

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-

池本弘之(富山大学)

共同研究者 富山大学: 五葉見道、前川仁志
弘前大学: 宮永崇史
KEK-PF: 新田清文
研究協力者 KEK-PF: 稲田康宏

目次

1. 序論
2. 実験・解析方法
3. Teナノ粒子のEXAFS解析(透過法)
4. 蛍光XAFS

序論

トリゴナルテルル ($t\text{-Te}$)

・最外殻電子 $(5s)^2 (5p)^4$

価電子帯最上部: 孤立電子対 (LP)

伝導帯最下部: 反結合軌道

・半導体 (光学ギャップ 0.33eV)

・階層構造

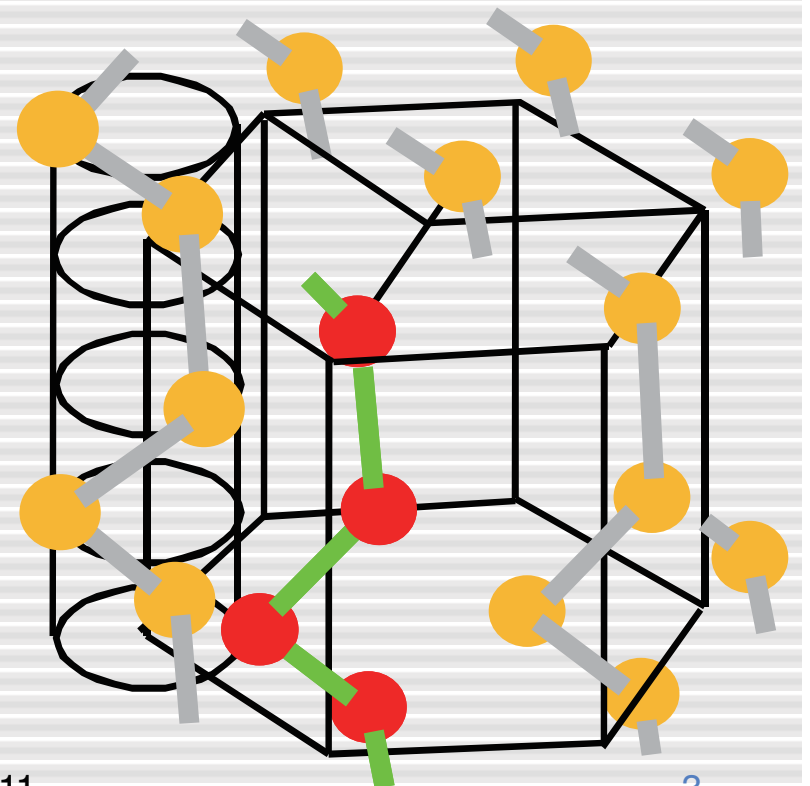
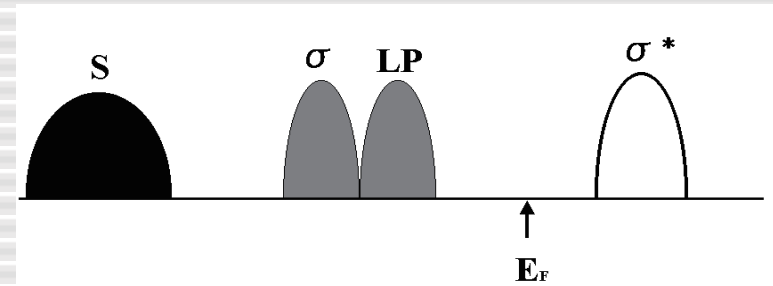
基本構造: 2配位共有結合

