

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 27 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420785

研究課題名(和文) 高効率光電変換素子実現を目指した多元系硫化物ナノ粒子合成とその接合技術の開発

研究課題名(英文) Synthesis of multicomponent sulfide nanoparticles and development of their conjugation technique for high efficiency quantum dot solar cell

研究代表者

葛谷 俊博 (KUZUYA, Toshihiro)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：00424945

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： 新奇な光電変換材料の実現には、サステナビリティを有する半導体ナノ粒子の合成とその結晶構造制御、並びに電荷移動に影響を与える異種接合界面の作製・構造制御技術を確立する必要がある。本研究では、チオール化合物の熱分解やカチオン交換法を駆使し金属と半導体が接合されたAg/カルコパイライトナノ粒子の合成を試みた。今回合成したAg/カルコパイライトナノ粒子は酸化物によく吸着し、またAgナノ粒子に起因する電場増強効果も期待できる。さらに、Ag/AgCuS/CuInS₂など複雑な構造を持つナノ構造体も合成することが出来た。これらのナノ材料は無機色素として光電変換材料への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)： Synthesis of semiconductor nanoparticles with sustainability and tuning of their crystalline and surface structure are required for the realization of a novel quantum dot sensitized solar cell. In this study, we demonstrate the novel synthesis method of Ag/chalcopyrite composite nanoparticles. Ag metal part of Ag/chalcopyrite composite nanoparticles serves as a functional group of a surfactant molecule. Therefore, Ag-semiconductor composite nanoparticles are considered to adhere through the Ag side to the oxide surface to form chalcopyrite/Ag/oxide heteronanostructures. Furthermore, this structure may enhance the electron transport between the semiconductor nanoparticle and oxide and prevent electron-hole recombination at the interface. And also, Ag metal part leads to the local enhancement of electric field. Furthermore, our synthesis method enables us to fabricate Ag/AgCuS/CuInS₂ composite nanoparticles.

研究分野：資源循環工学

キーワード：ナノ粒子 太陽電池 色素 カルコパイライト 銀ナノ粒子 光電変換素子

1. 研究開始当初の背景

- 族半導体である CdTe-CdS 太陽電池は変換効率が 16% に達し安価なことから米国や欧州では、すでに薄膜型太陽電池として商用化が開始されている。近年、- 族半導体ナノ粒子が盛んに研究され、これらの材料は量子閉じ込め効果により優れた光学特性を示すことが知られている((文献 1) *J. Am. Chem. Soc.* 15, 8706 (1993))。また、CdTe ナノ粒子を用いた太陽電池は発電効率が 3% 程度ではあるが、真空プロセスを利用しないため低コストであるという利点がある((文献 2) *Science*, 295, 2425(2002), (文献 3) *Science*, 310, 463(2005))。しかし、- および - 化合物は、Cd、Hg、As、Sb、Se や Te 等の有害元素や希少元素を含むため安価ではあるが、普及が困難である。また、ナノ粒子の表面は界面活性剤に覆われており、高い電荷移動抵抗が低い変換効率の原因となっている。

このような流れの中で、カルコパイライト系列が - 族半導体材料の代替物質として脚光を浴びている。カルコパイライトは、有害な重金属を含まず、耐久性があり光吸収係数 α が 10^5cm^{-1} と太陽電池材料として理想的である。近年では、希少金属の In を、属元素に置き換えたスタナイト化合物も注目を浴びつつある。我々は、Cu-In、Ag-In チオラートの熱分解、および金属錯体と硫黄化合物の反応によりカルコパイライトおよびスタナイトナノ粒子の合成を行ってきた((文献 4) *Mater. Trans.*, 49(3), 435 - 438(2008); (文献 5) *Chem. Phys. Lett.*, 466, 176 - 180(2008); (文献 6) *J. Mater. Chem.*, 20, 2226 - 2231(2010); (文献 7) *J. Phys. Chem. C*, 115, 1786 - 1792(2011); (文献 8) *J. Colloid and Interface Science*, 388, 137 - 143(2012))。この中で、ナノ粒子の光学特性について検討を行い、これらの材料が太陽電池を始めとするエネルギー変換材料に最適であることを見いだした。一方、 TiS_2 やスタナイトの合成に従事し、 TiS_2 が高い熱電能を持つことを明らかにした((文献 8) *Acta Materialia*, 60(20), 7232-7240(2012))。

