



Title	非晶セレンの結晶化と光照射効果
Author(s)	上野, 時宏; Ueno, Tokihiro; 村岡, 正三 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 74, 19-26
Issue Date	1975-03-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41263
Type	departmental bulletin paper
File Information	74_19-26.pdf



非晶セレンの結晶化と光照射効果

上野時宏 村岡正三*

嶋田達郎** 小田島 晟

(昭和49年7月31日受理)

Crystallization of Amorphous Selenium and Effects of Illumination on Its Growth

Tokihiro UENO Shozo MURAOKA*

Tatsuro SHIMADA** Akira ODAJIMA

(Received July 31, 1974)

Abstract

Morphologies and growth rates of spherulites grown on amorphous selenium in a temperature range of 33 to 189°C, in bulk and in thin film, were examined under a photo- and electron-microscope. Electron diffraction reveals that the *c*-axis of the crystallites is in parallel with the substrate and perpendicular to the radial direction, which indicates no twisting lamella texture. Abrupt thickening of the lamella formed in the spherulite is observed above 120°C in the bulk samples. The growth rate along the radius, however, increases monotonically up to 170°C and then decreases, which is explained satisfactorily from a view-point of nucleation theory. For the bulk samples growth rates under illumination are at least one order of magnitude higher than in dark conditions. While the spherulite on the surface of bulk samples grows in three dimensions in dark, under illumination it grows in two dimensions with a thickness of about 1 μm. The thickness 1 μm corresponds to one absorption depth of amorphous selenium at 2 eV, which is close to the dissociation energy of the Se-Se bond. At the substrate-film interface the growth rates are higher than those of the bulk samples. However, the former is not affected by illumination under the present conditions.

1. はじめに

非晶セレンはカルコゲナイド系ガラスの一つであるが、この系のガラスには、1968年の Ovshinsky の報告¹⁾以来、電気的スイッチングおよびそのメモリ作用、また光メモリ作用などの興味ある現象が見い出されている。光メモリ作用は、光による非晶質の結晶化が主な原因とされている²⁻⁴⁾。

非晶セレンの結晶化速度が光照射により著しく増大することが報告されているが^{5,6)}、結晶化の温度範囲、照射光の波長依存性などに関して、まだ問題点が多い。また、その結晶化速度は、

工学部応用物理学科応用数理解物理学講座

* 現在： 信越半導株式会社

** 現在： ブリジストンタイヤ株式会社

他の物質と接触している境界においても著しく増大することが見出されている^{7,8)}。非晶セレンは、主として(-Se)_p鎖状分子よりできていますので高分子物質と比較されるが、Se₈環状分子も含んでいること Se 鎖が切れやすいことなどが高分子物質と異なり、物性的面でも特異性を示すことになる^{9,10)}。

本研究では、非晶セレンの結晶化に際し、球晶の成長速度とか形態が試料の作成条件などにより著しく異なること、また球晶の成長機構をしらべ、とくにこれまでの報告^{5,6)}よりも広い温度範囲で光照射下での球晶成長の機構の検討がなされている。

2. 実験方法

純度 99.999% (和光純薬) の試料を用いて、バルクと薄膜の二種類の非晶質試料を作成した。これらの試料に含まれる長い鎖状分子 (-Se)_p の割合は、溶剤に二硫化炭素を用いたソクスレー抽出法⁹⁾により測定した。

アルゴンガス中で 250°C に 30 分間保持した後 0°C に急冷したバルク試料を用い、表面に形成された球晶の形態と成長速度を、反射型光学顕微鏡により観測した。また、透過型の偏光顕微鏡を用い、厚さ 2 μm の蒸着膜に対して雲母基板との境界に形成された球晶の形態と成長速度を、基板側から観測した。結晶化には、顕微鏡の載物台にのせた小型電気炉 (±0.5°C で制御) を用い、33~189°C の温度領域で加熱した。顕微鏡写真の撮影には、12 W のタングステンランプを用い 10 秒以下の露出をしたが、高温側ではこの露光によって成長速度が増大するのでその補正を行った¹¹⁾。光照射には 250 W 超高圧水銀灯を用い、顕微鏡照明用の光学系を通して試料表面を照射した。ただし、赤外部は濃度 1% の塩化第二銅溶液フィルターで取り除いた。

