

# 机械球磨硒非晶化的 XAFS 研究<sup>\*</sup>

刘 涛, 吴自玉, 胡天斗, 张 静, 谢亚宁

(中科院高能物理所同步辐射室, 北京 100039)

赵永好, 卢 柯

(中科院金属所快速冷凝与非平衡实验室, 沈阳 110016)

**摘要:** 利用低温 EXAFS 和 XANES 方法研究了晶态 Se 在机械球磨过程中的结构变化。结果显示在球磨过程中引入链状分子间的中程无序, 破坏了分子间的结合, 而分子内 Se 原子以共价键结合, 不易被打破。

**关键词:** 硒; 扩展 X-射线吸收精细结构谱; X-射线近边吸收谱; 机械球磨; 非晶  
**中图分类号:** TG111      **文献标识码:** A

## 引言

硒不仅是对人体起重要作用的一种微量元素, 亦是静电复印、光电技术、半导体器件应用方面的重要组成部分。由于其独特的环状和链状结构, 也是理论和实验结构研究的重要材料<sup>[1,2]</sup>。高能球磨法也称机械合金化是一种合成材料新工艺, 已成功制备出纳米晶纯金属、不互溶体系固溶体纳米晶、非晶合金、纳米金属间化合物及纳米金属-陶瓷复合材料等<sup>[3]</sup>。

研究表明<sup>[4]</sup>, 经过一定时间的球磨, 可导致硒的非晶化。球磨过程产生大量的位错、晶界等结构缺陷是导致非晶化的原因。以往的研究多集中于合金、金属和类金属组分, 对以共价键结合的体系则涉及很少。由于硒具有与某些聚合物和生物分子类似的结构特征, 研究其机械球磨过程的结构变化, 可望对这类材料的结构和性能有更深入一步的了解。本文利用 EXAFS 和 XANES 方法对晶态 Se 在机械球磨过程的局域结构变化进行研究。

## 1 实验过程

X 射线衍射表明晶体硒为螺旋状三方形。将晶体硒粉末在高速球磨机内球磨, 氩气保护。将不同球磨阶段(球磨 40、120、250 min)的硒取出, 在粉末 X 射线衍射仪上测量衍射谱, 结果表明 250 min 以后样品已完全非晶化, 衍射结果见文献[4]。硒的 K 边 EXAFS 测量在 BSRF 的 4W1B 光束线上, 在低温(77K)下以透射方式进行, 束流强度为 60~80 mA, EXAFS 数

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2000-11-20

基金项目: 中科院金属研究所快速凝固与非平衡实验室开放基金资助项目

作者简介: 刘涛, 男, 1966 年生, 副研究员。

据处理用 EXCURV<sup>92</sup> 软件(Daresbury),  $k^2$  加权, 在  $26\text{nm}^{-1}$  到  $160\text{nm}^{-1}$  全谱拟合, 用 H-L 势函数.

近边计算基于单电子近似的多重散射理论<sup>[5]</sup>. 通过中性原子电荷密度的叠加, 利用 Mattheiss 规则构造团簇的电子密度和库仑势. 使用  $Z+1$  近似模拟空穴的电荷弛豫过程. 利用 H-L 势函数代表电子交换相互势. 考虑到空穴寿命和能量分辨率, 计算谱由一个 Lorentzian 函数卷积, 全宽度为  $3.3\text{ eV}$ .

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 硒的结构模型

固态硒有五种同素异构体,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -单斜晶体, 两种三方形晶体和非晶态硒( $\alpha$ -Se), 其中  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -单斜晶体是由  $\text{Se}_8$  环以不同堆垛形式构成的. 三方形硒中一种是由螺旋状大分子链 $[\text{Se-}]_n$  组成, 链沿  $c$  轴方向伸展, 每一螺旋周期为三个原子; 另一种硒是由  $\text{Se}_6$  环堆垛形成的. 在  $\text{Se}_8$  环和 $[\text{Se-}]_n$  链中, 硒原子以两价共价键结合, 链和环之间以范德瓦尔斯键结合. 非晶态硒是由  $\text{Se}_8$  环和 $[\text{Se-}]_n$  链组成. 螺旋状的三方形硒是最稳定的硒, 其空间群为  $P 3_1 2 1$ , 结构如图 1 所示. 在链内最近邻的 Se-Se 键长为  $0.2374\text{ nm}$  (如图中  $bc$ ), 次近邻为  $0.3717\text{ nm}$  ( $bd$ ), 而链之间距离较远, 最近邻为  $0.3436\text{ nm}$  ( $bc'$ ), 次近邻为  $0.4366\text{ nm}$  ( $bb'$ ).

