

非晶質物質の結晶化温度と ガラス転移温度の昇温速度依存性

中山和也 小島一彦

要 旨

ガラスや非晶質物質のように非平衡状態にある物質の、ガラス転移温度や結晶化温度などの相転移温度が、昇温速度に依存することは良く知られている。T_cやT_gの測定には多くの方法があり、その中でもDSCやDTA示差熱分析が広く使われている。しかし、DSCやDTAでは広範囲の昇温速度での測定は困難である。そこで、電気伝導度の変化より転移温度を求め、DSCの結果につけ加えることにより広い昇温速度領域での転移温度の変化を測定した。この結果として、結晶化温度とガラス転移温度は、昇温速度の大小に対して、4つの特徴的な領域に分類できるとの結論を得た。

KEY WORDS

Chalcogenide glass, Phase transition, Heating rate, Crystallization, Conductance

はじめに

非平衡状態にあるガラス等の非晶質物質は、昇温過程においてガラス転移や結晶化現象という相転移を示す。このガラス転移温度(T_g)や結晶化温度(T_c)は昇温速度(α)に依存することが報告¹⁻³⁾されており、これらの相転移温度(T_{tr})は α の関数となる。

T_gやT_cの α 依存性は、非晶質物質の応用上も重要な問題である。近年、結晶-非晶質相転移による、光の反射率や電気伝導度等の変化をbinary stateに対応させた不揮発性メモリが研究開発されている⁴⁻⁵⁾。この不揮発性メモリの実現においては、非晶質状態の熱的安定性、寿命の予測が重要である。また、非晶質-結晶遷移の速度も α に依存すると考えられる。従って非晶質物質における相転移温度の α 依存性を知ることは応用上も非常に重要である。

相転移温度の測定には通常、示差走査熱量測定(differential scanning calorimetry: 以下DSCと記す)や示差熱分析(differential thermal analysis: 以下DTAと記す)が用いられる。しかし、これらの方法では、 α の広い範囲にわたる、T_g及びT_cの測定

は困難である。これは、低昇温速度領域では信号が小さくなり測定不能となり、一方高昇温速度を作り出すことは容易なことではないためである。ところが、カルコゲナイドガラスは、非晶質状態から結晶状態へ遷移する際に、電気伝導度が大幅に変化する⁶⁻⁷⁾という性質を有している。この現象を利用すると、DSCでは測定できないような昇温速度での測定が可能となる。

そこで本研究では、カルコゲナイドガラスのDSC測定及び、電気伝導度測定より、10⁻²から10²K/minという広い範囲においてT_g及びT_cを測定し、相転移温度と昇温速度の関係について報告する。

実験方法及び結果

1. 試料作成方法

測定にはT_g及びT_cがそれほど高くなく、非晶質状態が得られやすいSe₇Te₃カルコゲナイドガラスを用いた。試料の作成には、Melt quench法を用いた⁷⁾。純度99.999%のSe及びTe元素を用い、電子天秤で総量5gに調合した。次に、調合した試料を洗浄した石英管(内径7mm)中に入れ、油回転ポンプと液