電子線回折用の試料は、ガラス容器中に厚さ 2000 Å の蒸着膜を封入、熱浴により加熱して結晶化させた。結晶化温度は 100°C と 125°C で行い、その後試料を蒸溜水中に浸し、基板から蒸着膜をはがした。

バルク試料はガラス容器中に真空封入し、400°C に 1 時間保ち、100~150°C の熱浴中にて急冷、約 1 時間おいて結晶化させた。その後、試料を破壊し球晶断面の写真を C-Cr 二段レプリカ法により撮影した。Cr によるシャドウイングの角度は 45° であった。

3. 実験結果

3.1 球晶の構造

A) 光学顕微鏡による観察: Fig. 1 にバルク試料の表面に形成された球晶の光学顕微鏡写真の例を示す。Fig. 1(a) は、90°C、3 時間加熱したとき形成された非照射の球晶である。100°C 以上になると中心から放射状に伸びた組織が見られるようになる。Fig. 1(b) は、光照射下で 100°C、13 分間加熱したとき形成された球晶の写真である。非照射のものとは明らかに異なっており、枝を持った“sheaf-like”で、放射状の組織が中心から伸びている。Dresner と Stringfellow⁵⁾ が光照射下で蒸着膜表面に、また Fitton と Griffiths⁷⁾ がガラス容器とバルク試料の接触面に形成させた球晶の形態と類似している。

Fig. 2 にバルク試料の球晶の断面を示す。Fig. 2(a) は非照射、100°C、67 分間加熱した場合で、球晶断面が半球状になっている。Fig. 2(b) は、光照射下、130°C、7 分間加熱した場合で、直径約 50 μm、厚さ約 1 μm の板状の二次元的球晶が形成されている。図の左上には内部に形成される球晶は球状であることがみられる。80°C で結晶化させた直径 60 μm の球晶についてもやはり厚さは 1 μm であった。

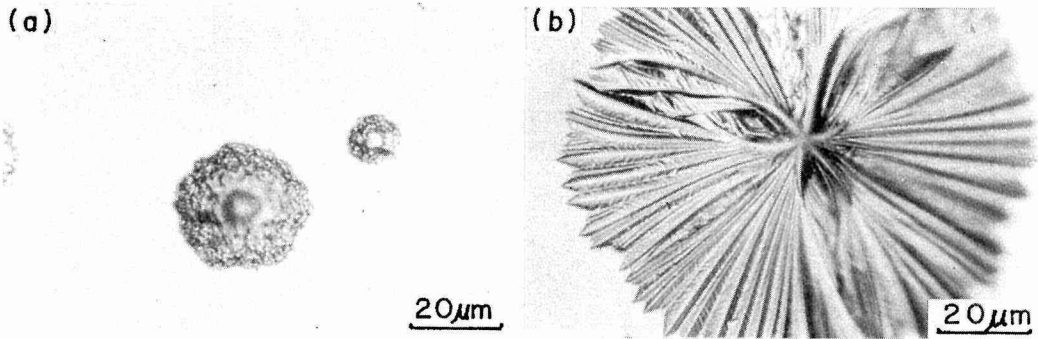


Fig. 1. Spherulites grown on the surface of the bulk samples by heating (a) at 110°C for 3 hr in the dark condition and (b) at 100°C for 13 min under illumination.

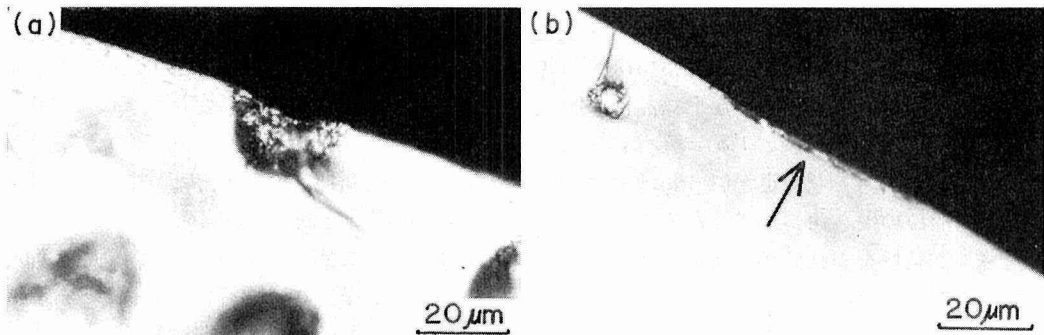


Fig. 2. Fractured cross-sections of spherulites grown on the free surface of the bulk samples: by heating (a) at 100°C for 67 min in the dark condition and (b) at 130°C for 7 min under illumination. The arrow indicates the cylindrite.

