

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286069

研究課題名(和文)インテリジェントプラズマ制御によるナノカーボン量子ドット光電変換デバイス創製

研究課題名(英文)Creation of nanocarbon quantum-dot photoelectric conversion devices by intelligent plasma control

研究代表者

金子 俊郎 (KANEKO, Toshiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30312599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フルスペクトル領域で多重励起子生成が可能である光電変換デバイスを創製するため、ナノグラフェンおよび遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)と半導体カーボンナノチューブ(CNT)を用いた、CNT/ナノグラフェン・TMD光電変換デバイスを作製し、その特性を測定した。まず、CNTを配置した基板上にメタンプラズマを照射することで、CNT表面にナノグラフェンが形成されることを明らかにした。また、プラズマを用いて窒素およびセシウムイオンのドーピングを試みたところ、n型特性半導体CNTが合成されることが明らかになった。さらに、CNT/TMD光電変換デバイスを作製し、初めて発電特性の測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to create novel photoelectric conversion devices which can generate multiple excitons in the full-spectrum light region, we synthesized the n-type semiconducting carbon nanotube (CNT) which can extract the excitons from the nano-graphene or transition metal dichalcogenide (TMD), and then, fabricated the CNT/graphene-TMD photoelectric conversion devices. In the beginning, it was clarified that the nano-graphene can be formed on the CNT surface by irradiating the CNT with the methane plasma. We tried to dope nitrogen or cesium ions into the CNT by plasma ion irradiation method, and found that the n-type semiconducting CNT can be synthesized. Furthermore, we fabricated the CNT/TMD photoelectric conversion device and succeeded in photovoltaic power generation using the CNT/TMD device for the first time.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：気液界面プラズマ ナノグラフェン 量子ドット 光電変換デバイス 多重励起子生成 遷移金属ダイカルコゲナイド

### 1. 研究開始当初の背景

持続可能で環境に優しく、クリーンなエネルギー源である“光電変換デバイス(太陽電池)”は、近年、超高効率化に向けて、大きく分けて二つの取り組みがなされている。一つは、紫外から、可視、赤外にいたる太陽光の『フルスペクトル領域』を利用する『多接合型太陽電池』であり、異なる半導体材料を用いて複数のバンドギャップを持つ多層構造の光電変換デバイスである。もう一つが、量子ドットを用いて高エネルギー光を利用する『多重励起子生成型太陽電池』であり、バンドギャップの2~3倍以上のエネルギーを有する短波長の光により高エネルギー状態に励起された電子・正孔対(励起子)が熱となって損失する前に、量子効果により別の電子にエネルギーを与えて励起し、二つ以上の励起子を形成する光電変換デバイスであり、従来の薄膜シリコン太陽電池と比較して圧倒的に高い光電変換効率を実現することができる。

しかしながら、「多接合型太陽電池」ではバンドギャップの異なる複数の材料を用いることから、それらの層間の接合が難しいという問題が指摘されている。一方、「多重励起子生成型太陽電池」では、多重励起子を生成する量子ドットとして半導体ナノ粒子が使われているが、多重励起子生成が生じる波長が紫外光領域であり、太陽光エネルギーの大部分を占める可視光領域を利用できていない問題も生じている。

### 2. 研究の目的

以上の背景から本研究では、一つの材料で複数のバンドギャップをもち、かつ可視光領域での多重励起子生成を実現するバンドギャップを持つ材料として、炭素原子1層からなるグラフェンを数nm幅の疑似一次元形状に加工したナノグラフェンを量子ドットとして用いる。さらに、ナノグラフェンと同様にナノシート材料であり、半導体特性を有する遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD)も新規材料として用いる。これらのナノグラフェンおよびTMDで生成された励起子を電極を通して外部回路へ取り出すために、本研究ではナノグラフェン・TMDと同様の一次元ナノ物質であるカーボンナノチューブ(CNT)を用いて、ナノグラフェン・TMD中で生成された励起子をCNTへ効率的に引き出すことを目指す。

### 3. 研究の方法

次世代の高効率太陽光エネルギー変換システムである、フルスペクトル領域で多重励起子生成が可能である光電変換デバイス(太陽電池)を創製するため、バンドギャップを制御したナノグラフェン・TMDの構造制御形成、ナノグラフェン・TMD量子ドットから励起子を引き出すn型半導体CNTの合成を実現する。