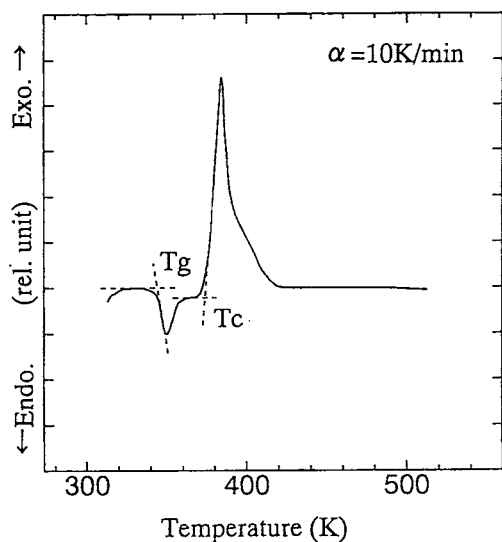


図1 $\alpha=10\text{K/min}$ における Se_7Te_3 の DSC

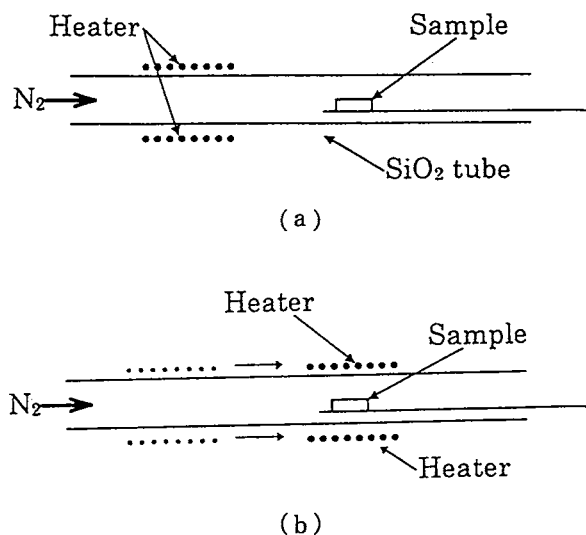


図2 高温電気炉

体窒素トラップを用いて 10^{-3}torr ($1\text{Pa}=133\text{torr}$)程度の真空度にしたのち封じ切る (真空封じ切り)。試料の熔融に際しては、各元素が均一に混合するように、Seの融点 490K 、Teの融点 723K を考慮し、ロッキング機構のついた電気炉を用いて、 1073K (800°C)で24時間ロッキングを行った。24時間のロッキングが終了した後は、非晶質のバルク試料を得るために、電気炉から石英管を取り出したあとすぐに、氷水中 (273K)に浸して急冷をおこなった。

2. DSC 測定

非晶質材料の転移温度の測定には、DSC法を用いた。装置は、Rigaku Tg-DSC標準形 CN8089A1を用い、測定範囲は、 $3\sim 20\text{K/min}$ とした。測定には、先に述べたバルク試料を粉末化する必要があるが、この際、試料の酸化を防ぐため窒素雰囲気中で粉末にし、測定も窒素雰囲気中で行った。

図1に 10K/min のDSCの結果を示す。非晶質試料を一定の昇温速度で加熱していくと、ガラス転移温度で比熱がガラス状態の値から液体状態の値へと変化するため、吸熱反応を示す。そこで図1のようにガラス転移温度を定義する。さらに加熱を続けると、結晶化現象が起こる。結晶はガラスに比べて自由エネルギーが低い状態なので、DSC等の熱分析では発熱反応としてあらわれる。そこで、結晶化温度を図1のように定義する。図1の場合、 T_g は 344K 、 T_c は 375K であった。

3. 電気伝導度の温度依存性の測定

電気伝導度の測定には、バルク試料を厚さ $0.1\sim 0.2\text{mm}$

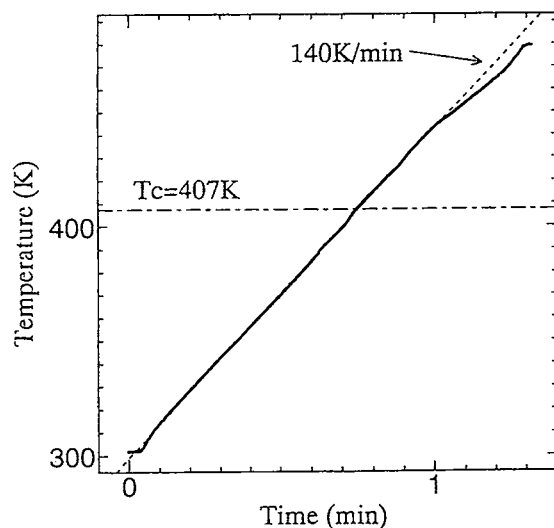


図3 高温電気炉を用いた場合の試料温度。
(ヒータ温度が 600°C になった後、試料位置にヒータを移動させた時の試料温度の変化である。)

程度にラッピングしたディスク状のものを使用した。ディスクの直径は 5mm 程度である。昇温速度を正確に制御するために、PID制御機能を有するCHINO KP1130B00を使用し、 10^{-2} から 10^4K/min. までの範囲の測定を行った。

この装置ではヒータ容量等の制限により、 10^4K/min 以上の昇温速度が得られなかったため、 10^4K/min 以上の昇温速度領域に対しては、図2に示すような高温電気炉を用いた。この電気炉のヒータは可動式になっている。最初に石英管内を窒素ガスで満たし、ヒータに電流を加え加熱する。試料はヒータから充分離れているため、温度は上昇しない。ヒータ温度