Fig. 3に蒸着膜の基板境界に形成された球晶を直交ニコルで撮影した例として、非照射、90°C、26分間加熱した場合を示す。半径方向に真直に伸びた組織によって境界のはっきりした幾つかの扇形に分かれる。膜と基板の境界面に形成された球晶が蒸着膜の表面まで成長している様子は認められなかった。境界面に形成された二次元的球晶形態の光照射による変化については、コントラストが不十分で観測できなかった。

B) 電子顕微鏡による観察: 厚さ2000 Åの蒸着膜を125°Cで90秒間加熱したとき形成された球晶の一部の電顕写真をFig. 4(a)に示す。球晶は扇形の結晶粒から成っており、同心円状とおぼしき組織が見られる。扇形の結晶粒のうち、Cの部分の電子線回折パターンをFig. 4(b)に示す。[110]方向がほぼ半径方向に一致しており、これと垂直なc軸が膜面内にあることが(001)面のパターンからわかる。この結果は、Fig. 4(a)のAからFの部分のパターンでも変わら

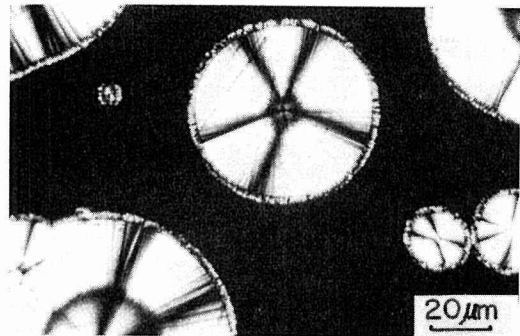


Fig. 3. Spherulites grown at the substrate-film interface by heating at 90°C for 26 min in the dark condition.

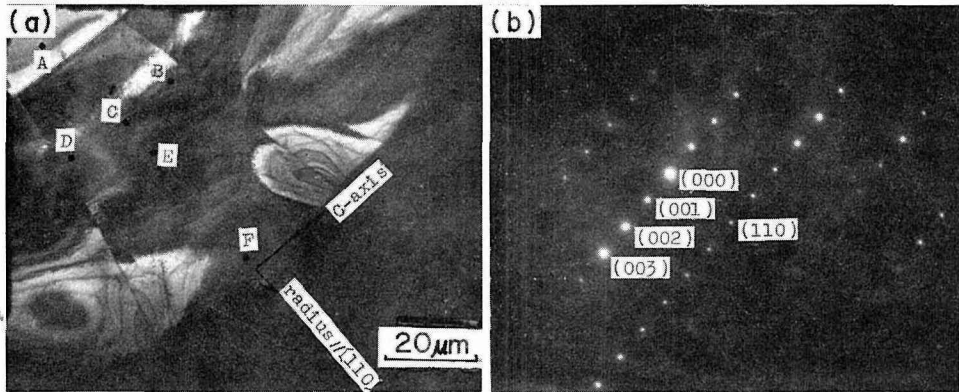


Fig. 4. (a) Electronmicrograph and (b) electron diffraction pattern of a spherulite grown on thin film.

なかった。これより、Griffiths⁷⁾らが報告している球晶のいわゆる“ねじれ構造”は認められない。われわれの結果は Bolotov と Muraev¹²⁾, Coughlin と Wunderlich¹³⁾と一致した。さらに、電子線回折により、隣り合った扇形結晶粒の間では、結晶粒の方位が不連続に変化していることがわかった。たとえば、Fig. 4(a)に示す隣り合う扇形粒間については、約 30° ずれていたが、この値は同一の球晶内でも一定というわけではない。100°Cで2分間加熱してできた球晶についての結果も扇形粒の中心角が小さくなることを除いて、125°Cの場合と同じであった。

