階層構造を有するナノ粒子の原子相関
-その場、試料作製・蛍光 EXAFS 測定-
Atomic correlation of tellurium nanoparticles
-In situ, sample preparation and EXAFS measurements-

池本弘之 [1*]，五葉見道 [1]，宮永崇史 [2]、新田清文 [3]
Hiroyuki Ikemoto[1*], Akimichi Goyo[1], Takafumi Miyanaga[2] and Kiyofumi Nitta[3]

[1]*Department of Physics, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan.*
[2]*Department of Advanced Physics, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan.*
[3] *KEK-PF, Ibaraki 305-0801, Japan.*
*e-mail: ikemoto@sci.u-toyama.ac.jp

1. 序論

これまでのナノ粒子の研究は、金属元素や Si，Ge といった典型的な半導体元素が中心である。一方、フレキシブルな鎖状構造を基本構造とし異方性の高い Te のナノ粒子は、これらとは異なる構造や物性を示す可能性が高い。

トリゴナル Te(t-Te)は、2 配位共有結合で結ばれた 3 回螺旋鎖を基本構造とし、鎖間相互作用により Te 鎖同士が並行に配置する階層構造をとる(図 1)。孤立電子対(LP)軌道と隣接鎖上の反結合(σ*)軌道の重なりによって生じる鎖間相互作用は、二次構造の形成に寄与すると共に、共有結合を弱める。

我々は、EXAFS 解析から得られる原子間距離・配位数などの構造パラメータをもとに、Te ナノ粒子の構造を検討している[1]。

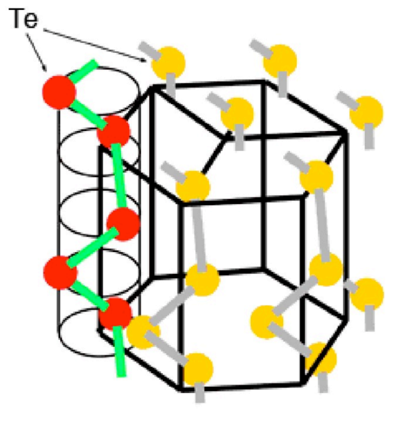

図1: トリゴナルTeの構造

2. 実験

島状蒸着法により Te ナノ粒子を作成し、NaCl 母材中に孤立させた。Te ナノ粒子の粒子サイズは、基板上に蒸着する Te の平均膜厚によって制御した。PF-AR NW10A において、20K から室温の温度範囲で Te-K 吸収端の EXAFS 測定を行った。

3. 結果と考察

t-Te、平均膜厚 0.5nm 試料の 20K の EXAFS 振動 χ(k)をフーリエ変換して得られる|FT(r)|を図 2 に示す。2.8Å付近の第 1 ピークは鎖内の最近接、3.5Å付近の第 2 ピークは鎖間の最近接原子である[2]。平均膜厚 0.5nm 試料を t-Te と比べると、鎖内最近接原子間距離は少し短くなり、鎖間最近接に由来する第 2 ピークの高さは大きく減少している。

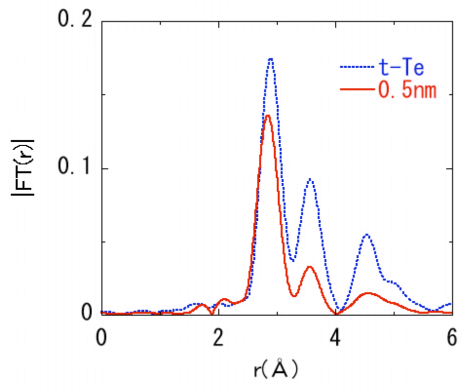

図 2: 20K における t-Te、平均膜厚 0.5nm 試料の EXAFS 関数のフーリエ変換

鎖内最近接の配位数(N_{intra})は平均膜厚 0.5nm 試料では 1.90±0.06 と、t-Te に比べて若干小さいが、すべての試料でほぼ 2.0 である。したがって、Te ナノ粒子では 2 配位鎖状構造が残存していると考えられる。

