

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06309

研究課題名(和文)ヘテロ構造ナノ粒子の配向制御と構造特異的機能の発現

研究課題名(英文)Control and Structural Specific Function of Heterostructured Nanoparticles Assembly

研究代表者

猿山 雅亮 (Masaki, Saruyama)

京都大学・化学研究所・特定助教

研究者番号：50636628

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：新規CuInS<sub>2</sub>/CdSヘテロ構造ナノテトラポッドの合成に成功した。過渡吸収分光測定によって、CuInS<sub>2</sub>相で生成した励起電子は、CdS相にも移動し、テトラポッド全体に渡って非局在化していることが明らかになった。シェル厚が異なるCdSeコア@CdSシェルナノ粒子を合成し、単一粒子発光測定を行ったところ、厚いシェルのナノ粒子ほど、バイエキシトンの輻射再結合確率が増加することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We synthesized CuInS<sub>2</sub> (core) /CdS (arms) nanotetrapods. Transient absorption spectroscopy showed that excited electrons generated in CuInS<sub>2</sub> core transfer to CdS arms, and delocalized at whole tetrapod structure. We also synthesized CdSe (core) @ CdS (shell) with various shell thickness. Single dot spectroscopy revealed that CdSe@CdS with thicker shell has higher radiative recombination rate of biexcitons.

研究分野：コロイド界面化学

キーワード：ナノ粒子 半導体 ヘテロ接合 電荷分離 蛍光

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の発展のために次世代エネルギーの利用が不可欠であり、中でも地球上に無尽蔵に降り注ぐ太陽光を利用するための研究が活発に行われている。特に太陽電池や水分解光触媒が広く研究され、どちらも太陽光を吸収し自由キャリアを生成する半導体が利用される。自由キャリアをエネルギーとして外部に取り出すためには、励起電子とホールを空間的に分離させる必要がある。そのためには、半導体/半導体または半導体/金属のヘテロ接合を形成させ、ポテンシャル勾配を発生させて自由キャリアの分離を促す必要がある。光エネルギー変換素子の作製には蒸着などの真空プロセスが用いられているが、より省エネルギーな製造法として、液相合成されたナノ粒子を用いる湿式法が注目されている。溶液プロセスで合成された、異なる半導体同士をヘテロ接合させたナノ粒子は、粒子内での効率的な電荷移動特性をもたせることで、湿式プロセスによる光エネルギー変換デバイスのためのビルディングブロックとして期待されており、選択的に合成する手法の開発と、粒子内でのキャリアダイナミクスの解明が重要である。

2. 研究の目的

異なる半導体同士を粒子内で接合させた半導体ヘテロ構造ナノ粒子の選択的合成法を確立し、そのキャリアダイナミクスを測定することで、光エネルギー変換デバイスのためのビルディングブロックとしての性能を評価する。また、それらのヘテロ構造ナノ粒子の配列制御を行うことで、キャリアの流れる方向をそろえ、光エネルギー変換効率を向上させることを最終的な目的とする。

3. 研究の方法

異なる半導体同士を接合させたヘテロ構造ナノ粒子を合成し、光吸収により生成したキャリアの挙動について種々の分光測定によって評価した。具体的には、長波長光励起による電荷分離状態の形成を指向して、液相合成法を用いて CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子から異方的な CdS ナノロッドを成長させて CuInS<sub>2</sub>/CdS ヘテロ構造ナノテトラポッドの合成を試みた。種々の波長のポンプ光を使用した過渡吸収分光測定により、ナノ粒子内の励起電子の挙動を追跡した。また、異なる体積比をもつヘテロ構造ナノ粒子内のバイエキシトンの挙動を明らかにするために、種々のシェル厚をもつ CdSe@CdS コアシェルナノ粒子の化学的液相法による合成と、単一粒子分光測定を行った。