さらに、金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による光電場増強効果を活用した高効率光電変換デバイスを目指し、ナノグラフェン・TMD量子ドットのバンドギャップに適合したナノ粒子のサイズ・粒子間距離制御合成を実現する。最終的に、これらの結果創製される「CNT/ナノグラフェン・TMD光電変換デバイス」の高性能化を実証する。

### 4. 研究成果

第一に、ヘリコン波生成高密度メタンプラズマを用いて、CNT上にナノグラフェンの形成を行った。CNTを配置した基板に、高密度のメタンプラズマを照射することで、CNT表面にナノグラフェンが形成されることが明らかになった。また、CNTへのプラズマ照射角度や照射時間を変化させることによって、CNTの軸に対するナノグラフェンの形成角度や形成密度を制御できることを明らかにした。さらに、ナノグラフェン上に金薄膜を蒸着し、それを真空アニールすることによりナノグラフェン上に金ナノ粒子の担持を行った。表面プラズモン共鳴による光電場強度の増大がおこる波長がナノ粒子の粒径に依存するため、粒径制御も試みた。その結果、初期の金蒸着膜厚を制御することで担持するナノ粒子の粒径を制御できることを明らかにした。

第二に、半導体CNTを選択的に合成するために、パルスプラズマ化学気相堆積(CVD)法を用いて、プラズマを生成する高周波入射のオンとオフの時間を制御する実験を行った。その結果、プラズマオフ時間を長くすることによって、CNTのカイラリティ分布を狭くすることができ、半導体特性を示すCNTを選択的に合成することに成功した。さらに、n型特性の半導体CNTを合成するため、プラズマCVD中に窒素ガスを導入して、窒素原子イオンのドーピングを試みたところ、電気特性の異なるCNTが合成されることが明らかになった。これは、CNTの炭素と窒素が入れ替わる「グラファイト置換型ドーピング」が起こり、n型半導体に変化したためと考えている。

さらに高効率のn型ドーピング手法としてセシウムイオン照射によるセシウム内包実験を行った。まず、セシウムイオン照射エネルギーを精密に制御し、CNTへの内包及び欠陥生成に与える効果を調べた。その結果、CNTへのセシウム原子内包に明確なイオン照射エネルギー閾値が存在すること、及びその閾値エネルギー程度の照射ではCNTに欠陥導入が発現しないことが明らかになった。さらに、これらの実験結果が分子動力学に基づく理論計算結果(国際共同研究成果)と非常に良い一致を示した。これらの成果を活用することで、CNTへのダメージを極限まで低減させた高効率セシウム内包n型CNTの形成に成功した。

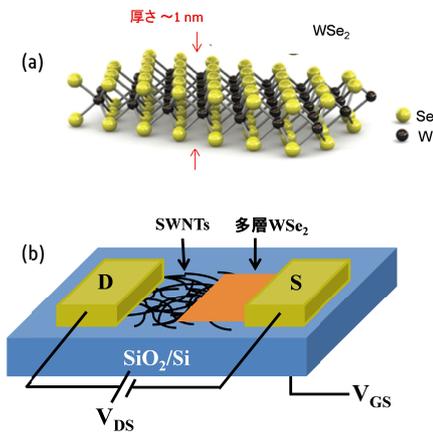


図 1 : (a)TMD の構造模式図. (b)SWNTs/TMD 光電変換デバイス概略図.

第三に、これまで合成してきた n 型特性の半導体 CNT とナノグラフェンおよびナノグラフェンと同様にナノシート材料であり半導体特性を有する遷移金属ダイカルコゲナイド (TMD) を接合させた、CNT/ナノグラフェンホモ接合光電変換デバイスおよび CNT/TMD ヘテロ接合光電変換デバイスの創製を試みた。ここでは、主に CNT/TMD ヘテロ接合光電変換デバイスの結果について述べる。

本実験で用いた CNT/TMD 光電変換デバイスの典型的なデバイス配置を図 1(b)に示す。酸化膜付 Si 基板上に単層カーボンナノチューブ(SWNTs)と TMD を積層させ、その両端、及び酸化膜下部にそれぞれソース、ドレイン、ゲート電極を配置した(SWNTs/TMD 光電変換デバイス)。

