

半導体ナノ粒子分散ガラス蛍光体 ～作製，評価，今後の展開～

(独) 産業技術総合研究所 光技術研究部門 関西センター

村瀬 至生

Glass phosphor incorporating semiconductor nanocrystals —preparation, evaluation and future prospects—

Norio MURASE

Photonics Department (Kansai Center)

National Institute of Advanced Industrial Science & Technology (AIST)

1. はじめに

蛍光体の研究は 100 年以上の歴史を持ち、照明用、ディスプレイ用、そして各種検出装置用として使われて我々の生活を支えている。材料として、金属イオン分散無機物が主な対象であり、他に有機色素も研究されている。¹⁾これらに加えて、半導体ナノ粒子（金属イオンをドープしていないもの、直径 2-10 ナノメートル程度）が、ちょうど 10 年位前から新しいタイプの蛍光体として注目されるようになった。^{2,3)}これは、アメリカのグループの成果によるものであるが、その前に、古くからのドイツのグループの蓄積がある。⁴⁾今世紀に入ってから、世界中で研究が進められ、気の休まることのない競争が続いている。

蛍光体の種類毎の用途を見ると、金属イオン分散無機物は主に照明用、ディスプレイ用に使

われている。耐光性が高く分散濃度を 1 モル／リットルのオーダーにまで高くできるという長所の反面で、発光寿命が典型的には数百マイクロ秒から 1 ミリ秒の程度であるために容易に輝度飽和が起きるという欠点がある。一方で有機色素は、発光寿命が典型的には数十ナノ秒であるために輝度飽和が起きにくく、分子 1 個からの発光を検出できるほど輝度を高くできる。このため、レーザー用の他にバイオ用の蛍光プローブとしての用途がある。しかしながら、耐光性が悪く、さらに通常は色素の種類毎に励起波長を変える必要が生じる。

これに対して、半導体ナノ粒子は、発光寿命が有機色素と同等であり、励起波長の選択範囲が広く、また量子サイズ効果によって発光波長を容易に選ぶことが出来る。また、耐光性も、金属イオンには劣るが有機色素よりは遥かに優れているとされる。このため、様々な分野でこれまでの蛍光体を置き換える可能性があると期待される。今日、発光するナノ粒子は、溶液中で作製される。CdSe ナノ粒子と CdTe ナノ粒子が代表的なものであり、それぞれ有機溶液中

〒563-8577 大阪府池田市緑丘 1-8-31

TEL 072-751-8483

FAX 072-751-9637

E-mail: n-murase@aist.go.jp

および水溶液中で作製される。^{3,4,5)} 本解説では、まずその粒成長のメカニズムについて説明し、さらに作製法について述べる。ナノ粒子は溶液中では不安定で工業的な応用にも不向きであるため、何らかの方法でマトリックス中に固定する必要がある。このマトリックスとしては、ガラスが理想的であると考えて研究を進めてきたので、その概略を説明する。

2. ナノ粒子成長のメカニズム

ナノ粒子がどのようなメカニズムで成長するかについては、ドイツのグループによって理論的な研究が行われた。⁶⁾ この理論は、活性化エネルギーのサイズ依存性と粒子の溶解・成長に際しての質量保存則の2つを考慮したものである。本解説の合成、ガラス中への分散の際の理論的な指針となるので、簡単に内容を紹介する。

適切な仮定の元で、半径 r の溶液中のナノ粒子の成長速度 $\frac{dr}{dt}$ は以下のように表される。

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2\gamma DV_m^2 C_0^{sat}}{rRT} \left(\frac{1}{r_{cr}} - \frac{1}{r} \right) \quad (1)$$

ここで、右辺の γ は半径 r の粒子の表面張力、 D はナノ粒子を構成するモノマーの拡散係数、 V_m はモノマーのモル体積、 C_0^{sat} はナノ粒子の組成に相当するバルク体の同じ溶媒中における溶解の平衡定数である。この微分方程式を見ると、ある粒径 r_{cr} より小さい粒子は、平均として溶け出してさらに小さくなってついには消滅し、そこで出たモノマーをもらって、 r_{cr} より大きい粒子は平均としてさらに成長していくことがわかる。

この式から、高い発光効率を得るために望まれる表面の状態についても議論できる。⁷⁾ 半径が r_{cr} よりも小さい粒子は平均として溶け出しており、他方、半径 r_{cr} よりも大きい粒子は、平均として成長しており、共に表面に多くの凸凹があると予想される。式(1)から r_{cr} との差が

