

Bi ナノ粒子における Bi シートの構造 Structure of Bi sheet in the nanoparticles

磯野颯人¹, 阿部庸¹, 池本弘之^{1,*}, 宮永崇史²
¹富山大学, 理学部, 〒930-8555 富山市五福 3190
²弘前大学, 理工学部, 〒036-8561 弘前市文京町 3
 H.Isono¹, I.Abe¹, H.Ikemoto^{1,*} and T.Miyanaga²

¹Faculty of Science, University of Toyama, Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

²Faculty of Science and Technology, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan

1 はじめに

Bi は周期律表 V 族に属する半金属元素である。結晶 Bi の安定相(A7 構造)では、Bi 原子は 3 配位の共有結合による正三角錐がつながった Bi シートを形成し、シートが積み重なっている。A7 構造では反結合軌道が層間で向かい合っている。同族元素の As と Sb も、Bi と同じく A7 構造が安定相である。これに対し、P の安定相は、イス型構造のシートが重なった A17 構造である。P の A17 構造では、3 本の共有結合のうち、2 本が短く、1 本が長い。加圧により、P は A17 構造から A7 構造へ相転移する。

2 実験

島状蒸着法により Bi ナノ粒子を作製した。Bi ナノ粒子のサイズは、Bi の平均膜厚を変えることにより変えた。したがって、Bi 層の平均膜厚を試料名とする。Bi と NaCl の多層膜のペレットを用いて、Bi-L₃ 吸収端の XAFS 測定を、PF の BL12C で透過法によって行った。測定温度範囲は、25~300K である。

2 結果および考察

図 1 に結晶と 0.5nm 試料の動径分布関数|FT(r)|を示す。結晶 Bi の|FT(r)|においては、3.11 Å のピークは共有結合による層内最近接原子相関、3.45 Å のピークは層間最近接、4.53 Å のピークは層内第二近接に対応する。0.5nm 試料の|FT(r)|では、結晶とほぼ同じ位置にピークがある。特に層内の共有結合に起因する 3.11 Å のピークは、変化が見られない。0.5nm 試料を結晶 Bi と比較すると、層内最近接のピーク強度はほぼ半減しており、層間最近接のピークの強度はさらに小さくなっている。これらのことから、Bi ナノ粒子では共有結合長に変化がないことと、層間の相関が著しく減少していることがわかる。

層内の共有結合を検討するために、図 1 の動径分布関数の 2.4 Å~3.5 Å の範囲を逆フーリエ変換して得た $\chi(k)$ に対して、最小二乗法によるフィッティングを行った。エネルギーシフトとスケール因子は結晶 Bi で較正した。後方散乱因子、位相シフト、平均自由行程は FEFF8.4 で計算した値を用いた。

得られた共有結合の結合長と配位数を表 1 に示す。Bi 安定相である A7 構造を想定して、1 種類の共有結合を仮定して得られた結果を 1 サイトと表記する。Bi ナノ粒子の共有結合長は、XAFS の誤差の範囲で結晶 Bi の共有結合長と同じである。一方、結晶 Bi が 3 配位であるのに対し、Bi ナノ粒子ではほぼ 2 と大きく減少している。

Bi ナノ粒子の共有結合の配位数が、1 サイトの解析結果のように 2 であるとすると、Bi ナノ粒子では、リング状分子あるいは鎖状分子が基本構造となる。もしこのような基本構造の変化が生じていれば、共有結合長も大きく変化するはずである。構造が大きく変化するのに共有結合長が変化しない解析結果の矛盾は、3 Å 付近のピークを 1 サイトで解析することが不適切であることに起因する可能性がある。そこで、同族元素の P の A17 構造を参考に、2 種類の共有結合があると仮定して 2 サイト解析を行った。1 配位と 2 配位の共有結合長をそれぞれ r_1 、 r_2 とする。

図 1 に示すように、一見するとひとつのサイトしかないピークに対して 2 サイトを仮定するので、パラメーターが多い。そこで、配位数を 1 配位と 2 配位に固定し、デバイ・ワラー因子を結晶 Bi を 1 サイトで解析して得られる値に固定した。得られた解析結果を表 1 に 2 サイトとして示す。結晶の場合は、 r_1 と r_2 は XAFS の誤差の範囲で同じ値で、1 サイトの結果と比較しても誤差の範囲内で一致している。この結果は、2 サイトの解析を行っても結晶では、3 本の共有結合長が同じである A7 構造を示し、この解析の妥当性を示唆している。これに対し、Bi ナノ粒子では、 $r_1=3.17$ Å、 $r_2=3.03$ Å と、0.5nm、2nm 試料で XAFS の誤差の範囲で同じ結果が得られた。2 つの共有結合長の差は 0.14 Å である。この結果は、Bi ナノ粒子が 2 種類の共有結合長が存在する A17 構造であり、ナノ粒子化に伴って相変態したナノ同素体である可能性を示唆する。

斎藤らは、単層の Bi フィルムに対する第一原理計算を行った[1]。単層の Bi フィルムにおいては、イス型の A17 構造が安定であることを示した。安定構造として、エネルギーが微妙に異なる構造を得て

いるが、2種類の共有結合長を有する場合は結合長が 0.12\AA 異なっている。これは我々の XAFS 解析の結果と同程度であり、我々の解析・解釈の妥当性をサポートすると考えている。

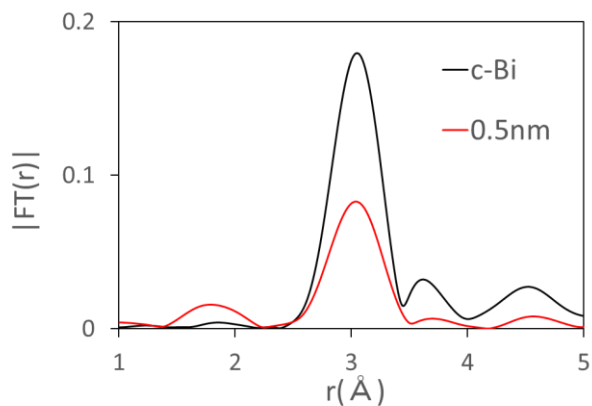


図1 動径分布関数。黒色：結晶 Bi、赤色：0.5nm。

表1 1サイトと2サイトのフィッティング結果

	1 サイト		2 サイト	
	r (Å)	配位数	r ₁ (Å)1 配位	r ₂ (Å)2 配位
結晶	3.052	3.00	3.066	3.063
0.5nm	3.053	2.06	3.169	3.032
2nm	3.050	1.96	3.165	3.034

参考文献

[1] M.Saito *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 7 (2009)* 13-16

*ikemoto@sci.u-toyama.ac.jp