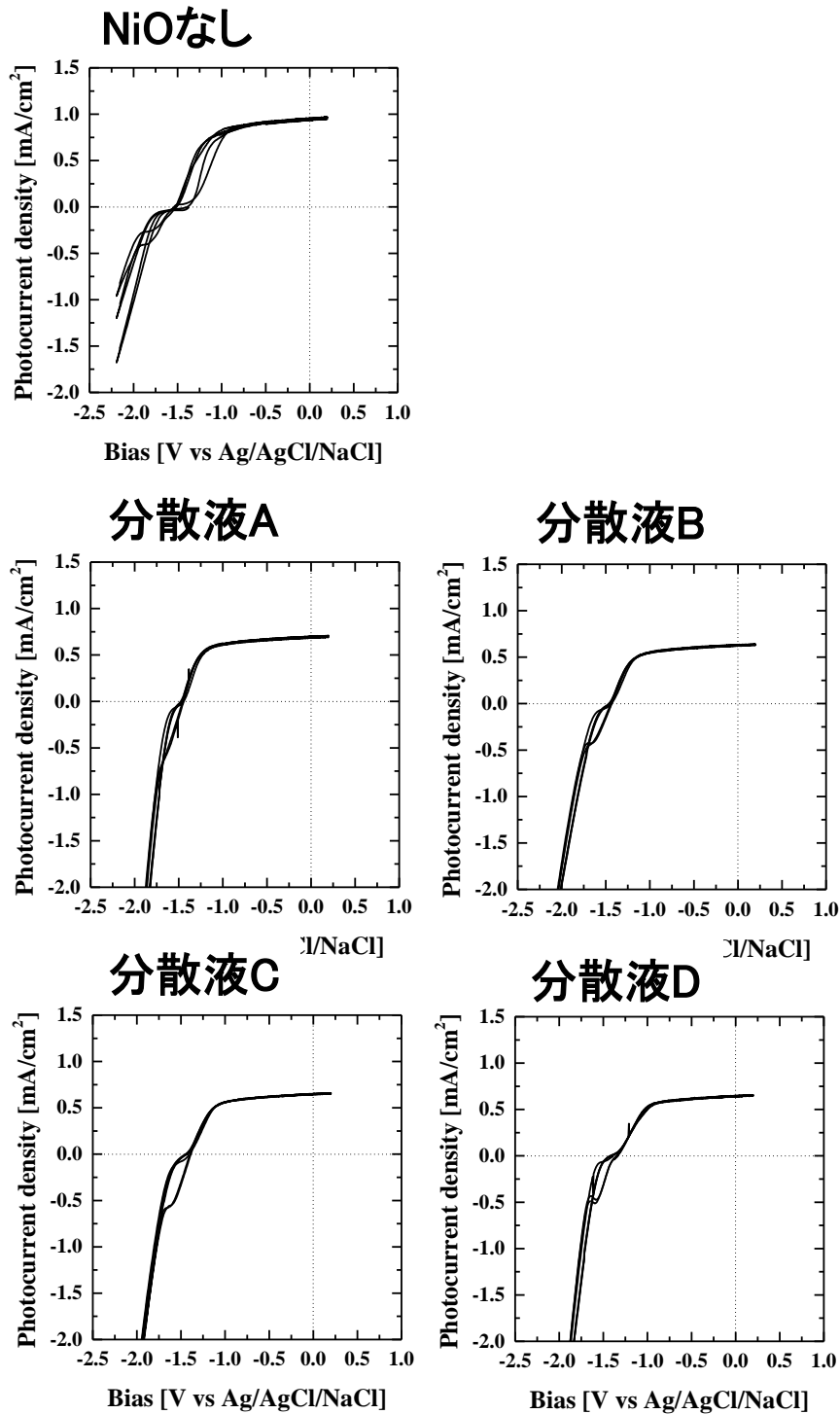
表 I.1 Mott-Schottky プロットから算出したフラットバンド電位。

NiO担持	フラットバンド電位 [V vs Ag/AgCl]
なし	-1.41
分散液A	-1.55
分散液B	-1.55
分散液C	-1.49
分散液D	-1.55
分散液E	-1.47
分散液F	-1.48

付録 I

I-3-3 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

NiO 担持なしと 6 種類の分散液により担持した NiO サンプルを用いて、光照射下で測定した Cyclic Voltammetry の結果を図 I.9 に示す。



付録 I

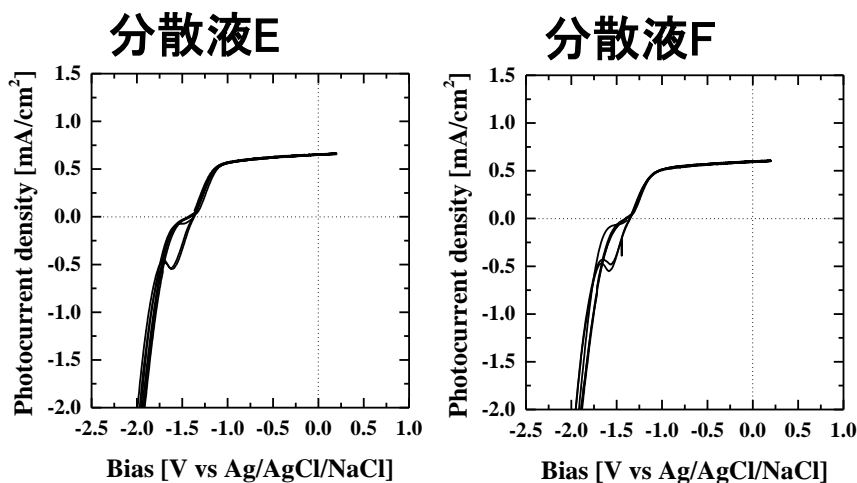


図 I.9 それぞれの分散液を n 型 GaN 上へ担持したサンプルの光照射下での CV (3 サイクル) 測定結果.

NiO 担持を行った 6 種類全てで飽和光電流値が NiO 担持なしよりも低くなっている。また、光電流が観測され始める電圧付近でのヒステリシスがなくなり、行き帰りで特性がほとんど同じという NiO 担持なしとは異なる測定結果であった。NiO 担持サンプル間で大きな差はないが細かくみると、分散液によって 3 つに分けることができる。分散液 A と B, 分散液 C と E, 分散液 D と F は重ねてなるほど同じ特性を示している。(立ち上がり電圧の位置や傾き(抵抗)などが大きく 3 つに分けられる。) I-3-1 で示した NiO 担持形状を併せて比較してみると、担持量などは異なるように見えるが、形状や塊の多さなどが一致しているようにも見える。分散液 A と B は形状や担持の仕方(リング形状)が似ており、分散液 C と E は所々に岩のような塊などが見られる。分散液 D と F は分散液 A・B のような形状と分散液 C・E のような塊の部分が少し見られるが、他の分散液に比べると薄く広がって担持されているように見える。NiO の分散形態の傾向と CV 測定の傾向には相関性があるように見られ、NiO 形状や担持形態の違いによって CV 測定に差がでていとも考えられる。

I-3-4 光電流密度—時間 (i-t) 測定

NiO 担持なしと 6 種類の分散液により担持した NiO サンプルで電圧制御を行わずに光照射下で光電流の時間変化を測定した。測定時間は 180 分とし、その

付録 I

結果を図 I.10 に示す。NiO 担持サンプルは 6 種類全て NiO 担持なしと比べて、反応開始時の光電流密度が 20%以上増加している。光電流密度の反応開始時から反応終了時までの減少率は、NiO 担持なし 29.8%，分散液 A 7.6%，分散液 B -1.3%，分散液 C 8.6%，分散液 D -12.9%，分散液 E 11.2%，分散液 F 2.4%であった。（マイナスは開始時から終了時の光電流密度が上昇していることを意味する。）この値を見ると NiO 担持なしに比べ、NiO 担持したサンプルは全て小さいことが分かる。光電流密度の減少が少ないことから、NiO 担持により安定した反応ができていると言える。ただし、その減少傾向はそれぞれの分散液によって異なっている。CV 測定のように担持形状や担持量などとその傾向を関連づけることは難しいが、分散液 A を除いては反応終了時の光電流密度の値がほとんど同じ値へ収束していることから、反応初期は元々含まれている OH 量や OH 吸着のしやすさなどが合成方法によって異なり、それが光電流密度の時間変化が違っていることと関連しているのではないかと考えている。反応が進むにつれて、NiO と周辺の吸着種が似たような状態になることで光電流密度が同じような値に落ち着くのではないかと考えている。

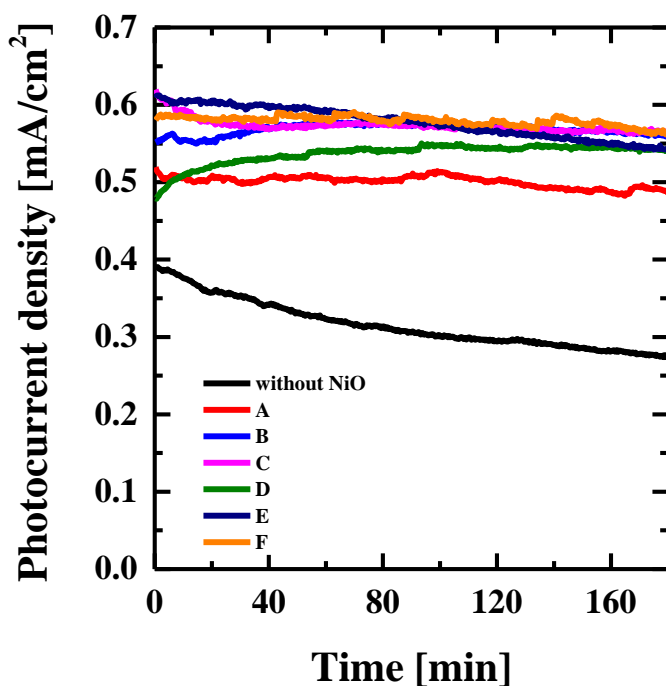


図 I.10 NiO 担持なしと 6 種類の分散液にて担持した NiO サンプルを電圧印加なし・光照射下の条件にて *i*-*t* 測定 180 分を行った結果。

付録 I

反応後のサンプル表面の写真を図 I.11 に示す。NiO 担持なしのサンプルが白濁しているのに対し、NiO 担持ありのサンプルは 1 つも白濁しているものがないことから、光電流密度の時間変化の傾向に分散液による違いはあるがどれも陽極酸化防止材料としての効果を発揮できていると考えられる。

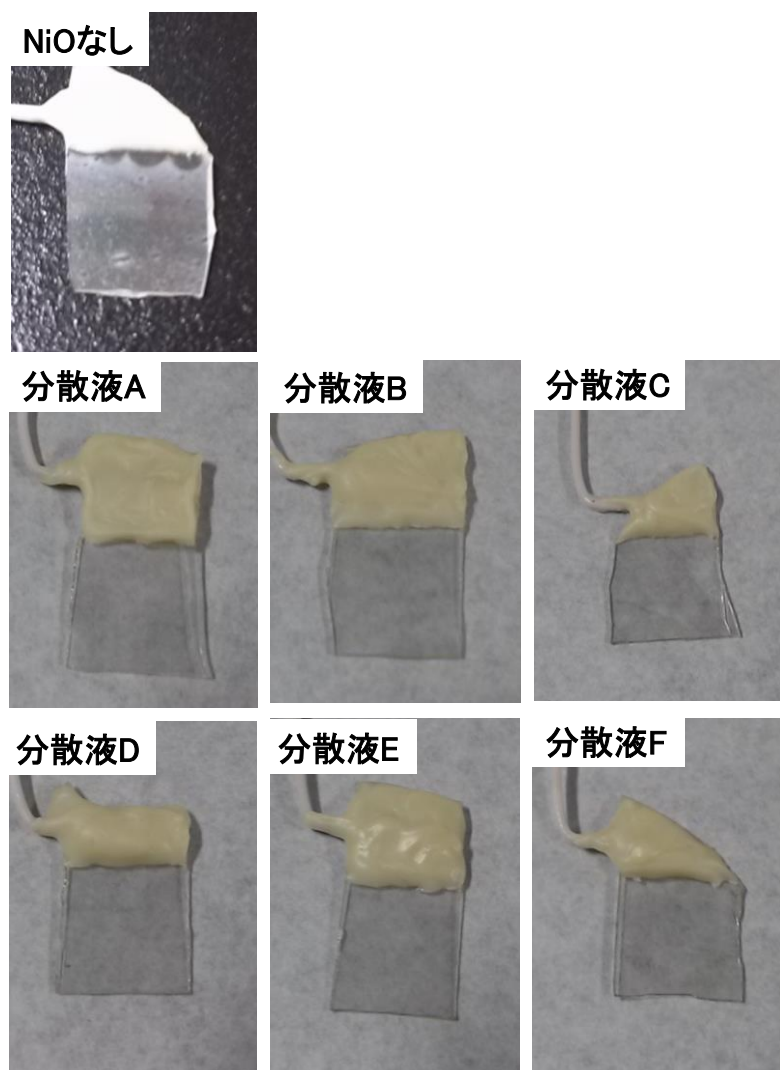


図 I.11 NiO 担持なしと 6 種類の分散液にて担持した NiO サンプルを用いて光照射下で $i-t$ 測定 180 分を行った後のそれぞれのサンプル写真。

付録 I

I-3-5 GaN 表面観察

NiO 担持なしと 6 種類の分散液を担持した NiO サンプルの i-t 測定前の GaN 表面の AFM による観察結果を図 I.12 に, i-t 測定 180 分後の GaN 表面の AFM 観察像を図 I.13 示す. 凹凸の程度を表す RMS の値は表 I.2 に示した.

