

# マルチバンドギャップ半導体材料を用いた人工光合成技術の開拓

## Development of artificial photosynthesis technology using multiple bandgap semiconductor materials

研究代表者 佐賀大学理工学部 教授 田中 徹

Tooru Tanaka

Artificial photosynthesis is expected as a next-generation energy creation technology that can be stored inexhaustibly while reducing greenhouse gases. In this research, we focused on a production of hydrogen from water and sunlight using a multi-bandgap semiconductor material  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$  ( $\text{ZnTeO}$ ). We attempted to realize an energy band of  $\text{ZnTeO}$  suitable for artificial photosynthesis application by controlling the optoelectronic properties.  $\text{ZnTeO}$  thin films were grown on  $\text{ZnTe}$  substrates by molecular beam epitaxy. After the characterization of the crystallographic and optical properties, the photoelectrochemical properties were evaluated. As a result, we observed the photoelectrochemical reaction through the  $E$ -band formed in  $\text{ZnTeO}$  for the first time.

### 要旨

太陽光と水を利用して水素を生成する人工光合成は、温室効果ガスを削減しながら、無尽蔵かつ貯蔵可能な次世代エネルギー創製技術として大きな期待が寄せられている。本研究では、マルチバンドギャップ半導体材料である  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$  ( $\text{ZnTeO}$ ) に着目し、その光電子物性制御によって人工光合成応用に適したエネルギーバンドを実現することで、新しい人工光合成技術を開拓することを目的とした。 $\text{ZnTeO}$  薄膜は分子線エピタキシー法を用いて  $\text{ZnTe}$  基板に成長し、結晶学的・光学的特性を明らかにした後、光電気化学特性の評価を行った。その結果、 $\text{ZnTeO}$  内に形成される  $E$ バンドを利用した光電気化学反応を初めて観測することができた。

### 1. まえがき

近年、膨大な化石エネルギーの消費による温室効果ガスの排出に起因する地球環境問題、エネルギー枯渇問題は、ますます深刻化している。このような状況の中、太陽光と水を利用して水素を生成する人工光合成は、持続可能な社会の実現に向け、二酸化炭素など温室効果ガスを削減しながら、無尽蔵かつ貯蔵可能な次世代エネルギー創製技術として大きな期待が寄せられている。しかしながら、頻繁に使用されている酸化チタンや酸化タングステンなどの酸化半導体の多くはバンドギャップが大きいことから、太陽光に5%程度しか含まれない紫外線によってのみ水素生成が可能

となっているため、その変換効率は低く実用化には課題が残されている。効率向上のためには、太陽光に含まれる可視光の吸収により、酸化還元反応を効率良く起こすことができる材料の開発が必要とされている。

本研究では、従来の半導体混晶と異なりバンド反交差作用によるユニークなバンドエンジニアリングが可能なマルチバンドギャップ半導体材料  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$  ( $\text{ZnTeO}$ )<sup>(1,2)</sup> に着目し、その光電子物性制御によって人工光合成応用に適したエネルギーバンドを実現することで、これまでになかった新たな人工光合成技術を開拓することを目的とした。

### 2. マルチバンドギャップ半導体 $\text{ZnTeO}$ について

ホスト材料に対して電気陰性度や原子半径の大きく異なる元素をわずかに (~5%) 導入すると、添加元素に起因する局在準位と本来の伝導帯 (または価電子帯) との間で生じるバンド反交差作用<sup>(3)</sup>により、2つのサブバンド ( $E_c$ ,  $E_v$ ) が形成される。このような材料は高不整合材料 (Highly mismatched alloy (HMA)) と呼ばれ、従来の混晶半導体では得られないユニークな物性を有することから注目されており、中間バンド型太陽電池などに応用する研究が進められている<sup>(4-6)</sup>。

本研究で着目した  $\text{ZnTeO}$  は、バンドギャップ 2.26 eV を有する直接遷移型半導体である  $\text{ZnTe}$  にわずかに酸素を添加した材料であり、 $\text{ZnTe}$  の伝導帯と、その伝導帯下端から約 0.3 eV 低い位置にあ

