



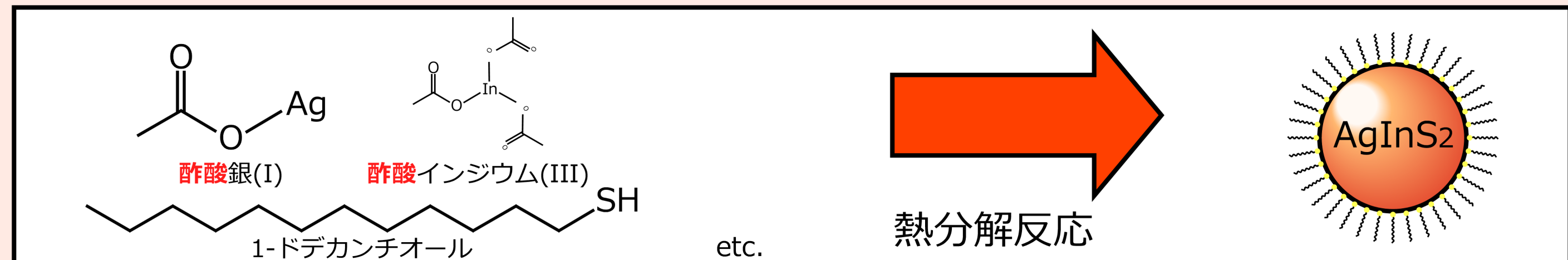
高い発光特性を持つAgInS₂半導体ナノ結晶の合成と評価

Synthesis and Characterization of Highly Luminescent AgInS₂ Semiconductor Nanocrystals

東京理科大学大学院・総合化学研究科 ○大西耀・本田智士・保坂眞・井戸里美・青井遼・古海誓一

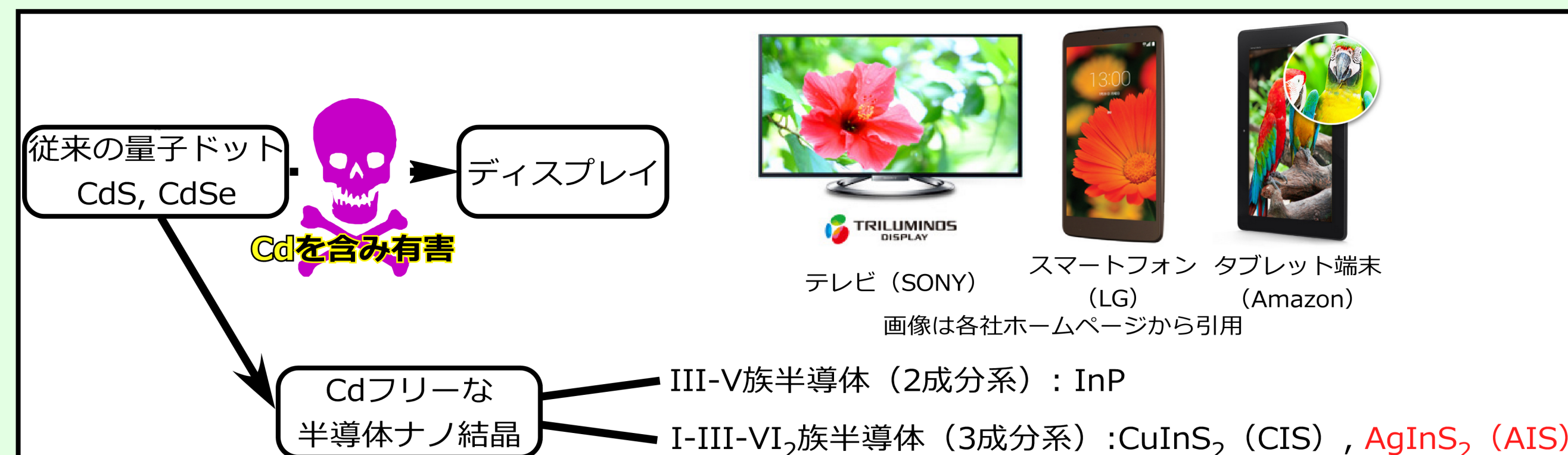
【概要】

本研究では、Cdなどの有害な元素を含まないI-III-VI₂族半導体であるAgInS₂ナノ結晶 (AIS NC) に着目し、主流となっている金属前駆体よりも**さらに毒性の低い酢酸塩**を用い、しかも再加熱処理や試薬を後から注入することのない**ワンステップで比較的簡単な手順による合成法**でAIS NCを合成した。AgとInの前駆体比を変化させて合成したところ、いずれのAIS NCは橙色発光し、**1:6のAgとInの前駆体比**において最大で**56%**の高い発光量子収率 (PL-QY) を示し、さらに**長期間劣化しない**という性質を有することを見出した。