表1 ナノ粒子の粒径と原子数および表面原子の割合

粒径	原子数	表面原子
10 nm	30,000	20%
5	4,000	40
2	250	80
1	30	99

大きくなるほどその程度は著しくなる。一方で、 r_{cr} に近い大きさの粒子は、平均として成長速度が0であり、このため表面の凹凸が少なく滑らかである。

一般に、ナノ粒子溶液に貧溶媒を加えると、大きなものから順に沈殿するので分級が可能になる。この貧溶媒としては、低級アルコールやアセトンが用いられる。このようにして分級したナノ粒子を再度、良溶媒に分散させると、どのような種類のナノ粒子でも、そして、合成のどの段階のナノ粒子でも分布の真ん中近くのもののが最も発光効率が高いことが示された。これは、先の解釈の通り、真ん中近くの粒子は表面が最も滑らかで欠陥が少ないために、発光効率が高いと理解される。粒子と表面原子数の関係を調べてみると、表1のようになる。⁸⁾ ナノ粒子では、表面原子の割合が大きくなるので、発光特性は表面の状態を敏感に反映する。表面が滑らかであると、腐食にも強いことが示されている。このため、合成に際しては最も発光効率の高いナノ粒子だけを用いるのが好都合である。

3. 作製

3.1 ナノ粒子の合成

ナノ粒子の選択

冒頭の説明のように、この分野はアメリカがリードしており、CdSe ナノ粒子についての研究が進んでいる。しかしながら、この CdSe ナノ粒子は有機溶液法で作製され、実はそのままでは水に対して極端に弱い（水分があると光らなくなる）ことがわかっていった。さらに CdSe

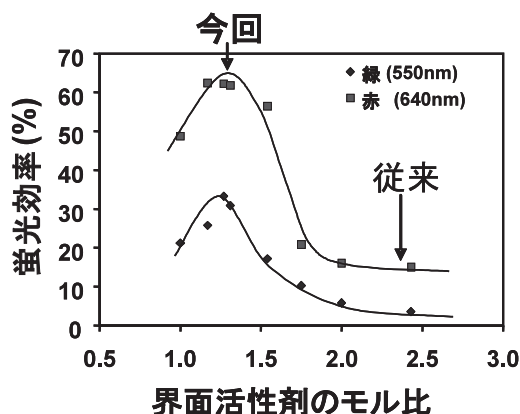


図1 水溶液法で作製したCdTe ナノ粒子の発光効率と加えた界面活性剤 (TGA) のCd イオンに対するモル比の関係。緑色発光と赤色発光の両方の場合について示した。

ナノ粒子の合成は、爆発の危険のある化合物を300℃前後の高温で反応させて合成する。このため、通常はグローブボックス中で行う。一方で、CdTe ナノ粒子は、水溶液を大気中で100℃で還流して合成する。このため、CdSe ナノ粒子に比べて、合成コストは一桁以上小さいと試算されている。⁹⁾ 我々はゾル-ゲル法でガラス中に分散させることを目的にしたので、水に対して強く、また比較的研究の進んでいないCdTe ナノ粒子を取り上げて、研究をスタートした。

CdTe ナノ粒子の合成

このCdTe ナノ粒子はCdSe ナノ粒子に比べると発光効率が低く、また、発光の半値幅が広いのが欠点であった。そこで我々はまず、CdTe ナノ粒子の合成法を検討した。その結果、界面活性剤 (チオグリコール酸, TGA) の量を従来の半分程度にすることで、図1に示すように発光効率が10倍近くに上昇し、また、半値幅が半分程度になることを見出した。¹⁰⁾ この原因については、いくつかの説が出されている。^{11,12)} 我々は、元素分析の結果から、この原因について、合成の初期にできるクラスターが界面活性剤の種類によって変わり、クラスター

の種類によっては、格子欠陥として合成後もナノ粒子中に存在するためと考えている。¹³⁾

このように合成法を工夫することで、水中での合成でありながら、CdSe ナノ粒子と同等の発光効率と半値幅のCdTe ナノ粒子が得られるようになった。

カドミウムフリーナノ粒子 (ZnSeTe) の合成

半導体ナノ粒子の発光波長は、量子サイズ効果の他にコアの合金化とシェル付近の表面処理の2つの方法によって制御することが出来る。この表面処理のうちでも、バンドギャップの大きな別の半導体を表面層として取り付ける従来型 (TypeI) の他に、TypeII と呼ばれる新たなバンド構造を作製することで発光波長の制御が可能になる。

