Cu-As-Se 系ガラスの硬さと密度

浅原慶之・泉谷徹郎

((株)保谷硝子)

Density and Microhardness of Cu-As-Se Glasses

By

Yoshiyuki ASAHARA and Tetsuro IZUMITANI

(Hoya Glass Works, Ltd.)

Densities and Knoop hardnesses of As-Se and Cu-As-Se glasses were measured and correlated with the glass structure. On the As-Se binary system, the density and hardness were measured as functions of As content. In these curves, minimum points were found near 55~60 at% As, in addition to a well known maximum at 40 at% As. When Cu was added to the As-Se binary system, the minimum point in the As-rich region shifted toward the As-poor side. The compositions corresponding to the minimum, i.e. (55~60 As, 40~45 Se), (5 Cu, 50 As, 45 Se) and (10 Cu, 45~50 As, 40~45 Se), could be approximately connected by a line in the Cu-As-Se diagram. This line divided the glass formation region of the Cu-As-Se system into two different glass structure regions. When Cu was added to As_2Se_3 , both density and hardness increased with increasing Cu content, but the rate of increase changed at 15~20 at% Cu. In the As- and Cu-poor region, it is considered that Cu atoms added to the As-Se binary system fill up vacancies in the As-Se glass structure and increase the density. It is also stated that Cu results in Cu-Se bond, increasing the hardness. In the As- and Cu-rich region, metallic bond such as Cu-Cu is supposed to be formed. The structure having the metallic bond may be correlated to the peculiar phenomena, for instance, voltage controlled switching effect of the glass in this structure region.

[Received February 27, 1974]

1. 緒 言

Cu-As-Se 系ガラスは、Ti-As-Se, Ag-As-Se と並んで、As-Se を主体としたカルコゲナイドガラスの中ではガラス化領域の広い系として知られており、特性上からも興味ある現象が報告されている。たとえば、As-Se 系にくらべて光メモリー効果¹⁾における感度が高く、Cu によるある種の増感作用が存在すること²⁾、Cu に富んだ組成域のガラスが、通常のスイッチ現象とは異なる電圧制御形スイッチ現象を示すこと³⁾、などである。それゆえ、この系のガラスの物性と構造を調べることは、上記の諸現象を解明する上からも、また、As-Se 系に対する第3成分の効果を考える上からも意義のあることと考えられる。Cu-As-Se 系ガラスについては、Danikov^{4),5)} や Savan^{6),7)} らによって、比較的多くのデータが報告されているが、彼らの報告では As および Cu に富んだ組成のガラスは得られておらず、したがって、特性の検討もなされていない。本報告では、Cu-As-Se 系ガラスのほぼ全域にわたって密度と硬さを測定し、

As-Se 2成分系ガラスの特性と比較しつつ、Cu-As-Se 系ガラスの構造について考察した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

ガラスは 99.9% の Cu および Se, 99.9% の As を粉末にし、所定の割合で調合した混合物を石英管中に真空封入し、850°~950°C で 3~5 時間加熱してから空气中で自然放冷して得た。攪拌は、熔融中に 3~4 回炉中から石英管をとり出し、はげしく振動させる方法で行なった。1回の熔融量は 3g である。ガラス形成範囲と用いた試料の組成を図-1に示す。図中 [A] は Cu を含まない As-Se 2成分系, [B] および [C] は Cu を 5% および 10% 含む系, [D] は As_2Se_3 に Cu を添加した系を示す。

2.2 密度の測定

約 2~3g の棒状ガラスを試料とし、蒸溜水中でアルキメデス法を用いて測定した。

Fig. 1. Glass formation region in the Cu-As-Se system and composition of the samples.

