硫化亜鉛ナノ粒子の発光特性

Luminescence characteristics of zinc sulfide

渡辺 悠里[1,2], 佐野 心咲[1,2], 木村 公祐[1,2], 樋口 陵岳[1,2], 柿沼 孝司[2]

WATANABE Yuuri, SANO Misaki, KIMURA Kousuke, HIGUCHI Ryouga, KAKINUMA Kouji

東北大学 探求型「科学者の卵養成講座」[1], 熊谷西高等学校[2]

EGGS, Tohoku University[1] Kumagaya-Nishi High School[2]

Corresponding Author's e-mail: kakinuma.kouji.ac@spec.ed.jp

(Received: 30 March 2022; Accepted: 12 April 2022; Released: 10 June 2022)

［要約］

赤や青など様々な発光色を表現する LED にはレアメタルが使われている。しかし、レアメタルの埋蔵量には限りがある点や日本で使用している多くは海外の輸入に頼っているなどの問題がある。そこで、私達はレアメタルを用いずに硫化亜鉛ナノ粒子から多色発光を示したいと考えた。逆ミセル法にて生成した ZnS ナノ粒子は動的光散乱法にて 5～7nm 径を確認し、安定度定数の差が 10^3 未満の酒石酸 KNa により ZnS ナノ粒子中に Cu^{2+} を取り込めた。$[Zn^{2+}]>[S^{2-}]$ のとき、S^{2-} 空位の準位から ZnS 価電子帯への発光を確認した。$[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]=6.7\times10^{-3}$ にて S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光が最大となり、Cu^{2+}が ZnS ナノ粒子中に存在すると励起された電子は S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光より Cu^{2+}の準位への発光を優先すると分かった。Cu^{2+}量をさらに増やすと結晶が歪み、発光量が減少した。本研究により、S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光強度、S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光強度を変化させるとともに、先行研究での発光の短波長化により多色発光を実現した。

［キーワード］硫化亜鉛，多色発光，逆ミセル法，ナノ粒子，銅イオン

Zinc Sulfide, Multicolor Emission, Reverse Micelle Method, Nanocrystal, Copper Ion

１．はじめに

LED の発光材料はレアメタルを使うことで赤や青など様々な色表現を可能にしている。しかし、レアメタルは埋蔵量に限りがある。実際に LED にも使われ、中国が最大の産出国であり、日本が最大の消費国となっているインジウムは、可採年数が 22 年と残り少なくいずれ使用できなくなるだろう。また、発光材料の発光スペクトルは、LED のような電荷注入でも、紫外線などの光励起でも同様となる。そこで、レアメタルを用いずに ZnS ナノ粒子から多色発光を示したいと考えた。

先行研究（過去 4 年間の先輩達の研究にて）により、逆ミセル法を用いて Cu^{2+}をドープした ZnS ナノ粒子を生成した。生成の際に ZnS ナノ粒子ができる前に CuS ができてしまう問題があったため、キレート剤を用いて Cu^{2+}量を抑制した。そして界面活性剤量の増加に伴い、ZnS ナノ粒子における S^{2-}空位からの発光ピークが短波長側へ移動することを確認した(図 1)。これは、界面活性剤量の増加に伴い逆ミセル径がナノサイズまで収縮し、その中で生成された ZnS 結晶がナノ粒子となり、量子サイズ効果を発現した結果である。

本研究では、Cu^{2+}取り込みにおけるキレート剤の有効性の確認、Zn^{2+}に対する S^{2-}と Cu^{2+}の濃度変化による発光特性の変化について観察することを目的とした。

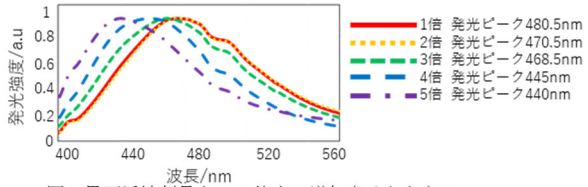

図 1 界面活性剤量を 1~5 倍まで増加させたときのそれぞれの発光スペクトル

２．逆ミセル法による Cu^{2+}をドープした ZnS ナノ粒子

1) 方法

空気中で亜鉛粉末、硫黄粉末を混合し、$CuCl_2$を微量添加して ZnS を生成する従来の方法[1][2]では酸素の影響を受け、発光量を定量化できない問題があった。そこで、酸素