有機溶液法による合成では知られていたこの方法¹⁴⁾を、水溶液法で試みた結果について表2に纏めて示す。¹⁵⁾ ZnSe ナノ粒子では、No. (i) のように発光波長が紫外領域に近いが、No. (ii) のようにTe との合金化によって大きくレッドシフトする。さらに、No. (iii) のようにZnSe ナノ粒子にTypeII と呼ばれる表面構造を形成することでも、同程度のレッドシフトが見られる。さらに合金化と併せることでNo. (iv) のようにさらなるレッドシフトが実現される。

上記の研究を行った後、カドミウムフリーで純粋な青色領域 (およそ450-490 nm) で発光するナノ粒子の作製に入った。水分散性ZnSe ナノ粒子は、チオールを添加後に光照射することで表面にZnSの層ができることが知られていた。¹⁶⁾ このため、さらにさまざまな合成条件を最適化して高発光効率で波長435 nmまでレッドシフトさせた。¹⁷⁾ このときの蛍光スペクトルと表面状態の模式図を図2に示す。さらに、Teを入れて合金化したナノ粒子 (ZnSeTe) を作製することで、純粋な青色領域で発光するカドミウムフリーのナノ粒子を得た。¹⁸⁾ このとき、加熱しながら光照射をすることが有効で

表2 4種類のナノ粒子とそのスペクトル特性

No.	(i)	(ii)	(iii)	(iv)
構造	Type I	Type I	Type II	Type II
コア	Single component	Alloyed	Single component	Alloyed

バンド構造				
	408.4	450.2	449.4	483.4
	32.0	40.2	33.6	41.0
	45	47	39	44

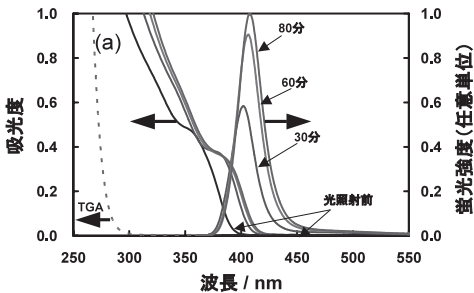


図2 (a)紫外光照射による ZnSe ナノ粒子分散水溶液の吸収、蛍光スペクトルの変化。界面活性剤 (TGA) の吸収も併せて図示。(b)紫外線照射による ZnSe 表面への ZnS 層形成の模式図。

あった。

3.2 ガラス中への安定化
バルク体

ナノ粒子成長のメカニズムのところでも触れたように、ナノ粒子は周りの溶液と常に物質のやり取りをして平均として溶解したり成長したりしている。このため溶液中では不安定で、応用

上も不向きである。そこで、これをマトリックス中に固定するための研究が必要になる。ガラスは、透明性、機械的特性、化学的安定性などが優れていてマトリックスとして理想的である。そこで、ゾル-ゲル法を用いてナノ粒子をガラスマトリックス中に安定化するための研究を開始した。

表面にある界面活性剤（カルボキシル基が溶媒側に向いている）の状態および pH 特性を考慮して、以下の手法を取り入れた。

1. カルボキシル基と親和性の良い基、例えばアミノ基を有するアルコキシド（一般にシランカップリング剤と呼ばれる）を用いて、ナノ粒子どうしの凝集を防ぐ。
2. アルカリ性で反応させることで、カルボキシル基の電荷を保持しつつ発光効率を保ち、凝集を防ぐ。また、ゾル-ゲル反応の進行を速める。
3. アルコキシドに構成原子のカドミウムイオンなどを予め適量、添加して、ナノ粒子の溶解を防ぐ。
4. ナノ粒子の凝集と表面劣化をさらに抑えるために、ゲル液がある粘度（例えば 500 mPa

