As-S-Se 系 ガラス の 誘 電 率

大坂 俊明・渡辺 昭輝・長谷川 泰

(科学技術庁 無機材質研究所)

Dielectric Constants of Glasses in the System As-S-Se

By

Toshiaki OHSAKA, Akiteru WATANABE and Yasushi HASEGAWA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials)

Dielectric constants of glasses in the system As-S-Se have been measured in the frequency range 30 to 10⁶Hz at room temperature. It is shown that dielectric constants of the glass samples are almost independent of frequency over the measuring frequency range. Dielectric constants of the glass system As₄₀S_{60-x}Se_x with 0 ≤ x ≤ 60 at fixed frequency (300 kHz) increase linearly with Se content, while those of the glass system As_x(S, Se)_{100-x} with 10 ≤ x ≤ 45 increase nonlinearly with As content and show a maximum peak at about 40 atomic % As and then decrease with As content.

[Received April 7, 1973]

カルコゲン化合物ガラスの誘電特性は、特定の組成をもつ、例えば、As₂S₃、As₂Se₃といった代表的なカルコゲン化合物ガラスに関しての測定結果はいくつか報告されている^{1), 2)}。しかしながら、組成を変えた場合に、その誘電特性がどのように変化するか、すなわち、組成依存性に関する系統的な研究の報告はあまり例がなく、著者らの知る限りでは、Kolomiets³⁾ が総説の中で、As₂Se₃-As₂Te₃系ガラスの誘電率の値を与えているにすぎない。そこで著者らは、As-S-Se系ガラスの物性量の1つとして、誘電率の周波数特性ならびに組成依存性を測定し、ここにその結果を述べる。

この系のガラス化範囲は Jerger⁴⁾ によって求められており、そのガラス化範囲は広く、組成依存性を調べるのに都合のよい対象である。ここで作製した試料は図-1に示されるように、1, 2, …, 7で表わされる系列と、a, b, …, h, iで表わされる系列の2系列である。1, 2, …, 7の系列はAsを常に40 atomic%にして、SとSeの割合を変えるようにとったものであり、式で表わせばAs₄₀S_{60-x}Se_xとなる。一方、a, b, …, h, iの系列はAsに対してSとSeの和の割合が変化するようにとったもので、式で表わせばAs_x(S, Se)_{100-x}となり、いわば擬二元成分系に相当する。

試料は高純度のAs(6N)、S(5N)、Se(6N)を要求される組成比に調合し、総量を18gとしてこれを内径10mmφのシリカガラス製アンプルに入れ、真空封入し

Fig. 1. Compositions of investigated glasses in the system As-S-Se. Test glasses are indicated in designations.

($\sim 5 \times 10^{-5}$ mmHg), 揺動電気炉中で加熱熔融して合成した。なお、Asの取扱いは酸化を防ぐため窒素雰囲気で行なった。合成の際の時間と、電気炉の温度との関係は次の通りである。まず、室温より400°Cまで2~3時間で上昇させ、この温度で2時間保ち、その後3時間で750°Cまで昇温し、ここで5時間保持して熔融反応させた後、電気炉よりアンプルを取出し、ガラス転移温度の近傍まで空冷した。そしてあらかじめ転移温度より

10°C 高い温度に保たれている徐冷炉に入れ、20 時間保ち、その後 0.5°C/min の割合で徐冷した。なお、ガラス転移温度は熱膨張の測定より求めた。

以上のようにして得られたガラス試料は直径 10 mm、長さ 5 cm 程度の丸棒であるが、これから円板状に切り出し、平行平面上に両面を研磨し、誘電率測定用の試料とした。電極としては銀ペーストを用い、測定には安藤電気製の TR-10 C 型誘電体損測定装置を用いた。誘電率の測定値が試料の厚さに依存するかどうかを調べるため、厚さ 0.5, 1.0, 1.5 mm の As_2Se_3 ガラス試料について、その誘電率を測定した結果、いずれの試料についても 10.1 という値 (300 kHz で) が得られ、この程度の厚さの試料では、厚さ依存性がないことを確認し、他の組成の試料はすべて厚 1 mm のものを用いた。また、誘電率の電圧依存性も認められなかった。測定はいずれも室温で行なわれ、その結果は図-2~4 に示されている。

○: a($\text{As}_{10}\text{S}_{55}\text{Se}_{35}$) △: f($\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$) ×: 4($\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$)
Fig. 2. Frequency dependence of dielectric constants of three glasses at room temperature.

