

Ge-Se 系ガラスの結晶化過程の組成依存性

水本 卓¹⁾・境 健太郎²⁾・横山 宏有³⁾・吉野 賢二⁴⁾・碓 哲雄⁵⁾・前田 幸治⁴⁾

Composition dependence of crystallization process on germanium selenide glasses

Suguru MIZUMOTO, Kentaro SAKAI, Hirosumi YOKOYAMA,
Kenji YOSHINO, Tetsuo IKARI, Kouji MAEDA

Abstract

A new phase, Φ , was reported in Ge-Se chalcogenide system recently. We prepared four kinds of Ge-Se glasses and annealed there for various temperatures and times. We identified the phase by both Raman scattering and x-ray diffraction measurements. The phase was found in well annealed Se-rich ($>Ge_{30}Se_{70}$) composition glasses but not found in annealed $GeSe_2$ glass. The crystallization temperature and the apparent activation energy of the crystallization in these glasses were decreased by increasing Se fraction. The reason is accounted for a decreasing of viscosity of glasses.

Key Words:

Crystallization, $GeSe_2$, Raman spectra, Activation energy,

1. はじめに

硫化物、セレン化物、テルル化物を総称してカルコゲン化物といい、それらを主成分とする非酸化ガラスを、カルコゲン化物ガラス、あるいはカルコゲナイドガラスと呼ぶ¹⁾。カルコゲナイドガラスは多種の元素を溶かすことが可能なことから組成的に多種多様であり、多くの多成分系ガラスが得られている。カルコゲン化物ガラスの特徴は軟化点が低い、酸に強くアルカリに弱い、屈折率が高い、短波長の光の照射によって黒化や屈折率の変化を示す、可視光に対しては不透明であるが赤外光を長波長までよく透過するなどである。これらの特徴を利用して赤外線透過材料、半導体スイッチング素子、電気的メモリー素子、光メモリー素子、フォトレジスト材料などに用いられている²⁾。

例えば、カルコゲナイド系アモルファス半導体は加熱や光照射により容易に構造変化することが知られている³⁾。この熱力学的に非平衡な性質は、消去可能な光記憶素材などその応用面でもきわめて注目されている物質系である。しかし、カルコゲナイド系ガラスの相転移メカニズムやガラス構造の特徴を決める中距離構造など未だに解決されていない問題が多く残っている。その結果、製品として応用されているのにもかかわらず基礎研究に関してはいまだ発展段階であると言える。

最近、仲岡ら⁴⁾によりカルコゲナイドガラスのモデル物質としてよく用いられる Ge_xSe_{1-x} 系において $0.15 < x < 0.32$ の範囲で今まで知られていない“ Φ 相”の存在がラマンスペクトルにより報告された。しかしそのラマンスペクトルは $GeSe_2$ 低温結晶相 (LT 相) のスペクトルと 200cm^{-1} 付近において極めて似たラマンバンドを持っていた。そのため Φ 相と LT 相の結晶構造上の違いを明確にし、同時に Φ 相の出現条件を LT 相と比較する必要性がでてきた。

本研究では Ge_xSe_{1-x} ($0.15 < x < 0.33$) バルクガラスサンプルを用い、結晶化の組成依存性を調べた。特に新し

- 1) 電気電子工学専攻大学院生
- 2) 機器分析センター助手
- 3) 電気電子工学科助手
- 4) 電気電子工学科助教授
- 5) 電気電子工学科教授

い結晶相と言われている Φ 相が時間-温度-転移図 (T-T-T 図) 上でどのような条件で出現するのかを検討した。同時に、Se 含有量の変化が結晶化過程にどのような影響を与えるかを調べる目的でこの研究を行った。

2. 実験

2.1 試料作成

Ge (99.999%) と Se (99.999%) を目的のモル比で秤量して石英管に真空封入し、回転電気炉で約 1000°C に保ち 30 分おきに回転させ、10 時間熔融混合した。その後水中に落として急冷し、 $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ガラスサンプル (GeSe_2 , $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$, $\text{Ge}_{28}\text{Se}_{72}$) を得た⁵⁾。その後、作製したサンプルは電子プローブマイクロ分析にて組成の確認を行った。組成分析における加速電圧は 20 kV、測定倍率は 200 倍で行い、一つのサンプルにつき 3 回以上の測定を行った。試料作成時の仕込み量と、作成後のサンプルのばらつきが 1% 未満であることを確認したあとラマン測定装置、および X 線解析装置によりガラスであることを確認した上で以後の実験を行った。

