

## 半導体ナノ構造体の精密制御と光機能材料への応用

鳥本 司 (名大院工)

粒子サイズが約 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は、量子ドットとも呼ばれ、粒子サイズに依存してその物理化学特性が大きく変化することから、新規機能性材料として注目されている。これまでに、様々な半導体材料について、その液相合成法が報告されているが、高品位のナノ粒子が得られる半導体材料は比較的少なく、CdSe や CdTe などの II-VI 族半導体のように、毒性の高い元素を含む場合が多い。これに対し、著者らの研究グループでは、広範囲な実用化を目指して、低毒性元素のみからなる半導体を対象としてそのナノ粒子化を行ってきた。なかでも可視光波長領域で大きな吸収係数をもつ I-III-VI<sub>2</sub> 族半導体に着目し、その 1 つである AgInS<sub>2</sub> についてナノ粒子化に成功した。本講演では、AgInS<sub>2</sub> ナノ粒子、およびこの半導体と ZnS との固溶体形成によるナノ粒子の新規液相合成法を概説し、さらにこれらナノ粒子の光機能材料としての応用例を紹介する。

ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体 (ZAIS) ナノ粒子は、前駆錯体である (AgIn)<sub>x</sub>Zn<sub>2(1-x)</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> を窒素雰囲気下、180°C のオレイルアミン中で加熱分解することで合成した。図 1 に、x=1.0 で作製した粒子 (AgInS<sub>2</sub> ナノ粒子) の TEM 像を示す。粒子は、結晶性のよい球状ナノ粒子であり、前駆錯体の組成 x に関わらず、その平均粒径は、約 4 nm とほぼ一定であった。また、用いる前駆錯体の x 値を小さくすることによって、固溶体中の ZnS 含有割合を増加させることができた。

図 2a に、ZAIS ナノ粒子の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを示す。ZAIS ナノ粒子の吸収スペクトルは、x の値の減少に伴って短波長シフトし、その吸収端波長は 700 から 480 nm へと変化した。このことは、ZAIS ナノ粒子のエネルギーギャップが、x の値の減少、すなわち粒子中の ZnS 含有率の増加とともに、増大するためである。いっぽう、いずれの組成の ZAIS 粒子も、紫外光照射によって強い発光を示した。図 2b に見られるように、その発光ピークは非常にブロードなものであり、そのピーク波長も、吸収端波長よりも 50~100 nm 長波長側に大きくストークスシフトしていた。このことは、欠陥準位に由来する発光であることを示唆している。また、発光スペクトルにおいても、x の減少に伴ってその発光ピーク波長が 780 から 540 nm へと短波長側にシフトした。このように、粒子の化学組成を変化させることで、ZAIS ナノ粒子の光化学特性を自在に制御できた。調製直後の ZAIS ナノ粒子の発光量子収率は、約 20% とそれほど高いものではないが、粒子表面を ZnS シェルで被覆することによって、量子収率は大幅に増大し、x=0.9 で作製した ZnS 被覆 ZAIS 粒子において約 80% と非常に高い値となった。

以上のように、低毒性元素からなる半導体として注目されているカルコパイライト型半導体においても、高品質な II-VI 族粒子に匹敵するような、半導体ナノ粒子の作製が可能となった。今後のデバイスへの応用が期待される。

参考文献：T. Torimoto *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12388-12389 (2007), *Chem. Commun.*, **46**, 2082-2084 (2010), *J. Mater. Chem.*, **22**, 12851-12858 (2012).

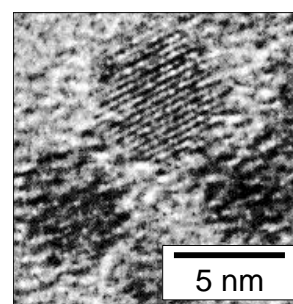


図 1 ZAIS ナノ粒子(x=1.0)の TEM 像。

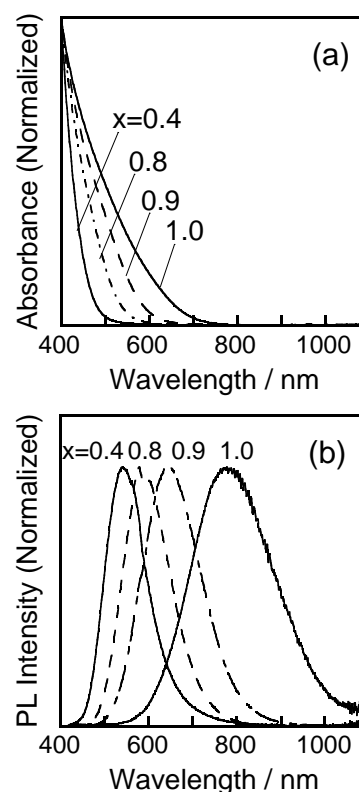


図 2 ZAIS ナノ粒子の吸収 (a)および発光スペクトル(b)。