3回螺旋鎖

柔軟

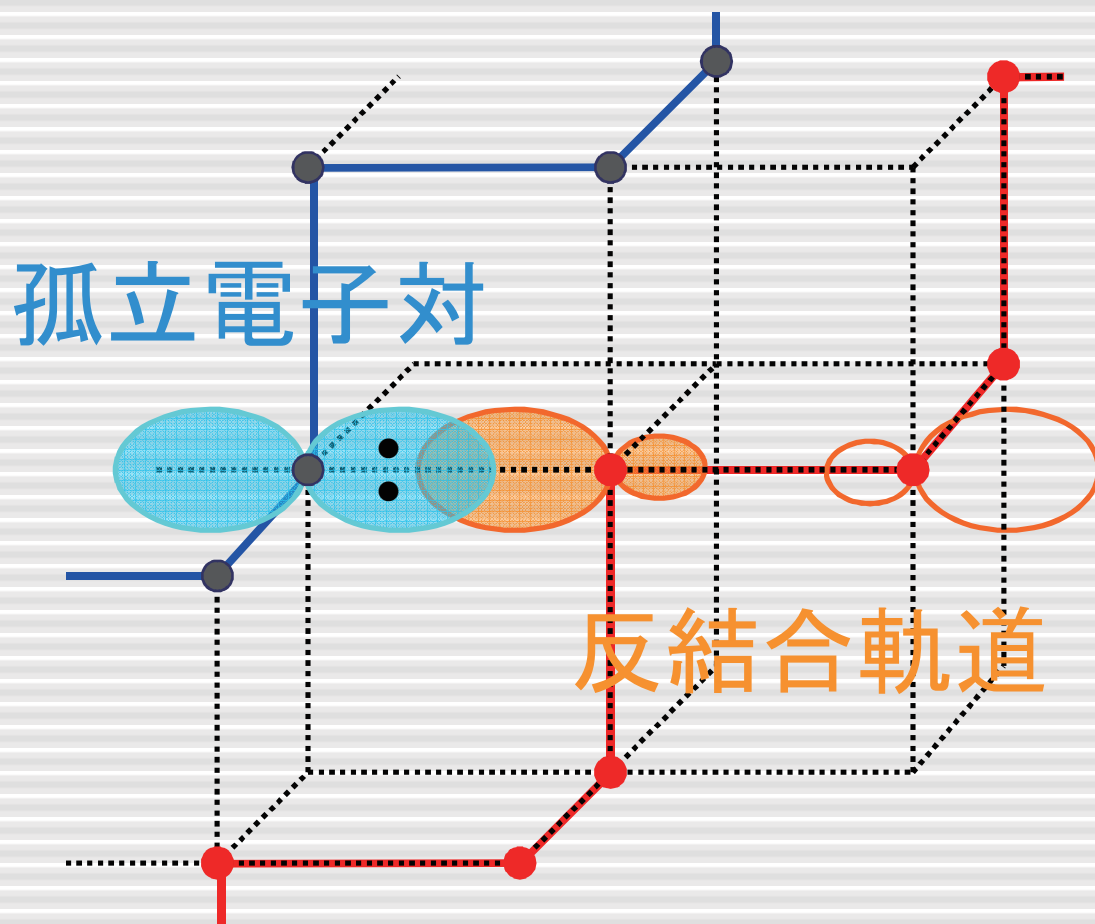
2次構造: 鎖間相互作用

鎖同士が平行に配置



鎖間相互作用

1次構造 \rightleftharpoons 2次構造



孤立電子対と
反結合軌道の重なり



共有結合を弱める



原子間距離が伸びる

目的

		基本構造	二次構造	元素
金属結合		金属結合	—	Au
共有結合	IV族	四面体配位	—	Si, Ge
	V族	3 配位層状	$\sigma^*-\sigma^*$ の重なり	As, Bi
	VI族	2 配位鎖状	LP- σ^* の重なり	Se, Te

Te: 階層構造 (異方性が強い)

Teナノ粒子

Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 165503

実験方法

試料作製: 島状蒸着

EXAFS測定: 透過法

Te K-edge (31.8keV) @ PF-AR NW-10A

t-Te, Te平均膜厚(300nm, 50nm, 20nm, 10nm, 5nm, 2nm, 0.5nm)

測定温度 20-300K

X線回折測定

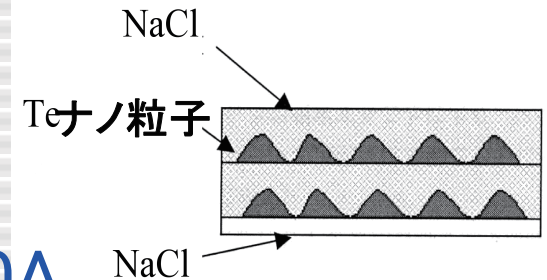
12.4keV @ PF BL-1B

Te平均膜厚(100nm, 50nm, 20nm, 10nm, 5nm, 0.5nm)

