

Sn ナノ粒子の局所構造

Local structure of Sn nanoparticles

得地周紀¹, 池本弘之^{1,*}, 宮永崇史²

¹富山大学, 〒930-8555 富山市五福 3190 番地

²弘前大学, 〒036-8561 弘前市文京町 3 番地

Shuki TOKUCHI¹, Hiroyuki IKEMOTO^{1,*} and Takafumi MIYANAGA²

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

²Hirosaki University, 3 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori, 036-8561, Japan

1 はじめに

14 族は、常温・常圧では正方晶 (β -Sn) で金属であるが、13.2°C以下ではダイヤモンド構造 (α -Sn) で半導体である。図 1 に示した理論計算によると、Sn のナノ粒子(NP-Sn)はサイズが小さい領域では β 相が安定である^[1]。

本研究の目的は、NP-Sn の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析によって、その局所構造を明らかにし、NP-Sn が α 相と β 相のいずれの構造であるかを明らかにすることである。

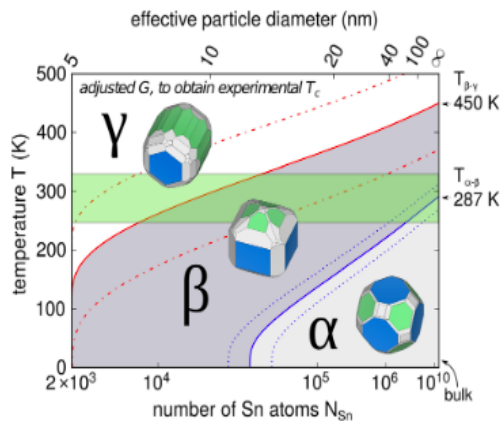


図 1: Sn ナノ粒子の温度-サイズの相図^[1]

2 実験

Sn を油拡散ポンプ油(ULVAC 社、ULVOIL D-11)にスパッタリングして NP-Sn を作製した。Sn-K 吸収端の透過 XAFS 測定を、PF-AR NW-10A にて 28.7~30.7keV のエネルギー範囲、50~300K の温度範囲で行った。

3 結果および考察

図 2 に 50K での NP-Sn、 α -Sn の EXAFS 関数を示す。高波数域での振動を明確にするために k^2 の重みをかけている。いずれにおいても 19 \AA^{-1} 付近まで明瞭な振動が見られる。両者の位相はほぼ一致しており、最も強い原子相関での原子間距離が同じであることが推測される。NP-Sn の振幅は、 α -Sn の半分以下であるが、配位数が小さいかデバイワラー因子が大きいと思われる。

