

電子顕微鏡によるセレンの研究 (II) 結晶成長について

Studies on Selenium with Electron-Microscope (II) On the Crystal-Growth

千 早 正 (Tadashi CHIHAYA)

鹽 田 信 雄 (Nobuo SHIOTA)

有 賀 久 (Hisashi ARIGA)

Abstract:—Crystallizing process of Selenium is observed by using both the optical-and electron-microscope and the results show that surfaces are different from the inner structure with the various etching reagents ($NaOH$, HNO_3 , CS_2).

And so summarizing with the previous reports¹⁾, we consider the crystal-growth of Selenium. The hexagonal lattice plane ($1\bar{1}00$) of Selenium is parallel to the surface of the rectifying-plate and the c -axis is oriented to the radial direction and the plane (0001) is perpendicular to this c -axis. Thus a section at the neighbour to the diameter shows an annual-ring or polygon structure.

(1) 緒 言

セレンの基礎研究¹⁾として著者等は光学顕微鏡及び X線によりセレンの結晶成長について考察を行つたが、今回は電子顕微鏡を用いてセレン整流板の表面を観察した結果、その腐蝕剤により表面状態の異なる結果を見出したので、その製作過程に於ける組織についても観察を行い、前の実験結果と総合して、その結晶成長について考察を行つた。

(2) 実 験 結 果

使用電子顕微鏡は前報告²⁾と同一で、検鏡試料はメチルメタクリル-アルミニウム法によるレプリカを用い、メタクリル重合には熱処理効果を伴はない様室温で 2, 3 日放置し

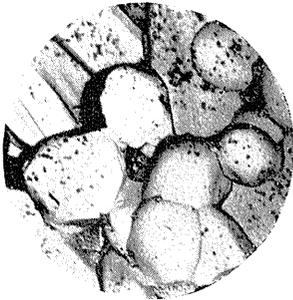
た。

焦点深度の為光学顕微鏡では倍率を上げれば観察出来ない様な深さのある組織も、電子顕微鏡を用いれば焦点深度が深いといふ特長を利用して観察することが出来る。セレン整流板の2段処理を受けた表面も同様な理由で光学顕微鏡では点々として光つて見えるだけで、その構造をはつきり認められないが、電子顕微鏡により観察すると phot. 1 の様な泡沫状構造を示し、その表面に何か構造がある様である。これを 10% NaOH で1時間腐蝕すると、phot. 2 の様に泡沫状部は幾分かきれいになり、他の部分は表面に点々の並んだ様に思はれる構造を示す。 HNO_3 でも未だ少し点々があり、 CS_2 で腐蝕するときれいになる。これは amorphous Se が CS_2 で侵されることから考えて、表面が融点直下 (210°C) で2段処理を受ける時表面に amorphous が出来ているのではないかと考えられる。

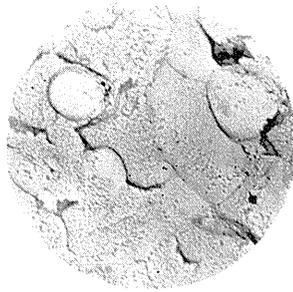
そこで1段処理面を観察すると、光顕では割目の様な網目構造を示す部分と年輪状部 phot. 3 が見受けられる。これを電顕で観察すると、網目状部の方は phot. 4 の様で何か構造がある様である。10% NaOH で2.5時間腐蝕すると phot. 5, 70% HNO_3 で1分腐蝕すると phot. 6 の様に小さな泡沫が見受けられる。光顕で phot. 3 の様な年輪状部は電顕では phot. 7 で、これを HNO_3 で1分腐蝕すると phot. 8, CS_2 で1時間腐蝕すると phot. 9 の様で phot. 8 の方は年輪が盛り上つて見え、phot. 9 は窪んで見える。これも組織の相異を示すものと思はれる。

この1段処理は 30kg/cm^2 加圧の下に 120°C で4時間処理するのであるが、これ迄の成長過程を見る為、無加圧の下に 120°C で10分処理すると、phot. 10 の様な木炭の断面の様な様相を示す部分が散在する。これを 180°C , 1時間処理すると phot. 11 の様に年輪が成長するが、それより低い地の部分は phot. 12 の様な針状を示す。これは 120°C で処理して一度室温に下げて再び温度を上げたものであるから、この針状部は最初判らない位結晶化を始めたものが冷めて、再び結晶化を始めたので dendrite に成長したものと考えられる。そこで金属化の成長速度を考慮して 120°C で1時間一気に処理すると phot. 13 の様に全面年輪が発達する。これを 200°C で1時間処理すれば前の2段処理と同じである。