©2022 The EGGS program committee of Tohoku University

の影響を受けず、ZnS を生成できる逆ミセル法を用いた。まず、疎水性溶媒であるヘプタンに NaAOT(界面活性剤)を加え、ホットスターラーで撹拌し溶かした。次に、溶液を 2 つに分け、一方には A 酢酸亜鉛水溶液と酢酸銅(II)水溶液を、もう一方には、硫化ナトリウム水溶液を加え撹拌した。それらを混合したときに溶解度積による CuS の生成を防ぐため、下線部 A 液にキレート剤を加え、Zn^{2+}とCu^{2+}をそれぞれ配位結合させた。そして、2 つの溶液を混ぜ合わせCu^{2+}を添加した ZnS を生成した。(図 2)

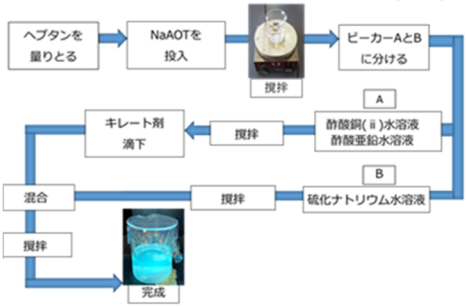

図 2. Cu^{2+}イオンを含む硫化亜鉛ナノ粒子の生成方法

また、この方法では水滴を界面活性剤で包み込み反応させているため、小さな範囲で ZnS を生成しナノ粒子化できた。

2) ナノ粒子の確認

上記のキレート剤に酒石酸 KNa を用いて、ZnS ナノ粒子を生成した。これを宇都宮大学、加藤紀弘教授にご協力いただき、動的光散乱法(DLS)より 5～7nm 粒子の分布が確認され、ZnS がナノ粒子化していることがわかった。動的光散乱法とは、溶液中に分散している粒子にレーザー線を照射し、その散乱光の揺らぎから自己相関関数を求め、粒子径分布を得る方法である。測定結果は図 3 となり、ピークは 5.1nm となった。

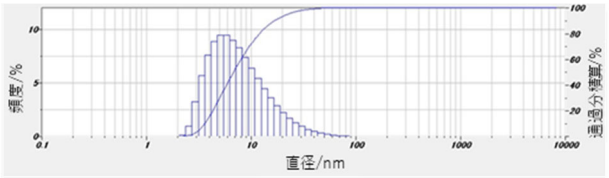

図 3.DLS 測定による ZnS ナノ粒子の粒子分布

3．キレート剤の検討

ZnS ナノ粒子中への Cu^{2+}取り込みにおけるキレート剤の有効性を確認するため、発光スペクトルを分析し S^{2-}空位の準位からCu^{2+}の準位への発光を観察することで、その有効性を確かめた。

1) 方法

キレート剤が ZnS ナノ粒子中に Cu^{2+}を取り込ませられるかどうかはキレート剤の Zn^{2+}、Cu^{2+}との安定度定数の差が関係していると考えた。そこで、①キレート剤なし、キレート剤に安定度定数の差が大きい②サリチル酸 Na、安定度定数の差が小さい③酒石酸 KNa の条件で ZnS ナノ粒子を生成した。その後、分光蛍光光度計を用いて、発光スペクトルを測定(励起波長 280nm、305nm 以降の迷光をカットするフィルターを使用した。以降同様とする)。ZnS ナノ粒子の発光を確認、ZnS ナノ粒子中の S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光や S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光を比較した。

2) 結果

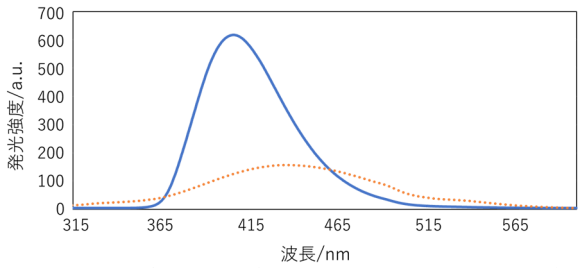

図 4.サリチル酸 Na と酒石酸 KNa を用いた発光スペクトルの比較

①では ZnS ナノ粒子の発光が見られなかった。②、③の結果が図 4 である。②、③ともに S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(417nm 中心)が見られた。