2.2 等温アニールによる結晶化とラマン測定

ガラスサンプルを、電気炉で様々な温度、時間で等温アニールを行った。アニール中のサンプルの酸化を防ぐためアルゴンガス雰囲気中で行った。アニール後、サンプルを炉内から取り出し水中に落として急冷した。その後それぞれの試料は室温中でラマン測定を行った。ラマン分光器の光源は He-Ne レーザー (波長 632nm、強度 3mW) を用いた。この光源では長時間試料に照射しても光結晶化しないことが確かめられている。

2.3 X 線回折実験⁶⁾

アニール後のサンプルをめのう乳鉢で粉碎してガラス基板の上に充填し測定を行った。測定サンプルを粉碎する際、乳鉢の摩擦により結晶の構造を破壊する恐れがあるのでその点を十分に配慮し、異物が混入しないようにして試料の準備を行った。測定には、X 線源 CuK α 線を用い、管電圧 40kV、管電流 150mA で実行した。

3. 結果と考察

3.1 ラマン散乱測定

図 1 に GeSe_2 よりも Se 含有量の多い Se-rich サンプルを熱アニールして出現した LT 相と、新しい結晶相とされる Φ 相のラマン散乱測定結果を示す。図の横軸はラマンシフト、縦軸はラマン強度を意味する。2 つ

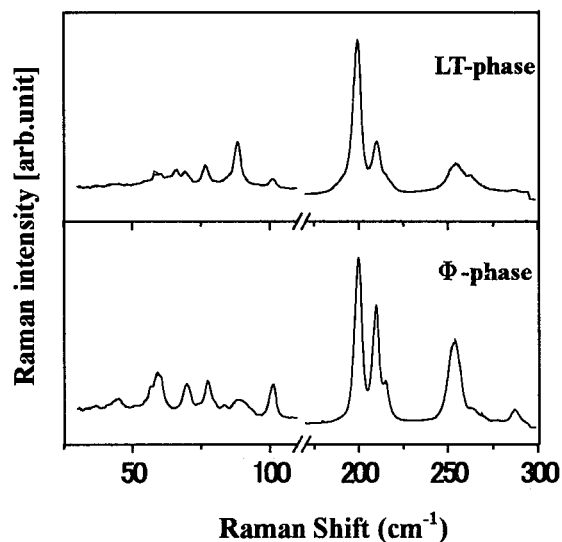


図 1 LT 相および Φ 相のラマン散乱スペクトル

のスペクトルを比較すると 200 cm^{-1} 付近で両相とも非常によく似たラマンバンドを持っていることが判る。このスペクトルは GeSe_4 四面体頂点共有振動モード⁷⁾ に起因しており、LT 相と Φ 相は極めて似た部分構造を持っていることが判断できる。しかし、低エネルギー領域 (50 cm^{-1} ~ 120 cm^{-1}) において 2 つの結晶相は異なるスペクトルを示し、それぞれに特有のピークを持っていることが判った。また Φ 相は 260 cm^{-1} 付近に非常に大きなピークを持っている。このピークは Se-Se の同種結合によるモードと一致し、 GeSe_2 サンプルを様々な条件でアニールしてもこのように強く出現することはなかった。すなわち化学量論組成よりも Se を多く含む系においては余剰な Se 間で同種結合し、このような強いピークとして出現すると考えている。

ラマン散乱実験の結果、2 つの結晶相は異なるラマンスペクトルであることが確認できたが、しかし、ラマン散乱のみでは結晶固有の長距離構造に関する情報は完全ではない。そこで両相の結晶構造の違いをより明確にするために X 線回折実験を行った。

