

金属イオン添加によるCu-In-S系ナノ粒子の光学特性

渡邊, 厚介

九州大学大学院総合理工学府物質理工学専攻 : 博士課程

上原, 雅人

産業技術総合研究所

中村, 浩之

産業技術総合研究所

宮崎, 真佐也

産業技術総合研究所 | 九州大学大学院総合理工学研究院エネルギー物質科学部門

他

<https://doi.org/10.15017/1398516>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 35 (2), pp. 1-6, 2013-12. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン :
権利関係 :

金属イオン添加による Cu-In-S 系ナノ粒子の光学特性

渡邊 厚介*1・上原 雅人*2・中村 浩之*2・宮崎 真佐也*2,3,†・前田 英明*2,3

(平成25年9月24日 受理、平成25年9月26日 採択)

Optical Property of Cu-In-S Type Nanocrystals Treated Metal-Ion Kosuke WATANABE, Masato UEHARA, Hiroyuki NAKAMURA, Masaya MIYAZAKI, and Hideaki MAEDA

†E-mail of corresponding author: miyazaki.masaya.284@m.kyushu-u.ac.jp

CuInS₂ (CIS) fluorescent nanocrystals (NCs) were obtained by heating an organic metal complex. The photoluminescence (PL) originated from the donor-acceptor, and the quantum yield (QY) was achieved at 6%. Furthermore, we added some metal ions (Zn²⁺, Cd²⁺ or Ag⁺) by the post heat-treatment in the organic coordinating solvent in order to tune the PL wavelength of NCs. By this post treatment, the alteration of NCs structure was suggested, such as changing into an alloying and composite structure. In Zn-treated, the PL wavelength was widely tuned from 535 to 650 nm by alloying between CIS and ZnS. Moreover, PL intensity was increased with these structure alterations. In particular, the materials treated with Zn²⁺ or Cd²⁺ achieved respective QY of 25% and 40%.

Key words: *CuInS₂, nanocrystals, donor-acceptor transition, post treatment, alloying, ion exchange*

1. 緒 言

半導体はサイズの半径が励起子のボーア半径より小さくなると量子サイズ効果が発現することによりバンドギャップエネルギー (E_g) が増大し、粒径による E_g の制御が可能となることが知られている¹⁾。この特性を有する半導体ナノ粒子は生体分子用蛍光標識 (蛍光タグ) やLED用の光変換材、さらには太陽電池等への応用が進んでいる²⁻⁴⁾。そのような中、従来の蛍光ナノ粒子であるCdSe系に代わり、3元系カルコパイライト I-III-VI₂族ナノ粒子も高効率太陽電池材料だけでなく、蛍光タグとしても注目されており、研究開発が進んでいる⁵⁻⁶⁾。その中でもCuInS₂ (CIS) は、 E_g が1.53 eVであるため、量子サイズ効果によって可視域から近赤外域での蛍光が期待されている⁷⁾。しかしながら、CISナノ粒子のほとんどの蛍光特性は欠陥に由来するドナー・アクセプター(DA)遷移によるものとされているものの、発光起源も明確になっておらず⁷⁻⁹⁾、バンド端発光を示すCdSeやCdSナノ粒子と比べて波長制御が困難である。一方、混合3元系 (ZnCdSeやZnCdS、CdSeSなど)、4元系ナノ粒子 (ZnCdSeSやZnAgInSなど)

で量論組成を変え固溶体とし、波長制御の試みもなされている。ZhongらはZn_xCd_{1-x}Se やZn_xCd_{1-x}Sナノ粒子の組成を変えて青色発光のナノ粒子の合成に成功した¹⁰⁾。CISを用いた固溶体形成による光学特性制御は、当研究室でもCISとZnSの固溶によって蛍光波長を550 nmから800 nmまで変化させた¹¹⁾。しかし、上記で合成された手法はどれも出発原料の原料組成比を変えて E_g と蛍光波長の制御は可能となったが、粒子径を保ったまま物性の制御は困難であった。粒子径が変わると表面状態の均一化が困難となり、各応用に向けて分散性や機能化の弊害となる。特に蛍光タグで応用するには機能化のための表面改質が非常に重要であり、粒子径が揃っている方が望ましい¹²⁾。

