

ヒートアップ法によるCuFeS₂量子ドットの 粒径制御

長谷川, 航平 / Hasegawa, Kohei

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030669>

ヒートアップ法による CuFeS₂ 量子ドットの粒径制御

Particle size control of CuFeS₂ quantum dots synthesized by a heat-up method

長谷川 航平

Kohei Hasegawa

指導教員 石垣 隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Copper iron sulfide (CuFeS₂) quantum dots(QDs) were synthesized by a heat-up method, which has advantages to ensure reproducibility and scale up of products. Experiments are conducted by changing synthesis temperature and type of reagent to investigate the parameters that affect the particle size of CuFeS₂ QDs. When tri-octyl-phosphine was used as the ligand reagent, monodisperse QDs of about 5 nm in size were obtained at 180°C. With oleic acid as the ligand reagent, QDs were synthesized as low as 140°C.

Key Words :Quantum dots, Heat-up method, Chalcopyrite

1. 緒言

量子ドットは直径 2~10 nm の半導体ナノ粒子である。粒径により発光波長が異なる量子サイズ効果を示すため、粒径制御による発光波長の調整が可能である。バンドギャップ 2 倍以上のエネルギーの照射時に、1 つの光子から複数の励起子を生成する多励起子生成を示し、バルク体では励起に利用されず熱として損失されるエネルギーを活用できる。多励起子生成により光電変換効率の向上が期待できるため、近年量子ドットを用いた太陽電池の研究が進んでいる。従来の量子ドットである CdTe、PbSe などは高い量子効率、鋭いスペクトル幅など優れた性質を持つ。一方で、構成元素に有害元素やレアメタルを含むため、環境、資源量の面で使用が制限される。有害元素を含まない代替材料の開発が進んでおり、CuInS₂、AgInS₂、CuFeS₂ などの三元化合物が注目されている。

本研究では、地殻存在比率の高い元素で構成される CuFeS₂ に着目した。CuFeS₂ は黄銅鉱という鉱物で天然に存在し、バルクで 0.5~0.6 eV のバンドギャップを示す n 型半導体である⁽¹⁾。

本研究の目的は、CuFeS₂ 量子ドットの粒径制御によるバンドギャップのチューニングである。先行研究により、一般的な量子ドットの合成法であるホットインジェクション法での CuFeS₂ 合成が報告されている⁽¹⁾。ホットインジェクション法では高温の反応溶液に原料前駆体を急速注入することで、均一な粒子径の量子ドットが得られる⁽²⁾。しかしこの手法には、再現性とスケールアップの点で課題があり、より簡便で工業化可能なプロセスの確立が求められる。そこで本研究ではヒートアップ法にて CuFeS₂ を合成し、粒径制御を試みた。この手法は原料を

全て単一容器中に加え目標温度まで一気に加熱する方式で、プロセスが簡便でスケールアップも容易である⁽³⁾。

本研究では加熱温度、反応時間、使用する配位子の種類による粒径への影響を調査した。配位子にはオレイン酸、トリオクチルホスフィン(TOP)の 2 種類を使用した。オレイン酸は原料の鉄と錯体を形成するが、HSAB 則によると、Fe-TOP 錯体よりも不安定であるため、より低温での熱分解が期待できる。この熱分解により CuFeS₂ 量子ドットが生成するため、オレイン酸を用いることで低温での合成が可能となる。TOP は結合力が高い配位子であるため、粒成長の抑制が期待できる。

2. 実験

2.1 CuFeS₂ 量子ドットの合成

200 ml 3 口フラスコにオレイルアミン(C₁₈H₃₇N)20 ml、TOP(C₂₄H₅₁P)0.5 ml、酢酸銅[II](Cu(OAc)₂)0.25 mmol、FeCl₂[II]0.25 mmol、硫黄 OLA 溶液 10 ml(0.5 mol/L)を入れ、アルゴン雰囲気下で 140-220°C まで加熱した。目標温度に達した後 60 分保持し、その後室温まで冷却した。得られた試料にエタノールとヘキサンを加えて遠心分離を行い、量子ドットを精製した。精製後はクロロホルムに分散させ保存した。上記の条件の内、TOP0.5 ml をオレイン酸 1 ml に変更し、同様の実験操作を行った。

2.2 CuFeS₂ 量子ドットの評価

生成物の結晶相を X 線回析(XRD)によって同定し、CuFeS₂ の(112)面の回折ピークから結晶子径を算出した。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて粒子形状の観察、一次粒子径の評価を行った。紫外可視分光法(UV-vis)にて吸光度を測定し、バンドギャップを評価した。