また、キレート剤として酒石酸 KNa を用いて生成した ZnS ナノ粒子の測定された発光スペクトル(上記③の発光スペクトル)をガウス関数で近似して分解すると図 5 のようになった。ZnS ナノ粒子内の S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯に電子が落ちたときの発光(図 5 青斜線部分、417nm 中心)、ZnS ナノ粒子内の S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位に電子が落ちたときの発光(図 5 赤斜線部分、465nm 中心)である。③のときのみ S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光(465nm 中心)を確認できた。

3) 考察

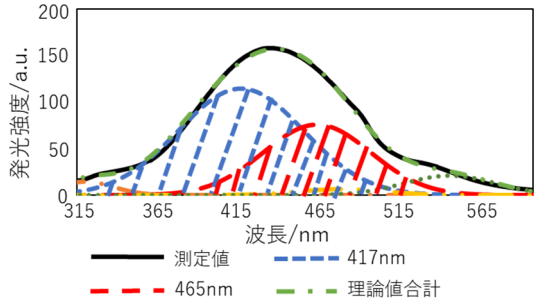

図 5.酒石酸 KNa を用いた発光スペクトル(ガウス関数近似)

キレート剤を用いなかったときは、ZnS よりも CuS の溶解度積のほうが小さく(図 6)、CuS ができたため、ZnS ナノ粒子は生成されなかった。

	溶解度積
硫化銅(Ⅱ)CuS	1.27×10^{-36}
硫化亜鉛ZnS	2.97×10^{-24}

図 6.CuS と ZnS の溶解度積

サリチル酸 Na では Zn^{2+}と Cu^{2+}の安定度定数の差が 10^3 以上あり(図 7、[3])、サリチル酸イオンが Cu^{2+}を離す前に Zn^{2+}と S^{2-}の反応が終わり、ZnS ナノ粒子内に Cu^{2+}が取り込まれず、S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(417nm)のみが見られる。

また、キレート剤として酒石酸 KNa を用いたとき S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光が確認できたことは、ZnS ナノ粒子内に Cu^{2+}を取り込めたことを示している。これは、酒石酸 KNa がサリチル酸 Na と比べ Zn^{2+}と Cu^{2+}の安定度定数の差が小さいため(図 7、[3])、酒石酸イオンが Zn^{2+}を離し ZnS ナノ粒子が生成されるタイミングと、酒石酸イオンが Cu^{2+}を離すタイミングが合い、ZnS ナノ粒子内に Cu^{2+}が取り込まれたためと考える。

キレート剤	金属イオン	錯体(L)	安定度定数($\log_{10}K$)
サリチル酸Na	Cu^{2+}	CuL	10.6
$C_7H_5NaO_3$=NaL	Zn^{2+}	ZnL	6.9
酒石酸KNa	Cu^{2+}	CuL	3.2
$KNaC_4H_4O_6{\cdot}4H_2O$=KNaL	Zn^{2+}	ZnL	2.4

図 7.サリチル酸 Na、酒石酸 KNa と各金属イオンとの安定度定数

よって、キレート剤として酒石酸 KNa を用いることで ZnS ナノ粒子内に Cu^{2+}を取り込めることがわかった。

4．Zn^{2+}と S^{2-}の含有量による発光量の変化

文献調査[4] [5] [6]より ZnS の発光中心は S^{2-}空位であることが分かっている。このことから、Zn^{2+}に対する S^{2-}の量を変更することで S^{2-}空位の量を調節し、S^{2-}空位から価電子帯への発光量を変化させられるのではないかと考えた。

1) 方法

x=[Zn^{2+}]/[S^{2-}]とし、x=0.5、1、2、4 となるように酢酸亜鉛水溶液の濃度(0.15mol/L)は固定しつつ、硫化ナトリウム水溶液の濃度を変更し ZnS ナノ粒子を作成した(Cu^{2+}とキレート剤は入れず実験を行った)。その後、発光スペクトルを測定し、ZnS ナノ粒子の発光を確認した。