近年、LiらはCdSe/CdSナノロッドを合成後、陽イオン交換のみでコアシェル構造を形態・大きさを変えずにZnSe/ZnSナノロッドへと変化させることに成功した¹³⁾。この手法は一度ナノ粒子を合成し、金属塩を添加・加熱するという簡便な後処理であり、LiらはCd²⁺とCu⁺をイオン交換させCu₂Se/Cu₂Sとし、その後にCu⁺とZn²⁺のイオン交換でZnSe/ZnSナノロッドを得ている。しかし、CISナノ粒子に関して粒子径・形態を保持しながら特性を変えた報告例はない。そこで本研究では、この後処理によるイオン交換方法に注目し、CISナノ粒子に異なる元素イオンを導入することで、

*1 物質理工学専攻博士課程 単位修得退学
(現在 NS マテリアルズ株式会社)

*2 産業技術総合研究所

*3 総合理工学研究院エネルギー物質科学部門

粒子径を変えずにCISナノ粒子の光学特性を変えることを試み、その効果がCISナノ粒子に与える影響について調査した。本手法がCISナノ粒子に適用できるならば、その効果は複合構造やドーピングを伴う他のナノ材料設計に有利となると思われる。今回、3種類の金属イオン(Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+)を選択し、イオン交換によるCISナノ粒子の固溶化を試みた。これらのイオンを選択した理由は、 ZnS 、 CdS 、 $AgInS_2$ との固溶体を形成し、粒子径を変えずに光学特性の制御が期待されるからである。

2. 実験操作

2.1 CIS ナノ粒子の合成

CIS前駆体溶液は全て不活性雰囲気下にて調製を行った。まず、チオアセトアミドをトリ-*n*-オクチルホスフィン (TOP) に0.033 mol/Lとなるように秤量し、110 °C、2時間で溶解させた。次に、 CuI (I) と InI_3 (III) をそれぞれ蒸留したオレイルアミンに常温5時間で溶解させた (0.033 mol/L)。各原料をCu: In: S = 1: 1: 2となるように混合し、ハミルトン製10mLガラスシリンジに詰めた。反応器としてキャピラリー型マイクロリアクター (内径200 μm) を用い、反応条件は160 ~ 240 °C、10 sとした。

2.2 CIS ナノ粒子の金属イオン添加

各ヨウ化物 (ZnI_2 , CdI_2 , AgI) を蒸留したオレイルアミンに常温5時間で溶解させた (0.033 mol/L)。次に、200 °C、10 sで合成したCISナノ粒子溶液0.7 mL

をエタノール8 mLで洗浄後、上澄みを廃棄し、沈降した粒子をTOP0.7 mLで再分散させた。その後、各金属イオン溶液1.4 mLをそれぞれ加え、バッチ法にて180 °Cで加熱 (0 ~ 60 min) を行った。

2.3 生成物の評価

光学特性は紫外可視分光光度計 (V-550; Jasco, Inc., Japan) と蛍光光度計 (FP-6600; Jasco, Inc., Japan) を用いて吸収スペクトルと蛍光スペクトル、また励起スペクトルの測定を行った。蛍光量子収率 (QY) は有機色素であるRhodamine B (QY73 %) を用いて、相対強度から算出した¹⁴⁾。粒子の形態および構造解析は粉末X線回折 (XRD, PW1710; Philips Co.)、走査透過型電子顕微鏡 (SEM, S5200, Hitachi high technologies Co., Japan)、高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM, Tecnai-20F; FEI Co.)を用いた。結合種の同定には顕微ラマン分光 (NRS-2100, Jasco, Inc, Japan) を用いた。各分析を行うために、生成物をエタノールで沈殿させ、未反応物の除去を行った。沈降した粒子をトルエンで再分散させた。元素分析は、九州産業技術センターに高周波誘導プラズマ原子発光装置による分析を依頼し、その結果から生成物組成の算出を行った。

3. 結果と考察

3.1 CISナノ粒子の光学特性

加熱合成後、CIS前駆体溶液は無色透明から赤茶色に変化した。UVブラックライト (励起波長365 nm)