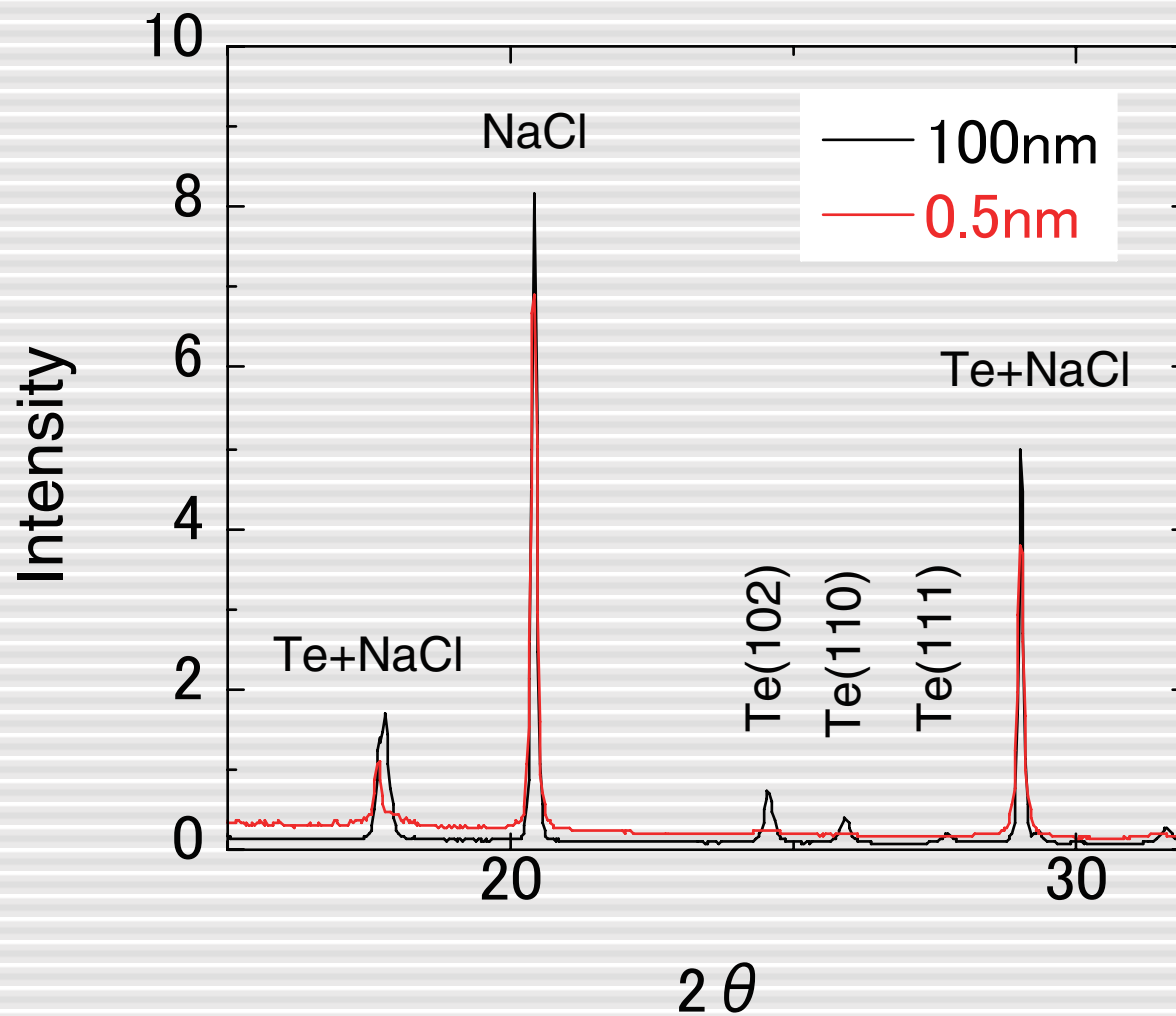
測定温度 RT

SEM像

富山大学機器分析センター