【本研究の背景】

半導体ナノ結晶 (Nanocrystal: NC) の一種である量子ドットは、量子サイズ効果に由来した優れた光電子特性を示すことから、近年、研究が活発に行われている。しかしながら、すでにディスプレイに应用されている**従来のCdSやCdSe**といった**Cdを含む量子ドット**は、人体および環境に対して**有害**なので、代替可能なナノ材料が渴望されている。本研究では、3成分系の**Cdフリーな半導体NCであるAIS**に着目し、高いPL-QYを持つAIS NCの合成を試みた。



【実験操作】

<合成スキーム*>

反応装置

試薬: 酢酸銀(I) 0.1 mmol
酢酸インジウム(III) 0.1~0.8 mmol
1-ドデカンチオール 7.2 mL (40 mmol)
トリ-n-オクチルホスフィン 0.6 mL
1-オクタデセン 24 mL
オレイン酸 1.2 mmol

窒素雰囲気、加熱攪拌:
120 °C, 10分間、190 °C, 30分間
放冷後、エタノールで洗浄
分光分析用トルエンに分散
0.2 μmメンブランフィルターでろ過

AIS NC溶液

*) X. Tang, et al, Chem. Commun., 47, 5217 (2011).

【評価装置】

<結晶構造・組成分析>

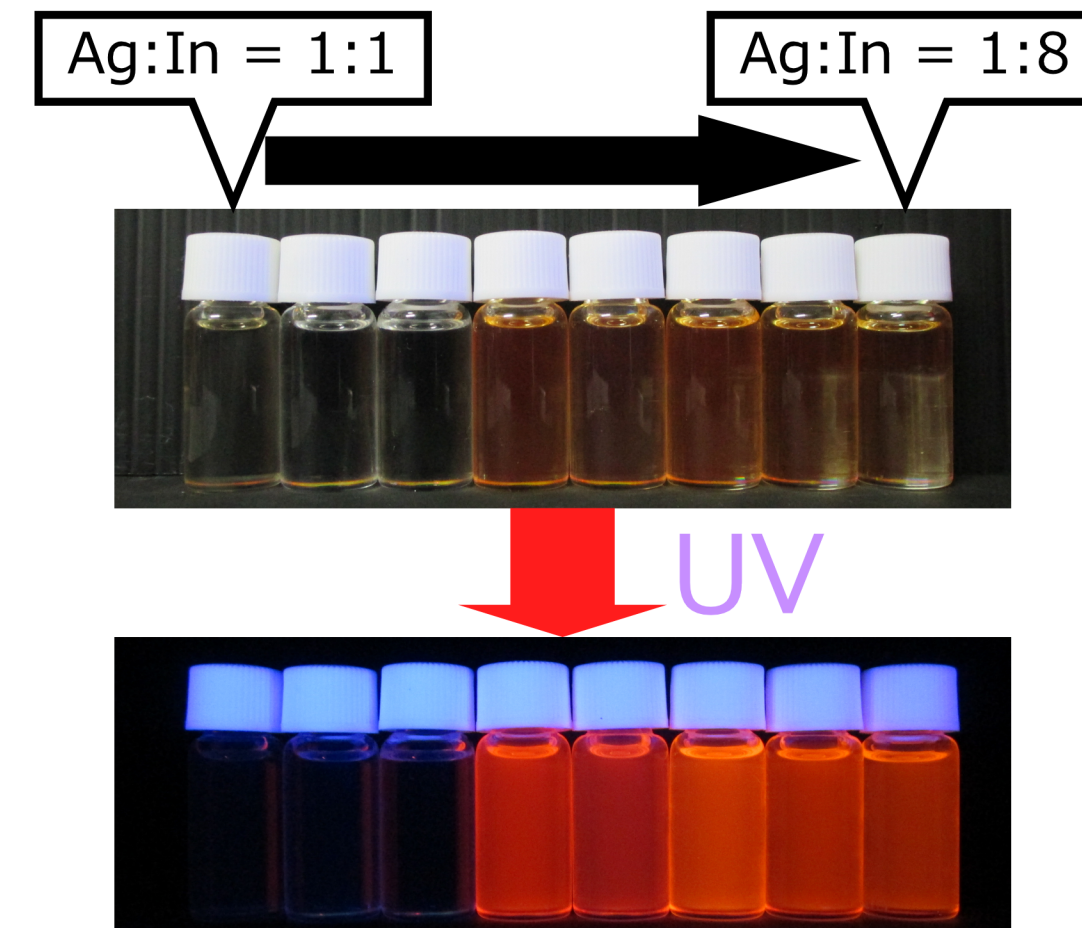
- 粉末X線回折 (XRD) 装置
- 透過型電子顕微鏡 (TEM)
- 誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 装置

