

ホスフィン配位子による AgInS₂ ナノ粒子の発光過程転換メカニズム

Investigation of the effects of phosphine ligands on luminescence transformation mechanism of AgInS₂ nanoparticles

名工大¹、室工大²、[○](M2) 瀬戸 貴大¹、濱中 泰¹、葛谷 俊博²

Nagoya Inst. Tech.¹, Muroran Inst. Tech.², [○]T.Seto¹, Y.Hamanaka¹, T.Kuzuya²

E-mail: t.seto.040@stn.nitech.ac.jp

【背景】 AgInS₂ ナノ粒子(AIS NP)は低毒性元素で構成される環境負荷の低い蛍光材料である。しかし一般にブロードなスペクトルの欠陥発光を示すため、高い単色性を必要とするディスプレイ等の用途に適していない。AIS NP の表面配位子をトリオクチルホスフィン(TOP)に交換すると欠陥発光強度が低下し、同時にシャープなバンド端発光を示すようになる [1]。このような発光機構の転換における TOP 配位子の働きには不明な点が多い。そこで本研究では、TOP を付与した AIS NP の発光寿命の変化を解析して、TOP がキャリア再結合プロセスに及ぼす影響を考察した。

【実験方法】 粒径約 6 nm、表面に 1-ドデカンチオール配位子が結合した AIS NP を合成した。ナノ粒子を溶媒に分散させて TOP を添加し、PL スペクトル、発光量子収率 (η)、バンド端発光と欠陥発光の発光寿命 (τ , τ') の経時変化を測定した。実験データを、欠陥発光を示す NP (NP_{Def}) が、配位子交換によりバンド端発光を示す NP (NP_{BE}) に転換するモデルにより解析した。

【結果と考察】 Fig.1 に示す通り、配位子交換後は欠陥発光とバンド端発光のピークが観測される。バンド端発光は Fig.2(a)に示すように時間とともに強くなった。それぞれの発光過程の模式図を Fig.1 に示す。まず、添加後の NP_{BE} の発光量子収率 η_{BE} を、輻射再結合レート k_r と τ を使って求めた。 k_r は文献[2]より算出した 6.99×10^6 (1/s) とした。次に η の値と η_{BE} 及び両発光ピークの積分強度比から、各時間の NP_{BE} の分率 γ を求めた。Fig.2(a)に示す通り、時間とともに γ はバンド端発光強度と同じく増加した。次に、NP_{Def} の輻射・非輻射再結合レート (k_r' 、 k_{nr}') を、 τ' と NP_{Def} の発光量子収率 η_{Def} から算出した。 η_{Def} の値は NP_{Def} の分率 $1-\gamma$ 、 η_{BE} 、 η から見積もった。その結果、Fig.2(b)に示すように k_{nr}' は TOP 添加直後に大きく減少することがわかった。以上より、TOP は、①表面の非輻射サイトを不動態化し、次に②表面の欠陥発光サイトを不動態化すると考えられる。

[1] A. Hirase et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 11, 3969 (2020).

[2] T. Uematsu et al., *NPG Asia Mater.* 10, 713 (2018).

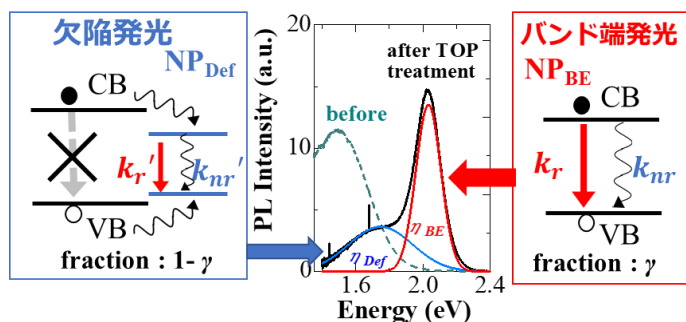


Fig. 1 PL spectra of the AIS NPs before and after TOP treatment and schematic diagrams of carrier recombination processes.

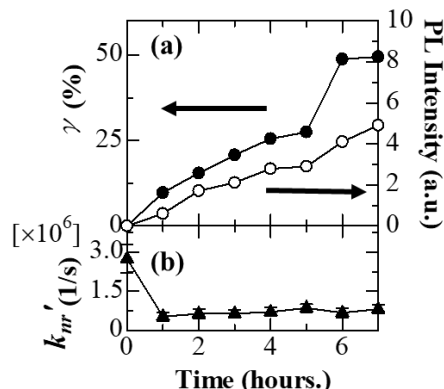


Fig. 2 Temporal evolutions after addition of TOP. (a) NP_{BE} fraction and band-edge PL intensity. (b) Non-radiative recombination rates of NP_{Def}.