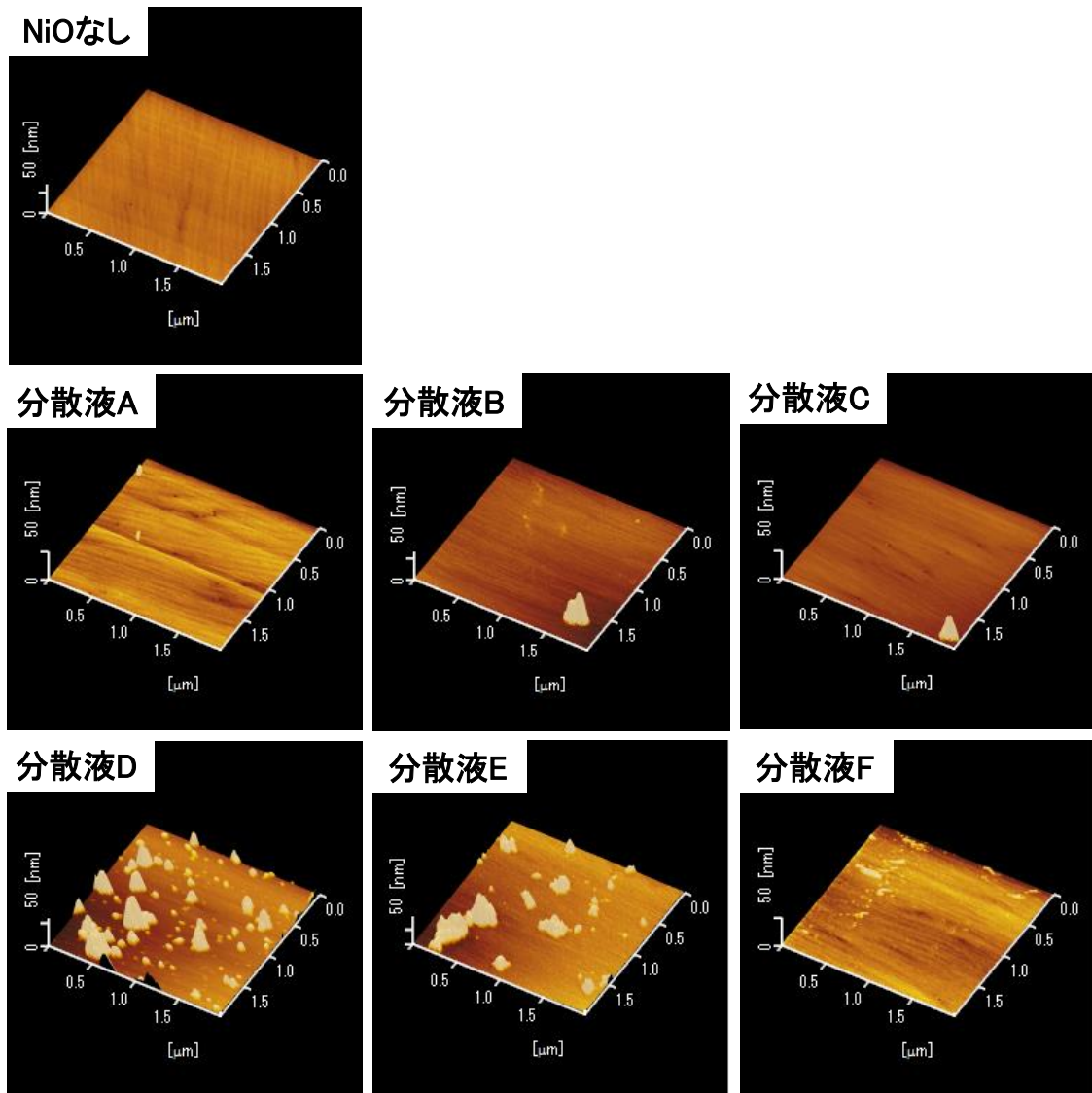


図 I.12 i-t 測定前の NiO 担持なしとそれぞれの分散液で NiO 担持した GaN 表面の AFM 観察像.

付録 I

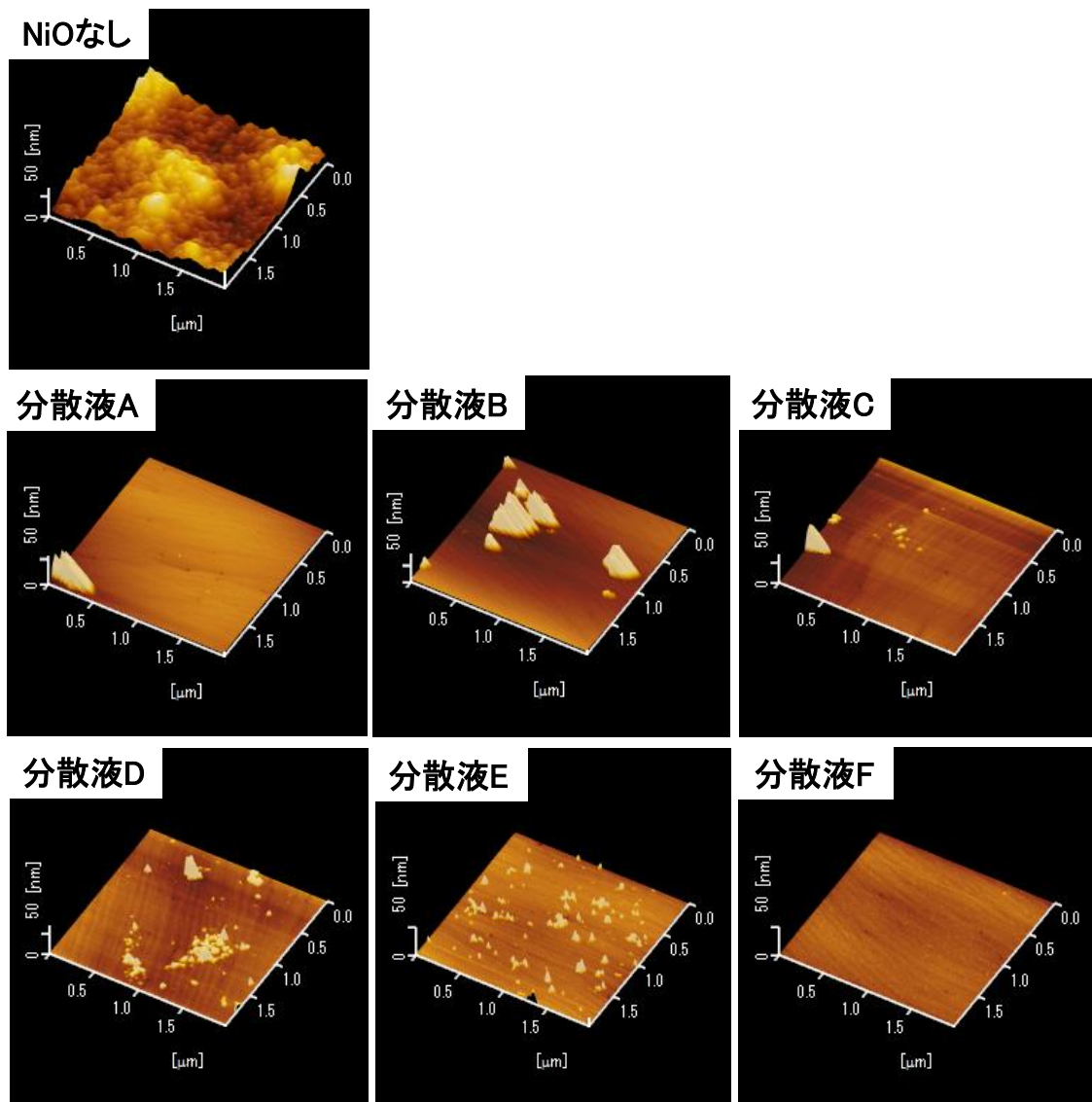


図 I.13 i-t 測定 180 分後の NiO 担持なしとそれぞれの分散液で NiO 担持した GaN 表面の AFM 観察像。

NiO 担持なしの表面は反応前後で大きく変化しているのに対し、6 種類全ての NiO 担持ありサンプルでは GaN 表面は平坦を維持しており、原子ステップ層を確認できる。RMS 値も同様に NiO 担持なしでは反応後に大きな値となっているが、NiO 担持ありでは 6 種類全てが反応前とほとんど変わっていない。この

付録 I

観察結果から、どのように合成した分散液であっても n 型 GaN 陽極酸化防止という効果が確認できた。

表 I.2 NiO 担持なしと 6 種類の分散液を担持した NiO サンプルの 180 分間 i-t 測定前後の RMS.

NiO担持	RMS [nm]	
	反応前	反応後
なし	0.27	12.26
分散液A	0.35	0.49
分散液B	0.29	0.88
分散液C	0.54	0.24
分散液D	0.24	0.29
分散液E	0.74	0.17
分散液F	0.30	0.41

I-4 まとめ

Ni(OH)₂ 分散液の合成方法が異なる 6 種類を用いて n 型 GaN 上へ担持した NiO による陽極酸化防止効果について電気化学と光電気化学特性の測定を行い比較した。それぞれの分散液によって GaN 表面へ担持した NiO 形状を観察すると、水熱合成を行った分散液 A と B は似た形状・分散の仕方であった。分散液 C は担持量が他のサンプルよりも多いように見え、分散液 D と E は所々に岩のような塊があるが、分散液 D では塊以外は分散液 E のように薄く分散されているように観察された。合成方法によって容易に NiO 形状や担持形状（分散の仕方）を変えることができ、どの分散液によって担持した NiO も層としては担持されていないことが確認された。

フラットバンド電位は、NiO 担持なしと比べて 6 種類の分散液による NiO 担持あり全てで僅かだが負側へずれる傾向が見られた。

CV 測定でも 6 種類の分散液に共通して、NiO 担持なしよりも飽和光電流密度が低くなっており、ヒステリシスは消失していた。NiO 担持ありのサンプルだけに注目すると、CV 測定の傾向が 3 つに分けられ、分散液 A と B, 分散液 C

付録 I

と E, 分散液 D と F がほとんど同じ特性を示していた. 担持された NiO 担持形状がこの 3 つで分類できそうなことから, NiO 担持形態と関係しているのではないかと推察される.

i-t 測定と AFM 観察結果から, NiO 担持なしと比べ光電流密度が NiO 担持ありで 20%以上の上昇と, 180 分測定後の表面が平坦でエッチングされていないことを確認できた. この結果から, 今回合成した 6 種類全ての Ni(OH)₂ 分散液が n 型 GaN 上で陽極酸化防止効果を持つ NiO 担持可能であることを明らかにした. ただし, 反応開始時からの光電流密度の傾向が異なることから, それぞれの合成方法により NiO 粒子の形状や担持量・担持形状が異なり, それによって反応の進み方に違いが生じることが推測される. (反応が進んでいくと, どこかで吸着や NiO の状態が同じになり光電流密度もほぼ同じ値となるのではないかと考えられる.)

I-5 参考文献

- [1] K. Koike, K. Yamamoto, S. Ohara, M. Sugiyam, Y. Nakano, and K. Fujii, "Photoelectrochemical Property Differences between NiO Dots and Layer on n-Type GaN for Water Splitting," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, p. H1091, 2016.

