

太陽光の有効利用を目指した新規半導体 ヘテロ構造ナノ粒子の開発

京都大学 化学研究所 猿山雅亮

Development of Novel Semiconductor Heterostructural Nanoparticles
towards Efficient Usage of the Sunlight

Masaki Saruyama

Institute for Chemical Research, Kyoto University

太陽光を効率よく吸収可能なナローバンドギャップ半導体を含む半導体ヘテロ構造ナノ粒子の選択的合成法の開発と、粒子内キャリアダイナミクスの測定および光触媒活性の評価を実施した。化学的液相合成法により、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ナノ粒子に CdS 層を選択的に成長させることで CZTS/CdS ヘテロ構造ナノ粒子を選択的に得ることに成功した。過渡吸収測定により、CZTS 層のみを励起できる 600 nm 照射後に CdS 層のバンド端由来のブリーチング (470 nm) が見られ、CZTS 中の励起電子が CdS 層に移動したことが分かった。このブリーチングは > 2 ns 後も維持されたことから、空間的な電荷分離状態が励起子の長寿命化に寄与することを確認した。光触媒活性の評価として水中での Rhodamine B の光還元反応を行い、> 590 nm での照射条件で CZTS/CdS ヘテロ構造ナノ粒子が CZTS ナノ粒子単体と比べて高い色素分解速度を示したことから、p-n 接合形成によって長波長光における量子効率が改善することを実証した。

We developed the selective synthesis of semiconductor heterostructural nanoparticles, conducted measurements to reveal the carrier dynamics in heterostructural nanoparticles, and applied the photocatalytic reactions. In chemical liquid phase method, CdS growth on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles selectively yielded CZTS/CdS heterostructural nanoparticles. Transient absorption spectroscopy revealed that state-filling bleaching of CdS band-edge (470 nm) was observed after excitation of CZTS phase at 600 nm, indicating the excited electrons in CZTS transferred to CdS within nanoparticles. This bleaching signal continued until > 2 ns, which suggests that spatial charge separation contributed to the prolonged lifetime of excitons in the nanoparticle. Faster photoreduction rate of Rhodamine B molecule was observed with CZTS/CdS NPs than CZTS NPs, which demonstrates the formation of nanoscale p-n junction improved the quantum efficiency of photocatalytic reaction.

1. はじめに

持続可能なエネルギー源を用いたクリーンな燃料生成システムの構築は、地球温暖化抑制のために強く望まれており、特に太陽光エネルギーを利用した酸化還元反応による分子返還反応は、持続可能な系として広く研究されている。太陽エネルギーを有効に利用するた

めには、可視～近赤外光まで強く応答する光触媒を用いることが望ましい。Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂(CIGSe)やCuZnSnS₄(CZTS)はおよそ1000 nmの近赤外光まで吸収できる狭いバンドギャップをもつ直接遷移型p型半導体であり、太陽電池の吸収層に用いることで20%超の発電効率を示すものも報告されている¹⁾。太陽電池内ではCIGSe上にn型半導体のCdSがヘテロ接合され、p-n接合界面においてCIGSe内の励起電子がCdSに移動して電荷分離が促進されることで、電子とホールを外部に取り出している。このp-n接合構造をナノサイズにスケールダウンし、つまりCIGSe/CdSまたはCZTS/CdSヘテロ接合を有するナノ粒子を選択的に合成できれば、近赤外光まで利用できる高効率均一系光触媒としての利用が期待できると考えた。

上記背景を踏まえ、本研究では、化学的液相法を駆使し、狭いバンドギャップをもつCIGSeやCZTSとCdSからなる半導体ヘテロ構造ナノ粒子を精密に合成する手法を開発するとともに、フェムト秒過渡吸収測定によるそれらナノ粒子内の励起子ダイナミクスの観察を実施した。また、これらナノ粒子を水分散均一系光触媒として活用できることを実証し、長波長光を有効利用するための高効率均一系光触媒システムを構築することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 合成

CZTS ナノ粒子：CuCl₂、ZnO、SnCl₄にオレイルアミン、オレイン酸を加え、N₂雰囲気、100℃に加熱したところにtert-ドデカンチオール/1-ドデカンチオール(10/1 vol/vol)を加え、250℃で1時間保持した。生成物は2-プロパノールとクロロホルムで精製した。

CZTS/CdSヘテロ構造ナノ粒子：CZTSナノ粒子、ジエチルジチオカルバミン酸Cd、トリオクチルアミン、オレイルアミンを混合し、N₂雰囲気下、150℃で30分保持した。生成物は2-プロパノールとクロロホルムで精製した。