本研究では、以上の検討結果を踏まえ、量子サイズおよび熱電効果を利用した新奇なグラツェル型光電変換材料の実現を目指す。ナノ構造を持つ光電変換素子の欠点であるナノ粒子間の電荷移動抵抗低減のために、粒界を含む界面構造の制御技術がモジュール作製に必要となる。我々は、文献 6 において Ag-In チオラートの熱分解により Ag/カルコパイライト複合ナノ粒子を合成した。この技術により、ナノ粒子間を I 族ナノ粒子でリンクすることで p/n 半導体ナノ粒子間のバリスティックな電荷移動を実現したい。また接合界面では I 族ナノ粒子に起因する電場増強効果や、それぞれの材料の波長吸収端や光吸収係数が異なるため、温度むらが生じ熱電効果を引き起こす。将来的には、この熱電効果を積極的に利用した、光電/熱電ハイブリッド型材

料の開発につなげたい。

2. 研究の目的

新奇な光電変換材料の実現には、(1) サスティナビリティーを有する半導体ナノ粒子の合成、(2) その結晶構造制御、並びに電荷移動に影響を与える(3) 異種接合界面の作製・構造制御技術を確立する必要がある。

(1) **サスティナビリティーを有する半導体ナノ粒子の合成** 金属チオラートの熱分解および金属錯体-硫黄アミン錯体間の反応(メタセシス反応)を採用する。結晶構造(および組成分布を、TEM-EDX、XRD で解析し、反応条件の影響について検討を行う。

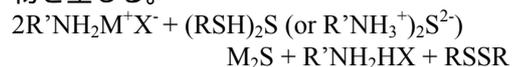
(2) **その結晶構造制御** 結晶構造は、反応条件により変化することが知られているが、項目(2)ではカチオン交換による結晶構造制御の可能性を明らかにする。母相となる構造を制御した硫化銅(Cu_{2-x}S)ナノ粒子をあらかじめ合成し、カチオン交換により多元系硫化物に転化する。母相である硫化銅ナノ粒子の構造と転化後の多元系硫化物ナノ粒子の構造を比較し構造制御の可能性とその機構を明らかにしたい。またこの方法により新奇な構造を持つ多元系硫化物ナノ粒子の合成を目指す。2 元以上の硫化物ナノ粒子の場合、様々なカチオンオーダリングを取り得る。(カチオンオーダリング: カチオンの配列構造、 CuInS_2 の場合、カルコパイライト以外に Cu-Au、ランダムオーダリングが存在する。)カチオンオーダリングは半導体物性に影響を与えると考えられるが、ナノ粒子系でオーダリングの制御を試みた研究はほとんど報告されていない。我々はナノ粒子の成長速度を制御することでオーダリングが制御可能か併せて検討を行う。

(3) **異種接合界面/無機色素の実現** n/p 型半導体接合界面や半導体/電極接合界面はエネルギー変換効率に大きな影響を与える。多元系ナノ硫化物/属ナノ粒子/ TiO_2 接合体の作製を可能にする、Ag/多元系硫化物ナノ粒子を合成を行う。この取り組みにより、耐久性に優れた無機色素の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) チオール錯体

チオール錯体は金属硫化物の前駆体として優れた特性を持ち、特に、単分散な Cu_2S や Ag_2S ナノ粒子の合成に用いられてきた。この錯体は熱分解により硫化物とアルカンに分解する他、チオール基の強い還元力のため、硫黄と以下に示すような反応により硫化物を生じる。



MX: 金属塩, $\text{R}'\text{NH}_2$: アルキルアミン,

RSH: アルカンチオール

(2) カチオン交換法

- 族化合物はイオン超伝導体なので粒子表面で交換されたカチオンが硫黄格子中を容易に拡散していく。この性質を利用し、あらかじめ - 族ナノ粒子(種粒子)の合成を行い、目的元素を含む錯体溶液中で種粒子をアニーリングすることにより目的元素をナノ粒子中に注入することが可能である。