付録 II

II n 型 GaN 光電極と NiO 担持の長時間測定

II-1 目的

これまで n 型 GaN 光電極と n 型 GaN 光電極+NiO の陽極酸化防止効果を調べるため光照射下で電圧印加なしの i-t 測定を 180 分間行ってきたが、長時間測定にも耐えられるかどうかは重要な課題である。ここでは 24 時間以上の長時間測定した時の n 型 GaN 光電極+NiO の耐久性について調査を行う。

II-2 実験方法

n 型 GaN は、第 4 章で使用したのと同じ製品を使用している。MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 II.1 のような構造で成長したものを使用した。キャリア濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。NiO 担持に使用した 2 種類の Ni(OH)₂ 分散液の合成フローチャートは図 II.2 に示す。これらをそれぞれ NiO-A と NiO-B としている。合成した分散液を n 型 GaN 表面上へ滴下し、スピンドーターを使用して塗布した後、RTA 炉で窒素雰囲気下 280°C/1h のアニールを行った。担持手順は図 II.3 に示す。n 型 GaN+NiO 担持としたサンプルを図 II.4 に示すような光電極として作製した。これを作用極として用い、対極には白金線を用いた。光源は 500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ 100 mW/cm² となるように調整した。電解液は 1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.6) を使用した。電圧制御を行わず作用極と対極を直接繋いだ状態で光電流密度の時間変化 (i-t) 測定を行った。NiO 担持なしと NiO 担持あり (NiO-A) は 24 時間測定とし、NiO 担持あり (NiO-B) は 72 時間まで測定を行った。システムの模式図を図 II.5 に示す。GaN 表面の評価には、ノマルスキー光学顕微鏡と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

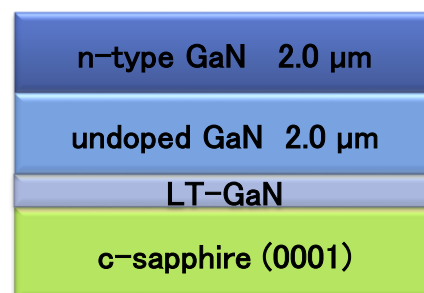


図 II.1 n 型 GaN サンプル構造.

付録 II

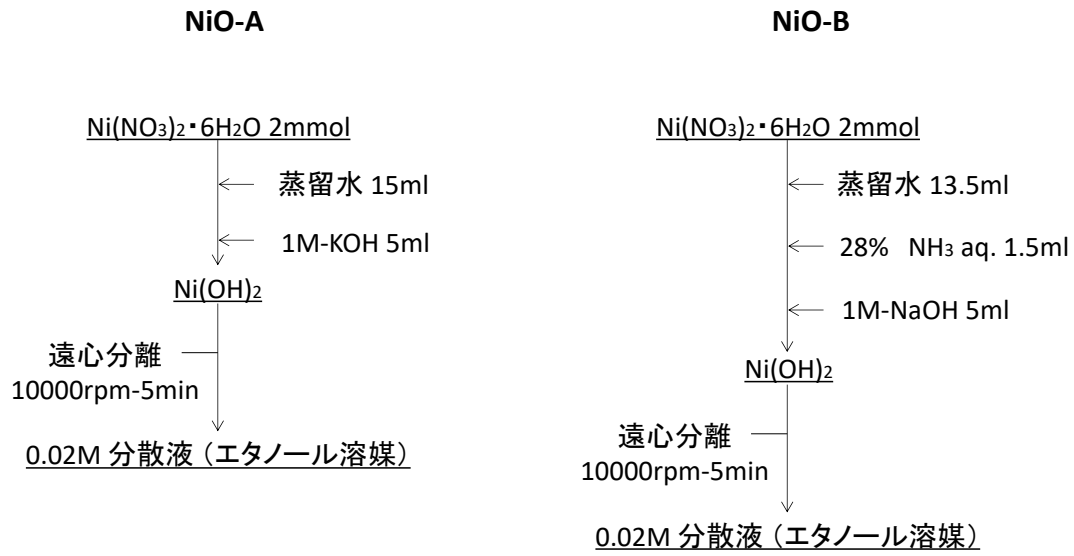


図 II.2 Ni(OH)₂ 分散液合成フローチャート.

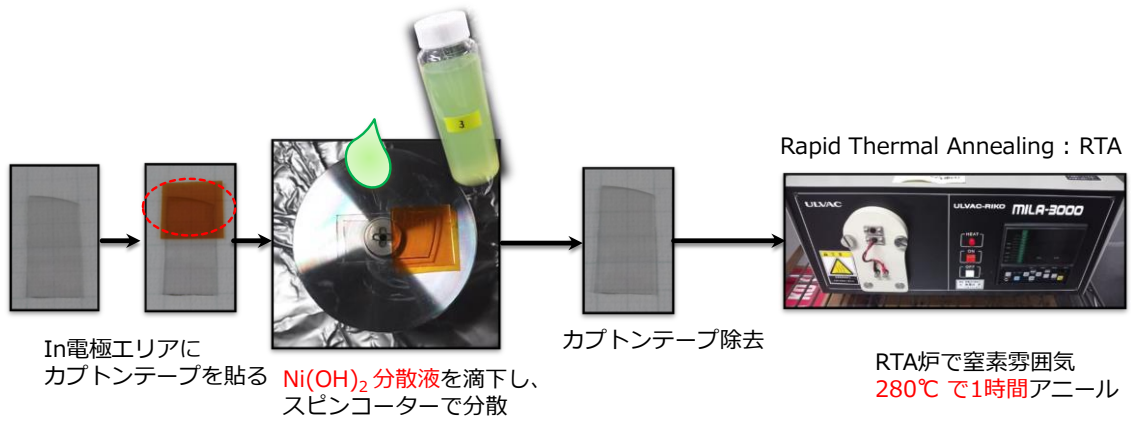


図 II.3 Ni(OH)₂ 分散液の n 型 GaN 上への担持手順.

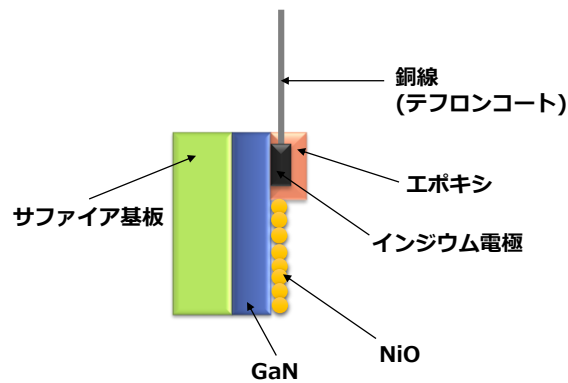


図 II.4 n 型 GaN + NiO 光電極サンプル模式図.

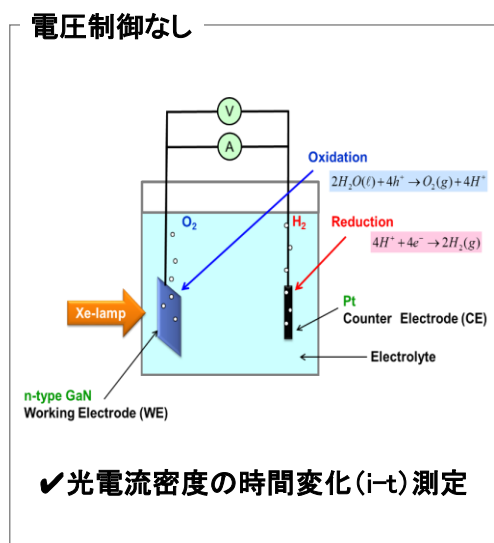


図 II.5 i-t 測定システム. (PEC セル)

II-3 結果と考察

II-3-1 光電流密度—時間 (i-t) 測定

NiO 担持なしと 2 種類の分散液により担持した NiO 担持あり NiO-A と NiO-B のサンプルを用いて、電圧制御を行わずに照射下で光電流の時間変化を測定した。測定時間は 24 時間 (1440 分) とし、その結果を図 II.6 に示す。図 II.7 には NiO 担持あり NiO-B で 72 時間 (4320 分) まで測定した結果を加えたものを示す。これまでに他の章で記述したのと同様に光電流密度は NiO 担持によって増加している。ここではさらに 24 時間経過時の光電流密度と反応開始時から終了時 (NiO-B は 24 時間経過時) までの光電流密度の変化率について比較する。NiO 担持なし 47.1%, NiO 担持あり NiO-A 37.3%, NiO 担持あり NiO-B 15.0%減少していた。NiO-A と NiO-B とは 900 分の辺りで光電流密度がほとんど同じ値となっている。NiO-A は反応開始時から 900 分を過ぎる辺りまでは光電流密度の低下が速かったが、その後 NiO-B と同じ程度の低下率となった。24 時間を経過した時の NiO 担持ありサンプルの光電流密度は、反応開始時の NiO 担持なしのサンプルの光電流密度とほぼ等しい。また、72 時間経過時の NiO-B の光電流密度の変化率は 28.2%低下であった。光電流密度は 0.45 mA/cm^2 まで低下しているが、GaN 表面は白濁することなく鏡面を保っていた。図 II.8 に

付録 II

NiO 担持なし 24 時間反応後と NiO 担持あり NiO-B 72 時間反応後のサンプル写真を示す. この図を見ると一目瞭然であるが, NiO 担持なしのサンプルは (陽極酸化により) 真っ白になっているのに対し, NiO 担持あり NiO-B は鏡面であることが分かる. (NiO-B が一部黒く見えるのは NiO の変化によるものと思われる.) 詳細な表面状態は AFM 観察の結果で議論する必要があるが, この結果からエッチングは起きていないことが予想される.

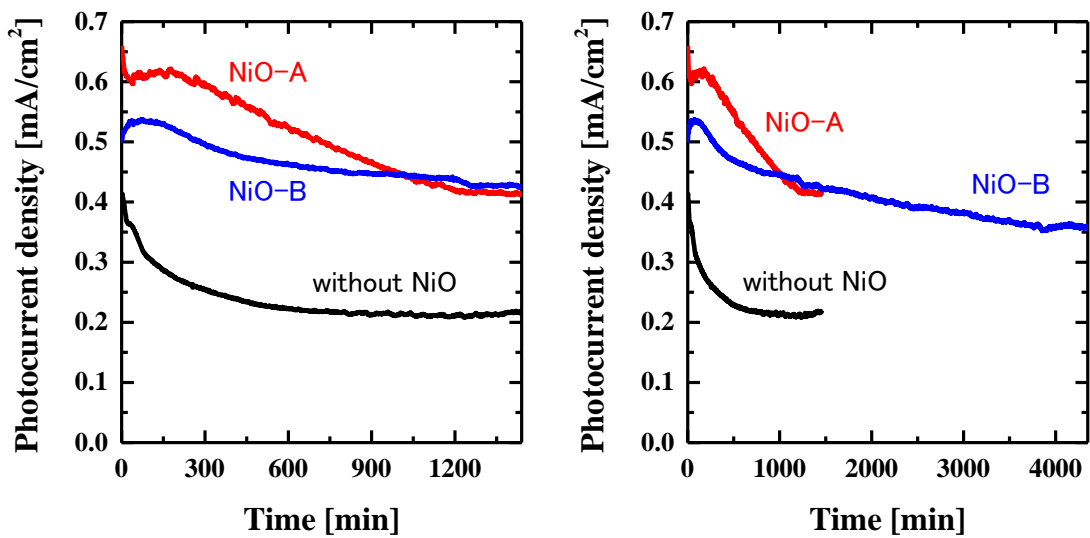


図 II.7 n 型 GaN 上の NiO 担持なしと NiO 担持あり NiO-A, NiO-B を電圧印加なし・光照射下の条件にて i-t 測定 24 時間を行った結果. (左図) NiO-B で 72 時間まで測定し追加プロットした結果. (右図)

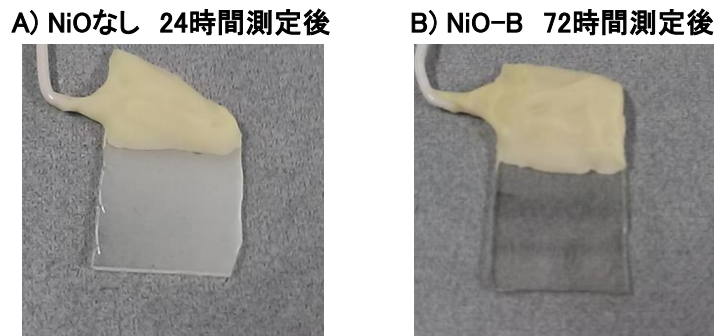


図 II.8 n 型 GaN 上の NiO 担持なし NiO-B 担持したサンプルの i-t 測定後の写真.

付録 II

II-3-2 GaN 表面観察

i-t 測定前後の GaN 表面の AFM により観察した結果を図 II.9 に示す. 反応前の AFM 測定範囲は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ であったが, i-t 測定後はサンプル表面のエッチング状況がよく分かるように $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ で測定している. また RMS の値を表 II.1 に示すが, 測定前は NiO 担持エリアを除いた値となっているが, i-t 測定後は NiO が GaN 表面に散りばめられたようになっており NiO エリアを除いた計測が難しく, NiO を含む値となっているため RMS 値が大きくなっている. また NiO-B は 72 時間測定後の表面状態を観察している.

