

界面活性剤を用いた (ZnCd)S:Mn ナノ粒子の溶液合成 Solution synthesis of (ZnCd)S:Mn nanoparticles using 3-MPA surfactant

鳥取大学大学院 工学研究科¹, TEDREC², メルク(株)³○土井 直紀¹, 石垣 雅², 大倉 央³, 大観 光徳^{1,2}Tottori Univ.¹, TEDREC², Merck Ltd.³○Naoki Doi¹, Tadashi Ishigaki², Hiroshi Okura³, Koutoku Ohmi^{1,2}

Tel : 0857-31-6700 E-mail: ohmi@ele.tottori-u.ac.jp

【背景】

我々はナノ粒子を用いた波長変換膜材料や無機薄膜 EL デバイスの作製を検討している。今回は、界面活性剤 3-メルカプトプロピオン酸(3-MPA)を加えることで凝集を抑制することにより、分散性に優れ高効率な ZnS:Mn ナノ粒子が得られることを報告した。[1]ソーラーパネル等に用いられる波長変換膜は、近紫外域での強い光吸収や可視光を散乱しない特性が求められる。本研究では、近紫外波域の励起特性を向上させるため、(ZnCd)S:Mn ナノ粒子の作製を試みた。

【実験方法】

Zn(CH₃COO)₂·2H₂O、Cd(CH₃COO)₂·2H₂O、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O を H₂O に溶解させ、界面活性剤 3-MPA を適量加えた。この混合液に NaOH を加えて pH が 10 になるように調整し、70°C に保ちながら攪拌した(溶液 A)。別の容器に Na₂S·9H₂O を H₂O に溶解させ、緩衝液を加えて pH が 10 になるように調整し、70°C に保ちながら攪拌した(溶液 B)。そして溶液 B 中に溶液 A を滴下することで、前駆体溶液を得た。この前駆体溶液の温度を 90°C まで加熱し、温度を保持したまま 16 時間攪拌し、(ZnCd)S:Mn ナノ粒子蛍光体試料を得た。

【実験結果と考察】

Figure.1 に合成したナノ試料の XRD パターンを示す。ZnS や(ZnCd)S の ICSD パターンとの比較により、目的物質の生成を確認した。Table.1 に示すように、格子定数は Cd の添加量の増加に伴い、ZnS より低角側にピークがシフトしており、格子定数の増加が確認される。しかし格子定数から見積もられる Zn/Cd 比は、仕込み原料中の比と一致しておらず、Cd の割合が多いことが分かった。また、Scherrer の式から算出した結晶子サイズは Zn/Cd 比によらず、いずれとも約 2.1nm であることを確認した。

Figure.2 に PL 励起スペクトルの Cd 添加量依存性を示す。励起帯の立ち上りは、Cd 添加量の増加に伴い長波長側にシフトしており、これはバンドギャップエネルギーの減少に対応しているものと考えられる。

Table.1 の積分球を用いて測定した内部量子効率(QE)を示す。測定は、各試料の励起スペクトルのピーク値に対応する波長で行った。ZnS:Mn ナノ粒子試料は、コア-シェル構造を持っていないにも関わらず 37% と高い値が得られた。一方、Cd 添加量の増加とともに QE は急激に減少している。吸収率は殆ど変化がないことから母体のバンド端励起は生じているものと考えられ、母体から Mn へのエネルギー伝達が減少したために思われる。今後は、Cd 添加量を減らし、400 nm 近辺の近紫外域における量子効率の向上を検討する予定である。

[1] 土井^他、第 61 回応用物理学会春季学術講演会 19p-E11-9(2014)。

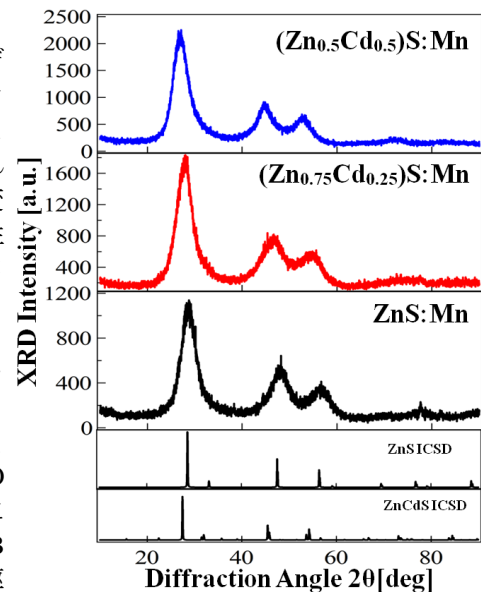


Fig.1 X-ray diffraction patterns of synthesized nano phosphor samples.

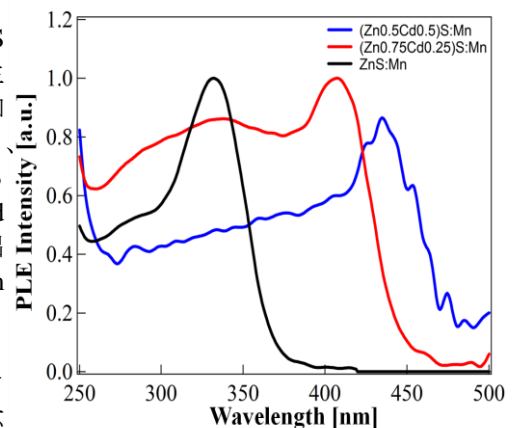


Fig.2 PLE spectra of synthesized phosphor samples.

Table .1 Lattice constant, crystallite diameter, and quantum efficiency.

Sample	Latitce constant (Å)	Crystallite size (nm)	QE(%)
Zn _{0.5} Cd _{0.5} S:Mn	5.729	2.1	2
Zn _{0.75} Cd _{0.25} S:Mn	5.430	2.1	10
ZnS:Mn	5.220	2.2	37