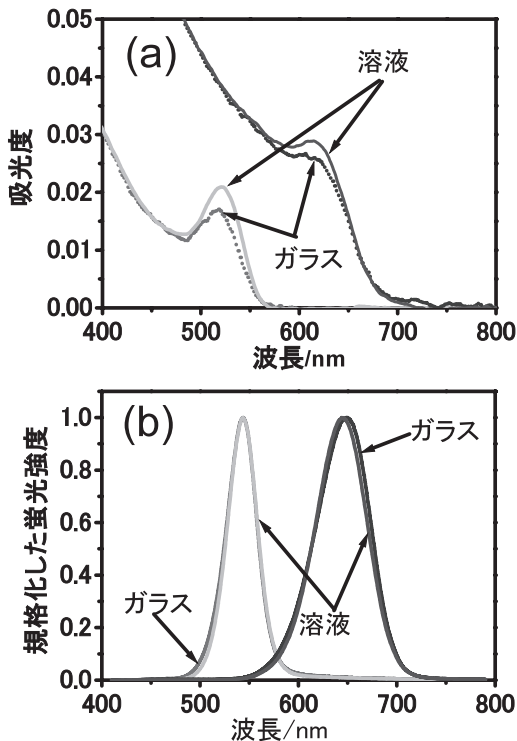


図3 CdTe コロイド溶液およびガラス薄板の吸収スペクトル(a)および蛍光スペクトル(b)。緑色発光と赤色発光の両方について示した。

s) 以上になってからナノ粒子を加え、固化までの時間を短くする。

このようにすることで、溶液中とほとんど変わらない吸収・蛍光スペクトルをもつガラス蛍

光体（厚さ1ミリメートル弱の薄板状）を作製することが出来た。^{19,20)} (図3) この蛍光体はガラスの性質を持つので、ゲル状態のときにガラス板に作製した溝に流し込むことで、様々な形状を作製することも可能であった。(図4)

なお、このあとシランカップリング剤を使わずにナノ粒子をガラス中に分散させることにも成功している。この場合には、加熱するとガラス網目構造が発達し、例えば沸騰水に対する耐久性が格段に向上した。²¹⁾

薄膜

上記バルク体のガラス蛍光体は、作製時にゾル液とナノ粒子分散水溶液を攪拌する必要がある。ナノ粒子分散水溶液の濃度が高いと、作製時に凝集が起きてしまう。このため、分散濃度は 1×10^{-5} mol/L 程度が限界であった。そこで、ナノ粒子とアミノ基を有するアルコキシドとの相互作用を利用して、図5のようにガラス層とナノ粒子層を一層ずつ積層する方法（レイヤーバイレイヤー法、LbL法）を開発した。10回のコーティングで約50 nmの厚みのガラス薄膜が形成された。吸光度と厚みから、この薄膜のナノ粒子分散濃度は約0.01 Mと見積もられた。これは、物理的に極限に近い濃度であり、これ以上の濃度では、濃度消光が起きる。また、濃度が高いために図5右下のように蛍光スペク

