ボールミル粉砕により形成されるシリコンナノ粒子の構造評価：表面有機分子の影響

Structural Evaluation of Si Nanoparticles Produced by Ball Milling: Influence of Surface Organic Molecules

兵県大理　○(B)木村 健太，大砂 滉志郎，佐藤 井一
Univ. of Hyogo, ○Kenta Kimura, Koushirou Osuna, Seiichi Sato
E-mail: rg17a036@stkt.u-hyogo.ac.jp

【序論】Si ナノ結晶表面に結合する有機分子が表面 Si-Si 結合に歪みを生じさせ、ナノ結晶全体の結晶構造に影響を与えていると思われる現象が報告されている。例えば、オクチルオキシ基で終端された Si ナノ結晶は Si の高圧相である BC8 構造（Si-III）を取り得ることが実験的に確認されている[1]。数値計算によれば、BC8 構造の Si ナノ結晶は直接遷移形半導体となることが予測されており[2]、上記のような構造変化は基礎的にも応用的にも興味深い。逆に、Si 表面をほとんど歪ませない終端としては、硫黄やセレンによる終端が指摘されている。本研究では、遊星ボールミルにより Si ナノ結晶表面にオクチルオキシ基あるいはチオール基を終端させ、Si ナノ結晶の結晶構造を調べた。その結果、粉砕力および終端する有機分子によって Si の構造に違いが生じることが確認されたのでその詳細を報告する。

【実験】粒径が数～数十 μm の Si 結晶粉末を遊星ボールミルにより湿式粉砕し、Si ナノ粒子を作製した。粉砕時の溶媒は、Si ナノ結晶表面をオクチルオキシ基で終端させる場合はオクタノールとした。チオール基としては、メルカプトコハク酸(MSA)を用いた。MSA で終端させる場合は MSA を溶かした超脱水メタノール内で Si 粉末を粉砕した。粉砕ジャーとボールの材質は、タングステンカーバイド(WC)もしくはジルコニア(ZrO_2)とした。

【結果・考察】オクチルオキシ終端された Si ナノ結晶の X 線回折(XRD)パターンを Figure 1 に示す。WC ボールで粉砕した Si ナノ結晶の XRD パターンには、ダイヤモンド構造からの回折ピーク以外に BC8 構造の回折ピーク位置にブロードなピークが現れた。Figure 1 内の 211_{BC8} ピークからシェラーの式により粒径を求めると、3.1 nm と見積もられた。これは、オクチルオキシ基で表面終端された Si は、直径 3 nm ほどで BC8 構造をとることを示唆している。Si を MSA で終端した場合には、WC ボールで粉砕しても BC8 構造と思われるピークは観測されなかった。粉砕力の違いによる表面終端の変化、およびその結果生じる溶媒分散性への影響も含め、詳細は当日報告する。

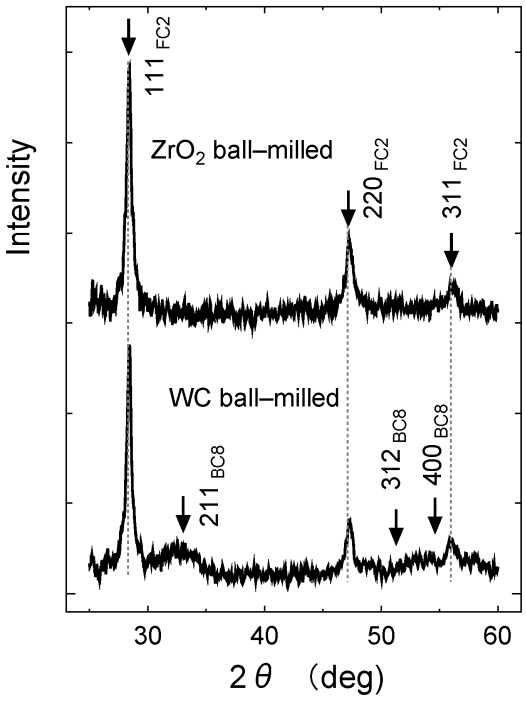

Figure 1. X-ray diffraction patterns of octyloxy-terminated Si nanocrystals produced with zirconia (ZrO_2) and WC balls in the milling process. The subscripts “FC2” and “BC8” of the Miller-Bravais indices mean the diamond and BC8 structures, respectively.

[1] S. Ganguly *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **136** (2014) 1296.
[2] H. Zhang *et al.*: Phys. Rev. Lett. **118** (2017) 146601.

© 2021年 応用物理学会