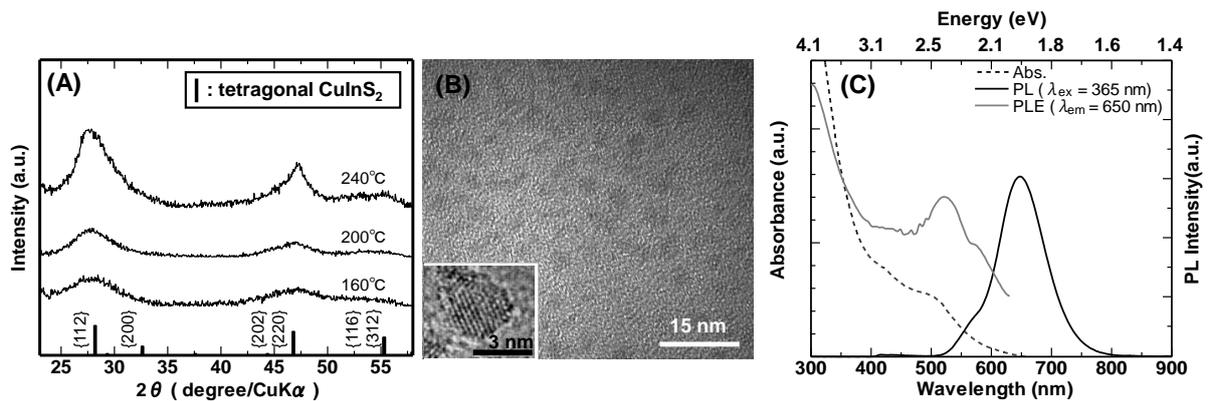


Fig. 1 (A) XRD patterns of the CIS NCs synthesized at 160, 200 and 240 °C for 10 sec. The line spectra indicate the reflections of tetragonal bulk $CuInS_2$ (JCPDS: 38-0777). (B) HR-TEM images of the synthesized CIS NCs at 200 °C for 10 s (c.a. 3 nm in diameter). (C) Optical absorption (Abs.), photoluminescence emission (PL) and excitation (PLE) spectra of CIS NCs at 200 °C for 10 s (c.a. 3 nm in diameter). (C) Optical absorption (Abs.), photoluminescence emission (PL) and excitation (PLE) spectra of CIS NCs synthesized at 200 °C for 10 s. The quantum yield was 6 %.

の照射下で、常温で黄色（合成温度160 °C、以下括弧内の温度表記は合成温度を示す）、橙色（200 °C）、赤色（240 °C）の蛍光が観察された。Fig. 1(A)に橙色で蛍光を示した生成物のXRDスペクトルを示す。生成物はカルコパイライト型CuInS₂であることが確認された。Fig. 1(B)に示す200 °Cで合成したHR-TEM像から、ナノ粒子の明瞭な単一格子像が確認でき、平均粒子径は約2.5 nm (160 °C)、3.0 nm (200 °C)、3.4 nm (240 °C)であった。以上より、得られた生成物はCISナノ粒子であることが示された。Fig. 1(C)に200 °Cで合成したCISナノ粒子の吸収、蛍光、励起スペクトルをそれぞれ示す。蛍光波長650 nm (619 nm (160 °C)、667 nm (240 °C))を持つブロードな蛍光スペクトルが観察されたが、その半値幅は100 nm程度であり、バンド端発光を示すCdSeナノ粒子 (25 ~ 40 nm) と比べてブロードであった¹⁵⁾。また、吸収スペクトルから吸収ピークが520 nm付近に観察され、励起スペクトルのピークとほぼ一致したことから、200 °Cで合成したCISナノ粒子の E_g は2.38 eVであることが確認できた (2.55 eV (160 °C)、2.34 eV (240 °C))。このCISナノ粒子の発光起源については次節で考察する。QYはそれぞれ2% (160 °C)、6% (200 °C)、3% (240 °C)であり、これまで報告されているCISナノ粒子とほぼ同程度であった。一般的にナノ粒子のQYは表面欠陥および内部欠陥の2つの要素が大きく影響することが知られている。合成したCISナノ粒子にはオレイルアミンやTOPといった保護剤が過度に混入している一方で、QYの向上は見られなかったことから表面欠陥の影響は小さいと考えられる。内部欠陥であるとしたらどのような欠陥が考えられるだろうか。HR-TEMから測定した粒子は単一格子像であり、XRDから算出した結晶子径 (2.7 nm) と粒子径 (3.0 nm) でほぼ同一であったことから、多結晶体とは考えにくい。Fig. 1(C)に示した光学特性から観察されたストークスシフト (E_g と蛍光波長のエネルギー差) が比較的大きいことから、CISナノ粒子はそもそもバンド端発光ではなく、何らかの欠陥発光を示した可能性が高い。そこで、CISナノ粒子の発光起源を調査した。

