

令和元年6月13日現在

機関番号：37501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04938

研究課題名(和文) 水溶性CIS系半導体ナノ粒子における多励起子生成ダイナミクスの観測

研究課題名(英文) Dynamics of excitonic properties in water-soluble CIS semiconductor quantum dots

研究代表者

市田 秀樹 (ICHIDA, HIDEKI)

日本文理大学・工学部・特任准教授

研究者番号：50379129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、近年、カドミウムフリーの新材料の開発としてカドミウム系ナノ粒子に匹敵する高い量子効率を有し、可視光領域で高い吸収係数を有する物質として注目を浴びている、I-III-VI族半導体ナノ粒子(CuInS<sub>2</sub>ナノ粒子)に着目し、その試料作製と励起状態ダイナミクスについての研究を行った。試料作製の面においては、量子効率が30%に達するCuInS<sub>2</sub>ナノ粒子の作製に成功した。また、その時間分解発光スペクトルを極低温領域で計測し、その発光の起源がドナーアクセプタペア発光であることを見出した。また、光源開発においては、Ybファイバレーザーをコアとした白色光レーザーを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果によってバルク結晶とは異なる光学特性を示すことから、新しい光機能性材料として注目されており、その中でもカドミウムフリーの新材料として、I-III-VI族半導体ナノ粒子が着目されている。本研究は、このI-III-VI族半導体ナノ粒子の中のCuInS<sub>2</sub>ナノ粒子において、非常に高い量子効率を有する試料の作製に成功し、その光学特性を明らかにし、新しい光機能性材料への応用に向けた知見を得た。

研究成果の概要(英文)：In this work, we have investigated that the sample preparation and excited state dynamics in I-III-VI quantum dots (QDs) such as CuInS<sub>2</sub> QDs, which has attracted attention as a new materials substance with high quantum efficiency comparable to that of cadmium-based nanoparticles. Water-soluble CuInS<sub>2</sub> QDs were hydrothermally prepared in the presence of N-acetyl-L-cysteine as a stabilizer, and the optimal hydrothermal synthetic conditions for NAC-capped CIS QDs were investigated. The photoluminescence quantum yield (QY) of the CIS QDs synthesized under optimal conditions was 4%, which was comparable with the highest QY reported for water-soluble CIS core QDs. The introduction of a ZnS shell produced CIS/ZnS core/shell QDs and further increased the PL QY to 30%. In order to clarify the PL origin, PL-decay profiles and time-resolved PL spectra were measured. From the experimental results, we have found that the PL origin is donor-acceptor pair luminescence.

研究分野：光物性

キーワード：半導体ナノ粒子 分光計測 発光ダイナミクス

## 様式 C-19, F-19-1, Z-19, CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体ナノ粒子は、量子サイズ効果によってバルク結晶とは異なる光学特性を示すことから、新しい光機能性材料として注目されている。この半導体ナノ粒子は、粒子サイズによってバンドギャップを制御できることやバルク結晶と比較して非常に高い量子効率を有するという特徴を持つことから、LEDや太陽電池、バイオイメージングなどへの応用が期待されている[1, 2]。これまで半導体ナノ粒子に関する研究は、CdSやCdTe, CdSe等のII-VI族半導体を中心に行われてきた[3]。しかし、これらの半導体ナノ粒子は、毒性元素であるCdを含んでおり、製品への応用が厳しく制限されている。そのため近年では、カドミウムフリーの新材料の開発が進められている。そこで、カドミウム系ナノ粒子に匹敵する高い量子効率を有し、可視光領域で高い吸収係数を有する物質として注目を浴びているのが、I-III-VI族半導体ナノ粒子である。I-III-VI族半導体の中でも、CuInS<sub>2</sub>ナノ粒子は発光デバイスやディスプレイなどへの応用が期待されている。

