

表面修飾シリコンナノクラスターの合成と光学的評価

(兵庫県立大学 理学部 *, 兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 **)

○山口維恒*, 佐藤井一**, 八尾浩史**, 木村啓作**

[序]

Si ナノ粒子はバルクとは異なる可視領域発光のような独自の性質を示し、Si ナノ構造はオプトエレクトロニクスへの応用に向けてとても関心が寄せられている。しかし、Si ナノ粒子の表面は不安定で大気中で急速に酸化され、光学的特性に悪影響を及ぼす。この問題点を解決するため、Si ナノ粒子は SiO_2 や SiN フィルムに埋め込まれたり、水素や長い炭化水素基を持つアルケン等で表面保護されてきた。今後、カルボキシル基のような水溶性官能基で表面保護された Si ナノ粒子の作製法が確立されれば、生化学分野などへの応用も可能となる。本研究では光ヒドロシリル化学[1]を利用して水素終端(H-)Si ナノ粒子を、各溶媒(アクリル酸・オイゲノール・リナロール)と反応させ、表面保護された Si ナノ粒子を作製し、それぞれの光学的特性を調べた。

[実験]

まず、内部に Si 微結晶を含む SiO_x 粉末をフッ硝酸エッチングすることにより H-Si ナノ粒子を作製した。得られた H-Si ナノ粒子をアクリル酸中に再分散させ、スターラーで攪拌しながら紫外線(365nm)を 10h 照射した。するとアクリル酸中で H-Si ナノ粒子の表面がプロピオン酸終端に変わり(ヒドロシリル化)、アクリル酸中で安定に分散するプロピオン酸終端(PA-)Si ナノ粒子を得た。この得られた粒子について、全反射赤外吸収(ATR)測定、蛍光、可視・紫外吸収測定・走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察を行った。

また、アクリル酸をオイゲノール、リナロールに替え、上記と同じ実験をそれぞれ行った。するとオイゲノール、リナロール中で安定に分散する新しい終端を持つ Si ナノ粒子をそれぞれ得た。この得られた粒子について、全反射赤外吸収(ATR)測定、蛍光、可視・紫外吸収測定を行った。

[結果・考察]

ATR 測定の結果、得られた Si ナノ粒子は各溶媒と反応し新しい終端を持つことが確認できた。また、各溶媒中に分散した Si ナノ粒子の吸収スペクトルでは可視領域で急峻な立ち上がりが見られた。これまでの Si ナノ粒子は溶液内で凝集してしまうことから、可視領域で散乱が顕著に現れていたが、得られた Si ナノ粒子は、これが無くなりバンド端がはっきり現れたものと考えられる。蛍

光スペクトルから、得られた Si ナノ粒子は、各溶媒中で可視領域のフォトルミネッセンス(PL)を有することがわかった。また、PA-Si ナノ粒子について STEM 観察から得られた粒子サイズから、粒子サイズが減少するにつれて、吸収端がブルーシフトしていることがわかった。

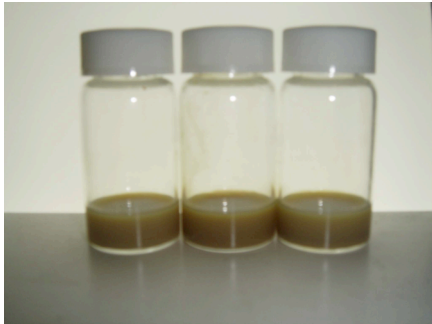


図1 エッチング後(左から
アクリル酸・オイゲノール・
リナロールに分散させた)



図2 ヒドロシリル化後

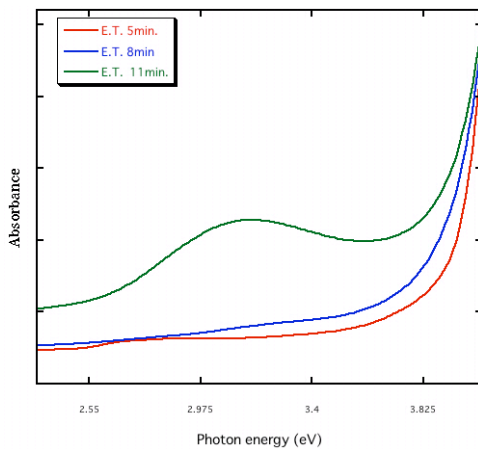


図3 各エッチング時間による
PA-Si ナノ粒子の吸収スペクトル

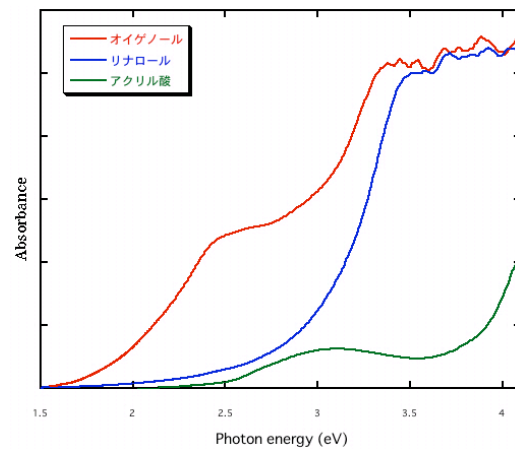


図4 各溶媒によって表面修飾された
Si ナノ粒子の吸収スペクトル

参考文献 [1] Linford, M. R *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 3145.