- (A) $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ (B) $\text{Cu}_5\text{As}_x\text{Se}_{95-x}$
(C) $\text{Cu}_{10}\text{As}_x\text{Se}_{90-x}$ (D) $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}$

2.3 硬さの測定

硬さは径が約 7 mm, 厚さ 2~3 mm の円板状ガラスを試料とし, 島津製ヌープ硬度計を用い, 100 g と 25 g 荷重でヌープ硬さとして測定した。圧こんからの計算式は次の通りである。

$$\text{ヌープ硬さ } H_k = 14.22 \times \frac{P}{l^2} \times 1000 (\text{kg/mm}^2)$$

P : 荷重 (g),

l : 圧こんの長手方向の対角線の長さ (μ)。

3. 実験結果

3.1 密度

[A],[B],[C] のガラスの As 成分に対する密度変化を図-2 に, [D] のガラスの Cu 成分に対する密度変化を図-3 に示す。As-Se 2 成分系ガラスでは, As 40 at% までは, As 成分の増加とともに密度は増加し, As 40 at% で極大となり, さらに As が増加すると密度は逆に減少する。また, As がさらに増加し, 55~60 at% 以上になるとふたたび密度は増加する。これらの挙動

Fig. 2. Density as a function of As content in As-Se and Cu-As-Se glasses: (A), (B) and (C).

Fig. 3. Density as a function of Cu content in $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}$ glass: (D).

は, 功刀らの測定結果と一致している⁹⁾。この系に 5~10 at% の Cu が導入されると, 全体に密度は増加するが, As 量に対する密度変化にはやはり極大と極小が観察される。ただし極小を示す組成は Cu 含有量の増加にともなって As の少ない側に移動する。

一方, As_2Se_3 に Cu 添加したガラスでは, Cu の増加にともなって密度は増加するが, 増加の割合は Cu が 15~20 at% 以上になるとわずかではあるが減少し, 屈曲点が生ずる。

3.2 ヌープ硬さ

[A],[C] のガラスのヌープ硬さの As 成分に対する変化を図-4 に, [D] のガラスの Cu 成分に対する変化を図-5 に示す。As-Se 2 成分系では, As の増加にともなって硬さは増加し, 密度の変化に見られたのと同様に As 40 at% で極大となり, さらに As を増加すると減少するが, As 55~60 at% でふたたび増加し始める。Cu を 10 at% 含有した系では, As-Se 2 成分系

にくらべて全体的に硬度は増加しており, 極大値と極小値も存在するが, 極小を示す組成は 50 at% 近傍であり, As-Se 成分系に比べて As の少ない側に移動している。

Fig. 4. Knoop hardness as a function of As-content in As-Se and Cu-As-Se glasses: (A) and (C).

As_2Se_3 に Cu を加えたガラスでは,

Fig. 5. Knoop hardness as a function of Cu content in $\text{As}_2\text{Se}_3 + \text{Cu}$ glass: (D).

Cu の増加にともなう硬度は増加するが、やはり密度の変化と同様に Cu 15~20 at% で増加の割合が変化している。この増加の割合の変化は 25 g 荷重の場合ほんのわずかであるが、100 g 荷重の場合はかなり顕著である。

4. 考 察

功刀ら⁶⁾によれば、As-Se 系ガラスでは As 42 at% の組成を境にして Se に富んだ組成では一原子の As の導入が $\text{AsSe}_{3/2}$ の構造単位の生成をとめない、 As_2Se_3 の組成に達するまでは As_2Se_3 が 2 次元または 3 次元のにつながって、この構造単位間を Se がうめる構造をとるといわれている。また、 As_2Se_3 組成より As に富んだ組成では As はより開放的な構造を有し、As-Se 結合のうち、いくつかは As-As 結合に変わると同時に空隙を作り出し、そのために As_2Se_3 で密度の極大が現われると説明されている。さらに As が増加すると、約 57 at% As のところで密度はふたたび増加し始め、硬さも増加するので、この組成でもさらにもう 1 つの顕著な構造変化が起っていることが予想される。

As-Se 2 成分系に Cu が加わると、As-Se 2 成分系で見られた As 55~60 at% での硬さおよび密度の極小値は、いずれも As の少ない組成へ移動し、予想される構造の変化もより As の少ない組成で起っているものと考えられる。この極小値組成の As-Se の少ない側への移動は、修飾元素として As-Se ガラス網目中にはいった Cu が、Se と結合して As-Se 鎖をうばうために、As-As 結合が余分に生じ、As-Se 2 成分系の As 55~60 at% で起る構造の変化がより As の少ない組成で起るようになったためと考えられる。そこで、As-Se 2 成分系および Cu-As-Se 系ガラスの硬さと密度で極小値を示す組成を、Cu-As-Se 三角図上にプロットした。結果を図-6 に示す。この図からわかるように、Cu-As-Se 系ガラスは、硬さや密度が極小値を示す組成を結んだ線を境にして、大きく 2 つの異なる構造を有するガ

Fig. 6. Glass formation region and glass structure regions in the Cu-As-Se system. Asterisked data and the glass formation region shown by the solid line were given by Savan et al.

