研 究

MAにより作製したアモルファス Se-Te の中性子回折

伊藤 恵司^{☆1}, 三沢 正勝^{☆2}, 福永 俊晴^{☆1}^{☆1} 京都大学原子炉実験所, 〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町野田.^{☆2} 新潟大学理学部, 〒950-2181 新潟市五十嵐2の町8050.

Neutron Diffraction of Amorphous Se-Te Prepared by MA

Keiji Itoh^{☆1}, Masakatsu Misawa^{☆2} and Toshiharu Fukunaga^{☆1}^{☆1} Research Reactor Institute, Kyoto University, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka 590-0494.^{☆2} Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, 8050 Ikarashi 2-no-cho, Niigata 950-2181.

Received April 11, 2001

SYNOPSIS

Amorphous $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ powders ($x = 0, 5, 10, 15$ and 20) have been produced by mechanical alloying (MA). The time-of-flight neutron scattering measurement was employed in order to elucidate the short range structures for these powders. Well-resolved first peak in radial distribution functions can be decomposed into two Gaussian peaks, which correspond to the Se-Se and Se-Te correlations. The coordination number teaches us that amorphous Se has a lot of dangling bonds due to broken of Se-Se bond by milling. However, the compositional changes of the coordination numbers of Se-Se and Se-Te pairs for Se-Te powders imply that Te atoms are bonded to the edge of Se chain molecules and the twofold chain structure is built up with increasing Te content.

KEY WORDS

mechanical alloying, neutron diffraction, dangling bond, short range structures

1 緒 言

アモルファス合金は、液相や気相から高い急冷速度で冷却して得られるばかりではなく、メカニカルミリング法(MM), もしくはメカニカルアロイング法(MA)により、固相において作製することができる^{1,2)}. 特にMM及びMAで作製されたカルコゲン系アモルファス合金については、その短距離構造が急冷法によるそれとは異なることが最近の中性子回折を用いた構造解析によって見出されている³⁻⁵⁾. 結晶Se及びTeは3回対称の螺旋鎖状分子からなる. 鎖状分子内の結合は2配位の共有結合で、鎖間にはvan der Waals力による結合である. 最近、結晶Se粉末をミリングすると25時間程度でBraggピークが消失し、アモルファス化することが報告されている. また、最近接配位数が通常の2個よりも小さくなることから、ミリングによりSe-Se結合が切断され、ダングリングボンドが多く存在することが明らかになっている⁶⁾.

本研究ではMAによりSe-Te系アモルファス合金を作製し、SeにTeを添加することによる短距離構造の変化を、パルス中性子回折の特徴を利用して観察した.

2 試料及び実験方法

2.1 試料作製

Se粉末(99.999%)及びTe粉末(99.999%)をSUS304製のミリング容器(80cc)にボール(10mmφ)30個とともに入れ、試料の酸化を防ぐために容器内をアルゴン置換した. ミリングはFirtsch社製の遊星型ボールミル装置(P-5)を用い、30分運転後10分停止というモードで行った. 150時間のミリングにより、Se, $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$, $\text{Se}_{85}\text{Te}_{15}$, $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ の5組成の試料を作製した. ミリング過程の試料をMo-K α 線を用いたX線回折により、適宜観察しアモルファス化の確認を行った.

2.2 中性子回折実験

中性子回折実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所に設置されているHIT-II回折装置を用いて行われた. 得られた散乱強度のデータについて吸収や多重散乱等の補正及び規格化を行うことにより^{6,7)}, 構造因子 $S(Q)$ を得た. 実空間の情報である動径分布関数 $RDF(r)$ は、(1)式により $S(Q)$ をフーリエ変換することにより得た.