光照射無しにおける、基礎特性を評価した。その結果、ソースドレイン間電流  $I_{DS}$  に対して明確な整流性を確認することができた(図 2(a))。この結果から、SWNTs と TMD 間で pn 接合が形成されていることが示唆される。次に、光照射における電気伝導特性の変化を測定した。まず、ソーラーシミュレータによる光照射強度依存性を測定した結果、照射光強度を増大させるにつれ、明確な短絡電流  $I_{sc}$  と開放電圧  $V_{oc}$  が生じることが明らかとなった(図 2(b))。この結果から、SWNTs/TMD を用いたヘテロ接合太陽電池における太陽光発電に成功したといえる。

次に、より詳細な発電機構を解明するため、照射波長に対する発電特性の変化を測定した。なお、照射光の波長はアークランプと回折格子を利用して選択した。その結果、アークランプによる光照射においても明確な発電特性が観測されることを確認した(図 3(a))。さらに  $V_{oc}$  と  $I_{sc}$  の照射光依存性を測定した結果、特定の波長領域で  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$  共に最大となることが明らかとなった(図 3(b),(c))。そこで、発電効率の照射光エネルギー依存性を計算した。その結果、発電効率が二つの照射光エネルギー領域でピークを持つことが判明し

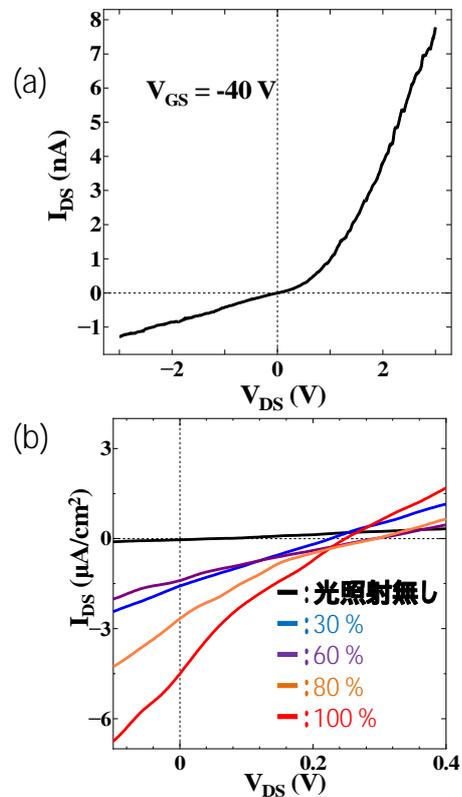


図 2: SWNTs/TMD 光電変換デバイスの(a)光照射無しにおける整流特性. 及び(b)発電特性の照射光強度依存性.

た。各ピークの発生起源を明らかにするために、TMD 単体での光電気伝導特性評価を行った。その結果、TMD のみにおいても整流特性が観測され、また光照射における発電も観測された。これは、電極と TMD の接合領域に形成されるショットキー障壁周辺の電場で、正孔 電子対の解離が生じ発電特性として得られている可能性が考えられる。一方で、照射光エネルギー依存性に関しては、SWNTs/TMD の場合で明確な違いが得られた(図 3(d))。まず、TMD のみの場合では、可視光領域の 1.6eV 付近に一つのピークが見られた。このエネルギーが SWNTs/TMD のヘテロ接合において観測された高エネルギー側のピークエネルギーと一致することから、このピークは TMD による発電により得られたものと解釈できる。一方で、TMD 単体の場合においては、SWNTs/TMD において観測された低エネルギー付近のピークは観測されなかった。このことは、近赤外光領域に対応するこの低エネルギーピークが、SWNTs 由来のものであることを示唆している。具体的には、SWNTs で生成されたキャリアが、SWNTs/TMD の pn 接合界面でキャリア解離され発電特性が得られたと考えられる。