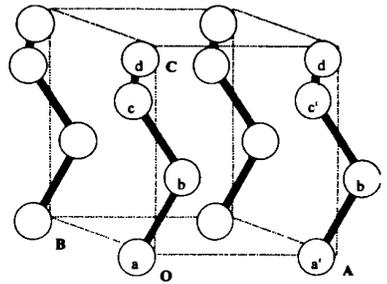


图 1 螺旋状三方形硒的结构模型  
Fig.1 Structure of helical trigonal Se

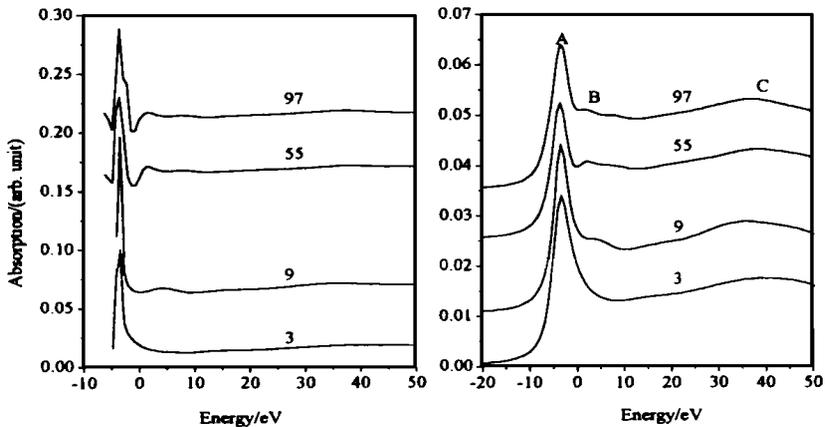


图 2 由单电子多重散射理论计算出的不同 Se 团簇原子数下的理论 XANES 谱

Fig.2 MS calculation of Se  $K$ -edge XANES in trigonal Se by using clusters with 3, 9, 55, 97 atoms

### 2.2 XANES 研究

图 2 的计算以螺旋状三方形硒为模型, 右图为左图卷积的结果( $3.3\text{ eV}$ ), 几个特征峰在图中用 A、B、C 表示. 当 Se 仅与链内的两个最近邻原子配位时, 产生较强的 A、C 特征峰, 而 B 峰不明显; 当团簇原子数增加到 9 个, 即包含了链间的四个最近邻配位和链内的两个次近

邻时, B 峰开始出现, 这说明 B 峰主要是由于 Se 原子链间的相互作用产生的. 当团簇原子数进一步增加时, B 峰分裂为两个峰, 同时 C 位峰的强度增加, 55 个原子的团簇已经包含了一个中心 Se 原子, 加上 2Se(0.2373 nm, 链内), 4Se(0.3436 nm, 链间), 2Se(0.3716 nm, 链内), 6Se(0.4366 nm, 链间), 4Se(0.4470 nm, 链间), ..., 4Se(0.6765 nm, 链间) 等多个不同键长的配位原子, 涉及到几条 Se 链之间的相互作用和多重散射效应, 叠加的结果使得 B 位峰发生分裂.

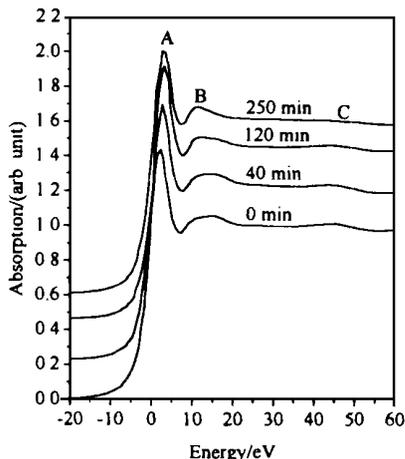


图 3 测量到的几种球磨硒样品的 X-射线近边吸收谱

Fig. 3 Experimental Se K-edge XANES for Se milled at different stages

图 3 为实验测量得到的未磨样品及不同球磨时间硒样品的近边吸收谱. 可以看出, 由于 Se 的 3d 电子全满, 在主吸收峰(A)之前并没有出现过金属常有的边前小吸收峰, 其中 A 峰可归结为  $1s$  到  $4p$  间的偶极跃迁. 可以看到, 随着球磨时间的增加, B 峰变得越来越尖锐, 同时 C 峰的强度略有减小. 对照图 2 的计算结果, 可以这样来理解: 即球磨削弱了 Se 原子链间的相互作用, 特别是更远链间的相互影响, 使得在经过球磨的样品中, 链内的最近邻作用和链内的作用表现得更明显, 而远程作用的影响

被削弱了, 从而使得 B 峰由弥散变得尖锐. 但 B 峰并未消失, 说明球磨并未完全使链与链分离.

