

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-31

ゲル浸透クロマトグラフィーを用いたサイズ分離によるSiナノ結晶コロイドの発光色制御

長澤, 功樹 / NAGASAWA, Koki

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

3

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030713>

ゲル浸透クロマトグラフィーを用いたサイズ分離による Si ナノ結晶コロイドの発光色制御

Luminescence color tuning of Si nanocrystal colloids by size separation using gel permeation chromatography

長澤功樹

Koki NAGASAWA

指導教員 中村俊博

法政大学大学院理工学研究科電気電子工学専攻修士課程

When Si crystallizes into nano-sized crystals, it shows visible luminescence at room temperature due to the quantum size effect. Si is abundant in the earth's crust and is expected to be one of the promising luminescent materials because of its harmlessness to the human body and controllability of emission wavelength by size. In our laboratory, we have prepared Si nanocrystal colloids from porous Si by an efficient generation process using an original low temperature heating and pulverizing method. It has also been reported that the emission wavelength can be controlled by directly size separating the particles after colloidalization. After the formation process of Si nanocrystalline colloids obtained by our original low temperature heat cracking method, we controlled the emission color by size separation of the colloids using Gel Permeation Chromatography (GPC).

Key Words : Si, Quantum dot, porous silicon, luminescence

1. 研究背景

Siはナノサイズの結晶となると量子サイズ効果により室温での可視発光を示す。Siは地殻中に豊富に存在し、人体に無害であるという点、サイズによる発光波長の制御性から有望な発光材料の一つとして期待されている。特に溶媒分散可能なナノ結晶コロイドは近年発展が著しいプリンタブルエレクトロニクスへの応用が期待されている。本研究室では独自の低温加熱粉砕法による効率生成プロセスによる多孔質Siを原料としたSiナノ結晶コロイドを作製してきた[1]。そして、ナノ結晶のコロイド化プロセス中のエッチングにより発光波長制御を行ってきた[2]。一方で、コロイド化後に粒子を直接サイズ分離にすることによって発光波長制御が可能であることも報告されている[3]。

本研究では、本研究室独自の低温加熱破砕法によって得られたSiナノ結晶コロイドの生成プロセス後にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いたコロイドのサイズ分離による発光色制御を行った。そして、粒子サイズごとの光学特性についても詳細な評価を行った。また、生成時にSiナノ結晶コロイドの表面状態制御を行い、GPC処理を行った後のナノ

粒子の有機溶液への分散性の評価を行った。

2. 実験方法

多孔質 Si 粉末を有機溶媒中に分散させ、図 1 の模式図に表すような低温加熱粉砕法によつての Si ナノ結晶コロイドを作製した。1-デセンとウンデシレン酸エチルの 2 つの分散溶媒でそれぞれ作製を行った。1-デセンを分散溶媒として作製した試料ではサイズ分離処理を行い、発光色制御に成功した。また、ウンデシレン酸エチルを用いて作製した試料では GPC 処理により分散溶媒の除去を行い、極性溶媒への分散性の制御を試みた。

その後、Si ナノ結晶コロイドに対して GPC 装置 (LaboACE LC-5060) を用いて、試料の GPC カラムからの溶出時間毎にコロイド溶液を分離した。GPC カラムを用いたコロイド粒子のサイズ分離についての模式図を図 2 に示す。1-デセンを分散溶媒として作製した Si ナノ結晶コロイドではサイズ分離による詳細な発光特性評価を行い、ウンデシレン酸エチルを分散溶媒とした試料は主に有機溶媒への分散性を評価した。フォトルミネッセンス (PL) 測定、フ