2) 結果

x=0.5、1 は発光が見られなかった。x=2、4 では S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(417nm)が見られ、x=4 は特に S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(417nm)が増加した。(図 8)

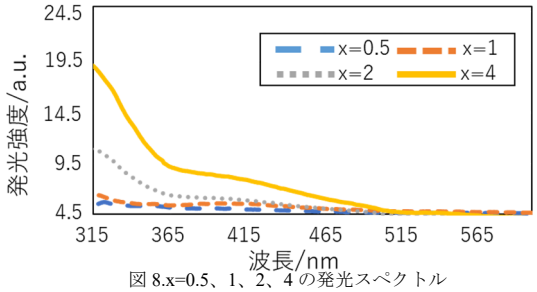

図 8.x=0.5、1、2、4 の発光スペクトル

3) 考察

ZnS ナノ粒子における ZnS ナノ粒子自体の発光(ZnS 伝導帯から ZnS 価電子帯への発光)は 350nm 以下に見られる。x=0.5、1 のとき、ZnS ナノ粒子を生成する際に S^{2-}が十分にあり、S^{2-}空位が生成されず S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(417nm)が見られなかったと考える。x=2、4 のとき、ZnS ナノ粒子を生成する際に S^{2-}が不足し、S^{2-}空位が生成されたため、S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(417nm)が見られたと考える。また、x=4 は使用する S^{2-}が最も少なく、S^{2-}空位からの発光強度が一番大きくなったと考える。

よって、使用する S^{2-}量によって ZnS ナノ粒子内の S^{2-}空位の量を調節できるとわかった。

4) Cu^{2+}とキレート剤を用いた場合

Cu^{2+}とキレート剤を用いた時にも S^{2-}空位の生成条件に変化がないか確認した。この時 Cu^{2+}の濃度は実験 1 の濃度と同様とした。

4-①) 結果・考察

x=0.5、1 では ZnS ナノ粒子内の S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯に電子が落ちたときの発光(417nm 中心) と ZnS ナノ粒子内の S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位に電子が落ちたときの発光(465nm 中心)が見られず、x=2、4 のときには発光が見られ、x=4 のとき発光強度が一番大きくなった(図 9)。

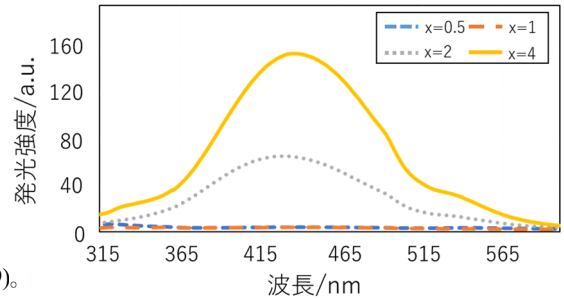

図 9. Cu^{2+}とキレートを加えた場合 (x=0.5、1、2、4)の発光スペクトル

つまり、Cu^{2+}とキレート剤を用いた場合でも、S^{2-}空位が生成される傾向は変わらないことがわかった。

５．Cu^{2+}の含有量による発光量の変化

Zn^{2+}に対してCu^{2+}の量を多くしていくことで、ZnS ナノ粒子中にドープされる Cu^{2+}の量を増やし、S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光量を増加させられないかと考えた。

1) 方法

$y=[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]$とし、y=0、3.3×10^{-3}、6.7×10^{-3}、1.0×10^{-2}、3.3×10^{-2}となるように酢酸亜鉛水溶液の濃度(0.15mol/L)は固定しつつ、酢酸銅（II）水溶液の濃度を変更し ZnS ナノ粒子を作成した(キレート剤として酒石酸 KNa を使用した)。その後、発光スペクトルを測定し、ZnS ナノ粒子の発光を確認した。測定した発光スペクトルをガウス関数で近似し、S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光(図 11 青斜線部分、417nm 中心)、S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光(図 11 赤斜線部分、465nm 中心)を求めた。また、ガウス関数で近似した各スペクトルを積分して面積を求め、これを発光量として、S^{2-}空位から価電子帯への発光量(①)、S^{2-}空位から Cu^{2+}への発光量(②)を求めた。発光量について、y＝0 の①を 100 として比較した(図 14)。