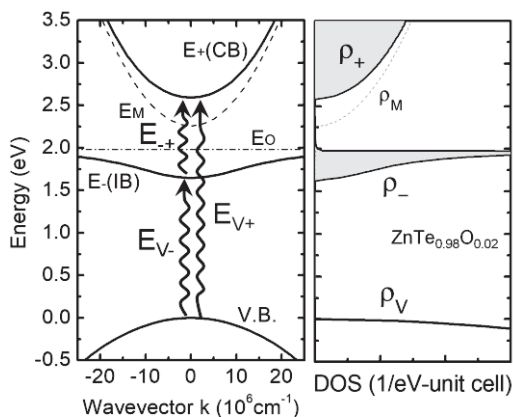


図1 マルチバンドギャップ半導体 ZnTe0 のバンド構造

る酸素に起因する局在準位との間でバンド反交差作用が生じ、図1に示すような、中間バンド( $E$ )と上部バンド( $E_+$ )が形成される。これら  $E$ 、 $E_+$  バンドのエネルギー位置は、3.1節で詳しく述べるが、酸素濃度によって変化することが知られている。このようにして形成される  $E$  バンドのエネルギーは、水の還元電位のやや上方に位置することから、可視光を吸収する光電極材料として有望であるといえる。

### 3. 実験方法

#### 3.1 ZnTe0 薄膜のエピタキシャル成長

ZnTe0 薄膜は、分子線エピタキシー(MBE)法により p-ZnTe(100)基板上に成長した。成長前の背圧は、 $4 \times 10^{-8}$  Pa 以下である。原料には、Zn(純度 7N)、Te(純度 6N)を用い、酸素は、高周波ラジカル銃を用いて、酸素ラジカルとして供給した。本研究では、ラジカル銃に供給する高周波(RF)電力を 73~97W の範囲で変化させることにより、ZnTe0 薄膜中の酸素濃度を変化させた。成長中の基板温度は 400°C とし、Te/Zn フラックス比は 2 とした。

成長した薄膜は、高分解 X 線回折により結晶性を、紫外・可視・赤外分光光度計により透過率・反射率の評価を行った。

#### 3.2 光化学反応の評価方法

3.1の方法により成長した ZnTe0 薄膜について、光電気化学特性の評価を行うため、p-ZnTe 基

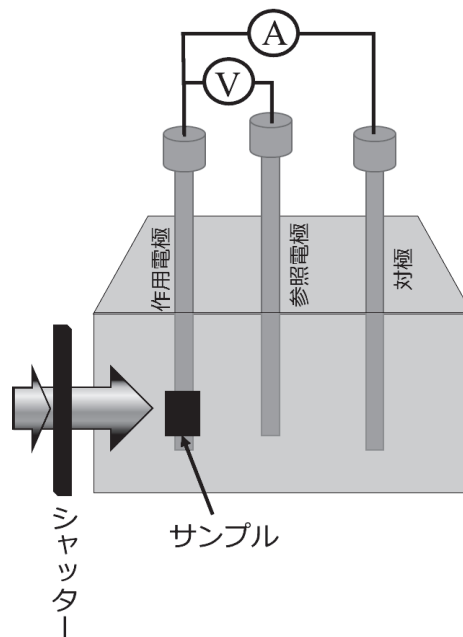


図2 光電気化学測定セットアップの概略図

板の裏面にオーミック電極として Pd を堆積した。その後、図2に示すように、擬似太陽光をシャッターにより間欠的に照射しながら、ポテンショスタットにより光電気化学測定を行った。対極には Pt、参照電極には Ag/AgCl を用い、電解液としては 0.2M の硝酸ユーロピウム水溶液を用いた。

### 4. 実験結果・考察

#### 4.1 ZnTe0 薄膜の結晶学的・光学的特性

図3に RF 電力を変化させて成長した ZnTe0 薄膜の (004) 面付近の XRD- $2\theta/\omega$  スキャンプロファイルを示す。60.52° 付近に見られる鋭いピークは基板として用いた ZnTe (004) 面からの回折ピークである。この回折ピークの高角度側に ZnTe0(004) 面からのややブロードなピークが観測されている。回折ピーク角度は RF 電力の増加により高角度側にシフトしていることから、原子半径の小さい酸素が原子半径の大きい Te サイトを置換し、格子定数が小さくなっていることが示唆される。また、RF 電力の増加とともに回折ピーク強度が低下し、半値幅が広がっていることが分かる。これは酸素濃度の増加により ZnTe0 と ZnTe の格子不整合率が大きくなり、結晶性が悪化したものと推測される。