3.2 CISナノ粒子の発光起源調査

最もQYが高かった200 °Cで合成したCISナノ粒子に注目し、発光起源について考察する。Fig. 1(C)からストークスシフトは485 meVであり、CdSeやCdSナノ粒子のようなバンド端発光と比べて10倍程度大きい¹⁵⁾。そのため、今回合成したCISナノ粒子の発光はCISのバンド内にドナー (D) 準位とアクセプター (A) 準位が

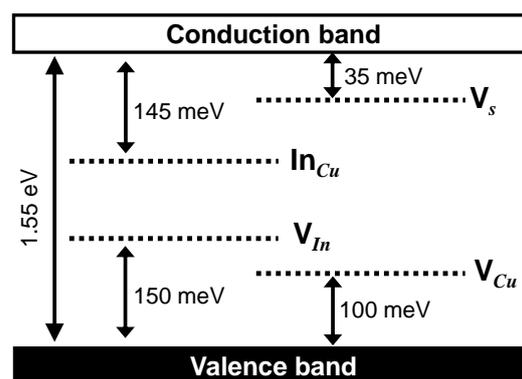


Fig. 2 Energy level diagram for bulk CuInS₂ (V_S : Sulfur vacancy, In_{Cu} : Indium substituted Copper, V_{In} : Indium vacancy, V_{Cu} : Copper vacancy)

形成され、このDA遷移による発光であると考えられる。バルクにおけるCISのドナーとアクセプター準位として、Fig. 2に示すようにSの空孔 (V_S)、CuサイトのIn (In_{Cu})、Cuの空孔 (V_{Cu}) などが報告されており¹⁶⁻¹⁷⁾、これらの準位の組み合わせによる発光である可能性が高い。ICP-AESによる組成分析で、合成したCISナノ粒子のCu/In比は0.23 (± 0.03)であり化学量論組成からかけ離れていた。さらに、Cu欠損由来の結合状態を示すラマンスペクトルも観察された (Fig. 5(C)中のuntreated参照)。量子サイズ効果が発現する領域での欠陥準位の同定は電子の状態密度計算などで算出する必要がある。CuInSe₂ナノ粒子に関してNoseらは、量子サイズ効果によってCuInSe₂の E_g は変化するものの、 V_{Cu} の真空準位は変化しないと報告している¹⁸⁾。一方、CISナノ粒子に関しては知見が乏しく明確に示されていない。現状では得られたCu欠損という結果より、CISナノ粒子の発光起源は In_{Cu} をドナー、 V_{Cu} をアクセプターとしたDA遷移であると推察された。

3.3 金属イオン添加後のCISナノ粒子の光学特性

DA遷移で発光するCISナノ粒子を様々な用途に応用するには、蛍光波長の制御が必要となる。本報告では、CISよりワイドな E_g を持つ材料との固溶化による蛍光波長の制御を後処理による金属イオン添加によって試みた。後処理後、UV照射による蛍光発光はFig. 3(A)のように各添加イオン種によって大きく異なり、CISナノ粒子の蛍光特性はFig. 3(B)に示すように変化した。特に、Zn処理CISの蛍光波長は大きくブルーシフトを伴った。さらに、Zn処理とCd処理のCISナノ粒子の明らかな蛍光強度の増加が観察された。QYはそれぞれ25% (Zn処理) と40% (Cd処理)である