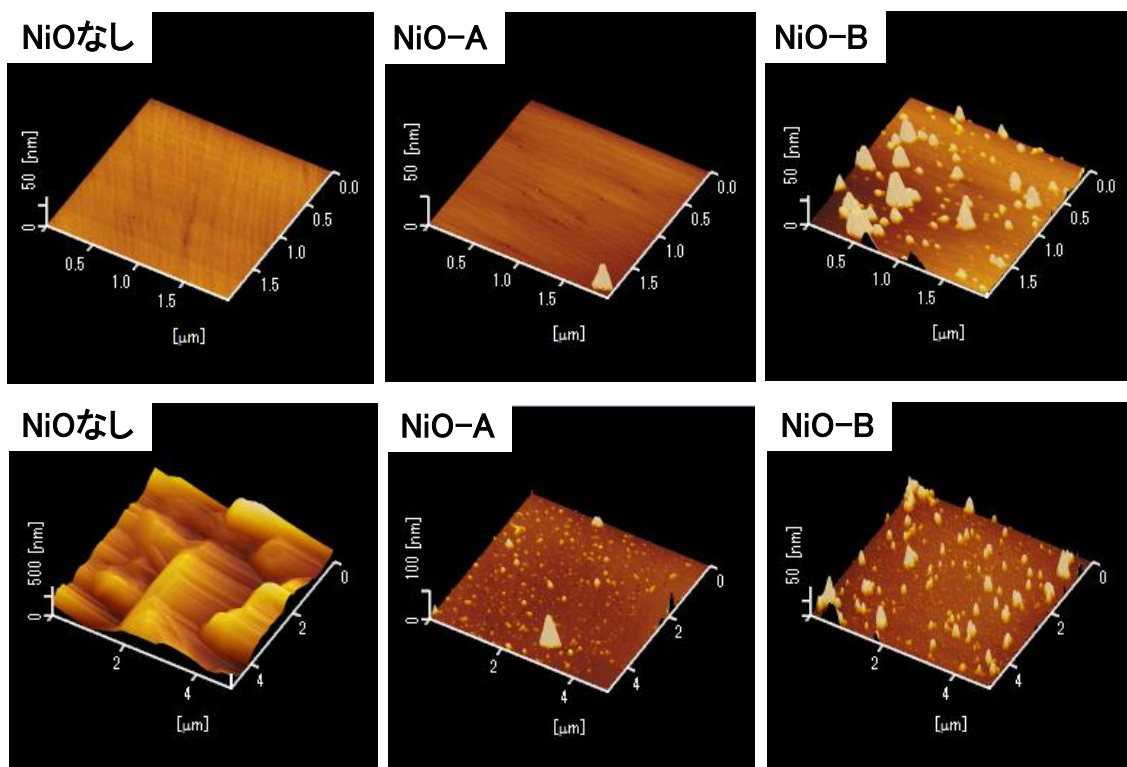


図 II.9 AFM による長時間 i-t 測定前後での GaN 表面観察. 上段は反応前, 下段は NiO なしと NiO-A は 24 時間測定後, NiO-B は 72 時間測定後の表面観察像.

反応前の表面と反応後の表面を比較してみると, NiO 担持なしで 24 時間測定した GaN 表面は深くエッチングされているが, NiO 担持した NiO-A と NiO-B ではエッチングされている様子は観察されていない. これらの結果から, NiO 担持サンプルでは長時間測定 (最大 72 時間) においても GaN 陽極酸化を防止で

付録 II

きることが確認できた。また、今回の結果からさらに長時間反応を行っても効果が続くことが期待できる。

表 II.1 n型 GaN 上の NiO 担持あり・なしサンプルによる長時間 i-t 測定前後の RMS.

NiO担持	RMS [nm]	
	反応前	反応後
NiOなし	0.27	114.90
NiO-A	0.54	4.54
NiO-B	0.24	7.67

II-4 まとめ

ここでは、NiO 担持による陽極酸化防止の効果が長時間の反応においても維持できるのかどうかの評価を行った。NiO 担持なしの光電流密度は 0.2 mA/cm^2 まで減少しているのに対し、NiO 担持サンプルは 2 種類とも 0.4 mA/cm^2 であった。さらに NiO-B は 72 時間経過した時点での光電流密度が 0.35 mA/cm^2 であった。NiO 担持なしのサンプルは 24 時間後にはすりガラスのような状態で深くエッチングが進んでいたが、NiO-A と NiO-B という 2 種類の分散液にて担持した NiO 担持サンプルは 24 時間と 72 時間までそれぞれ表面エッチングが起こることなく反応を継続することができた。今回の結果から、反応時間 72 時間まで NiO の優れた陽極酸化防止効果を維持できることを確認できた。

付録 III

III n 型 GaN 上に担持した CoO_x , RuO_x の効果

III-1 目的

これまで n 型 GaN 上へ担持した NiO 担持の効果について実験を行ってきたが、電気化学的な水分解反応において NiO 以外にも酸素発生触媒として用いられている材料がある。 CoO_x や RuO_x などその中に含まれる材料である [1-7]。ここでは、Co と Ru についても NiO 同様に分散液として合成したものをを用いて n 型 GaN 上へ担持を行い、NiO 分散液も含めてその特性を比較した。

III-2 実験方法

n 型 GaN は、第 4 章で使用したのと同じ製品を使用している。MOCVD 装置にて (0001) c 面サファイア上に図 III.1 のような構造で成長したものをを使用した。キャリア濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。それぞれの分散液の合成フローチャートは図 III.2 に示す。また合成した分散液の写真を図 III.3 に示した。図 III.2 に示した方法で合成した分散液を n 型 GaN 表面上へ滴下し、スピコーターを使用して塗布した後、RTA 炉で窒素雰囲気下 $280^\circ\text{C}/1\text{h}$ のアニールを行った。担持手順は図 III.4 に示す。n 型 GaN+金属酸化物としたサンプルを図 III.5 に示すような光電極として作製した。これを作用極として用い、対極には白金線、参照電極は Ag/AgCl/NaCl を用いた。光源は 500 W のキセノンランプを使用し、GaN 表面でおおよそ $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ となるように調整した。電解液は 1.0M 水酸化ナトリウム (pH 13.6) を使用した。インピーダンス測定とサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定にはポテンショスタットを用い、光電流密度の時間変化 (i-t) 測定は電圧制御を行わず、作用極と対極を直接繋いでいる。それぞれのシステムの模式図を図 III.6 に示す。表面の評価は、ノマルスキー光学顕微鏡と原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。

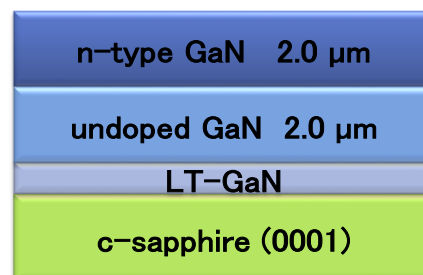


図 III.1 n 型 GaN サンプル構造.

付録 III

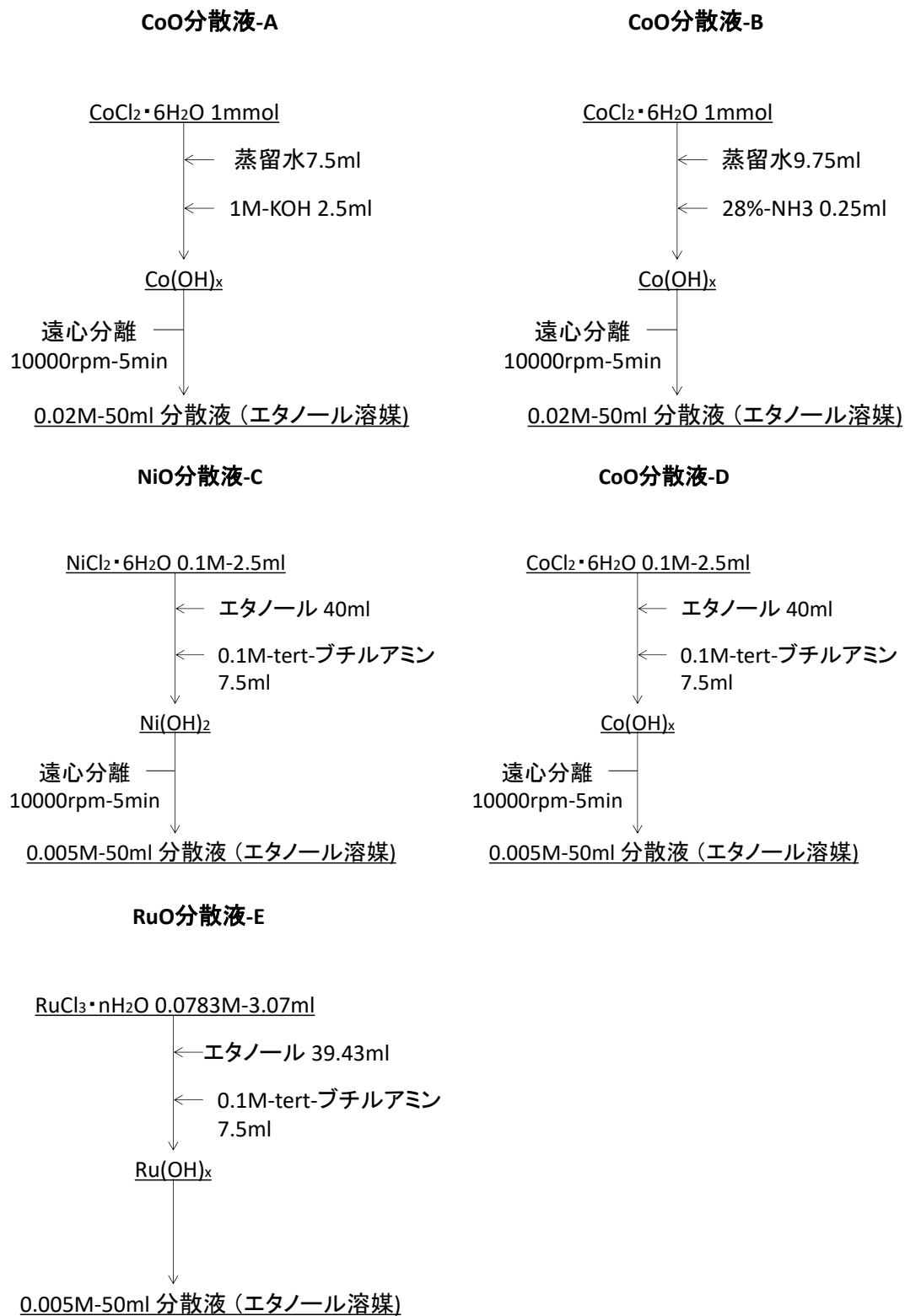


図 III.2 金属酸化物分散液合成フローチャート.

付録 III

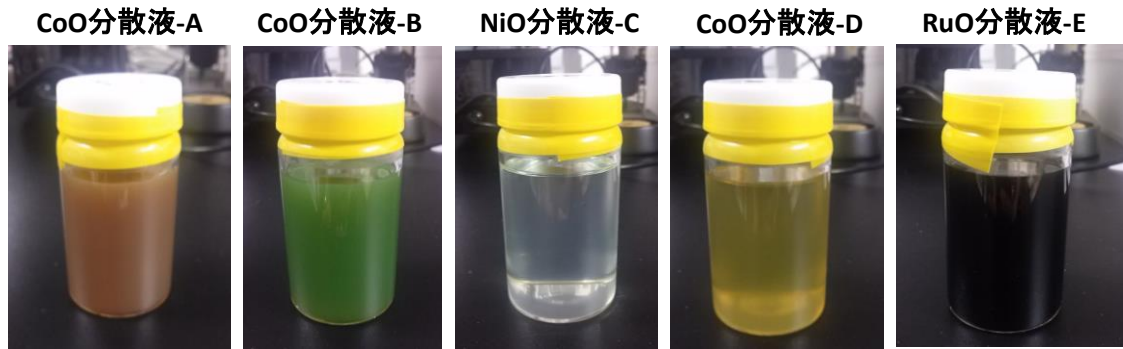


図 III.3 合成した分散液の写真.