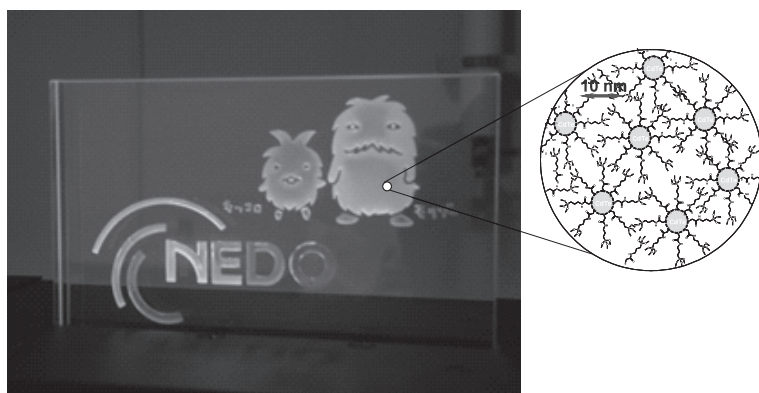


図4 ガラス蛍光体を用いて作製したオブジェとガラス中のナノ粒子の模式図（愛知万博のNEDOパビリオンにて展示）

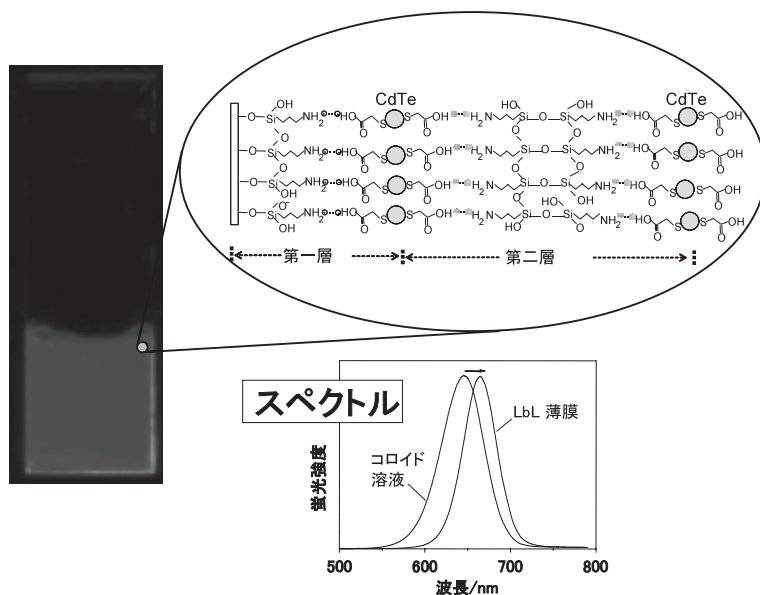


図5 スライドガラス上に形成した半導体ナノ粒子分散LbLガラス薄膜。模式図は、ガラス薄膜中のナノ粒子の様子を表したもの。ナノ粒子の濃度が高いため、蛍光スペクトルはレッドシフトする。

トルがレッドシフトしている。後で説明する方法により、発光効率は24%と計算された。この場合は高い濃度でナノ粒子が分散しているために屈折率が高く、光が閉じ込められる効果が大きくなるので、実際の発光効率はこれよりも高いと見積もられる。²²⁾

ガラスビーズ

ナノ粒子をガラス中に分散させて新しいタイプの蛍光体を作製するという目標のためには、上記のバルク体、薄膜のほかに、粉体の作製が考えられた。水分散性であることを利用して、逆ミセル法によりナノ粒子を始めに微小な水玉中に分散させ、さらにアルコキシドを油層に加えて水玉界面で加水分解、脱水縮合させて水玉中に取り込む方法を考えた。^{23,24)} (図6) このようにすれば、凝集を防ぎつつ簡便に高濃度分散ナノ粒子蛍光体を作製される。当初はさらに油層を蒸発させて、粉体の蛍光体を作製することを想定していた。しかしながら、表面に抗体を取り付ければ、バイオ用の蛍光プローブとしての用途があることから類似の研究が世界中で始

まり、^{25,26,27)} 今や、ナノ粒子の分野の中でも最も激しい研究開発競争が行われるテーマとなった。

4. 評価と解析

上記の一連の研究を通して、新しいタイプの蛍光体を作る研究を行ってきた。このような新しい材料に対しては、新しい評価法が必要になった。様々な形態の蛍光体の発光効率を矛盾無く求める方法、輝度を既存の蛍光体と比較する方法、光劣化の評価法の3点について、概略を説明する。

4.1 発光効率

発光効率(内部量子収率)は、励起光を吸収した場合に光子を放出して失活する確率として定義され、蛍光体の特性を表す最も大切な量の一つである。

従来、発光効率を求める方法は、透明溶液と粉体の場合について知られていた。透明溶液の発光効率は、励起光波長で同じ吸光度(通常0.2以下)を持つ標準試料の発光量と比較することで求められていた。一方で粉体の場合は、積分

