

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820321

研究課題名(和文) TEM-EELSによる機能性金属間化合物の機能評価法の研究

研究課題名(英文) TEM-EELS study of functional intermetallic compounds

研究代表者

佐藤 庸平 (Sato, Yohei)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：70455856

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：Cuと類似したd電子構造を持つ10・12族元素からなる金属間化合物(NiZn, PdZn, PtZn, PdCd, PtCd)のd電子構造形成機構の解明を、電子顕微鏡ベースの電子エネルギー損失分光(TEM-EELS)測定を用いて行った。金属間化合物の10族元素の原子番号増加に伴い、d電子に起因したバンド間遷移エネルギーが増大することが見出され、金属間化合物の10族元素同士のd電子波動関数の重なりが電子構造に寄与していることを明らかにした。このことにより、10・12族金属間化合物のd電子構造をチューニングする方法が見出され、物性や光学的性質のコントロールの可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Intermetallic compounds consisting of group 10-12 elements (NiZn, PdZn, PtZn, PdCd, PtCd), which have d electronic structures similar with copper's one, were investigated by electron energy-loss spectroscopy based on transmission electron microscopy in order to clarify an origin of the similarity of d electronic structure with copper. Increasing the atomic number of group 10 elements, increasing of interband transition energies attributed to d electrons of the intermetallic compounds was also observed, indicating the d electronic structures are correlated with the atomic number. This is due to overlapping of d electron wave functions of group 10 element. This finding indicates there is a possibility to control the physical functions and/or optical properties of the intermetallic compounds by tuning d electronic structures.

研究分野：物性物理

キーワード：EELS intermetallic compounds d electronic structure optical properties

1. 研究開始当初の背景

PdZn 金属間化合物は Cu と同様に、メタノール水蒸気改質反応において高い触媒機能を持つことが知られている^{1), 2)}。さらに PdZn は d 電子構造が Cu と良く類似していることが光電子分光測定により報告され³⁾、電子構造と触媒機能との相関について議論がなされている。Cu の d 電子構造は、特有の赤みをおびた色合いに大きく寄与しており⁴⁾、PdZn も同様に赤みを帯びた金属光沢を示すことから、金属間化合物の色合いと d 電子構造が深く関与していることが示唆される。このことから、10 族元素 (Ni, Pd, Pt) と 12 族元素 (Zn, Cd) の組み合わせを変え金属間化合物の d 電子構造を変化させることにより、金属色の変化が予想される。色合いの違いから d 電子構造がどのように変化するのが調べることにより、電子構造形成メカニズムの解明が期待できる。このことが明らかになれば、異なる材料から Cu と同等の機能を有する材料開発へとつながることが期待される。

一方で、このような金属間化合物は、局的には組成比の異なる領域が存在するため、本来測定したい結晶領域をナノスケールで特定しながら測定を行うことが必要である。近年モノクロメータを搭載した分析電子顕微鏡が開発され⁵⁾、直径 1nm 程度の領域から 0.1eV 以下のエネルギー分解能で電子エネルギー損失分光 (EELS) 測定を行うことが可能になってきた。エネルギー分解能の向上とともに、これまで TEM-EELS 測定では不可能とされてきた可視光・近赤外光領域での測定を行うことに成功している。本測定装置を用いることで、金属間化合物の結晶構造をナノスケール領域で特定し、その領域からの EELS 測定を行うことができれば、誘電特性・光学特性を精度良く調べることが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、透過型電子顕微鏡ベースの高エネルギー分解能 EELS 測定を用いて、10・12 族金属間化合物の誘電特性を解明し、d 電子構造に起因した光学特性や d 電子構造形成の起源について明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、モノクロメータを搭載した分析電子顕微鏡を用い、10・12 族金属間化合物の単結晶領域から EELS 測定を行った。測定時の加速電圧は 100kV に設定し、直径 1.5nmφ 程度の電子プローブを単結晶領域に照射し測定を行った。得られたスペクトルのエネルギー分解能は 65 meV であった。測定した EELS スペクトルは Kramers-Kronig 解析によって得た誘電関数をもとに反射率を導出し、光学特性評価を行った。10・12 族金属間化合物として、NiZn, PdZn, PtZn, PdCd, PtCd の 5 つについて測定を行った。

