コロイド法を用いた CulnS2 半導体ナノ結晶の 合成と発光特性 <u>山田 周平 ^A</u>, 宮岡 知足 ^A, 小田 勝 ^{A,B}, 谷 俊朗 ^{A,B} 東京農工大学大学院 工学府 物理システム工学専攻 ^A, 共生科学技術研究院 ^B 〒184-0004 東京都小金井市中町 2-24-16 Synthesis and photoluminescence properties of CulnS2 nanocrystals prepared by a colloidal method S. Yamada^A, T. Miyaoka^A, M. Oda^B, T. Tani^B Department of Applied Physics^A, Institute of Symbiotic Science and Technology^B,

> Tokyo University of Agriculture and Technology Naka-cho 2-24-16, Koganei, Tokyo, 184-8588

Abstract

We report our preliminary results on the synthesis of CuInS₂ semiconductor nanocrystals prepared by a colloidal method and their absorption and photoluminescence (PL) properties are evaluated at room temperature. The size distribution of CuInS₂ nanocrystals can be adjustable with adjusting their reaction times. The PL efficiency of the CuInS₂ nanocrystals can also be improved with increasing the reaction time. We consider the improvement is due to surface re-arrengement of CuInS₂ nanocrystals.

<u>1.序論</u>

半導体ナノ結晶とは、寸法がナノメートルオ ーダーの半導体微結晶を指す.この領域では、 サイズを制御することによって、励起子に対す る強い量子サイズ効果が期待できる.この量 子サイズ効果の反映として、励起子再結合に よる発光波長が可変になる.一方、ナノ結晶 を構成する原子が少なくなると、体積に対して 結晶表面に露出する原子の割合が大きくなり、 発光特性が結晶表面の状態に強く依存する 可能性も生じる.特に結晶表面に存在するダ ングリングボンド(表面未結合手)は発光量子 効率が減少する大きな原因の一つであると考 えられており、高い発光量子効率をもつナノ結 晶を作製するには、この影響を減らすことが 必須である.現在,解決策は2 つ考えられて いる.1 つ目は結晶表面に有機分子を配位結

合させることにより、ナノ結晶が有機分子に包 み込まれているような構造を作りダングリング ボンドを封止する方法、2 つ目はコアとなるナ ノ結晶の表面を包み込むようにコアよりも大き なバンドギャップを持つシェル層を形成して封 止する方法である. これまで我々の研究室で は、II-VI族半導体ナノ結晶 CdSe/ZnS を主 に作製してきたが[1]、配位する分子の種類や 量、シェル層を調整することで、室温において 最大 80%にも及ぶ高い発光量子効率を持つ ナノ結晶の作製が可能になっている[2].

我々が今回新たに取り組んだのは、良質な I-Ⅲ-Ⅵ族半導体ナノ結晶 CulnS2 の合成方 法を確立し、その光物性を解明することである. Ⅱ-Ⅵ族半導体 CdSe は六方晶系のウルツァ イト構造をとるのに対し、I-Ⅲ-Ⅵ族半導体 CulnS2は、図1のように閃亜鉛鉱構造を3元 系に置き換え, c 軸方向に 2 つ積み重ねたカ ルコパイライト構造をとる. I-町-VI族半導体 は 3 元系であることから, 組成を変えることで バンドギャップやバンド端の状態を制御するこ とが可能である. 組成を調整することで, 特定 の波長範囲の光を吸収できることから, I-町-VI族半導体は太陽電池などへの応用研究が 広く行なわれてきた.

カルコパイライト構造(CuInS2) ウルツァイト構造(CdSe)



図 1. CulnS2とCdSeの結晶構造

一方で、コロイド法による I-田-VI族半導体 ナノ結晶の作製は、反応の複雑さからあまり 行なわれてこなかった.しかし近年、欧州連合 で有害物質の使用制限についての指令であ る RoHS (Restriction of Hazardous Substances)により Cd が規制される方向に あり、CdSe 等の毒性の強い半導体ナノ結晶 の代わりに I-田-VI族半導体ナノ結晶を代替 することが重要になりつつある.

I-Ⅲ-Ⅵ族半導体はまた, Ⅵ族の陰イオン とI族, Ⅲ族の陽イオンとで四面体的構造を 取っているが, 3 元系であるために陰イオンと 陽イオンのボンドの長さが異なることによる大 きな結晶場歪みや, I 族元素 d 軌道の混成に よる p-d 反発の結果生じる大きなバンドギャッ プの減少など, Ⅱ-Ⅵ族半導体とは異なる物性 を持つ.

応用面としては、安価で太陽電池を作製す る方法として、コロイド法で合成された I-II-VI族半導体ナノ結晶を用いた薄膜太陽電池 作製の研究が報告されている[3].しかし、現 在のところ I-II-VI族半導体ナノ結晶で CdSe/ZnS 程の発光量子効率が高い良質な サンプルは得られていない. そのため, 我々 は CdSe/ZnS ナノ結晶で培ってきたナノ結晶 の合成技術を基に, 良質な CuInS2 ナノ結晶 を合成することを目的として取り組み, 今回, その途中過程を報告する.

<u>2.作製方法</u>

ここではコロイド法を用いた CulnS2 半導体 ナノ結晶の作製方法について述べる.

(2.1) CulnS2の合成方法

まず使用した試薬の種類を述べる. Cu の 前駆体には酢酸銅(I)を, In の前駆体には酢 酸インジウムを, S の前駆体にはドデカンチオ ールを, 溶媒にはオクタデセンを用いた.

次に合成方法を説明する(図 2). 窒素雰囲 気中のフラスコに結晶原料である酢酸銅(I), 酢酸インジウム,ドデカンチオール,オクタデ センとの混合液を注入する.その後,所定の 温度まで加熱することで結晶原料を加熱分解 し,自発的な結晶核の生成を引き起こす[4].



