

電子顕微鏡によるセレンの研究 (I)

電子照射による変化現象

Studies on Selenium with Electron-Microscope (I).

On the Changes due to Electron-Bombardment.

千 早 正 (Tadashi CHIHAYA)

鹽 田 信 雄 (Nobuo SHIOTA)

Abstract:—This report is one of the series of the fundamental studies on Se. The present writers observed the changing phenomena of Se under electron-bombardment in the electron-microscope.

Vitreous Se, and the primary and the secondary treated specimens which are obtained in the manufacturing process of Selenium-rectifier, are powdered, respectively, and sprinkle on the mesh-holder covered with Formvar film.

The specimens are affected by the interaction with the incident electron-beam, and the temperature of specimens will rise due to the bombardment of intensified electron-beam and so the each change of the specimens is photographed, respectively.

The changing processes are as follows:

(1) Vitreous Se;—irregular forms,—aggregation,—grain-growth,—softening,—melting,—vaporizing.

(2) Primary treatment Se;—spheroidizing,—grain-growth,—melting,—vaporizing.

(3) Secondary treatment Se;—immediately vaporizing.

When the temperature formula of the specimen introduced by Mr. K. Kanaya is applied to this experiment and calculate the beginning temperature of melting, it become about 242°C in accord with the melting point of Se. From this calculation, the changing phenomena under electron-bombardment are understood well.

(1) 緒 言

電子顕微鏡内に於ける検鏡試料が電子照射により種々変化することは電子顕微鏡の初期より観察され、金谷氏⁽¹⁾は電子照射に基ずく試料温度とそれに伴ふ変化現象を報告して

おられるが、著者等も電子顕微鏡内のセレンの変化現象を認めたので、之に就いて報告する。

セレン整流器製作工程は 300°C 位に熔解後過冷したガラス状セレンを 120°C に於て 30 kg/cm² 加圧, 4 hr 保持して結晶化し (1 段処理), 次に 200°C, 2.5 hr. 加熱し粒子化処理 (2 段処理) を行ふが, 均一化した製品を得られない現状である。此等の基礎的研究の 1 部としてのセレンの結晶成長に関する X 線的研究⁽²⁾ によるとセレンは 60°C 附近より結晶化 (A—form) を始め, 140°C 附近より復相変化を行つて, 190°C 附近で B—form になり, 217°C で融解する。

本報告もセレンの基礎的研究の 1 部である。

(2) 實 験

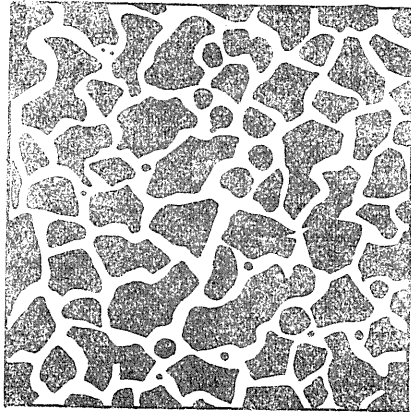
上記 3 段階の試料 (ガラス状, 1 段処理, 2 段処理) を夫々乳鉢で細かな粉末にし, この粉末を筆の穂先につけて, メツシュ支持台上にフオルムバール膜 (エチレンクロライド 5% 溶液を用ふ) を張つた支持膜に振掛けたものを試料とする。従つて始めの粒の大きさは不揃である。

使用電子顕微鏡は電子科学研究所 DA—III 型 (加速電圧 50 KV) で, 倍率 3000 倍, 照射を最も暗い状況に置き, 次に集束レンズにより電子線を強めて行き, 試料の温度を上げ, 温度による変化現象を段階的に撮影した。即ち一度電子線を強めて変化すると直ちに電子線を弱めて撮影し, 更に電子線を強めて変化を進行させて撮影する方法を撮つた。

(3) 観 察 結 果

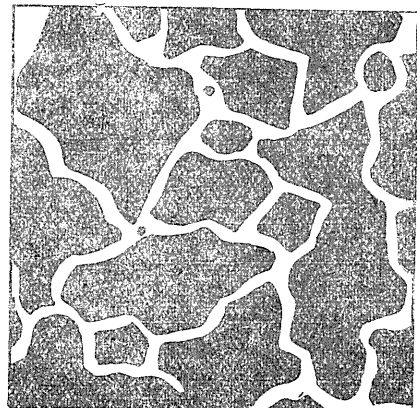
A. ガラス状セレン, — 視野に何かあるらしいといふ感じがするのみで殆んど認められない状態のところへ僅かに電子線を強めて行くと, さつと粒子が現れ, 凝集, 成長を始める。粒子の形は不規則, 球状化する (A 1, 2)。次いで軟化融解し始め, 流れてお互にくつつき拡がって餅状になつて行き, 組状組織を示し, 境界に小さな粒が存在する (A 3, 4)。或る限界の網の大きさ (A₄) になると蒸発を始め, 全部消失して, 後に斑点, 網状痕跡を認める (A 5, 6)。