3.2 X 線回折実験

図 2 にこれまで確認されている結晶相と、 Φ 相の X

線回折実験結果を示す。図の横軸はX線回折角度、縦軸はX線回折強度を示している。これより Φ 相は他の結晶相と同様に結晶性を示す鋭い回折パターンが得られた。また、LT相と Φ 相は非常に良く似たラマンスペクトルを持っていたが、この実験結果はそれぞれ異なる回折パターンを持っていることが確認できた。またHT相と比較しても異なる回折パターンを示すことから、 Φ 相はこれまでに確認されている結晶相が混合した結晶ではなく新しい結晶相であることが確認できた。

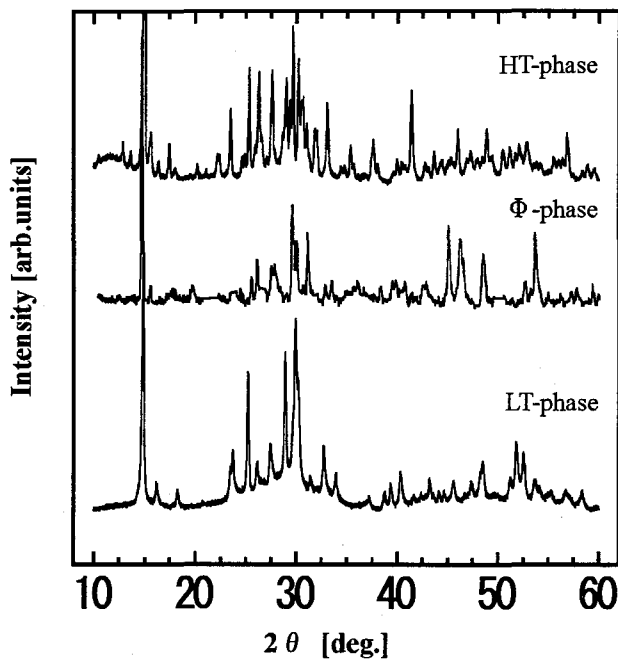


図2 各結晶相のX線回折パターンの比較

3.3 Φ 相の出現条件

次に、結晶相がどのようなアニール条件により出現するのかを確認するために、時間-温度-転移図(T-T-T図)を作成した⁸⁾。T-T-T図は、さまざまな温度および時間でアニールを行なったサンプルを室温でラマン測定を行い、そのスペクトルから結晶相の同定を行い作成した。図3は GeSe_2 ガラスを、図4は $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ ガラスを熱アニールして得られたT-T-T図である。図の横軸はサンプルのアニール時間の対数、縦軸はアニール温度である。図3から、 Φ 相は化学量論組成である GeSe_2

ガラスにおいて今回のアニール条件においては出現しないことが明らかになった。 $\text{Ge}_{31}\text{Se}_{69}$ ガラスでも同様の傾向のT-T-T図が得られた。一方で、Se含有量の多い $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ 試料においてはサンプルを長時間アニールした結果 Φ 相が出現し、短時間のアニールでは Φ 相ではなくLT相が出現することが分かった。