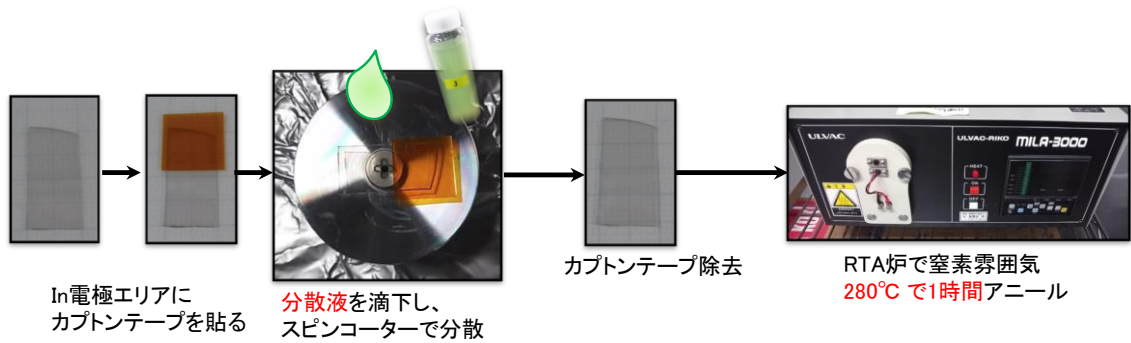


図 III.4 金属酸化物分散液の n 型 GaN 上への担持手順.

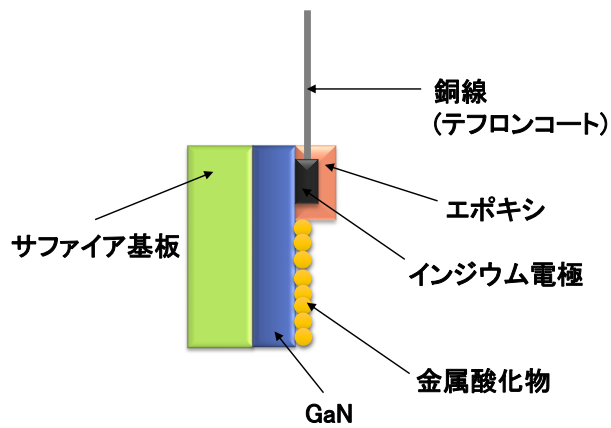


図 III.5 n 型 GaN + 金属酸化物光電極サンプル模式図.

付録 III

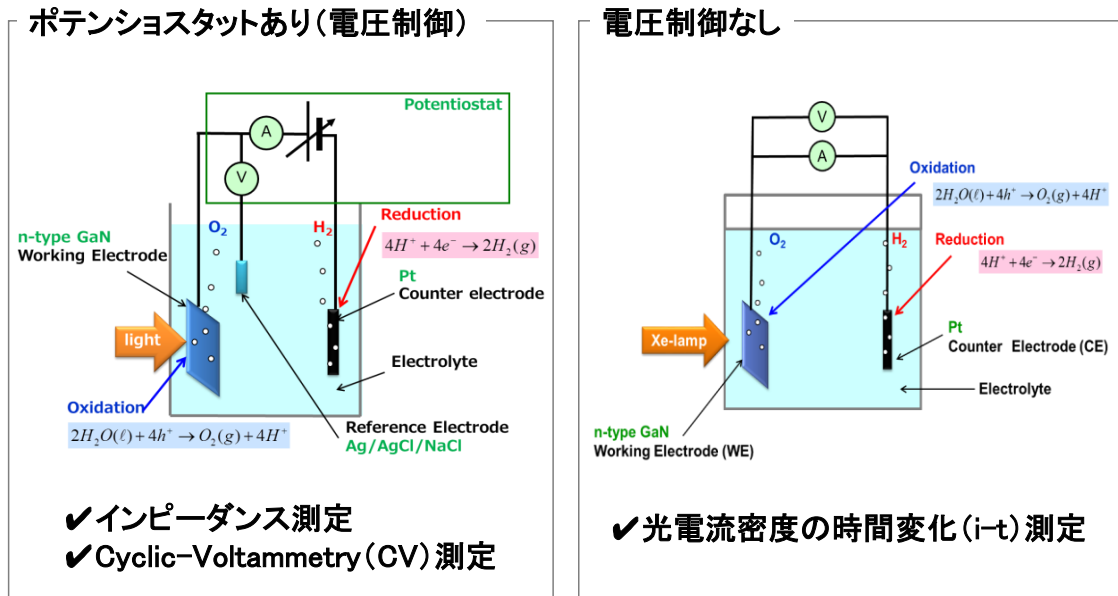


図 III.6 光電気化学特性測定システム. (PEC セル)

III-3 結果と考察

III-3-1 分散液担持による n 型 GaN 上の金属酸化物の形状観察

図 III.2 で示すフローチャートの通り, $Co(OH)_x$, $Ni(OH)_2$, $Ru(OH)_x$ 分散液を用意した. それぞれの手順で合成した分散液は図 III.3 のように色が異なっている. 実際に GaN 表面上へ担持したときの形状・分散の仕方を光学顕微鏡を用いて観察を行った. それぞれの結果を図 III.7 に示す. CoO_x -A, CoO_x -B, CoO_x -D では担持された材料を確認することができる. さらに詳細に比較していくと, CoO_x -A はリング状に分散している. CoO_x -B は島状に担持されており, CoO_x -D も島状ではあるが CoO_x -B と比べて, 担持量は少ないように見える. 一方, NiO -C では GaN エピ表面だけが観察されており, 担持した材料は確認できない. RuO_x -E は CoO_x よりも極小領域で分散されている様子が観察された. CoO_x -A, CoO_x -B は 0.02M の分散液であるのに対し, NiO -C, CoO_x -D, RuO_x -E は 0.005M と濃度が異なる. 担持量が分散液濃度の薄いものでは少なくなっていると言える. 分散液の濃度によって担持量が制御できることが分かる. (これについては, 第 6 章でも述べた) また, $Ni(OH)_2$ 分散液と同様にその合成方法によって容易に担持形状を変えることができることも確認できた.

付録 III

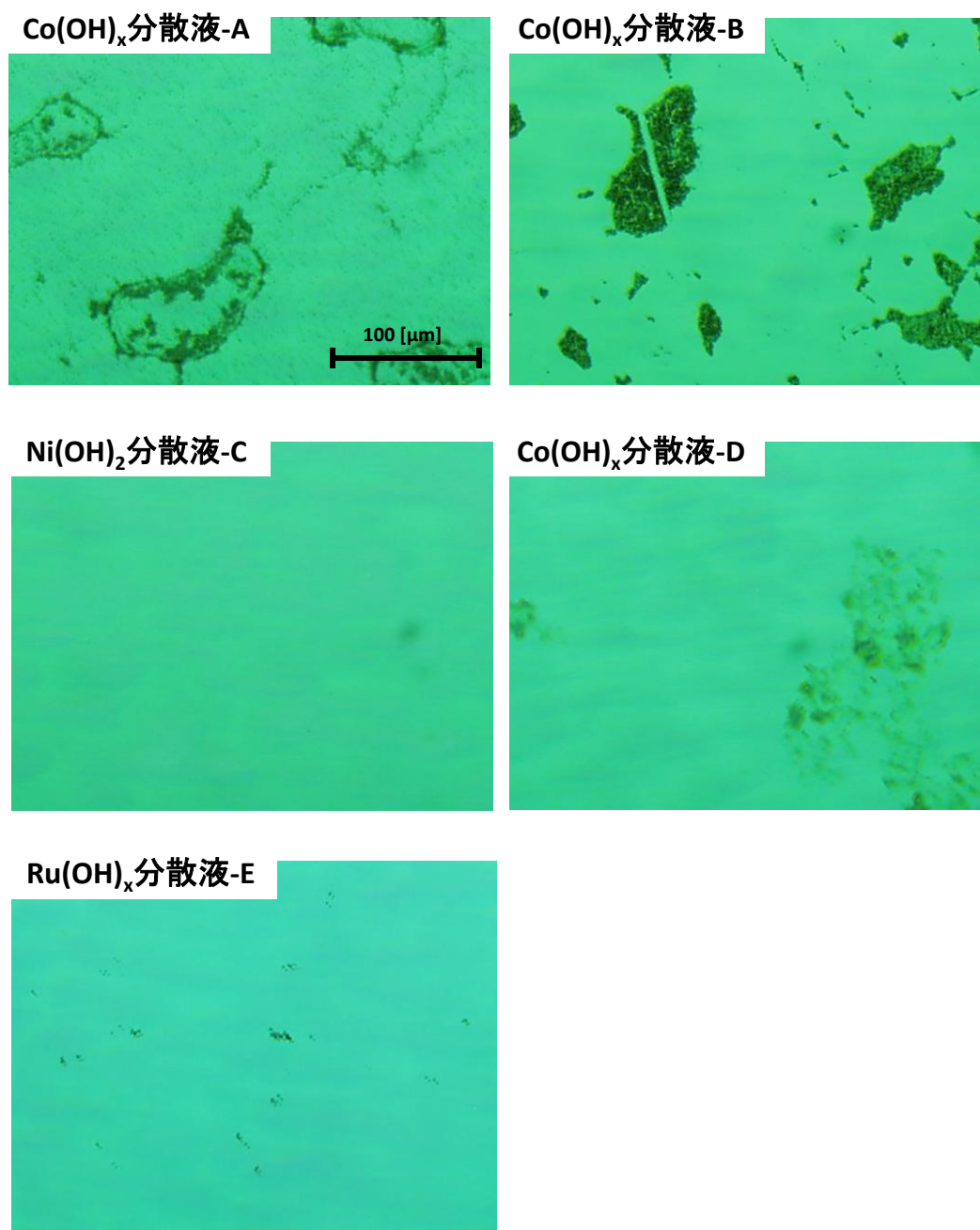


図 III.7 n 型 GaN 上に担持した金属酸化物材料の光学顕微鏡観察像.

III-3-2 光電流密度—時間 (i-t) 測定

金属酸化物担持なしと 5 種類の分散液により金属酸化物を担持したサンプルとで電圧制御を行わずに光照射下で光電流の時間変化を測定した. 測定時間は 180 分とし, その結果を図 III.8 に示す. CoO_x と NiO 担持したサンプルの光電

付録 III

流密度は金属酸化物担持なしの光電流密度と比べて 1.5~2 倍以上増加した結果が得られたのに対し、 RuO_x は 1/4 程度に減少した。これまで n 型 GaN の陽極酸化防止の効果を持つ材料の特徴として、i-t 測定時の光電流密度の増加と安定性について評価してきた。その特徴と同じ傾向は CoO_x -B, CoO_x -D, NiO-C で確認できる。 CoO_x -A は光電流密度の安定性が良いとはいえないが、光電流密度は金属酸化物担持なしのものと比較すると増加している。 RuO_x -E を除いて、全てのサンプルで陽極酸化防止効果があるものと考えられる。反応後のサンプル写真を図 III.9 に示す。金属酸化物担持なしと RuO_x -E の一部が白濁しているのが分かる。n 型 GaN 陽極酸化を抑制できているかは AFM 観察により表面を評価する必要がある。

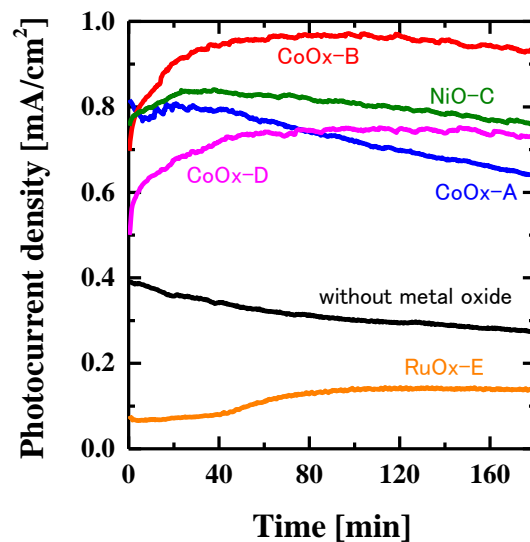


図 III.8 n 型 GaN 上に金属酸化物担持なしと 5 種類の分散液にて金属酸化物を担持したサンプルを電圧印加なし・光照射下の条件にて i-t 測定 180 分を行った結果。

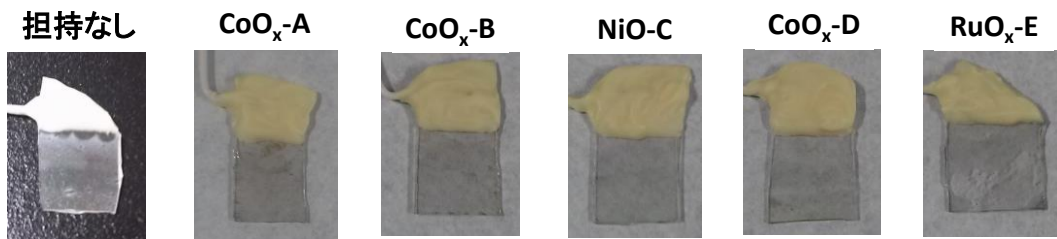


図 III.9 n 型 GaN 上に金属酸化物担持なしとありのサンプルを用いて光照射下で i-t 測定 180 分を行った後のサンプル写真。

付録 III

III-3-3 GaN 表面観察

i-t 測定後の GaN 表面を光学顕微鏡にて観察した結果を図 III.10 に示す.