2) 結果・考察

y 値を変更した場合の発光スペクトルを示した(図 10)。y=0 では S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光のみが見られた(図 10)。y の値が 0 から増加することで、硫化亜鉛全体の発光強度は低下した(図 9)。また、Cu^{2+}の濃度が上がるに連れて S^{2-}空位から価電子帯への発光量は減少し、S^{2-}空位から Cu^{2+}への発光量は $y=6.7\times10^{-3}$までは増加したが、それ以降は減少した(図 10、12、13)。これは、励起された電子が ZnS ナノ粒子内に Cu^{2+}が存在しないときは S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯へ遷移していたが、Cu^{2+}がドープされると S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}準位へ遷移するほうが優先されることを示している。そして、さらに Cu^{2+}がドープされると、Zn^{2+}が Cu^{2+}に置換された割合が増え、Zn^{2+}と Cu^{2+}のイオン半径の違いから、ZnS ナノ粒子の結晶の歪みが大きくなった。この歪みに励起電子が補捉され熱失活し、発光しなくなったと考える。

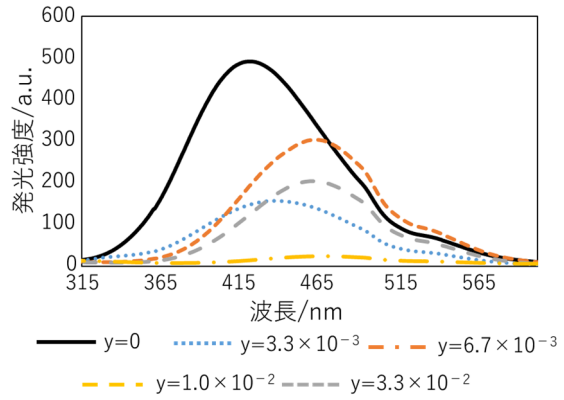

図 10.y 値を変更した発光スペクトル

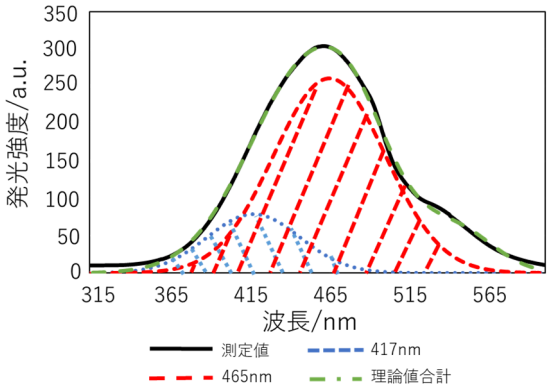

図 11.6.7×10^{-3}におけるガウス関数近似した発光スペクトル

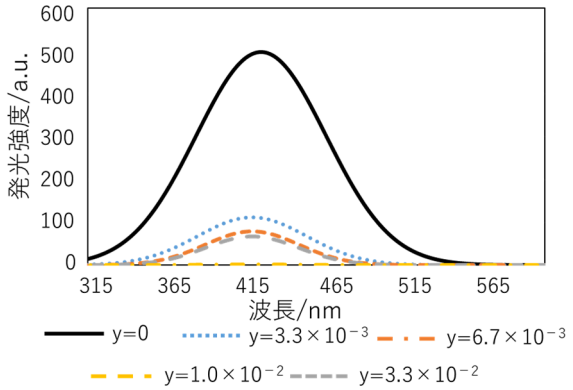

図 12.y 値を変更したときの S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光

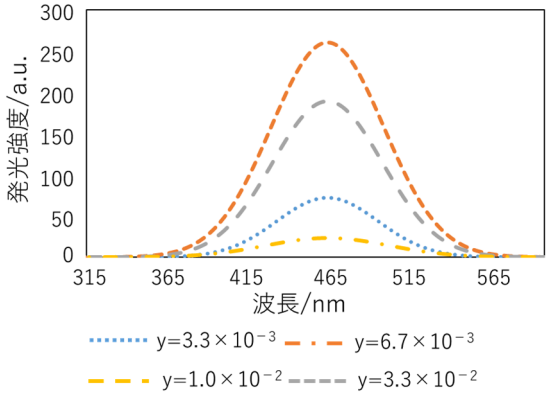

図 13.y 値を変更したときの S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}準位の発光

	①	②
y=0	100	0
$y=3.3\times10^{-3}$	20	12
$y=6.7\times10^{-3}$	12	48
$y=1.0\times10^{-2}$	10	34
$y=3.3\times10^{-2}$	0.4	5