半導体ナノ粒子の光デバイスや発光素子への応用を考えた場合、その量子効率の向上が1つの鍵となる。そのためには、吸光率の増大、非輻射緩和の抑制、さらには励起子寿命の増大などが考えられるが、半導体ナノ粒子においては、量子効率の向上につながるキープロセスとして、ある光励起条件の下で多励起子生成が生じる事が知られている[4]。これは、半導体ナノ粒子において、1つの光子から、多数のキャリアまたは励起子が生成されるプロセスであり、余剰エネルギーをもって光励起された電子が、第2の電子を衝突励起させる、つまりimpact ionizationによる。多励起子生成がナノ粒子内で生じれば、量子効率が1を越えることができ、太陽電池への応用を考えた場合、光エネルギーの有効活用に繋がる。このプロセスが起こるための光エネルギー( $E_{th}$ )は、理論的に電子と正孔の有効質量( $m_e^*, m_h^*$ )を用いて、 $E_{th}=(2+m_e^*/m_h^*)E_g$ と表すことが出来る[5]。つまり、電子の有効質量よりも正孔の有効質量が重い物質系程、多励起子生成のためのしきい値エネルギーを低く抑えることが出来る。このように応用上、重要なプロセスではあるが、現在まで、多励起子生成の詳細に関しては、ダイナミクスを含めまだまだ未解明な部分も多く、CIS系半導体においては、Korgelらの結果が報告されているだけである[6]。

本研究では、太陽電池への応用を念頭に、CuInS<sub>2</sub>に着目する。現在、CuInS<sub>2</sub>ナノ粒子の作製は有機溶媒を用いる方法が主流である[7]。しかし、本研究では環境負荷低減の観点から水を溶媒として高い量子効率の有するCuInS<sub>2</sub>ナノ粒子の作製を目指した。あわせて、水溶性CuInS<sub>2</sub>ナノ粒子の量子効率の増大に向けた試料作製の指針を得るための励起状態ダイナミクスの計測について、本事業予算の中で検討を行った。

### 2. 研究の目的

近年、太陽電池の高効率化において半導体ナノ粒子中の多励起子生成プロセスが着目されている。これは、半導体ナノ粒子中において、ある励起エネルギー以上では、1つの光子から2つの電子・正孔ペア(励起子)を生成するプロセスであり、このプロセスを太陽電池内部で実現させることで、光電変換効率の上昇に向けた研究が行われている。本研究では、カドミウムフリーの新材料で有り、新たな太陽電池の材料として着目されているCIS系半導体ナノ粒子に着目した。これまでの半導体ナノ粒子は、主にカドミウムを含む化合物半導体(CdSやCdTe, CdSe等のII-VI族半導体)を中心に行われてきたが、カドミウム系ナノ粒子に匹敵する高い量子効率を有し、可視光領域で高い吸収係数を有する物質として注目を浴びているのが、I-III-VI族半導体ナノ粒子である。I-III-VI族半導体の中でも、CuInS<sub>2</sub>ナノ粒子は発光デバイスやディスプレイなどへの応用が期待されている。本研究では、高い量子効率を有するCIS系半導体ナノ粒子を製作し、その励起状態ダイナミクスを解明する事で、光電変換効率のさらなる向上に向けた指針を得ることを目指す。本研究では、(1)高い量子効率を有するCIS系半導体ナノ粒子であるCuInS<sub>2</sub>を製作すること。さらに、製作プロセスにおいては、環境負荷低減の観点から、水を溶媒とする製作プロセスに取り組むこと。(2)(1)で製作したCuInS<sub>2</sub>半導体ナノ粒子の励起状態ダイナミクスを測定すること。また、その励起状態ダイナミクスを、ファイバーレーザーを用いた計測システムの構築を目指し、試料作製現場での励起状態ダイナミクス計測を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 水熱合成法による半導体ナノ粒子の作製方法について

これまでCuInS<sub>2</sub>ナノ粒子の作製は、有機溶媒を用いたホットソープ法によって作製が行われてきた。しかし、ホットソープ法は、トルエンやキシレンなどの規制対象の物質を使用するため、応用に不向きである。ホットソープ法によって作製されたナノ粒子は配位子交換を行うことで水中に分散をさせることは可能であるが、その際に発光強度が5-35%減少することが知られている。このことから、溶媒に水を用いて量子効率の高いCuInS<sub>2</sub>ナノ粒子を直接作製することは非常に大きな関心が持たれており、また環境負荷低減の観点からも非常に有益である。水溶性のナノ粒子の作製方法には、還流法を用いる方法もあるが、高品位な半導体ナノ粒子の作製を行うには、高温での作製が必須であることから、水熱合成法によりナノ粒子の作製を行った。