ラス領域 (I) および (II) に分けられるものと思われる。As₂Se₃ に Cu を添加した場合、ほぼこの境界線の延長線上の組成において、特性の組成依存性に屈曲点が生ずることも、2 つの大きく異なったガラス構造の存在を暗示する。一方、Savan ら^{6), 7)}は、AsSe に Cu を添加した系で硬さと密度を測定しているが、これらのデータからも特性の組成依存性が変化する事実を確認することができる。Savan らの組成依存性のデータで見られる屈曲点の組成は、図-6 で星印で示した。

As に富んだ組成での構造変化と同じく、2 成分系の As₂Se₃ で起る構造変化も、Cu の添加によって As の少ない組成へと移動し、これにともなう特性の変化が観察されるはずであるが、Cu-As-Se 系のガラス化範囲は Se に富んだ側で狭くなっており、満足な考察を行なうほどデータを得ることができなかった。

さて、次に各領域 (I) および (II) におけるガラス構造を考察する。(I) の領域において、As-Se 2 成分系の As₂Se₃ よりも As の多い組成では、As-As 結合を含んだ空隙の多いガラス構造ができていているといわれており⁸⁾、添加された Cu は Se と結合すると同時に、修飾元素として As-Se からなるガラス網目の空隙を充填することによって密度は増加するものと考えられる。このような充填効果は Tl などを添加する場合にも予想され、事実 Tl の添加が密度を増加させることが報告されている⁹⁾。一方、硬さは Cu と Tl は対照的で、前者が著しく硬さを増加させるのに対して、後者は減少させる⁹⁾。このことは、第 3 成分の添加の効果が単なる充填効果だけではなく、添加した元素そのものの性質があるいは添加によって生じた新たな結合種によっても特性が著しく影響されることを示唆するものと思われる。添加された Cu は新たに Cu-Se 結合を作るとと思われるが、

As-Se 結合の強さ (52 kcal/mol¹⁰⁾) にくらべて大きな結合エネルギーを有しているために、硬さは増加するものと考えられる。Cu-Se の結合エネルギーの正確なデータは測定されていないが、結合が純粹に共有結合であると仮定して、著者らが Cu₂Se の生成熱から計算した値は約 103 kcal/mol であった。

さて、(II) の領域でのガラス構造は推測の域を出ないが、諸特性の変化から考えて、おそらく次のように考えられる。As-Se 2 成分系では多量の As の導入によって As-As 結合が数多く形成されるため、As 57.1% を越えると As が 4 個以上集まって結合しないと網目を作ることができなくなる。このためガラス中の As は金属 As に近くなり、硬さが増加するとともに、構造が密になって As に富んだ組成でふたたび密度や硬さの増加が見られるのであろう。As-Se 系に Cu が添加されると、Cu は Se と結合してガラス中に存在する As-Se 鎖から Se をうばい、余剰の As-As 結合が生成されるので、Cu 含有ガラスではより As の少ない組成でこの構造が実現するものと考えられる。したがって、(II) の領域では As-As 結合がかなり多く存在するとともに、Se と結合し得なかった Cu はおたがいに Cu-Cu 結合を作るものと考えられる。

As₂Se₃ に Cu を添加した場合には、(I) の領域では Cu は Se と結合しながらガラス構造の空隙を充填するが、逐には空隙は飽和し、余った Cu はたがいに Cu-Cu 結合を作ることになると思われる。このため充填効果はなくなり、密度の増加量は 15~20 at% 以上 Cu がはいると、わずかではあるが減少するものと考えられる。硬さについては、やはり新たに生ずる Cu-Cu 結合の強さが、Cu-Se 結合の強さと比較して小さく、(II) の領域で硬さの増加の割合が减小したものと思われるが、Cu-Cu 結合のエネルギーに対する正確なデータはない。

