メカニカルアロイング法により調製した Re と Si との合金粉末の電気的特性

南 清隆, 貞野 計, 荒川 剛

近畿大学九州工学部, 〒820 飯塚市柏の森11-6.

Electrical Properties of Re-Si Alloy Powder Produced by Mechanical Alloying

Kiyotaka Minami, Hakaru Sadano and Tsuyoshi Arakawa

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University in Kyushu, 11-6 Kayanomori, Iizuka 820.

Received February 17, 1997

SYNOPSIS

Crystalline powders of Re and Si in the composition ratio varying from Re:Si=1:4 to 2:1 were mechanically alloyed by a laboratory ball mill in an inert atmosphere. In the course of the mechanical alloying reaction, the halo patterns which are characterized as the amorphous alloy powders was not obtained, but the formation of rhenium silicides (ReSi_2 and Re_5Si_3) have been recognized, judging from the measurement of XRD. Moreover, from the electrical conductivity measurement of the rhenium silicide pellets, it was found that the semiconductive phenomena were clearly exhibited in the range from room temperature to about 473K and the activation energies were 1.23eV for Re_5Si_3 and 0.27 eV for ReSi_2 , respectively.

KEY WORDS

rhenium, silicone, mechanical alloying, rhenium silicide, electrical conductivity

1 諸 言

これまでメカニカルアロイング法(以下MA法と略記する)による遷移金属同志の金属間化合物の合成に関する研究例が数多く報告されている^{1,2)}。しかしながら、遷移金属と珪素とのメカニカルアロイング反応についてはこれまであまり研究例がない。これまで我々は珪素と遷移金属との混合粉末の非晶質化を速度論的な面から検討してきた^{3,4)}。本論文は、バンドギャップが小さく、かつ半導体的性質を持っており、赤外線センサや熱電材料への応用が期待されているReとSiとの化合物のMA法による調製と得られた金属間化合物の電気的性質について検討した結果を報告する。

2 実験方法

試料には、平均粒径約45 μm の珪素とReを用い、窒素置換したドライボックス内でReとSiの原子比が

1:4~2:1まで変化させて調合し、これをステンレス製ボールと共にステンレス容器中に充填した。MA反応は従来の実験条件³⁾と同じ条件で行った。反応途中の混合粉末の状態変化はX線回折装置で測定した。また、得られた金属間化合物粉末の電気抵抗は、金属間化合物粉末を厚さ2mm直径9.5mmほどのペレット状に圧縮成型したものを電気電導度測定装置に充填し、2端子法により測定した。

3 結果および考察

3.1 MA反応

Fig.1とFig.2にReとSiを1:4および1:1で混合した粉末をミリングしていったときのX線回折パターンの変化を示す。ミリングと共に原料であるReとSiの金属粉末の強度が減少し、1:4の場合にはおよそ50時間後に、また1:1の場合にはおよそ40時間後で原料の

Fig.1 XRD intensities for the Re:Si=1:4 system.

Fig.2 XRD intensities for the Re:Si=1:1 system.

Siによる回折線がほとんど消失し、Reの回折線は若干ブロードになった。Reの回折線はさらにミリングを続けるとよりブロードになり強度も減少した。そして、それぞれ290時間、140時間後にはReの回折線も消失し、1:4の場合新たな回折線が $2\theta = 31.1, 45.8$ および 47.5° に、また1:1の場合新たな回折線が $2\theta = 41.8$ および 43.2° に現われた。これらは、回折角、強度から前者が金属間化合物 ReSi_2 で、後者が Re_5Si_3 であることがわかった。このようにReとSiとのMA反応では反応途中に非晶質特有のハローパターンが見られず金属間化合物が生成することがわかった。このような現象はSiとPdとのMA反応で見られた現象と反応時間に差があるものの良く似ている⁹⁾。その他の混合粉末の組成の場合の結果もあわせてTable 1に示す。ReとSiの混合比1:2の場合には Re_5Si_3 と ReSi_2 の両方が生成することがわかった。また、ミリング開始時から全体が金属間化合物になるまでの時間は、Re濃度が高ければ高いほど短いことがわかった。

Table 1 The final products of the MA reaction between Re and Si.

Mixture composition	Final products	Reaction times *(h)
1:4	ReSi_2	290
1:2	$\text{ReSi}_2, \text{Re}_5\text{Si}_3$	220
1:1	ReSi_2	140
2:1	ReSi_2	125

* the times at which the starting materials were perfectly disappeared and the almost changed to the Re silicides, judging from the measurement of XRD.

3.2 金属間化合物粉末成型体の電気的性質

次に、得られた金属間化合物の電気的性質について検討した。その結果の一例をFig.3に示す。室温から温度を上昇させていくと約473Kまで抵抗値は減少するが、473Kより高温域では温度による抵抗の変化は極めて小さいことがわかった。再び温度を下げていくと、473K付近から抵抗値は一樣に増加した。最初の抵抗変化は金属間化合物混合粉末を圧縮成型しただけであるため、粒子と粒子の接触抵抗や試料の状態が不均一である影響が現われたためであると考えられる。しかし、温度を下げたときの473Kから室温までの抵抗変化は得られた金属間化合物によるものと考えられる。すな

Fig.3 Change of electrical resistance of the Re silicide pellets with temperature.

Fig.4 Temperature dependence of electrical conductivity of the Re silicide pellets.

わち、得られた金属間化合物は、この抵抗の温度依存性から判断すると、半導体的な性質を示すことがわかる。さらに再び温度を上昇させていくと、今度はこの半導体的な抵抗変化にしたがって抵抗値は減少した。これら金属間化合物の室温での抵抗値は約 $1\text{M}\Omega$ である。Longらは⁹⁾、Si基板上に成長させた ReSi_2 薄膜の抵抗値が約 $130\text{k}\Omega$ であると報告しているが、薄膜と粉末焼結体の差を考慮しても ReSi_2 はかなり抵抗の大きいものであることがわかる。Fig.4に、この温度範囲での抵抗変化から求めた電導度の温度依存性を示す。グラフの傾きから電導度の活性化エネルギーを求めると、それぞれ 0.27eV 、 1.23eV であることがわかった。ReとSiとの金属間化合物が半導体性を示すことから、この電導度の活性化エネルギーがバンドギャップに相当するものと仮定してこれらの活性化エネルギーに相当するエネルギーを持った光の波長を計算するとそれぞれ約 4600nm 、 970nm に相当することがわかる。 ReSi_2 薄膜

の場合には $3000\sim 6000\text{nm}$ の光に対して電流変化が見られることが報告されている⁹⁾。MA法で調製したReとSiとの金属間化合物でも赤外線に対して何らかの相互作用を持つことが期待できる。

文 献

- 1) A.W.Webber and H.Bakker : Physica B, 153 (1988) 53.
- 2) E.Gaffet, M.Abdellaoui and N.Malhouroux-Gaffet : Mater. Trans., JIM, 36 (1995) 198.
- 3) K.Okadome, K.Unno and T.Arakawa : J. Mater. Sci., 30 (1995) 1807.
- 4) 貞野 計, 岡留一正, 荒川 剛, 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 723.
- 5) 大場紀昭, 近藤英樹, 荒川 剛, 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 233.
- 6) R.G.Long, J.P.Becker and J.E.Mahan, Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 875.