

**【Abstract】** コロイド化学的な方法によるInPナノ粒子の合成について報告する。トリスジメチルアミノホスフィン[P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]と塩化インジウム(InCl<sub>3</sub>)を原料とし、表面修飾剤としてTOPO/TOPを用いた。合成は、345°Cに昇温したTOPO/TOP混合物に原料を注入した後、300°Cで1時間保持することによって行った。その結果、可視光領域で蛍光発光する褐色のInPナノ粒子粉末を得た。得られたInPナノ粒子の評価にはTEM、電子線回折、X線回折(XRD)、蛍光X線分析、UV-vis、蛍光光度計、蛍光寿命測定を用いた。

**【Introduction】** 半導体ナノ粒子(NC)は、量子閉じ込め効果によってバルクには観察されない物性を示すため、新規光機能材料として近年注目されている。その中で、III-V族NCは、その優れた電気伝導特性を活かし、microwave deviceやoptoelectronicsへの応用が期待されている。しかしながら、CdSeのようなII-VI族NCに比べ、合成が難しいため、物性の理解があまり進んでいないのが現状である。III-V族NCの一つであるInP NCの合成法はいくつか報告されている。例えば、化学気相成長法[1]、single-molecular precursorsの熱分解[2]、sodium phosphideを用いたdirect reaction[3]などである。その中でも、もっとも確立されている液相合成法は表面修飾剤にトリオクチルホスフィン(TOP)とトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)を用いたコロイド化学法である[4,5]。しかし、上記方法で用いられているPの原料は安定性、燃焼性などの点で取り扱いが非常に厳しい。そこで今回、我々は初めてPの原料としてP(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>を用いたコロイド化学的合成法を提案する。P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>は上記Pの原料に比べ、安定であり、燃焼性も少なく、安全性の面で優れている。

**【Experimental】** InCl<sub>3</sub> (0.8g)、P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (0.5g) と表面修飾剤[5g ; TOPO/TOPの混合物を体積比にして(a) 0.15:1、(b) 1:1]をグローブボックス中にて混合し前駆体となる溶液を作った。三口フラスコ内にて5gのTOPO/TOP [(a)TOPO:TOP= 0.15:1、(b) 1:1]を100°Cに昇温し、真空に20分間引いた後、Arで3回パージを行い、三口フラスコ内の酸素などの不純物を除いた。Ar雰囲気下で三口フラスコを345°Cまで昇温し、上記前駆体溶液を急速に注入した。注入後、温度を300°Cで1時間保った。その後、1-ブタノールと脱水メタノールを用いて粒子を遠沈させることで、褐色の固体粉末を得た。得られた生成物は真空中に保存した。

**【Result and discussion】** 生成した粉末(a)のXRDパターンをFig. 1 に示す。XRDパターンのそれぞれのピークはInP結晶の 111、220、311 面のピークと一致しており、そ

それぞれ $2\theta$ は $26.2^\circ$ 、 $46.3^\circ$ 、 $51.7^\circ$ であった。111 ピークを用いて、Scherrer式から算出した粒径は約3.3nmであった。

(a)の条件下で合成したInP NCのTEM像をFig. 2 に示す。粒径が約2~4nmの粒子が観察され、電子線回折からもInP NCであることが確認できた。

また(a)の条件下で合成したInP NCのヘキサシアン分散液の吸収スペクトルをFig. 3に示す。また、Fig. 4に条件(a)及び(b)のもとで合成したInP NCの蛍光スペクトルを示す。TOPOとTOPの比により蛍光波長が制御できることがわかる。表面修飾剤としてInP ナノ粒子にTOPOとTOPが配位しているが、TOPOのほうがTOPに比べ配位力が強く、そのため、TOPOが多いほど核成長が抑えられ粒径が小さくなり、蛍光波長のピークが短波長側に移動したと考えられる。また、長波長側にブロードな肩を持っているが、これはP欠陥から生じるtrap準位からの再結合によるものであると考えられる[5]。

**【Conclusion】** トリスジメチルアミノホスフィン[P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]をPの原料として用い、可視光領域で蛍光発光するInPナノ粒子を合成した。TOPOとTOPの比により蛍光波長を制御することができた。

**【Reference】** [1] M.S. Skolnick, L.L. Taylor, S.J. Bass, D.A. Pitt, M.J. Mowbray, A.J. Cullis, Appl. Phys. Lett. 53 (1998) 24. [2] M. Green, P. O'Brien, Chem. Commun. (1998) 2459. [3] P.K. Khanna, M.-S. Eum, Ki-Won Jun, Jin-Ook Baeg, Sang Seok, Mater. Lett. 57 (2003) 4617 [4] O.I. Micic, C.J. Curtis, K.M. Jones, J.R. Sprague, A.J. Nozik, J. Phys. Chem. 98 (1994) 4966 [5] L. Langof, L. Fradkin, E. Ehrenfreund, E. Lifshitz, O.I. Micic, A.J. Nozik, Chem. Phys. 297 (2004) 93

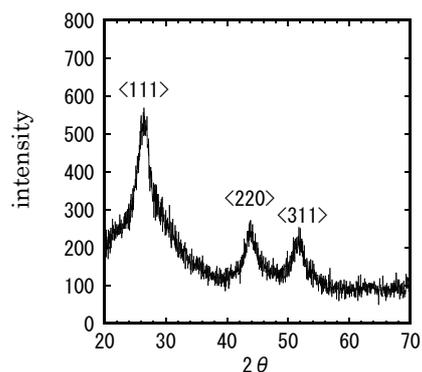


Fig.1 XRD pattern

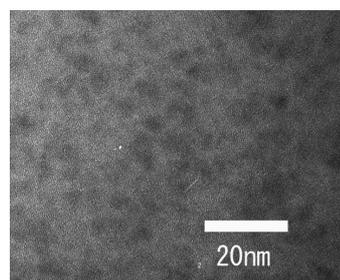


Fig.2 TEM micrograph

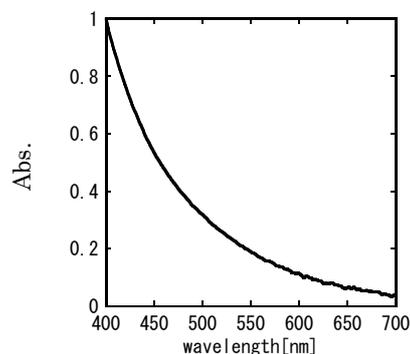


Fig.3 Absorption spectrum

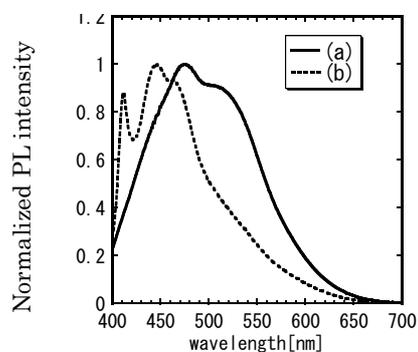


Fig.4 PL spectra  
(a)TOPO:TOP=0.15:1,  
(b)TOPO:TOP=1:1