

$(\text{Ge}_{10-x}\text{Se}_x)_{10-y}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_y$ 三元系のメカニカル・ミリング法による

アモルファス化過程の研究

201012017 勝嶋 優希 201012027 梶 智博
201012031 関本 和也 201012033 高橋 圭太

1. はじめに

本研究の目的は、Ge-Se-Bi 三元系の物質について、メカニカル・ミリング法によるアモルファス化を試み、X 線回折フーリエ赤外分光法(FT-IR)、示差走査熱量計(DSC)を用いてアモルファス化過程における原子構造の変化を観察する。

2. 実験方法

2-1 試料の作成

目的の組成になるように計算した Ge、Se、Bi の質量を直示天秤で秤量し、石英管に真空封じした試料を 950℃で 24 時間加熱した後、徐々に温度を下げて 250℃で一昼夜アニーリングして試料を作成した。そして、試料の X 線回折測定を行い結晶状態になっていることを確認した。Ge₃Se₇の試料についての X 線回折スペクトルを図 1 に示す。

2-2 メカニカル・ミリング法

試料のアモルファス化は、メカニカル・ミリング法でおこなった。ミリポットに結晶状態の試料を入れて、グローブボックスで容器中の空気をアルゴンに置き換えて密封し、その試料を容器に入れ遊星型微粒粉砕機にセットし、30 時間ミリングし、その試料について X 線回折、FT-IR の測定を行い、アモルファス化の程度を観察する。アモルファス化していればミリングを終了する。アモルファス化していなければさらに 30 時間ミリングを行い、X 線回折、FT-IR の測定を行う。これを繰り返す。

2-3 液体急冷法

液体急冷法を用いた試料作成は、それぞれの組成に応じた量の純物質を石英管に真空封じし、電気炉で 1000℃に加熱・融解し、十分に均質になるまで保持してから、食塩水に入れることで、程度の冷却速度でガラス試料を作成する。

3. 実験結果

3.1 $(\text{Ge}_2\text{Se}_3)_{10-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 系について

$(\text{Ge}_2\text{Se}_3)_8(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_2$ と $(\text{Ge}_2\text{Se}_3)_9(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_1$ の試料は、ミリング前とミリング後の X 線回折測定が終わっており、30 時間のミリングによりアモルファス化することが分かった。

アモルファス化した試料については

DSC により熱変化を観測し、ガラス転移温度と結晶化温度について調べた。

現在 $(\text{Ge}_2\text{Se}_3)_7(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3$ の試料については、X 線回折で結晶であることを確認したので、ミリング法によるアモルファス化を試みている。

3.2 $(\text{Ge}_3\text{Se}_7)_{10-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 系について

(Ge_3Se_7) の試料について、X 線回折で

結晶であることを確認した。また示差走査熱量測定(DSC)、フーリエ赤外分光法(FT-IR)の測定を行った。 $(\text{Ge}_3\text{Se}_7)_9(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_1$ と (Ge_3Se_7) の 2 つの試料をメカニカル・ミリング法により 30 時間ミリングし、再度 X 線回折、DSC、FT-IR を測定し原子構造の変化を観察した。

X 線回折のスペクトルから 2 つの試料はどちらもアモルファス化していることがわかった。ミリング前の結晶性試料の散乱 X 線強度に比べて、ミリング後の 2 つの試料の散乱 X 線強度は 1/5 まで減少した。DSC ではミリング前の試料では直線に近いグラブだったがミリング後の試料ではガラス転移温度と結晶化温度が見られた。

3.3 $(\text{Ge}_4\text{Se}_6)_{10-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 系について

(Ge_4Se_6) の試料では、X 線回折の結果より、ミリング前と 30 時間ミリング後の X 線回折スペクトルに大きな変化が見られた。ミリング前では、結晶であることを示すシヤープなピークがあり、ミリング後では、ブロードなピークに変わりアモルファス化していることがわかった。アモルファス化した試料の X 線スペクトルには、結晶ではピークの存在しない角度範囲に強度は小さいがブロードなピークが表れている。これは中距離秩序が存在していることを示しており、アモルファス化によって新たな原子配列が作られていることを表している。

$(\text{Ge}_4\text{Se}_6)_9(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_1$ 、 $(\text{Ge}_4\text{Se}_6)_8(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_2$ 、 $(\text{Ge}_4\text{Se}_6)_7(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_3$ の Bi が入っている試料では、30 時間のミリングによりアモルファスしていることが X 線回折により分かった。Bi の量の割合の増加により X 線スペクトルに系統的な変化が見られた。

3.4 $(\text{Ge}_5\text{Se}_5)_{10-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 系について

(Ge_5Se_5) の試料は他の組成とは異なり、液体急冷法でアモルファス資料が作製されなかった。30 時間のミリングにより、X 線回折のピーク強度の最大値が 1/10 まで減少したが、アモルファス化はしなかった。さらに $(\text{Ge}_5\text{Se}_5)_9(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_1$ の試料を 60、90、120 時間とミリングしたがピーク強度の減少はするがアモルファス化はしなかった。現在 200 時間まで試料のミリングを続け、アモルファス化するかを試みている。

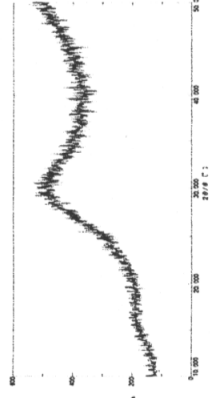


図 2 30 時間ミリングした Ge_2Se_8 の X 線回折スペクトル