従って、本研究により、可視光・赤外光領域を活用した新概念の SWNTs/TMD ヘテロ接合光電変換デバイスの創製に成功したといえる。

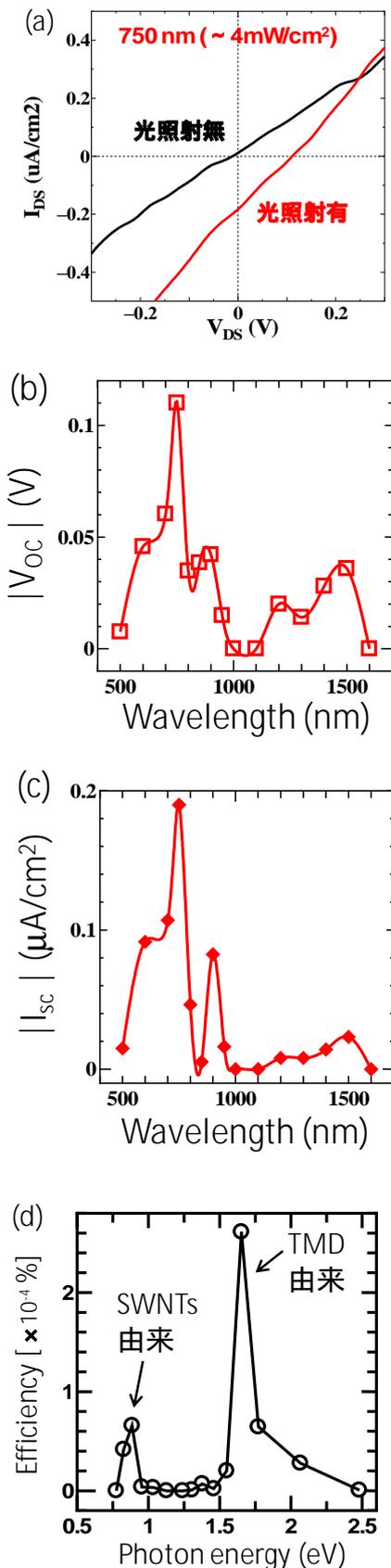


図 3: SWNTs/TMD ヘテロ接合デバイスの(a) アークランプ照射における発電特性, 及び (b),(c) 照射光波長依存性((b) $V_{oc}$ , (c) $I_{sc}$ ). (d) SWNTs/TMD ヘテロ接合デバイスの発電効率に関する照射光エネルギー依存性

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

U. Khalilov, A. Bogaerts, B. Xu, T. Kato, T. Kaneko, and E. C. Neyts: How the alignment of adsorbed ortho H pairs determines the onset of selective carbon nanotube etching, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 9, No. 4, pp. 1653-1661, 2017.

DOI:10.1039/C6NR08005G

T. Kato and T. Kaneko: Transport Dynamics of Neutral Excitons and Trions in Monolayer  $WS_2$ , *ACS Nano*, 査読有, Vol. 10, No. 10, pp. 9687-9694, 2016.

DOI:10.1021/acsnano.6b05580

A. Stergiou, Z. Liu, B. Xu, T. Kaneko, C. P. Ewels, K. Suenaga, M. F. Zhang, M. Yudasaka, and N. Tagmatarchis: Individualized p-Doped Carbon Nanohorns, *Angewandte Chemie International Edition*, 査読有, Vol. 55, No. 35, pp. 10468-10472, 2016.

DOI:10.1002/anie.201605644

H. Suzuki, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa, and T. Kato: Wafer scale fabrication and growth dynamics of suspended graphene nanoribbon arrays, *Nature Communications*, 査読有, Vol. 7, pp. 11797-1-10, 2016.

DOI:10.1038/ncomms11797

C. Moon, T. Kobayashi, K. Itoh, R. Hatakeyama, and T. Kaneko: Ion Scale Nonlinear Interaction Triggered by Disparate Scale Electron Temperature Gradient Mode, *Physics of Plasmas*, 査読有, Vol. 22, No. 5, pp. 052301-1-6, 2015.

DOI:10.1063/1.4919856

T. Kato, E. Neyts, Y. Abiko, T. Akama, R. Hatakeyama, and T. Kaneko: Kinetics of Energy Selective Cs Encapsulation in Single-walled Carbon Nanotubes for Damage-free and Position-selective Doping, *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, Vol. 119, No. 21, pp. 11903-11908, 2015.

DOI:10.1021/acs.jpcc.5b00300

S. C. Cho, T. Kaneko, H. Ishida, and R. Hatakeyama: "Nitrogen-Atom Endohedral Fullerene Synthesis with High Efficiency by Controlling Plasma-Ion Irradiation Energy and  $C_{60}$  Internal Energy", *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 117, No. 12, pp. 123301-1-5, 2015.