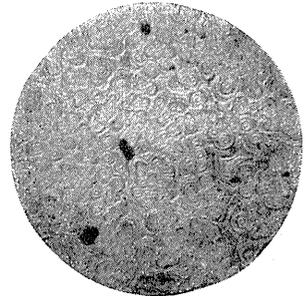
更に不純物の影響を見る為純セレンを処理する。不純物としては普通沃度を混入する。純セレンは金属化に時間を要し、 80°C で30時間処理すると phot. 14 の様に年輪が散在する。この中に六角形の etch pit の様なものが見受けられる (CS_2 で腐蝕)。これは六方晶系のセレン単結晶でないかと考えられる。そこで結晶核の生長状況について電顕で調べると、沃度混入したものは phot. 15 で核は小さく沢山ある。温度を上げると phot. 16 の様に成長が早く大きくなるが、加圧したものに程にならない。純セレンは phot. 17, 18の



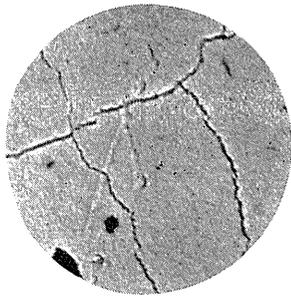
Phot. 1.
The surface of Se-plate,
in the 2nd stage of treat-
ment. $\times 3000$



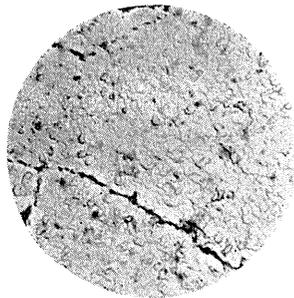
Phot. 2.
etched by 10% NaOH for
1 hr.



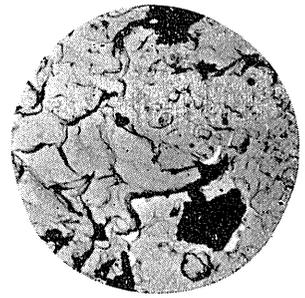
Phot. 3.
The annual-ring like stru-
cture of Se-plate, in the 1st
stage of treatment. $\times 333$



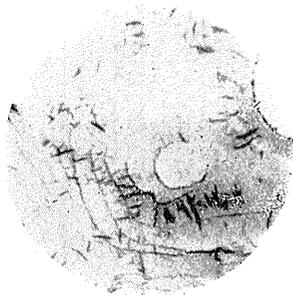
Phot. 4.
The net-like structure of
Se-plate, in the 1st stage of
treatment,
 $\times 3000$



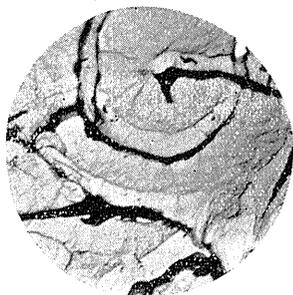
Phot. 5.
etched by 10% NaOH for
2.5 hr.



Phot. 6.
etched by 70% HNO_3 for
1 min.



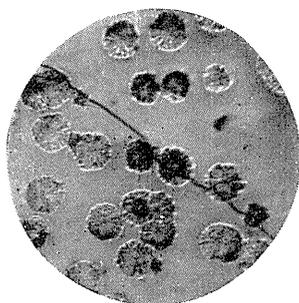
Phot. 7.
The portion of phot. 3
 $\times 3000$



Phot. 8.
etched by 70% HNO_3 for
1 min.



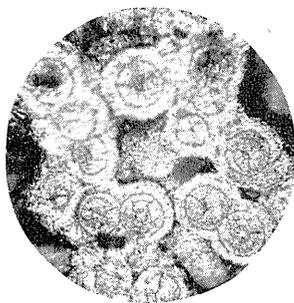
Phot. 9.
etched by CS_2 for 1 hr.



Phot. 10.

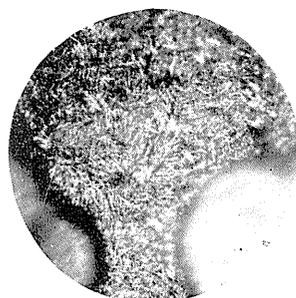
The surface of Se-plate,
treated at 120°C for 10min
under no pressure.

×333



Phot. 11.

After the treatment of
phot. 10, treated at 180°C
for 1 hr.



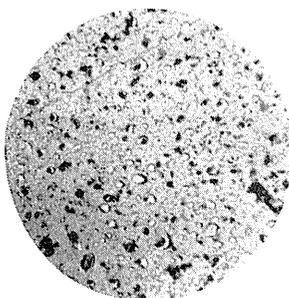
Phot. 12.

The dendrite portion of
phot. 11.



Phot. 13.

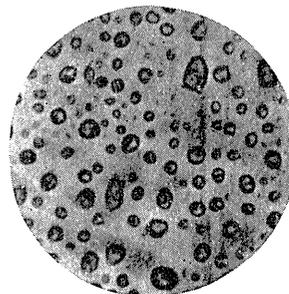
treated at 120°C for 1 hr.