4. 研究成果

(1) CuInS<sub>2</sub>/CdS ヘテロ構造ナノテトラポッドの合成と電荷分離特性

カルコパイライト型の結晶構造を有する CuInS<sub>2</sub> は約 1.5 eV のバンドギャップをもち、

太陽光を効率よく吸収する半導体として有用である。長波長の光励起による電荷分離状態の形成を指向し、CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子をコアとして、ロッド上の CdS アームを成長させることにより、CuInS<sub>2</sub>/CdS ヘテロ構造ナノテトラポッドの合成を行った (図 1a)。

コアの CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子は、Cu(acac)<sub>2</sub>、In(acac)<sub>3</sub>、オレイルアミンの *o*-ジクロロベンゼン溶液を加熱したところに、硫黄の *o*-ジクロロベンゼン溶液を注入し、しばらく加熱することで合成した。CdS アームの成長は、CdO、トリオクチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィン、オクタデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸の混合溶液を加熱したところに、先に合成した CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子と硫黄のトリオクチルホスフィンの溶液を注入して行った。反応後に精製を行い、CuInS<sub>2</sub>/CdS ヘテロ構造ナノテトラポッドを得た。

高分解能 STEM 観察により、カルコパイライト型 CuInS<sub>2</sub> コアの(-1-1-2)面とウルツ鉱型 CdS の(001)面が接合していることが分かった (図 1b)。また、ホスホン酸配位子の影響により、ウルツ鉱型 CdS の(001)面以外の成長が著しく抑制され、(001)方向の成長が優位になったことで、CdS がロッド状に成長した。さらに、カルコパイライト型 CuInS<sub>2</sub> は(-1-1-2)面と等価な面を四面体方向に 4 つ有しており、それぞれから CdS ロッドが成長することで、テトラポッド構造が選択的に得られたと考えられる。

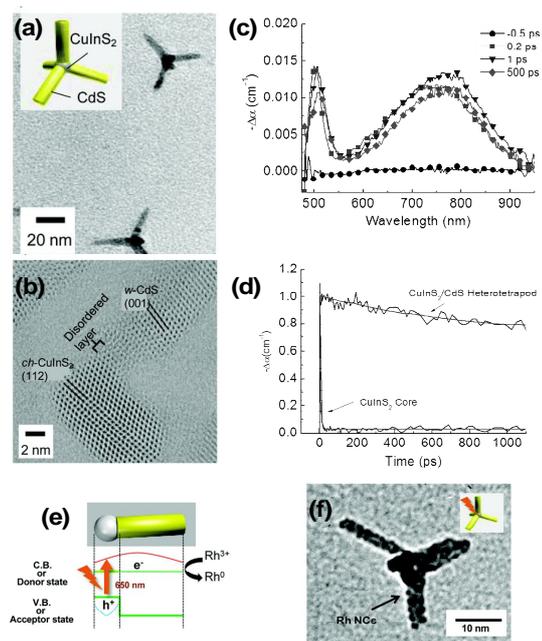


図 1. CuInS<sub>2</sub>/CdS ナノテトラポッドの(a) TEM 像、(b) 高分解能 STEM 像、(c) 異なる時間における過渡吸収スペクトル (pump = 650 nm)、(d) 770 nm でのブリーチング寿命、(e) 推定されるバンド構造の模式図。(f) CuInS<sub>2</sub>/CdS/Rh ナノテトラポッドの TEM 像。

CuInS<sub>2</sub> コアを選択的に励起した後の過渡吸収スペクトル(図 1c)では、CuInS<sub>2</sub> コアと CdS アーム由来の吸収ブリーチングが同時に生じたことから、CuInS<sub>2</sub> コアと CdS アームの伝導帯下端の位置がほぼ同じである quasi-type II 型のヘテロ構造をもち、励起電子がテトラポッド全体に非局在化していることが示唆された(図 1e)。

また、この電子の非局在化により、CuInS<sub>2</sub>/CdS ナノテトラポッドにおける電荷分離寿命は、コアである CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子単独の寿命の 330 倍もの長さがあることが分かった(図 1d)。このことを利用し、CdS では吸収できない長波長(594 nm)の照射によって、CdS アーム上で Rh ナノ粒子を光析出させ、CuInS<sub>2</sub>/CdS/Rh ナノテトラポッドの合成にも成功し、太陽光に多く含まれる波長領域の光を効率よく利用できることを示した(図 1f)。CuInS<sub>2</sub>/CdS ナノテトラポッドの有する高い光捕集能、指向的な光誘起電荷分離、電荷分離状態の長寿命化などの特長は光エネルギー変換に適しており、高効率光触媒への応用が期待される。