### 2.3 EXAFS 研究结果

为进一步研究球磨对 Se 原子链间的影响, 对 EXAFS 部分进行了定量分析. 图 4 是未磨样品及几种球磨硒样品的径向结构函数(相移为最近邻 Se-Se 配位的理论值), 位于 0.23 nm 附近的 A 峰对应于中心硒原子的第一配位层, 是由链内的两个最近邻原子贡献的. 宽化的 B 峰来自于链间的最近邻和链内的次近邻, 在 0.43 nm 附近的 C 峰可归结为链内的次近邻. 随着球磨时间的增加, 主峰以外的配位峰强度降低很快, 球磨 250 min 的样品已表现出非晶特有的短程序结构特征, 而主峰的变化不明显. 这表明球磨过程中 Se 的最近邻配位结构没有明显的变化, 说明 Se 仍是以折叠了的链状结构存在, 长时间的球磨并没有破坏这种链状的结构, 但高配位层的强度明显减小, 说明中程序发生了改变. 这种变化与非晶硒的晶化过程正好相反<sup>[7]</sup>.

为进一步说明问题, 对实验结果作了全谱拟合, 如图 4 所示. 拟合时配位参数由模型计算所得, 相移和背散射振幅由理论计算, 配位层限制在 4 层. 考虑到球磨过程难以打破 Se 的链状结构, 作为一种近似, 在拟合时将配位数固定, 考虑其他参数得变化, 所得结果见表 1.

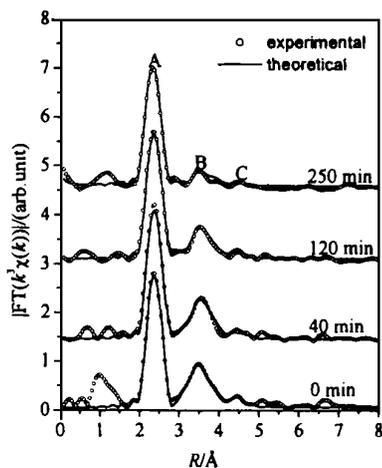


图 4 是几种球磨硒样品的径向结构函数, 点线为实验值, 实线为计算值

Fig. 4 Fourier transformed spectra of Se milled at different stages, dot line: experimental, solid line: fitted results

**表 1** 在不同时间球磨硒的 EXAFS 第一、二、三、四配位(配位数分别为 2、4、2、6)的拟合结果,  $N$  为配位数,  $R$  为相应的键长,  $\sigma^2$  为无序度因子, 误差分别为为 10%, 0.001nm, 10%.

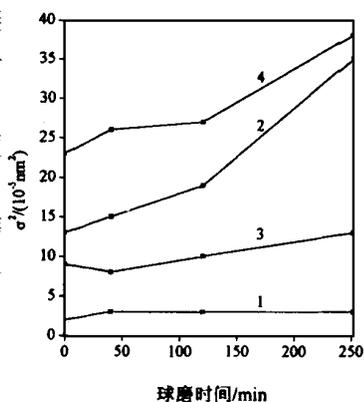
**Tab.1** The fitted results for the first, second, third and fourth coordination shell milled at various time, with coordination number 2, 4, 2, 6. The error bars are estimated to be 10%, 0.001nm, 10% for  $N$ ,  $R$  and  $\sigma^2$ , respectively

样品	$N$	$R / \text{nm}$	$\sigma^2 / 10^{-5} \text{nm}^2$	样品	$N$	$R / \text{nm}$	$\sigma^2 / 10^{-5} \text{nm}^2$
0	2	0.237	2	120	2	0.238	3
	4	0.337	13		4	0.340	19
	2	0.373	9		2	0.370	10
	6	0.437	23		6	0.438	27
40	2	0.238	3	250	2	0.235	3
	4	0.339	15		4	0.341	35
	2	0.372	8		2	0.369	13
	6	0.438	26		6	0.436	38

根据图 1 的结构模型, 可知第一、第三配位层对应于链内原子的第一、第二近邻, 第二、第四配位层对应于链间原子的最近邻和次近邻. 由表 1 看出, 尽管球磨引入大量的晶界、位错等结构缺陷, 但链内 Se-Se 配位结构变化不大, 无序度略有增加, 键长略有减小, 说明球磨过程并没有打破链内的共价键结构. 键长和无序度因子的微小变化可能是由于球磨导致的晶体长程序的变化造成的, 晶体颗粒减小, 位于晶界和表面上原子所占的比例增加, 造成表面原子键长的收缩. 另外也可以表明, 与晶态 Se 相比, 由于链间的作用被削弱, 使得链内的共价键作用增强.