図 2. CulnS2 ナノ結晶の合成と反応フローチャート

(2.2) ナノ結晶の精製保存方法

上記の方法で作製したナノ結晶は良溶媒と 貧溶媒を利用した遠心分離法により精製した 後,ナノ結晶をトルエン溶液中に分散させ,保 存する.

<u>3.測定</u>

上記の方法にて作製したナノ微結晶に対し て吸収スペクトル,発光スペクトルの測定を行 なった. 吸収スペクトル測定は紫外可視近赤 外分光光度計 V-570(日本分光)を用いて行 い,発光・励起スペクトル測定は分光蛍光光 度計 FP-6500(日本分光)を用いて行なった. なお発光スペクトル測定は励起波長を480nm として行い,480nm での吸光度がサンプル全 てで一定になるようにして測定した.

<u>4.結果·考察</u>

結晶を成長させる温度を240℃として、反応 時間を 5, 10, 15 分としたときの CulnS2 ナノ 結晶の吸収スペクトルを図 3 に, 発光スペクト ルを図 4 に, 励起スペクトルを図 5 に示す.

図3を見ても、吸収スペクトルのピークはは っきりしない. 今後透過型電子顕微鏡(TEM) により直接観察する必要があるが、現時点で はこれはサイズ分散が広いことによると考え ている. 図 4 を見ると CulnS2 の発光スペクト ルの半値全幅は 100nm 程度であることがわ かる.我々がこれまでに作製してきた CdSe/ZnS の場合,発光スペクトルの半値全 幅は 30nm 程度であるが, この時のサイズ分 散は TEM 観測の結果より 5%程度であること がわかっている. このことから, 発光スペクト ルの半値幅が大きいことの原因の一つとして, 今回作製したCulnS2がCdSe/ZnSよりもサイ ズ分散が大きいということが考えられる.これ は、CulnS2と CdSe/ZnS の合成時の反応速 度が異なるためであると考えている.

CdSe/ZnS の場合, CdSe コアを合成する 時には結晶原料を注入した直後に一気に反 応が進み, その後フラスコを急冷することで, 結晶核の生成を抑制しサイズ分散を抑えるこ とが可能である.一方, CulnS2 の場合は, CdSe の場合と異なりフラスコの中に結晶原 料を入れ,一定温度で加熱することで徐々に



図 5. 反応時間 15 分 CulnS2 の励起スペクトル(660nm)

結晶核を生成し,結晶成長を行なっている.こ のため結晶核が成長している間に新しく結晶 核が生成してしまうので,サイズ分散が大きく なっていると考えられる.

図 4 を見ると反応時間 15 分のとき 660nm 程度のところに発光スペクトルのピークが見ら れる.この波長で励起スペクトル測定を行った 結果が図5である.図5を見ると590nm付近 にピークが見える. 図3の吸収スペクトルを見 ても、590nm 付近に吸収の立ち上がりが見ら れている.これらのことから、この試料では 70nm 程度のストークスシフトがあると考えら れる. CdSe/ZnS の場合のストークスシフトは 15nm 程度であり, CulnS2 の場合はかなり大 きいと考えられる. また, 反応時間が長くなる ほど発光強度が上昇していることがわかる。 反応時間 5 分と 15 分のときの発光強度を比 較すると6倍程度になっている.発光ピークは 反応時間 5 分のものが 653nm,反応時間 15 分のものが 660nm となっており、反応時間を 長くすると、粒径が大きくなり閉じ込め効果を 反映したブルーシフトが弱くなるものと推測さ れる.しかし、粒径が大きくなるだけでは発光 強度の増大することにはならないと考えられる ので,反応時間によって半導体ナノ結晶の表 面状態が変化している,言い換えると,熱アニ ーリングのような効果が得られているのでは

ないかと考えられる.

今後, TEM によるサイズ・形状の直接観察 に X 線回折, 及び組成分析の結果を加え, さ らにスペクトルの測定結果と組み合わせて考 察・解析することでナノ結晶の構造を決定する 予定である.

<u>5.まとめ</u>

本研究では、コロイド法を用いて I-II-VI族 半導体ナノ結晶 CulnS2を合成した.吸収スペ クトル、発光スペクトルの測定結果から、サイ ズ分散は比較的大きいものの,半導体ナノ結 晶が作製されていると考えられる.また,反応 時間の増加によって発光ピークがシフトするだ けでなく,発光強度も増大していることから, 反応時間が長くなると結晶が成長するだけで なく,表面状態にも何らかの変化が起きると考 えられる.

今後は、合成方法の引き続いての改良に 加えて、表面ダングリングボンドの影響を検討 するために、CulnS2の表面に ZnS によるシェ ルを形成する予定である.また、結晶のサイ ズ、形状、組成比などを決定するために TEM を用いた直接観察や、X 線回折、組成分析を 行なう予定である.

<u>6.参考文献</u>

[1] C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, J. Am. Chem. Soc., **1993**, 115, 8706-8715.
[2] 萩原 泉 他, *第15回光物性研究会論文集*,

2004, 145-148.

[3] Matthew G. Panthani, Vahid Akhavan, Brian Goodfellow, Johanna P. Schmidtke, Lawrence Dunn, Ananth Dodabalapur, Paul F. Barbara and Brian A. Korgel *J. Am. Chem. Soc.*,**2008**, 130, 16770–16777.

[4] Haizheng Zhong, Yi Zhou, Youjun He, JianpingYe, Chang He, Chunhe Yang, and Yongfang Li,*Chem.Mater.* **2008**, 20, 6434-6443.