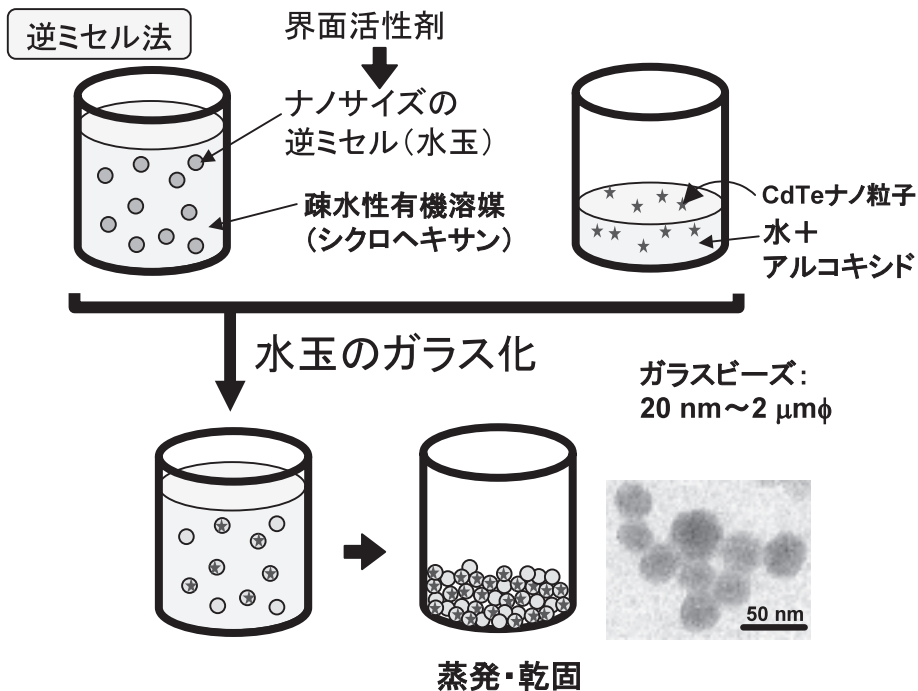


図6 逆ミセル法によるナノ粒子含有ガラスビーズの作製法。作製したガラスビーズ（粒径 40 nm 程度）の電子顕微鏡写真。

球を用いて標準白色粉体と試料の励起光の反射の差から吸収光子数を求め、さらに発光光子数と比較することで発光効率が求められていた。これら2つは違う方法であり、同じ結果を与えるかどうかについては検証した文献は見つからなかった。

このような状況のため、ガラス板や薄膜などのように透明でも吸光度の調整ができない試料の場合には、適切な発光効率の求め方がなかった。そこでまず、濃度を変えた標準溶液(キニーネの硫酸溶液²⁸⁾)を光路長1センチの石英セルに入れて励起光波長での吸光度 a と発光光子数 P との関係を求めた。その結果を、図7に示す。一方で理論的な解析から、1センチのセルでは以下の関係式が成り立つことがわかった。

$$P \approx K \eta_0 a 10^{-0.5a} \quad (2)$$

但し、 η_0 は、発光効率、 K は比例定数である。これをもとに実測値を最小二乗法によってフィッティングすると、図の曲線のように良く一致

することがわかった。この結果から、どのような励起光波長でも吸光度が約 0.6 以下であれば、標準溶液を作製しなくても、吸光度と発光光子数の関係から発光効率を求めることができる。さらに、様々な厚みを持つセルを自作し、薄膜測定用の蛍光分光光度計のセルホルダーに詰めて吸光度と発光光子数との関係を求めるこ

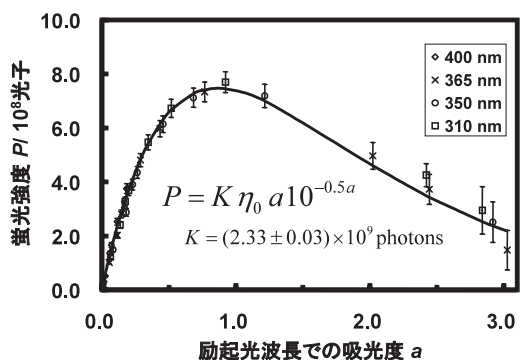


図7 光路長 1 センチのセルに詰めたキニーネ溶液を様々な波長で励起した場合の吸光度と発光光子数との関係。

とで、任意の厚みの薄膜の発光効率が求められることを見出した。

一方で、積分球を使って求める発光効率が、透明溶液の方法と原理的に同じ発光効率を与えるかどうかについては、検証が必要であった。さらに我々が現実には直面していた問題としては、試料作製のところで述べたナノ粒子含有ガラスビーズは粉体で、これがもとの溶液中のナノ粒子と同じ発光効率を示すような作製法を開発できるかに関心があった。そこで、試料作製のところで述べたバルク体（透明薄板）の発光効率を求めてから、それをすり潰して粉体にした場合の発光効率を積分球を用いて求めた。ナノ粒子は、発光波長を比較的簡単に変えることができるのが利点であるから、いくつかの発光波長で透明薄板の発光効率 η_p とそれをすり潰した粉体の発光効率 η_t の比率 η_p/η_t を求めると、図8のようになった。この結果から、積分球を用いた粉体測定の場合には、発光波長を問わず、発光効率を約20%少なく見積もってしまうことがわかった。これは、粉体試料の内部での発光の一部が外に出てこないためであり、粉体試料の厚みを例えば0.2 mm程度に薄くすれば、このような誤差が解消することを見出した。屈折率が違えば、試料中に閉じ込められる発光の量が変わる。この効果をどのように取り入れるかについても考察した。²⁹⁾