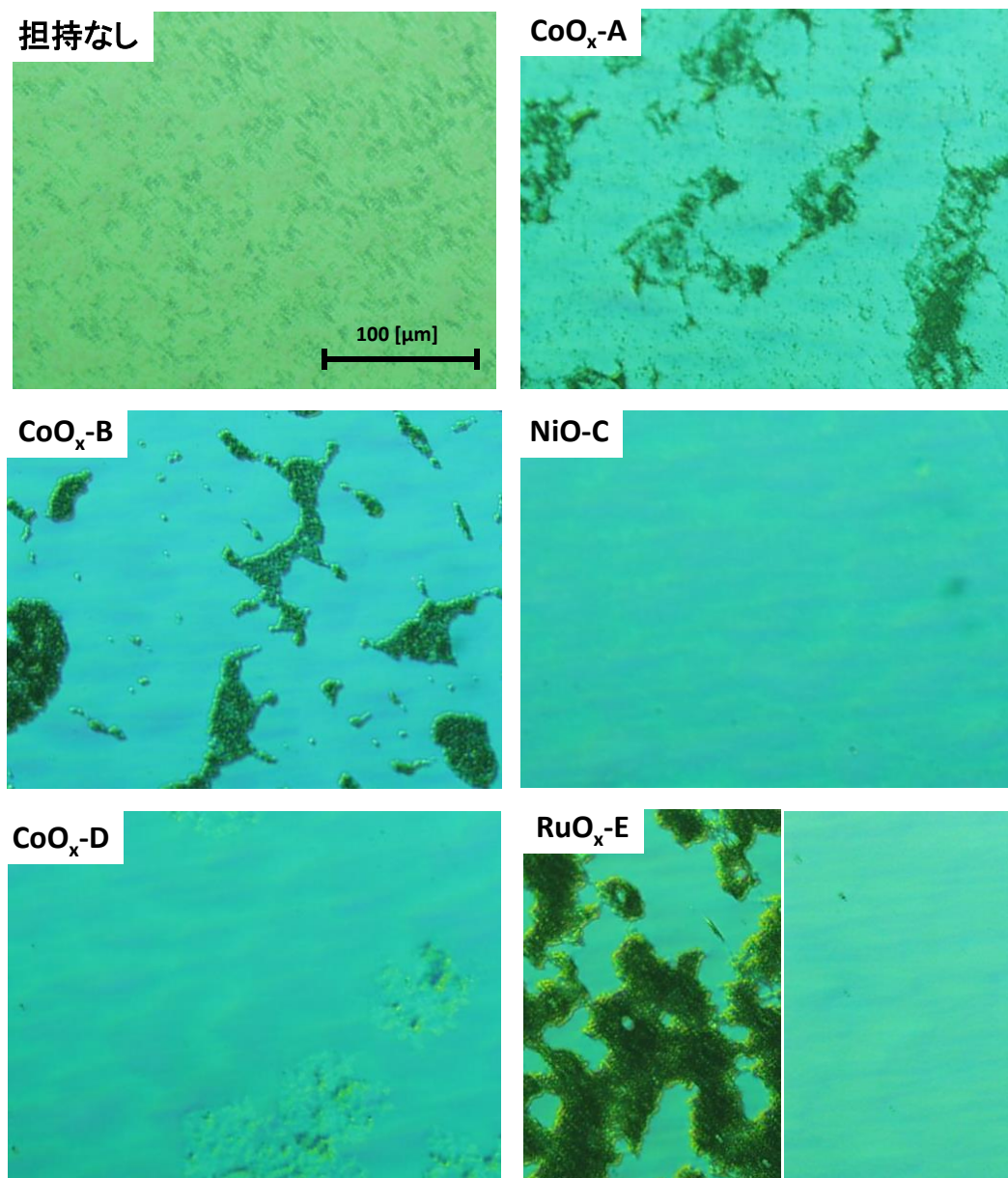


図 III.10 n 型 GaN 上に金属酸化物担持なしとありのサンプルを用いて光照射下で i-t 測定 180 分を行った後の光学顕微鏡によるサンプル表面観察像. RuO_x-E は白濁した箇所 (左) と変色なしの箇所 (右) を観察した.

付録 III

観察表面を比べてみると、金属酸化物担持なしの表面には凹凸が見られているのに対し、金属酸化物を担持した 5 種類のサンプルの GaN 表面に大きな凹凸は見られない。ただし、金属酸化物自体の変化が RuO_x-E には見られる。図 III.9 の反応後のサンプル写真で、白濁して見えている一部分がこれにあたる部分と考えられる。図 III.7 の担持直後の観察像と比較すると分かるように、極小領域に担持されていた RuO_x が反応後になると図 III.10 に示すように、大きな塊として観察されている（写真左）。（RuO_x の変色がない領域（写真右）での GaN 表面は金属酸化物担持なしのように荒れてはいない。）その他の 4 種類のサンプルについては、反応前後で金属酸化物自体に大きな変化は確認できていない。次に、図 III.11 に i-t 測定 180 分後の GaN 表面の AFM 観察像を示す。凹凸の程度を表す RMS の値は表 III.1 に示した。今回の RMS 値は金属酸化物を担持した領域を含んだ測定範囲全体での値となっている。この理由は、NiO-C のように全体に小さな金属酸化物が担持されている場合があるため、切り分けが難しいためである。

AFM による表面観察から、さらに詳細に表面状態を比較することができる。金属酸化物担持なしはこれまで同様に GaN 表面はエッチングされ激しい凹凸を有している。CoO_x-A, CoO_x-B, NiO-C, CoO_x-D では表面のエッチングは見られない。RuO_x-E については、図 III.10 に示したように塊（白濁した箇所）となっている部分となっていない部分とが存在したため、2 つの領域で測定を行った。すると、塊の部分は凹凸のある状態であることが分かる。この凹凸は、金属酸化物担持なしの凹凸表面以上に高低差があることも RMS 値から分かる。また、塊以外の部分に GaN のエッチングは見られないが、これは i-t 測定時の光電流密度が低いことから反応がほとんど起こっていないためではないかと推測される。これらの観察結果から、合成した分散液により担持した CoO_x にも NiO と同様に n 型 GaN 陽極酸化を防止する効果があることが明らかになった。RuO_x は、反応前後で金属酸化物自体に何らかの変化が起こっており、NiO や CoO_x とは異なった反応をしていると考えられる。

付録 III

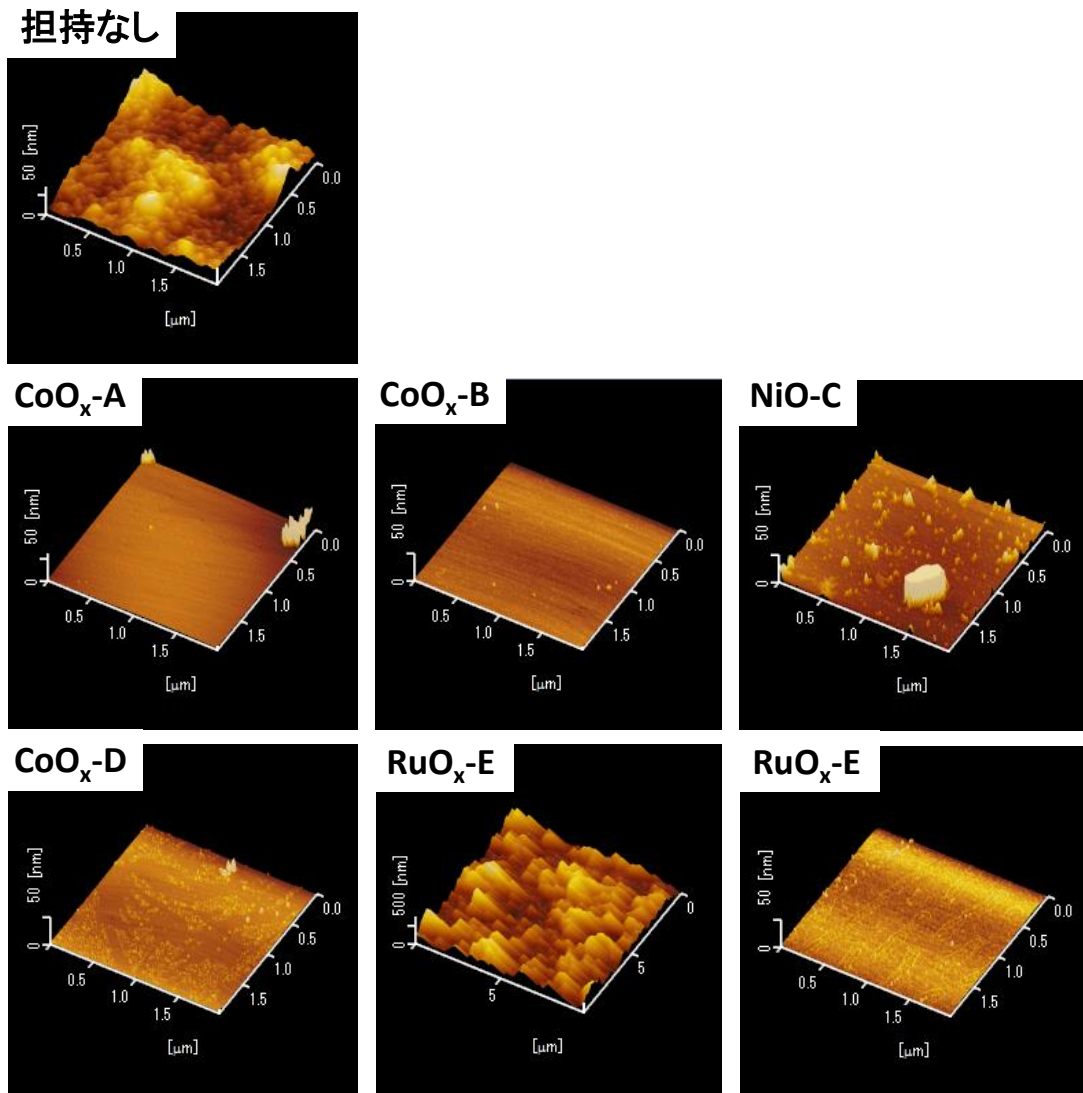


図 III.11 n 型 GaN 上に金属酸化物担持なしとありのサンプルを用いて光照射下 i-t 測定 180 分後の AFM によるサンプル表面観察. RuO_x は白濁した箇所 (左) と変色のない箇所 (右) を測定.

付録 III

表 III.1 n 型 GaN 上に金属酸化物担持なしとありのサンプルを用いて 180 分間 i-t 測定を行った後の RMS. 白濁は RuO_x が塊となった部分.

金属酸化物担持	RMS [nm]
担持なし	12.3
CoO _x -A	3.6
CoO _x -B	0.6
NiO-C	11.2
CoO _x -D	1.0
RuO _x -E(白濁)	1.7(106.7)

III-3-4 Cyclic Voltammetry (CV) 測定 (3 サイクル)

i-t 測定と AFM による GaN 表面観察の結果から, CoO_x にも NiO と同様の効果 (n 型 GaN の陽極酸化防止) があることが確認できたため, CV 測定ではどのような特性を示すのか測定を行い, 結果を比較した. 金属酸化物担持なし, CoO_x-A, CoO_x-B, NiO-C, CoO_x-D サンプルの光照射下の CV 測定結果を図 III.12 に示す.

CV 測定の結果からも CoO_x と NiO とは非常に類似した特性を示すことが明らかになった. 本論文中で NiO を担持したものに対して議論してきたようにキャリア移動が速くなることが原因で消失するヒステリシスもすべての CoO_x と NiO を担持したサンプルでみられており, さらに, 3 サイクルで同じ CV (変化) 特性であることや GaN 表面自体にほとんど変化がないことから NiO と CoO_x には同様の効果が確認できる. これらの実験結果から, 第 7 章で示したような反応メカニズムが CoO_x にも適用できるのではないかと考えている. そのためには CoO_x のバンドギャップとバンド端エネルギー位置を確認する必要があるが, 現時点ではこの報告は見出されていない.