(3) ナノ粒子の精製

ナノ粒子はエタノールの添加、遠心分離を行い回収する。未反応物を除去するために、回収したナノ粒子をヘキサンに再分散した後、エタノールを加え再度遠心分離を行った。この操作を繰り返すことでナノ粒子の精製を行う。

4. 研究成果

4-1 Ag-CuInS₂ コアシェルナノ粒子の合成

Ag, Cu および In のチオール錯体を高還元性のトリオクチルアミン溶液中で加熱分解する。この方法では各金属錯体の熱分解挙動の違いを利用し Ag-CuInS₂ 複合ナノ粒子の合成を試みている。Ag, Cu と In をオレイン酸およびオレイルアミン混合溶液中で加熱分解することで Ag 合金ナノ粒子を合成した後に、ドデカンチオールを加え加熱する。こうすることで Ag コア粒子の発生期と硫化物の発生するタイミングを明確に分離することが出来る。

この方法で得られた生成物を TEM により観察した結果、合成法 1 ではコントラストの強い粒子と弱い粒子がペアになった複合ナノ粒子が、合成法 2 ではコントラストの強い粒子(コア)をコントラストの弱い層(シェル)が覆ったコアシェル型複合ナノ粒子が生じているのがわかった(図 1)。HRTEM 像および STEM-EDX の分析結果よりコア部は主に Ag が主成分であり、シェル部分は Cu_{1-x}Ag_xInS₂ であった。この結果より、合成法 1、2 共に Ag を主成分とする金属ナノ粒子からカルコパイライト相が成長していくものと考えられる。複合ナノ粒子の形態およびカルコパイライト相の組成は共存する配位子に大きく影響を受け、合成法 2 の場合コアシェルナノ粒子の成長にはオレイン酸が大きく影響すると考えられる。またオレイン酸濃度の増加とともにシェル中のインジウム濃度が低下する傾向が見られた。これは Hard and Soft Acids and Bases 則により説明することが可能である。すなわち In³⁺はオレイン酸に Cu⁺や Ag⁺はチオールに対し親和性が強いためである。

この方法で得られた複合ナノ粒子の UV-vis 測定の結果、合成法にかかわらず Ag ナノ粒子の局在プラズモン共鳴に起因すると考えられる強い吸収ピークが見られ、ピーク位置はペア型、コアシェル型の順に低エネルギー側にシフトしていく。これは Ag ナノ粒子が誘電率の大きい CuInS₂ シェル覆われる割合がペア型 < コアシェル型の順に増え

るためだと考えられる。FDTD 法により 525 nm における電場の密度分布を計算したところ、シェル表面および内部に電場の増強が起こることを確認出来た。このため Ag-CuInS₂ コアシェルナノ粒子は優れた光電変換能を有すると期待される。