次に、ZnTe0 薄膜内には ZnTe 基板との格子不整合により引張歪が存在することから、格子定数から酸素濃度を導出するためには、この影響を取り除いた格子定数を求める必要がある。そこで、対称回折である ZnTe0(004) 面からの回折ピーク角と、非対称回折である ZnTe0(224) 面からの回折ピーク角を用いて格子歪の影響を取り除いた ZnTe0 の格子定数を求めた後、ベガード則を仮定して、薄膜中の酸素濃度を導出した。その結果を表 1 に示す。成長時の酸素ラジカル銃に印加する RF 電力の増加により、薄膜中の酸素濃度は 0.13% から 1.13% まで増加していることが分かる。この結果より、RF 電力の制御により ZnTe0 薄膜中の酸素濃度を制御可能であるといえる。

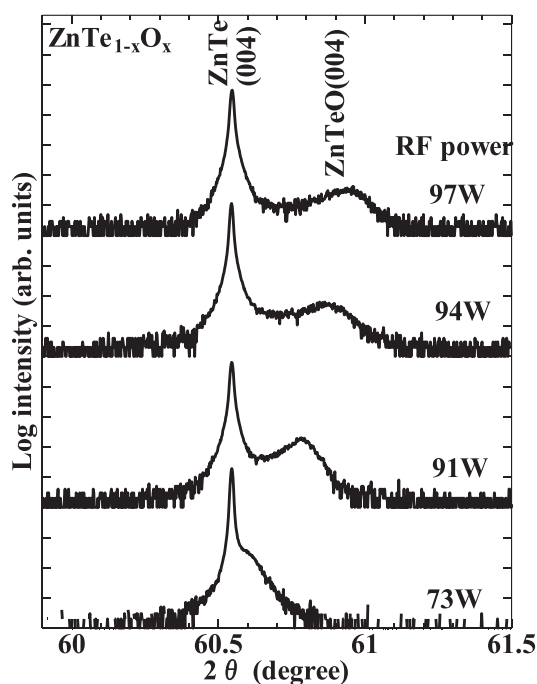


図3 RF 電力を変えて成長した ZnTe0 薄膜の XRD プロファイル

表 1 RF 電力を変えて成長した ZnTe0 薄膜中の酸素濃度

RF 電力 [W]	酸素濃度 x [%]
73	0.13
91	0.68
94	0.91
97	1.13

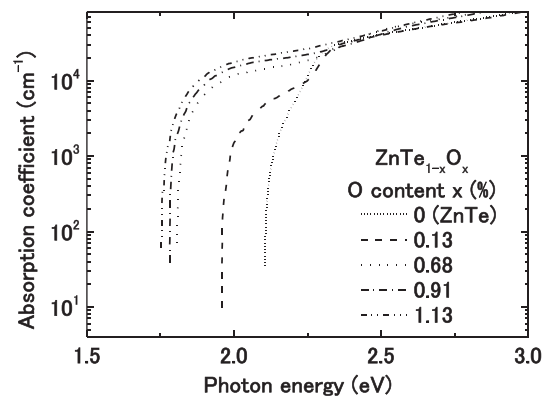


図4 ZnTe0 薄膜の光吸収係数

ZnTe0 薄膜の透過率・反射率の測定結果から光吸収係数を求めた結果を図4に示す。比較のため、酸素を含まない ZnTe 薄膜の結果も示す。ZnTe の場合、バンドギャップである 2.26eV 付近から光吸収係数は急激に大きくなっており、直接遷移型半導体特有の傾向を示していることが分かる。一方、酸素濃度  $x=0.13\%$  の ZnTe0 では、1.9eV 付近から立ち上がる吸収端が見られる。さらに酸素濃度  $x$  が増加すると、吸収端がさらに低エネルギー側にシフトし、光吸収係数も増加していることが分かる。これは酸素添加によって  $E$  バンドが形成され、その状態密度が酸素濃度の増加と共に増加することで光吸収係数が大きくなったものと考えられる。

