

熱処理による GeSe<sub>2</sub> ガラスの結晶核生成過程の研究甲斐 康之<sup>1)</sup>・境 健太郎<sup>2)</sup>・横山 宏有<sup>3)</sup>・吉野 賢二<sup>4)</sup>・碓 哲雄<sup>5)</sup>・前田 幸治<sup>4)</sup>Nucleation process of glassy GeSe<sub>2</sub> depending on annealing conditionsYasuyuki KAI, Kentaro SAKAI, Hirosumi YOKOYAMA, Kenji YOSHINO,  
Tetsuo IKARI, Kouji MAEDA

## Abstract

The crystallization mechanism of GeSe<sub>2</sub> bulk glass (glass transition temperature: around 400°C) to so-called the low temperature GeSe<sub>2</sub> crystalline phase was studied on the basis of nucleation and crystalline growth. Annealing process was carried out using differential scanning calorimeter. Some annealing conditions viz. temperature and time were varied to see their effect. Isothermal crystallization time became the shortest when samples were annealed at 330°C for 30 hours since the nucleation occurred at this condition. The value of activation energy of the crystallization increased after the annealing. The crystallization process was found to follow a three-dimensional growth as given by JMA equation.

## Key Words:

Crystallization, GeSe<sub>2</sub>, DSC, Nucleation, Glass Transition, Isothermal Annealing, Apparent Activation Energy

## 1. はじめに

カルコゲナイドガラスは陰性元素として酸素の代わりに S, Se, Te のカルコゲン元素を持つ化合物のガラスである。このガラスは酸化ガラスよりも共有結合性が大きい。S, Se は単独でもガラスになり、S-S, Se-Se の結合を持つ特徴がある。カルコゲナイドガラスは、赤外透過性、光誘起変化、半導性、光伝導といった特性を有しており、近年では相変化型光メモリに応用されている。これは、カルコゲナイドガラスにレーザー光を照射すると結晶化が起こって反射率が変化するといったことを利用したものである。たとえば、Ge<sub>15</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Te<sub>81</sub> といった組成の薄膜が実際に使用されている。薄膜にレーザー光パルス照射すると結晶化が起こる。逆に結晶化

が起こった膜により強いレーザー光パルス当てると融解してもとのガラスにもどる。この繰り返しで記録と消去を行うことができる<sup>1)2)</sup>。ただし、ここでの結晶化やガラス化は、正確にはレーザー照射によって発生する熱の効果を利用したものである。また近年、カルコゲナイドガラスのスイッチング特性は新しいメモリである Ovonic Unified Memory に応用が期待されており、まだまだ可能性を秘めている材料である<sup>3)</sup>。

このように、カルコゲナイドガラスは主に相変化を利用したデバイスとして応用されている。しかしながら、この相変化過程である結晶化についての機構はまだまだ解明されていない点が多い。これを解明することは、メモリの安定性および書き換えスピードの面などで非常に重要である。そこで本研究では、カルコゲナイドガラスの中でも比較的組成の単純な GeSe<sub>2</sub> ガラス(ガラス転移温度  $T_g$ : 約 400°C) を用い、2 段階以上の熱処理を行って結晶核生成過程<sup>4)</sup>と結晶成長過程を分けて GeSe<sub>2</sub> 低温相への結晶化過程の研究を行った。

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

## 2. ガラスの結晶化過程<sup>5)</sup>

ガラスまたは過冷却液体からの結晶化には、核の生成と成長が必要となる。図1に示すように、まず低い温度で核生成が優先的に起こる温度が存在する。そのときの核生成速度  $I$  は、

$$I \propto \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad (1)$$

で表すことができる。ここで  $\Delta G^*$  は安定核生成の臨界エネルギー、 $\Delta E_D$  は拡散の活性化エネルギー、 $k$  はボルツマン定数である。右辺第1項は核のエネルギー的安定性に関連しており、第2項は生成した安定核への原子の拡散の程度を表している。次に、核生成が起きやすい温度よりも高い温度で結晶成長が起こる。このときの核成長速度  $U$  は、

$$U \propto \left[1 - \exp\left(-\frac{(T_m - T)\Delta S_f}{kT}\right)\right] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{kT}\right) \quad (2)$$