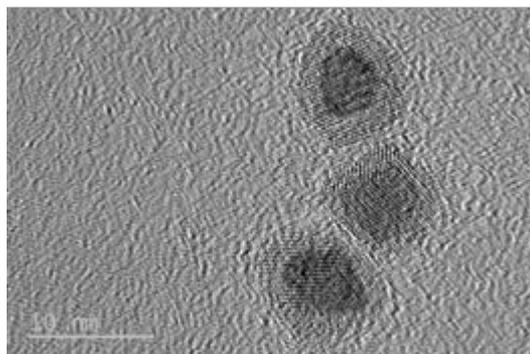


図 1 コアシェルナノ粒子

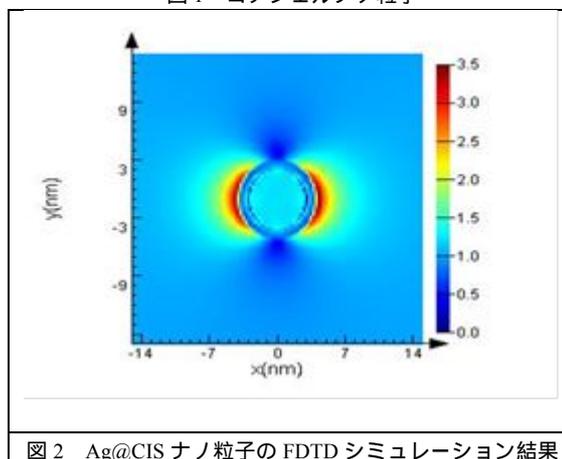


図 2 Ag@CuInS₂ ナノ粒子の FDTD シミュレーション結果

4-2 カチオン交換法による Ag-CuInS₂、Ag-AgCuS-CuInS₂ 複合ナノ粒子の合成

また、カチオン交換法を駆使し結晶系およびカチオンオーダリング制御について検討を行った。我々は以前の研究から Cu_{2-x}S ナノ粒子をカチオン交換により CuInS₂ ナノ粒子に転化出来ることを確認している。カチオン交換法により多元系ナノ粒子の合成を行ったところ、交換後の結晶構造は種粒子の構造に依存していることを見いだした。ただし、カチオンオーダリングについてはその構造の差異によるエネルギー変化が小さいため困難であると考えられる。

光電変換素子構築に必要な金属・半導体複合ナノ粒子の合成においては、各金属とチオール基の親和性の違いを利用し AgCuS ナノ粒子の合成後にカチオン交換により Ag-CuInS₂ ナノ粒子に転化にする実験を行い、特異な形態の Ag-CuInS₂ 複合ナノ粒子を合成した。以上の検討により、Ag ナノ粒子がむき出しになった状態と誘電体である半導体に覆われた状態を作り分けることが可能となった。また形状によってはバイアル瓶壁面に付着する様子も観察されることから、光電変換素子の構築に際して、リンク剤を使用す

ることなく、TiO₂多孔質体を染色することが可能であると考えられる。

またカチオン交換反応における形態の経時変化を TEM により観察したところ、Ag/AgCuS/CuInS₂ 複合ナノ粒子を經由して成長することがわかった。Ag は AgCuS 相上に選択的に析出することが TEM 観察より判明している。これは半導体相中の電子が CuInS₂ 相から AgCuS、Ag 相へ一方通行的に移動するためだと考えられる。

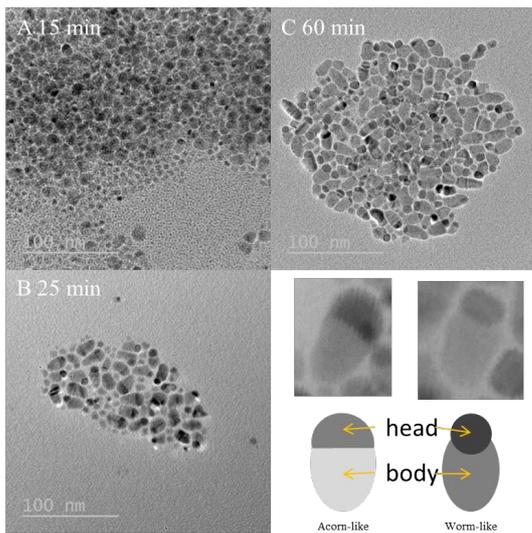


図3 カチオン交換法による Ag-CuInS₂ 複合ナノ粒子合成 (複合ナノ粒子の成長過程)

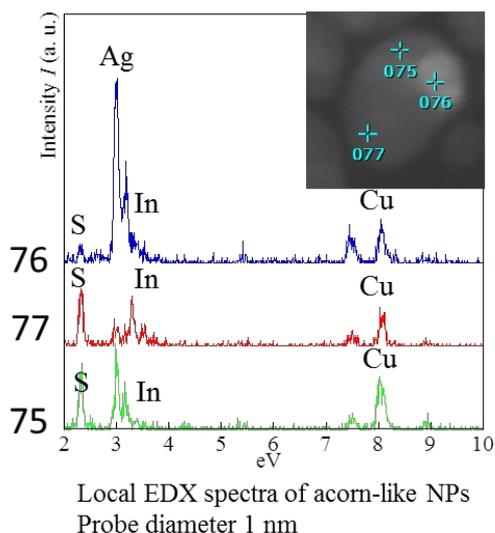


図4 Ag/AgCuS/CuInS₂ ナノ粒子

4-3 ナノ粒子基板間の電子移動速度の推定

AgInS₂ のナノ粒子を増感色素に用いた場合の、ナノ粒子内の光励起電子が酸化チタン電極へ移動する速度(電子移動確率)を発光寿命から推測した。TiO₂ペーストをガラス基板に塗布した後、焼結して作製した多孔質 TiO₂ 薄膜を、AgInS₂ ナノ粒子を分散させたへ

