

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23510120

研究課題名(和文)鎖状分子を基本構造とするTeナノ粒子の階層構造と光学特性

研究課題名(英文) Hierarchical structures and optical properties of tellurium nanoparticles that have the chain structures as the primary structure

研究代表者

池本 弘之 (Ikemoto, Hiroyuki)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：20262496

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：共有結合で結ばれた2配位鎖状構造を基本構造とし、基本構造間の相互作用により2次構造をとるTeに関して、そのナノ粒子の構造・物性に関する研究を行った。特に、液体窒素温度で試料を作製し、そのまま構造測定を行なった。Teナノ粒子では、基本構造が残存しながら、Teナノ粒子が小さくなるにつれて共有結合が強くなる。これに対して、2次構造は崩壊することを明らかにした。シリコン基板上に作製したTeナノ粒子は、半楕円球の形状をしている。

研究成果の概要(英文)： The structures and properties of tellurium which has two-folded chain structures and second order structure were investigated. In order to clear the properties the Te nanoparticles were produced and measured at the liquid nitrogen temperature. The primary structure is preserved even in the nanoparticles, but the covalent bond length shortens. However, the secondary structure collapses. The Te nanoparticles deposited on Si substrate have hemispheroid shape.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：ナノ粒子 階層性 鎖状分子

## 1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズの領域に確固たる構造をもち、かつその階層構造が物性発現の起源になっている系が、ナノテクノロジーの発展に伴って精力的に研究されている。

一般的に研究されている金属元素、あるいはシリコン・ゲルマニウムのナノ粒子とは異なり、1次構造と多次構造という異なる結合様式を有する元素のナノ粒子は、階層性に由来する構造や物性を有する。我々は、V族やVI族において、層状・鎖状構造を基本構造とし、階層構造を有する元素のナノ粒子を研究している。Te ナノ粒子では、基本構造が残存しながらも共有結合が強くなるのに対し、2次構造が弱くなることを明らかにした<sup>1</sup>。さらに、基本構造間の相互作用によって2次構造ができるだけでなく、逆に2次構造が基本構造に影響していることを見いだした。<sup>2</sup>

我々の研究は、新しいナノ粒子研究として注目されており、Photon Factory Activity Report 2007 の Highlights、KEK [ホームページトップの News@KEK\(2008.2.28\)](#) で紹介された。

## 2. 研究の目的

階層性を有するナノ粒子の構造と物性を明らかにするために、2配位鎖状構造を基本構造とし、鎖間相互作用により2次構造をとる Te のナノ粒子を研究対象とする。その特徴を明らかにするために、液体窒素温度で試料作製と構造解析を、液体窒素温度に保持したまま連続して行う。

Te ナノ粒子の形状・サイズ、粒子間の相互作用、共有結合の強さも検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 液体窒素温度における、その場試料作製・XAFS 測定 (X 線吸収微細構造)

アモルファス成分を含む Te ナノ粒子の特徴を明確にするために、液体窒素温度で Te ナノ粒子を作製し、液体窒素温度に保ったまま XAFS 測定 (X 線吸収微細構造) を行った。

真空蒸着装置をビームラインに設置し、試料作製後にそのままビームラインで XAFS 測定を行った。

Te の K 吸収端の XAFS 測定は、K 吸収端を高エネルギー加速器研究機構の PF-AR-NW10A で行った。

(2) GISAXS (微小角入射 X 線小角散乱)

高エネルギー加速器研究機構の PF-BL6A で、光学研磨したシリコン基板上に蒸着して作製した Te ナノ粒子の GISAXS 測定を行った。

(3) ラマン分光

室温で Te と NaCl の多層膜を作り、粉末 X 線回折実験用のキャピラリーに封入した試料を測定した。ラマン分光計は、日本分光の NRS7100 を用いた。

## 4. 研究成果

(1) Te ナノ粒・アモルファス Te の局所構

造

液体窒素温度で作製した Te ナノ粒子・アモルファス Te を、温度を液体窒素温度に保ったまま、XAFS 測定を行なった。図 1 に、液体窒素温度でのその場蒸着・XAFS 測定で得られたアモルファス Te の動径分布関数を示す。3.0Å 付近のピークは鎖内最近接の共有結合、3.5Å 付近のピークは鎖間最近接に対応する。

結晶 Te と比較すると、アモルファス Te の共有結合のピーク高さは若干減少しているが、共有結合の長さは 0.6Å も短くなっている。一方、第二ピークは大きく減少している。これらは、アモルファス Te において、鎖内共有結合は短くなるものの 2 配位共有結合は基本的に残存していることを示唆している。鎖間のピークが大きく減少していることは、鎖間相関が大きく崩れていることを示唆している。結晶とは異なり、アモルファスは長距離秩序がない。これらの結果は、アモルファス Te では、基本構造の 2 配位共有結合鎖は残存するが、鎖間相互作用は消失することを示唆している。

図 2 は、室温で作製した Te ナノ粒子と、液体窒素温度でのその場蒸着・XAFS 測定 Te ナノ粒子に関して、Te 層の平均膜厚に対する共有結合の結合長をプロットしたものである。液体窒素温度の Te ナノ粒子の共有結合長が、室温作製の試料に比べて非常に短いことが特徴的である。また、液体窒素温度のその場蒸着・XAFS 測定試料でも、サイズに依存した転移が生じている。

図 3 は、吸収端近傍の XANES 領域を、結晶 Te、アモルファス Te、Te ナノ粒子で比較したものである。1.8Å<sup>-1</sup> と 3.0Å<sup>-1</sup> 付近に特徴が表れている。結晶 Te では、1.8Å<sup>-1</sup> にピークが見え、3.0Å<sup>-1</sup> 付近のピークが 2 つに分かれている。一方、Te ナノ粒子・アモルファス Te では、1.8Å<sup>-1</sup> 付近はショルダーであり、3.0Å<sup>-1</sup> 付近はひとつのピークになっている。このことは、Te ナノ粒子とアモルファス Te の中間距離秩序が近いことを示唆している。アモルファス Te と同様に、Te ナノ粒子でも鎖間相互作用が崩壊すると考えている。

(2) ラマン測定

図 4 に結晶 Te と Te0.5nm のラマンスペクトルを示す。結晶 Te のラマンスペクトルにおいては、E(1) (91.5cm<sup>-1</sup>)、A1 (119.6cm<sup>-1</sup>)、E(2) (139.9cm<sup>-1</sup>) がある。結晶 Te に比べて、Te0.5nm のラマンスペクトルでは、A1 モードと E(2) モードのピークが、1.8cm<sup>-1</sup> 高波数側にシフトする。また 90cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が減少するが、100cm<sup>-1</sup> 付近のピーク強度が増加する。鎖内の伸縮振動である A1 モードのピーク位置は、Te ナノ粒子のサイズが小さくなるにつれて高波数側にシフトする。このことは、鎖内の共有結合が強くなっていることを示唆し、XAFS 解析の結果と一致する。

(3) 微小角入射 X 線小角散乱 (GISAXS)

Te ナノ粒子の GISAXS パターンを図 5 に対数表示で示す。Si 基板に平行方向を q<sub>y</sub>、基板

に垂直方向を  $q_z$  とする。全体的に円弧上のパターンを示しているが、 $q_y$  方向への翼状の振動ピークや、 $q_y = 0.2\text{nm}^{-1}$  で  $q_z$  方向への縦長の振動が特徴的である。

FitGISAXS を用いて、Te ナノ粒子の形状・サイズなどを解析した。半楕円球状体が、全体的な円弧上のパターンや、 $q_z$  への振動など、Te ナノ粒子の GI-SAXS パターンを最も再現した。

#### <引用文献>

- [1] H. Ikemoto and T. Miyanaga, Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 165503  
[2] H. Ikemoto, A. Goyo, T. Miyanaga, J. Phys. Chem. C **115** (2011) 2931-2937

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① H. Ikemoto and T. Miyanaga, Local structure of amorphous tellurium studied by EXAFS, The Journal of Synchrotron Radiation, 21 (2014) 409-412, doi:10.1107/S1600577513032748、査読有  
② H. Ikemoto, T. Watanabe, and T. Miyanaga, EXAFS study of the local structure of Bismuth film deposited at liquid nitrogen temperature, e- Journal of Surface Science and Nanotechnology, 2013 (11) 110-112, http://dx.doi.org/10.1380/ejssnt.2013.110、査読有

[学会発表] (計 13 件)

- ① H. Ikemoto, The structures and properties of Te nanoparticles, The Symposium on Phase Change Oriented Science 2014, 2014 年 12 月 04 日、浜名湖ロイヤルホテル (静岡県浜松市)  
② H. Ikemoto, S. Fujita, T. Watanabe, T.

Miyanaga, Structures of Amorphous Te and Te Nanoparticles Deposited at Liquid Nitrogen Temperature, ICANS 25, 2013 年 08 月 21 日、Toronto, Canada

- ③ H. Ikemoto and T. Miyanaga, Hierarchic Structure and Covalent Bond of Tellurium Nanoparticles, ISSPIC16, 2012 年 07 月 22 日、Leuven, ベルギー  
④ H. Ikemoto, A. Goyo, Y. Okuda, and H. Maekawa, Size Dependence of the Lattice Parameters of Tellurium Nanocrystals, 2nd NanoToday, 2011/12/13, Hawaii, アメリカ

