

カルコパイライトナノ粒子の発光特性に及ぼす表面改質の影響

Photoluminescence Properties of Chalcopyrite Nanoparticles after Surface Modification by Ligand Exchange

名工大¹, 室工大², [○](M1) 鈴木 孝一朗¹, 平瀬 明光¹, 濱中 泰¹, 葛谷 俊博²

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.²,

[○]Koichiro Suzuki¹, Akemitsu Hirase¹, Yasushi Hamanaka¹, Toshihiro Kuzuya²

E-mail: k.suzuki.635@stn.nitech.ac.jp

半導体ナノ粒子を蛍光体として使用するディスプレイ等の発光デバイスが注目を集めている。最も普及している CdSe ナノ粒子に替わる環境調和型ナノ粒子の候補として Cd フリーのカルコパイライトナノ粒子 (AgInS₂(AIS)、CuInS₂(CIS)等)がある。しかし、このナノ粒子の発光は、通常、単色性に優れたバンド端発光ではなく、スペクトル幅が広い欠陥発光である。AIS ナノ粒子を GaS_x、InS_x 層で被覆してコアシェル型とすると、シャープなバンド端発光 (発光量子収率 56%)を示すことが報告されている[1]。本研究では、このような無機シェル層ではなく、有機配位子を使った表面改質による、発光スペクトルの変化を調査した。

ドデカンチオール配位子が結合した AIS ナノ粒子と CIS ナノ粒子を合成し、有機溶媒中でトリオクチルホスフィン(TOP)を添加した。Fig.1 と Fig.2 は、それぞれのナノ粒子の吸収・発光スペクトルの経時変化を示している。AIS ナノ粒子では、TOP 添加後に、吸収端付近にシャープなバンド端発光が新たに出現した[2]。一方、CIS ナノ粒子ではこのような新しい発光

ピークは観測されなかったが、欠陥発光バンドの強度が添加前の約 40 倍に増大した。どちらの粒子にも表面に TOP が結合していることを、赤外吸収スペクトルによって確認した。結晶構造・粒子サイズには変化はなかった。したがって、発光特性の変化の原因は、TOP 配位子による表面改質であることが明らかになった。

AIS ナノ粒子の場合、欠陥発光に関わるキャリア捕獲サイトは主にナノ粒子表面に存在し、これらが TOP 配位子によって不働態化された結果、欠陥発光に替わってバンド端発光が現れたと考えられる。一方、CIS ナノ粒子の実験結果は、欠陥発光に関わるキャリア捕獲サイトがナノ粒子内部に存在し、表面改質の影響が及ばないことを示唆している。そのため、TOP 配位子は非輻射再結合を抑制するが、バンド端発光は誘起しないと理解できる。

[1] T. Uematsu *et al.*, *NPG Asia Mater.* 10, 713 (2018).

[2] A. Hirase *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 3969 (2020).

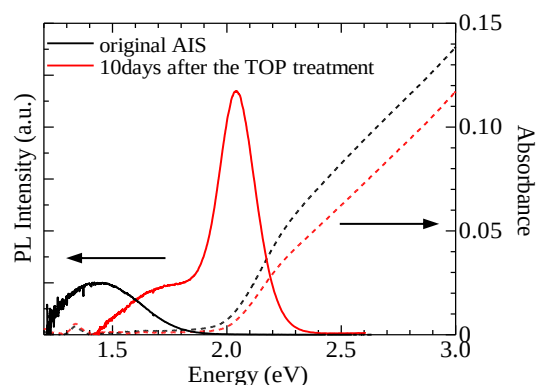


Fig.1. Absorption (dashed lines) and PL (solid lines) spectra of the AIS NPs. before and after the TOP treatment.

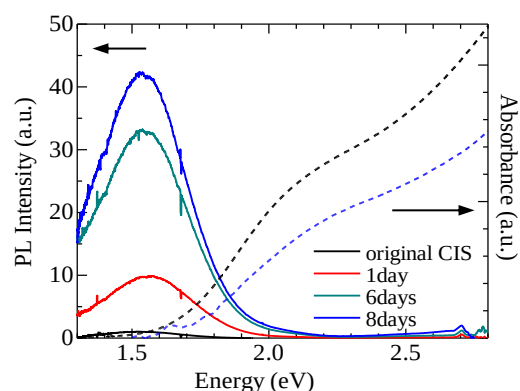


Fig.2. Absorption (dashed lines) and PL (solid lines) spectra of the CIS NPs. before and after the TOP treatment.