

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, 前川仁志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, H.Maekawa¹, 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。本報告では、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。このように、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特徴的である。

層内の共有結合を検討するために、層間最近接に相当する図 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 $\chi(\mathbf{k})$ 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 の計算値を用いた。

まず、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解析した。この解析を 1 サイトと表記し、得られた共有結合の結合長と配位数を表 1 に示す。Bi ナノ粒子の共有結合長は、XAFS の誤差の範囲で結晶 Bi の共有結合長と一致した。一方、層内最近接の配位数は、結晶 Bi が 3 配位であるのに対し、Bi ナノ粒子ではほぼ 2 配位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、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。しかしながら、表 1 に示すように共有結合長は変化していない。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、3 配位の共有結合に 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、XAFS の誤差の範囲で、 r_1 と r_2 は同じ値である。また、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、 $r_1=3.17\text{Å}$ 、 $r_2=3.03\text{Å}$ と、0.14 Å の違いがある 2 種類の共有結合が得られた。0.5nm、2nm 試料は、XAFS の誤差の範囲で同じ結果である。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い、イス型の A17 構造が安定であることを

示した[1]。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 0.12Å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。

結晶 Bi と 0.5nm 試料の XANES スペクトルを図 2 に示す。結晶 Bi では、1.7Å⁻¹ 付近にショルダーが、2.6、3.3、4.0Å⁻¹ 付近にピークが見られる。これに対し、0.5nm 試料では、1.7Å⁻¹ 付近のショルダーが滑らかになり、また 3.3Å⁻¹ 付近のピークが前後のピークに比べてはつきりと低くなっている。これらの変化は、Bi ナノ粒子で層内構造あるいは層間相互作用などの中距離秩序が変化していることを示唆する。

中距離構造を検討するために、種々のモデルに対する FDMNES によるシミュレーションを行った[2]。結晶 Bi の安定相である A7 構造のシミュレーション結果を図 2 に示す。2.0Å⁻¹ 付近のショルダーや、2.5Å⁻¹ 以上での 3 つのピークの振幅がほぼ同じであるなど、結晶 Bi の XANES スペクトルの特徴を再現している。したがって FDMNES は、Bi 系の XANES 計算に適していると判断した。

EXAFS 解析は、Bi ナノ粒子が A17 構造である可能性と、層間相互作用が大きく減少して孤立した Bi シートであることを示唆している。そこで、A7 構造、A17 構造、A7 及び A17 構造を構成する Bi シートを仮定して、FDMNES によるシミュレーションを行った。Bi の A17 構造は未知であるので、同族の P の A17 構造を基にした構造、第一原理計算から得られた構造などによりシミュレーションを行った[1]。その中で最も Bi ナノ粒子の XANES スペクトルを再現したのは、P の A17 構造の格子定数の比を保ちつつ、EXAFS 解析から得られた共有結合長を再現するようにして作成した A17 構造の単層の Bi シートである。その結果を図 2 に示す。このモデルでは、2.0Å⁻¹ 付近のショルダーが滑らかになり、3.3Å⁻¹ 付近のピークが前後のピークに比べて低い。このように単層 A7 シートは Bi ナノ粒子の XANES スペクトルの特徴を再現している。

EXAFS 及び、XANES 解析により、Bi ナノ粒子は A17 構造を構成する Bi シートの単層に相転移したと考えている。

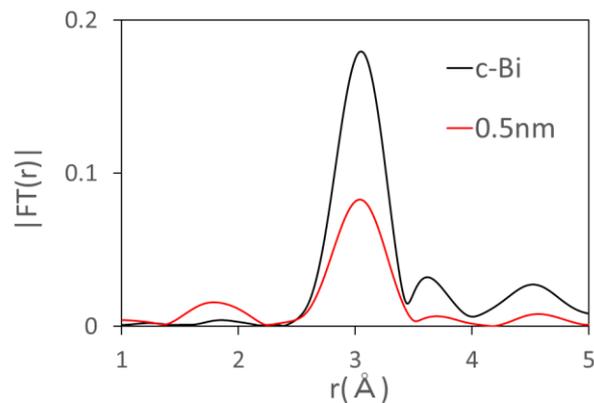


図 1 動径分布関数。黒色：結晶 Bi、赤色：0.5nm

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

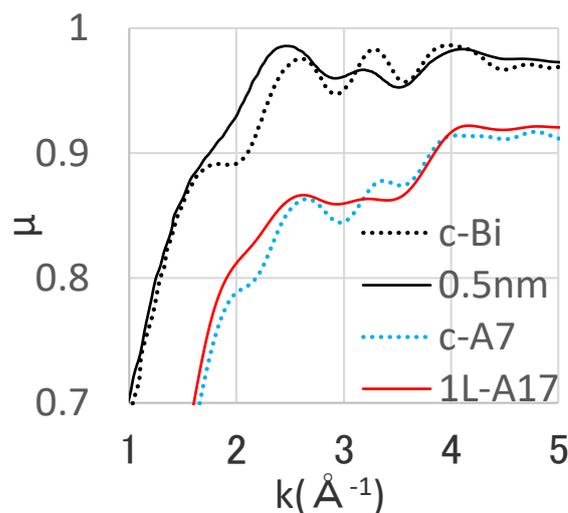


図 2 XANES。黒色破線：結晶 Bi(実験)、黒色実線：0.5nm(実験)、青色破線：結晶 Bi(シミュレーション)、赤色実線：単層 A17 構造(シミュレーション)

参考文献

- [1] M.Saito et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* Vol. 7 (2009) 13-16
- [2] O. Bunau and Y. Joly *Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 345501 (2009).