実験結果の評価を行うため第一原理計算 (Wien2k) による電子構造シミュレーションを行い、実験で得たスペクトル構造と d 電子に起因したバンド間遷移との対応を評価した。

4. 研究成果

NiZn, PdZn, PtZn, PdCd, PtCd から測定した価電子励起スペクトルを図 1 に示す。EELS を測定した試料領域は電子回折図形により B₂ 構造をした単結晶領域であることを確認している。15~30 eV のエネルギー領域で観測される主ピークは価電子全体の集団振動であるプラズモンピークに対応する (図中縦線)。それぞれ NiZn では 17.9eV、PdZn では 20.7 eV、PtZn では 30 eV、PdCd は 20 eV、PtCd は 25 eV にプラズモンピークを観測した。プラズモンエネルギーは価電子の電荷密度に依存する。測定した金属間化合物は価電子数がほぼ同じであり、プラズモンエネルギーはそれほど変化しないと予想していたが、実際には 15~30eV の範囲で大きく変化している様子が観測された。これは価電子の集団振動であるプラズモンにおける d 電子の寄与の程度が異なることを表し、d 電子波動関数の結晶内の広がりやの違いに起因していると考えられる。実験で測定したプラズモンエネルギーから、プラズモン振動に寄与している d 電子の割合を見積もったところ、NiZn は 9.8%、PdZn は 35.6%、PtZn は 85.5%、PdCd は 38%、PtCd は 65% であった。このことは、それぞれの金属間化合物の d 電子構造が異なることを示している。

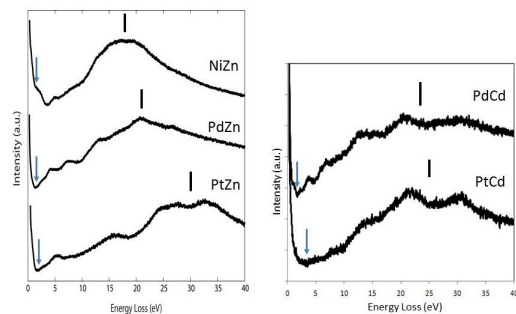


図 1: 5 つの金属間化合物から測定した EELS スペクトル。エネルギーロス 0 eV 近傍の強度の急激な低下はエネルギーを失わずに試料を透過してきたゼロロスピーク裾野強度である。図中スペクトルで示した矢印はスペクトル強度立ち上がり位置を示す。

実験で得た EELS スペクトルの Kramers-Kronig 解析により、誘電関数の導出を行った。実験スペクトルから損失関数 $\text{Im}[-1/\epsilon]$ を導出するために、ゼロロスピーク裾野強度をローレンツ関数でフィッティングし差し引いた。また複数のプラズモン散乱に起因した多重散乱強度を取り除くため、フーリエ・ログ・デコンボリューション法を用いて強度を差

し引いた。測定試料が金属であることを考慮し、 $\text{Re}[1/\epsilon]=0$ を損失関数の規格化条件とした。図2は導出した誘電関数の虚数部(ϵ_2)を示している。CuとPdZnの ϵ_2 の分布が良く類似しており、電子構造の類似性を確認できる。さらに、その他の金属間化合物と比較すると、矢印で示したバンド間遷移エネルギー位置が10族遷移金属元素の原子番号が増加するにつれ(Ni²⁸ → Pd⁴⁶ → Pt⁷⁸)、高エネルギー側にシフトしていることを確認した。