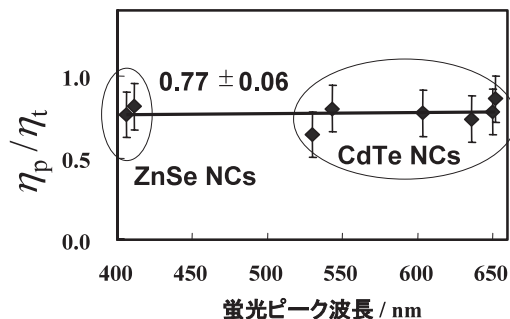


図8 透明薄板の発光効率 η_p とそれをすり潰した粉体の発光効率 η_t の比率 η_p/η_t の発光波長依存性。

4.2 輝度

ナノ粒子は、発光減衰時間が希土類イオン蛍光体に比べて5桁程度も短いため、単位時間当たりに放出できる光子の数が多い。このため、粒子1個1個からの発光を別々に捕らえて分光することができる。^{30, 31)} 一方で、希土類イオン1個1個からの発光は弱すぎて決して検出することができない。しかしながら、市販の希土類イオン蛍光体を紫外線ランプで照らすと、非常に明るく発光する。このため、両者の明るさを比較する条件を検討し、同じ厚み、同じ励起光波長および強度で比較することとした。

輝度は、単位面積当たりの発光強度であるから、濃度消光が無い限りは分散する発光体の濃度が高いほど輝度が高くなる。このため、比較には試料作製のところで説明したLbLフィルムを使い、市販の蛍光体としては、 $Y_2O_3:Eu$

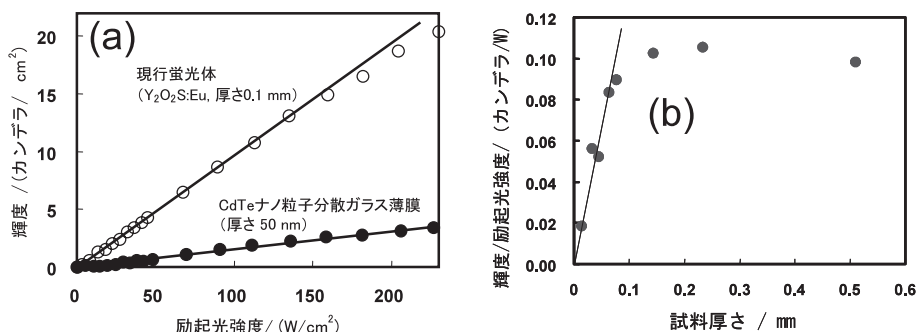


図9 (a)現行の典型的蛍光体 ($Y_2O_3:Eu$) およびLbL法で作製したCdTeナノ粒子分散薄膜の励起光強度と輝度の関係 (b)典型的蛍光体 ($Y_2O_3:Eu$) の試料厚さと輝度/励起光強度の関係。試料厚さが薄い所の直線を利用することで、ナノメートルオーダーの薄膜の輝度を見積もることができる。

(化成オプトニクス P 22-RE 3) を用いた。それぞれの輝度を励起光強度の関数として表すと図 9(a) になる。P 22-RE 3 は粉体で平均粒径が 5 ミクロン程度であり、一方で、LbL 薄膜はナノ粒子層とガラス層を一層ずつ増やしていくので、100 ナノメートル以上の膜厚にするのは容易ではない。そこでまず、様々な深さ (0.015–0.51 mm) の穴を開けた粉体ホルダーを用意し、市販蛍光体を詰めて励起光強度 P と輝度 B の関係を測定した。これにより、図 9 (b) の直線のように励起光強度が小さい場合の B/P を求めることができる。この直線を使うと、膜厚が数ナノメートルの場合の輝度を換算することができる。このようにして膜厚が同じ場合の輝度を比較すると、LbL 薄膜は希土類蛍光体に比べて数十倍の輝度を示すことがわかった。さらに詳しい実験も行った。³²⁾

4.3 光劣化

ナノ粒子も、光照射によって徐々に劣化して発光効率が低下する。その程度を温度の関数として測定し、活性化エネルギーを算出した。緑色発光ナノ粒子の場合は、光劣化の程度は光強度に比例した。一方で、赤色発光ナノ粒子の場合には、光強度の二乗に比例することがわかった。CdTe ナノ粒子は、合成後期の赤色発光の場合には、界面活性剤のチオールの加水分解で生じた硫黄を多く取り込んでいる。このため表面の状態が緑色発光のナノ粒子とは異なっている。^{33, 34)} これが、劣化のメカニズムの違いとして現れたと考えている。なお、いずれの発光色の場合も、劣化の活性化エネルギーは約 300 meV/particle であった。³⁵⁾