バルク試料を100°Cから150°Cの範囲で1時間結晶化させて内部に形成された球晶断面のレプリカ写真を撮影した。多くの文献^{7,8,13~15)}が示すように、半径方向に放射状に成長した組織により球晶が形成されていることがわかった。この組織内では、半径に垂直方向に無数の筋が見られる。Fig. 5(a)は100°Cで加熱した場合の球晶の一部の写真である。半径の垂直方向に、↔じるしで示すように、数千Åの幅をもつラメラ状の組織が見られる。Fig. 5(b)は126°Cで加熱した試料の写真である。数μm以上の幅をもったラメラ状の組織が↔じるしのように観察される。このようにしてラメラの平均厚さが約120°Cを境として急激に変化することが見出された²³⁾。

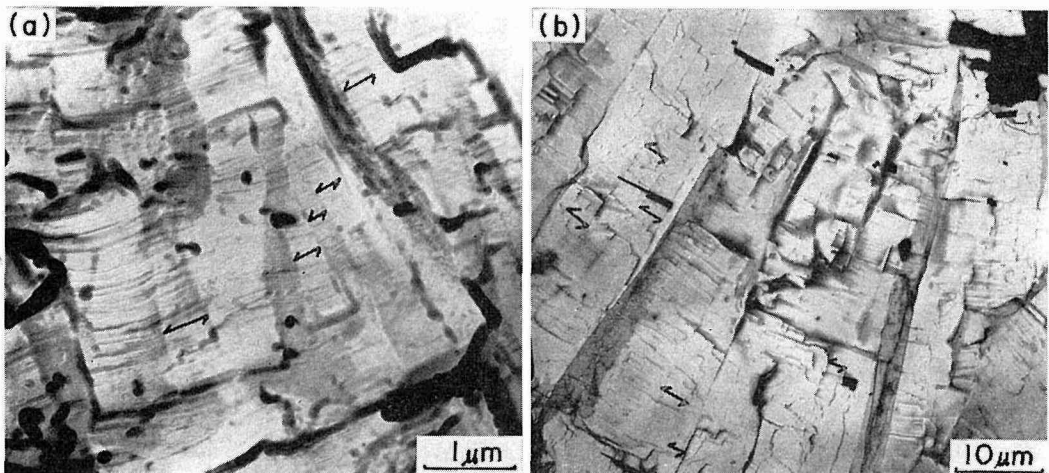


Fig. 5. C-Cr replica showing cross-sections of the pherulite in the bulk samples: by heating (a) at 100°C for 1 hr and (b) at 126°C for 1 hr. The arrow indicates the lamella thickness.

3.2 球晶成長速度の温度依存性

多くの報告¹⁶⁻²¹⁾が示すように、孤立した球晶の半径は、加熱温度一定のとき、時間に比例して増大した。2.1で述べたように、写真撮影の際の露出光による影響を補正してから求めた成長速度 G の温度依存性を Fig. 6 に示す。バルク試料の表面に形成された球晶は、光照射の有無にかかわらず 170°C 付近に極大を示す。しかし、 G の値は光照射によって一桁以上大きくなっている。その低温側では近似的に $\log G \propto 1/T$ の関係が見られ、その勾配すなわち見かけの活性化エネルギーは光照射によりやや小さくなる。

蒸着膜については、 G の値が著しく大きく 130°C 以上では成長が早すぎて測定困難であった。直線性はやや失われているが、近似的に $\log G \propto 1/T$ の関係を求めると、その勾配はバルクの場合より増加している。また、 G の大きさは、光照射によってほとんど影響されなかった。

最後に、作成したバルクならびに蒸着膜試料の二硫化炭素に対する溶解度を Table 1 に示す。蒸着膜試料はほとんど溶解する。バルク試料の溶解度は小さいが²²⁾ 溶融物を急冷するときの条件によって溶解度が変化する。これは試料にふくまれる Se の鎖状の長い分子がふくまれている割合が異なるからで、溶解されるのは Se 環状分子および短い Se 鎖状分子である。

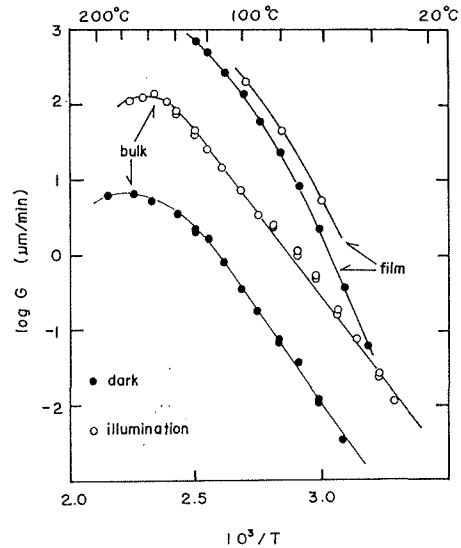


Fig. 6. Arrhenius plot of $\log G$, where amorphous selenium crystallizes under four different conditions.