誘電関数虚数部

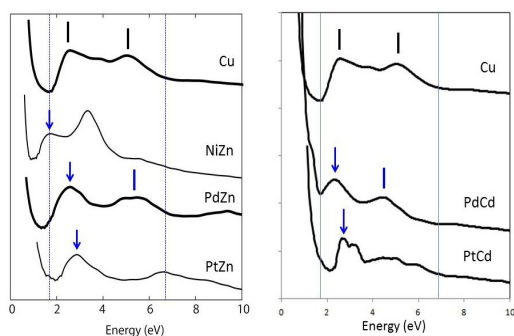


図2：EELSスペクトルから導出した誘電関数虚数部。10族遷移金属元素の変化に伴い(Ni→Pd→Pt)、矢印で示したバンド間遷移が高エネルギー側へシフトする様子を観測した。

誘電関数から導出した反射率を示す(図3)。図2で示したバンド間遷移エネルギー位置で反射率の低下が見られる。矢印のエネルギー位置より短波長側の光は反射されないことから、それぞれの金属間化合物の色味が変化することを意味する。よって、10族遷移金属元素の原子番号によって光学特性が系統的に変化することを確認できた。

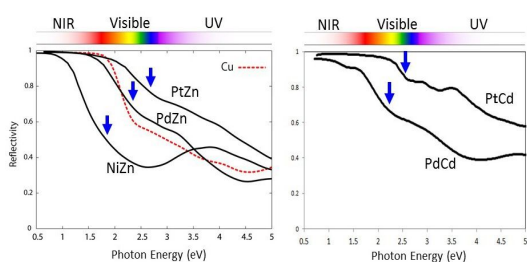


図3：誘電関数から導出した反射スペクトル。矢印で示したエネルギー位置は、図2で示したバンド間遷移に対応する。赤い点線はCuの反射率を表す。

10族遷移金属元素の原子番号増加に伴い、図2の矢印で示したバンド間遷移エネルギーが高エネルギー側へシフトする要因を考える。これらのバンド間遷移はCuの2.5 eVの吸収ピークに対応していると考えられる。このバンド間遷移による吸収は、Cuのバンド図ではX点でのd電子バンドから伝導帯への遷移であることが知られている(図4)。そこで

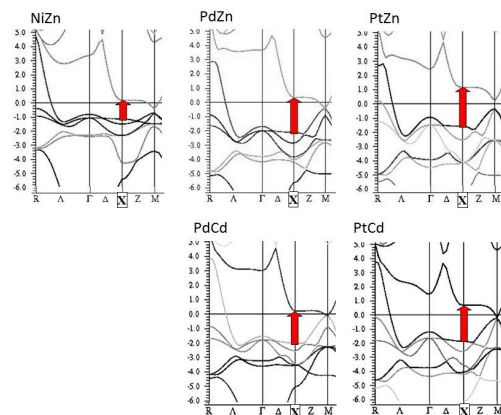


図4：第一原理計算(WIEN2k)による10・12族金属間化合物のバンド図。図中矢印は図2で示したバンド間遷移に対応。10族元素の原子番号が大きくなるに従い(Ni Pd Pt)バンド間遷移エネルギー幅が大きくなる。

10・12族金属間化合物のバンド図においてもX点に注目しd電子バンドから伝導帯への吸収過程を見てみると、Ni → Pd → Ptへ変化すると励起エネルギー幅が増加する様子が再現された。さらにそのエネルギー幅は、実験で得られた ϵ_2 の遷移エネルギーとおおよそ一致している。このことから、図2の矢印で示した吸収ピークは金属間化合物のバンド図においてX点でのバンド間遷移であると考えられる。

10・12族金属間化合物のバンド構造はs軌道とp軌道の混成による広いエネルギー範囲を占めたバンドがあり、10族遷移金属元素のd軌道がフェルミ準位の数eV低エネルギー側に位置している。また12族金属元素のd軌道がフェルミ準位の8-10 eV低エネルギー側にそれぞれ1-3 eVの幅で局在している。10族遷移金属と12族金属との間でのd電子同士はエネルギー値が異なり直交しているため、ほとんど相互作用は無いと考えられる。図4中の矢印で示した電子励起過程において、始状態は10族元素のd軌道の非結合状態であり、終状態は10族元素のd電子軌道同士が重なり合って生じた反結合軌道である⁶⁾。電子のバンド間遷移は双極子遷移が支配的であることを考慮すると、この電子励起における終状態はd電子の反結合軌道と混成したp軌道への励起と考えられる。このことから、これらバンド間遷移エネルギーは10族遷移金属のd電子軌道の重なりが大きく依存すると考えられる。それぞれのバンド図をを比較すると、Niのd電子バンド幅とバンド間遷移幅が狭く、Pd→Ptと変化するにつれてバンド幅・バンド間遷移幅が広がる。これはNi→Pd→Ptと原子半径が広くなり、d電子波動関数の重なりが増えることに起因する。そのため、結合軌道・反結合軌道のエネルギー差が広がり、バンド間遷移エネルギーが大きくなると考えられる。一方で、12族元素は