図 14.発光量①と②の比較

※y=0 のときの①を 100 とした

６．結論

動的光散乱法により Cu^{2+}を含む ZnS ナノ粒子 5～7nm を生成できていることが分かった。逆ミセル法にて、金属イオンとの安定度定数の差が大きいサリチル酸 Na を用いると、Cu^{2+}を含まない ZnS ナノ粒子が生成された。金属イオンとの安定度定数の差が小さい酒石酸 KNa を用いると、Cu^{2+}を含む ZnS ナノ粒子を生成することができ、S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}準位への発光を確認できた。$[Zn^{2+}]>[S^{2-}]$となるとき、S^{2-}空位ができ S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光が見られた。また、$[Zn^{2+}]$と$[S^{2-}]$の差が大きくなるほど S^{2-}空位が多くなり、S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光量は大きくなった。よって、使用する S^{2-}量によって S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯への発光量を調節できる。さらに、Zn^{2+}に対する Cu^{2+}の量を増やしたところ、$y=[Cu^{2+}]/[Zn^{2+}]=6.7\times10^{-3}$にて最も S^{2-}空位の準位から Cu^{2+}の準位への発光量が大きくなった。使用する Cu^{2+}の量をさらに増やすと今度は逆に発光量が減少した。これは、Zn^{2+}が Cu^{2+}に置換される割合が増え ZnS ナノ粒子の結晶が歪み、ZnS 伝導体からの熱失活が増えたため、ZnS 全体の発光量が減少したと考えられる。よって、使用する Cu^{2+}量により ZnS ナノ粒子にドープされる Cu^{2+}の量は調節できるが、y 値がある一定値を超えた時 ZnS ナノ粒子の結晶における歪みの影響が大きくなり発光量が下がる。

先行研究での界面活性剤量による発光波長の短波長化と合わせて、本研究ではキレートとして酒石酸イオンを用いて、ZnS ナノ粒子内に Cu^{2+}をドープさせることができ、Zn^{2+}に対する S^{2-}や Cu^{2+}濃度を変えることで、S^{2-}空位の準位から ZnS 価電子帯へ、Cu^{2+}準位への発光を調節することで、同一物質における多色発光を示すことができた。

謝辞

本研究を行うにあたり、常日頃からご指導くださった柿沼孝司氏をはじめ、硫化亜鉛の粒径測定にご助力くださった宇都宮大学教授加藤紀弘氏、実験の引継ぎに協力してくださった浅井氏、浜里氏、中村氏、ご指導いただいた東北大学探求型『科学者の卵養成講座』とそのメンターの方々、実験助手として実験を支えてくださった小暮碧氏にこの場を借りて感謝を申し上げます。ありがとうございました。また、本研究は東北大学 探求型「科学者の卵養成講座」（JST グローバルサイエンスキャンパス）の支援のもとで実施されました。

引用及び参考文献

[1] 高木,古根村(1961)「自己賦活硫化亜鉛蛍光体の青色発光」日本化学雑誌 82(5) p.567-572.

[2] 高木克己(1962)「銅賦活硫化亜鉛蛍光体における緑色蛍光」日本化学雑誌 83(1) p.42-48.

[3] A.E. Martell, L.G. Sillen: Stability Constants of Metal Ion Complexes, The Chemical Society (London) (1964)

[4] 新生恭幸、廣田祐樹、土屋活美、森康維（2008）「水溶液中で調製した銅ドープ型硫化亜鉛ナノ粒子の結晶子径とドープ量の蛍光特性への影響 」

[5] Ageeth A.Bol,Joke Ferwerda,Jaap A.Bergwerff,Andries Meijerink. Luminescence of nanocrystalline ZnS:Cu^{2+}.Journal of Luminescence.2002.99.P325-334

[6]K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumar, T.R.N. Kutty.Synthesis and Photoluminescent Properties of ZnS Nanocrystals Doped with Copper and Halogen,Mater. Chem. Phys, 82, 718- 725 (2003)