Table 1. Solubility of amorphous selenium in carbon disulfide.

quenching condition	wt. %
original	9
$400^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$	10.5
$220^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$	14.8
$400^{\circ}\text{C} \rightarrow 220^{\circ}\text{C} \rightarrow -196^{\circ}\text{C}$	22.4
evaporated film	100

4. 考 察

セレン球晶の成長機構が単純でないことは、前述のように結晶化の条件によってその形態が多様なことよりも理解できよう。球晶の成長について多くの研究があるにもかかわらず、成長速度と形態との関連性についてのくわしい報告はこれまでにみられない。

3.1で述べたような“sheaf-like”な放射状の組織は一般に成長速度が早くなるとできるものである。すなわち、これは非照射下でも結晶化温度が高くなると認められるが、光照射によって成長速度が増大するとき、Fig. 1(b)のように著しく sheaf-like の特徴を表わす。バルクの非晶セレンとガラス容器との境界面に成長する球晶も成長速度が異常に大きく sheaf-like の構造をとる⁷⁾。蒸着膜と基板の境界の球晶は Fig. 6 からわかるように成長速度が甚だ大きいので境界面には成長速度を大きくする何等かの要素があると考えられる。しかし、後者の場合の形態は sheaf-like とは言えない。バルクと蒸着膜とでは Se の長い鎖分子の濃度がかかなり異なることが、Table 1 よりわかるが、このことが形態に影響を与えているかもしれない。何故に、蒸着膜の境界面にできる成長速度の大きい球晶が枝分れしない regular type で、いわゆる“cylinderite”構造⁸⁾になるかは今後の研究に待たねばならない。

セレン球晶の成長過程は、これまで高分子球晶と比較対応されることが少なくなかった^{7,15,20)}。3.1で述べたように、セレン球晶内のラメラが高分子のようにねじれた形態をとってはいないが、結晶化温度を120°C以上にすると、球晶の成長端で厚さ約2000 Åのラメラが内部では約1 μにその厚さが不連続的に変化しているのが電子顕微鏡の観察により認められた²³⁾。このためにラメラ長が約120°Cを境として急激に厚化することになる²³⁾。このことはCrystal²⁰⁾、Wunderlichら¹³⁾が報告したセレン球晶の二次結晶化に対応するもので、120°C以上になるとラメラの表面で再結晶化が起こり、それによって球晶が半径方向とともに、その垂直方向(微結晶のc軸方向)にも三次元的な成長を始めるものと考えられる。Hamada²¹⁾は成長速度Gの温度依存性もまた125°C付近で不連続になると報告しているが、Fig. 7のわれわれの測定データでは不連続性が全く見られない。

高分子の場合では、結晶化の運動論的機構はきわめて複雑であるが、成長速度の温度依存性は一般に古典的な核生成理論によって説明されている²⁴⁾。セレン球晶の成長速度もFig. 7のようにある温度で極大をもつ単調な関係になるが、このことから成長が核形成機構にもとづいていると考えてよい。このときの成長速度Gは次式で与えられる。

$$\ln G = \ln G_0 - \frac{JE}{kT} - \frac{CT_m}{JT \cdot T}, \quad JT = T - T_m \quad (1)$$

ここで、 G_0 は比例定数、 JE は固液界面を通しての輸送の活性化エネルギー、また JT は過冷度で、 T が融点 T_m に近づく程成長速度がおそくなることが(1)式の第三項からわかる。一方、低温では第三項は第二項に対して無視される。第二項については、高分子球晶の成長では分子鎖セグメントの自己拡散が粘弾性挙動と本質的に同じ機構に従うとして、Williams-Landel-Ferryの式(WLF式)で表わすことができ、第二項は

$$\frac{JE}{RT} = 2.303 \cdot C_1 \cdot C_2 / (C_2 + T - T_g) \quad (2)$$

で与えられる。ここで T_g はガラス転移温度、 C_1 、 C_2 のパラメータは、それぞれ17.44, 51.6の値をとる。CrystalはSe蒸着膜の球晶成長の測定結果が(2)式をそのまま用いることによってよく説明されると報告している²⁵⁾。(2)式によれば温度が T_g に近づくとき見掛上の流動の活性化エネルギー JE が急激に増大するので、(1)式にこれを導入するとき低温側で $\ln G$ が T^{-1} に比例しないが、Fig. 6の結果は低温側でかなり良い直線性を示している。したがって、結晶化の活性化エネルギー JE は(2)式と異なり温度に依存しないと考えるべき。このような仮定のもとに、Fig. 6の勾配から求めた活性化エネルギーの値をTable 2に与える。バルク球晶に対して非照射下で求め