図-2 には、試料 a ($\text{As}_{10}\text{S}_{55}\text{Se}_{35}$), f ($\text{As}_{40}\text{S}_{40}\text{Se}_{20}$), 4 ($\text{As}_{40}\text{S}_{30}\text{Se}_{30}$) について、その誘電率の周波数特性の測定結果が示されている。図から分るように、どの試料についても、その誘電率は高周波 (1 MHz) で若干小さくなる傾向を示すものの、測定周波数 (30 Hz~1 MHz) 内で顕著な変化を示さず、ほぼ一定の値を示している。そこで、誘電率の組成依存性は周波数を固定し、300 kHz で各試料についての測定が行なわれた。

図-3 は $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ で表わされる試料に関する測定結果で、横軸が x の値、すなわち Se の含量に相当

Fig. 3. Variation of dielectric constants at 300 kHz with Se content in the glasses $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$.

している。この系列の試料は、 As_2S_3 と As_2Se_3 の間で S の一部を同族の Se で置換していくわけであるが、その誘電率は Se の含量が増加するにつれて、直線的に増加していくという傾向を示している。なお、Lakatos ら¹⁾は As_2S_3 の誘電率として、100 Hz で 7.80, 10 MHz で 7.8 なる値を与えているが、ここで得られた値は 7.89 (300 kHz) で、よく一致している。これに対して、 As_2Se_3 の誘電率は、ここで得られた値は 10.1 であるが、Crevecoeur ら²⁾は $9.5(10^2 \sim 10^{10} \text{ Hz})$ なる値を、Lakatos ら¹⁾は 11.2 (100 Hz), 10.5 (10 MHz) を、また、Kolomiets³⁾は 12.25 (周波数不明) なる値を報告しており、測定者によりかなりの相違を示している。誘電率の値におけるこの相違は、試料の熱履歴や不純物にも起因しているであろうが、より大きな原因は試料の厚さ・面積測定の際の誤差および誘電率測定用の電極によるものと思われる。ここでは誘電率を測定する際、その相対精度をあげるために、電極や浮遊容量の影響を考慮し、各試料についてできるだけ同一条件のもとで行なわれるよう特に注意した。

Fig. 4. Variation of dielectric constants at 300 kHz with As content in the glasses $\text{As}_x(\text{S}, \text{Se})_{100-x}$.

図-4 は $\text{As}_x(\text{S}, \text{Se})_{100-x}$ で表わされる試料に関する誘電率の測定結果である。横軸は x の値、すなわち As 含量に相当する。この図をみると、As の含量が増加するにつれて誘電率の値は非直線的に大きく増加し、40 atomic% の近傍で極大を示し、さらに増加すると逆に減少し始めることが分る。このような傾向は図-3 に示されるような、すなわち As 含量を一定にして、S と Se の割合を変えた場合の誘電率の単調な変化とは著しい相違を示している。

文 献

- 1) A.I. Lakatos, M. Abkowitz, *Phys. Rev. B* **3** [6] 1791-1800 (1971).
- 2) C. Crevecoeur, H.J. de Wit, *Solid State Comm.* **9** [8] 445-49 (1971).
- 3) B.T. Kolomiets, *Phys. Stat. Solidi* **7**, 713-31 (1964).
- 4) J. Jerger, U.S. Pat. 2883294 (Apr. 21, 1959).

(4/7/1973 受付)