

半導体界面の特異電子構造の解明に成功

～今後の太陽電池やLED開発への貢献に期待～

ポイント

- ・水と光のみを用いた半導体ナノ構造の作製に成功。
- ・異種半導体接合（ヘテロ構造）による光起電力の発現効果を解明。
- ・今後の半導体デバイス開発ならびに水と光を用いた持続可能な材料創製技術の進展に期待。

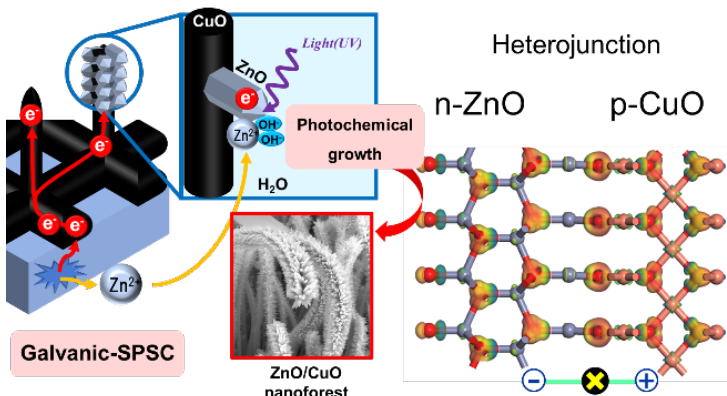
概要

北海道大学大学院工学研究院エネルギー・マテリアル融合領域研究センターの渡辺精一教授と張麗華助教、電子科学研究所のジェーム・メルバート助教らの研究グループは、水と光のみを用いた水中結晶光合成（SPSC）^{*1}という新たに開発した手法により、良質な界面からなる3次元半導体（ヘテロエピタキシャル）構造の作製に成功しました。これを用いて、異種の半導体界面で起こる特異な光機能発現の機構を解明するため、電子顕微鏡と計算解析（第一原理計算）を駆使した原子レベルの構造解析、電子分布、光物性の詳細解析を行い、界面での特異な電子構造の存在を明らかにしました。

これまで半世紀近くの長い間、異種半導体界面^{*2}については多くの研究がなされており、界面の電子（電位）状態を表す特異性としてフェルミ準位の固定（ピンング）効果が知られていましたが、これが界面上での格子欠陥によるものなのか、界面ダイポールとよばれる電子分布の分極的なふるまいによるものかは不明でした。

そこで本研究では、紫外光を利用した水中結晶光合成法により、良質な異種界面（ヘテロエピタキシャル）構造を作製することに成功し、これを用いて、たとえ原子配列の整合性が良い界面における場合でも、界面を挟んだ対称性が破れ、不整合な電荷密度分布（ICCD: Incommensurate Charge Density と命名）が生じていることを明らかにしました。これにより、界面ダイポールの効果とそれに伴う見かけ上の疑似的欠陥生成現象により、固有の界面エネルギー準位が形成され、優れた光機能が発現していることを解明しました。作製した3次元半導体デバイスは、特に可視光域での優れた光特性を示すため、今後は太陽光を利用したエネルギーデバイス材料としての応用が期待できます。

なお、本研究成果は、2022年1月7日（金）公開の Applied Materials Today 誌にオンライン掲載されました。



今回作製した ZnO/CuO(酸化亜鉛/酸化銅)のヘテロ接合半導体ナノ構造：nano-forest

光ガルバニック効果を利用した SPSC (G-SPSC) により光と水を用いて作製。ヘテロ接合界面において、不整合電荷密度分布 (ICCD) 効果により界面ダイポールが形成。

【背景】

金属と半導体や異種半導体間の界面は半導体デバイス性能にかかわる重要な要因であるため、多くの開発研究が、欠陥の少ない界面構造作製による物性制御に向けられてきました。こうしたなか、接合する側によらず、異種半導体界面においてフェルミ準位と呼ばれる固有のエネルギー（電子電位）が、エネルギーギャップ内の特徴的なエネルギー位置に固定（例、図1参照）されることが知られていました。本研究では、この発現機構を解明する研究を行いました。

【研究手法と研究成果】

SPSC という水と光のみを用いて作製する低環境負荷な新たなナノ材料合成法を開発し、これにより ZnO/CuO（酸化亜鉛/酸化銅）のヘテロ接合半導体ナノ構造を作製することに成功しました。次に、透過型電子顕微鏡を用いて原子構造解析（HRTEM）による界面原子構造と電子線損失分光（EELS）による誘電率、光吸収(係数)の評価を行い、さらに、密度汎関数理論に基づく第一原理計算と紫外線-可視光-近紫外分光分析による吸光度の実測と比較検討することにより、初めて異種半導体（ヘテロ構造）界面による光機能の発現効果を解明できました。