CuInS<sub>2</sub>ナノ粒子の作製方法について述べる。Cuイオン源として、CuCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O(0.4 mmol)とN-Acetyl-L-cysteine(2.4 mmol)を超純水50 mLに溶かしたものを用意する。Inイオン源として、InCl<sub>3</sub>・4H<sub>2</sub>O(0.4 mmol)とN-Acetyl-L-cysteine(2.4 mmol)を超純水50 mLに溶かしたものを用意する。なお、N-Acetyl-L-cysteine(NAC)は配位子として使用し、カチオン[Cu, In]:NAC=1:6の割合で混合する。Sイオン源として、Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>O(2 mmol)を超純水20 mLに溶かしたものを

意する. Cu イオン源に In イオン源を 1 : 1 の割合で混ぜ, ここでアンモニア水溶液を用いて pH 調整を行い, pH 3.0 にする. その後, イオン源の仕込み濃度が Cu : In : S : NAC = 1 : 1 : 2 : 12 となるように, S イオン源を加え, 前駆体溶液を作製する. そして, 前駆体溶液を耐圧密閉容器に入れ, オイルバスを用いて, 180 °C で加熱を行い, CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子を作製する. 加熱後, 耐圧密閉容器を室温になるまで空冷することにより製作を行った.

## (2) 水熱合成法による半導体ナノ粒子の評価測定について

吸収スペクトルはダブルビーム分光光度計を用いて測定した. また, 発光スペクトルは, 試料からの発光を光ファイバーによって受光した後, ファイバー分光器を用いて検出した. なお, 光源には励起波長 325 nm の He-Cd レーザーを使用し測定した. 次に, 励起ダイナミクス計測システムの構築について述べる. 本申請において構築した励起ダイナミクス計測用の光源システムを図 1(a)に示す. 近年一般的に使われるようになってきたモード同期ファイバーレーザーをコアにしたシステムの構築を行った. オシレーターとして Yb ファイバレーザーの作製を行った. Yb 添加ファイバー長を 1 m とし, モード同期周波数約 35 MHz のオシレーターを構成した. 出力およびパルススペクトル幅, パルス時間幅は, ~50 mW, ~27 nm, ~4.5 ps となった. 次に, パルス出力を増大させるために光アンプ:Yb 添加ファイバ増幅器 (YDFA) を構成した. 光ポンプ LD 出力 500 mW とした時の YDFA 後の出力 200 mW を得た. この後, 回折格子対によるパルス整形 (パルス圧縮) をすることによって, パルス幅として ~150 fs を得ることが出来た. その後, 過渡吸収スペクトル測定のための白色光発生に取り組んだ. フォトニック結晶ファイバ (コア径 4.8 μm) を用いて, パルス圧縮後の光パルスを導光し, Super Continuum 光発生による白色光発生を確認した. 空間系での光結合のため白色光発生による光パルスの揺らぎは大きく, 計測には不安定は状況であった. 今後, 光出力の増大および白色光の安定化のための取り組みを行わなければならない状況となった. そこで, 本研究は, 光励起後の発光スペクトルダイナミクスの測定に注力し, そこから, CuInS<sub>2</sub> 半導体ナノ粒子の光学特性を明らかにし, 光デバイス化 (次世代型の高効率太陽電池など) に向けた知見を与えることに注力した.