<光学測定>

- 紫外・可視分光光度計
- 発光 (PL) スペクトル測定装置
- 絶対PL-QY測定装置
- PL寿命測定装置

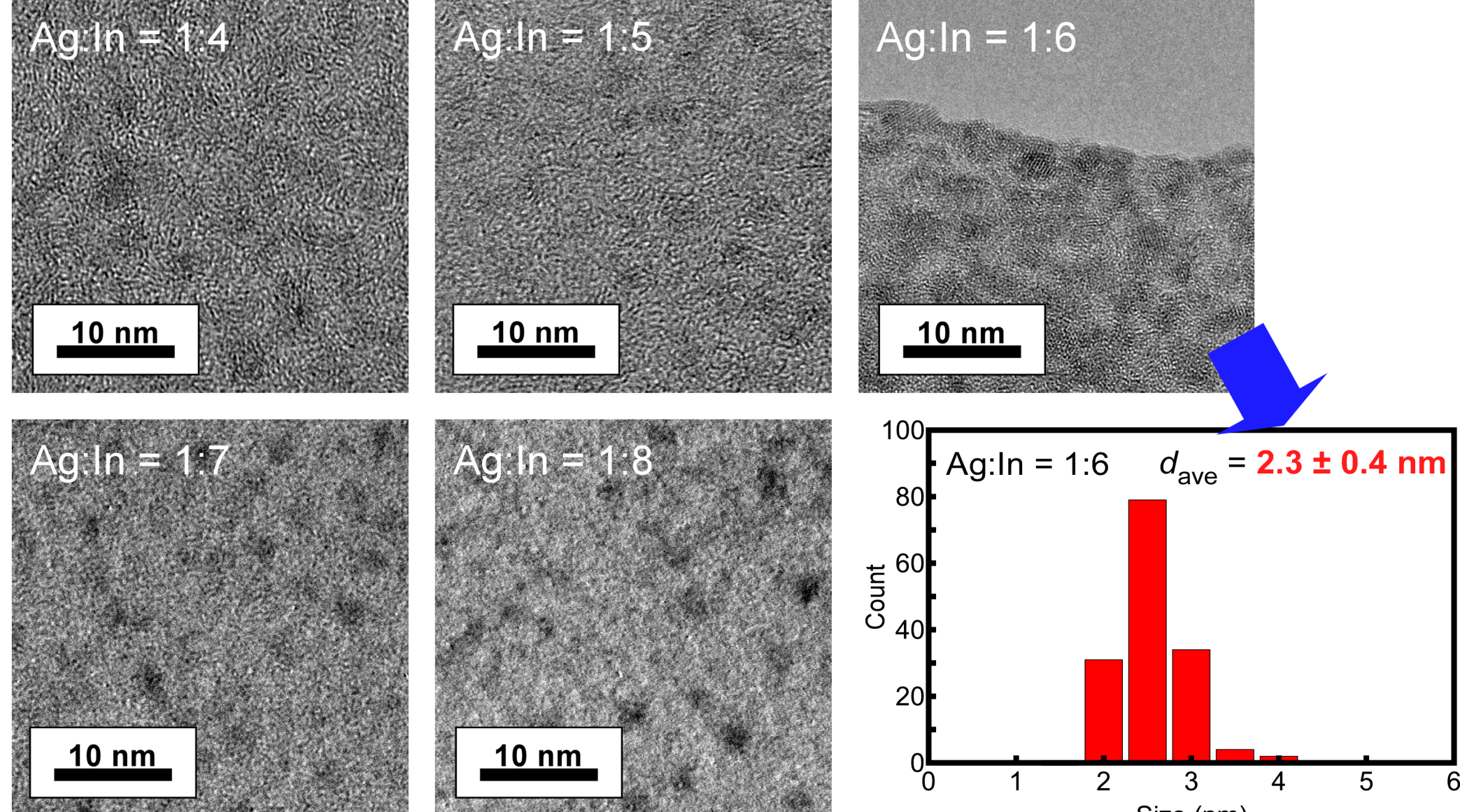
【結果・考察】

<生成物の様子>