直接遷移型半導体では、吸収係数  $\alpha$  と光子エネルギー  $h\nu$  の関係は、次式で表される。

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

したがって、実験で得られた吸収係数  $\alpha_{exp}$  の 2 乗と光子エネルギーをプロットし、光子エネルギー軸に外挿することにより、バンドギャップを求めることができる。そのバンドギャップを  $E_{g1}$  とし、傾きより係数を求め  $A_1$  とすると、その遷移による吸収係数  $\alpha_1$  は、

$$\alpha_1 = A_1(h\nu - E_{g1})^{1/2}$$

で表される。これをプロットし実験値  $\alpha_{exp}$  と比較すると、 $E_{g1}$  よりわずかに高い光子エネルギー領域において、 $\alpha_{exp} > \alpha_1$  となることが分かる。このことは、基礎吸収端における遷移の他にも遷移

過程が存在することを示す。この第2の遷移過程は、

$$\alpha_2 = \alpha_{exp} - \alpha_1 = A_2(h\nu - E_{g2})^{1/2}$$

で表すことができ、 $\alpha_2$ の2乗をプロットすることにより  $E_{g2}$  を求めることができる。このようにして求めた  $E_{g1}$  と  $E_{g2}$  を図5に示す。

一方、BACモデルによると ZnTe0 における酸素濃度  $x$  と  $E$ ,  $E$ バンドのエネルギーの関係は次式で表わされる<sup>(3)</sup>。

$$E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ E_0 + E_M(k) \pm \sqrt{[E_0 + E_M(k)]^2 + 4C_{OM}^2 x} \right\}$$

ここで、 $E_0$ は酸素に起因する局在準位のエネルギー、 $E_M(k)$ は ZnTe の伝導帯のエネルギー、 $C_{OM}$ は局在準位と伝導帯の相互作用を表すパラメータである。この式に文献<sup>(2)</sup>で報告されている値をそれぞれ代入することで、 $E$ ,  $E$ バンドのエネルギーの酸素濃度による変化を求めた結果を図5にプロットしている。

光吸収特性から求めた  $E_{g1}$  と  $E_{g2}$  は、BACモデルにより導出された  $E$ ,  $E$ バンドのエネルギーとよく一致していることから、今回成長した ZnTe0 薄膜において、バンド反交差作用により  $E$ ,  $E$ バンドが形成されており、その結果、可視光領域の吸収が増加したことが分かる。

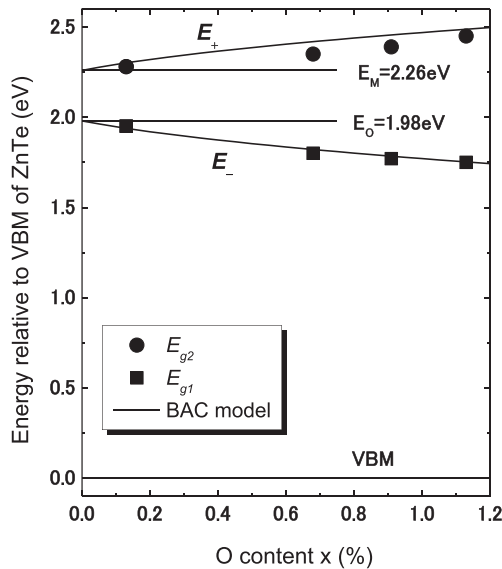


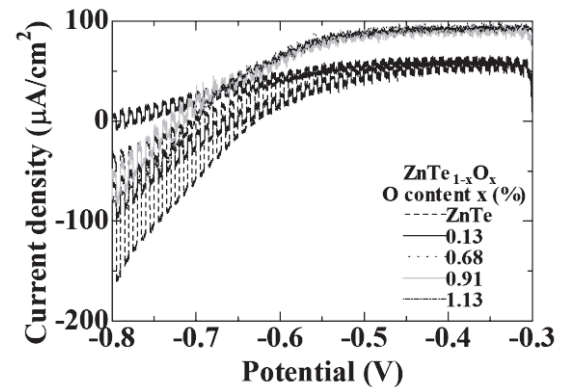
図5 成長した ZnTe0 薄膜の  $E$ ,  $E$ バンドのエネルギー。実線は BACモデルにより求めた  $E$ ,  $E$ バンドのエネルギー。