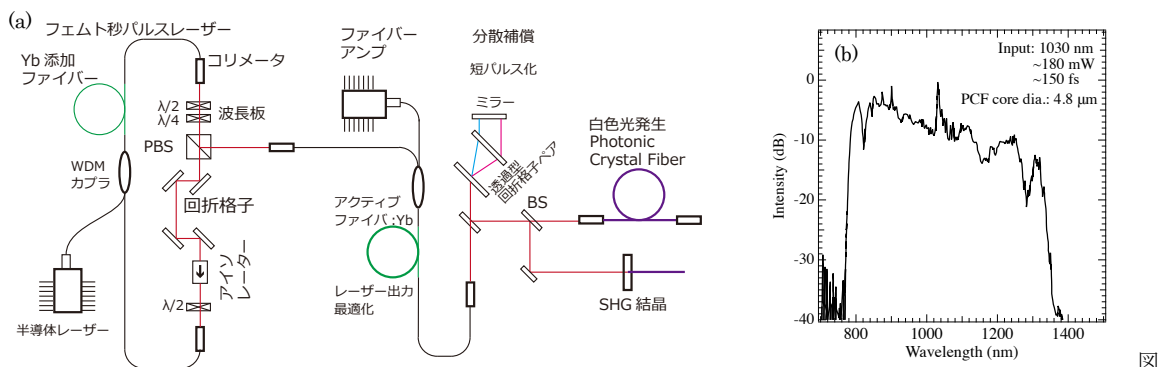


図 1. (a)本研究で構築した光ファイバーアンプシステムと, (b)フォトニック結晶光ファイバにより発生させた白色光のスペクトル.

## 4. 研究成果

### (1)CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の作製

本研究では, 水熱合成法で CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の作製を行い, Cu : In : S の組成比がナノ粒子の光学特性 (特に量子効率) に及ぼす影響についての検討を行った. その他, カチオン : NAC の仕込み濃度依存性についても検討を行った. 初期条件として Cu : In : S : NAC = 1 : 1 : 2 : 12 の条件で作製した CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光スペクトルを図 2(a)に示す. なお, 表示しているスペクトルは加熱時間を 5, 8, 15, 20 分と変化させて作製した CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光スペクトルである. なお, CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子については, X 線構造解析および吸収スペクトルから, ナノ粒子が作製されていることを確認している. 図 2(a)の発光スペクトルに注目すると, 加熱時間が長くなるに伴い, 発光ピークエネルギーが低エネルギーシフトする振る舞いが確認できる. これは, 加熱時間とともに CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の粒子サイズが増大しているためであると考えられる. また, 15 分加熱で作製した CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子(#3)の発光強度が最も強いという結果が得られている. 発光量子効率は非常に低い. これまで, CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光強度は In/Cu 比に大きく依存することが知られており [7], 本研究では, In/Cu = 0.2 - 2.5 の範囲で比を変化させた CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の作製を行い, その発光強度を計測した. In/Cu の比は, Cu イオン源と In イオン源のモル比を変化させることで調整する. なお, カチオン [Cu+In] : アニオン [S] = 1 : 1 の割合で作製を行った.

図 2(b) に  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度の  $\text{In}/\text{Cu}$  の比依存性を示す。なお、 $\text{In}/\text{Cu}=1$  の発光強度を基準とした相対発光強度を示している。図より、 $\text{In}$  の割合が増えることで、 $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度は強くなり、 $\text{In}/\text{Cu} = 2$  の条件

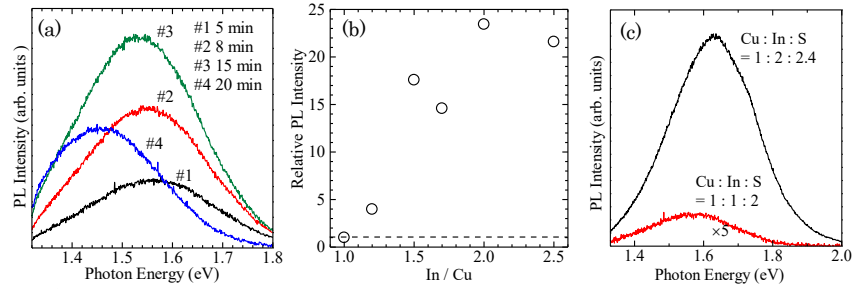


図 2. (a)  $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:2$  の仕込み濃度で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光スペクトル、(b)  $[\text{Cu}+\text{In}]:\text{S}=1:1$  で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度の  $\text{In}/\text{Cu}$  比依存性、(c)  $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:2:2.4$  での  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光スペクトル (黒)。

で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度が最大となることがわかり、 $\text{In}/\text{Cu}=2$  の条件が最適作製条件であることがわかった。 $\text{In}/\text{Cu}=2$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度は、 $\text{In}/\text{Cu} = 1$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度と比較して、23 倍増大した。