キサンに浸漬した。一定時間経過後に試料を引き上げて発光寿命を測定した。電荷移動が起こらないと考えられるガラス基板上の AgInS₂ ナノ粒子と比較すると、TiO₂ に吸着した AgInS₂ ナノ粒子の方が発光の減衰が速い傾向が見られた。この結果は AgInS₂ ナノ粒子の伝導帯に光励起された電子が TiO₂ に移動することを反映している。TiO₂ に吸着したナノ粒子の発光寿命とガラスに吸着したナノ粒子の発光寿命を用いて電子移動確率 k_{ET} を算出した。その結果、 $k_{ET} = 1.1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Y. Hamanaka¹, D. Yukitoki¹, and T. Kuzuya, “Structural transformation and photoluminescence modification of AgInS₂ nanoparticles induced by ZnS shell formation”, Applied Physics Express, 8, 095001, 2015, 査読有り.

Hamanaka, Y., Ozawa, K., Kuzuya, T., ”Enhancement of donor-acceptor pair emissions in colloidal AgInS₂ quantum dots with high concentrations of defects”, Journal of Physical Chemistry C, C118, 26, 14562-14568, 2014, 査読有り.

Hamanaka, Y., Ogawa, T., Tsuzuki, M., Kuzuya, T., Sumiyama, K., “Resonant enhancement of third-order nonlinear optical susceptibilities of Cd-free chalcopyrite nanocrystals within quantum confinement regime”, Applied Physics Letters, 103, 5, 053116, 2013, 査読有り.

[学会発表](計 21 件)

Cu_{2-x}S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性, 山田 薫、廣瀬達徳、上田晃敬、濱中 泰、葛谷俊博, 日本物理学会第 71 回年次大会 (宮城県仙台市, 東北学院大学泉キャンパス) 2016 年 03 月 - 2016 年 03 月 一般社団法人日本物理学会

Systematic variations in bandgap energy of non-stoichiometric Cu₂ZnSnS₄ nanoparticles W. Oyaizu, Y. Hamanaka, T. Kuzuya, 2015 年 MRS 秋季大会 (Hynes Convention Center, Boston, Massachusetts) 2015 年 11 月 - 2015 年 12 月

Cu_{2-x}S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性, 山田薫、廣瀬達徳、濱中 泰、葛谷俊博, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (大阪府吹田市, 関西大学) 2015 年 09 月 - 2015 年 09 月

AgInS₂ ナノ粒子の発光特性: ZnS シェル

形成の影響, 渡辺健斗, 行時大地, 濱中 泰, 葛谷俊博, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (大阪府吹田市, 関西大学) 2015 年 09 月 - 2015 年 09 月

非化学量論比組成 CZTS ナノ粒子の合成とバンドギャップ制御, 小柳津航, 川瀬正成, 濱中泰, 葛谷俊博, 2015 年応用物理学会秋季学術講演会 (新潟県新潟市, 朱鷺メッセ) 2015 年 09 月 - 2015 年 09 月

プラズモン特性を示す Ag-CuInS₂ 複合ナノ粒子の合成, 桑田貴彦, 濱中 泰, 葛谷俊博, 2015 年応用物理学会秋季学術講演会 (新潟県新潟市, 朱鷺メッセ) 2015 年 09 月 - 2015 年 09 月

TiO₂ に吸着したカルコパイライト半導体量子ドットの光励起電子移動, 松本顕至, 濱中泰, 桑田貴彦, 葛谷俊博, 2015 年応用物理学会秋季学術講演会 (愛知県名古屋市, 名古屋国際会議場) 2015 年 09 月 - 2015 年 09 月