## 4.2 ZnTe0 薄膜の光電気化学特性

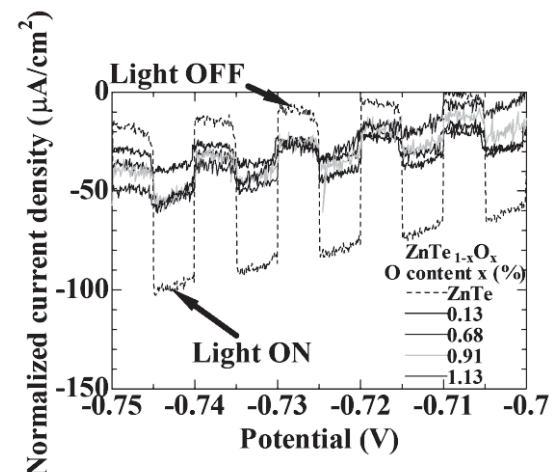
前節にて  $E$ ,  $E$ バンドの形成が確認できた ZnTe0 薄膜を用いて、光電気化学特性の評価を行った。

図6に酸素濃度の異なる ZnTe0 薄膜の光電気化学測定の結果を示す。図6(a)には測定結果の全体を示し、図6(b)には-0.7~-0.75Vの範囲の拡大図を示す。また、電位が-0.4Vと-0.7V時の各試料の光電流密度を表2に示す。最大の光電流密度が得られた試料は酸素を含んでいない ZnTe であり、 $V=-0.7V$ のとき  $-62 \mu A/cm^2$  が得られている。

一方、ZnTe0においては、ZnTeに比べて光電流密度は小さいものの、酸素濃度の増加に伴い光電流密度の増加が確認できる。図4に示した光吸収特性より、酸素濃度の大きい ZnTe0 では  $E$ バンドによる吸収が大きいことから、長波長光の吸収により生じたキャリアによる電流が取り出されて



(a) 測定結果全体



(b) -0.7~-0.75Vの範囲の拡大図

図6 ZnTe0 薄膜の光電気化学特性の酸素濃度依存性

表2 電位が-0.4V と-0.7V 時の光電流密度の比較

O content (%)	Current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	V = -0.4V	V = -0.7V
0 (ZnTe)	-11.0	-62.0
0.13	-3.9	-8.0
0.68	-4.0	-9.0
0.91	-4.2	-10.0
1.13	-5.7	-14.0

いる可能性が高い。

ZnTeOの光電流密度がZnTeに比べて小さい原因としては、酸素の添加による結晶性の劣化とそれに伴う抵抗率の上昇などが考えられる。

酸素濃度の増加による光電流増加の要因を明確にするため、外部量子効率(EQE)を測定した。ZnTeO 薄膜の EQE 特性の酸素濃度依存性を図7に示す。縦軸は対数で示している。

ZnTeOのEQEスペクトルは1.7eV付近から立ち上がり、ZnTeのバンドギャップに相当する2.26eV付近からさらに大きくなっていることが分かる。1.7eV付近の立ち上がりは図4の光吸収特性と良く一致していることから、価電子帯からEバンドに励起された電子が硝酸ユウロピウム水溶液側に流れ、反応が生じたことにより電流が流れているものと考えられる。また、酸素濃度の増加に伴い、EQEスペクトルの立ち上がりは低エネルギー側にシフトすると共に、EQEが増加している。これは光吸収係数で見られた通り、酸素濃度の増加によるEバンドの低エネルギー側へのシフトと状態密度の増加に対応するものである。これらの結果から、図6のZnTeOの光電気化学特性において見られた酸素濃度の増加による光電流密度の増加は、Eバンドによる長波長光の吸収増加によるものと結論付けることができる。

