

AgInS₂-ZnS 混晶ナノ粒子の合成と発光特性

Luminescence properties of AgInS₂-ZnS alloy semiconductor nanoparticles

名工大¹, 室工大², Chen Shijia¹, 渡辺 健斗¹, 藤木 光¹, ◯濱中 泰¹, 葛谷 俊博²

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.², Shijia Chen¹, Kento Watanabe¹, Hikari Fujiki¹,

◯Yasushi Hamanaka¹, Toshihiro Kuzuya²

E-mail: hamanaka@nitech.ac.jp

CdSe に替わるカドミウムフリーな量子ドットの候補として、CuInS₂ (CIS) や AgInS₂ (AIS) 等のカルコパイライト半導体ナノ粒子がある。これらに Zn を添加したナノ粒子 (ZCIS, ZAIS) では、Zn 濃度に依存してバンドギャップと発光波長が変化することと発光量子収率 (PLQY) が向上することが知られている[1,2]。バンドギャップと発光波長の組成依存性は、ZnS と CIS、AIS の混晶が形成されるためと理解されているが、詳しい発光機構は未解明である。半導体ナノ粒子のキャリア再結合には表面の非輻射性欠陥が強く影響するので、PLQY 向上の原因には表面状態の変化も考えられる。本研究では、ZAIS ナノ粒子の組成、発光特性、結晶構造の関係を調査した。

AIS ナノ粒子の合成法[3]を応用し、金属元素の仕込み比を Ag : In : Zn = 1 : 1 : 0 - 1 : 1 : 2 の範囲で変化させて ZAIS ナノ粒子を合成した。ナノ粒子の元素組成は Ag + In : Zn = 1 : 0 - 0.66 で、結晶構造は正方晶のカルコパイライト型であった。Ag/In 比は Zn 濃度によらず約 1 であったので、Zn は AIS の Ag サイトと In サイトを同じ割合で占有していると考えられる。これらの結果より、ZAIS ナノ粒子は AIS と ZnS の混晶ナノ粒子と考えられ、ZnS の成分比は最大で 57 mol% であった。ナノ粒子の粒径は 3 - 12 nm であった。

図 1 に示すとおり、Zn 濃度の増加とともに ZAIS ナノ粒子の発光色は赤から黄に変化した。図 2 に吸収 (鎖線)、発光 (実線、PL)、発光励起 (実線、PLE) の各スペクトルを示す。ZnS 成分が増加すると、発光ピークエネルギーと吸収端が高エネルギーにシフトし、発光スペクトルは低エネルギー側に広がり非対称な形状となった。吸収スペクトルには明確な励起子吸収ピークは見られず、低エネルギーに長く裾を引いている。PLE スペクトルにはブロードな肩状のピーク (↓) が見られた。これらの結果は、ZnS 成分の増加とともに、結晶構造の乱れ、格子欠陥、粒子間の不均一性等が増加することを示唆している。PLQY と発光寿命も測定し、併せて考察する。

[1] H. Nakamura et al., Chem. Mater. 18 (2006) 3330.

[2] T. Torimoto et al., J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 12388.

[3] T. Ogawa et al., J. Mater. Chem. 20 (2010) 2226.



Fig. 1. Photographs of ZAIS NPs under UV irradiation.

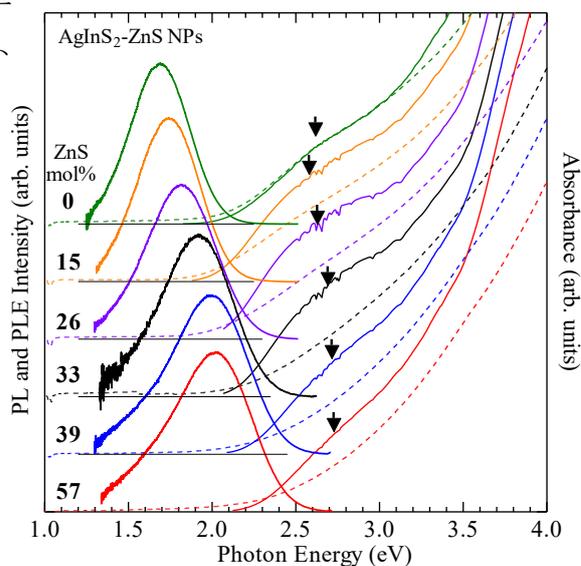


Fig. 2. PL, absorption and PLE spectra of ZAIS NPs.