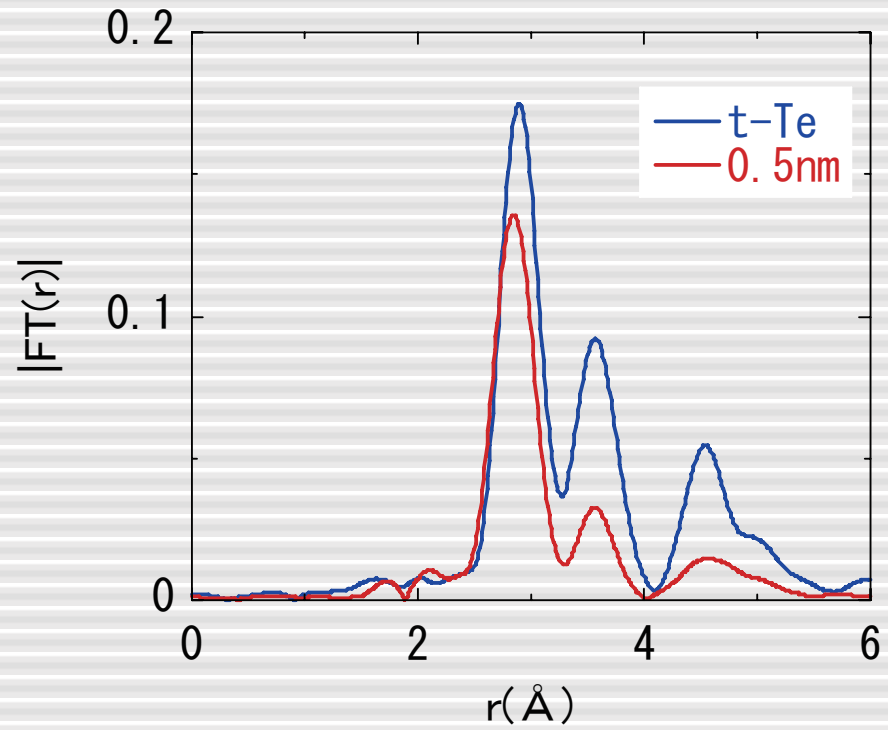
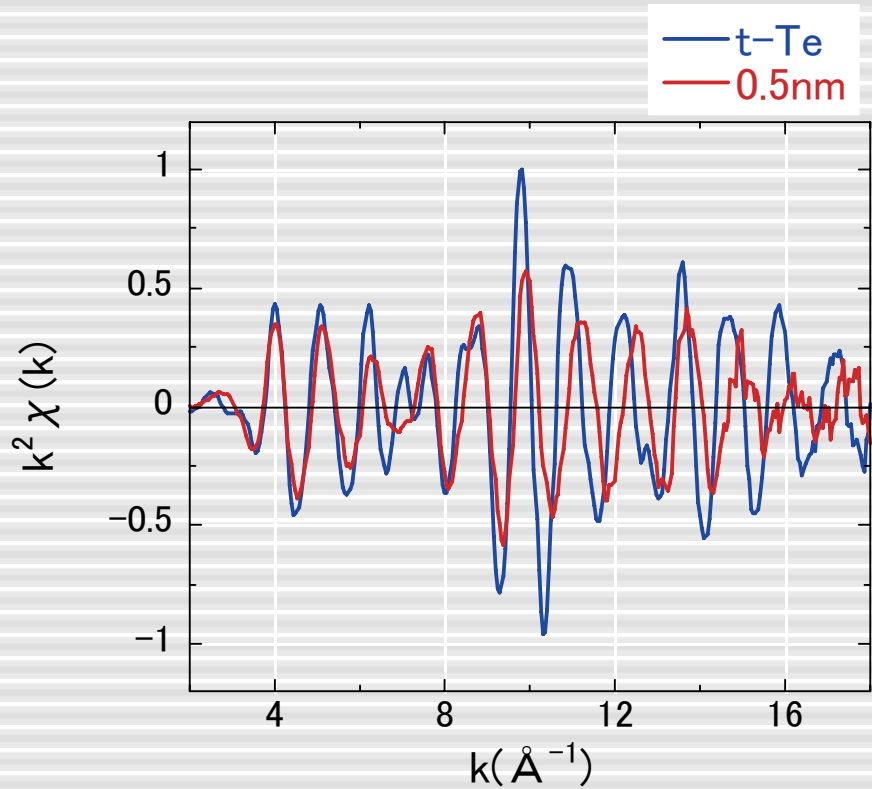


