

サイズ制御されたシリコンクラスターの選択的調製法の検討

(東理大院総合化学) ○小林宏成、根岸雄一

【序】ポーラスシリコン (pSi) からの発光観測の報告を受け世界はそこに秘められた秩序と考え得るその後の展開に魅せられ大いに沸いた。pSi の発光の起源を探っていくうちにどうも構造を微細化したシリコンはあたかも直接遷移型半導体であるかのように振る舞い発光強度が増大するとの報告が相次いだ。そのような報告に加えシリコンは生体に対して無害であり、資源量が豊富かつ安価という優れた特徴をもつ材料であるため、こうしたゼロ次元あるいは一次元の発光性シリコンを使った、既存の集積回路を上回る機能・速度・消費電力性能が期待される発光素子を実装した次世代 LSI や、生体に安全な蛍光マーカーなどへの応用が研究されている。そういった応用研究がある一方で、そもそもなぜナノスケールのシリコンは発光するのかという基本的な問いに答えるべく多くの研究資源が投入されてきたが未だに決着はついていない。これは単一の物質ではなく様々な化学組成とサイズから成る複雑な系を対象に測定が行われてきたためである。逆に混合物からシリコンクラスターをサイズ(コアの構成原子数)や化学組成に関して系統立てて単離できれば、シリコンクラスターの発光メカニズムに関して深い理解が得られる。上述の通りシリコンクラスターについてはそのような高分解能な分離の報告はない。一方で近年、金クラスターについて電気泳動法や、高速液体クロマトグラフィーによって構成原子数毎に高分解能に分離できることが報告された。また、シリコンと同族の炭素から成るクラスター(高次フラーレン)についてゲル浸透クロマトグラフィーを用いることで同様な高分解能な分離が達成されたとの報告がある。そこで本研究ではナノスケールのシリコンクラスターについて、ゲル浸透クロマトグラフィーによってサイズ制御することに取り組んだ。

【実験】珪化マグネシウム (Mg_2Si) をオクタンに懸濁させ、これに臭素 (Br_2) を加え加熱還流することでシリコンクラスターを調製した。調製したクラスターはゲル浸透クロマトカラムにより3つのフラクション(1-3)に分離した(図1)。流体力学直径にしておよそ1nm~9nmのクラスターを分離できるよう、カラムは分画分子量500~20000 DaのWaters社製Styragel HR2を使用した。移動相にはトルエンを使用し、流量は0.5 ml/minに設定した。各々のフラクションを透過型電子顕微鏡観測(TEM)、X線光電子分光(XPS)、紫外可視吸収分光、蛍光分光により評価した。

【結果と考察】1-3をXPSにより分析した結果、各々について $Si2p_{3/2}$ に帰属されるピークが観測された(図2)。また化学シフトから、酸化されたSiであることがわかった。図3に各フラクションのTEMの観測結果を示す。1, 2, 3いずれの試料についても粒子のみ観測され、粒径はそれぞれ 4.4 ± 1.22 nm, 2.0 ± 0.54 nm, 1.8 ± 0.97 nmであった。以上より1-3はシリコンクラスターであることが確認された。またXPSは固体・液体試料表面から数百pm~数nm程度の深さまでの層に関する情報を得る分析手法であるので、1-3は表面のみが酸化された、あるいはコアまで酸化されたシリコンクラスターであると考えられる。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)の原理から予想された通り1, 2, 3となるにつれて