10 族元素のスペーサーとしての役割を果たす。PdZn の d 電子状態が Cu と良く類似しているのは、このような Pd の d 電子波動関数の広がりや Zn のスペーサーによって Pd 原子間距離が決められていることが主な要因と考えられる。

本研究では、TEM を用いた高エネルギー分解能 EELS 測定を用いて、10・12 族金属間化合物の光学特性・d 電子構造がどのように変化するのか解明を行った。そこでは、10 族元素の原子番号が大きくなるにしたがい、d 電子に起因したバンド間遷移エネルギーが増大することを実験的に明らかにし、金属間化合物の色合いが系統的に変化することを示した。これら 10・12 族金属間化合物の d 電子構造は 10 族元素の d 電子波動関数の重なりが主に影響することが明らかになった。このことから 10 族遷移金属元素間の距離をコントロールすることができれば、d 電子バンドの幅とエネルギー位置を調整することが可能であり、その光学特性をコントロールすることも可能となる。d 電子構造と触媒機能性との相関が現在議論されている。Cu の触媒と同じ d 電子構造を創り出し、同様の機能を持つ材料を Cu 以外の元素で創り出すことができれば、触媒機能性の起源解明だけでなく、材料創製の分野において重要な意味を持つと期待される。

<引用文献>

- 1) N. Iwasa et al., Appl. Catal. 125 (1995) 145.
- 2) Y. H. Chin et al., Catal. Today, 77 (2002) 79.
- 3) A. P. Tsai et al., JPSJ, 73 (2004) 3270-3273.
- 4) H. Ehrenreich and H. R. Philipp, Phys. Rev., 128 (1962) 1622.
- 5) Y. Sato et al., Ultramicroscopy, 111 (2011) 1381-1387.
- 6) K. Nozawa et al., JPSJ, 80 (2011) 064801.

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 1 件)

Yohei Sato, Masami Terauchi, Shoji Yamanaka, “Electronic structures of three-dimensional C₆₀ polymers studied by high energy resolution electron energy-loss spectroscopy based on transmission electron microscopy” Chem. Phys. Lett., 626 (2015) 90-95. 査読有

[学会発表](計 4 件)

Yohei Sato, Masami Terauchi, Satoshi Kameoka, An-Pang Tsai, “Optical properties of Group X-XII intermetallic compounds studied by HR-EELS”, 日本顕微鏡学会シンポジウム、(2014 年 11

月 16-17 日、九州大学医学部百年講堂、福岡)

佐藤庸平、「TEM-EELS を用いた 10 族 12 族金属間化合物の光学特性」、日本物理学会第 69 回年次大会 (2014 年 3 月 27-30 日、東海大学湘南キャンパス、神奈川県平塚市)(招待講演)

佐藤庸平、寺内正己、亀岡聡、蔡安邦、「TEM-EELS 法を用いた 10・12 族金属間化合物の電子構造の研究」、日本物理学会秋季大会 (2013 年 9 月 25-28 日、徳島大学常三島キャンパス、徳島市)

佐藤庸平、寺内正己、亀岡聡、蔡安邦、「HR-EELS を用いた X-XII 族金属間化合物の電子構造の研究」日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会 (2013 年 5 月 20-23 日、ホテル阪急エキスポパーク、大阪市)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 庸平 (Yohei Sato)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：70455856

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()

研究者番号：