となる。ここで  $T_m$  は融点、 $\Delta S_f$  は融解によるエントロピー変化である。右辺第1項は過冷却度に関連した項である。

十分低い温度では、核生成と結晶成長の速度がともに小さいので結晶化速度も小さい。またここでは、結晶化時間は核の数の増加に比例して短くなると考えた。

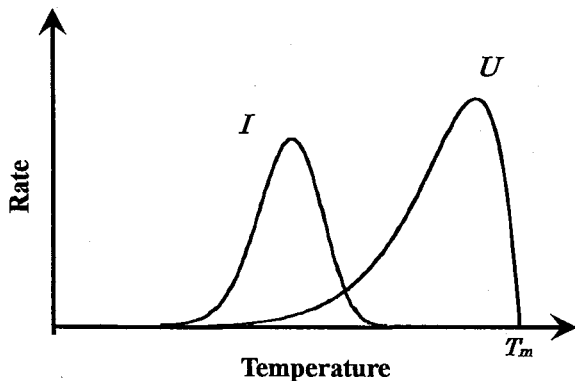


図1 核生成速度  $I$  と成長速度  $U$

## 3. 実験

GeSe<sub>2</sub> ガラス試料は Ge(99.9999%) と Se(99.999%) を 1:2 になるように秤量し、石英ガラス管に 10<sup>-5</sup> torr の真空

度で封入した。そのガラス管を回転電気炉に入れ、温度を 1000°C に保ち原料を融解し、試料がよく混ざるように 30 分おきに 90° 回転させ、10 時間後に水中へ急冷して試料を得た<sup>6)</sup>。

熱処理および結晶化には示差走査熱量計(DSC)を用いた。結晶化における核生成過程と結晶成長過程を区別するために図1の実線で示すような2段階の温度プログラムで熱処理を行った。また図1の破線で示されるような3段階の温度プログラムによる熱処理を行うことで、低温での核の安定性を調べた。まず2段階アニールでは、 $T_g$  以下の温度の  $T1$  での熱処理昇温後に 440°C で低温相へ等温結晶化させた。そのとき現れる結晶化の DSC 曲線より、440°C に昇温後、ピークの頂点までの時間を結晶化時間  $t_c$  とし、その変化より結晶化前の熱処理による効果を調べた。次に、点線で示される3段階アニールでは、まず  $T1$  を 330°C に固定し、 $T2$  を 100°C から 300°C に設定しその後 440°C に昇温し等温結晶化させた。なおそのときの 1st stage および 2nd stage の熱処理時間は 30 時間に固定した。

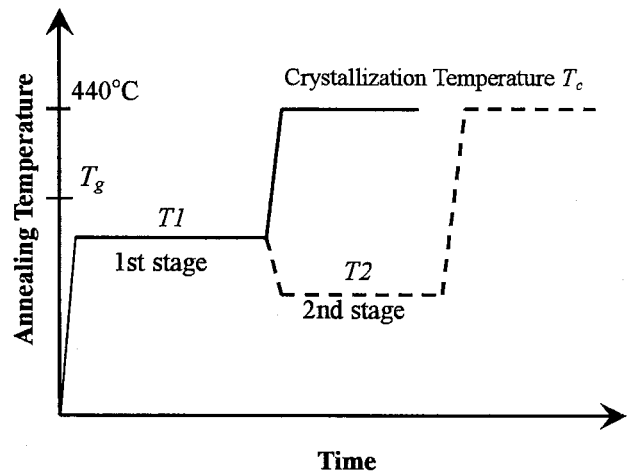


図2 DSC 温度プログラム

また、熱処理による原子の再配列の影響を調べるために、 $T_g$  以下の温度においてさまざまな条件で熱処理した試料を用いて X 線回折実験を行った。等温結晶化による活性化エネルギーが as-quenched と 330°C で 30 時間熱処理したものとどのように異なるかを調べた。さらに、2段階アニールの実験から得られた等温結晶化の DSC 曲線から結晶体積分率をもとめ、(3)式の JMA(Johnson-Mehl-Avrami) 方程式を適用して結晶成長機構を判断した<sup>7-9)</sup>。