付録 III

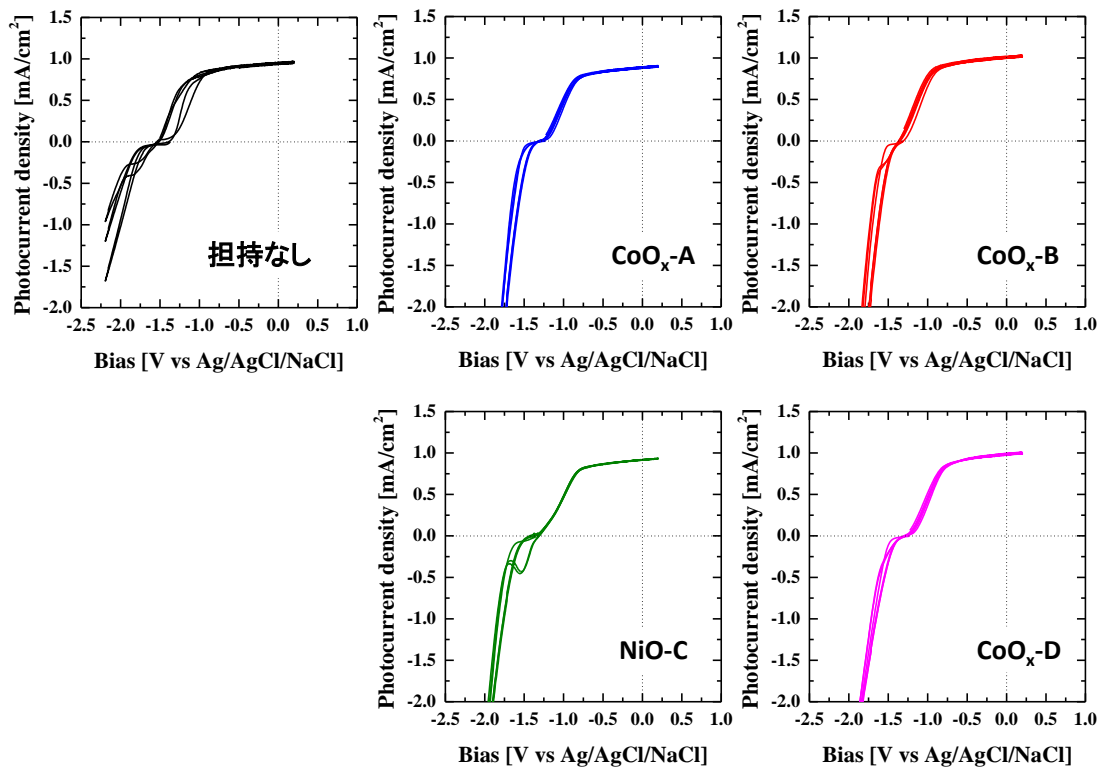


図 III.12 n 型 GaN 上に金属酸化物担持なしとありのサンプルを用いた光照射下での CV (3 サイクル) 測定結果.

III-4 まとめ

本研究で提案した分散液を元に $\text{Co}(\text{OH})_x$ と $\text{Ru}(\text{OH})_x$ の分散液を合成し, n 型 GaN 表面へ担持し, i-t 測定と表面観察により陽極酸化防止効果を比較評価した. その結果, 分散液により担持した CoO_x でも NiO と同様に n 型 GaN 陽極酸化防止効果を示すことが明らかになった. 具体的には, CoO_x 担持したサンプルの i-t 測定時の光電流密度の増加と安定性の向上が見られ, AFM 観察により反応後の GaN 表面がエッチングされていないことが確認された. 一方, RuO_x では NiO のような陽極酸化防止効果は見られず, 光電流密度は減少し, その値が低いことから反応がほとんど起こっていないのではないかと推測される. また, RuO_x に変化がほとんど見られなかった領域 (白濁していない領域) では GaN 表面はエッチングされていないものの, 光電気化学反応により金属酸化物材料の変化が起こったことで GaN 表面に白濁した領域が生じた.

付録 III

CoO_xについては、CV 測定と比較も行ったところ、ヒステリシスが消失し、3 サイクルでほとんど同じ特性を示すなど、これまでに示してきた NiO と同じ傾向を示すことが明らかになった。これらの結果から、CoO_x もバンドギャップやバンド端エネルギーの位置が NiO の反応メカニズムで示したような条件を満たしているものと推測される。

III-5 参考文献

- [1] M. Bajdich, M. Garcia-Mota, A. Vojvodic, J. K. Norskov, and A. T. Bell, "Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water," *J Am Chem Soc*, vol. 135, pp. 13521-30, Sep 11 2013.
- [2] J. Yang, K. Walczak, E. Anzenberg, F. M. Toma, G. Yuan, J. Beeman, *et al.*, "Efficient and sustained photoelectrochemical water oxidation by cobalt oxide/silicon photoanodes with nanotextured interfaces," *J Am Chem Soc*, vol. 136, pp. 6191-4, Apr 30 2014.
- [3] Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang, and J. M. Tour, "Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution on Amorphous NickelCobalt Binary Oxide Nanoporous Layers," *J. Am. Chem. Soc. nano*, vol. 8, p. 9518, 2014.
- [4] D. Bae, B. Mei, R. Frydendal, T. Pedersen, B. Seger, O. Hansen, *et al.*, "Back-Illuminated Si-Based Photoanode with Nickel Cobalt Oxide Catalytic Protection Layer," *Chem. Electro. Chem*, vol. 3, p. 1546, 2016.
- [5] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, *et al.*, "Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst," *Nat Nanotechnol*, vol. 9, pp. 69-73, Jan 2014.
- [6] M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Kuang, J. Zhao, M. Liu, A. Iwase, *et al.*, "Surface Modification of CoO(x) Loaded BiVO(4) Photoanodes with Ultrathin p-Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation," *J Am Chem Soc*, vol. 137, pp. 5053-60, Apr 22 2015.
- [7] S. Licht, B. Wang, S. Mukerji, T. Soga, M. Umeno, and H. Tributsch, "Efficient Solar Water Splitting, Exemplified by RuO₂-Catalyzed AlGaAs/Si Photoelectrolysis," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, p. 8920, 2000.

謝辞

謝辞

本研究には本当にたくさんの方のご協力と励ましを頂きました。お世話になった皆さまに深く感謝致します。北九州市立大学の上江洲一也教授には本研究審査の主査をお引き受け頂き、研究のまとめ方についてご指導頂きました。有難うございました。北九州市立大学の河野智謙教授、磯田隆聡准教授には本研究審査の副査をお引き受け頂き、予備審査では貴重なご意見やご指摘を頂きました。有難うございました。社会人当初から現在まで実験の進め方や学会発表など、ゼロから本当に多くのご指導を頂きました北九州市立大学の藤井克司教授にこの場を借りて深く感謝致します。藤井教授のご指導がなければ、本研究を始めることも終えることもできませんでした。本当に有難うございました。東京大学の杉山正和教授には、勤務を続けながらの博士課程取得を快くご了承頂き、多くの学会に参加させて頂きました。ご迷惑をお掛けすることもたくさんありましたが、いつも研究を優先できる環境を頂き、本当に有難うございました。東京大学の中野義昭教授には、お忙しいなかたくさんのお気遣いと温かいお言葉を掛けて頂きました。有難うございました。大阪大学の大原智准教授と国立研究開発法人物質・材料研究機構の山本和広博士には、本研究の要となります水酸化ニッケル分散液の合成を行って頂きました。お二方のご協力なしには本研究を進めることはできませんでした。この場をお借りしてお礼申し上げます。学会発表や研究生生活へのアドバイスを頂きました。理化学研究所の中村振一郎博士に感謝致します。有難うございました。サンプルの STEM 観察や測定結果の解析にご協力頂きました。理化学研究所の尾笹一成博士と喜々津智郁氏にお礼申し上げます。有難うございました。NiO の反応機構についてディスカッションさせて頂いた理化学研究所の坂本裕紀氏に感謝致します。東北大学の八百隆文名誉教授には実験のまとめや半導体勉強会などご指導を頂きました。有難うございました。東北大学の後藤武生名誉教授には GaN や NiO の光学的評価を行って頂きました。有難うございました。GaN 陽極酸化についての基礎実験を行って頂いた当時東北大学修士課程の佐藤啓一氏に感謝致します。お忙しいところ、NiO の FTIR やラマン測定などにご協力頂きました東北大学の伊藤隆准教授にお礼申し上げます。東京大学 GS+I 寄附講座の地主麻由子氏には研究における会計処理から日々

謝辞

の生活の悩みまで多方面で助けて頂き、楽しい研究生活を過ごすことができました。有難うございました。東京大学の中村亮裕氏には MOCVD 装置のメンテナンスから光電気化学の実験まで多くのご協力を頂きました。本来であれば私が行うべき作業も快く引き受けて頂き、本当に感謝しております。有難うございました。東京大学の光電気化学メンバーである鍾恒博士、瀧勇也氏、岩井耀平氏、今関裕貴氏、丸山裕晃氏には実験結果のディスカッションや実験を円滑に行うため、たくさんのご協力を頂きました。有難うございました。東京大学の MOCVD ユーザーの皆さんには、装置のメンテナンスやトラブル対応などそれぞれの研究で忙しい中、ご協力頂きました。有難うございました。東京大学の加藤豪作氏には研究を安全に行うために多くのサポートを頂きました。有難うございました。東京大学の種村拓夫准教授、渡辺健太郎特任講師、ソダーバンル ハッサネット特任助教授には実験機器をお貸し頂き、研究が快適に行えるよう環境を整えて頂きました。有難うございました。東北大学の肥後昭男助教授にはいつもたくさん差し入れて研究を支えて頂きました。有難うございました。事務手続きや研究室の引っ越し作業、美味しい手料理会などを行って頂きました東京大学杉山研究室の吉田薫氏に感謝致します。論文の英語添削をお手伝い頂きました伊藤元江氏にお礼申し上げます。GaN サンプルを手配頂いた全南大学校の河俊碩准教授にお礼申し上げます。東海大学の内田晴久教授、小栗和也准教授と理化学研究所の三和田靖彦氏にはいつも温かい励ましとアドバイスを頂きました。深く感謝致します。有難うございました。GaN サンプルの提供と博士取得を目指すため退社した際に快く送り出し、応援して頂いた韓国 Wavesquare 社の皆さまに深く感謝致します。有難うございました。東京大学中野研究室の田所久美子氏、宇井寿恵子氏、岡田研究室の藤木祝子氏にはいつも私の話に耳を傾けて頂き、色々なアドバイスを頂きました。お礼申し上げます。研究生活で様々なご協力と励ましを頂いた東京大学中野・杉山・種村研究室の皆さんにこの場をお借りして深くお礼申し上げます。有難うございました。最後に、これまでお世話になった全ての皆さまと日々の生活でたくさんサポートを頂いている私の友人と家族に深く感謝致します。有難うございました。

2017 年 1 月

小池佳代

業績リスト

業績リスト

発表論文

- [1] K. Fujii, K. Sato, T. Kato, K. Koike, and T. Yao, *Phys. Stat. Sol.*, (c), 6, (2009), S627-S630.
“Surface changes by photoelectrochemical treatment using various electrolytes with and without C₂H₅OH”
- [2] K. Sato, K. Fujii, K. Koike, T. Goto, and T. Yao, *Phys. Stat. Sol.*, (c), 6, (2009), S635-S638.
“Anomalous time variation of photocurrent in GaN during photoelectrochemical reaction for H₂ gas generation in NaOH aqueous solution”
- [3] Kayo Koike, Keiichi Sato, Katsushi Fujii, Takenari Goto, and T. Yao, *Phys. Stat. Sol.*, (c), 7, (2010), 2221-2223.
“Time variation of GaN photoelectrochemical reactions affected by light intensity and applied bias”
- [4] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Mika Atsumi, Takenari Goto, Takashi Itoh, Takafumi Yao, *Phys. Stat. Sol.*, (c) 8 (2011), 2457-2459
“Time Dependence of Water-Reducing Photocurrent with Change of the Characteristics of n-type GaN Photo-Illuminated Working Electrodes”
- [5] Kayo Koike, Seogwoo Lee, Sung Ryong Cho, Jinsub Park, Hyojong Lee, Jun-Seok Ha, Soon-Ku Hong, Hyun-Yong Lee, Meoung-Whan Cho, T. Yao, *IEEE Photonics Technol. Lett.*, Vol. 24, No. 6, (2011), 449-451
- [6] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Mika Atsumi, Takenari Goto, Takashi Itoh, Takafumi Yao, *Phys. Stat. Sol.*, (c) 9 (2012), 715
“Photoluminescence changes in n-type GaN samples after photoelectrochemical treatment”