DOI:10.1063/1.4916247

T. Kato and T. Kaneko: Optical Detection of a Highly Localized Impurity State in Monolayer Tungsten

Disulfide, ACS Nano, 査読有, Vol. 8, No. 12, pp. 12777-12785, 2014.

DOI:10.1021/nn5059858

B. Xu, T. Kato, K. Murakoshi, and T. Kaneko: Effect of Ion Impact on Incubation Time of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Plasma Chemical Vapor Deposition, Plasma and Fusion Research: Rapid Communications, 査読有, Vol. 9, pp. 1206075-1-3, 2014.

DOI:10.1585/pfr.9.1206075

H. Suzuki, T. Kato, and T. Kaneko: Improvement of Electrical Device Performances for Graphene Directly Grown on a SiO<sub>2</sub> Substrate by Plasma Chemical Vapor Deposition, Plasma and Fusion Research: Rapid Communications, 査読有, Vol. 9, pp. 1206079-1-3, 2014.

DOI:10.1585/pfr.9.1206079

Y. Abiko, T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko: Fabrication of Stable PN Junction Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films by Position Selective Cs Plasma Irradiation Method, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 518, pp. 012013-1-5, 2014.

DOI:10.1088/1742-6596/518/1/012013

S. Takahashi and T. Kaneko: Effects of the Electron Irradiation Energy on Synthesis of Gold Nanoparticles Using Gas-Liquid Interfacial Plasma, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 518, pp. 012022-1-5, 2014.

DOI:10.1088/1742-6596/518/1/012022

K. Tomita, K. Nagai, T. Shimizu, N. Bolouki, Y. Yamagata, K. Uchino, and T. Kaneko: Thomson scattering diagnostics of atmospheric plasmas in contact with ionic liquids, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 7, No. 6, pp. 066101-1-4, 2014.

DOI:10.7567/APEX.7.066101

T. Kaneko, S. Takahashi, and T. Kato: Structure Controlled Nanoparticle Conjugates Synthesized by Gas-Liquid Interfacial Plasmas, Materials Science Forum, 査読有, Vol. 783-786, pp. 1996-2001, 2014.

DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1996

[学会発表](計 100 件)

許 斌, 金子 俊郎, 加藤 俊顕: 表面機能化触媒を用いたプラズマCVDによる単層カーボンナノチューブのカイラリティ制御合成, プラズマ・核融合学会第 33 回年会, 東北大学(宮城県, 仙台市), 2016.11.29.

大北 若奈, 金子 俊郎, 加藤 俊顕: 数層遷移金属ダイカルコゲナイドショットキー型太陽電池発電機構, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 朱鷺メッセ(新潟県, 新潟市), 2016.9.16.

B. Xu, T. Kaneko, and T. Kato: Mass production of narrow chirality distributed single-walled carbon nanotubes by pulse plasma CVD, 16th International Conference on Nanotechnology, Sendai International Center, (Sendai, Japan), 2016.8.24.

T. Akama, W. Okita, T. Kaneko, and T. Kato: Fabrication of Schottky type solar cell with few-layer transition metal dichalcogenide, The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT16), University of Vienna (Vienna, Austria), 2016.8.11.

U. Khalilov, B. Xu, T. Kato, T. Kaneko, and E. C. Neyts: Stress as decisive parameter in the selective hydrogen etching of SWNTs, The 17th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT16), University of Vienna (Vienna, Austria), 2016.8.11.

T. Kaneko, T. Akama, and T. Kato: Infrared Solar Cells Using Plasma Processed Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes Thin Films, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC2016), Messe Graz (Graz, Austria), 2016.5.30.

赤間 俊紀, 加藤 俊顕, 金子 俊郎: 数層 WSe<sub>2</sub> ショットキー型太陽電池における光発電特性の高性能化, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 東京工業大学(東京都, 目黒区), 2016.3.21.

T. Akama, T. Kato, T. Kaneko: Photovoltaic features of few-layer WSe<sub>2</sub> schottky solar cells, 第 50 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 東京大学(東京都, 文京区), 2016.2.22.