Table 2. Activation energy of crystallization.

author	JE (eV)
	bulk surface
present authors	1.02
Sato & Kaneko ¹⁶⁾	1.12
Keck ¹⁷⁾	1.05
Hamada <i>et al.</i> ¹⁹⁾	1.08
	substrate-film interface
present authors	1.47
Kim & Turnbull ⁸⁾	1.42

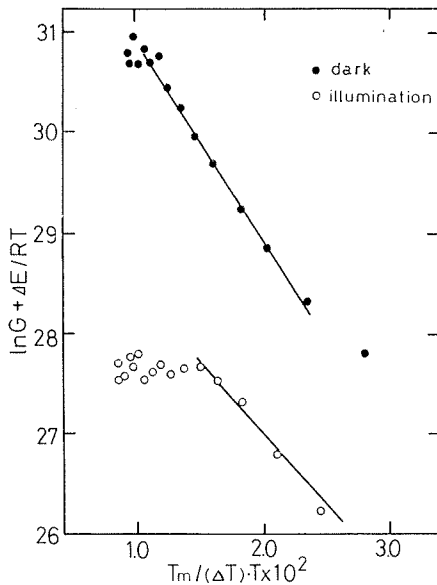


Fig. 7. Variation of $(\ln G + \Delta E/RT)$ as a function of $(T_m/\Delta T) \cdot T$.

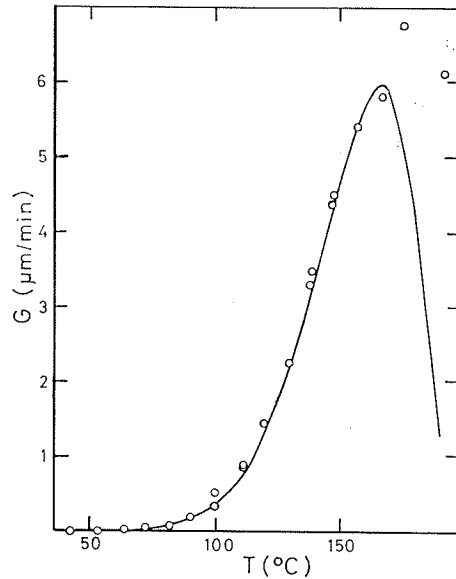


Fig. 8. Temperature dependence of radial growth rate of spherulite.

られたわれわれの値は、これまでの報告とよい一致をみた。また蒸着膜—基板境界の球晶は、バルクの場合よりも活性化エネルギーの値が大きくなるが、この値は Kim-Turnbull らの値⁸⁾と一致した。このような ΔE の値の相異は非晶セレンにふくまれる Se_8 環状分子の濃度の相異に依存するのか、あるいは境界面という条件にもとづくものか現在のところわからない。

高温側では(1)式の第三項が無視できなくなるので、第二項を左辺にまわして、 $\ln G + \Delta E/kT$ を $T_m/(\Delta T) \cdot T$ の関数として表わす。蒸着膜の場合は Fig. 6 に示すように高温側のデータが不十分なので行わなかったが、Fig. 7 のように非照射のバルク球晶ではかなりよい直線性を示すのでその勾配から(1)式の第三項の係数 C が求まる。このようにして、各項の係数を決めることにより非照射下のバルク Se 球晶の成長速度の温度依存性が計算されるが、測定データとの一致は、Fig. 8 に示すように、最大成長速度を越える融点側をのぞくと極めてよい。

