

液体 Se-Te 混合系の構造

山口真輝^A 池本弘之^A 宮永崇史^B
富山大学理学部 弘前大学工学部

VI 族に属する Se と Te は、2 配位共有結合でできた 3 回螺旋鎖を基本構造とし、この螺旋鎖が平行に配置したトリゴナル相が安定相である。共有結合に比べて鎖間相互作用は弱く、物性や構造に大きく影響する。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) に包摂された Se・Te (Se@SWCNT、Te@SWCNT) は、孤立した 3 回螺旋鎖を形成する。液体 Se-Te 混合系では、温度の上昇あるいは Te 濃度の増加に伴って、半導体 - 金属転移を示す。本研究の目的は、半導体 - 金属転移と構造変化の関係を調べることである。

石英ガラスセルに封入された Se-Te 化合物をビームラインで融解し、Ar ガスによって数十 μm の空隙に挿入した。XAFS 測定は、KEK-PF の BL10B で、透過法により行った。

結晶、液体、そしてカーボンナノチューブ(SWCNT)中に閉じ込めた Se について、K 吸収端における XANES を Fig1 に示す。吸収端をエネルギーの原点としている。いずれのスペクトルでも、2eV 付近に大きなピークがある。6~20eV の領域では、結晶(t-Se)では 10eV と 15eV に、液体(l-Se)と Se@SWCNT では 10eV 付近にピークがある。このように、l-Se は Se@SWCNT に近いスペクトルを示している。したがって、l-Se では、共有結合で作られた 3 回螺旋鎖は残存しているが、鎖間相互作用は消失していると考えられる。すなわち、l-Se は Se@SWCNT と同様に、孤立した 3 回螺旋鎖から構成されていると考えている。

結晶 Te (t-Te) と液体 Te (l-Te) の XANES の実験結果を、Fig.2 に実線で示す。青が t-Te、赤が l-Te である。t-Te では、10、25、40、60、95eV 付近にピークがある。これに対し、l-Te においては、t-Te と同様に 10、60、95eV 付近にピークがあるが、20-40eV の領域では、25eV 付近にひとつである。

l-Te の構造解析について検討するために FDMNES(O. Bunau and Y. Joly, Self-consistent aspects of x-ray absorption calculations, J. Phys. : Condens. Matter 21, 345501 (2009))を用いてモデル計算を行い、その結果を Fig.2 に示す。一点鎖線が FDMNES の計算結果で、青の一点鎖線は 3 回螺旋鎖のトリゴナル相、赤の一点鎖線は 3 回螺旋の 1 本鎖、黒の一点鎖線は 3 配位のシート構造である。l-Te の回折実験から得られる配位数が 3 に近いので、3 配位のシート構造をモデルに加えた。FDMNES の結果を実験と比較すると、10eV、24eV、38eV、60eV にピークがあり、t-Te の特徴をよく捉えている。これに対し、一本鎖と単層シートでは、10、25、50、90eV 付近にピークがある。FDMNES のシュミレーションを実験結果と比べると、l-Te のスペクトルは、一本鎖あるいは単層シートのスペクトルに近い特徴を示している。一本鎖と単層シートのスペクトルの違いは、50eV 付近のピークが、山状であるか台地状であるかである。l-Te の 60eV のピークを拡大すると、山状になっている。これらのことから、l-Te は、l-Se と同様に孤立した 3 回螺旋鎖から構成されていると考えられる。回折実験から得られる最近接の配位数が 3 に近いことから、Te が融解に伴って 2 配位から 3 配位に変化するとの考えもあるが、XANES の結果は 2 配位のままであることを示唆している。

発表時には、液体 Se-Te 系の XANES、EXAFS の結果も併せて報告する予定である。

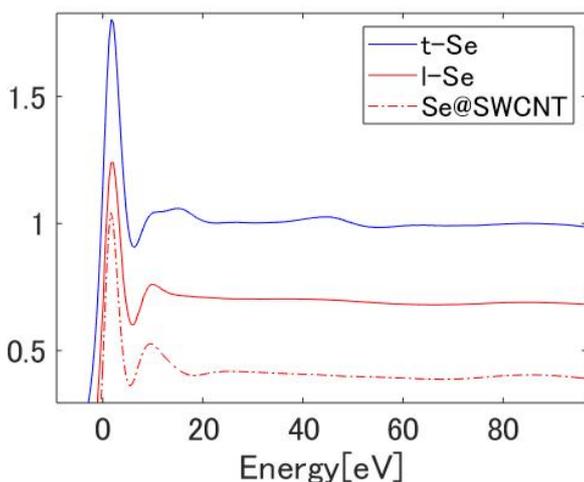


Fig1:Se-K 吸収端の XANES スペクトル

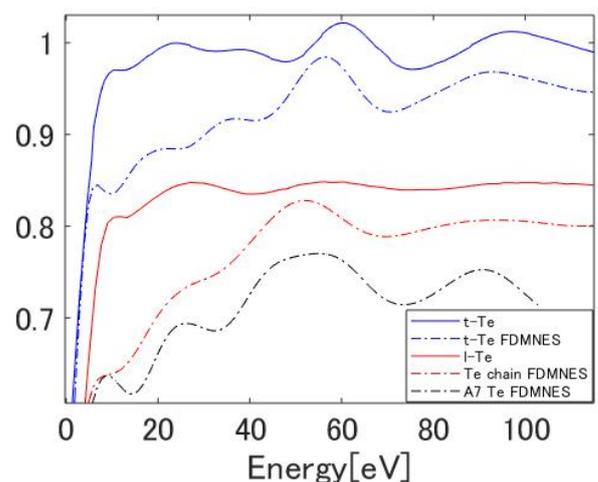


Fig2:Te-K 吸収端の XANES スペクトル