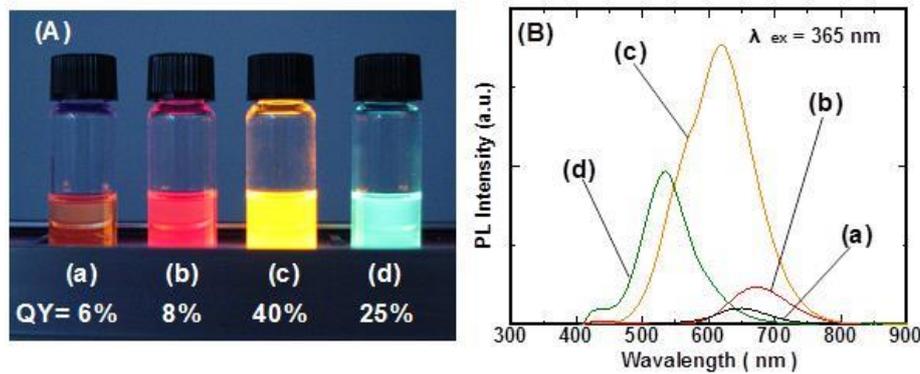


Fig. 3 (A) Emission colors of the obtained cation-treated CIS NCs excited with a UV lamp. (B) PL of CIS NCs. ((a) untreated: CIS NCs, (b) Ag-treated: 10 min treatment, (c) Cd-treated: 10 min treatment and (d) Zn-treated: 60 min treatment). The QY were 6 % (a), 8 % (b), 40 % (c) and 25 % (d), respectively.

一方で、Ag処理に関しては若干が増加（8%）することが確認された。

3.4 金属イオン添加後のCISナノ粒子の構造特性

励起スペクトル (Fig. 4(A)) から算出した E_g に対する蛍光波長の挙動を Fig. 4(B) に示す。Zn処理によって、蛍光波長(650 nmから535 nm)と E_g (2.38 eVから2.82 eV) が変化した。さらにQYは大幅に改善され、6%から最大25%にまで増大した。この蛍光波長のシフトから、CISはZnSと固溶したと考えられる。Cd処理とAg処理の場合、 E_g はFig. 4(B)に示すようにZn処理と比べて変化しなかった。この結果から、Cd処理とAg処理後のCISナノ粒子は固溶は生じていないと推察される。これらの現象を解明するために、構造特性を検証し、CISナノ粒子が後処理によって何が生じているか検討を行った。

Fig. 4(A)に示したPLEスペクトルから、Ag処理の場合、PLEピークのシフトが観察されず、CISの構造変化は生じていないと考えられる。一方で、Zn処理後のCISナノ粒子のPLEピークは520 nmから445 nmにブルーシフトが観察された。これはZn処理によって E_g の変化を示している。Cd処理の場合、PLEピークのシフトは観察されなかったが、380 nm付近にCISナノ粒子とは別のピークが出現した。これはCdSの E_g がCISよりも大きいため、CdS相が出現したと考えられる。これらを検証するため、ICP-AESによって全ての生成物の元素組成を調査した。Fig. 5(A)に金属の元素組成比 $[M]/[Cu+In]$ ($M = Zn, Cd, Ag$) を示す。添加金属濃度は処理時間に応じて増大したが、濃度変化は添加金属イオン種によって様々であった。 $[Zn]/[Cu+In]$ は約1.0に増大し、 $[Cd]/[Cu+In]$ は最終的には2.5まで増大した。QYの向上は、数人の研究者たちがCISにZnSの被覆を行い、CIS/ZnSのコアシェル構造を形成させ、蛍光波長のブルーシフトを伴いながらQYが向上した

と報告されているが、電子構造について議論されていない。CISとZnSは電子構造的にtype-II構造をしており¹⁹⁾、一般的にtype-II構造を形成すると、PLはレッドシフトを伴う²⁰⁾。Type-I構造を形成したとしても、格