与链内结构相比, 链间结构则变化很大. 图 5 表明链间的无序度因子相对于链内增大的更快, 这种变化是可以理解的, 因为链状分子间是靠较为松散的 Van der Waals 力结合, 容易被打破. 由表 1 的数据还可知, 最近邻链间距  $bc'$  由 0.337 增加到 0.341, 而次近邻  $bb'$  变化不大, 由此推测球磨使得最近邻的 Se 链绕  $b'$  位发生了一定角度的偏转, 这种键角的无序导致了晶格排列的无序.

在金属材料中, 由于金属键的无方向性和恢复特性, 很难通过球磨在单质中获得非晶相, 球磨的结果一般是晶粒逐渐减小, 最后得到纳米尺度的多晶体. 而由共价键结合的 Se 晶体由于其结构的特殊性, 球磨可破坏分子间的结合力, 使得晶体失去长程序, 甚至在一定程度上部分失去分子间的短程序, 而达到非晶化. 这表明两者有很大的不同. 机械球磨过程是一个复杂的过程, 在球磨过程中引入大量的结构缺陷, 如晶界、位错等, 伴随大量内应力和原子的互扩散, 从而使得体系的自由能增高, 如晶态材料的自由能增大到一定程度, 非晶体系变得稳定, 就有可能发生晶态到非晶态的结构相变. 由于硒结构的特殊性, 分子间的无序引起的应力和畸变必然很大, 自由能的增大必然更加明显, 其非晶化过程是容易理解的. 除球



**图 5** 对应第一(1)、二(2)、三(3)、四(4)配位层的无序度因子随球磨时间的变化

**Fig.5** Disorder factors of first, second, third and fourth coordination shell as a function of milling time

磨以外, 离子辐照, 高压同样容易破坏 Se 晶体的长程有序, 使其非晶化.

### 3 结论

XAFS 结果表明球磨过程中, 晶态 Se 能够转化为非晶 Se, Se 链内受的影响较小, 链间作用由于无序的增加而减弱, 破坏了晶体的中程序.

#### 参 考 文 献

- [1] Ungar P, Cherin P. The Physics of Selenium and Tellurium[M]. Edited by W. Charles Cooper. Oxford: Pergamon, 1969. 223.
- [2] Kasap S O, Aiyah V, Polischuk B, Baillie A. X-ray sensitivity of a-Se for X-ray imaging with electrostatic readout [J]. J. Appl. Phys., 1998, 83 (6):2879~2887.
- [3] 刘涛, 徐祖雄. 纳米结构材料[M]. 见功能材料学概论. 马如璋, 蒋民华, 徐祖雄主编. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 464~477.
- [4] Fan G J, Guo F Q, Hu Z Q, *et al.* Amorphization of selenium induced by high-energy ball milling [J]. Phys. Rev. B, 1997, 55, 11010.
- [5] Wu Z Y, Gota S, Jollet F, *et al.* Characterization of iron oxides by x-ray absorption at the oxygen K edge using a full multiple scattering approach [J]. Phys. Rev. B, 1997, 55: 2570 ~ 2577.
- [6] Stern E A, Siegel R W, Newville M, *et al.* Are nanophase grain boundaries anomalous? [J] Phys. Rev. Lett., 1995, 75: 3874~3877.
- [7] Zhao Y H, Lu K, Liu T. EXAFS study of structural characteristics of nano-crystalline selenium with different grain sizes [J]. Phys. Rev. B, 1999, 59, 11117~11120.

## Amorphization of Selenium Induced by Ball-Milling: An XAFS Study

LIU Tao, WU Zhi-yu, HU Tian-dou, ZHANG Jing, XIE Ya-ning

(Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Beijing 100083, P. R. China)

ZHAO Yong-hao, LU Ke

(State Key Laboratory for RSA, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

**Abstract:** The extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and respective near-edge absorption spectra (XANES) were recorded at low temperatures for selenium ball-milled at various stages. The results prove that ball milling has induced middle-range disorders of intrachain coordinations, while the interchain structure of Selenium changes small due to the very strong covalent interaction.

**Key words:** Selenium; extended X-ray absorption fine structure and near-edge absorption structure spectra; ball-milling; amorphization