業績リスト

- [7] J.-S. Ha, Hyojung Bae, S. H. Park, Akihiro Nakamura, Kayo Koike, Katsushi Fujii, Hyung Jo Park, Hyo-Jong Lee, and Tae-Sung Oh, *J. Electrochem. Soc.*, 160, 11, (2013), H800
“The effect of rapid temperature annealing with N₂ and H₂ on photoelectrochemical properties of u-TiO₂”
- [8] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, *Phys. Stat. Sol.*, (c), 11, (2014), 821
“Surface stability of n-type GaN depending on carrier concentration and electrolytes under photoelectrochemical reactions”
- [9] Akihiro Nakamura, Yasuyuki Ota, Kayo Koike, Yoshihide Hidaka, Kensuke Nishioka, Masakazu Sugiyama, and Katsushi Fujii, *Appl. Phys. Express* 8, (2015), 107101
“A 24.4% solar to hydrogen energy conversion efficiency by combining concentrator photovoltaic modules and electrochemical cells”
- [10] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, *J. Electrochem. Soc.*, 163, 13 (2016), H1091
“Photoelectrochemical Property Differences between NiO Dots and Layer on n-Type GaN for Water Splitting”

国際学会予稿論文

- [1] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Mika Atsumi, Takashi Itoh, Takenari Goto, Takafumi Yao, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1387 (2012) DOI10. 1557-opl 2012. 769
“Effects of GaN Thin Layer on InGaN at Electrolyte-Semiconductor Interface for the Application of Photoelectrochemical Water Splitting”

業績リスト

- [2] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1647 (2014) DOI10. 1557-opl 2014. 172
“Surface Stabilities of n-type GaN Dependent on Electrolyte under photoelectrochemical Reactions”

国際会議発表

- [1] Keiichi Sato, Katsushi Fujii, Kayo Koike, Takenari Goto, Takafumi Yao, IWN2008 <International Workshop on Nitride Semiconductors> (2008.10, Montreux, Switzerland) Mo4-P10
“Anomalous Time Dependence of Photocurrent in GaN during Photoelectrochemical Reaction for H₂ Gas Generation in NaOH Aqueous Solution”
- [2] Katsushi Fujii, Keiichi Sato, Takashi Kato, Kayo Koike, Takafumi Yao, IWN2008 <International Workshop on Nitride Semiconductors> (2008.10, Montreux, Switzerland) Mo4-P17
“Surface Changes by GaN Photoelectrochemical Treatment using Various Electrolytes with and without C₂H₅OH”
- [3] Keiichi Sato, Katsushi Fujii, Kayo Koike, Takafumi Yao, The 4th International Symposium on Medical, Bio- and Nano-Electronics (2009. 03, Sendai, JAPAN) P-37
“Time Variation of Photoelectrochemical Reaction using GaN Affected by Bias and Light Intensity”

業績リスト

- [4] Hyun-Jae Lee, Jiho Chang, Chinkyoo Kim, Si-Young Kim, Kayo Koike, Katsushi Fujii, Takenari Goto, Takafumi Yao, ICNS-8 <8th International Conference on Nitride Semiconductors> (2009.10, Jeju, Korea) Session E “Bulk Growth II” E3
“Investigation of Structural Imperfections in M-GaN Films Grown on m-Plane (10-10) Al₂O₃ Substrates by using Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE): Anti-Phase Domains, Twins, Asymmetrical Wafer Bowing and Crystallinity”
- [5] Hyun-Jae Lee, Takenari Goto, Chinkyoo Kim, Jiho Chang, Kayo Koike, Katsushi Fujii, Soon-Ku Hong, Meoung-Whan Cho, Takafumi Yao, ICNS-8 <8th International Conference on Nitride Semiconductors> (2009.10, Jeju, Korea) Poster Session I MP45
“Stress Study of Free-Standing GaN Self-Separated by Using an Evaporable Buffer Layer (EBL)”
- [6] Kayo Koike, Keiichi Sato, Katsushi Fujii, Takenari Goto, Takafumi Yao, ICNS-8 <8th International Conference on Nitride Semiconductors> (2009.10, Jeju, Korea) Poster Session III ThP143
“Time Variation of GaN Photoelectrochemical Reactions Affected by Light Intensity and Applied Bias”
- [7] Katsushi Fujii, Takashi Kato, Keiichi Sato, Kayo Koike, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane, Takafumi Yao, ISPlasma2010 <2nd International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials> (2010.03, Nagoya, Japan) PA035B
“Photoelectrochemical Evaluation of Bulk GaN Single Crystal Dependent on Growth Method”
- [8] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Mika Atsumi, Takenari Goto, Takafumi Yao, IWN2010 <International Workshop on Nitride Semiconductors> (2010.09, Tampa, Florida, USA) J2.6

業績リスト

“Time Dependence of Water-reducing Photocurrent with Change of the Characteristics of n-type GaN Photo-illuminated Working Electrodes”

- [9] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Mika Atsumi, Takenari Goto, Takashi Itoh, Takafumi Yao, ICNS-9 <9th International Conference on Nitride Semiconductors> (2011.07, Glasgow, UK) PE2 16

“Photoluminescence Changes of n-type GaN by Photoelectrochemical Treatment”

- [10] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Mika Atsumi, Takashi Itoh, Takenari Goto, Takafumi Yao, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, 2011 MRS-Fall Meeting <Materials Research Symposium 2011 Fall Meeting> (2011. 11-12, Boston, USA) E6.4

“Effects of GaN Thin Layer on InGaN at Electrolyte-Semiconductor Interface for the Application of Photoelectrochemical Water Splitting”

- [11] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, ICNS-10 <10th International Conference on Nitride Semiconductors> (2013.08, Washington DC, USA) Poster Session CP2.17

“Surface stability of n-type GaN dependent on carrier concentration and electrolytes under photoelectrochemical reactions”

- [12] Hyojung Bae, Akihiro Nakamura, Kayo Koike, Hyung-Jo Park, Tak Jeong, Hyo-Jong Lee, Katsushi Fujii, Jun-Seok Ha, ICNS-10 <10th International Conference on Nitride Semiconductors> (2013.08, Washington DC, USA) Poster Session DP2.28

“Photoelectrochemical Properties Depending on pH of Electrolyte”

- [13] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, 2013 MRS-Fall Meeting <Materials Research Symposium 2013 Fall Meeting> (2013.12, Boston, USA) Poster Session GG3.17

業績リスト

“Surface Stabilities of n-type GaN Dependent on Electrolyte under Photoelectrochemical Reactions”

- [14] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, 2014 MRS-Spring Meeting <Materials Research Symposium 2014 Spring Meeting> (2014.4, San Francisco, USA) Poster Session D8.20

“Surface Stabilities of NiO-loaded n-type GaN Dependent on Electrolyte under Photoelectrochemical Reactions”

- [15] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Takenari Goto, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, 2014 IPS-20th <20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy> Oral presentation PA4-5

“Carrier Transfer Mechanisms for Photoelectrochemical Water Splitting of n-type GaN via Intermediate State and Valence Band Edge”

- [16] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, 2014 IPS-20th <20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy> Oral presentation PA4-4

“Effects of NiO Co-catalyst for Photocurrent and Surface Stability Improvement of n-type GaN Photoelectrode”

- [17] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Takenari Goto, Shinichiro Nakamura, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, 2015 SolarFuel 15th <International Conference on Light Driven Water Splitting Using Semiconductor Based Devices> Oral presentation G2. O3

“Hypothesis for Carrier Transfer Mechanism of Water Oxidation Electrochemical Catalyst Considering from n-type GaN Photoelectrochemical Water Oxidation”

業績リスト

- [18] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, 2015 SolarFuel 15th <International Conference on Light Driven Water Splitting Using Semiconductor Based Devices> Poster Session P20
“Effect of the difference of electrolytes for photoelectrochemical water splitting of n-type GaN with and without NiO-loading”
- [19] Masakazu Sugiyama, Akihiro Nakamura, Yasuyuki Ota, Kayo Koike, Yoshihide Hidaka, Kensuke Nishioka, and Katsushi Fujii, 2016 MRS-Spring Meeting <Materials Research Symposium 2016 Spring Meeting> (2016.3, Phoenix, USA)
Oral presentation EE2.8.04
“24.4% STH Efficiency under Natural Sunlight by the Optimized Connection of Concentrator Photovoltaic Modules and Electrochemical Cells”
- [20] Masakazu Sugiyama, Akihiro Nakamura, Yasuyuki Ota, Kayo Koike, Yoshihide Hidaka, Kensuke Nishioka, and Katsushi Fujii, CPV-12 < International Conference on Concentrator Photovoltaics 12th > Oral presentation
“24.4% Solar-to-Hydrogen Energy Conversion by Concentrator Photovoltaic Electrochemical Cell (CPEC)”
- [21] Hyojung Bae, Eunsook Kim, Kayo Koike, Katsushi Fujii, Sung-Wan Ryu, Hyo-Jung Lee, and Jun-Seok Ha, 2016 WHEC-21th <World Hydrogen Energy Conference> Poster Session P-41
“Influence of CaMn_2O_4 co-catalyst on GaN for oxygen evolution electrode of water splitting”
- [22] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, 2016 IPS-21th <21th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy> Poster Session

業績リスト

“Superior Catalytic Activity of NiO Island on n-type GaN Photoanode Compared with NiO Protection Layer Structure”

- [23] Y. Iwai, A. Nakamura, K. Koike, Nakano, K. Fujii and M. Sugiyama, 2016 IPS-21th <21th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy> Poster Session

“Impact of surface modification on photo-induced Open-Circuit-Potential (OCP) of GaN anode”

- [24] Katsushi Fujii, Kayo Koike, Takenari Goto, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, 2016 IPS-21th <21th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy> Oral presentation

“Carrier Transfer Mechanisms between n-type GaN and Electrolyte Dependent on pH difference”

- [25] Kayo Koike, Akihiro Nakamura, Kazuhiro Yamamoto, Satoshi Ohara, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, and Katsushi Fujii, 2016 SolarFuel 16th <International Conference on Light Driven Water Splitting Using Semiconductor Based Devices> Poster Session

“The Role of NiO-loading on n-type GaN for Water Splitting”

- [26] Katsushi Fujii, Akihiro Nakamura, Kayo Koike, Shinichiro Nakamura, Masakazu Sugiyama, Yoshiaki Nakano, 2016 SolarFuel 16th <International Conference on Light Driven Water Splitting Using Semiconductor Based Devices> Oral presentation G2.O1

“Toward to Real Hydrogen Storage System from the 24.4% Solar to Hydrogen Energy Conversion Efficiency using Concentrated Solar Cell and Electrochemical Cell”

業績リスト

国内会議発表

- [1] 佐藤啓一, 藤井克司, 小池佳代, 後藤武生, 八百隆文, 2008 秋, 応用物理学会 (第 69 回応用物理学会学術講演会) 3a-CG-11
“n 型 GaN を用いた光電気化学反応における光誘起電流の時間依存性”

- [2] 佐藤啓一, 藤井克司, 小池佳代, 八百隆文, 2009 春, 応用物理学会 (第 56 回応用物理関係連合講演会) 31a-ZJ-28
“GaN を用いた光電気化学反応の時間変化に対する光強度と印加電圧の影響”

- [3] 河俊碩, 李孝鐘, 藤井克司, 佐藤啓一, 小池佳代, 八百隆文, 2009 秋, 応用物理学会 (第 70 回応用物理学会学術講演会) 10a-E-4
“表面に金属窒化物 (ScN, TiN, ZrN) を形成した n 型 GaN の光電気化学反応”

- [4] 藤井克司, 加藤 崇, 佐藤啓一, 小池佳代, 山田高広, 山根久典, 八百隆文, 2010 春, 応用物理学会 (第 57 回応用物理関係連合講演会) 19p-TB-2
“GaN の光電気化学特性に結晶成長方法が与える影響”

- [5] 藤井克司, 小池佳代, 熱海美香, 後藤武生, 八百隆文, 2010 秋, 応用物理学会 (第 71 回応用物理学会学術講演会) 15p-B-10
“n 型 GaN の特性が水還元水素生成光誘起電流の時間変化に与える影響”

- [6] 小畑圭亮, 熊譜珂, 脇一太郎, 中村亮裕, 小池佳代, 藤井克司, 杉山正和, 第 21 回光触媒シンポジウム P-36
“窒化物半導体光電極における NiO 助触媒の担持効果”

- [7] 小池佳代, 山本和広, 大原智, 杉山正和, 中野義昭, 藤井克司, 2016 秋, 応用物理学会 (第 77 回応用物理学会学術講演会) 15p-A24-8

業績リスト

“n 型 GaN 光電極上の島状 NiO と NiO 層構造の光電気化学特性”

- [8] 岩井耀平, 中村亮裕, 小池佳代, 中野義昭, 藤井克司, 杉山正和, 2016 秋, 応用物理学会 (第 77 回応用物理学会学術講演会) 15p-A24-10

“GaN における Open-Circuit-Potential (OCP)の光強度依存性と表面処理の効果”

- [9] 藤井克司, 小池佳代, 後藤武生, 2016 秋, 応用物理学会 (第 77 回応用物理学会学術講演会) 15p-A24-7

“n 型 GaN 光電気化学水酸化反応における半導体-電解液界面のキャリア移動モデルとその物理”