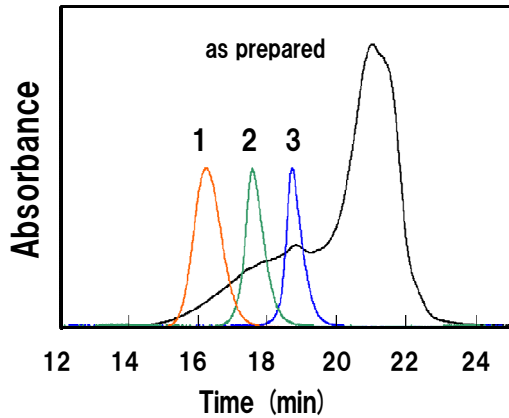


図 1. GPC クロマトグラム

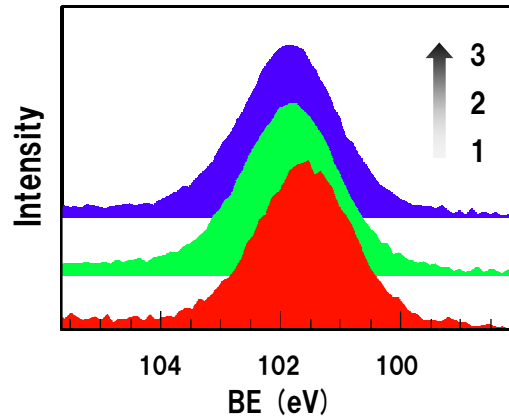


図 2. 1-3 の X 線光電子スペクトル

サイズの減少していく傾向が確認できた。しかしながら **3** を詳細に見てゆくと、**1** のサイズとほぼ同等の粒子が一部観測されており、このことは GPC の分析結果 (図 1 の **1** 及び **3** のクロマトグラムを参照) に矛盾する。これは試料を GPC カラムに通して **3** を分取してから TEM で観察するまでの間に、一次粒子の凝集を促す外的要因 (例えば電子線照射など) が作用したためと考えられる。このような凝集が **3** で観測されたのに対し、**2** は緩く凝集するにとどまり、個々の一次粒子のサイズは保たれていることから、小さなクラスターほど容易に凝集すると思われる。このことはシリコンクラスターのサイズ制御を超高水準で実現するには分離技術だけでなく物質の不動態化も検討する必要があることを示している。図 4 および図 5 にそれぞれ **1-3** のフォトルミネッセンススペクトル、紫外可視吸収スペクトルを示す。励起光には 280nm の紫外線を使用した。**1-3** にかけて極大発光波長と吸収端共に連続的にブルーシフトしてゆく様子が見て取れる。サイズ減少に伴いクラスター内の電子状態が分散化しバンドギャップが大きくなったためと解釈される。

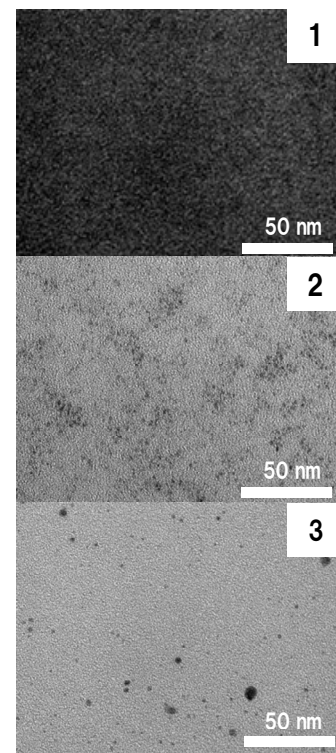


図 3. 1-3 の TEM による観察

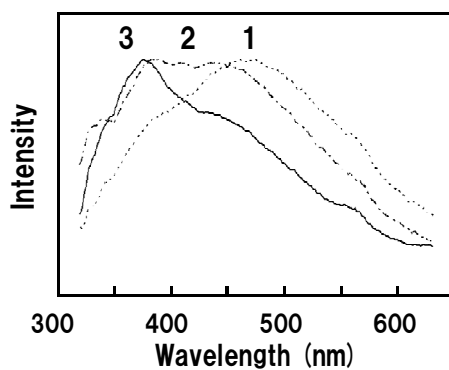


図 4. 1-3 のフォトルミネッセンススペクトル、溶媒はクロロホルム

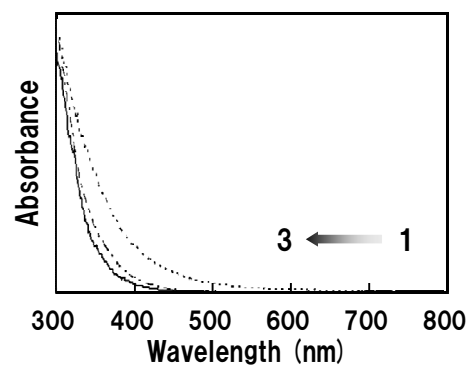


図 5. 1-3 の紫外可視吸収スペクトル、溶媒はヘキサン