X線回折

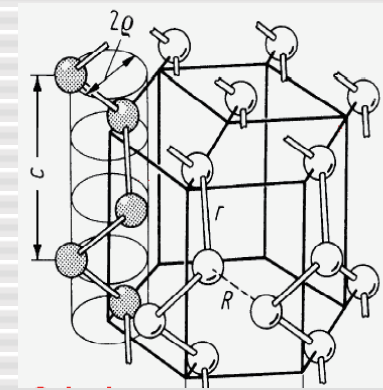


X線: 12.4keV

EXAFS関数&フーリエ変換



25K



解析方法

EXAFS関数の最小自乗解析

2サイトフィッティング

鎖内最近接(共有結合)
鎖間最近接

$$\chi(k) = S_0^2 \sum \frac{N_j}{kr_j^2} f_j(k) \exp\left(-\frac{2r_j}{\lambda(k)}\right) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \sin\left(2kr_j + \phi_j(k) - \frac{4}{3}k^3 C_{3,j}\right)$$

Einsteinモデル: Debye-Waller因子

$$\sigma^2(T) = \sigma_{static}^2 + \frac{\hbar^2}{Mk_B \Theta_E} \coth\left(\frac{\Theta_E}{2T}\right)$$

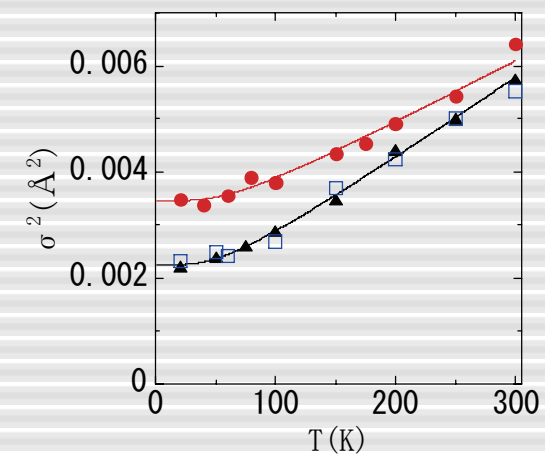
σ_{static}^2 : 静的因子

Θ_E : Einstein温度

T : 温度

M : 原子質量

k_B : ボルツマン定数



結晶とナノ粒子

	鎖内			鎖間	
	$r(\text{\AA})$	N	$\Theta_E(\text{K})$	N	$\Theta_E(\text{K})$
t-Te	2.834 ± 0.001	2.00 ± 0.03	154	4.24 ± 0.21	83
0.5nm	2.787 ± 0.001	1.90 ± 0.06	171	2.31 ± 0.26	70

Teナノ粒子の特徴

2配位共有結合の鎖が残存

共有結合が強くなる

鎖間相互作用が減少

Einstein温度による力定数の見積

$$k = \mu \omega_E^2 = \mu \frac{k_B^2}{\hbar^2} \Theta_E^2$$

	t-Te		
k (N/m)	鎖内	鎖間	$k_{\text{鎖内}} / k_{\text{鎖間}}$
EXAFS解析から	85.8	25.1	3.42
文献値*	66.4	13.3	4.99

