

GaN(0001)/水界面の構造への表面帯電の影響

Effect of surface charging on the structure of GaN(0001)/water interface

東大先端研¹, 東大院工², 理研³ ○佐藤 正寛¹, 今関 裕貴², 藤井 克司³, 中野 義昭²,
杉山 正和¹

RCAST, Univ. Tokyo¹, Univ. Tokyo², RIKEN³, °Masahiro Sato¹, Yuki Imazeki², Katsushi Fujii³,
Yoshiaki Nakano², Masakazu Sugiyama¹

E-mail: sato@hotaka.t.u-tokyo.ac.jp

第一原理計算は材料設計においても有効な手段である[1]が、光電気化学に用いる半導体電極(光電極)の設計に関しては十分その威力を発揮しているとは言えない。光電極材料は半導体/電解液界面においてショットキー障壁を生じ、光照射によって半導体表面の帯電状態が変わる。しかし、半導体表面の帯電状態の影響を系統的に検討した研究例は著者の知る限り無い。これは、一つには、周期境界条件を適用する場合は過剰電荷を扱うことが容易でないことによるのだろう。

そこで、本研究では大谷・杉野、両氏が開発した effective screening medium (ESM)法[2,3]を用い、第一原理計算によって、「半導体表面の帯電状態の変化」が半導体/電解液界面の電子構造および、幾何構造に及ぼす影響を調べた。本報告では光電極の単純化されたモデルとしてよく調べられている GaN/水界面を検討の対象とし、主に GaN(0001)の清浄表面および、同表面が水素原子あるいは OH に終端された界面を扱った。図 1 右下に 1×1 の GaN(0001)清浄表面モデルを示した。

図 1 に示されるように清浄表面では Ga 未結合手由来の表面準位に Fermi 準位がピンングされるが、水素や OH によって Ga が終端されると GaN のバンドギャップ内の準位は消失することがわかった。この結果は雰囲気 XPS を用いた実験で得られている知見と合致する[4]。また、図 2 に示されるように水素や OH の吸着状態は表面の帯電状態に強く依存することが明らかになった。このように、帯電電荷量の変化は分子原子の吸着状態、同時に対応する電子状態を変化させる。すなわち、吸着種の吸着・脱離の起きやすさ、半導体/電解液界面のバンドアラインメントあるいは、電荷輸送に寄与する界面準位の形成・消滅と表面の帯電状態は相互に関係している。従って、光電極反応を理解するには半導体表面の帯電状態を制御したモデル化が不可欠である。

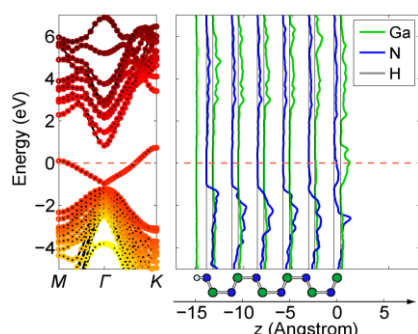


図 1. 清浄な 1×1 GaN(0001)表面のバンド構造と射影電子状態密度(PDOS)の関係。凡例は PDOS がどの原子由来かを示している。

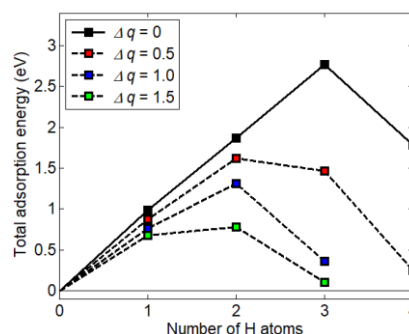


図 2. 表面に Ga 原子が 4 つある 2×2 GaN(0001)表面への水素原子の吸着エネルギーへの過剰正孔の影響。凡例は系に加えた過剰な正孔の数をあらわす。

[1] S. Chakraborty et al., ACS Energy Lett. 2017, 2, 837, [2] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B 2006, 73, 115407, [3] S. Nishihara and M. Otani, Phys. Rev. B 2017, 96, 115429, [4] X. Zhang and S. Ptasińska, Sci. Rep. 2016, 6, 24848