2.2 高速分光測定

CZTSまたはCZTS/CdSナノ粒子のクロロホルム溶液に、波長600 nmのレーザーパルス照射後0–2.5 nsの400–950 nmにおける吸収を白色レーザーパルスで測定した。

2.3 光触媒活性評価

CZTSおよびCZTS/CdSナノ粒子をメルカプトウンデカン酸で配位子交換し、水溶性にした。Rhodamine B水溶液にナノ粒子を分散させ、>590 nmの光を照射し経過時間ごとのRhodamine B由来の吸光度をモニタすることで、Rhodamine Bの光触媒的分解速度を評価した。

3. 結果と考察

3.1 ヘテロ構造ナノ粒子の選択的化学合成

まずナローバンドギャップ半導体としてCuInSe₂ナノ粒子($E_g = 1.0$ eV)²⁾を合成したが、過渡吸収測定の結果、プローブ可能な1000 nmまでの範囲ではCuInSe₂ナノ粒子由来のブリーチングの裾しか観測されなかったことから、バンドギャップが現有の測定系では狭すぎてキャリア挙動の詳細な評価が困難であることが分かった。そこで、わずかに広いバ

ンドギャップをもつ CZTS ($E_g = 1.4$ eV) ナノ粒子(約 12 nm)を合成したところ (Fig. 1a)、過渡吸収スペクトルにおいて 850 nm にバンド端ブリーチングのピークが見られ、分光測定可能なナローバンドギャップ半導体として適していることが分かった。CZTS ナノ粒子をベースとして、液相中でジエチルジチオカルバミン酸 Cd を熱分解³⁾することで、CZTS ナノ粒子表面に 3 nm 程度の CdS ナノ粒子を選択的に接合させることに成功した (Fig. 1b)。STEM による格子像から、CZTS と CdS が結晶方位をそろえて接合していることが確認できた (Fig. 1c)。XRD 測定では CZTS と CdS に由来する回折パターンが得られ、STEM-EDS マッピングによる Cu と Cd の元素マッピングから、それぞれコアと周囲に偏在していることを確認した (Fig. 1d)。XRD ではウルツ鉱型の CZTS 相と弱い CdS 相由来の回折ピークが見られた (Fig. 1e)。吸収スペクトルは CZTS と CdS の吸収の和となった (Fig. 1f)。

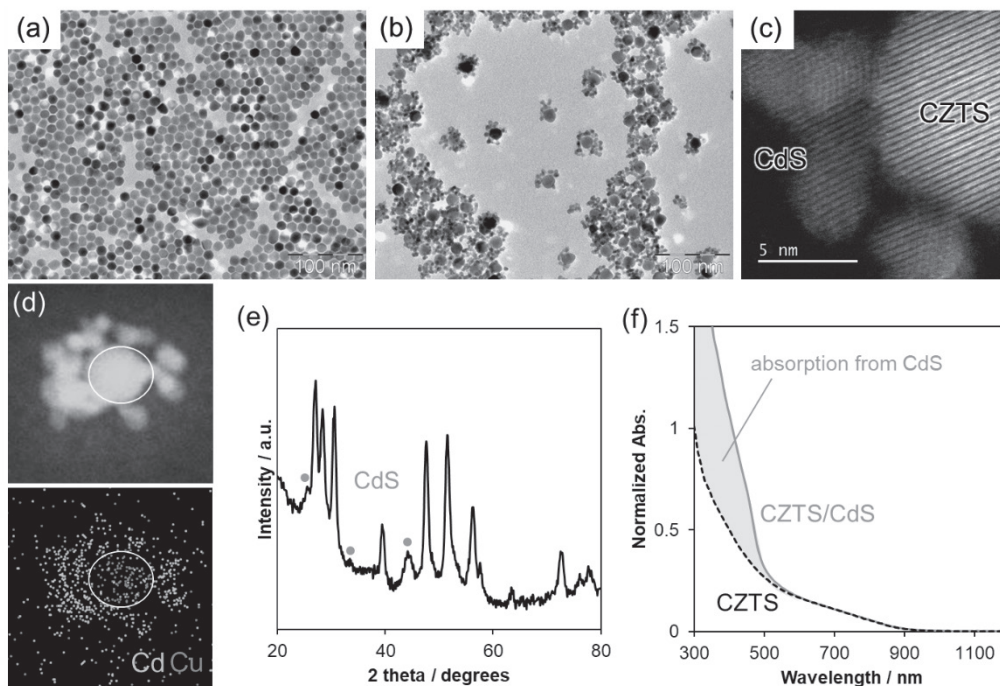


Fig. 1 TEM images of (a) CZTS and (b) CZTS/CdS nanoparticles. (c) High-resolution STEM image of CZTS/CdS interface. (d) HAADF-STEM image and EDS mapping of a single CZTS/CdS nanoparticle. Inset circle indicates the CZTS core. (e) XRD pattern and (f) UV-vis-NIR absorption spectra of CZTS and CZTS/CdS nanoparticles.