$$x = 1 - \exp(-ct^n) \quad (3)$$

ここで  $c$  は結晶化の速度定数,  $t$  は時間,  $n$  はアブラミ指数である。

## 4. 結果・考察

### 4.1 2段階アニール

まず2段階アニールにおいて1st stageの熱処理時間を30時間に固定し,  $T1$ の温度を変化させたときの結晶化時間の変化を図3の黒丸で示す。実線はその結果をなめらかに結んだものである。330°Cまでは温度が高くなるにつれて結晶化時間が短くなっている。しかし330°Cを極小にそれ以上の温度では結晶化時間が再び長くなった。この変化は図1で示した核生成速度  $I$  の理論曲線の形と類似している。結晶化時間は核の数が多いと短くなると考えると, この結晶化時間の変化は熱処理中に核が生成し, 核の数が増えたためだと説明できる。また, 今回の条件では330°C付近でも核生成速度が速いと考えられる。

次に, 2段階アニールにおいて  $T1$  の温度を最も結晶化時間が短くなった330°Cに固定し, 熱処理時間を変化させることで核生成速度の検出を試みた(図4)。30時間までは結晶化時間が熱処理時間に対して直線的に短くなった。しかしそれ以上の時間では再び長くなった。前者は結晶核の生成が時間に比例して起こったことによる結晶化時間の短縮だと考えられる。しかし30時間以降の変化はそれでは説明がつかず, 結晶核が過剰にできたことによる影響が考えられる<sup>2)</sup>。

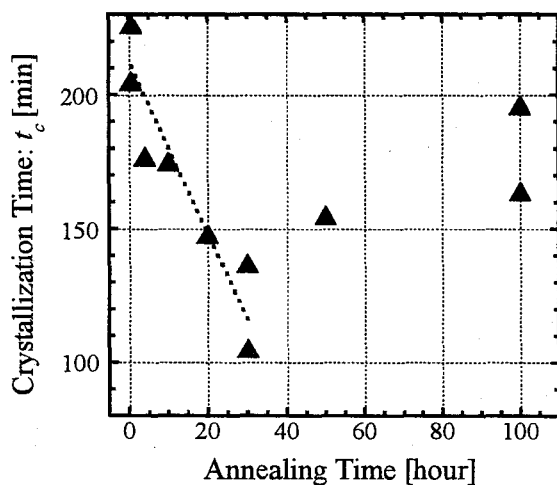


図4 2段階アニール( $T1=330^\circ\text{C}$ )による熱処理時間依存性

### 4.2 3段階アニール

次に3段階アニールの実験の結果を図3の白丸で示す。この結果を2段階アニールの330°Cでの熱処理の結果と比較すると,  $T2$ の温度が低くなるにつれて結晶化時間が長くなった。しかし2段階アニールの結果と重なるほどの減少ではない。この結晶化時間の増加は核生成以外の何らかの可逆的な構造変化によるものだと考えられる。しかし, その変化量が小さいということから考えると, 1st stageで起こった構造変化のすべてが可逆であるわけではなく, 結晶化時間の増加よりほんの一部が可逆であり, 大部分の構造変化は非可逆であると考えられる。つまり, 330°Cの熱処理により安定核が生成し, それと同時に温度に対して可逆的な構造変化も起こっていると考えられる。このような複雑な構造変化の原因についてはまだわかっていない。

### 4.3 等温アニールによるガラスの構造変化

等温アニール後の試料をそのまま昇温させて得たガラス転移曲線を図5に示す。すべての条件においてガラス転移を示しており, このことより今回行った2段階および3段階アニール実験の1stおよび2nd stageの熱処理中は過冷却液体状態ではなくガラス状態であることが確認できた。また, ガラス転移における吸熱が熱処理中のエンタルピー緩和により大きくなっていくことも確認できた。