一方、光照射の場合は、Fig. 7 に示すように、 140°C 以下で明らかに直線からはずれる結果になる。このようにバルクセレンの球晶成長が光照射により著しく変わることは、興味あることであるが、これは光エネルギーが熱エネルギーに変換されて結晶化に寄与するのでないことがたしかめられている。光の果す役割について、Dresner と Stringfellow⁹⁾ はフォトンによる正孔—電子対の生成をあげ、成長速度は、このうち、正孔の結晶—非晶境界への移動により促進されると説明している。ちなみに、非晶 Se のバンドギャップは 2.5 eV である²⁶⁾。一方、Paribok-Aleksandrovich⁶⁾ は非晶セレンの黒化度の測定から 2.5 eV 以下のフォトン・エネルギー領域でも 2.2 eV 以上であれば成長速度が増加することを見出した。3.1 で述べたように照射下における板状球晶の厚さが 10^{-4} cm であることは、 2.0 eV のフォトンに対する非晶セレンの吸収係数が 10^4 cm^{-1} であること²⁵⁾ を考えると、水銀灯の光源からの光に対して 2.0 eV 以上のフォトンが非晶セレンの表面層に吸収され、その部分が結晶化を促進していると推察できる。この値は Se—Se 結合の解離エネルギー (1.8 eV) に近いので、Se 鎖が切れたり、 Se_8 環状分子が開環することが結晶化のさいに起こり、これにより成長が促進されると考えることができよう。したがって光照射下

での成長速度の温度依存性は(1)式で与えたような古典的核生成理論では簡単に説明されない筈であり、その機構についてはさらに考察を深める必要がある。

最後に、本研究における電子線回折ならびに電子顕微鏡の写真の撮影には応用 X 線・粒子線講座のお世話をいただいた。同研究室の佐藤進一教授ならびに諸学兄に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett. **21** (1968), 1451.
- 2) J. Feinleib, J. deNeufville, S. C. Moss and S. R. Ovshinsky: Appl. Phys. Lett. **18** (1971), 254.
- 3) A. Hamada, T. Kurosu, M. Saito and M. Kikuchi: Appl. Phys. Lett. **20** (1972), 9.
- 4) K. Weiser, R. J. Gambino and J. A. Reinhold: Appl. Phys. Lett. **20** (1972), 9.
- 5) J. Dresner and G. B. Stringfellow: J. Phys. Chem. Solids **29** (1968), 303.
- 6) I. A. Paribok-Aleksandrovich: Soveit Physics-Solid State **11** (1970), 1631.
- 7) B. Fritton and C. H. Griffiths: J. Appl. Phys. **39** (1968), 3663.
- 8) K. S. Kim and D. Turnbull: J. Appl. Phys. **44** (1973), 5237.
- 9) G. Briegleb: Z. physikal. Chem. **144** (1929), 321.
- 10) M. C. Coughlin and B. Wunderlich: J. Polymer Sci. Polymer Phys. **11** (1973), 1735.
- 11) 村岡正三: 修士論文 (北海道大学, 1974).
- 12) I. B. Bolotov and E. A. Muraev: Soviet Physics-Solid State **8** (1966), 1295.
- 13) M. C. Coughlin and B. Wunderlich: Kolloid. Z.u.Z. Polymere **250** (1972), 417; Polymer Lett. **10** (1972), 57.
- 14) 藤間嘉雄, 中川敏男: 日本化学雑誌 **87** (1966), 422.
- 15) R. G. Crystal: J. Polymer Sci. **A-2**, **8** (1970), 1755.
- 16) T. Sato and H. Kaneko: Techn. Rep. Tohoku Univ. **14** (1950), 45.
- 17) P. H. Keck: J. Opt. Soc. Am. **42** (1952), 221.
- 18) L. E. Hedman: Ark. Fys. **21** (1962), 161.
- 19) S. Hamada, T. Sato and T. Shirai: Bull. Chem. Soc. Japan **40** (1967), 864.
- 20) R. G. Crystal: J. Polymer Sci. **A-2**, **8** (1970), 2153.
- 21) S. Hamada: Bull. Chem. Soc. Japan **44** (1971), 104.
- 22) S. Muraoka, T. Ueno and A. Odajima: Japan J. Appl. Phys. **13** (1974), 1459.
- 23) 嶋田達郎: 修士論文 (北海道大学, 1973).
- 24) I. Sanchez: J. Macromol. Sci. Revs. **C10** (1974), 113.
- 25) T. S. Moss: *Optical Properties of Semiconductors* (Butterworths, London, 1961), p. 153.
- 26) J. L. Hartke and P. J. Regensburger: Phys. Rev. **139** (1965), A 970.