B. Xu, T. Kato, and T. Kaneko: Effects of Time Parameter in Pulse Plasma CVD on Narrow-Chirality Distributed growth of Single-Walled Carbon Nanotubes, 9th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP9), Hawaii Convention Center (Honolulu, Hawaii, USA), 2015.10.15.

T. Kaneko, T. Akama, T. Kato, and R. Hatakeyama: Novel Infrared Solar Cells Using Plasma Processed Single-Walled

Carbon Nanotubes , Workshop on Nanomaterials for Energy Applications , AIST (Tsukuba, Japan) , 2015.9.29.

T. Akama, T. Kato, R. Hatakeyama and T. Kaneko : 単層カーボンナノチューブ/遷移金属ダイカルコゲナイドヘテロ接合太陽電池, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場 (愛知県, 名古屋市) , 2015.9.14.

T. Akama, T. Kato, R. Hatakeyama and T. Kaneko : Performance of solar cell fabricated with Cs encapsulated semiconducting single-walled carbon nanotube films , The Sixteenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15) , 名古屋大学 (愛知県, 名古屋市) , 2015.7.2.  
B. Xu, T. Kato, and T. Kaneko : High purity synthesis of narrow-chirality distributed single-walled carbon nanotube and its growth mechanism by pulse plasma CVD , The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15) , Nagoya University (Nagoya, Japan) , 2015.6.3.

T. Kaneko, T. Akama, T. Kato, R. Hatakeyama : Infrared Solar Cell with Multi Exciton Generation Based on PN Junction Carbon Nanotubes , 第 7 回 NEDO 革新国際シンポジウム, 東京大学 (東京都, 目黒区) , 2015.1.19.

B. Xu, T. Kato, and T. Kaneko : Pulse Plasma CVD for Narrow Chirality Distribution Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes , 第 24 回日本 MRS 年次大会, 横浜市開港記念会館 (神奈川県, 横浜市) , 2014.12.11.

R. Hatakeyama, T. Akama, T. Kato, and T. Kaneko : Novel-Concept Solar Cells Using Plasma-Functionalized SWNTs Thin Films , The 5th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasmaNano-V) , Melia Costa Del Sol Hotel (Malaga, Spain) , 2014.10.1.

赤間 俊紀, 加藤 俊顕, 安彦 嘉浩, 畠山 力三, 金子 俊郎 : 高配向半導体カーボンナノチューブ薄膜を用いた太陽電池の創製, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道大学 (北海道, 札幌市) , 2014.9.19.

T. Akama, T. Kato, Y. Abiko, R. Hatakeyama and T. Kaneko : Photovoltaic features of densely-arranged pn junction semiconducting single-walled carbon nanotube films Carbon Nanotube Films , 第 47 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学 (愛知県, 名古屋市) , 2014.9.3.

B. Xu, T. Kato, T. Kaneko : Synthesis of

(6,5) enriched single-walled carbon nanotubes with parameter-controlled plasma CVD process , The 15th IUMRS International Conference in Asia , Fukuoka University (Fukuoka, Japan) , 2014.8.28.

#### [ 図書 ] (計 2 件)

Rikizo Hatakeyama, Toshiaki Kato, Yongfeng Li, and Toshiro Kaneko: Plasma Doping Processes for CNT Devices, [Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes], Springer, pp. 143-164 (Total 289P), 2015.

金子俊郎, 畠山力三: 窒素原子内包フラーレンの合成, [フラーレン誘導体・内包技術の最前線], シーエムシー出版, pp. 143-150 (Total 247P), 2014.4.30.

#### [ 産業財産権 ]

##### 出願状況 (計 1 件)

名称: ショットキー型デバイス  
発明者: 加藤俊顕, 金子俊郎  
権利者: 国立大学法人東北大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2016-30492  
出願年月日: 2016.2.19  
国内外の別: 国内

##### 取得状況 (計 0 件)

#### [ その他 ]

##### ホームページ

<http://www.plasma.ecei.tohoku.ac.jp>

##### 機関リポジトリ

<http://ir.library.tohoku.ac.jp/>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

金子 俊郎 (KANEKO, Toshiro)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 30312599

### (2) 研究分担者

加藤 俊顕 (KATO, Toshiaki)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20502082

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし