

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26400312

研究課題名(和文)階層性に由来するTeナノ粒子の表面・内部構造と新しい物性

研究課題名(英文)Surface and inner structures and properties originated from hierarchy of Te nanoparticles

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：階層性を有する元素のテルルのナノ粒子は、金属・IV族元素のナノ粒子とは異なる特徴を有する。テルルナノ粒子の構造の特徴は、(1)共有結合で作られたテルル鎖が残存しつつ、共有結合が強くなる、(2)2次構造の鎖間相互作用が崩壊していくことなどである。これらの特徴を明確にするために、液体窒素温度でのテルルナノ粒子作製、ポリエチレングリコールへの蒸着によるテルルナノ粒子作製など、種々の方法でより小さなテルルナノ粒子を作製した。その結果、共有結合長が0.1Åほど著しく短くなるなど、その特徴が鮮明になった。テルルナノ粒子化にともなって、基本構造間の相互作用が崩壊し、テルル鎖が孤立鎖的になると考えている。

研究成果の概要(英文)：The features of the structures of the tellurium nanoparticles are as follows. (1) The tellurium chains remain even in the tellurium nanoparticles, but the covalent bond strengthen. (2) The interchain interactions as the second structure collapse. We tried to make smaller tellurium nanoparticles in order to make the features clear. The features appear clearly in the tellurium nanoparticles which were made at the liquid nitrogen temperatures and deposited to polyethyleneglycol. This implies that the interchain interactions collapse and the tellurium chains become isolated chains in the tellurium nanoparticles.

研究分野：ナノ科学

キーワード：ナノ粒子 階層性 テルル

1. 研究開始当初の背景

(1) 試料作製技術、第一原理計算の進歩により、ナノ粒子に関する研究が盛んになされている。対象としては、金属元素、あるいはIV族元素のシリコン、ゲルマニウムなどが中心である。これらは、等方的な結合様式を有する元素のナノ粒子である。これに対し、TeをはじめとするVI族のカルコゲン元素、BiをはじめとするV族元素は、共有結合で結ばれた基本構造と、基本構造が積み重なった二次構造の、階層性を有する元素である。階層性を有する元素が、ナノ粒子化にともなうどのような構造・物性の変化をするかが興味深い。

(2) Te ナノ粒子は次のような特徴を有している。①Te ナノ粒子でも基本構造の2配位共有結合のTe鎖は残存している。②Te鎖はナノ粒子で強くなる。③鎖間相互作用の二次構造はナノ粒子化にともなう崩壊する。④鎖間相互作用の減少は基本構造の強化をもたらす。⑤⑥

[参考文献]

⑦ H. Ikemoto and T. Miyanaga, Extended X-Ray Absorption Fine Structure Study of Local Structure and Atomic Correlations of Tellurium Nanoparticles, Phys. Rev. Lett., 99(2007)165503

⑧ H. Ikemoto, A. Goyo, and T. Miyanaga, Size Dependence of the Local Structure and Atomic Correlations in Tellurium Nanoparticles, J. Phys. Chem. C, 115(2011)2931-2937

2. 研究の目的

Te ナノ粒子の特徴をより明確にするために、より小さなTe ナノ粒子を作製し、その構造を明らかにする事が目的である。

3. 研究の方法

(1) Te ナノ粒子の局所構造を明らかにするために、X線吸収微細構造測定(XAFS測定)を行った。これまでは、室温基板に対して、TeとNaClを交互に蒸着して、Teナノ粒子を作製した。その最小粒径は約5nmである。Teナノ粒子の特徴を明確にするために、より小さなTeナノ粒子を作製するために、2種類の試料作製法を行った。ひとつ目は、試料作製法は同じであるが、液体窒素に蒸着基板の温度を保ったまま、Teを蒸着してTeナノ粒子を作製し、そのまま連続してXAFS測定を行った。Teナノ粒子の作製時にTe層の平均膜厚を制御しているため、Te層の平均膜厚をTeナノ粒子の表示として用いる。

(2) 2つ目は、ポリエチレングリコールにTeを蒸着することにより、ポリエチレングリコール中にTeナノ粒子を作製した。

(3) Teナノ粒子の形状やサイズを明らかにするために、斜入射X線小角散乱(GISAXS)測定を行った。光学研磨したシリコン基板の上にTeを蒸着し、試料面すれすれにX線を入

射し小角散乱測定を行った。

4. 研究成果

(1) 液体窒素温度で作製し、連続して液体窒素温度に保ちながらXAFS測定を行ったTeナノ粒子(LT-nTe)の結果を図1に示す。比較対象として、室温で作製したTeナノ粒子(RT-nTe)の結果も示す[⑦]。

RT-nTeは、Te層の平均膜厚が厚いところではバルクと同じ値をとるが、薄くしていくと10nm付近を境に急激に短くなる。最も薄い平均膜厚0.5nmでは、バルクに比べておよそ0.04Å短くなる。

LT-nTeでも、膜厚が薄くなるに連れて、共有結合長が短くなる傾向は同じである。しかしながら、RT-nTeと比べて全体的に0.05Åと著しく短くなっている。LT-nTeの最も小さなTeナノ粒子では、バルクに比べて0.1Åと2%以上も短くなっている。また、LT-nTeでは、平均膜厚が5nm以下では、共有結合の短縮化がみられない。鎖間相関に由来する3.5Å付近のピークは、結晶に比べるとTeナノ粒子ではほとんど消失している。

液体窒素温度でTeナノ粒子を作製することにより、これまでよりも小さなTeナノ粒子が得られ、Teナノ粒子の特徴がより明確になったと考えている。共有結合の短縮化は、ナノ粒子化に伴う鎖間相関の消失が関係しており、LT-nTeではTe鎖の孤立化が促進されている。LT-nTeの平均膜厚が5nm以下の変化は、Teナノ粒子が十分孤立化し、鎖間相互作用が完全に消失していることによると考えている。

(2) ポリエチレングリコールにTeを蒸着してTeナノ粒子を作製した。Teナノ粒子のX線吸収微細構造(XAFS)関数をフーリエ変換したところ、Te鎖の共有結合に対応する最近接原子間相関は、結晶Teの2.93Åであるのに対し、Teナノ粒子では2.86Åと極端に短く

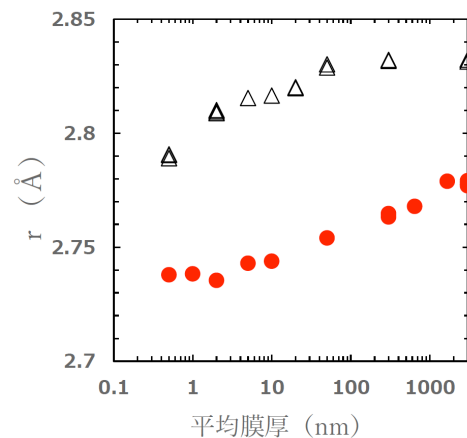


図1 Teナノ粒子の共有結合長。Δ：室温で作製したTeナノ粒子、●：液体窒素温度で作製・XAFS測定したTeナノ粒子

なっている。これらの結果により、Te 鎖間の相互作用が大きく減少し、Te 鎖が孤立鎖的になり、共有結合長が短くなったと考えている。これまでの Te と NaCl の多層膜として作製した Te ナノ粒子における共有結合長の変化が 0.04Å 程度であったのに対し、今回は 0.07Å と変化がほぼ 2 倍である。これは、ポリエチレングリコールに蒸着して Te ナノ粒子を作製することにより、これまでよりもさらに小さな Te ナノ粒子が作製されたことを示唆していると考えている。

(3) プラズマアーク放電により Te ナノ粒子を作製した。XAFS 関数を XAFS 基本公式を用いて非線形最小二乗法で解析したところ、鎖内最近接および鎖間最近接原子間距離は、XAFS 解析の誤差内で一致した。しかしながら、いずれの配位数も結晶のおよそ 2/3 であった。また、中距離秩序を反映する X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)領域を比較すると、Te ナノ粒子と結晶 Te は大きく異なっている。Te ナノ粒子の XANES スペクトルは、アモルファル Te のスペクトルに近い。

原子間距離と配位数・XANES スペクトルの矛盾に関して、長短 2 種類の共有結合を仮定するなど種々のモデルで解析を行っている。

(4) Te ナノ粒子の形状とサイズを検討するために、斜入射 X 線小角散乱 (GISAXS) 測定を行った。光学研磨したシリコン基板上に島状蒸着法で作製した Te ナノ粒子の GISAXS パターンを図 2 に示す。 $q_x$  および  $q_y$  方向に周期的な強度振動が見られる。これらは、種々のシミュレーションにより、半楕円球状の Te ナノ粒子の形状と考えている。

(5) 第一原理分子動力学の開発と応用を進める中で、非経験的にファン・デル・ワールス (vdW) 力を取り入れる方法 (vdW 密度汎関数法) の計算コードへの実装を推進してきたが、この機能に加えて 2 成分スピノル型波動関数を同時に計算可能とするプログラム実装を推進し凡そ計算プログラムの準備が整った。これにより重い元素の取り扱いに