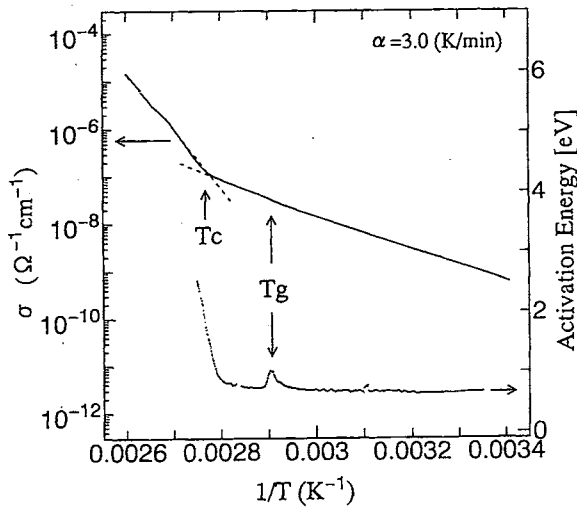


図4 $\alpha = 3 \text{ K/min}$ における Se_7Te_3 の電気伝導度の温度依存性

がある温度に到達したら、ヒータを試料位置まで移動させる。温度上昇例を図3に示す。点線は、140K/minを示している。昇温速度に多少の変動はみられるが、測定には支障がないと思われる。この方法により、 10^2 K/min 以上の昇温速度が得られた。なお、試料抵抗及び試料温度は、Yokogawa digital multi meter 7552を用いてコンピュータに取り込んだ。

電気伝導度の温度依存性の測定結果 (3 K/min)を図4に示す。非晶質半導体の電気伝導度 σ は温度 T の関数であり、結晶化温度以下では、

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

と書くことができる⁷⁾。ここで、 σ_0 は定数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、そして、 E_a は活性化エネルギーを示す。非晶質試料を加熱すると、式(1)に従って電気伝導度が上昇するが、結晶化温度付近になると急激に電気伝導度が上昇する。この電気伝導度の急激な変化より結晶化温度を測定することができる。実際には、図4のように結晶化温度 T_c を定義した。この場合には、 T_c は358Kとなった。なお、同図より電気伝導度の活性化エネルギーは約0.7eVであった。

一方、ガラス転移点付近では電気伝導度のわずかな変化が観測された。この変化は、 $E_a - 1/T$ 上でピークとなって現れる。ガラス転移点での電気伝導度の変化に関しては、これまでほとんど報告されていないが、今回のわずかな変化は、構造変化、ストレス、電流経路の変化等が考えられる。

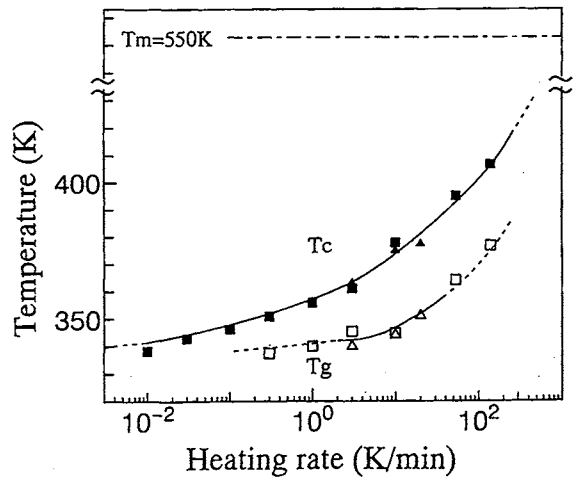


図5 Se_7Te_3 カルコゲナドガラスの転移温度の昇温速度依存性。

□■は、電気伝導度の温度依存性から求めたもの、 $\triangle\blacktriangle$ は、DSCの結果から求めたものである。

4. 相転移温度の昇温速度依存性

ガラス転移温度及び結晶化温度と昇温速度の関係を図5に示す。四角が電気伝導度の温度依存性から求めた転移温度であり、 10^{-2} から 10^2 K/min の範囲で測定した結果である。三角はDSCから求めた転移温度であり、3から 20 K/min の範囲で測定した結果である。その結果、 10^{-2} から 10^2 K/min という広範囲で結晶化温度は昇温速度の上昇とともに337Kから407Kへと上昇した。またガラス転移温度は、 3×10^{-1} から 10^2 K/min の間、340Kから370Kへと上昇している。 $3 \times 10^{-1} \text{ K/min}$ 以下の昇温速度では、電気伝導度の変化が小さくガラス転移温度を特定することはできなかった。しかし 3×10^{-1} から 10^2 K/min のデータを外挿すると、 10^{-2} K/min 付近になるとガラス転移温度が結晶化温度と融合すると思われる。