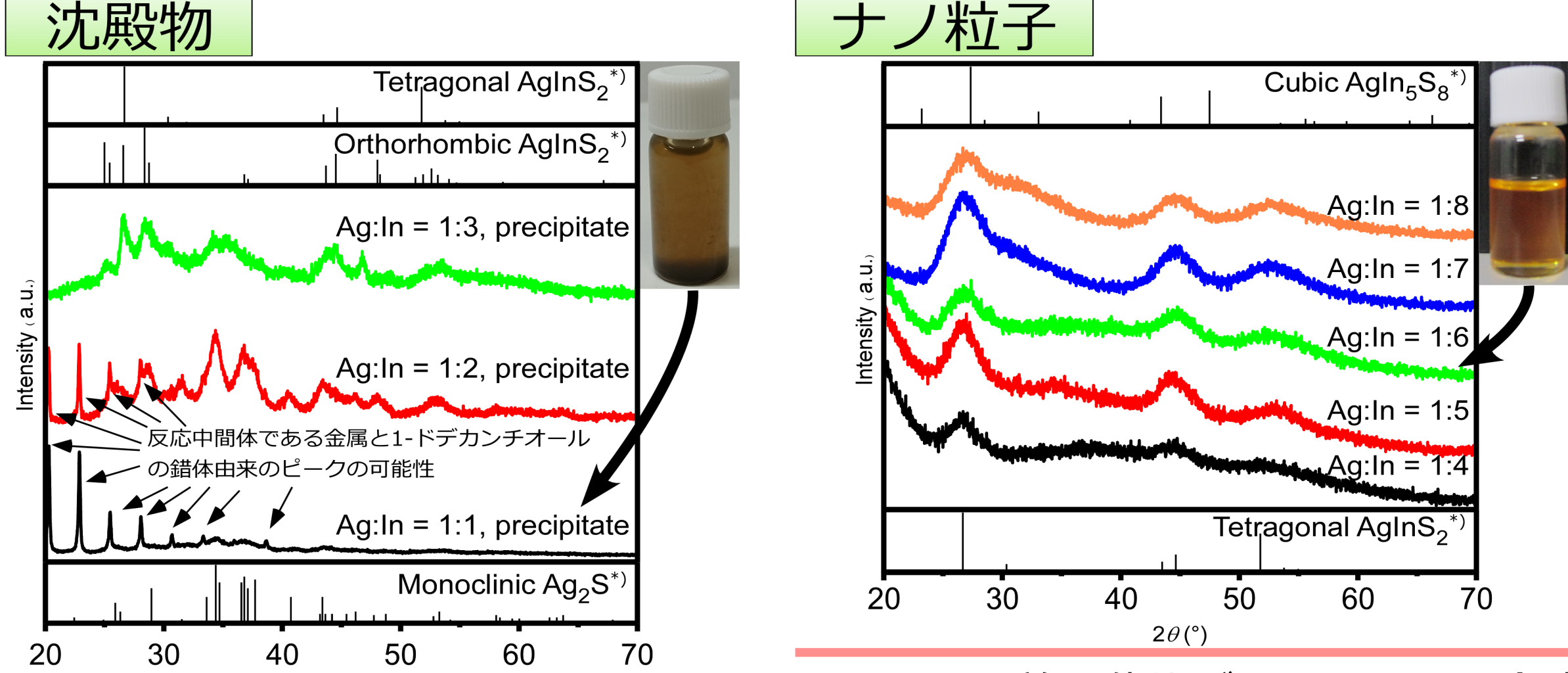
AgとInの前駆体比が1:1 ~ 1:4で合成すると、多くの黒色沈殿物が発生し、1:4の生成物以外はほぼ発光しなかった。一方、1:5 ~ 1:8で合成したAIS NCの溶液は透明な橙色を呈していた。