次に、カチオン : アニオン の比と発光強度の関係について述べる。本研究では、カチオン  $[\text{Cu}, \text{In}]:\text{NAC}=1:3 - 1:9$  の割合で変化させて、カチオンイオン源を作製し、そこに  $\text{S}$  イオン源を加えて作製した前駆体溶液を加熱して  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の作製を行った。なお、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}$  の仕込み濃度は、最適条件である  $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:2:2.4$  の仕込み濃度で  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の作製を行った。また、並行して加熱温度を  $100^\circ\text{C} - 220^\circ\text{C}$  の範囲で変化させ、発光強度の加熱時間依存性について詳細に調べたその結果、 $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の最適作製条件は、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}:\text{NAC} = 1:2:2.4:18$  の条件で前駆体溶液を作製し、 $180^\circ\text{C}$  で 30 分加熱であることを得た。図 2 (c) に最適条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光スペクトルを示す。比較のために  $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}:\text{NAC} = 1:1:2:12$  の条件で、 $180^\circ\text{C}$ 、15 分加熱で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光スペクトルも示す。最適作製条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光強度は、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}:\text{NAC} = 1:1:2:12$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子と比較して、30 倍強くなった。しかし、量子効率  $4\%$  ととても低い。

そこで、量子効率をさらに向上させるために  $\text{CuInS}_2$  を core にした core/shell ナノ粒子の作製を試みた。ここで、shell 物質には、 $\text{ZnS}$  を選択した。その理由としては、(1) 電子・正孔を core 内に閉じ込めることが可能であること、(2)  $\text{CuInS}_2$  と  $\text{ZnS}$  の格子不整合は  $2\%$  程度と非常に小さいため、 $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子に  $\text{ZnS}$  shell 層をエピタキシャル成長させることが可能であることの 2 点である。図 3(a) に  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子の発光スペクトルを示す。発光スペクトルに注目すると、shell 厚が厚くなるに伴い、発光強度が増強する振る舞いが確認でき、 $\text{CuInS}_2$  core ナノ粒子と比較して 7 倍増大した。これは、 $\text{ZnS}$  shell 形成過程において、core ナノ粒子のダンダリングボンドに起因した無輻射再結合過程を抑制できたためであると考えられる。本研究で作製した  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子は、量子効率  $30\%$  を有している。発光ピークエネルギーに着目すると、core/shell ナノ粒子を作製することにより、発光ピークエネルギーが高エネルギー側にシフトすることがわかる。通常、core/shell ナノ粒子を作製すると、有効的な閉じ込めサイズが大きくなることから、吸収及び発光エネルギーは低エネルギー側にシフトする。この  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子における発光エネルギーの高エネルギーシフトについては、(1)  $\text{CuInS}_2 - \text{ZnS}$  混晶ナノ粒子を形成している可能性と (2)  $\text{ZnS}$  shell 層の成長に伴い、 $\text{CuInS}_2$  core ナノ粒子がエッチングされ、 $\text{CuInS}_2$  core ナノ粒子の粒子サイズが小さくなっている可能性の 2 つが指摘されている [8]。図に  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子と  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子の発光減衰プロファイルを示す。図には、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}:\text{NAC} = 1:1:2:12$ 、 $1:2:2.4:18$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の発光減衰プロファイルと、 $\text{CuInS}_2:\text{ZnS} = 1:6$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子の発光減衰プロファイルを示す。図 3(b) より、 $\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 1:1:2$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子の寿命が最も短く、 $\text{CuInS}_2:\text{ZnS} = 1:6$  の条件で作製した  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子の寿命が最も長くなっている。これは、無輻射再結合が抑制されたためであると考えられる。本研究より、 $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子は、作製条件を制御すること、および、core/shell 化することによる表面状態を制御することを併せることで、無輻射再結合を抑制でき寿命が長くなるを明らかにした。