* Wendel J. Phys. C: Solid State Phys. 9(1976)445

力定数 : t-Teと0.5nm試料

試料	Einstein温度		共有結合長	
	k(N/m)	比	k(N/m)	比
t-Te	85.8	1.24	74.1	1.09
0.5nm	106.3		80.4	

$$k = \mu \omega_E^2 = \mu \frac{k_B^2}{\hbar^2} \Theta_E^2$$

$$k = \kappa \exp(s/r)$$

$$s = 14 \text{ [A]}$$

$$\kappa = 0.53 \text{ [N/m]}$$

J. Mol. Struct. (Theochem) 333(1995)261

Teナノ粒子のまとめ

ナノ粒子化に伴う変化: 平均膜厚10nm付近で**転移**

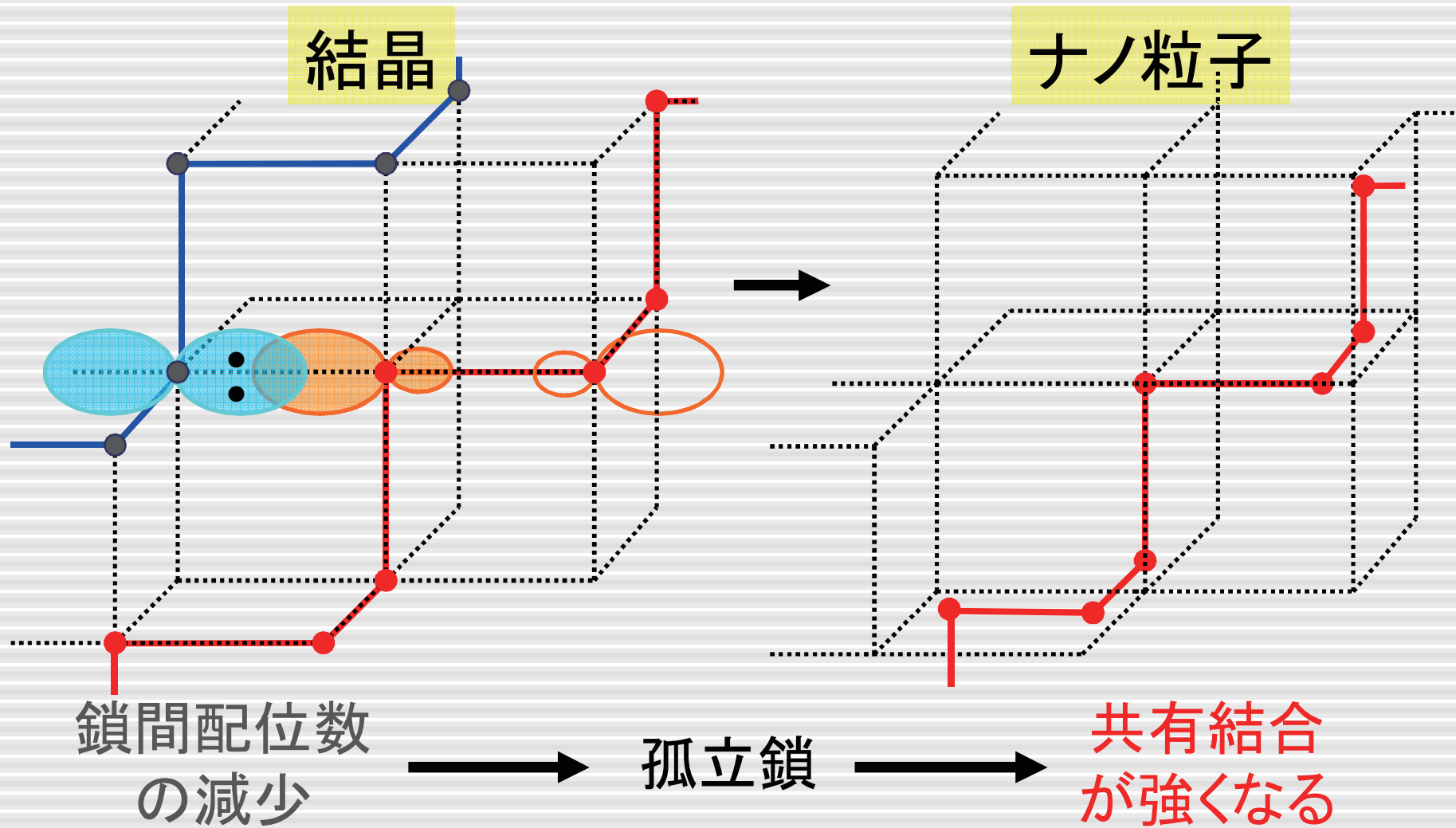
EXAFS	鎖内	鎖間
配位数	2配位	減少
原子間距離	短縮化	
力定数	増加	減少