<TEMによる形態観察>



AgとInの前駆体比が1:4 ~ 1:8で合成した生成物において形態観察を行うと、どの生成物も**2 ~ 4 nm**程度の大きさの**ナノ粒子**であった。また、1:6で合成したナノ粒子の平均粒径は**2.3 ± 0.4 nm**であった。

<XRDパターン>



沈殿物のXRDパターンは**単斜晶のAg₂S**のパターンに概ね一致した。

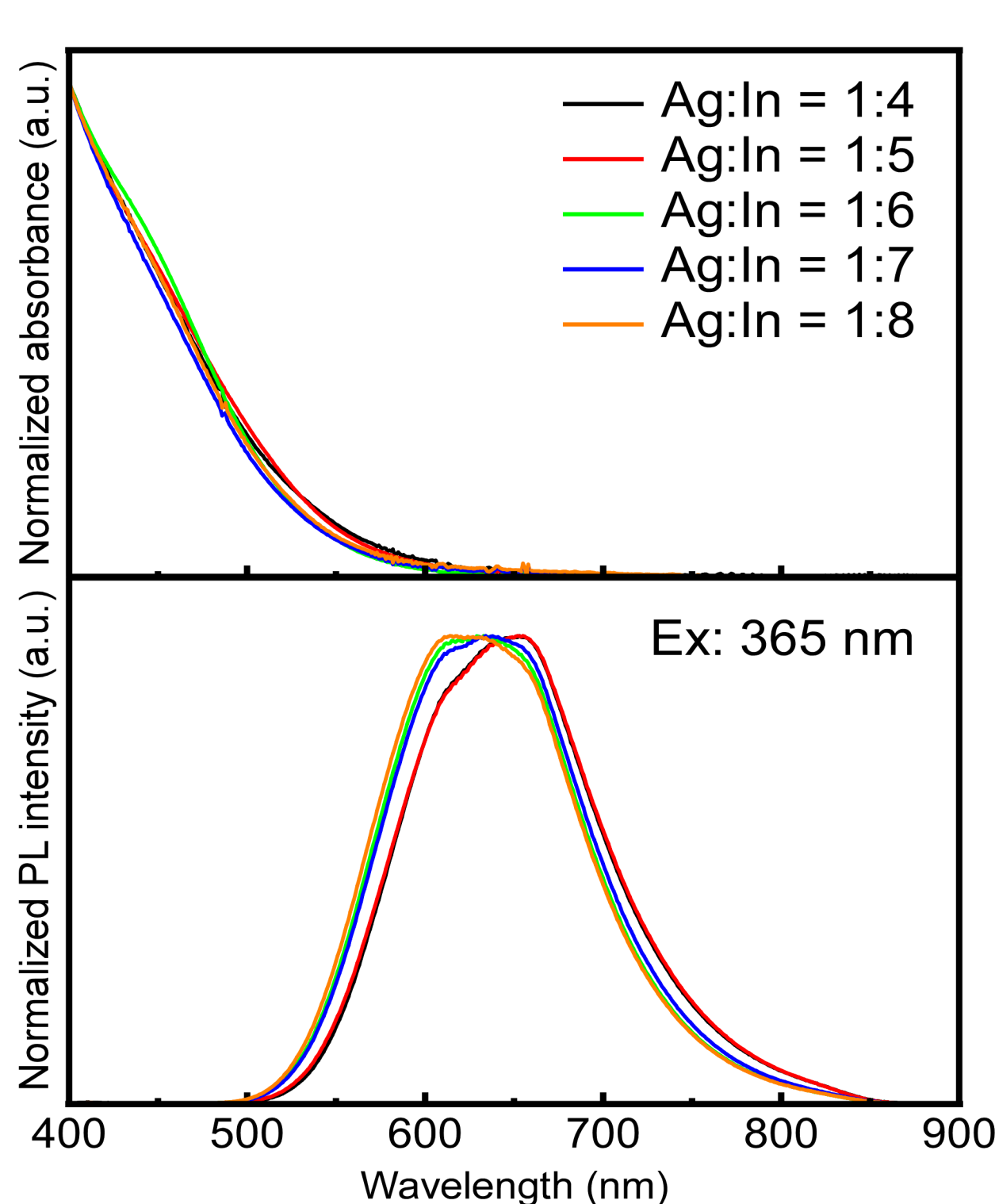
*) Monoclinic Ag₂S: PDF# 00-014-0072, Tetragonal AgInS₂: PDF# 00-025-1330, Orthorhombic AgInS₂: PDF# 00-025-1328, Cubic AgInS₂: PDF# 00-025-1329

