多元化合物半導体量子ドットの合成と発光材料への応用

Preparation and Photoluminescence Properties of Multinary Quantum Dots

名古屋大院工　°鳥本　司
Nagoya Univ., °Tsukasa Torimoto
E-mail: torimoto@chembio.nagoya-u.ac.jp

CdSe や PbS などの二元量子ドットは、量子サイズ効果によって粒径に依存した物理化学特性が発現することから、新規発光材料やエネルギー変換材料の開発を目指して活発に研究されている。しかし Cd などの高毒性元素が含有されるために、広範囲な実用化はできない。一方、比較的低毒性な元素から構成される I-III-VI 族量子ドットが、従来の二元量子ドットの代替材料として、最近注目されるようになった。これら多元量子ドットの物理化学特性は、粒子組成とサイズの2つの因子によって制御可能であり、二元量子ドットにはない特徴をもつ。本講演では、Ag 系の I-III-VI 族量子ドットについて、その液相化学合成法を紹介し、光化学特性の組成・サイズ依存性、発光材料への応用について述べる。

金属前駆体として、Ag, In, Ga, Zn の酢酸塩あるいはアセチルアセトナート塩を用い、カルコゲン前駆体として、チオ尿素、セレノウレア、TOP-Te を用いた。これらを 1-ドデカンチオール／オレイルアミン混合溶媒中で 150～300 ℃で加熱し、ZnAgInS、AgInGaS、AgInGaSe、AgInGa(S,Se)、あるいは ZnAgInTe からなる、粒径 3~5 nm の多元量子ドットを作製した[1-5]。AgInGaS と AgInGaSe では粒子表面を GaS_x シェルで被覆し、バンド端発光を発現させた。

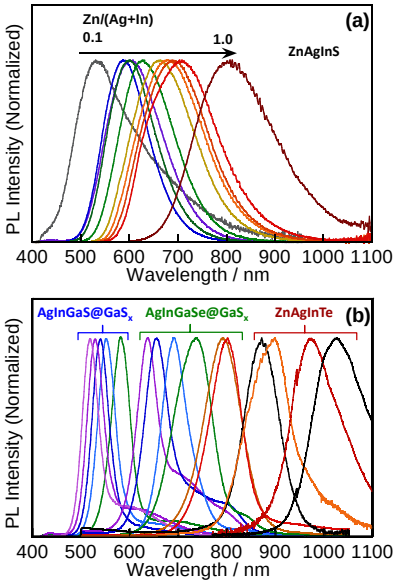

Fig. 1 PL spectra of multinary QDs with different compositions. QDs were ZnAgInS (a), AgInGaS@GaS_x, AgInGaSe@GaS_x, and ZnAgInTe (b).

ZnAgInS 量子ドットは、ZnS と $AgInS_2$ との固溶体半導体であり、Zn 含有量の増加によって Eg は増加した。いずれもブロードな欠陥発光ピークを示し（図 1a）、その波長は量子ドットの Eg 増大とともに短波長シフトした[1]。ZnAgInS 量子ドットは Cd 系量子ドットのようなバンド端発光を示さない。これは、粒子中に深い欠陥準位が存在するためである。そこで多元量子ドットの組成を精密制御することで、欠陥準位を除去してバンド端発光を発現させ、発光ピークの先鋭化を行った。化学量論比である Ag/(Ag+In) = 0.5 の条件で合成した AgInS 量子ドットは、800 nm 付近にブロードな発光ピークのみを示したが、Ag が少ない条件である Ag/(Ag+In) = 0.4 で合成すると、700 nm 付近の欠陥発光ピークに加えて 590 nm に強いバンド端発光を示した。さらにこれを GaS_x で被覆して AgInS@GaS_x コアシェル量子ドットとすると、欠陥発光がほとんど消失してバンド端発光のみとなった。このようにして鋭いバンド端発光を示す様々な組成の多元量子ドットを合成した。その発光スペクトルを図 1b に示す[2-4]。AgInGaS および AgInGaSe 量子ドットでは Ga/In 比を、ZnAgInTe 量子ドットでは Zn/(Ag+In)比を、それぞれ増加させると量子ドットの Eg が増大し、バンド端発光ピーク波長が短波長シフトした。また、混合アニオン半導体である AgInGa(S,Se)量子ドットでは、S/Se 比を増加させることで、バンド端発光波長が短波長シフトした[5]。

以上のように多元量子ドットでは、粒径制御とともに粒子組成を制御することで発光波長および発光ピーク形状を制御でき、この特徴は従来の Cd 系二元量子ドットにはない。発光量子収率が 50%以上を示すものも多く、多元量子ドットを用いる新規発光材料の開発が期待される。

【参考文献】(1) T. Kameyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 24740. (2) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*, 42844. (3) T. Kameyama *et al.*, *J. Mater. Chem. C.*, **2018**, *6* , 2034. (4) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*, 3275. (5) N. Rismaningsih *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2021**, *9*, 12791.

© 2022年 応用物理学会