

# 高圧技術によるカルコパイライトナノ粒子の粒子間隔の精密制御

## Precise control of particle spacing of chalcopyrite nanoparticles using high pressure techniques

武田 圭生, 林 純一, 葛谷 俊博, 関根ちひろ

室蘭工業大学 大学院工学研究科

〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1

Keiki TAKEDA\*, Junichi HAYASHI, Toshihiro KUZUYA, Chihiro SEKINE  
Muroran Institute of Technology,  
27-1 Mizumoto, Muroran, Hokkaido 050-8585, Japan

### 1 はじめに

数 nm 程の粒径を持つナノ粒子は、電子が 3 次元空間全方位から閉じ込められることから量子ドットとも呼ばれ、粒子サイズに応じて量子閉じ込め効果により発光特性などの物性を制御することができる。これらを利用した太陽電池などの新機能材料が盛んに研究されている。図 1 に示した結晶構造をもつカルコパイライト型  $\text{CuInS}_2$  や  $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子は、蛍光量子収率が高く、毒性元素を構成元素に含まないため、CdS 系蛍光性ナノ粒子の代替材料として注目されている。粒子の表面が有機配位子で修飾されたこれらのナノ粒子は、集積させると有機配位子がスペーサーとして働き、ナノ粒子間の距離を一定に保つことによりナノ粒子間に働く相互作用を制御している。長さの異なる有機配位子で表面を修飾することによりナノ粒子間隔を変える試みが行われており、ナノ粒子間隔が短くなると発光波長がレッドシフトすると報告されている[1]。ナノ粒子の集合体に圧力を印可することにより、ナノ粒子間隔を連続的に変化させることが期待できる。ナノ粒子を集積した次世代デバイスのナノ粒子の薄膜や結晶におけるナノ粒子間の相互作用のメカニズムと特徴を明らかにするため、高圧下におけるカルコパイライト型半導体ナノ粒子の構造を研究した。

### 2 実験

高圧下の実験にはダイヤモンドアンビルセルを使用した。キュレット径は 0.5mm, SUS301 ステンレススチールガスケットを使用した。圧力媒体はメタノール・エタノール 4 : 1 の混合液を使用し、凝集した状態の測定を行った。圧力はルビー蛍光法を利用して決定した。粉末 X 線回折及び小角散乱測定は BL18C において、放射光 X 線をそれぞれ 20keV、15.3keV に単色化して行った。

### 3 結果および考察

作成したナノ粒子径は透過電子顕微鏡による観察及び粉末 X 線回折線幅から見積ると、ドデカンチオールで表面を修飾した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子は約 2.3nm、約 3.2nm、 $\text{AgInS}_2$  ナノ粒子は 3nm 程度であった。ま

た、長さの短いオクタンチオールで修飾した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子は 2.6nm 程度であった。大気圧下では、粒子サイズの影響からブロードのピークではあるが、それらの回折指数から正方晶系であった。 $\text{CuInS}_2$  についての SAXS を測定すると図 2 のように中心付近に一本の大きな回折線が現れる。粒子径が 2.3nm と 3.2nm の試料では、それぞれ約 30Å、約 40Å 付近に大きなピークが現れる。凝集したナノ粒子は周期的に配列しており、ピーク位置は粒子間距離に相当するものと考えられる。また、表面配位子が短い 2.6nm の試料は 28Å 付近にピークを持ち、表面配位子の効果により粒子間距離が短くなっていると考えられる。加圧すると減少し、2.3nm のナノ粒子では大気圧下での 30Å から 8GPa で約 28Å となった。

### 参考文献

[1] J. Chang. *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 6358, (2017).

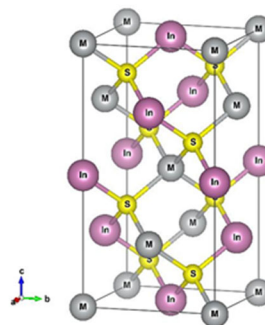


図 1  $\text{MInS}_2$  (M=Cu, Ag) の結晶構造

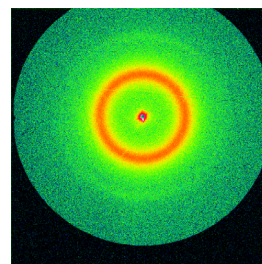


図 2  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の SAXS 像

\*ktakeda@mmm.muroran-it.ac.jp