<ICP-MSによる定量分析>

In/Ag precursor molar ratio	In/Ag atomic ratio in NC
4	7.62
5	4.41
6	6.11
7	3.73
8	4.20

AgとInの前駆体比が1:4 ~ 1:6で合成したNCの組成は、XRDの結果から約1:1と予想できるが、Inの比率が圧倒的に多いという結果となった。この要因として、合成時にAg₂Sができた影響や、副生物であるInを多量に含むアモルファスが混入した影響などが挙げられる。一方、1:7、1:8で合成したNCの組成はXRDの結果と対応した結果となった。

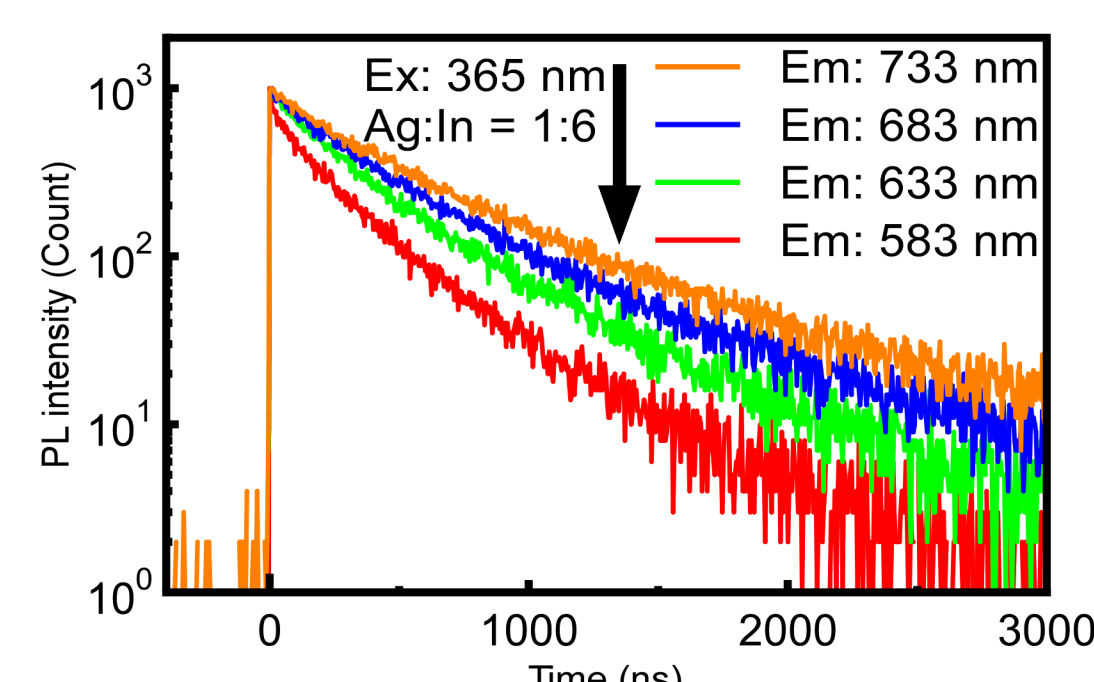
<吸収スペクトル・PLスペクトル>



合成したAIS NCの吸収スペクトルを比較すると、大きな変化は見られなかった。

PLスペクトルは614 ~ 653 nmに極大PL波長を持つブロードな形状を示した。