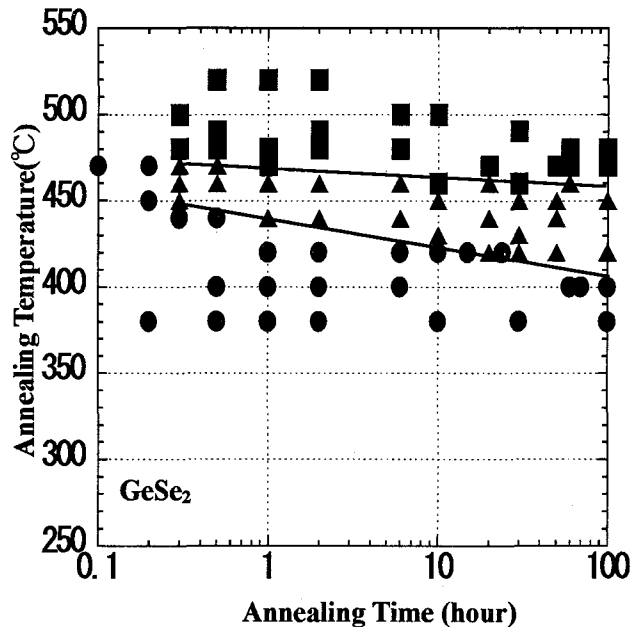


図3 GeSe_2 ガラスにおける時間-温度-転移図

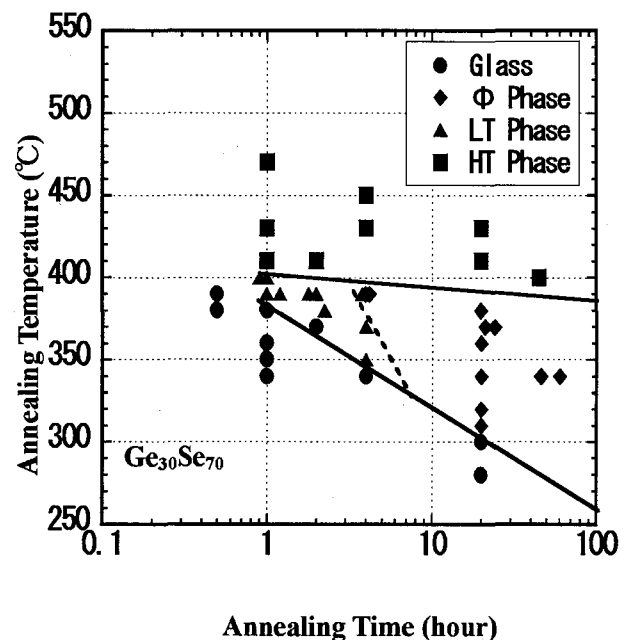


図4 $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ ガラスの時間-温度-転移図

また、 $\text{Ge}_{28}\text{Se}_{72}$ サンプルではアニール時間にかかわらず LT 相は出現せず、ガラス相から Φ 相が出現した。これらの結果より、 Φ 相への結晶化は化学量論組成より余剰な Se 原子の影響によるものであることが考えられる。また、 Φ 相が LT 相よりも長時間の熱アニールにより出現した結果から、LT 相よりも熱エネルギー的に安定な結晶構造であることが考察できる。

3.4 結晶化過程における Se 原子の影響

ガラスの Se 含有率が結晶化過程におよぼす影響を調べた。前節で作製した各組成の T-T-T 図から各組成の結晶化温度を調べた。各サンプルの 4 時間アニールにおけるガラスから結晶相への転移温度を図 6 にプロットした。その結果、結晶化温度の変化は Se 含有率の増加と共に減少傾向にあることが明らかとなった。

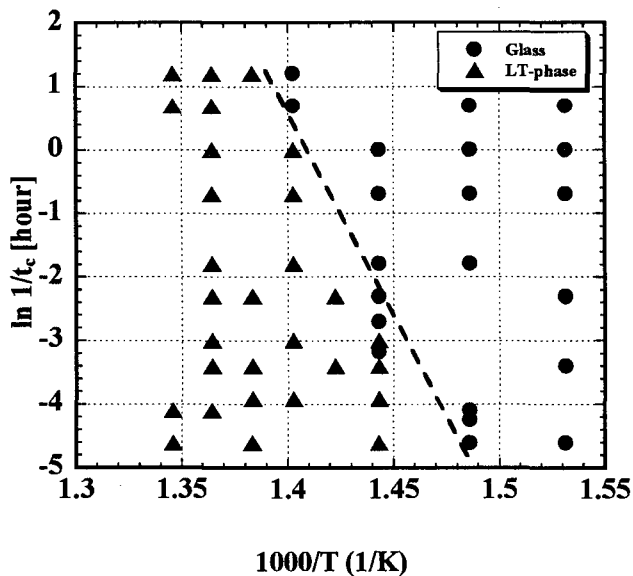


図5 GeSe_2 ガラスの結晶化の
活性化エネルギーの計算

次にガラスからLT相または Φ 相への転移における見かけの活性化エネルギーを求めた。算出にはアレニウスの式(1)を用いた。ここで、 t_c は等温結晶化時間、

$$1/t_c = \exp(-\Delta E/kT) \cdots (1)$$

ΔE は見かけの活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は等温結晶化温度である。両辺の対数をアレニウスプロットを行った。 GeSe_2 ガラスの例を図5に示す。ガラス相とLT相の境界の傾きより活性化エネルギーを算