鎖内最近接の原子間距離(r_{intra})と、鎖間最近接の配位数(N_{inter})の膜厚依存性を図 3 に示す。r_{intra} は膜厚が薄くなるにつれて少しずつ短くなり、10nm 付近から変化が大きくなり、平均膜厚 0.5nm 試料では t-Te に比べて 0.047Å 短い。t-Te では N_{inter} は 4.0 であるが、膜厚の減少とともに減少し、平均膜厚 0.5nm 試料では t-Te のほぼ半分となる。このように、N_{inter} と r_{intra} の間に正の相関が見られることは興味深い。

r_{intra} が短くなることは鎖内の共有結合が強くなることを、N_{inter} の減少は鎖間相互作用の減少を示唆する。従って、Te ナノ粒子の場合は、二次構造をもたらす鎖間相互作用が弱まることが、基本構造に影響して、共有結合が強くなると考えられる。また、ナノ粒子化による特徴的な構造変化が平均膜厚 10nm 付近を境に起こることが分かった。

4. 蛍光 XAFS 測定

これまでの研究ではナノ粒子を形成後に室温でアニール効果が働き、一部のアモルファス相が結晶化している可能性がある。そこで、Te ナノ粒子についての構造研究をさらに進展させるために、EXAFS ビームラインで液体窒素で冷却した基板上に真空蒸着して試料作製し、その場で蛍光 XAFS 測定を行うことを計画している。このように冷却したまま EXAFS 測定することは、アニール効果を抑制し、Te ナノ粒子の特徴を際だたせると考えている。

平均膜厚 10nm の Te 層を 5 層重ねた試料を、蛍光 XAFS 測定して得られた XAFS 関数を、フーリエ変換した結果を図 4 に示す。比較のため、平均膜厚 10nm の試料を透過法で測定した結果も載せている。鎖内最近接に由来する第一ピークは、蛍光法によっても透過法と同程度の結果を得ている。蛍光法において、積算時間を長くしたり、低温で測定すれば、解析に耐えうるデータが得られると考えている。

References（参考文献）

[1] H.Ikemoto, T.Miyanaga, Phys. Rev. Lett., **99**,165503 (2007)
[2] C.Adenis, V.Langer, O.Lindqvist, Acta Cryst, **C45**, 941-94 (1989)

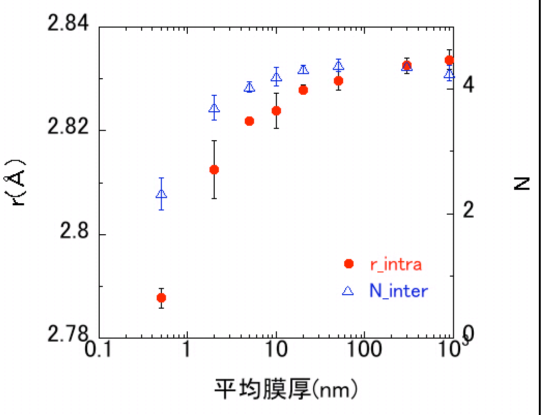

図 3:鎖内最近接原子間距離(●) と配位数(△)の膜厚依存性

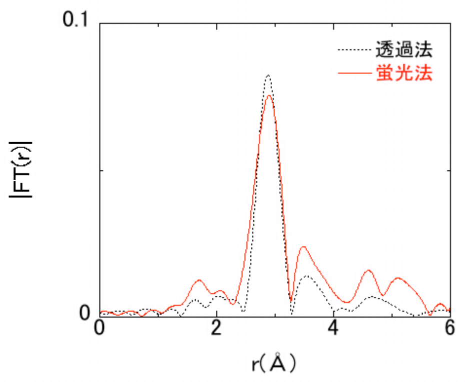

図 4　蛍光法と透過法で得られる EXAFS 関数のフーリエ変換