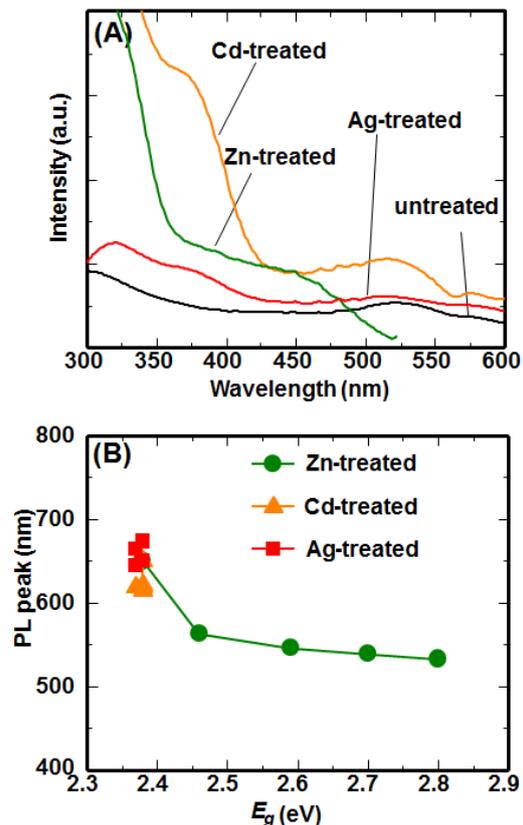


Fig. 4 (A) PL excitation spectra of metal-treated CIS NCs. Untreated, Ag-and Cd-treated CIS are the same peak at about 520 nm. Cd-treated CIS appears a new peak at 375 nm (B) Relationship between band gap energy (E_g) calculated from PLE peak and PL peak wavelength of metal-treated CIS NCs.

子の歪みや電子の染み出し効果で光学的にレッドシフトを伴う。今回Zn処理CISやCd処理CISは粒子径が変わらずに組成比と光学特性が変化することを考慮すると、Cu欠損であるCISナノ粒子はZnとCdの作用によって、よりCu欠損を促したことでQYを増大させたと考えられる。一方で、 $[Ag]/[Cu+In]$ は0.2以下であり、ZnとCdと比べてCISナノ粒子内部にほとんど相互作用していないと考えられる。

以上のことから、後処理によるCISナノ粒子の構造変化が示唆された。Fig. 5(B)、(C)に後処理後のXRDパターンとラマンスペクトルを示す。Zn処理後のCISナノ粒子のXRDパターンはCISナノ粒子に比べて僅かながらZnSのXRDパターン ($\{111\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$)にシフトが見られた。光学特性変化とXRD、TEMからCISとZnSは固溶していたと言える。ラマンスペクトルからは、二つの異なるブロードなピーク (245 、 340 cm^{-1})が見られ、これらのピークは報告されているZnSのピーク (273 cm^{-1} 、 351 cm^{-1})とは異なった²¹⁾。 340 cm^{-1} 付近のピークはCISナノ粒子のCu欠損由来の結合状態に起因していると考えられるが、 243 cm^{-1} のピークは後処理前後の粒子全てにおいて観察されたため、Cu欠損とは異なる種類の結合状態であると思われる。ただし、CISに関する結合種に 243 cm^{-1} は報告されていないため、帰属は困難であった。Cd処理CISナノ粒子の場合、PLEスペクトルからCISと別の相の両方が存在することが示されていた。XRDピークはCdSのXRDパターン ($\{111\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$)へのシフトが見られた。ラマンスペクトルでは、Cu欠損のピークが消滅し、 297 cm^{-1} に新たなピークが出現した。これは報告されているCdS相のピーク位置 (c.a. 300 cm^{-1}) とほぼ一致する²²⁾。これらの結果から、Cd処理によってCdS相の形成が示唆された。

全ての生成物の平均粒子径はHR-TEM像から処理する前と比べてほとんど変わらず、単一格子像であった(Fig. 1(B)とFig. 6(A)~(C))。また、TEM-EDS分析から、単一粒子からCd、Cu、InそしてS全てが検出された。以上のことから、粒子内にCISとCdS相の両相が共存している可能性を示した。Ag処理CISナノ粒子の場合、ラマンスペクトルとXRDスペクトルから処理前のCISナノ粒子とほとんど変化が見られなかった。ただし、ICP-AESから若干のAgが検出されたため、 Ag^+ はCISナノ粒子表面上のダングリングボンドによる欠陥を緩和したと考えられる。