オトルミネッセンス励起スペクトル(PLE)測定、絶対発光量子効率測定、発光寿命測定、TEM 観測を行い発光特性の評価を行った。

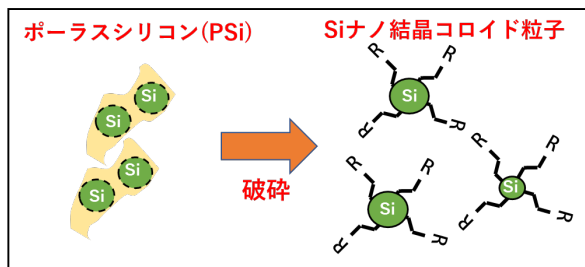


図1 Si ナノ結晶コロイド粒子の生成模式図

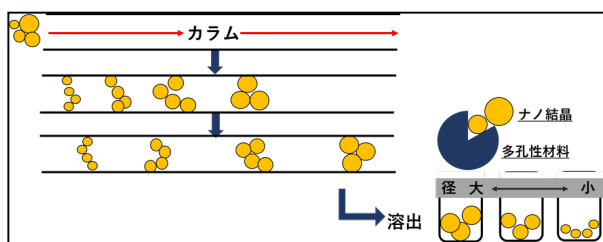


図2 GPC カラム内模式図

3. 結果と考察

(1) 1-デセンを分散溶媒としたSiナノ結晶コロイドの発光色制御

原料である多孔質Siを用いて1-デセンを分散溶媒としてSiナノ結晶コロイドを作製した。作製したSiナノ結晶コロイドの紫外光下での様子を図3に示す。図4にGPC装置によって分離を行った紫外光下でのシリコンナノ結晶コロイド試料(1~5)の発光の様子を示す。ここで、1から5の順番で溶出時間毎に分離した試料である。図3より、溶出時間が長くなるにつれて、赤色から黄色まで発光色が変化していることがわかる。図5にこれら試料の発光スペクトルの結果を示す。分離後は溶出時間が長い試料ごとに、約20nmずつ発光ピーク波長が短波長シフトをしている。溶出時間の差は、コロイド粒子がカラム内を通過する際に依存したコロイドの移動速度の違いに起因していることから、GPC処理によりサイズ分離が行われており、多孔質Siから作製したコロイド内に含まれる広いサイズ分布を持ったSiナノ結晶コロイド試料から、特定のサイズ分布を持ったコロイド試料を取り出し、発光色制御が行われたと考える。透過型電子顕微鏡(TEM)による観測によって得られた粒径分布画像からサイズ分布を見積もった結果、溶出時間の増加と共に粒子サイズの減少、サイズ分布の狭小化が確認できた。この結果からPL測定で確認できる発光波長の変化は粒子分布の変化を反映しており、量子サイズ効果に起因したエネルギーギャップの変化に起因していることが確認できた。