3.2 CZTS/CdSヘテロ構造ナノ粒子内の過渡吸収測定

上記で得られた CZTS/CdS ヘテロ構造ナノ粒子について、粒子内の励起キャリアダイナミクスを調べるために過渡吸収測定を行った (Fig. 2a)。励起ポンパルスには CZTS 層のみが吸収できる 600 nm に設定した。励起後、CZTS のバンドギャップ由来の 850 nm に state-filling による吸収のブリーチングが現れ (図 2c)、同時に 470 nm でもブリーチングが見られた (Fig. 2f)。470 nm は CdS のバンドギャップエネルギーに近く、かつ CZTS ナノ粒子ではこのブリーチングは見られなかったことから (Fig. 2c)、CZTS 中の励起電子が CdS 層に移動したことに起因するものであることが分かった (Fig. 2b)。470 nm のブリーチングは 2.5 ns 後でも維持されていることから (Fig. 2f)、ヘテロ接合形成により実現した空間的な電荷分離状態は長時間維持されることも実証された⁴⁾。

光触媒活性の評価として水中での色素(Rhodamine B)の光還元反応を行った。水溶性配位子への配位子交換を行った後、 >590 nmでの照射条件で CZTS/CdS ヘテロ構造ナノ粒子が CZTS ナノ粒子単体と比べて高い色素分解速度を示したことから (Fig. 3)、p-n 接合形成によって長波長光における量子効率が改善することを実証した。