次に等温アニール後の試料を急冷し室温で粉末X線回折測定を行った。その結果を図6に示す。すべて

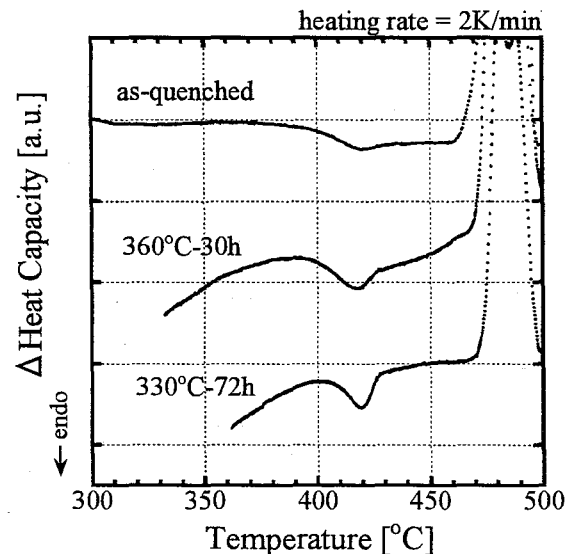


図5 等温アニール後のガラス転移曲線

の条件において同じ位置にハローを示していて、X線回折パターンが変化するような構造変化はおきていない。詳細に見ると左から2番目のハローは熱処理をすることによって半値幅が約1degree小さくなっていった。このことは  $T_g$  以下の熱処理によって中距離の原子間距離のわずかな再配列があったことを示している。

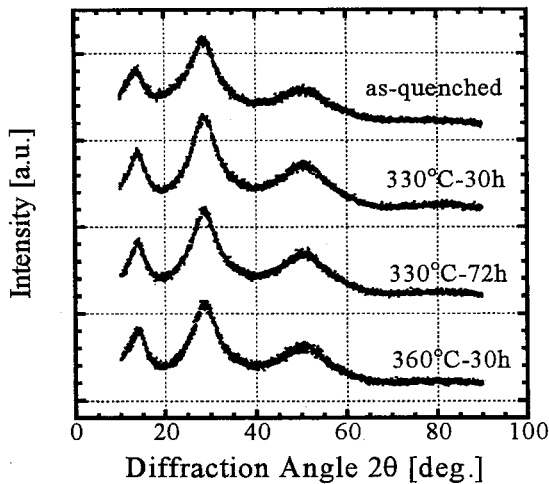


図6 X線回折スペクトル

4.4 結晶成長の見かけの活性化エネルギー

結晶核の増加が結晶成長に及ぼす効果を調べるために、(4)式のようなアレニウス型の緩和を考え、アレニウスプロットより見かけの活性化エネルギー  $\Delta E$  をもとめた<sup>10)</sup>。

$$\frac{1}{t} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (4)$$

ここで  $t$  は結晶化時間である。熱処理による  $\Delta E$  の変化を図7に示す。図7において、as-quenched に比べて熱処理をして核が生成したガラスの方が直線が上にシフトしている。これは結晶化時間が短くなっていることを表しており、2段階アニールの結果を支持している。しかし、見かけの活性化エネルギーは as-quenched が 5.5eV であるのに対し、熱処理したものは 9.0eV とかなり大きな値となった。これは結晶核が生成する温度で熱処理すると結晶化するために必要なエネルギーバリアの高さが大きくなったことを示しており、熱処理をすることによってガラスとして安定な状態になったのではないかと考えられる。このことにより、核が生成したガラスの結晶化時間は短くなるが、そのガラスは結晶化するために必要な見かけ