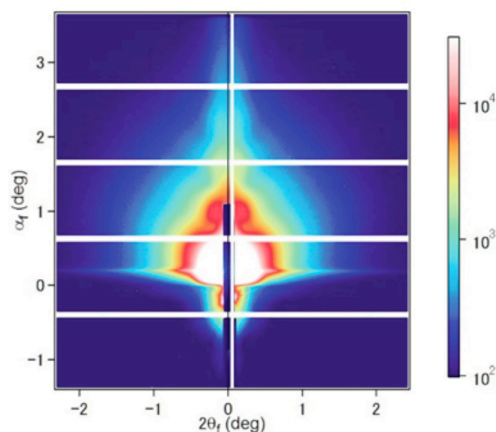


図 2 Te ナノ粒子の斜入射 X 線小角散乱パターン

において重要となるスピン軌道相互作用 (SOI) を取り入れることが可能となる。応用計算においては、Te と同様に階層性を有する Bi 表面の典型的構造の構築を開始した。vdW 力と SOI による力を同時に第一原理的に取り入れることができるため、表面構造の最適化計算により精密な表面構造が得られるものと期待される。

## 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 2 件)

① H. Ikemoto and T. Miyanaga, Local structure of amorphous tellurium studied by EXAFS, J. Synchr. Rad, 21 (2014) 409-412, doi:10.1107/S1600577513032748, 査読有り

② H. Ikemoto, miXAFS : a program for X-ray absorption fine-structure data analysis, J. Synchrotron Rad., 25 (2018) 618-624, <https://doi.org/10.1107/S1600577518001765>, 査読有り

[学会発表] (計 14 件)

① H. Ikemoto, The structures and properties of Te nanoparticles, 2014, The Symposium on Phase Change Oriented Science 2014

② H. Ikemoto, A. Goyo, Y. Okuda, and I. Abe, miXAFS: A Program for X-ray Absorption Fine Structure Data Analysis, 2015, XAFS16

③ H. Ikemoto, T. Watanabe, A. Minamimura, I. Abe, T. Miyanaga, Local Structures of Te Nanoparticles Prepared at Liquid Nitrogen Temperature, 2015, XAFS16

④ H. Ikemoto, H. Maekawa, T. Watanabe, A. Minamimura and T. Miyanaga, The structures of Bi nanoparticles, 2015, The Symposium on Phase Change Oriented Science 2015

⑤ 南村亜登夢、渡辺拓、池本弘之、奥田浩司, GISAXS による Te ナノ粒子の構造解析, 2015, 物構研サイエンスフェスタ

⑥ 南村亜登夢、渡辺拓、池本弘之、奥田浩司, GISAXS による Te ナノ粒子の形状・サイズ解析, 2015, ナノ学会

⑦ 阿部庸, 南村亜登夢, 森崎慧, 池本弘之, 宮永崇史, 液体窒素温度で作製した Te ナノ粒子の局所構造, 2015, 日本物理学会北陸支部 定例学術講演会

⑧ 南村 亜登夢, 阿部 庸, 渡辺 拓, 池本 弘之, 奥田 浩司, GISAXS による Si 基板上の Te ナノ粒子の構造解析, 2015, 日本物理学会北陸支部 定例学術講演会

⑨ H. Ikemoto and T. Miyanaga, The Structures of the Nanoparticles of the Hierarchical Elements, 2016, The 6th Annual World Congress of Nano Science and Technology-2016 (Nano S&T-2016)

⑩ 南村亜登夢、阿部庸、池本弘之、奥田浩司, GISAXS による Si 基板上の Te ナノ粒子の構造解析, 2016, 物構研サイエンスフェスタ

⑪ 池本弘之、前川仁志、宮永崇史, Bi ナノ粒子における A17 構造の可能性, 2016, XAFS 討論会

⑫ 磯野颯人, 前川 仁志, 池本弘之, 宮永崇史, Bi ナノ粒子における Bi シートの構造, 2016, 日本物理学会北陸支部 定例学術講演会

⑬ 磯野颯人、前川仁志、池本弘之、宮永崇史, Bi ナノ粒子における Bi シートの構造, 2018, 量子ビームサイエンスフェスタ

⑭ 中村将崇、南村亜登夢、池本弘之, Si 基板上の Te ナノ粒子の GISAXS 解析, 2018, 量子ビームサイエンスフェスタ

## 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

### (3) 研究分担者

小田 竜樹 (ODA, Tatsuki)

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：30272941