## (2) 厚いシェルをもつ CdSe@CdS コアシェルナノ粒子の発光特性

Cd カルコゲニドは安定で高品質な可視光応答半導体として広く利用されている。我々は CdS と CdTe の組み合わせのヘテロ構造ナノ粒子を選択的に合成する方法を見出し、ナノ粒子内で電荷分離状態が効率よく生成することを報告している(Saruyama *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17598.)。本研究では、CdSe と CdS のヘテロ構造におけるキャリアダイナミクスの解明を行った。具体的には、約 3 nm の CdSe ナノ粒子に 10~33 層の CdS シェルを被覆した CdSe@CdS コアシェル型ナノ粒子の光学特性について研究を行った。

コアの CdSe ナノ粒子(平均 3.2 nm)は、オレイン酸 Cd、オクタデシルアミン、トリオクチルホスフィンオキシドを加熱したところに、Se のトリオクチルホスフィン溶液を注入することで合成した(図 2a)。CdS シェル被覆は、加熱した CdSe コアナノ粒子のオクタデセン溶液に、オレイン酸 Cd、硫黄、トリオクチルホスフィン、オクタデセンの混合溶液をシリンジポンプでゆっくり(1 mL/h)と注入することで行った。注入途中にシリンジで少量ずつ回収することで、様々なシェル厚をもつ CdSe@CdS コアシェルナノ粒子を得た(図 2b-d)。

CdSe@CdS ナノ粒子は、CdSe 由来の強い発光を示すことから、励起子は CdSe コアに局在化することが示された。異なるシェル厚をもつ CdSe@CdS ナノ粒子内でのバイエキシトンの挙動を解明するために、単一粒子発光測定を行ったところ、バイエキシトンとエキシトンの輻射再結合確率の比は、シェルが厚いほど大きくなった(図 2e)。これは、より厚いシェルのナノ粒子では、2 つのホー

ルがコア部で形成する大きなクーロンポテンシャルによって、バイエキシトンがコアに強く局在化され、輻射再結合確率が増幅されたためと考えられる(図 2f)。

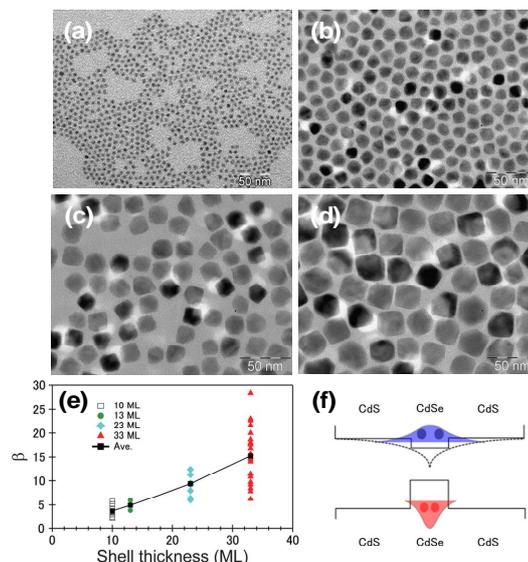


図 2. (a) CdSe コア、(b) CdSe@13 層 CdS、(c) CdSe@23 層 CdS、(d) CdSe@33 層 CdS コアシェルナノ粒子の TEM 像。(e) 値とシェル厚の関係。(f) バンド構造とバイエキシトン分布の模式図。

これらの知見は、半導体材料の種類だけでなく、各相の形状や体積などを考慮することで、バンド構造やキャリアの波動関数分布の精密な制御が可能であることを示し、高効率な電荷分離または発光デバイスのビルディングブロックとして最適なナノ構造体の創製につながると考えられる。