5. 今後の展開

半導体ナノ粒子は、既存蛍光体に比べて様々な特徴があるために、それを生かした応用が考えられている。照明・ディスプレイに関しては、演色性や輝度の高さを生かした用途が望ましい。一方で、微小ガラスビーズについては、

バイオ用の蛍光試薬としての応用が激しい競争になっている。発光効率を保ちつつ表面に抗体を接着させるところが、研究開発のポイントである。この分野では、輝度の高さ、発光色の多さを生かした応用がいくつも考えられている。

謝辞

共同研究者の李春亮、楊萍、安藤昌儀の各博士に感謝する。ここで紹介した研究の主要部は、NEDO のナノガラス技術プロジェクト (2001 年度から 2005 年度) の中で行われた。期間中、平尾一之プロジェクトリーダー (京都大学)、西井準治プロジェクトサブリダー (産総研)、(社)ニューガラスフォーラムの方々をはじめ、多くの方にお世話になった。この場を借りて、深く感謝する。

参考文献

- 1) 蛍光体同学会編, 「蛍光体ハンドブック」 (オーム社) 1987 年.
- 2) B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997).
- 3) X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7019 (1997).
- 4) H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 41 (1993).
- 5) A. L. Rogach, L. Katsikas, A. Kornowski, D. Su, A. Eychmüller, H. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1772 (1996).
- 6) D. V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2260 (2001).
- 7) D. V. Talapin, A. L. Rogach, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5782 (2002).
- 8) 固体物理 金属物理セミナー 別冊特集号 「超微粒子」 (アグネ技術センター 1984 年).
- 9) N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7177 (2002).
- 10) C. L. Li, N. Murase, *Chem. Lett.*, **34**, 92 (2005).
- 11) J. Guo, W. Yang, C. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17467 (2005).
- 12) A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19280 (2006).

- 13) N. Murase, N. Gaponik, H. Weller, *Nanoscale Res. Lett.*, **2**, 230 (2007).
- 14) S. Kim, B. Fisher, H. Eisler, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11466 (2003).
- 15) C. L. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *Chem. Lett.*, **36**, 438 (2007).
- 16) A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5905 (2004).
- 17) C. L. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *Colloid Surf. A*, **294**, 33 (2007).
- 18) 西川和宏, 李春亮, 安藤昌儀, 榎本博行, 村瀬至生, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 1 C 04 (2006年9月19日, 山梨大学). C. L. Li, K. Nishikawa, M. Ando, H. Enomoto, N. Murase, *J. Colloid Inter. Sci.* 投稿中.
- 19) C. L. Li, N. Murase, *Langmuir*, **20**, 1 (2004).
- 20) C. L. Li, M. Ando, N. Murase, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 342 (2004).
- 21) P. Yang, N. Murase, *Appl. Phys.*, in press.
- 22) P. Yang, C. L. Li, N. Murase, *Langmuir*, **21**, 8913 (2005).
- 23) 村瀬至生, 矢澤哲夫, 特許第3677538号(2001年1月16日出願).
- 24) S. T. Selvan, C. L. Li, M. Ando, N. Murase, *Chem. Lett.*, **33**, 434 (2004). P. Yang, M. Ando, and N. Murase, *J. Colloid Inter. Sci.* 印刷中.
- 25) M. Darbandi, R. Thomann, T. Nann, *Chem. Mater.*, **17**, 5720 (2005).
- 26) S. T. Selvan, T. T. Tan, J. Y. Ying, *Adv. Mater.*, **17**, 1620 (2005).
- 27) Y. Yang, M. Gao, *Adv. Mater.*, **17**, 2354 (2005).
- 28) J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, **75**, 991 (1971).
- 29) 村瀬至生, 李春亮, 瀧田健一, 山下智由, 富田彰宏, 日本セラミックス協会2004年年会, 2 K 35, 296ページ(2004年3月24日, 湘南工科大学). N. Murase, C. Li, *J. Lumin.* 投稿中.
- 30) M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris, L. E. Brus, *Nature*, **383**, 802 (1996).
- 31) N. Murase, *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 76 (2003).
- 32) 村瀬至生, 李春亮, 安藤昌儀, 日本セラミックス協会2007年年会, 3 F 04, 263ページ(2007年3月23日, 武蔵工業大学). N. Murase, C. L. Li, Y. Ping, M. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.* 投稿中.
- 33) A. L. Rogach, *Mater. Sci. Eng. B*, **69**, 435 (2000).
- 34) N. P. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7177 (2002).
- 35) N. Murase, P. Yang, C. L. Li, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17855 (2005).