考察

ガラス転移を扱った理論には、モード結合理論⁸⁾やフラグメンテーションモデル等⁹⁾がある。フラグメンテーションモデルでは、非晶質固体は内部にダングリリングボンドをもたない擬分子の集合体と仮定している。この非晶質固体が加熱されると、まず擬分子間の境界のダングリリングボンドが増加し、系がフラグメントに分裂する。さらに加熱を続けると擬分子の中にもダングリリングボンドが発生し増加する。そのためフラグメントのサイズは徐々に小さくなる。そして、フラグメントがある一定以下のサイズになると流動性(自己拡散)を示し始める。Stokes-Einsteinの関係式を用いると、この拡散係数から、粘度を計

算することができる。ガラス転移点では、 10^{13} ポアズ程度を示すといわれているので、昇温速度 α を関数としたガラス転移温度を求めることができる。a-Si の場合の結果が、Suzuki らによって計算されている⁹⁾。その結果によると、低昇温速度の場合は、ガラス転移温度の変化は小さく、昇温速度が速くなるにしたがいガラス転移温度が高温側へとシフトしている。Se₇Te₃カルコゲナイド半導体の場合、a-Si と配位数等が異なるため直接の比較はできないが、同じように、低昇温速度では転移温度の変化が小さく、高昇温速度になるほどガラス転移温度が上昇している。

結晶化温度の昇温速度依存性に関しては、次のように考えることができる。結晶核が発生するためには、温度に依存した潜伏時間 $t_{in}(T)$ (10^{-11})が必要である。一定速度で加熱している場合においては、昇温過程を無数の等温過程に分割し、分割したそれぞれの等温過程において $t_{in}(T)$ を考慮すると、以下のような昇温速度 α と結晶化温度の関係式が得られる¹²⁾。

$$\int_{T_i}^{T_c} \frac{1}{t_{in}(T)} dT = \alpha \quad (2)$$

ここで、 T_i は初期温度を、 T_c は結晶化温度を示す。上式より、潜伏時間 $t_{in}(T)$ がわかれば、昇温速度と結晶化温度の関係が得られる。潜伏時間 $T_{in}(T)$ は負のアレニウス型をしている¹²⁾といわれているので、結晶化温度が昇温速度に強く依存していること、さらに昇温速度が速くなると結晶化温度も高くなり、昇温速度が遅くなると結晶化温度も低くなることがわかる。

これらの考察および実験結果まとめると、昇温速度の遅い領域では、結晶化温度とガラス転移温度の差が徐々に小さくなってゆくことがわかる。さらに昇温速度の遅い領域では T_g は T_c と融合してしまい、ガラス転移を示すことなく、すなわち過冷却液体を経由することなく結晶化してしまうと予想される(固相から固相への相転移)。逆に昇温速度の速い領域では、急激に転移温度が高くなっている。さらに昇温速度が速い領域では T_c は T_m (融点) に達すると予想される。その結果速い昇温速度の領域では非晶質状態から過冷却液体になり、結晶化せずに液体へと転移することになると考えられる。さらにより速い昇温速度領域では、 T_g が T_m に達すると考えられるので非晶質状態から、ガラス転移や結晶化現象を示すことなく液体状態へと転移すると予想される。