ZnS シェルを付与した AgInS₂ ナノ粒子の単一粒子観察と発光特性の評価, 行時大地, 濱中 泰, 葛谷俊博, ナノ学会第 13 回大会 (宮城県仙台市, 東北大学片平さくらホール) 2015 年 05 月 - 2015 年 05 月

液相法による Ag-CuInS₂ 複合ナノ粒子の合成, 桑田貴彦, 濱中 泰, 葛谷俊博, ナノ学会第 13 回大会 (宮城県仙台市, 東北大学片平さくらホール) 2015 年 05 月 - 2015 年 05 月

CuInS₂ ナノ粒子の発光特性, 浅見祐至, 濱中 泰, 葛谷俊博, 日本物理学会第 70 回年次大会 (東京都, 早稲田大学) 2015 年 03 月 - 2015 年 03 月

Cu_xS ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性, 廣瀬達徳, 山田 薫, 濱中 泰, 葛谷俊博, 日本物理学会第 70 回年次大会 (東京都, 早稲田大学) 2015 年 03 月 - 2015 年 03 月

カルコパイライト系ナノ粒子の合成, 葛谷俊博, 出南真吾, 関根ちひろ, 平井伸治, 桑田貴彦, 濱中 泰, 日原岳彦, 分子・物質合成プラットフォーム平成 26 年度シンポジウム (愛知県名古屋市, 名古屋大学) 2015 年 03 月 - 2015 年 03 月

AgInS₂ 量子ドットを担持した酸化チタン薄膜の電子移動特性, 松本顕至, 桑田貴彦, 濱中 泰, 葛谷俊博, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (北海道札幌市, 北海道大学) 2014 年 09 月 - 2014 年 09 月

Cu_xInS₂ ナノ粒子の発光特性, 浅見祐至, 行時大地, 濱中 泰, 葛谷俊博, 日本物理学会 2014 年秋季大会 (愛知県春日井市, 中部大学) 2014 年 09 月 - 2014 年 09 月

Cu_{2-x}S ナノ粒子の局在表面プラズモン光学特性, 廣瀬達徳, 山田 薫, 濱中 泰, 葛谷俊博, 日本物理学会 2014 年秋季大会 (愛知県春日井市, 中部大学) 2014 年 09 月 - 2014 年 09 月

Photoluminescence Enhancement in AgInS₂

Nanocrystals with High Concentrations of Donor-Acceptor Type Defects, Y. Hamanaka, K. Ozawa, D. Yukitoki, T. Kuzuya, 第 17 回凝縮系のルミネッセンスと光学分光に関する国際会議 (University of Wroclaw, Wroclaw, Poland) 2014 年 07 月 - 2014 年 07 月

コロイド合成法で作製した Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子の光学特性, 川瀬正成, 小柳津航, 秦健, 濱中泰, 葛谷俊博, 日本物理学会第 69 回年次大会 (神奈川県平塚市, 東海大学湘南キャンパス) 2014 年 03 月 - 2014 年 03 月 日本物理学会

Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子の光学特性の組成依存性, 葛谷俊博, 小柳津航, 濱中泰, 川瀬正成, 分子物質合成プラットフォーム平成 25 年度シンポジウム (茨城県つくば市, つくば国際会議場) 2014 年 03 月 - 2014 年 03 月

コロイド合成法で作製した Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子の光学特性, 川瀬正成, 小柳津航, 濱中泰, 葛谷俊博, 日本物理学会 2013 年秋季大会 (徳島県徳島市, 徳島大学) 2013 年 09 月 - 2013 年 09 月

Ag 組成を制御した AgInS₂ ナノ粒子の合成と光学特性, 行時大地, 小澤耕平, 濱中 泰, 葛谷俊博, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (京都府京田辺市, 同志社大学京田辺キャンパス) 2013 年 09 月 - 2013 年 09 月

② Cu 組成を減少させた Cu₂ZnSnS₄ ナノ粒子の合成と光学特性, 小柳津航, 川瀬正成, 濱中泰, 葛谷俊博, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (京都府京田辺市, 同志社大学京田辺キャンパス) 2013 年 09 月 - 2013 年 09 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

葛谷 俊博 (KUZUYA Toshihiro)

室蘭工業大学 大学院工学研究科 助教

研究者番号: 00424945