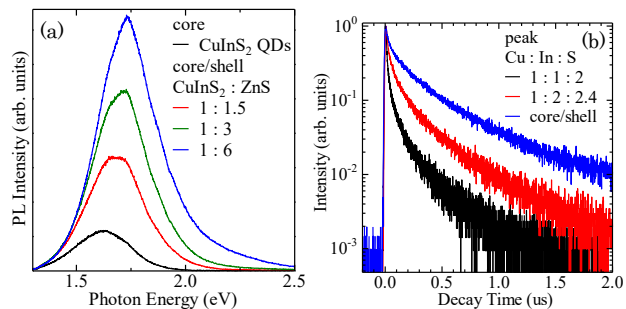


図 3. (a)  $\text{CuInS}_2/\text{ZnS}$  core/shell ナノ粒子の発光スペクトルと、(b) 発光減衰プロファイル。

## (2) $\text{CuInS}_2$ ナノ粒子の光学特性

近年、カドミウムフリーの半導体ナ

ノ粒子である  $\text{CuInS}_2$  ナノ粒子に関する研究が盛んに行われている。その中心は、作製に関する研究であり、発光起源、発光メカニズムに関する報告例はわずかである。しかし、これらの報告例は全て室温での議論であり、吸収、発光スペクトル、発光減衰プロファイルの温度依存性に関

する報告例はない。そこで、ここでは発光起源を解明するために、極低温で発光減衰プロファイル、時間分解発光スペクトル及び発光スペクトルの励起強度依存性の測定を行った。

**CuInS<sub>2</sub>** ナノ粒子の発光起源、発光メカニズムを解明するためには、無輻射再結合過程を無視できる極低温で実験を行う必要がある。しかし、極低温で実験を行うには、ナノ粒子溶液を用いることは不可能である。そこで、高分子材料であるプルランにナノ粒子を分散させ、フィルム試料を作製した。なお、フィルム試料の吸収スペクトルと発光スペクトル形状は、溶液試料と一致することは確認している。図4(a)は、発光ピークエネルギー(1.65 eV)、発光ピーク強度の半値の高エネルギー(1.76 eV)、低エネルギー側(1.52 eV)で受光した発光減衰プロファイルを示している。図4(a)より、**CuInS<sub>2</sub>** ナノ粒子の発光減衰プロファイルは、明確な受光エネルギー依存性を有することがわかる。図4(b)は、15 Kにおける時間分解発光スペクトルの測定結果である。遅延時間の増大とともに、発光スペクトルは低エネルギー側にシフトする。また、発光スペクトルの励起強度依存性を調べたところ、励起光強度の増加にともなって、発光スペクトルは高エネルギー側にシフトする結果が得られている。これらの実験結果より、その発光の起源として、ドナー・アクセプタペア (DAP) 発光に起因するものであると考えた。DAP 発光は、ドナー準位にトラップされた電子とアクセプター準位にトラップされた正孔との再結合による発光であり、その発光エネルギーは以下の式で表すことができる[9]。  $E = E_g - (E_D + E_A) + e^2/4\pi\epsilon r$ 。ここで、 $E_g$  はバンドギャップエネルギーであり、 $E_D$ ,  $E_A$  はそれぞれドナー、アクセプターの束縛エネルギー、 $\epsilon$  は誘電率、 $r$  はドナー-アクセプター間距離である。このことから、ドナー-アクセプター間の距離  $r$  が近いほど、高エネルギー側で発光し、距離  $r$  が遠いほど低エネルギー側で発光する。DAP 発光において、距離  $r$  が近いほど波動関数の重なりが大きくなるため振動子強度は高く、距離  $r$  が遠いほど波動関数の重なりが小さくなるため振動子強度は低い[9]。また、振動子強度の高い高エネルギー側ほど寿命が短く、振動子強度の低い低エネルギー側ほど寿命が長いという特徴を持っている。これらの DAP 発光の特徴より、図4(b)に示した時間分解発光スペクトルの振る舞いについては、高エネルギー側の発光ほど遷移確率が高いため短時間で消失し、時間経過にともなって遷移確率の低い低エネルギー側の発光がメインに観測できるようになったためであると考えられる。これは、 $r$  が大きい低エネルギー側では、遷移確率が低いために励起光強度の増加に伴い状態が飽和する。その結果、励起光強度の増加に伴い遷移確率の高い高エネルギーの発光を観測できるようになるためである。以上、本研究では、発光減衰プロファイルの受光エネルギー依存性、時間分解発光スペクトル、発光スペクトルの励起強度依存性の実験結果より、**CuInS<sub>2</sub>** ナノ粒子における発光起源は DAP 発光であると結論づけた。

本研究では、**CuInS<sub>2</sub>** ナノ粒子の励起状態ダイナミクスを知る 1 つの手掛かりとして、発光ダイナミクスによるそのメカニズムについて極低温領域での時間分解発光スペクトルの測定を行い、DAP による発光であると結論づけた。