(註: 写真の代りに 1 部のスケッチを示す。16,000 倍。及び 8,000 倍)



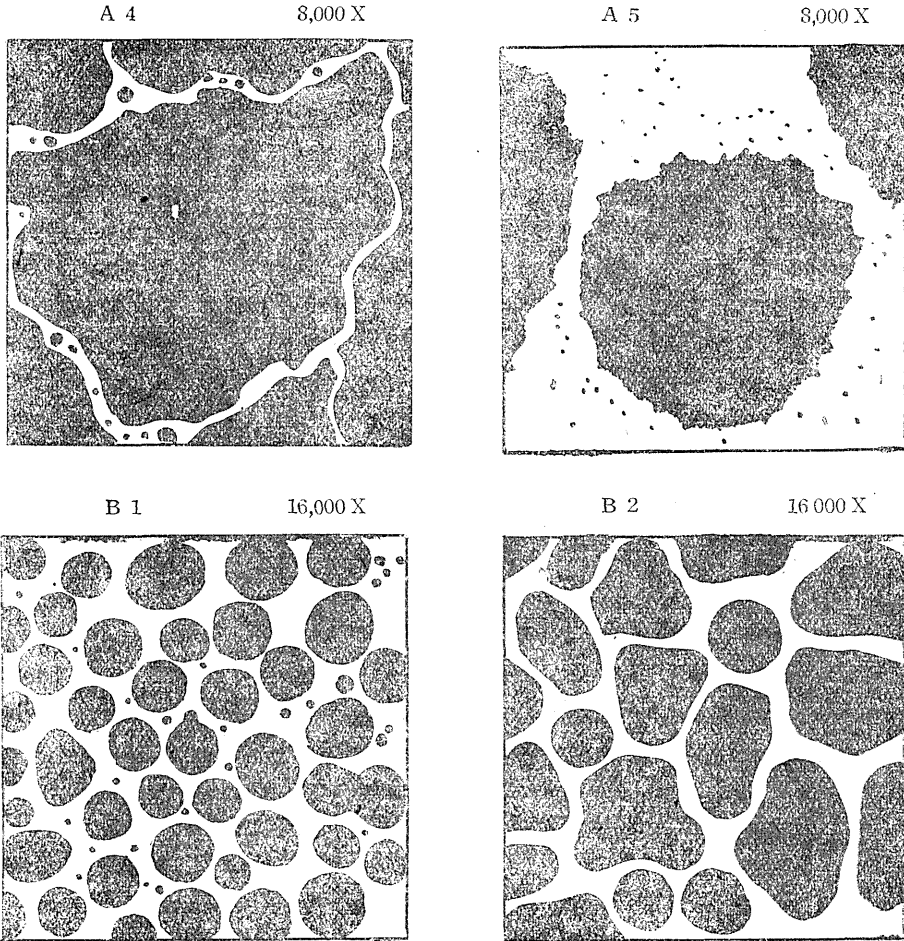
A 1

16,000 X



A 2

16,000 X



B. 1段処理試料, — A と同様にして塊を中心に球状粒子が拡がり, 離れる程小さく, これを照射すると成長, 融解, 蒸発して行く (B 1, 2)。この場合 A と異なり球状を呈しその球の最大径は写真上で 1.5 μ である。或る支持膜の中央に浮んだ塊は蒸発を始め, その痕跡と不規則な形の小粒を残した。(B 3, 4)。

C. 2段処理試料, — 種々の大きさ, 形の粒子が存在し, 照射を強めると成長, 融解を始め認められない位変化が早く蒸発して消失してしまふ (C 1—6)。或る塊は蒸発を始め段々薄くなつて Heidenreich⁽⁶⁾ が Al について観察したと同様な “extinction contours” を示しつつ, 全部蒸発消失し, 後に網の痕跡を認めた (C 7, 8)。