XRD	
ブラッグピーク強度	減少
バックグラウンド	増加

→ **アモルファス**

鎖間相互作用の**減少**
鎖内の共有結合の**強まり**

考察

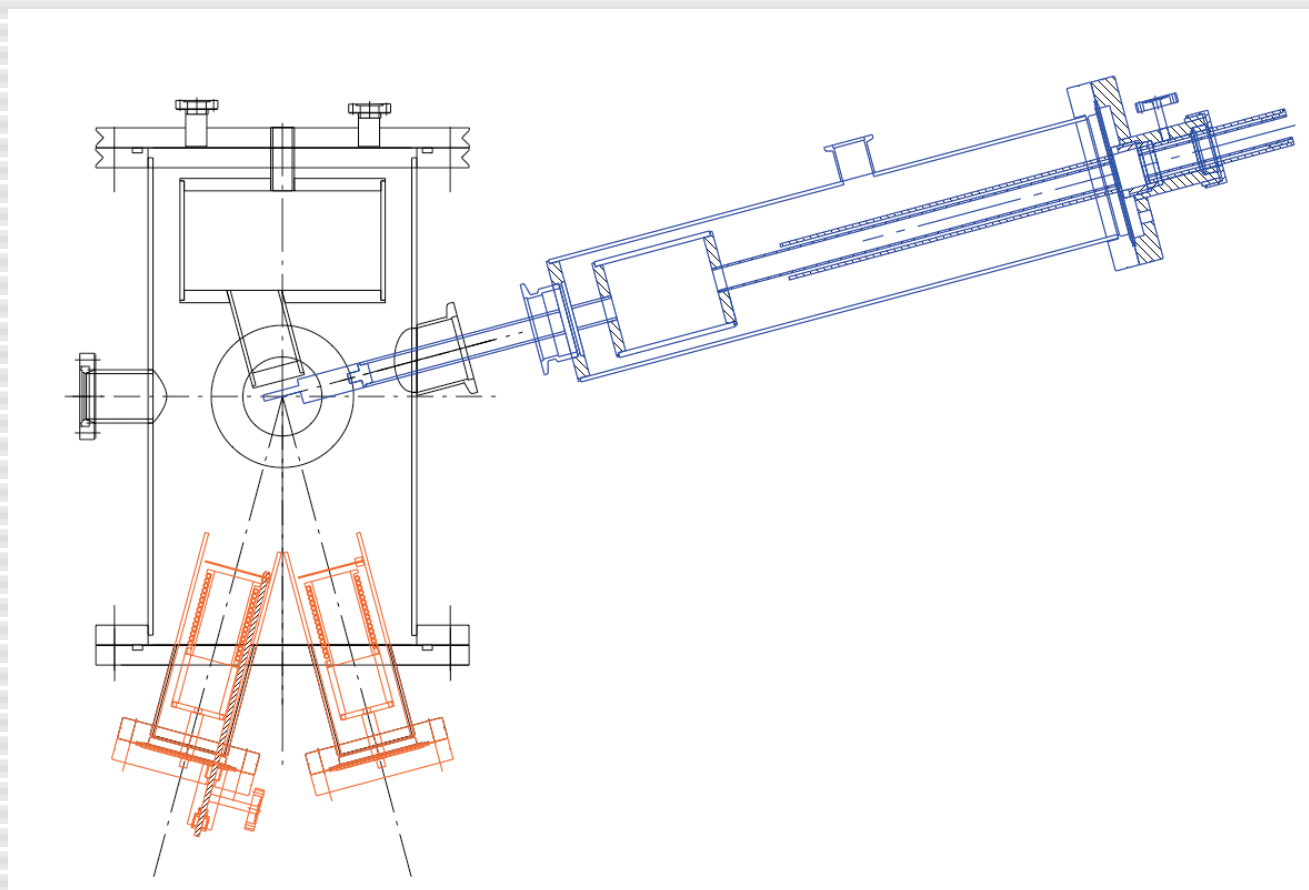


毛糸モデル