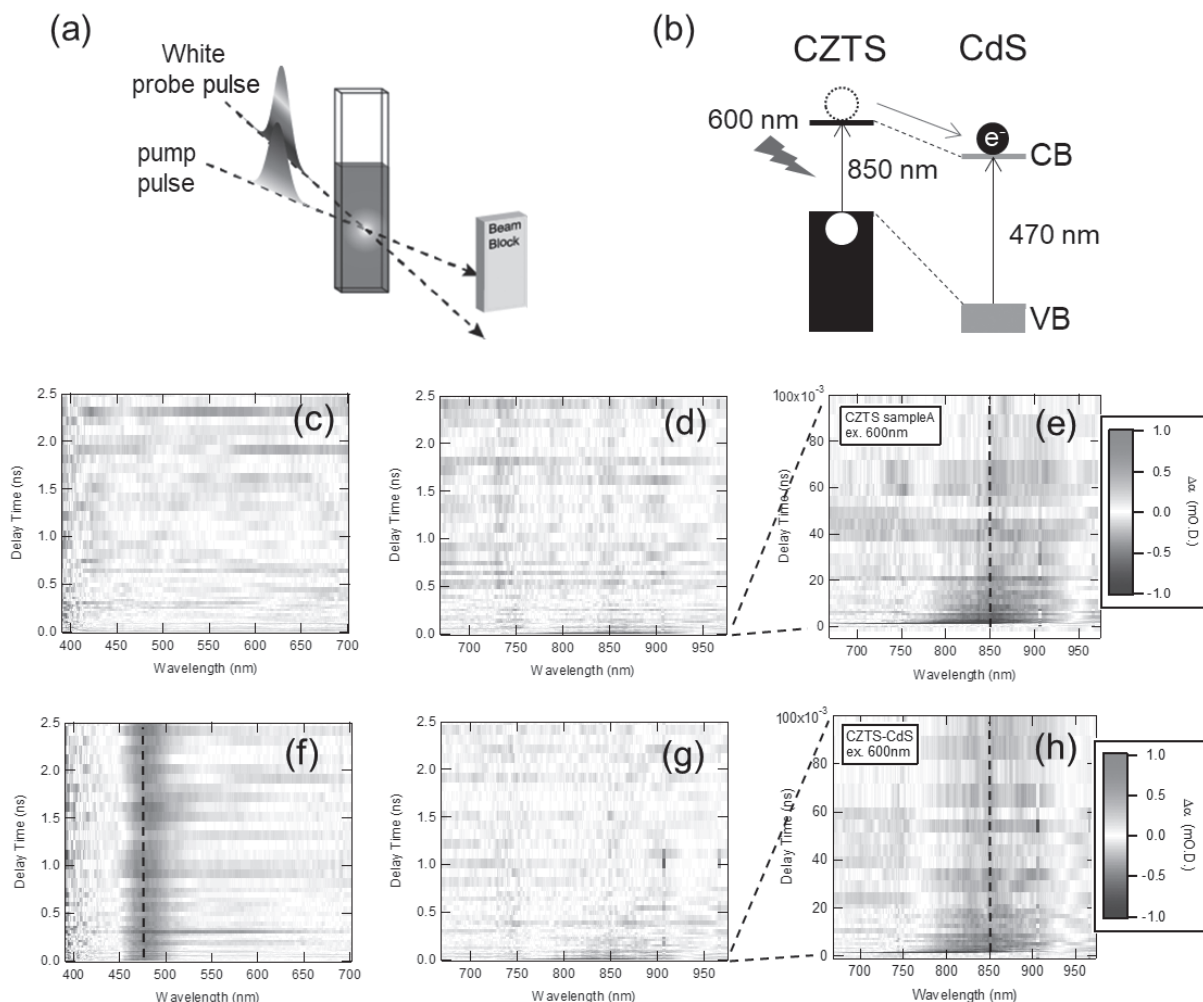


Fig. 2 (a) Schematic illustration of transient absorption measurement. (b) Expected carrier dynamics between CZTS and CdS phases in heterostructure. Time-evolved transient absorption intensity of (c-e) CZTS and (f-h) CZTS/CdS nanoparticles probed at (c,f) 400–700 nm and (d-h) 700–950 nm. (e) and (h) show the early stage (0–0.1 ns) of (d) and (g), respectively. Excitation = 600 nm. Black dashed lines indicate the bandgap energy of (f) CdS and (e,h) CZTS nanoparticles.

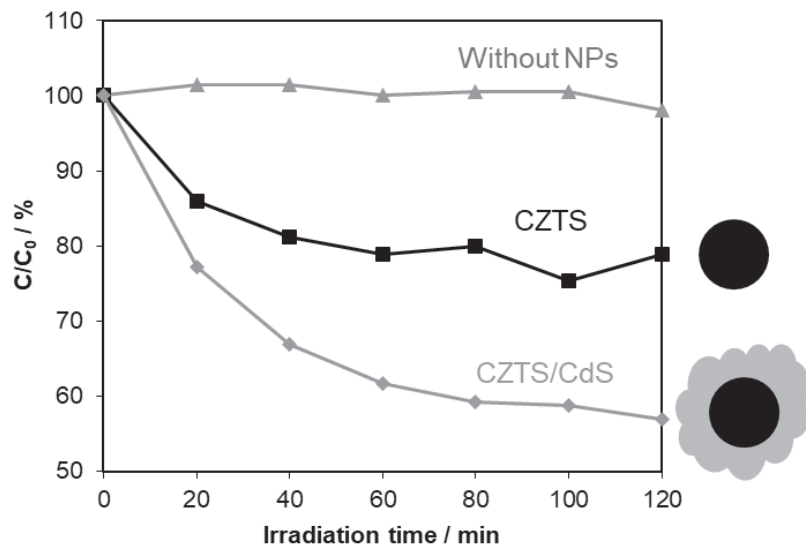


Fig. 3 Time-evolved absorption of Rhodamine B at 553 nm with no nanoparticles, CZTS nanoparticles, and CZTS/CdS nanoparticles under visible light irradiation (>590 nm).

4. 結論

化学的液相法によって、CZTS ナノ粒子上に CdS ナノ粒子を選択的に成長させることに成功し、ナローバンドギャップ半導体を含む p-n 接合ヘテロ構造ナノ粒子を得ることができた。この CZTS/CdS ナノ粒子について過渡吸収測定を行い、CZTS 内で生成した励起電子が CdS に移動することを確認でき、励起子の空間的分離による長寿命化が達成された。この性質は Rhodamine B の分解反応に対する光触媒活性の向上に寄与した。

5. 謝辞

本研究は、2019 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

6. 参考文献

1. K. Pal et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2019**, *196*, 138–156.
2. M. G. Panthani et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16770–16777.
3. Z. Lian, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2446–2450.
4. M. Saruyama et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17598–17601.