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1] \sin Qr dQ \quad (1)$$

ここで ρ は数密度である。数密度はトルエンを用いたアルキメデス法により測定した。(1) 式の積分は $Q = \infty$ までであるが、実際の測定では有限の Q の値までしか測定できない。カルコゲン系のような共有結合性のアモルファス物質は、結合距離の揺らぎが小さく $S(Q)$ の振幅は高い Q 領域まで持続する。そのため、フーリエ変換の打ち切り効果が $RDF(r)$ のピーク分解能に大きく影響する。近接する2種類以上の結合距離の分離や、短距離構造についての詳細な議論のためには、高い Q 領域までの $S(Q)$ の測定が必要である。本研究では、パルス中性子の特徴を生かして $2\text{--}500\text{nm}^{-1}$ における広い Q 領域の $S(Q)$ を得、これをフーリエ変換することにより、高分解能の $RDF(r)$ を得た。

3 結 果

MA によるアモルファス $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ 合金の作製に成功したのは $x=0\text{--}20$ の組成範囲である。ここで、 $x=20$ 組成に注目してミリングによるアモルファス化過程を眺めてみる。Fig.1 は $x=20$ 組成における構造因子 $S(Q)$ の MA 時間依存性を示したものである。0 時間の MA では Se 及び Te の Bragg ピークが観測されているが、これらのピークは MA 時間とともに小さくなり、100 時間の MA で $S(Q)$ はアモルファス特有のハローパターンになっている。このとき数密度は Fig.2 に示すように、ミリング初期において急激に減少しているが、50h を超えたあたりではほぼ一定の値になる。Fig.1 の $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた $RDF(r)$ を Fig.3 に示す。0 時間の MA における 0.237nm 及び 0.283nm 付近のピークは、それぞれ結晶 Se 及び Te にお

ける Se-Se 及び Te-Te 相関に相当する。Te-Te 相関のピークはミリングとともに小さくなり、150 時間の MA で完全に消失する。一方、 0.255nm 付近に新たなピークが発達しており、MA により結合の切断のみならず新たな結合が形成されていることを示している。

Fig.4 に MA で作製されたアモルファス Se-Te 合金の $S(Q)$ の組成依存性を示す。振幅が Te 濃度の増加とともにわずかに減少していることを除けば、 $S(Q)$ の形状はほとんど変化していない。また、Fig.5 に示すように、数密度は単調な組成変化をする。Fig.4 の $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた $RDF(r)$ を Fig.6 に示す。Se-Te 系のような2元合金の場合、 $RDF(r)$ は(2)式

Fig.2 Number density for $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ powder as a function of milling time.

Fig.1 Structure factors, $S(Q)$, for $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ powder as a function of milling time.

Fig.3 Radial distribution functions, $RDF(r)$, for $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ powder as a function of milling time.

に示すように Se-Se, Se-Te 及び Te-Te 相関を表す部分動径分布関数 $RDF_{i-j}(r)$ の重みつき和として表される⁸⁾.

$$RDF(r) = \frac{1}{\langle b \rangle^2} \left\{ c_{Se}^2 b_{Se}^2 RDF_{SeSe}(r) + 2c_{Se}c_{Te}b_{Se}b_{Te}RDF_{SeTe}(r) + c_{Te}^2 b_{Te}^2 RDF_{TeTe}(r) \right\} \quad (2)$$

$$\langle b \rangle = c_{Se}b_{Se} + c_{Te}b_{Te}$$

ここで $c_{Se}(c_{Te})$ 及び $b_{Se}(b_{Te})$ は Se(Te) の濃度及び中性子の干渉性散乱振幅である. Se に Te を添加することにより, $RDF(r)$ の 0.255 nm 付近に Se-Te 相関に相当するピークが出現し, これは Te 濃度の増加とともに発達している. この Se-Te 相関は

Fig.4 Concentration variation of the structure factors, $S(Q)$, for amorphous $Se_{100-x}Te_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ and 20) powders.

Fig.5 Concentration variation of the number density, ρ , for amorphous $Se_{100-x}Te_x$ powders.