以上より、後処理による金属イオン添加によって、粒子径を変えずに様々な蛍光ナノ粒子の合成に成功した。この変化はCISナノ粒子と他の材料との固溶や複合構造の形成によって変化したことが示された。これらの後処理による金属イオン添加の効果は添加する金属イオン種によって異なり、Fig. 6 (D)に示すような構造変化であることが示唆された。このモデルはイオン半径とM-S結合強度(M = Cu、In、Zn、Cd、Ag)でポストトリートメントの効果の説明できる。まずイオン半径について、 0.60 \AA ($Zn^{2+} = Cu^+$) < 0.62 \AA (In^{3+}) < 0.78 \AA (Cd^{2+}) < 1.00 \AA (Ag^+)である²³⁾。イオン結晶の場合、結合強度は一般的に融点に依存する。それゆえに、我々はカルコゲナイド化合物の融点からM-S結合強度の序列を見積もった。Cu₂S、In₂S₃、ZnS、CdS、Ag₂Sの融点はそれぞれ $1130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1780\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1477\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $825\text{ }^\circ\text{C}$ である²⁴⁾。よって、M-S結合強度はZn-S > Cd-S > Cu-S > In-S > Ag-Sの順番となる。Zn²⁺はCu⁺のイオン半径と同じで、In³⁺より小さい。また、Zn-S結合はCu-SやIn-Sよりも強い。それゆえに、Zn²⁺はCu⁺とIn³⁺と置換しやすいと考えられる。また、Cd²⁺はCu⁺とIn³⁺のイオン半径よりも大きい。Zn²⁺の場合と

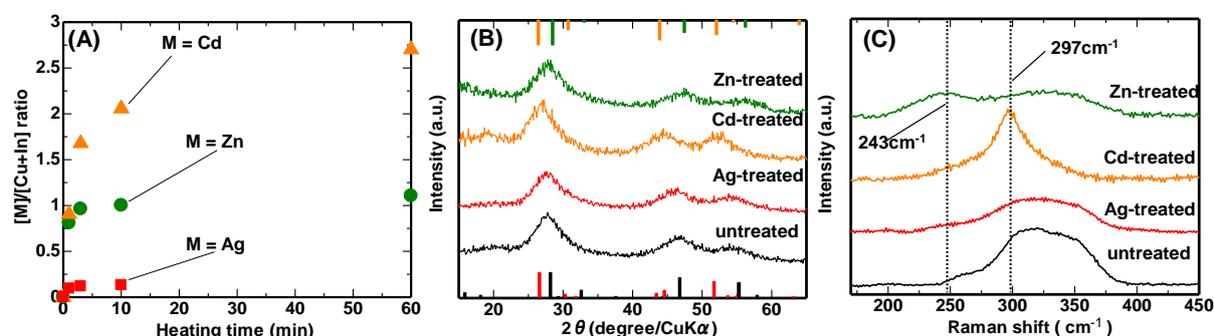


Fig. 5 (A) $[M]/[Cu+In]$ ratio at different treatment time under 180°C . M is Zn (circle), Cd (triangle) and Ag (square). (B) XRD patterns of CIS NCs and metal treated CIS. The line spectra indicate the reflections of tetragonal bulk $CuInS_2$ (bottom, black), $AgInS_2$ (bottom, red), cubic CdS (top, orange) and ZnS (top, green) materials. (C) Raman spectra of CIS NCs and metal-treated CIS. 297 cm^{-1} is a peak of bulk CdS.

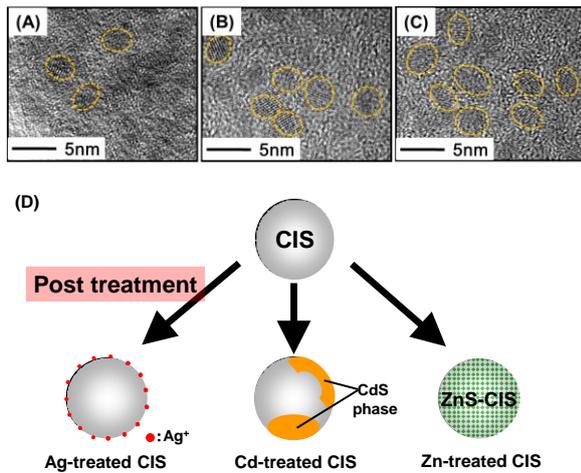


Fig. 6 HR-TEM images of (A)Ag-treated, (B) Cd-treated, (C)Zn-treated CIS NCs. (D)Schematic view of the effect of post treatment in CIS NCs.