[図書] (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

池本 弘之 (IKEMOTO, Hiroyuki)  
富山大学・大学院理工学研究部 (理学)・教授  
研究者番号: 20262496

##### (2) 研究分担者

宮永 崇史 (MIYANAGA, Takafumi)  
弘前大学・理工学研究科・教授  
研究者番号: 70209922

小田 竜樹 (ODA, Tatsuki)  
金沢大学・数物科学系・教授  
研究者番号: 30272941

中村 和磨 (NAKAMURA, Kazuma)  
九州工業大学・工学 (系) 研究科 (研究院)・准教授  
研究者番号: 60525236

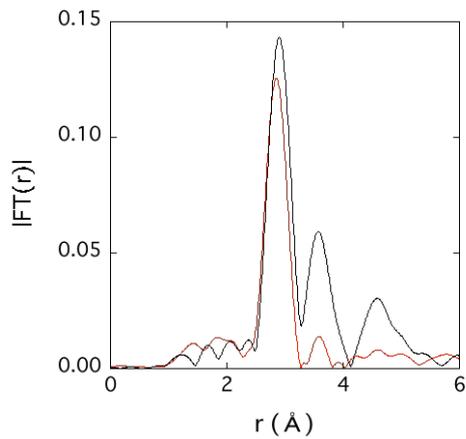


図1 結晶 Te (黒線) とアモルファス Te (赤線) の動径分布関数

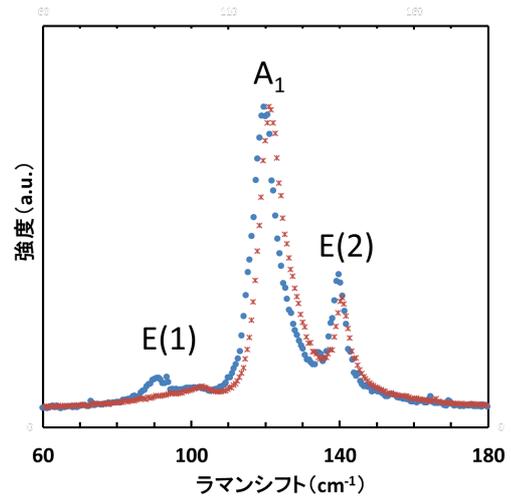


図4 結晶 Te(青)と Te0.5nm(赤)のラマンスペクトル

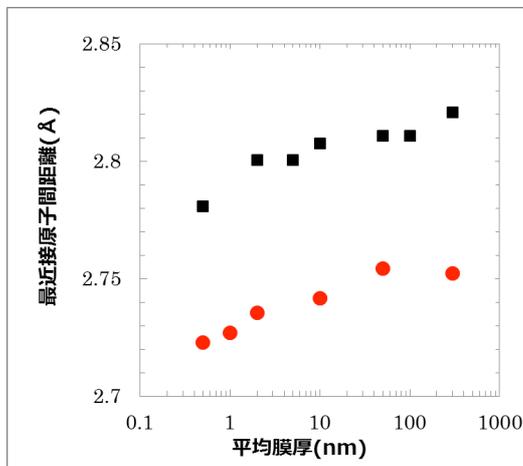


図2 最近接原子間距離の Te 平均膜厚依存性。赤：液体窒素温度作製、黒：室温作製

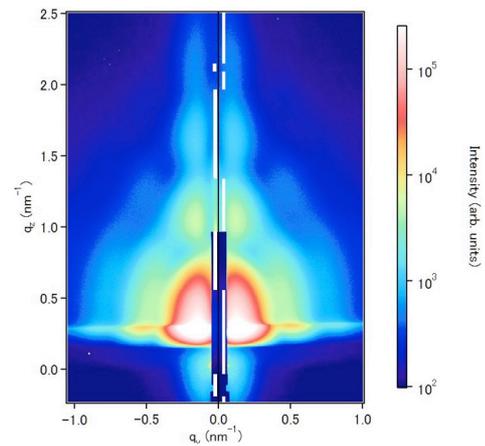


図5 Te ナノ粒子の GISAXS パターン

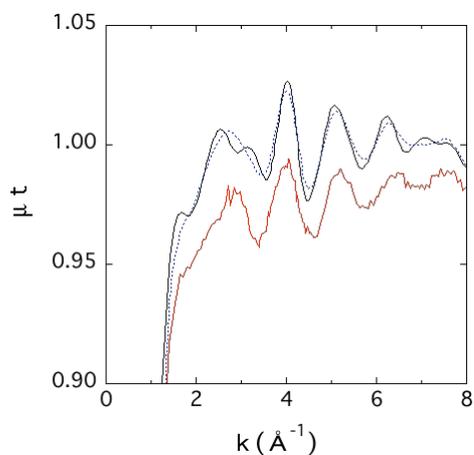


図3 :XANES スペクトルの比較。黒線：室温蒸着 (結晶 Te)、赤線：液体窒素温度蒸着 (a-Te)、青点線：Te ナノ粒子