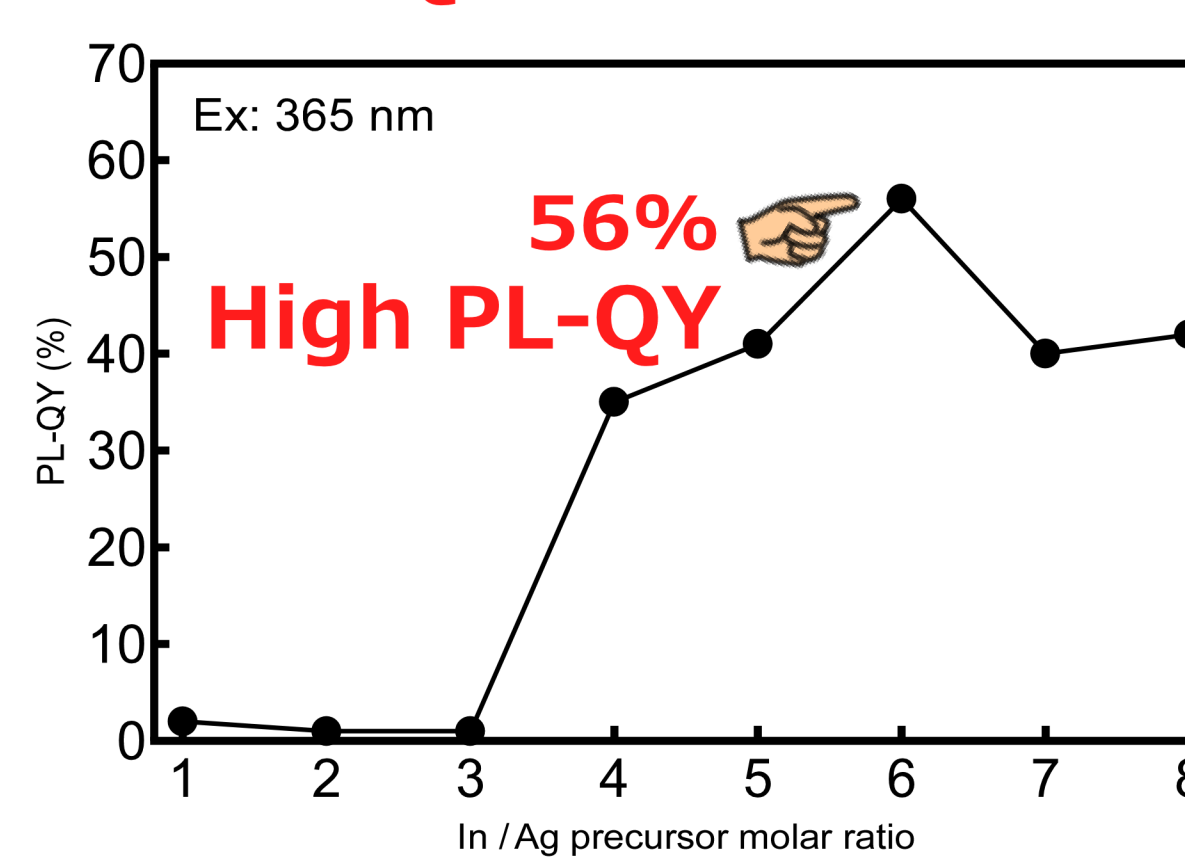
<PL寿命のプロファイル>



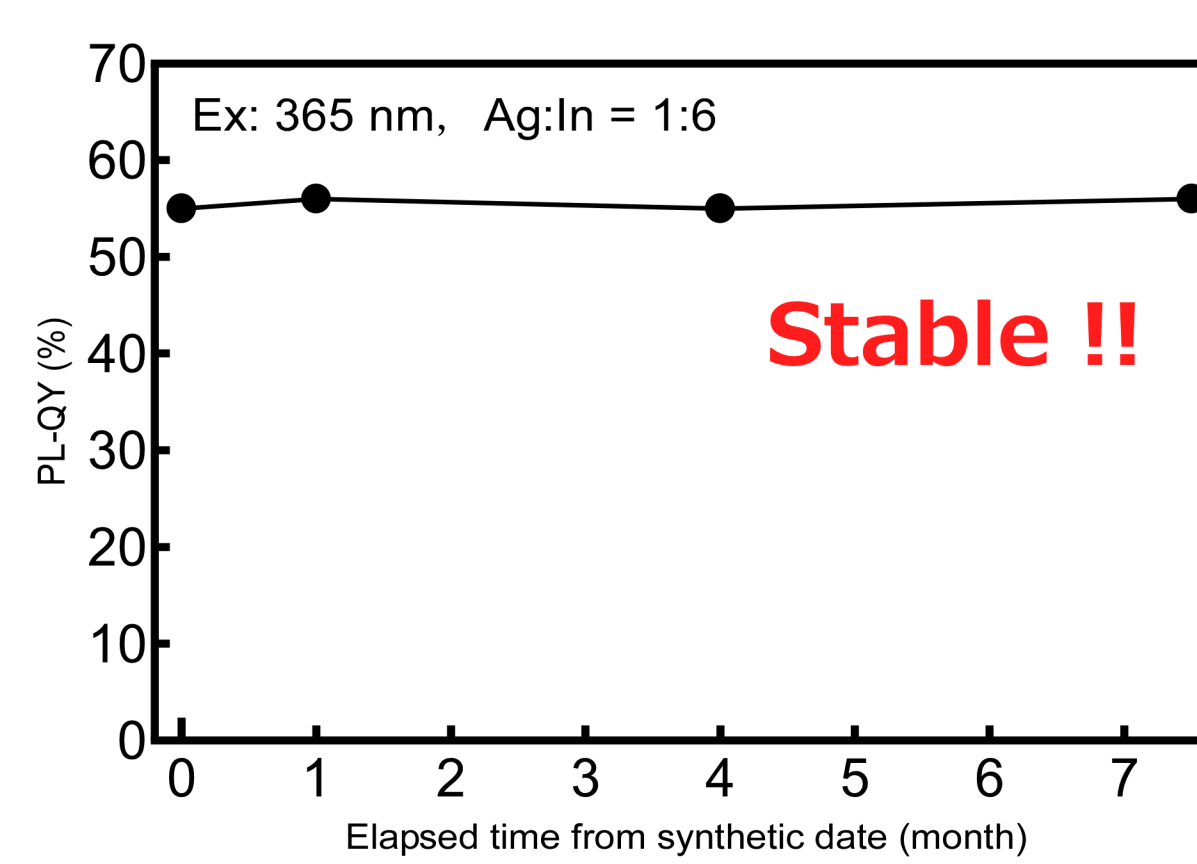
PL寿命測定を行うと、上記のプロファイルのように、**検出波長を短波長側にするとPL寿命が短くなる**傾向を示した。他の前駆体比で合成したAIS NCにおいても同様の傾向を示し、合成したAIS NCの発光はAISの特徴である**ドナー-アクセプター対発光**であることが示唆された。

*) Y. Hamanaka, et al, J. Lumin., 133, 121 (2013).

<絶対PL-QYと安定性>



AgとInの前駆体比が1:6で合成したAIS NCにおいて、PL-QYが最大で**56%**に達した。→これまでに報告されているほぼ同様の合成法により合成されたAIS NCと比べると、**4倍以上**も凌駕した高いPL-QY値であった。



AgとInの前駆体比が1:6で合成したAIS NCは、シェルなどの被覆がなされていないにもかかわらず、合成日から**7.5か月**が経過しても**PL-QY値に変化がなかった**。→**高いPL-QY**を示し、**長期保存**ができる**AIS NCの合成に成功した**。

*) S. Q. Chen, et al, RSC adv., 5, 60612 (2015).

【まとめ】

- **ワンステップで簡単な手順による合成法**で高いPL-QYを示すAIS NCの合成に成功した。
- **AgとInの前駆体比が1:6の時に最大で56%**のPL-QYを示すAIS NCが得られ、そのNCは**正方晶**のAISであり、粒径が**2.3 ± 0.4 nm**であるとわかった。さらに**長期間劣化しない**という特性を有していた。

【謝辞】

本研究においては、こちらの方々にご指導、ご協力いただき感謝の意を表します。

・国立研究開発法人 物質・材料研究機構
電子顕微鏡ステーションの先生方
・東京理科大学 理学部第一部 応用化学科 工藤昭彦教授