セレンの基礎的研究(第5報)* X線廻折線の異常について

千 早 正** 鹽 田 信 雄** 小野崎長英**

Tadashi Chihaya, Nobuo Shiota and Choei Onozaki : Fundamental Studies on Selenium (5th Report) Anomalous X-Ray Diffraction Lines. In the report, the present writers investigated the crystal growth of selenium by using on X-ray high temperature camera. Two kinds of diffraction lines are observed. One of them changes the position in accordance with temperature and the other does not, and the intensity of the former increases and of the latter decreases with temperature. The crystal of selenium appears to undergo a two-phase transformation and so the former type is called B and the latter A. Vitreous selenium begins to crystallize into B-form in the course of heating as shown in the former report. B-form grows at 140° and is stable down to the temperature of 70°, but as the state at high temperatures cannot be brought down unchanged to room temperature, it is clear that the B-form is transformed into A-form as the temperature falls.

(Received October 7, 1952)

I. 緒 言

第2報⁽¹⁾および第3報⁽²⁾において金屬化ならびに粒子化処理の加圧処理効果に伴う變化をX線的に検討したが、今回はX線高温カメラを用いて結晶成長の状況を觀察した。結晶成長に關し從來得られたX線の測定は種々の處理の後常温での測定であり、眞の成長變化および格子變化とは可成り相異なる。前報において未解決のSeA, Bの存在についても考察を加える。

II. 實驗方法

前報と同様 Fe 特性 X 線を用い、高温カメラは取替常

數 0.259 集注法カメラを用いた。加熱温度は室温, 50°, 70°, 100°, 120°, 140°, 190°, 200° で露出前 1 時間その温度に保持し 3 時間露出を行つた。成長の状況を調べるため引き続き次の段階に温度を上げ、または下げた場合も検討した。

ガラス状セレンよりの結晶成長を検討したかつたのであるが、結晶化に時間を要し寫眞測定では困難であつたので、主として一度結晶化して置いたものを處理した。すなわち無加圧で 120°, 190° で處理したものおよび 120° で加圧 30 kg/cm², 處理時間 10 分のもの、およびこれをさらに 210° 2 時間處理したものを出発點とした。

以上の寫眞測定では露出に時間を要するため結晶成長の状況を連續的に測定することが出来ないで、著者等の製作した X 線用計數管を用いて豫め寫眞法により求めてある廻折線の位置における線強度の變化を連續的に測定し、經時變化と成長速度および温度の關聯性を求めた。

** 茨城大學工學部

* 1950 年 9 月本會北海道大會に發表

(1) 本誌, B-14(1950), No. 7.

(2) 本誌, B-15(1951), No. 2.

III. 実験結果および考察

各試料について Fig. 1, 2, 3, 4 の如き廻折線を得た。横軸に廻折角、縦の線は廻折線の位置およびその長さはその強度割合を示し、廻折線の巾を圖上でわかり易くするため擴がりの程度を誇張して記す(この巾は角度スケールと関係なく、お互の線の擴がりの比較を示すに過ぎない)。また同一系列の試料については試料の番號の順に加熱を行ったのであるがわかり易くするため温度の順に配列した。従つて強度變化および巾は必ずしも温度に比例していない。この他に種々の處理を行つてあるので、履歴を考慮する必要がある。

常温において廻折角の小さい方から廻折線に 1, 2, 3, 4, 5 と番號を付ける。廻折線 2, 4 の位置は圖に示すように温度に關係して變化し温度上昇とともに廻折角が小さくなる。廻折線 1, 3 の位置はほとんど變化しない。このように温度により位置の變化する 2, 4 の線と、餘り變化しない 1, 3 の線のよ

化によつて成長するものと考えられる。前者(2, 4 の線)を B, 後者(1, 3 の線)を A と假りに名付けることにする。

30 kg/cm², 120°, 10 分處理試料 (Fig. 3, No. 11) は未だ結晶化の始まつたばかりのもので 1, 3 の線だけ、またガラス状から無加壓で結晶化させる場合 140° に上昇させないもの (Fig. 1, No. 1) も 1, 3 の線だけで、140° に加熱して始めて B が出來来るものゝ如く、2, 4 の線が見受けられるようになり、140° 加熱を受けたものはその後室温に持ち來たしても 2, 4 の線が見受けられ (No. 13, 4), 温度に應じて圖のように廻折線の位置の變化および強度の變化がある。しかし高温における状態をそのまま室温に持ち來たすことは出來ないで室温においては廻折角が大きくなる。しかしその履歴および時間の経過につれてこの位置に變化があるようである (No. 16, 17)。

強度を觀察すると室温において 3, 4 の線の強度はほとんど等しく (No. 16, 17 など), 高温で 4 が 3 より強いことから (No. 20), 高温で B が増し A が減ずる。すなわち 140° 附近で B が出來て來ると考えられる。しかし室温に持ち來たと B は A に變化して行くと考えられる。電氣抵抗の測定においても高温において結晶化した時の抵抗は室温に放置すると漸次増加して行く現象が觀察されることゝ符合する。

Fig. 5 The Position and Intensity of X-ray Diffraction Line of Each Sample. Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4.

また一度結晶化したものは 70° 附近で廻折線 5 が見受けられるようになるが (No. 15, 9), これも B に屬し, B は 60° 以上で安定なことの證明になると考えられる。線の幅について觀察すると結晶化の始まり No. 11, No. 1 は巾廣く温度上昇とともに鮮鋭になる。室温に下げると擴がる

(3) 本誌, B-14(1950), No. 3.

(4) 山森, 本誌, B-15(1951), 274.

るな2種類の廻折線が見受けられる。これを Fig 5に示す。そのお互の強度變化を比較すると一方が増加する時は他方が減少することから、この場合のセレンの結晶は複相變

が、それは處理によつて巾が異なり(No. 13, 16), 高温處理で結晶化が完全であつたもの程擴散の程度が少い(No. 13, 16, 4, 17 を比較)。これによつて結晶化の程度を知り、また履歴を考慮すればその粒子の大小および歪を示すものと思われる。すなわち No. 17 の線 4 が 3 に比して擴散していることから B が A に變るために B に歪を受けていると考えられる。しかもその擴散の程度が履歴に影響していることから考えると整流器および光電池における性能に變化のあるのはこのような影響も現われて來るのではないかと考えられる。

第 1 報⁽³⁾における顯微鏡的觀察などに述べたと同様な經路をたどつてガラス狀セレンは加熱すると結晶化を始め、40° で B が出來て成長する。これが白円として認められたものに相當する。B は 70° 以上で安定であるが高温における状態をそのまま室温に持ち來たすことは出來ないで温

度が降ると A に變化する。故に一度結晶化したものは室温において A, B の混合である。故に 2 段處理を 210° 附近で行つた整流器および光電池では室温で不安定な B が影響を受けるものと考えられる

第 2, 3 報に述べた X 線的研究において求めた格子常數の値はこの報告における處理を受けた後の室温における値に相當し、B の値を測つていたことになる。著者等の先の測定の場合 Debye-ring において強度が弱く 1 群の線に入らないものがあつて保留したものがあるが、これは A に相當することがわかつた。この A は山森氏の所説⁽⁴⁾による單斜晶セレンであると思われる。

なお六方晶系のセレンは螺旋軸を持つた層狀構造をなしているのであると考え、この廻折線の異常は温度による層の積み重ねの亂れによるのかもわからない。これについては今後考察して見たいと思う。