

銀ナノキューブをテンプレートとする半導体薄膜の電気化学的作製

(名大院・工¹, 名大・エコトピア研²) 中野 愛¹, 岡崎健一¹, 山崎 順², 田中信夫², 鳥本 司¹

Electrochemical Preparation of Semiconductor Thin Films on Silver Nanocubes

(Nagoya Univ.¹, EcoTopia Science Institute²) Megumi Nakano¹, Ken-ichi Okazaki¹, Jun Yamasaki², Nobuo Tanaka², Tsukasa Torimoto¹

【序】 半導体ナノ結晶は、より大きなバルク結晶とは異なり、その光吸収特性がサイズにより制御可能である。現在、これを応用して、高効率な光電変換デバイスの作製が試みられている。中でも、硫化鉛(PbS)は、その有効質量が非常に小さいために量子サイズ効果を顕著に示し、粒径・膜厚によりそのバンドギャップを近赤外(0.41 eV)から可視光領域まで変化させることが可能である。これまでに、原子レベルで精度よく半導体ナノ結晶の膜厚を制御する方法として電気化学的原子層積層法(Electrochemical Atomic Layer Deposition; ECALD)が報告されている⁽¹⁾。この手法は、Underpotential Deposition(UPD)を利用した薄膜作製法である。半導体の構成元素を交互に UPD することで半導体薄膜を作製するため、その膜厚を UPD サイクル数によって原子レベルで制御することができる。本研究では、可視光領域にプラズモン吸収を持つ銀ナノキューブをテンプレートに用い、ECALD 法により PbS 薄膜を銀キューブ上に積層させることにより半導体/金属ナノ構造体の作製を試みた。また作製した構造体の光応答特性について評価した。

【実験】 ECALD 法のテンプレートに用いる銀ナノキューブは、ポリビニルピロリドン(PVP)存在下で硝酸銀をエチレングリコールにより還元することで作製した。得られた銀ナノキューブ分散溶液(粒子数濃度 4.8×10^7 particles dm^{-3}) 50 mm^3 を ITO 電極上に滴下、乾燥することで電極を作製した。作製した銀ナノキューブ担持 ITO 基板を作用極、Hg/Hg₂SO₄ 電極を参照極、白金を対極に用い、 2.5 mmol dm^{-3} Na₂S、あるいは 2.5 mmol dm^{-3} Pb(ClO₄)₂ 溶液を含む 0.1 mol dm^{-3} NaClO₄ 溶液中で、 -1.25 V および $-0.77 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ の電位を印加することによって、それぞれ、硫黄(S)および鉛(Pb)の UPD を行った。S および Pb の UPD を交互に行い、この操作を 20 サイクル行うことによって、銀キューブ上に半導体薄膜を形成させた。さらに、作製した半導体薄膜/金属ナノ構造体担持 ITO 基板の光電位化学特性を、正孔捕捉剤として 50 mmol dm^{-3} トリエタノールアミン(TEOA)を含む 0.1 mol dm^{-3} Na₂SO₄ 溶液中で光照射することによって評価した。

【結果と考察】 テンプレートに用いた銀ナノキューブの SEM 像を図 1(a)に示す、得られた銀ナノキューブは(100)面で囲まれた粒径 $125 \pm 7.2 \text{ nm}$ の立方体形状であった。この銀ナノキューブを ITO 電極上に担持しサイクリックボルタモグラム(CV)を測定することによって、

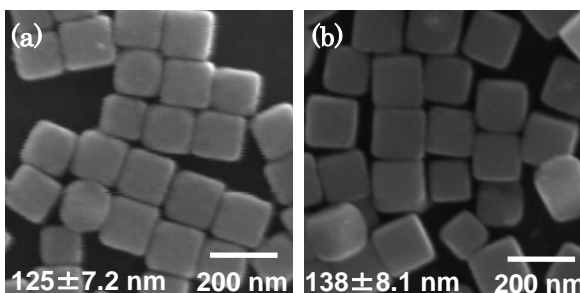


図 1 テンプレートとして用いた銀キューブ (a)と UPD サイクル 20 回後に得られた構造体(b) の SEM 像。

S および Pb の銀ナノキューブ上への UPD が、それぞれ、 -1.25 V および $-0.77\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ において起こることを確認した。S および Pb の UPD を交互に 20 回積層して作製した構造体の SEM 像を図 1(b) に示す。得られた構造体の粒径は $138 \pm 8.1\text{ nm}$ であり、テンプレートである銀ナノキューブの立方体形状を維持したまま粒径が