以上のように本研究によって初めて、ZnTeOに形成されるEバンドを利用した光電気化学反応を観測することができた。今後、ZnTeO薄膜の結晶性や電気特性の改善によりキャリア取り出し効率を向上させることで一層の特性改善が期待される。

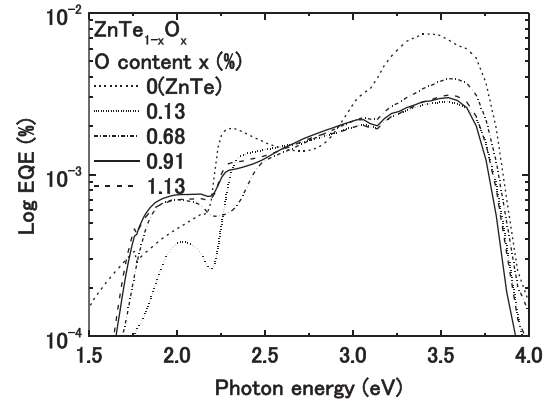


図7 ZnTeO 薄膜のEQE 特性の酸素濃度依存性

## 5. まとめ

本研究では、マルチバンドギャップ半導体  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$  (ZnTeO)に着目し、人工光合成応用に適したエネルギーバンドを実現することで、新しい人工光合成技術を開拓することを目的として研究を行った。分子線エピタキシー法を用いてZnTe基板上にZnTeO薄膜を成長し、結晶学的・光学的特性を評価することで、E、E<sub>2</sub>バンドに関する知見を得た後、光電気化学特性の評価を行った。その結果、ZnTeO内のEバンドを利用した光電気化学反応を初めて観測することができた。今後は、ZnTeO薄膜の結晶性や電気特性の改善によりキャリアの取り出し効率を向上させ、一層の特性改善を目指す予定である。

## 発表論文

- [1] 吉永 智大, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, 分子線エピタキシー法による光触媒応用を目指した  $\text{Zn}_{0.1-x}\text{Te}_x$  薄膜の成長, 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会, 13a-D215-3, 上智大学, 2020年3月13日.
- [2] 吉永 智大, 齊藤 勝彦, 郭 其新, 池田 茂, 田中 徹, 分子線エピタキシー法を用いた光触媒応用に向けた  $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$  薄膜の作製と評価, 2020年第81回応用物理学会秋季学術講演会, 9a-Z01-3, オンライン, 2020年9月9日.

## 参考文献

- (1) K. M. Yu, W. Walukiewicz, J. Wu, W. Shan, J. W. Beeman, M. A. Scarpulla, O. D. Dubon, and P. Becla, "Diluted II-VI Oxide Semiconductors with Multiple Band Gaps",

- Phys. Rev. Lett.* vol. 91, pp.246403-1-246403-4, 2003.
- (2) T. Tanaka, S. Kusaba, T. Mochinaga, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, "Molecular beam epitaxial growth and optical properties of highly mismatched ZnTe<sub>1-x</sub>O<sub>x</sub> alloys", *Appl. Phys. Lett.* vol. 100, pp. 011905-1-011905-3, 2012.
  - (3) W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, E. E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, "Band Anticrossing in GaInNAs Alloys", *Phys. Rev. Lett.* vol. 82, pp.1221-1224, 1999.
  - (4) T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, "Photocurrent induced by two-photon excitation in ZnTeO intermediate band solar cells", *Appl. Phys. Lett.* vol. 102, pp. 052111-1-052111-4, 2013.
  - (5) T. Tanaka, M. Miyabara, Y. Nagao, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu, and W. Walukiewicz, "Photogenerated current by two-step photon excitation in ZnTeO Intermediate Band Solar Cells with n-ZnO window layer", *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 4, pp. 196-201, 2014.
  - (6) Tooru Tanaka, Kin Man Yu, Yuuki Okano, Shuji Tsutsumi, Shin Haraguchi, Katsuhiko Saito, Qixin Guo, Mitsuhiro Nishio, and Wladek Walukiewicz, "Improved Open Circuit Voltage and Photovoltaic Properties of ZnTeO-Based Intermediate Band Solar Cells with n-type ZnS Layers", *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 7 (2017) pp.1024-1030.