このような結果から、ガラス転移と結晶化温度は昇温速度によって次の4領域に分類できると思われ

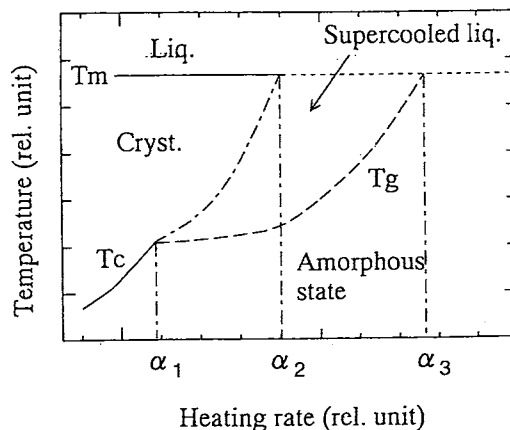


図6 Transient Phase Diagram

る(図6)。

- ・第一領域 ($\alpha < \alpha_1$) : 低昇温速度であり、非晶質状態からガラス転移を示さずに結晶化しその後溶融する。(固相-固相-液相)
- ・第二領域 ($\alpha_1 < \alpha < \alpha_2$) : やや遅い昇温領域であり、加熱してゆくと非晶質状態からガラス転移を経て過冷却状態となり、更に加熱すると結晶状態へと遷移する。(固相-過冷却液体-固相-液相)
- ・第三領域 ($\alpha_2 < \alpha < \alpha_3$) : 速い昇温速度領域であり、非晶質状態から過冷却液体となり、その後は結晶化することなく融点に到達する。(固相-過冷却液体-液相)
- ・第四領域 ($\alpha_3 < \alpha$) : 第三領域よりさらに速い昇温速度領域では、非晶質状態からもはやガラス転移そして結晶化を示すことなく溶融してしまう。(固相-液相)

まとめ

Se₇Te₃カルコゲナイドガラスにおける、結晶化温度の昇温速度依存性を調べた。その結果、転移温度は昇温速度に大きく依存することがわかった。特に、昇温速度が速くなるにつれて、転移温度も上昇していることがわかった。

相変化を利用した光ディスクや不揮発性メモリでは、少なくとも 10^6 K/secの昇温速度であると思われる。このような高昇温速度時には、DSC等の比較的遅い昇温速度での結果を直接に使うのではなく、結晶化温度の昇温速度依存性を考慮しなければならないと思われる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、御指導、御助言いただきました金沢大学工学部鈴木正國教授、北川章夫講師、正木裕一助手に感謝いたします。

文 献

- 1) Sugi, M. et al. : Kinetics of crystallization in chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids.*, 5 : 358-363, 1971.
- 2) Matusita, K. et al. : Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *Mat. Sci.*, 10 : 961-966, 1975.
- 3) Knellez, E. et al. : Glass temperature and Solid-liquid Transition of Metallic Glasses. *Z. Metallkd.*, 84 : 574-579, 1993.
- 4) Ohta, T. et al. : Million cycle overwritable phase change optical disk media. *Proc. of SPIE*, 1078 : 27-34, 1989.
- 5) Nakayama, K. et al. : Nonvolatile memory on phase transition in chalcogenide thin film. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 : 564-569, 1993.
- 6) Ovshinsky, S.R. et al. : Reversible structural transformations in amorphous semiconductors for memory and logic. *Metallurgical Transaction*, 2 : 641-645, 1971.
- 7) Gosain, D.P. et al. : Nonvolatile memory based on reversible phase transition phenomena in telluride glasses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 : 1013-1018, 1989.
- 8) 川崎恭治 : ガラス転移とモード結合理論. *日本物理学会誌*, 48 : 869-877, 1993.
- 9) Suzuki, M. et al. : Model for the glass transition in amorphous solids based on fragmentation. *Phys. Rev. B*, 53 : 3124-3131, 1996.
- 10) Suzuki, M. et al. : Induction time of nucleation in amorphous silicon films prepared by plasma CVD. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 : 1380-1383, 1988.
- 11) Volterra, V. et al. : Numerical calculation of induction times for crystallization of glasses. *J. Non-cryst. Solids*, 74 : 85-95, 1985.
- 12) Kitagawa, A. et al. : Dynamic phase diagram for a-Si in rapid thermal processes. *J. Non-cryst. Solids*, 164-166 : 239-242, 1993.

Heating rate dependence of crystallization and glass transition temperature in non-crystalline solids

Kazuya Nakayama, Kazuhiko Kojima

ABSTRACT

The crystallization and the glass-transition temperatures, T_c and T_g , of non-crystalline solids vary with the heating rate, so they have not unique value. There are various methods to measure T_c and T_g . DSC and DTA are widely used to study these phase transitions. The heating rates in such conventional thermodynamical measurements are limited to a narrow range, so other measurement methods covering a wide range are necessary. In the present work, conductance measurements, in addition to DSC, were carried out for Se_7Te_3 glasses to study heating-rate dependences of T_g and T_c over a wide range of heating rate. T_c and T_g are classified into four characteristic regions with respect to the heating rate.