As-Se 系ガラスに Cu を導入することによって生ずるガラス構造の変化、特に (II) 領域の構造に関しては推測の域を出ず、これを確かめるためには多くの研究を必要とするが、上記の構造上の特徴のうちのいくつかは、前報で述べた電気的あるいは光学的特性を解釈する上で矛盾のないものである。Cu-As-Se 系ガラス中、特に (II) の領域のガラスは、通常報告されている高抵抗から低抵抗へのスイッチとは逆に、低抵抗から高抵抗にスイッチする電圧制御型のスイッチ現象を示す³⁾。この現象はガラス中に存在する金属結合が導電路を作るためと考えられており、(II) 領域における Cu-Cu 結合あるいは金属 As 結合の存在を示す良い例と思われる。また、Cu の導入によって生ずる多数の As-As 結合の存在を示す現象は、光メモリー効果における Cu の増感作用と密接な関係があると考えられる²⁾。As-Se 系ガラス

の光メモリー現象における暗化中心は As のクラスターと考えられ¹²⁾、光の照射に際して光子エネルギーを吸収して As-Se 結合は破壊し、自由になった As がガラス中に拡散してクラスターを作るものと考えられている¹¹⁾。As-Se 2 成分系に Cu を導入すると暗化の程度は著しく増加するが²⁾、これは Cu の導入により As-As 結合が生じ易くなり、ガラス中に潜在する暗化中心の数が増加することが著しく影響していると考えられる。

5. 総 括

As-Se, Cu-As-Se 系ガラスのガラス形成領域のほぼ全域にわたって密度と硬さの測定を行ない、主として次の結論を得た。

1) As-Se 系ガラスの硬さ、密度の組成依存性には、As₂Se₃ の組成以外に As に富んだ組成に極小値があり、Cu を導入すると、この極小値を示す組成は As の少ない側に移動する。

2) これらの極小値を示す組成を境にして Cu-As-Se 系ガラスは As と Cu の多い領域 (II) と、As と Cu の少ない領域 (I) に構造の異なるガラス領域が存在すると思われる。

3) As₂Se₃ に Cu を添加した場合、(I)、(II) の両領域に対応して硬さと密度の組成依存性が変化する。

4) (I) 領域では、As-Se 2 成分系からなるガラス網目の空隙を修飾元素としての Cu が充填していくものと考えられ、(II) 領域では Cu-Cu 結合、金属 As 結合が生成されるものと推察される。

文 献

- 1) Y. Ohmachi, T. Igo, *Appl. Phys. Lett.* **20**, 506 (1972).
- 2) Y. Asahara, T. Izumitani, *Japan J. Appl. Phys.* **11**, 1748 (1972).
- 3) Y. Asahara, T. Izumitani, *J. Non-Crystalline Solids* **11**, 97 (1972).
- 4) A.V. Danilov, *J. Appl. Chem. U.S.S.R. Consultant Bur. Transl.* **37**, 1120 (1964).
- 5) A.V. Danilov, R.L. Myuller, *Zh. Prikl. Khim.* **35**, 2012 (1962).
- 6) Ya Savan, I.I. Kozhina, G.M. Orlova, Kh. Binder, *Inorg. Mater., Consultants Bu. Transl.* **5**, 410 (1969).
- 7) Ja Savan, I.I. Kozhina, Z.U. Borisova, *Vest. Leningr. Gos Univ. Ser Fiz. Khim.* **22**, 141 (1966).
- 8) 功刀雅長, 大田陸夫, 山岸隆司, 福谷征史郎, *材料* **18**, 807 (1969).
- 9) B.T. Kolomiets, *Phys.. Stat. Solidi* **7**, 359 (1964).
- 10) R.L. Myuller, Z.U. Borisova, "Solid State Chem". Consultants Bureau, New York (1966) p. 11.
- 11) Y. Asahara, T. Izumitani, Submitted to X International Congress on Glass (1974) Kyoto, Japan.
- 12) J.S. Berkes, S.W. Ing., W.J. Hillegas, *J. Appl. Phys.* **42**, 4908 (1971).

(2/27/1974 受付)