Se-Se相関と近距離にあるためピークが重なっているが, ガウス関数フィッティングにより, 2つのピークを容易に分離することができる. 分離された Se-Se 及び Se-Te 相関は Fig.6 に破線で示した. Fig.7 はそれぞれのピーク面積から求めた最近接

Fig.6 Concentration variation of the radial distribution functions, $RDF(r)$, for amorphous $Se_{100-x}Te_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ and 20) powders. Broken curves are Gaussian functions corresponding to the Se-Se and Se-Te correlations.

Fig.7 Concentration variation of nearest neighbor coordination numbers calculated from the area of Gaussian peaks in $RDF(r)$ for amorphous $Se_{100-x}Te_x$ ($x=0, 5, 10, 15$ and 20) powders. n_{Se-Se} (n_{Se-Te} , n_{Te-Se}) means the coordination number of the nearest Se (Te, Se) atoms around a Se (Se, Te) atom and broken lines indicate the coordination number of Se-Se, Se-Te and Te-Se pairs in case of twofold chain structure.

Fig.8 Schematic representation of short rang structure for amorphous $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ powders. (a) amorphous Se, (b) amorphous $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ ($x: 0 \sim 20$), (c) amorphous $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$.

配位数の組成依存性を示したものであり、破線は2配位鎖状構造を形成しているときのそれぞれの配位数の値である。前述したようにアモルファスSeの最近接配位数は1.88個と2個より小さく、これはダングリングボンドが多く存在していることを示している。ところが、Teの増加とともに、Se周囲のSeの最近接配位数 $n_{\text{Se-Se}}$ は2配位鎖状構造における値に近づいている。また、Te周囲のSeの最近接配位数 $n_{\text{Te-Se}}$ は全ての組成で2個であり、これはTe原子がSeチェーン内に位置していることを示している。以上のことから、Fig.8(a)-(c)に示したような構造変化が推察される。ミリングによりアモルファス化したSeは、Se-Se結合が切断されダングリングボンドの多い構造を有する(Fig.8(a))。これにTeを添加すると、SeのダングリングボンドとTeが結合し(Fig.8(b))、Te濃度の増加に伴いチェーンが長くなっていく。Se₈₀Te₂₀組成に至っては2配位鎖状構造が形成される(Fig.8(c))。

4 ま と め

メカニカルアロイングにより作製されたSe-Te系アモルファス合金について、パルス中性子回折実験によって短距離構造を観察した。得られた最近接配位数の値から、アモルファスSeではミリングによりSe-Se結合が切断されダングリングボンドが多く存在しているが、Teの増加とともにSeのダングリングボンドとTeが結合し2配位鎖状構造が形成されることが明らかとなった。

文 献

- 1) C.C.Koch, O.B.Calvin, C.G.Macklamey and J.O.Scarbrough: "Preparation of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying", Appl. Phys. Lett., 43(1983)1017-1019.
- 2) R.B.Schwarz and C.C.Koch: "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", Appl. Phys. Lett., 49(1986)146-148.
- 3) T.Fukunaga, M.Utsumi, H.Akatsuka, M.Misawa and U.Mizutani: "Structure of amorphous Se prepared by milling", J. Non-Cryst. Solids, 205-207(1996)531-535.
- 4) T.Fukunaga, S.Kajikawa Y.Hokari, Mizutani: "The structure of amorphous Se-S prepared by mechanical alloying", J. Non-Cryst. Solids, 232-234(1998)465-469.
- 5) T.Fukunaga and S.Kajikawa: "Short range structure of amorphous $\text{Se}_{100-x}\text{As}_x$ prepared by mechanical alloying", J. Non-Cryst. Solids, 250-252(1999)384-388.
- 6) H.H.Paalman and C.J.Pings: "Numerical evaluation of X-ray absorption factors for cylindrical samples and annular sample cells", J. Appl. Phys., 33(1965)2635-2639.
- 7) I.A.Blech and B.L.Averbach: "Multiple scattering of neutrons in vanadium and copper", Phys. Rev., 137(1965)1113-1116.
- 8) T.E.Faber and J.M.Ziman: "A theory of the electrical properties of liquid metals III. The resistivity of binary alloys", Philos. Mag., 11(1965)153-173.