(4) 考 察

金谷氏の誘導された試料温度式⁽¹⁾

$$t = \left\{ 293 + \frac{di_0}{c_0} - \frac{F}{A} \frac{0.112}{\Phi} NZ \log \frac{e\Phi}{IZ} \right\}^{\frac{1}{5}} - 273$$

をこの場合に適用する。

茲に d は試料の厚さ (cm), i_0 は試料面上の電流密度 (A/cm^2), c_0 は輻射係数, F は試料の電子衝突面積 (cm^2), A は試料の表面積 (cm^2), Φ は加速電圧 (V), IZ は平均イオン化エネルギー ($I=13.5 eV$), Z は原子番号, e は電子の電荷である。

輻射係数 c_0 は比抵抗を ρ_0 とすれば

$$c_0 = 0.62\sqrt{\rho_0}$$

で表はされるが, Se の比抵抗 ρ_0 は Amorphous と metallic 及びその熱処理により異なり, 従つて c_0 に変化がある。結晶化した Se の比抵抗として金子氏の測定値⁽⁴⁾ を用ひて, $c_0=1.2$ とする。

厚さ d は結晶粒の形, 及び成長状況により変化するが, 球状化した最大径を融解の始まる時の厚さと考へる。写真上でこの径は 1.5 mm で, 倍率 3000 倍であるから, 試料の径 $d=0.5 \mu$ とする。

試料の電流密度 i_0 は測定出来なかつたが, 金谷氏の測定値より推定して $i_0=0.3 \text{ amp./cm}^2$ とする。 $F/A=1/4$ に採ると,

$$t \doteq 242^\circ \text{C}$$

となり, 大体融点と一致し, 融けることの説明がつく。

Amorphous の場合は ρ_0 大で従つて c_0 大であり, 温度低く, 結晶化して, metallic Se の c_0 に達し, 粒子も成長し, 0.5μ 位となつて融点に達して融け始めるものと考へられる。 0.5μ より厚いものは融け, 流れて, 餅の形となる。従つて $F/A \rightarrow 1/2$ となり, t も上つて蒸発する。

又結晶化するにつれて ρ_0 は小となり, 従つて c_0 は小となり, 試料温度は上ることになり, 小さな粒も大きな塊でも融け, 又蒸発するものと考へられる。島史郎氏によると真空中に於いて結晶化 Se は 120°C 位で蒸発する由で 2 段処理試料が直ちに蒸発するのも当然であると思はれる。

然し電子線の透過し得る厚さには限度があるから, 大きな塊及び金網に接した塊等が融けない理由の説明もつく。

跡に残つた小さな粒は融けて急冷されて Amorphous となつたもので, d が小さく, 融点に達しない爲残るものと考へられる。

(5) 結 言

電子線照射による Se の変化現象を観察し, その処理状況により変化も異なることを認め, その試料温度の大略を算出して, この変化現象の考察を行つた。

この観察により結晶粒の成長過程が一部了解出来て, 整流器製作過程に於ける状況についての資料ともなると考へられる。

試料支持膜も本報告では formvar の場合を記したが, Al の酸化被膜を支持膜として用ひた時はその温度も異なり現象も少しく異なる。空気中で蒸発させた Se を formvar 膜に受けて観察する時は球状を呈しており, 試料が十分に分散せず, その量も十分でない爲か, 凝集, 成長が起り得ず蒸発してしまふ。又 Se に不純物としての微量の沃度を含む時も現象が一寸違ふ様に思はれた。

試料が薄くなつた爲に観察されたと思はれる extinction contours について少しく記したが, この点に関しても更に検討したいと思ふ。

斯く電子顕微鏡内に於て直接試料を観察する時はその変化現象について十分考慮を拂ふことが必要である。と同時にこの欠点を逆に利用してその変化現象よりその試料の性質についての考察を行ふ一つの手段となることを提案したい。

終りに臨み本実験を遂行するに当り御援助を戴いた都崎学部長, 安宅, 岩村教授, 並に電子科学研究所中村巖氏, 日立製作所島史郎氏に感謝の意を表します。

(昭和26年10月15日受付)

文 献

- 1) 金谷光一: 電気試験所研究報告, 509 (昭24年12月)
- 2) 著者: 金属学会講演会にて発表, 25年9月
- 3) R. D. Heidenreich: J. Appl. Phys. 20 (1949), 993.
- 4) 佐藤知雄, 金子秀夫: 金属学界誌, 12 (1948), No.6.12.