Phot. 15

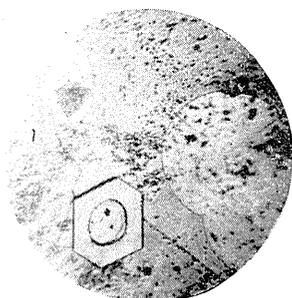
The sample of Se inclu
ding iodine, treated at
120°C for 1 hr.

×3000



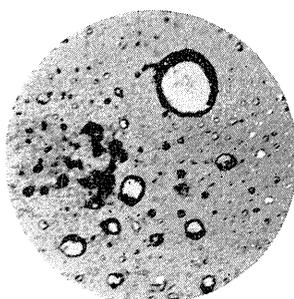
Phot. 17.

The sample of pure Se,
treated at 120°C for 1 hr.



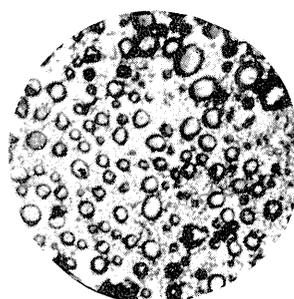
Phot. 14.

The rod sample of pure
Se, treated at 80°C for 30
hr. etched by CS₂.



Phot. 16.

The sample of phot. 15,
treated at 180°C for 1 hr.



Phot. 18.

The sample of phot 17,
treated at 180°C for 1 hr.

様に結晶粒の数が少なく(この写真は最も多く集まった部分であつて, 全体としては少ない), 成長速度が遅いことを示す。

(3) 考 察

以上の光学顕微鏡及び電子顕微鏡による実験結果及び X 線的研究によると, セレン整流器製作の場合の結晶成長は次の様であると考えられる。

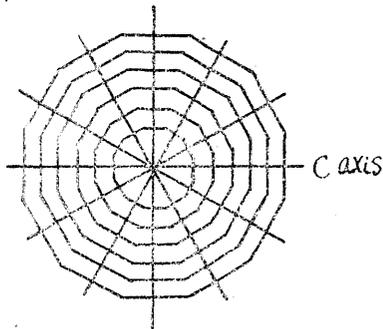


Fig. 1 Diagram of crystal structure.

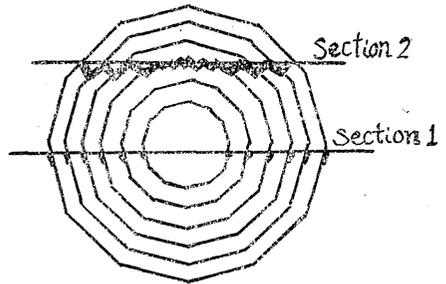


Fig. 2 Difference upon the section

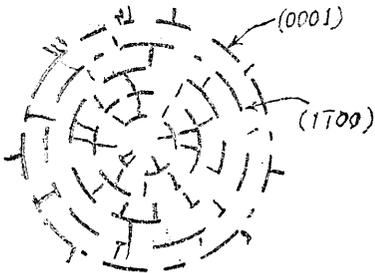


Fig. 3 Diagrammatic structure of annular-ring like portion.

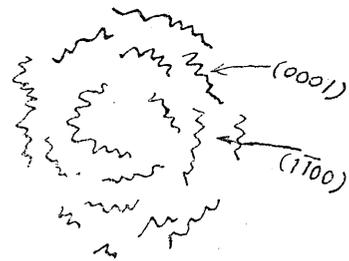


Fig. 4 Diagrammatic structure of scales like portion.

六方晶系のセレンの $(1\bar{1}00)$ 面が板面に平行に並び, C 軸が fig. 1 の様に半径方向に放射状に存在し, (0001) 面がこれに直角方向に存在するある方向性を持った多結晶体であると考え。そうしてこの直径に近い断面が偶然に得られれば, (0001) 面が $(1\bar{1}00)$ 面と $(1\bar{1}00)$ 面を階段状に区切つて (0001) 面が線状に表われ, 年輪状 (phot. 7, 8, 9), 又は鱗片状 (phot. 2, 5, 6) を示すのであると考える。

この様に 1 段処理で phot. 13 の様に年輪状に成長したものが, 2 段処理で方向性を失つて 1 つ 1 つの block が phot. 1 の泡沫状構造を示す様になるものと考えられる。従つて未だ残っている方向性が腐蝕剤によつて phot. 2 などの様な内部構造を表わすのであらう。而も亦整流板の表面は成長の自由表面であり, 内部とは異つた構造を示すものと思われる。尙沃度混入及び加圧 1 段処理は結晶成長の点から考えても, 結晶核の生成, 成長速度, 方向性の為にも必要なことが伺われる。前報⁽¹⁾でも述べた様に 2 段処理は 190°C 位

では低く融点直下 210°C 附近が bubble の成長にもよいことが電顕でも観察された。

文 献

- 1) 著者： 日本金属学会誌, 14 (1950) No. 3, 40; No. 7, 43; 15 (1951), No. 2, 86.
- 2) 著者： 茨城大学工学部研究集報, 4 (1951), No. 1, 75,