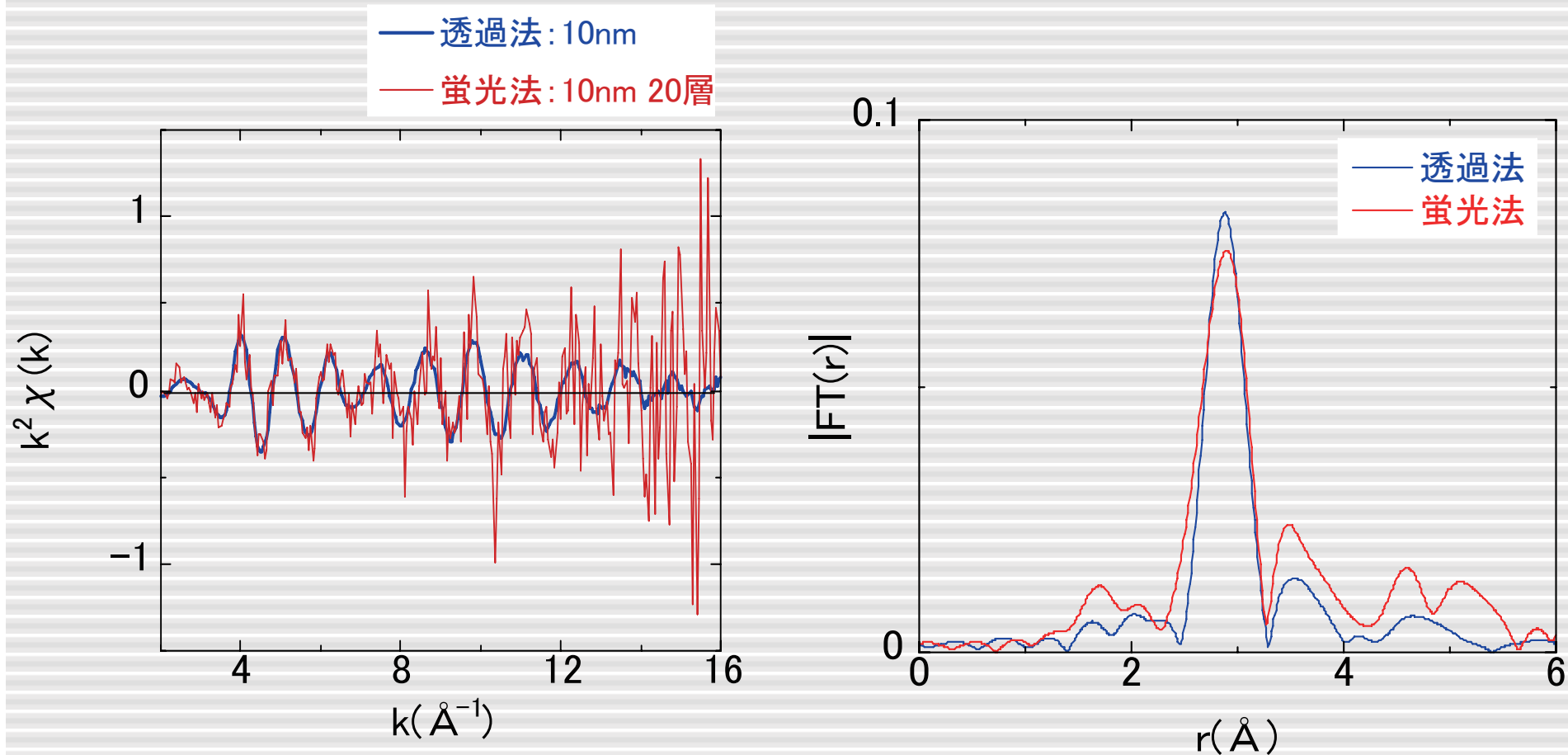


その場、試料作製 & 蛍光XAFS

粒子サイズを小さく → 低温で試料作製
ナノ粒子: アモルファス → その場で測定



蛍光XAFSの予備実験



多素子SSD、室温、70分積算