## 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 4 件)

1. M. Sakamoto, K. Inoue, M. Okano, M. Saruyama, S. Kim, Y.-G. So, K. Kimoto, Y. Kanemitsu, and T. Teranishi, "Light-Stimulated Carrier Dynamics of CuInS<sub>2</sub>/CdS Heterotetrapod Nanocrystals", *Nanoscale* **2016**, 8, 9517-9520.
2. 猿山雅亮, 坂本雅典, 寺西利治, 「半導体ヘテロ構造ナノ粒子のキャリアダイナミクス」, *光化学*, **2017**, 47, 145-151.
3. N. Hiroshige, T. Ihara, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Kanemitsu, "Coulomb-Enhanced Radiative Recombination of Biexcitons in Single Giant-Shell CdSe/CdS Core/Shell Nanocrystals", *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 1413-1418.
4. N. Yarita, H. Tahara, T. Ihara, T. Kawawaki, R. Sato, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y.

Kanemitsu, "Dynamics of Charged Excitons and Biexcitons in CsPbBr<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystals Revealed by Femtosecond Transient-absorption and Single-dot Luminescence Spectroscopy", *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 1961-1966.

〔学会発表〕(計 10 件)

1. M. Saruyama, M. Sakamoto, T. Teranishi, "Transformation of CdS nanocrystals into CdS/CdTe heterodimers through the partial anion exchange reaction", ICCST-13, 2016/5/26, Nagaragwa Convention Center.
2. M. Sakamoto, M. Okano, M. Saruyama, Y. Kanemitsu, T. Teranishi, Investigation on Light-stimulated Carrier Dynamics in CdS/CdTe Nanopencils, ICCST-13, 2016/5/26, Nagaragawa Convention Center.
3. N. Hiroshige, T. Ihara, M. Saruyama, T. Teranishi, Y. Kanemitsu, "Enhancement of Biexciton Emission in Giant CdSe/CdS Nanocrystals Revealed by Single dot Spectroscopy - Implication for Light-emitting Device Efficiencies, 2016 MRS Fall meeting, 2016/11/27, Boston, USA.
4. 広重直、井原章之、猿山雅亮、寺西利治、金光義彦、「単一 CdSe/CdS ナノ粒子の励起子分子発光：クーロン相互作用による増強」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/15、パシフィコ横浜
5. 広重直、井原章之、猿山雅亮、寺西利治、金光義彦、単一 CdSe/CdS ナノ粒子におけるカスケード発光：クーロン相互作用による励起子分子発光増大」、日本物理学会 2016 年秋季年会、2017/9/15、金沢大学
6. 鎗田直樹、田原弘量、井原章之、川脇徳久、佐藤良太、猿山雅亮、寺西利治、金光義彦、「CsPbBr<sub>3</sub> ペロブスカイトナノ粒子の作製と光学特性」、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016/9/15、朱雀メッセ
7. 鎗田直樹、田原弘量、井原章之、川脇徳久、佐藤良太、猿山雅亮、寺西利治、金光義彦、「CsPbBr<sub>3</sub> ペロブスカイトナノ粒子の高速光学応答：パイエキシトンとトリオン」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017/3/15、パシフィコ横浜
8. 猿山雅亮、坂本雅典、秋山誠治、山田太郎、堂免一成、寺西利治、「酸素生成用リン化ニッケル@酸化鉄ナノ粒子の合成」、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016/12/20、横浜開港記念会館
9. 猿山雅亮、坂本雅典、秋山誠治、山田太郎、堂免一成、寺西利治、「遷移金属リン化合物ベースコア@シェルナノ粒子の合成と酸素生成触媒活性」、日本化学会第 97 春季年会、2017/3/17、慶応大学
10. 水野弘樹、猿山雅亮、寺西利治、「Synthesis

of Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> Perovskite Nanorods」、2017/3/17、日本化学会第 97 春季年会、慶応大学

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

猿山 雅亮 (SARUYAMA, Masaki)  
京都大学・化学研究所・特定助教  
研究者番号：50636628

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

( )