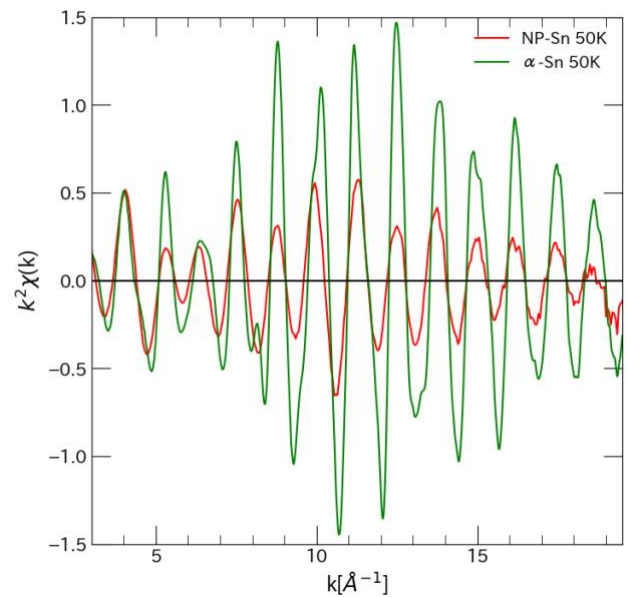


図 2: 50K での NP-Sn、 α -Sn の EXAFS 関数

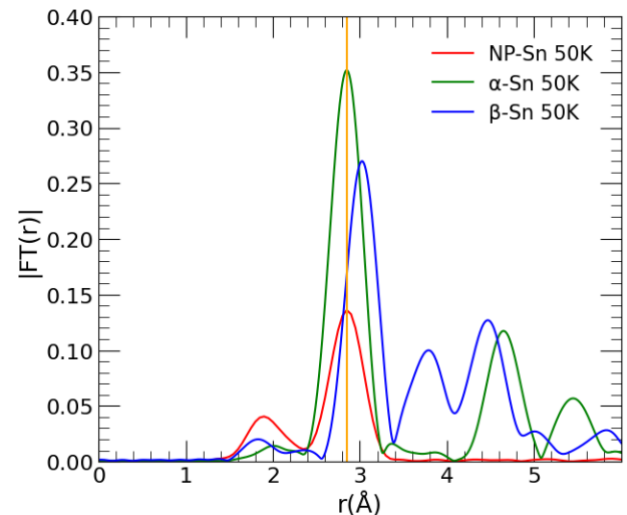


図 3: 50K での NP-Sn、 α -Sn、 β -Sn の動径分布関数 $|FT(r)|$

図 3 に α -Sn、 β -Sn、NP-Sn の EXAFS 関数をフーリエ変換して得られた動径分布関数を示す。 α -Sn では 2.85 Å、4.65 Å、5.45 Å に、 β -Sn では 3.05 Å、3.80 Å、4.45 Å に明瞭なピークが見られる。これに

対し、NP-Sn では 1.90 Å と 2.85 Å にのみピークがある。NP-Sn の最も高いピークの位置が、 α -Sn の第一近接距離と一致していることから、NP-Sn は α 相であると考えられる。一方、1.9 Å に相当するピークは、 α -Sn と β -Sn には見られない。調べた範囲での Sn 化合物では、SnO₂ の Sn-O の原子間距離 2.052 Å^[2] が最も近いので、Sn-O 結合が存在、すなわち酸化していると考えている

3 Å 付近のピークを逆フーリエ変換して得られる $\chi(k)$ を非線形最小二乗法で解析すると、Sn-Sn の最近接原子間距離は、 α -Sn では 2.81 Å、 β -Sn では 3.01 Å、NP-Sn では 2.83 Å である。NP-Sn の Sn-Sn の原子間距離が α -Sn の値と誤差の範囲で一致しているので、作製した NP-Sn は α 相であると考えられる。

α -Sn の最近接配位数が 4 であるのに対し、NP-Sn の Sn-Sn の配位数は 2.63 である。この値はダイヤモンド構造の 4 配位に比べて明らかに小さい。ナノ粒子ではバルクと異なり表面に存在する粒子の割合が多く、表面での結合が内部と異なる可能性が大きい。今回と同じ油拡散ポンプ油を用いて以前に作製した NP-Sn 試料は、粒径が 1.6 nm 程度であり、今回作製した NP-Sn 試料も同程度と考えている。粒径から推測すると直径方向におよそ 5 原子が並び、|FT(r)| では Sn-O 結合も観測された。したがって、NP-Sn 中心部は α -Sn と同じ Sn-Sn 結合による四面体構造をとっているが、表面の Sn 原子は O と結合しているか、結合が切れている状態になっているために、Sn-Sn の配位数が小さくなっていると考えている。

4 まとめ

油拡散ポンプ油にスパッタリングして作製した NP-Sn は、ナノ粒子の中心部では α -Sn と同様の四面体構造であるが、表面近くの Sn 原子は O 原子と結合しているか、結合が切れていると考えている。

参考文献

- [1] N. G. Hörmann, A. Gross, J. Rohrer, et al. : Appl. Phys. Lett. **107**, 123101 (2015)
- [2] Wyckoff, R. W. G. Crystal Structures 1 (1963), 239-444

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