Zn-Ag-In-S ナノ粒子の合成と発光特性Ⅱ

Synthesis of Zn-Ag-In-S Nanoparticles and Their Luminescence PropertiesⅡ

名工大院 [1]，　室工大 [2] ○(M1)藤木 光 [1]，濱中 泰 [1]，葛谷　俊博 [2]

Nagoya Inst. Tech. [1], Muroran Inst. Tech. [2] ○Hikari Fujiki [1], Yasushi Hamanaka [1],

Toshihiro Kuzuya [2]

Email:cmm12062@stn.nitech.ac.jp

【背景】$CuInS_2$ や $AgInS_2$ など I-III-VI_2 族の半導体ナノ粒子は、可視光領域で高い発光量子収率（PL-QY）を示すため、CdSe ナノ粒子に代わる低毒性の蛍光体として注目されている。しかし、通常、I-III-VI_2 ナノ粒子の発光は欠陥発光である[1]。$AgInS_2$ ナノ粒子に Zn を加えると、$AgInS_2$ と ZnS の混晶が形成され、特定の混晶比で PL-QY がピークをとる[2]。前回は、x = 0~0.46、In/Ag≒1 の $Zn_{(1-x)}(AgIn)_{x/2}S$ ナノ粒子の発光特性について報告した[3]。PL-QY は x 値の増加に伴い急激に上昇し、x=0.46 で 46%に達した。このとき PL-QY 値は Ag と In の濃度の積（x^2）に比例して増加した。この特徴は、In と Ag に関係するギャップ内準位が同時に光学遷移に関与する、DAP 発光のような機構を示唆している。今回は、In/Ag 比を変化させたナノ粒子について調査した。

【実験方法】ZnS ナノ粒子の合成法を参照し、Ag 源と In 源を加え、In/Ag 比と混晶比を制御した Zn-Ag-In-S ナノ粒子を合成した[2]。ナノ粒子の元素組成、結晶構造、光学特性を調査した。

【実験結果】Zn-Ag-In-S ナノ粒子の In/Ag 比が、1.43~3.41 の範囲に制御されていることを確認した。混晶比は、ほぼ一定値の x = 0.33~0.36 に保たれていた。Fig. 1 に In/Ag 比と PL-QY の関係を示す。挿入図は発光スペクトルである。PL-QY 値は、In/Ag 比が増大し、In 過剰になると急激に減少した。発光スペクトルのピークは 1.8~2.0eV にあり、In のみを加えたナノ粒子よりも低く、In/Ag 比の変化に伴うピーク位置の系統的な変化は見られなかった。In 濃度の増加（Ag 濃度の減少）に伴う PL-QY の急激な減少は、Zn-Ag-In-S ナノ粒子の欠陥発光が、前回提案した In と Ag に関係するギャップ内準位が同時に関与する再結合過程に基づくことを支持している。

一方、In/Ag 比が 2.55 を超えると、2. 5eV 付近に弱い発光バンドが現れた。In のみを加えたナノ粒子の発光ピークに近いので、これはバンド - 準位間遷移によるものだと考えられる。光学特性と In/Ag 比の関係を詳細に調査し報告する予定である。

[1] Y. Hamanaka, *et al., J. Phys. Chem.* C115, 1786 (2011).

[2] T. Kameyama *et al., J. Phys. Chem.* C119, 24740 (2015).

[3] T. Kuzuya *et al., Sci. Technol. Adv. Mater.* 6, 84 (2005).

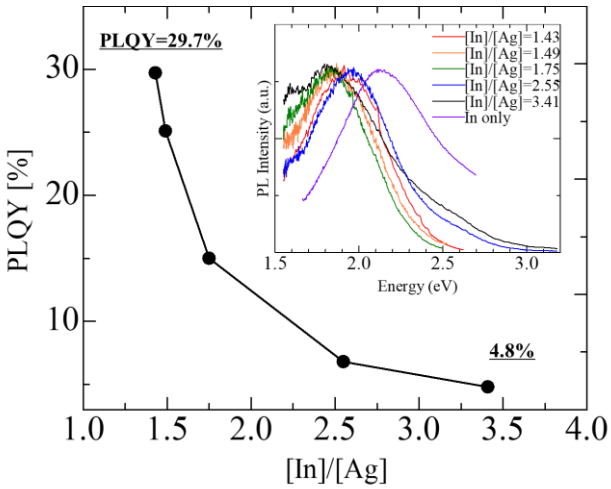

Fig. 1 PL-QY values and PL spectra of Zn-Ag-In-S nanoparticles with In-rich compositions