今後、多励起子生成に関する知見を得るためには、**CuInS<sub>2</sub>** ナノ粒子の高品質化に取り組み、かつ、光ファイバシステムによる励起光源の出力向上を行うことが必要であるという指針を、本研究から得ることができた。光デバイスの応用等を考えると、さらなる高品質化だけでなく、core/shell 構造など、ナノ粒子構造の工夫などに取り組みながら、その可能性を追求していくという方向性を本研究から得ることができた。

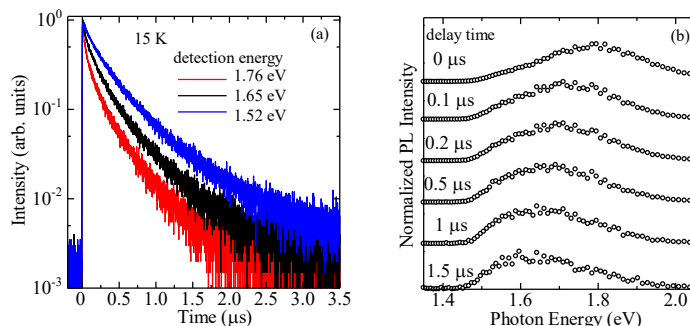


図4. 15 Kにおけるフィルム分散**CuInS<sub>2</sub>** ナノ粒子(a)発光ピークエネルギー(1.65 eV)、発光ピーク強度の半値の高エネルギー(1.76 eV)、低エネルギー側(1.52 eV)で受光した発光強度減衰プロファイルと、(b)時間分解発光スペクトル。

#### (引用文献)

- [1] P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, and V. Bulovic, *Nano Lett.* **9**, 2532, (2009).
- [2] A. J. Nozik, *Physica E*, **14**, 115, (2002).
- [3] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 8706, (1993).
- [4] D. J. Binks, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 12693 (2011).
- [5] M.C. Beard R. J. Ellingson, *Laser Photo. Rev.*, **2**, 377 (2008).
- [6] C. Jackson Stolle, et. Al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 5,304 (2014).
- [7] M. Uehara, K. Watanabe, Y. Tajiri, H. Nakamura, and H. Maeda, *J. Chem. Phys.* **129**,134709 (2008).
- [8] Y. Chen, S. Li, L. Huang and D. Pan, *Inorg. Chem.* **52**, 7819 (2013).
- [9] C. F. Klingshirn, *Semiconductor Optics* (Springer, 1997).

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Kazutaka Iida, Yota Uehigashi, Hideki Ichida, Hang-Beom Bu, and DaeGwi Kim,

"Synthesis of Water-Soluble CuInS<sub>2</sub> Quantum Dots by a Hydrothermal Method and Their Optical Properties," Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.92, No.5, pp.930-936 (2019).] DOI:10.1246/bcsj.20180399

[学会発表] (計 4 件)

①上東洋太, 中谷泰輔, 飯田和貴, 市田秀樹, 金大貴, 「水熱合成法による ZnS-CuInS<sub>2</sub> 混晶ナノ粒子の作製」第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018 年 9 月 18 日~21 日、名古屋国際会議場), 20p-PB2-12.

②Yota Uehigashi, Taisuke Nakatani, Kazutaka Iida, Hideki Ichida, and DaeGwi Kim, "Preparation and optical properties of ZnS-CuInS<sub>2</sub> quantum dots," EXCON2018 (The 12th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed Matter and Nano Materials) (July 8-13, 2018, Nara, Japan), PO045.

③上東洋太, 飯田和貴, 市田秀樹, 金大貴, 「水熱合成法により作製した CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光特性」第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018 年 3 月 17 日~20 日、早稲田大学), 19p-P8-8.

④上東洋太, 飯田和貴, 李?信、渡辺太一、市田秀樹、金大貴, 「水熱合成法により作製した CuInS<sub>2</sub> ナノ粒子の発光特性」, 第 28 回光物性研究会 (2017 年 12 月 8~9 日、京都大学), IIB-82.

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 金 大貴

ローマ字氏名 : DaeGwi Kim

所属研究機関名 : 大阪市立大学

部局名 : 大学院工学研究科

職名 : 教授

研究者番号 (8 桁) : 00295685