

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	辛 韵子
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論文題目			
Synthesis of Si Quantum Dots and Development of Hybrid Light-Emitting Diode (シリコン量子ドットの作製及びハイブリッド発光ダイオードの開発)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	齋藤 健一 (自然科学研究支援開発センター)	
審査委員	教 授	江幡 孝之	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	教 授	井上 克也	
〔論文審査の要旨〕			
<p>辛 韵子 氏は、主査の研究グループにおいて、博士課程前期・後期課程の期間、上記論文題目の研究を行った。具体的には、液相パルスレーザーアブレーション法（以下、液相 PLA 法）により、青白色発光するシリコン (Si) 量子ドットを作製した。この Si 量子ドットを光源とした塗布型の発光ダイオード (LED) を開発した。なお、Si 量子ドットを光源としたハイブリッド LED として、青白色発光は初の報告である。また、Si 量子ドットの生成メカニズム、発光メカニズム、溶媒効果、サイズ効果の研究を行った。その他、化学的手法による Si 量子ドット合成を当研究グループにおいて初めて着手し、新しい合成法を見出した。それぞれの成果は、化学、物理学において歴史と権威のある学術雑誌、<i>Chemical Physics Letters</i>, <i>Applied Physics Letters</i>, <i>Chemistry Letters</i> の 3 つに、すべて第一著者として執筆し、出版または受理された。以下、それぞれの研究の要旨を簡潔に記す。</p> <p>「液相 PLA 法で合成した青色発光する Si 量子ドットの溶媒依存性：サイズ、量子収率、エージング効果」</p> <p>ナノ秒パルスレーザーを光源にし、固体 Si の液相 PLA を 6 種類の異なる有機溶媒で行った。すべての溶媒で Si ナノ粒子の生成が確認され、それらは青色のフォトルミネッセンス (PL) を示した。また、粒子サイズ、PL スペクトル、PL 量子収率において、顕著な溶媒依存性が観測された。これらの溶媒依存性を、7 種類の手法（透過型電子顕微鏡観察、PL スペクトル測定、PL 励起スペクトル測定、X 線光電子分光測定、赤外吸収スペクトル、PL 寿命測定、元素分析測定）を用い、実験的に検証した。その結果、溶媒である有機分子を構成している炭素数が、粒子サイズ、発光量子収率を決める大きな要因になっていることが示された。また、最も高い PL 量子収率を有する Si 量子ドットは 1-オクチンで生成され、この溶媒中で Si 量子ドットをエージングすると、発光量子収率が 1.6 倍増加することが見出された。このエージング効果は、不飽和結合を有する 1-オクチンと Si のダングリングボンドとのヒドロシリル化反応が起因となると帰属された。すなわち、非発光中心である Si のダングリングボンドが溶媒である 1-オクチンとの反応でキャッピングされ、励起子の非発光過程が抑制された結果、発光量子収率が増加したと結論された。</p>			

「青白色発光する Si 量子ドットを光源にした無機/有機ハイブリッド LED の開発」

Si 量子ドットを光源とする無機/有機ハイブリッド LED を作製した。この LED は青白色のエレクトロルミネッセンス (EL) 発光を与えた。Si 量子ドットを光源としたハイブリッド LED として、青白領域の EL 発光は初の報告である。類似の構造を有するハイブリッド LED の先行研究と比べ、280 倍の電流密度、350 倍の発光強度が、低電圧 (6V) で得られた。これらの高い光電特性は、1) 液相 PLA 法で作られた Si 量子ドットを用いたこと、2) キャリア移動とキャリア再結合を最適化する膜構造を詳細に研究した、ことにより達成された。また、本研究で開発されたハイブリッド LED は、主に溶液を用いた塗布プロセスで簡便に作製でき、市販のバレット型 LED と比べ発光面積が 45 倍であり、また薄型 (0.8 mm) という特徴も有した。

「HSQ ポリマーから生成するサイズ制御された発光性 Si ナノ結晶の生成」

直径 1-10 nm の範囲において、粒径が制御された Si ナノ結晶を、 $(\text{HSiO}_{1.5})_n$ ポリマー (以下、HSQ ポリマー) より簡便に合成する新しい手法を開発した。すなわち、前駆体である物質の濃度や反応時間を変えるだけで、構造の異なる HSQ ポリマーを簡便かつ高収率に合成し、これらを高温焼成することで、粒子サイズと発光波長の異なる Si ナノ結晶が得られた。具体的には、ネットワーク構造を多く有する HSQ ポリマーからは、粒子サイズが小さく短波長で発光する Si ナノ結晶が得られ、またネットワーク構造の少ない HSQ ポリマーからは、粒子サイズが大きく長波長で発光する Si ナノ結晶の生成が、明らかとなった。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士 (理学) の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- 1) Solvent dependence of laser-synthesized blue-emitting Si nanoparticles: size, quantum yield, and aging performance
Yunzi Xin, Takumi Kitasako, Makoto Maeda, Ken-ichi Saitow
Chemical Physics Letters, **674**, 90-97 (2017).

- 2) White-blue electroluminescence from a Si quantum dot hybrid LED
Yunzi Xin, Kazuyuki Nishio, and Ken-ichi Saitow
Applied Physics Letters, **106**, 201102 (5 pages) (2015).

- 3) Synthesis of size-controlled luminescent Si nanocrystals from (HSiO_{1.5})_n polymers
Yunzi Xin, Ryo Wakimoto, Ken-ichi Saitow,
Chemistry Letters, in press (4 pages).

参考論文

- 1) Characterization of *In vitro* Mineralization of Porous Poly (*L*-lactic Acid)/Bioactive Glass Composites by Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Mapping
Qian Wang, Xiaoting Jiang, Yunzi Xin, Junxian Cui, Pudun Zhang
Chinese Journal of Analytical Chemistry **42**, 221-226 (2014).