

(Ge_{10-x}Se_x)_{10-y}(Bi₂Se₃)_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 榊 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。観察した実験データを解析し結晶化エネルギー E_a 、ガラス形成能 K_g 、構造因子 $S(Q)$ 、二体分布関数 $g(r)$ 、動径分布関数 $rdf(r)$ を導出した。

2. 実験方法

2-1 試料の作成

出発物質とした試料は 2 つの方法で作成した。1 つは目的の組成となるように計算した Ge, Se および Bi の質量を直時天秤で秤量して石英管に真空封じし、それを電気炉で 950℃ で加熱融解し 900℃ で 24 時間保持した後、徐々に温度を下げて 250℃ で 24 時間アニーリングして作成した。もうひとつは、それぞれの純物質を乳鉢で粉末状にして、所定の成分となるように秤量して混ぜ合わせた粉末試料を使用した。

(Ge₂Se₈)_{10-y}(Bi₂Se₃)_y(y=0, 1, 2, 3)の試料を勝島
(Ge₃Se₇)_{10-y}(Bi₂Se₃)_y(y=0, 1, 2, 3)の試料を榊
(Ge₄Se₆)_{10-y}(Bi₂Se₃)_y(y=0, 1, 2, 3)の試料を関本
(Ge₅Se₅)_{10-y}(Bi₂Se₃)_y(y=0, 1, 2, 3)の試料を高橋が担当した。

2-2. X 線回折

本実験ではリガク卓上 X 線回折装置 MiniFlex を使用してアモルファス化の過程を観察した。出発物質の 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。Ge₄Se₆の試料についての X 線回折スペクトルを図 1 に示す。

メカニカル・ミリング法を用いてアモルファス化した試料は、測定角度範囲を 5.0°~130° に広げ統計精度をよくするため測定を 20 回行い積算した。図 2 はアモルファス化した各試料の X 線回折スペクトルである。Ge₄Se₆はアモルファス化しなかったため図に載せなかった。測定値に対して強度の補正、規格化を行い

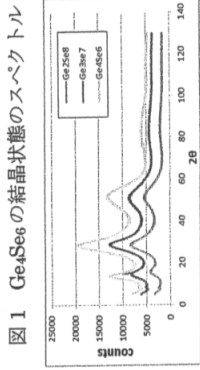


図 1 Ge₄Se₆の結晶状態のスペクトル

図 2 各試料の X 線回折スペクトル

構造因子 $S(Q)$ を求め、フーリエ変換して二体分布関数 $g(r)$ 、動径分布関数 $rdf(r)$ を導出した。逆フーリエ変換を行い信頼性の検討をした。

図 3 は各試料の構造因子 $S(Q)$ である。アモルファス化によって結晶状態では見られなかったピークが波数 q の値 $1.0\sim 1.4\text{Å}^{-1}$ に存在している。これはプレピークと呼ばれる中距離秩序の存在を示唆するピークである。Se の濃度が増加するにしたがってピークの位置は低波数側にシフトし、中距離秩序の相関距離が増がることを示している。二体分布関数 $g(r)$ は構造因子 $S(Q)$ をフーリエ変換することにより求めた。図 4 は各試料の二体分布関数 $g(r)$ である。二対分布関数 $g(r)$ の第 1 ピークは Ge-Se, Bi-Se および Se-Se の原子間距離を表している。結晶と異なり、原子間距離に分布があるため広がったピークになっている。図 5 は各試料の動径分布関数 $rdf(r)$ である。動径分布関数 $rdf(r)$ から平均配位数を求めた。結果を表に示す。図 6、図 7 に Ge₄Se₆-Bi₂Se₃ 系の $S(Q)$ と $g(r)$ を示す。1.3Å⁻¹ 付近のプレピークは Bi₂Se₃ 濃度の増加とともに高波数側にシフトし、ピークの値が減少している。このことは中距離秩序の相関距離が減少することを示している。また、 $g(r)$ の第 1 ピークは Bi₂Se₃ の増加に伴い、原子間距離 r の大きな方にシフトした。そして第 1 ピークと第 2 ピークの間の準の準の部分が見られた。距離を持つ結合が増加していることを示している。

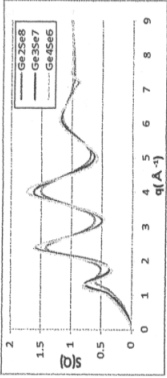


図 3 各試料の構造因子 $S(Q)$

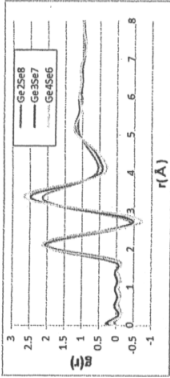


図 4 各試料の二体分布関数 $g(r)$

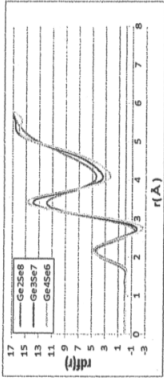


図 5 各試料の動径分布関数 $rdf(r)$

表 1 各試料の平均配位数

試料名	(Ge ₂ Se ₈)	(Ge ₃ Se ₇)	(Ge ₄ Se ₆)	(Ge ₅ Se ₅)
(Bi ₂ Se ₃) ₀	2.3	2.1	2	2
(Bi ₂ Se ₃) ₁	1.7	2.4	1.7	1.7
(Bi ₂ Se ₃) ₂	2.0	1.9	2.2	1.7
(Bi ₂ Se ₃) ₃	2.4	2.4	2.2	1.7

示差走査熱量測定(DSC)とフーリエ赤外分光法(FT-IR)については発表で解説する

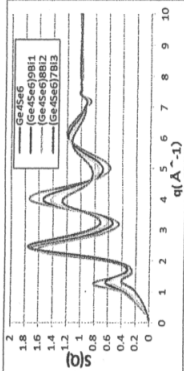


図 6 Ge₄Se₆-Bi₂Se₃系の構造因子 $S(Q)$

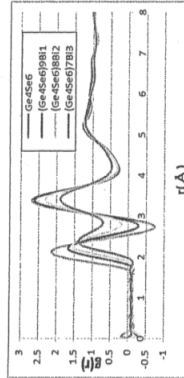


図 7 Ge₄Se₆-Bi₂Se₃系の二体分布関数 $g(r)$