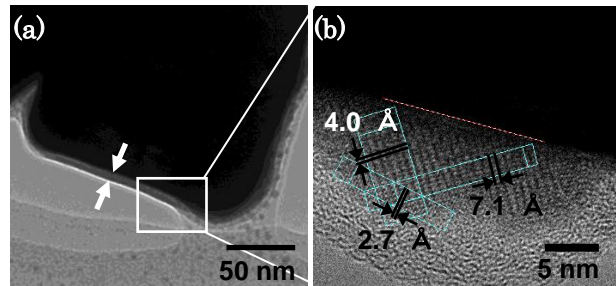


図 2 半導体薄膜/銀キューブ構造体の TEM 像(a)、および構造体表面の高分解 TEM 像(b)。

増大したことがわかった。得られた構造体の TEM 像および、銀ナノキューブ表面の HRTEM 像を図 2 に示す。TEM 像より、粒界が存在するものの、銀ナノキューブ表面全体に薄膜が生成していることがわかった。EDX 分析によって薄膜の組成分析を行ったところ、薄膜は Pb をわずかに含み、Ag と S が約 2:1 の比率で含有していた。HRTEM 像より求めた格子縞間隔、および電子回折パターン観察より、銀ナノキューブ上の薄膜は単斜晶 Ag_2S であり、 $\text{Ag}(100)$ 面に対し $\text{Ag}_2\text{S}(1-1-2)$ 面がエピタキシャル成長していることが示唆された。このことから、Pb の UPD 析出過程において Pb の析出量は非常に少なく、また、銀ナノキューブ表面に生成する Ag_2S 薄膜はおもに S の UPD 操作にともなう銀キューブ粒子の部分酸化によるものであることが示唆される。

得られた半導体薄膜/銀キューブ構造体に光照射を行ったところ、アノード光電流が観測された。光電流生成のメカニズムを図 3(a) に示す。光照射によって半導体薄膜中に電子-正孔対が生成し、正孔は、溶液中に存在する正孔捕捉剤である TEOA によって捕捉される。一方、光生成した電子は、銀キューブに注入され、ITO 電極に到達することによってアノード光電流を生じる。電極に、 $-0.4\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ の電位を印加して、ITO 電極側(図 3(a)下方)あるいは溶液側(図 3(a)上方)から光照射したときのアノード光電流の作用スペクトルを図 3(b) に示す。いずれも 500~600 nm 付近に光電流の立ち上がり波長が観察された。また、ITO 電極側から光を照射した場合には、400~500 nm 付近にピークがみられた。このピーク位置は銀ナノキューブのプラズモン吸収が生じる波長領域と一致しており、テンプレートである銀ナノキューブのプラズモン増強電場が銀表面の半導体薄膜の光電変換効率に影響を及ぼしていることが示唆される。

[参考文献] (1) B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 300, 543.

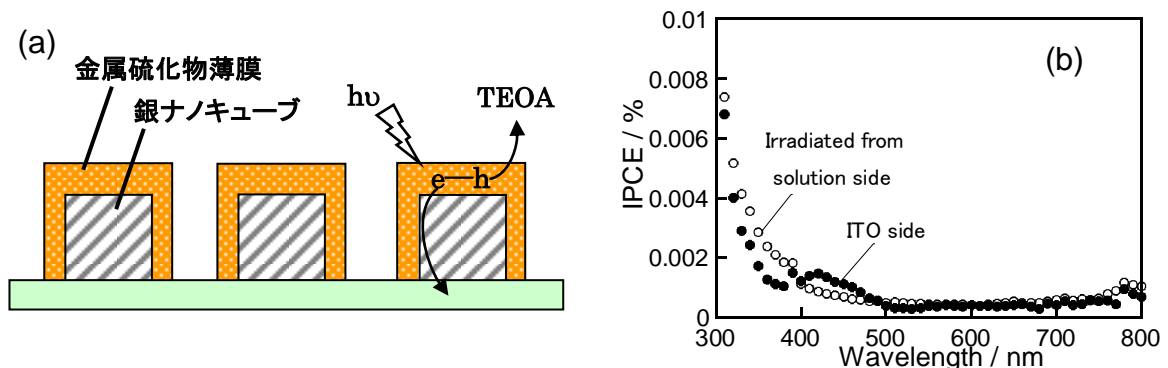


図 3 半導体薄膜/銀キューブの光電流生成メカニズム(a)、およびアノード光電流の作用スペクトル(b)。