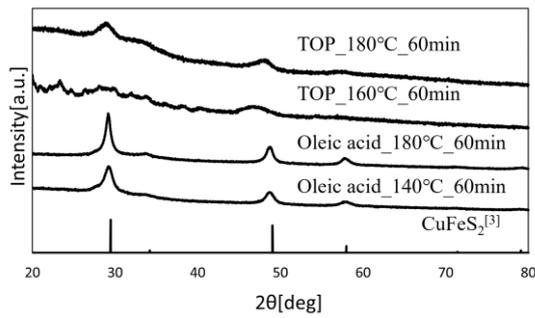


図 1. 140-180°C加熱で合成した CuFeS₂ の XRD

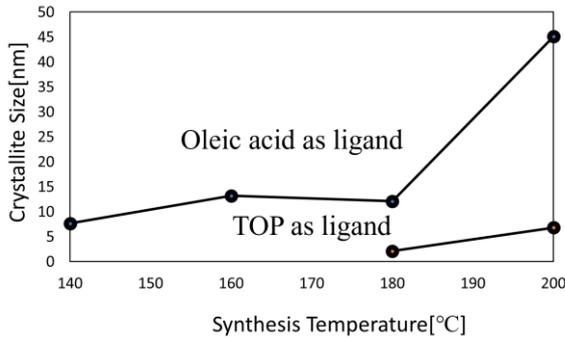


図 2. 加熱温度と結晶子サイズの関係

3. 結果と考察

量子ドットのサイズは加熱温度に依存するが、本研究では量子ドット表面に吸着する配位子の影響が大きい。配位子にトリオクチルホスフィン(TOP)とオレイン酸を用いて加熱温度 160°C及び 180°Cで合成した試料の XRD を図 1 に示す。TOP を用いた条件では 180°C以上で CuFeS₂ が生成し、160°C加熱試料の回折パターンは Cu_{1.8}S と一致した。Cu_{1.8}S が前駆体となり、その後 CuFeS₂ が生成すると思われる。これに対しオレイン酸を用いた場合では 160°Cでも CuFeS₂ が生成し、最低生成温度は 140°Cであった。

加熱温度と結晶子径の関係を表したグラフを図 2 に示す。いずれの条件でも加熱温度を高くするほど結晶子サイズが大きくなっている。結晶子サイズは配位子の種類により変化し、TOP を用いた時 5 nm 以下になった。オレイン酸を用いて合成した CuFeS₂ の TEM 像を図 3 に示す。140°C、160°C加熱試料では、粒子が凝集、または多結晶になっているため粒子径の算出が困難であった。180°C加熱試料では、分散状態の改善が見られたが凝集箇所も確認でき、平均粒子径、ばらつきともに大きい。

TOP を用いて合成した CuFeS₂ の TEM 像を図 4 に示す。すべての温度において、オレイン酸を用いた場合より分散性が向上した。加熱温度の上昇による粒子径への影響は小さいが、220°C加熱試料では標準偏差の値が大きくなっており、多分散であることが分かる。180°C、200°C加熱試料では平均粒子径の標準偏差が 20% 未満かつ 6 nm 程度の粒子が生成した。TOP が CuFeS₂ 表面に配位することで粒成長を抑制すると考えられる。

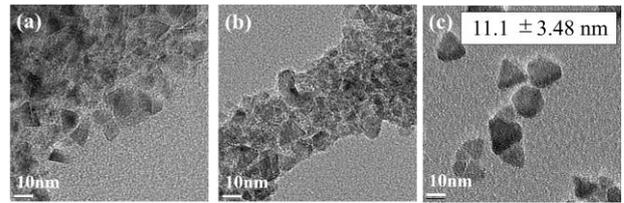


図 3. オレイン酸を用いて合成した CuFeS₂ の TEM 像 (a)140°C加熱、(b)160°C加熱 (c)180°C加熱

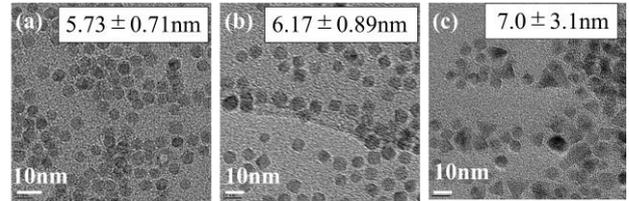


図 4. TOP を用いて合成した CuFeS₂ の TEM 像 (a)180°C加熱、(b)200°C加熱 (c)220°C加熱

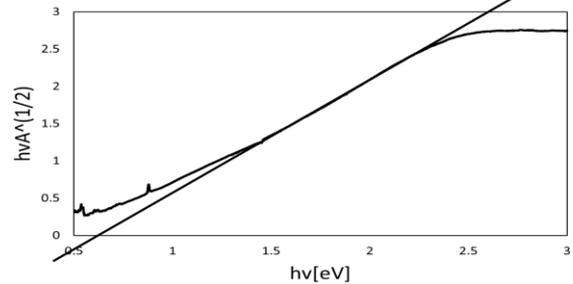


図 5. CuFeS₂/ZnS のタウクプロット

図 5 に、TOP を配位子に使用し 180°C加熱で合成した CuFeS₂/ZnS の透過率を測定し、得られたデータから作成したタウクプロット曲線を示す。切片の位置からバンドギャップは 0.6eV と算出でき、バルクバンドギャップの 0.5eV から少し大きくなった。

4. 結言

ヒートアップ法による CuFeS₂ 量子ドットの合成を行った。溶媒にオレイン酸を用いた条件では最低生成温度である 140°Cで CuFeS₂ が生成したが、多結晶であった。溶媒に TOP を使用した条件において、分散性の良く均一な CuFeS₂ が得られた。この条件では加熱温度の減少に伴い結晶子サイズ、一次粒子径ともに減少が見られ、180°C加熱で得られた試料の粒子径は 5nm 程度であった。吸光度測定の結果から評価した CuFeS₂ 量子ドットのバンドギャップは約 0.6eV であった。

参考文献

- 1) B.Bhattacharyya, A.Pandey, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10207-10213(2016).
- 2) J.Embsen, S.R.Chesman, J.Jasieniak, *Chem.Mater.*, **27**, 2246-2285(2015).
- 3) K.S.Knight, *Can.Mineral.*, **49**, 1015-1034(2011).