図3 Siナノ結晶コロイド

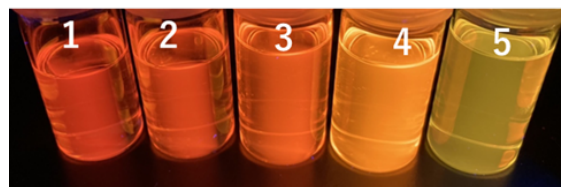


図4 1-デセン作製試料のサイズ分離後の紫外光下での発光

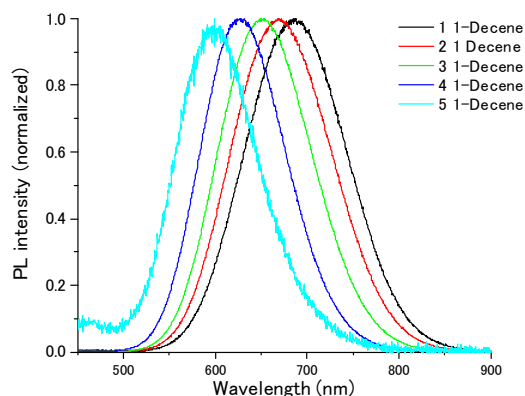


図5 GPCサイズ分離後のSiナノ結晶コロイドのPLスペクトル

(2) ウンデシレン酸エチルを分散溶媒としたSiナノ結晶の分散性評価

Siナノ結晶コロイド作製時の分散溶媒を変更することにより、異なる分散特性を持った試料の作製を行った。本研究では、極性溶媒への分散を目的としてウンデシレン酸エチルを分散溶媒として作製した。分散性の確認のためには沸点の高いウンデシレン酸エチルの除去が必要のため、溶媒の除去を目的としてこの試料のGPC処理を行った。GPC処理を行った試料(1~5)の紫外光下での様子を図6に示す。1-デセン試料のサイズ分離時と同様に発光色の変化が確認できた。その後、クロロホルムの留去を行い、水、メタノール、エタノール、アセトン、ヘキサンの分散させた紫外光下での発光の様子を図7に示す。水以外への極性溶媒への分散が確認できた。ウンデシレン酸エチルによる終端基の変更により極性溶媒への分散性が向上し

たと考えた。また、同じ溶出時間のコロイド粒子の分散溶媒を変更した結果、発光ピーク波長の変化が確認できた。図 8 に分散溶媒を変更したときの PL スペクトルを示す。極性の強い溶媒ほど短波長シフトが確認できた。



図 6 ウンデシレン酸エチル作製試料のサイズ分離後の紫外光下での発光



図 7 各種溶媒分散中での紫外光下での発光

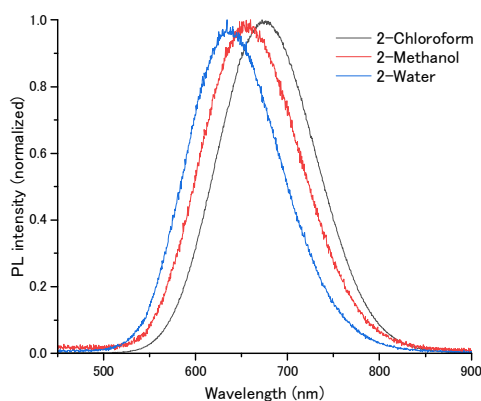


図 8 分散溶媒変更時の PL スペクトル

4. 結論

本研究室独自の低温加熱破碎法によって作製した Si ナノ結晶コロイドに GPC 装置を用いてサイズ分離を行い、TEM 観察によって量子サイズ効果に起因した発光波長の制御が確認できた。サイズ分離により試料作製後に、コロイド内に含まれる広いサイズ分布を持った Si ナノ結晶コロイド試料から特定のサイズ分布ごとの発光特性の評価が可能になった。また、コロイド化プロセス時の発光波長制御と組み合わせることによってより、広いスペクトル範囲での発光波長制御が可能だと考える。

本研究では Si ナノ結晶コロイドのサイズ分離による発光色制御だけではなく、コロイド粒子と分散溶媒分子のカラム内の移動速度の違いを利用した分散溶媒除去を目的に GPC 処理を行った。ウンデシレン酸エチルを分散溶媒とした Si ナノ結晶コロイドに対して GPC 処理を行い、溶媒の除去を確認できた。そして、ウンデシレン酸エチルによって表面状態を変更した Si ナノ結晶の極性溶媒への分散を確認できた。

5. 謝辞

本研究にあたりご指導ご鞭撻を賜りました中村俊博教授を始め、ご協力やご助言を頂きました東京農工大学の越田信義先生、精密分析室の時盛ひとみ様に深く感謝いたします。また、同研究室の菅谷遼太氏、小西智貴氏、野本貴司氏をはじめとした中村俊博研究室の皆様にも研究活動、私生活の両面に渡り大変お世話になりました。心より御礼申し上げます。ここに書ききれなかった方々を含めまして、私の学生生活を支えてくださったすべての皆様に感謝の気持ちと御礼を申し上げまして、謝辞とさせていただきます。

参考文献

- [1] T. Nakamura, *et al APL Mater.* 8,081105(2020).
- [2] 樋口 貴之、法政大学修士論文 多孔質シリコンの低温加熱粉碎法により作製した Si ナノ結晶コロイドの発光色制御 2023
- [3] W. L. Wilson *et al., Science.* 262, 1242 (1993).