比較して、CISナノ粒子中での Cd^{2+} の置換は生じにくいと考えられる。 Ag^+ は今回使用した元素の中で最もイオン半径が大きく、 Ag-S 結合も化合物の中で最も弱い。その結果、CISナノ粒子中での Ag^+ 置換は生じなかったと推定できる。

4. 結 言

本研究により、Cu欠損によるDA遷移で発光するCISナノ粒子について、後処理により金属イオンを添加し、添加金属イオン種(Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ag^+)によって粒子径を変えずに光学特性を変えることが可能となった。Zn処理の場合、CISとZnSとの固溶化によって525 nmから650 nmまで蛍光波長制御が可能となった上、QYが25%まで向上し、新規Cdフリー蛍光ナノ粒子として期待される。Cd処理の場合、粒子中にCdS相が生成し、複合化でのQY向上が示唆された。一方、Ag処理の場合、CISナノ粒子表面のみに作用していると考えられた。以上の現象はイオン半径とM-S結合強度によって考察された。最後に、本手法が複合構造やドーピングを伴うナノ材料設計に利用できる可能性を示した。

謝 辞

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費、JST-CRESTの助成を受けたものであり、深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
- 2) N. Hildebrandt, *ACS Nano*, **5**, 7, 5286 (2011).
- 3) P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi, V. Bulović, *Nano Lett.*, **9**, 7, 2532 (2009)
- 4) S. Rühle, M. Shalom, A. Zaban, *ChemPhysChem*, **11**, 2290 (2010).
- 5) T. L. Li, Y. L. Lee, H. Teng, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5315 (2012).
- 6) L. Li, J. Daou, I. Texier, T. T. K. Chi, K. C. Liem, P. Reiss, *Chem Mater*; **21**, 2422 (2009).
- 7) S. L. Castro, S. G. Bailey, R. P. Raffaele, K. K. Banger, A. F. Hepp, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 12429 (2004).
- 8) M. Uehara, K. Watanabe, Y. Tajiri, H. Nakamura, H. Maeda, *J. Phys. Chem.*, **129**, 134709 (2008).
- 9) Y. Hamanaka, T. Kuzuya, T. Sofue, T. Kino, K. Ito, K. Sumiyama, *Chem. Phys. Lett.*, **466**, 176 (2008).
- 10) X. Zhong, Y. Feng, W. Knoll, M. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13559 (2003).
- 11) H. Nakamura, W. Kato, M. Uehara, K. Nose, T. Omata, S. O. Y. Matsuo, M. Miyazaki, H. Maeda, *Chem. Mater.*, **18**, 3330 (2006).
- 12) K. E. Sapsford, T. Pons, I. L. Medintz, H. Mattoussi, *Sensors*, **6**, 9253 (2006).
- 13) H. Li, R. Brescia, R. Krahne, G. Bertoni, M. J. P. Alcocer, C. D'Andrea, F. Scotognella, F. Tassone, M. Zanella, M. D. Giorgi, L. Manna, *ACS Nano*, **6**, 2, 1637 (2012)
- 14) H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara, P. Mulvaney, *Chem. Commun.*, 2844 (2002).
- 15) K. Yu, S. Singh, N. Patrino, V. Chu, *Langmuir*, **20**, 11161 (2004).
- 16) J. J. M. Binsma, L. J. Giling, J. Bloem, *J. Lumin*, **27**, 35 (1982)
- 17) K. Töpfer, J. Bruns, R. Scheer, M. Weber, A. Weidinger, D. Bräunig, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 482 (1997).
- 18) K. Nose, T. Omata, S. O. Y. Matsuo, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3455 (2009).
- 19) M. Worz, E. Pschorr-Schoberer, R. Flierl, H. Preis, W. Gebhardt, *J. Appl. Phys.*, **84**, 2871 (1998)
- 20) S. A. Ivanov, A. Piryatinski, J. Nanda, S. Tretiak, K. R. Zavadil, W. O. Wallace, D. Werder, V. I. Klimov, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 11708 (2007).
- 21) S. S. Kumar, M. A. Khadar, S. K. Dhara, T. R. Ravindran, K. G. M. Nair, *Nucl. Instr. and Met. in Phys. Res. B*, **251**, 435 (2006).
- 22) M. I. Vasilevskiy, A. G. Rolo, M. J. M. Gomes, O. V. Vikhrova, C. Ricolleau, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, 3491 (2001).
- 23) D. R. Lide, "Handbook of Chem. & Phys. 79th Edition,".
- 24) T. Sugano, and T. Kawanishi, "Dictionary of Semiconductor Terms," The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd. Tokyo, Japan (1999).