の活性化エネルギーの増加が見られた。

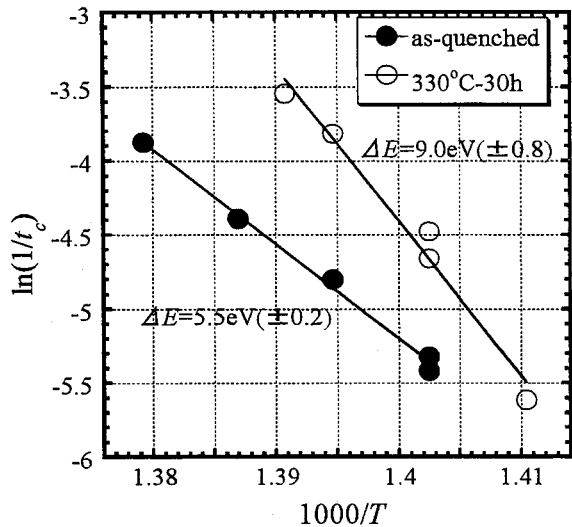


図7 見かけの活性化エネルギー

4.5 結晶成長様式

2段階アニールの等温結晶化の際に得られた結晶化のDSC曲線より結晶の体積分率  $x$  をもとめ、式(3)に適用した。各熱処理温度におけるアブラミ指数を図8に示す。アブラミ指数はほぼ3となった。アブラミ指数が3付近になる結晶成長様式を表1に示す。また光学顕微鏡により結晶化後の試料を観察すると、表面から中心部へと3次元成長している様子がうかがわれた。この結果と  $n \sim 3$  の結果をあわせると、1st stageの熱処理温度にかかわらず、等温結晶化においては核の生成はなく一定の成長速度で3次的に成長していると結論できる。

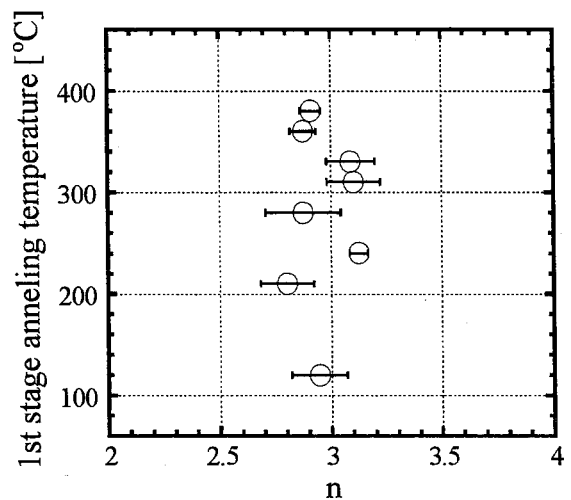


図8 アブラミ指数の熱処理温度依存性

表1 アブラミ指数 n

	n
核生成なし、一定の成長速度 核が3次元方向に成長	3
一定の核生成速度、成長速度 核が2次元方向に成長	2
一定の核生成速度、拡散律速による成長 核が3次元方向に成長	3

## 5. まとめ

本研究では、GeSe<sub>2</sub>ガラスの結晶化における結晶核の役割の解明を目的として、主として2段階および3段階の温度プログラムによるDSC実験を行った。そして、その結果とX線回折実験、アブラミ指数の計算より結晶化過程について以下のように考察した。

2段階アニールでは、 $T_g$ 以下での熱処理による影響について調べた。そこでは、330°C付近で核生成速度が大きくなり、30時間程度までは熱処理時間とともに結晶化の時間が短くなった。また $T_g$ 以下での熱処理中はガラス状態であることが確認され、またX線回折実験により熱処理後の中距離構造がほとんど変化していないということが確認された。核が生成したことによる影響は、熱処理後の結晶化の見かけの活性化エネルギーが増加することに表れた。このことは、熱処

理をして核が生成すると結晶化時間が短くなり、同時にガラス状態が安定化していることを表している。

また3段階アニールの実験より核の生成とは別に何らかの熱的に可逆的な構造変化が起こっていることが示唆された。

## 参考文献

- 1) 作花済夫, “ガラス非晶質の科学”, 内田老鶴 (1997).
- 2) H. Seo, T. H. Jeong, J. W. Park, C. Yeon, S. J. Kim, and S. Y. Kim *Jap. J. Appl. Phys.*, 39, 745 (2000).
- 3) S. R. Ovshinsky, *S. D. C. M. Phys.* vol. 17 (12).
- 4) J. H. Coombs, B. A. J. Jacobs, *J. Appl. Phys.*, 78, No. 8, 4906 (1995).
- 5) C. R. バレット, W. D. ニックス, A. S. テルルマン “材料科学1” 倍風館.
- 6) 日本科学学会著, “無機アモルファス材料”, 学会出版センター 化学総説 No. 41 (1983).
- 7) W. A. Johnson, K. F. Mehl, *Trans. AIME.* 135 (1939).
- 8) M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7, 1102 (1939).
- 9) L. C. Chen, F. Spaepen, *J. Appl. Phys.* 69, 679 (1978).
- 10) 慶伊富長, 小野嘉夫, “活性化エネルギー”, 共立出版 (1991).