【今後への期待】

作製した3次元半導体デバイスは、特に可視光域での優れた光電流、発光ならびに光吸収などの光特性を示すため、発光素子や光機能を利用した半導体・エネルギーデバイス材料開発を目的とし、将来的には太陽光を利用する水と光を用いた持続可能な材料創製技術としての進展への寄与が期待されます。

【謝辞】

本研究は科学研究費補助金（基盤研究 A（渡辺代表）：JP20H00295 [ガルバニック水中結晶光合成の学理構築に基づく機能性3次元ヘテロナノ構造体創製]、基盤研究 C（張代表）：JP21K04823 [水中ラジカル反応を利用した新たな手法による光機能性金属酸化物ナノ構造の作製]、若手研究（ジェーム）：JP20K15122 [水中結晶光合成による金属酸化物ナノロッドの創製とメカニズム解明]）の助成を受け、実施されました。また、一部の装置利用に関しては、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォームの支援を受けて実施されました。

論文情報

論文名	The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis（水中結晶光合成により作製した ZnO/CuO 半導体ナノフォレスト構造における光機能増強の起源について）
著者名	Yuki Takahashi ¹ , Melbert Jeem ² , Lihua Zhang ³ , Seiichi Watanabe ³ （ ¹ 北海道大学大学院工学院、 ² 北海道大学電子科学研究所、 ³ 北海道大学大学院工学研究院）
雑誌名	Applied Materials Today
DOI	10.1016/j.apmt.2021.101359（オープンアクセス）
公表日	2022年1月7日（金）（オンライン公開）

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 渡辺精一（わたなべせいいち）

T E L 011-706-7886 F A X 011-706-7119 メール sw004@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/caREM/>

北海道大学電子科学研究所 助教 JEEM Melbert（ジェーム・メルバート）

T E L 011-706-9346 F A X 011-706-9346 メール m_jeem@es.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.es.hokudai.ac.jp/organization/profile/melbert-jeem/>

配信元

北海道大学総務企画部広報課（〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目）

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

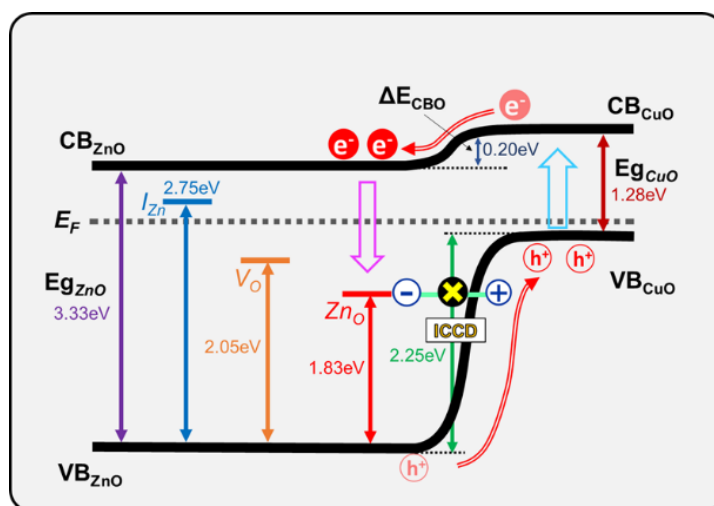


図 1 ZnO/CuO ヘテロ接合半導体界面のバンドエネルギーモード図

解明した不整合電荷密度分布（ICCD）による界面ダイポール効果により生じるフェルミ準位ピンギとその時のエネルギーバンドアライメントを示す。解析より予測された各種の欠陥準位も同時に記載している。

【用語解説】

- *1 水中結晶光合成 … SPSC (Submerged photosynthesis of crystallites) と命名された (2015 年), 光と水を用いて水中でナノ結晶を合成する技術のこと。水中におけるナノ粒子合成効果を利用して、今回のように材料表面への酸化物ナノ粒子の生成も可能。
- *2 異種半導体界面 … ダイオードなどに代表される半導体デバイスを接合した界面のこと。半導体デバイスは、p 型、n 型の半導体を接合した p-n 接合半導体を用いることが一般的であるが、本研究の場合は、n 型半導体の ZnO と p 型半導体である CuO を異種接合することで、光起電力効果や発光デバイスとしての光機能を示すヘテロ接合デバイスを作製した。