出した。その結果、 GeSe_2 においては約 $5.4 \pm 1.1 \text{ eV}$ と計算された。同様の計算を他の試料で行った計算結果を図6にあわせて示した。

見かけの活性化エネルギーはSeの含有率の増加に伴い減少傾向にあることがわかる。化学量論組成である GeSe_2 と他のSe-rich試料間では、活性化エネルギーと結晶化温度が大きく変化することが明らかになった。この現象の要因としてSe鎖の粘性の影響が考えられる。ガラスの相変化と粘性には非常に密接な関係があり。ガラスを形成している物質の粘性が低ければそれだけ容易に相変化を引き起こす。Se-richガラスの粘性は化学量論組成である GeSe_2 ガラスの粘性よりも低く、Se-rich試料では過冷却液体での粘度もより小さいので、結晶成長に必要な原子の拡散が容易になることが考えられる。その結果Se-rich試料では GeSe_2 試料に比べて結晶化が起こり易くなるという現象が説明できる。

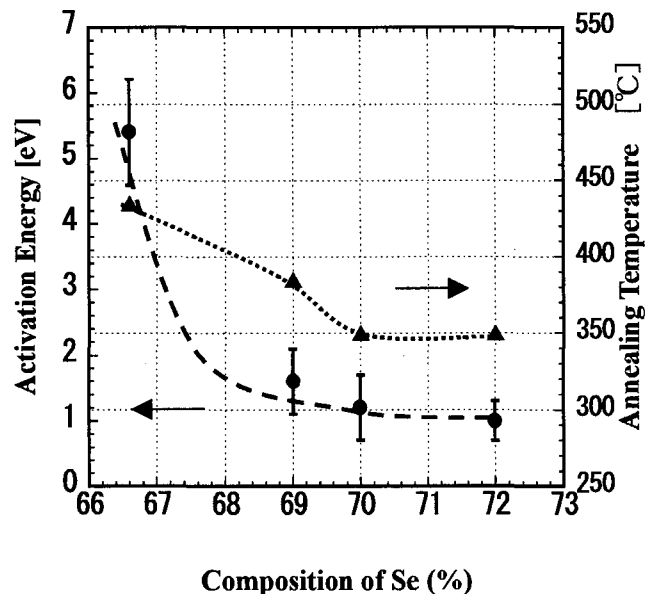


図6 活性化エネルギーおよび結晶化温度の
組成依存性

●は活性化エネルギー、▲は結晶化温度を示す

4 まとめ

本研究では Ge-Se 系カルコゲナイドガラスにおいて報告された Φ 相をラマンスペクトルと X 線回折により確認した。 Φ 相は Se 含有率が 70% 未満では出現せず、70% 以上の組成でサンプルを長時間熱アニールすることで出現することを明らかにした。また Φ 相は、LT 相

と比べて、熱エネルギー的に安定な状態であることが判った。次に Se 含有率の結晶化に及ぼす影響として Se の増加と共に結晶化温度が下がり、活性化エネルギーが減少した。この現象は、Se が増加すると Se-Se 鎖が増加し粘性が低下するために結晶成長に必要な原子の拡散が容易になったためだと考えられる。

参考文献

- 1) 作花 濟夫: ガラス非晶質の科学、内田老鶴圃 (1983)
- 2) 菊池誠、田中一宜: アモルファス半導体の基礎 オーム社 (1982)
- 3) 境健太郎、宮崎大学大学院博士学位論文 (2001)
- 4) T.Nakaoka, Y.Wang K.Murase, *Phys. Rev. B.* **63**, (2001) 224206.
- 5) 堂山昌男、山本良一: アモルファス材料 東京大学出版 2章.
- 6) X線回折の手引き 理学電気株式会社.
- 7) Koich Inoue, Kazuo Murase, *Physica B*, **219&220** (1996) 520-522.
- 8) Sakai Kentaro, Maeda Kouji et.al. , *Jap.J.Appl.Phys.* **39**, Pt.1, No.3A, (2000) 1058-1061.