

金の添加による  $As_2S_3$  ガラスの性質の変化

丸野重雄・川口 健・伴 清治\*

材料開発研究施設  
(1981年9月4日受理)Change in Properties of  $As_2S_3$  Glass Resulting from Addition of Au

Shigeo MARUNO, Takeshi KAWAGUCHI and Seiji BAN\*

Materials Research Laboratory  
(Received September 4, 1981)

Thermally-induced structural change, optical and electrical properties of Au-containing  $As_2S_3$  samples with  $0 \leq x \leq 6.5$  at percent by weight of Au ( $x$ ), prepared by quenching in air after melting in evacuated sealed silica ampoules, have been investigated by differential scanning calorimeter, X-ray diffraction, infrared and optical spectrophotometers, and through the measurement of electrical conductivity. The results obtained were compared with those of Ag-containing  $As_2S_3$  glasses. Glassy samples were formed at the range of  $x < 3$  wt %, and whereas for the samples with  $x = 4.2$  and  $6.5$  a fine gold crystals were formed dendritically in the glassy phase. It has been found that the changes in the amorphous X-ray scattering peak shift and glass transition temperature of Au-containing samples are not marked compared with those of Ag-containing  $As_2S_3$  glasses. The electrical and optical band gaps of Au-containing glasses (less than 2 wt %) decrease with increasing Au. This study suggests that gold seems to be present in  $As_2S_3$  networks as a cluster or colloidal state of gold sulfide without eliminating  $>As-S-As<$  linkages, leading to an impurity level between conduction and valence bands.

## 1. 緒 言

カルコゲナイドガラス (たとえば  $As_2S_3$  ガラス) への金属銀の光ドーピング現象が見い出され<sup>1-2)</sup>, その光メモリー素子への応用を目的として, これまでに多くの研究が行なわれてきた<sup>3-5)</sup>. また一方, 光ドーピング現象とは逆に, 多量の銀を含むカルコゲナイドガラスに光を照射すると, ガラス中の銀が金属銀としてガラス表面に析出する現象 (photosurface deposition 現象) が見い出されている<sup>6-8)</sup>. そして, それら現象の光機能素子への応用と関連して, 金属を含むカルコゲナイドガラスの基礎的物性と構造に関心が持たれるようになった。

上記の現象では多くの場合, カルコゲン元素と親和性の強い銀の原子あるいはイオンが主役を担っている。 $As_2S_3$  に銀を添加したバルクガラスでは, 銀含有量の増加にもなって光学および電気的諸特性が大きく変化

し, 銀含有量が15wt%を越えると常温で  $Ag^+$  のイオン伝導を示すようになる<sup>9-10)</sup>. さらに, X線回折, 熱分析, 赤外吸収スペクトルなどの測定によって得られた構造的知見から, 銀を含有するこれらガラスでは, 銀はイオンと結合し  $>As-S-As<$  の骨格構造を切断してガラスを形成していると考えられている。一方, カルコゲン元素との親和性が弱い金属として金があげられる。金は,  $As_2S_3$  ガラスに対しても, 光や熱によるドーピング現象を起さず, カルコゲナイド系非晶質半導体の電極材料として用いられている金属である。したがって, 銀と比べてカルコゲナイド系ガラスに対しては極めて安定な元素であると考えられることができる。このような観点から, 金を添加した  $As_2S_3$  ガラスの諸特性が, イオンとの反応性の強い銀を添加した  $As_2S_3$  ガラスの場合と比べると大きく異なることが予想される。両者の諸特性を比較検討することによって, 金属を含むカルコゲナイドガラスの基礎的物性と構造に関する知見を得ることができる。

\* 現: 愛知学院大学歯学部

本研究では、 $As_2S_3$  ガラスに金を添加した試料について、そのガラス形成、X線回折および差動走査熱量計(DSC)による熱的挙動、分光特性、赤外吸収特性および電気的特性などを調べた。さらに、金の含有量にもなるそれら諸性質の変化を銀添加  $As_2S_3$  ガラスで得られたデータと比較検討した。

## 2. 実験方法

試料は、原料のヒ素、イオウおよび金(純度 As: 99.999%以上, S: 99.99%, Au: 99.5%)を目的の組成になるように調合した後(総量 5g)、内径 8mm の透明石英管中に  $10^{-5}$  Torr の真空で封入し、 $1000^\circ C$  で 8 時間 ( $As_2S_3$  ガラスは  $650^\circ C$  で 6 時間) 熔融攪拌した後、空气中に急冷して作製した。なおヒ素は、秤量前に真空中で加熱することにより表面の  $As_2O_3$  を取り除いて使用した。熔融試料のガラスとしての判定は、破断面の肉眼観察を参考に、DSC および X 線回折により行なった。分光特性と電気抵抗の測定に用いた試料は、あらかじめガラス転移温度直下の  $180^\circ C$  で 10 時間徐冷することにより歪を除去した。

熔融試料中の金の濃度は、X 線マイクロアナライザー (EPMA) により定量分析して決定した。DSC の測定は、As-S-Ag 系<sup>11)</sup>などのカルコゲナイドガラスで行なわれたのと同様の手法で、ガラス粉末試料 (25~40mg) をアルミニウム容器に密封したものを用い、 $10^\circ C/min$  の昇温速度で行なった。昇温過程における発熱ピークの帰属は、DSC 曲線から求められた結晶化温度(発熱ピークの低温側の接線とベースラインの交点)で試料を 3.5 あるいは 12 時間加熱し ( $N_2$  雰囲気中)、その粉末 X 線回折の結果をもとに行なった。なお X 線回折は、 $CuK\alpha$  X 線を用いて (Ni フィルター; 38kV-20mA) 行なった。密度の測定は、25ml 容量のピクノメータを用い、 $20^\circ C$  で行なった。硬度の測定は、マイクロビッカース硬度計を用い、荷重 50g 荷重時間 30 秒の条件で行なった。赤外吸収スペクトル、分光透過スペクトルおよび電気抵抗の各測定は、両面を鏡面研磨した厚さ  $0.15\sim 0.2mm$  の試料を用いて行なった。また、電気抵抗測定用電極には、電極としては使用可能な蒸着金を用い、表面電流を取り除くためにガードリングを電極の周囲につけた。イオン伝導の有無は、試料をガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の  $217^\circ C$  と以下の  $192^\circ C$  ( $As_2S_3$  ガラスの  $T_g$  は  $200^\circ C$ ) で 3 時間保持し、伝導電流の時間変化を調べることににより判定

した。導電率の温度変化は、 $70^\circ C$  から  $180^\circ C$  ( $N_2$  雰囲気中) の範囲で調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 金の $As_2S_3$ ガラスへの溶解

Fig. 1 は、調合したバッチ中の金の量とそのバッチを熔融して得られた試料の金含有量の関係である。金を添加した試料中の金含有量は、そのバッチ中の金の量より

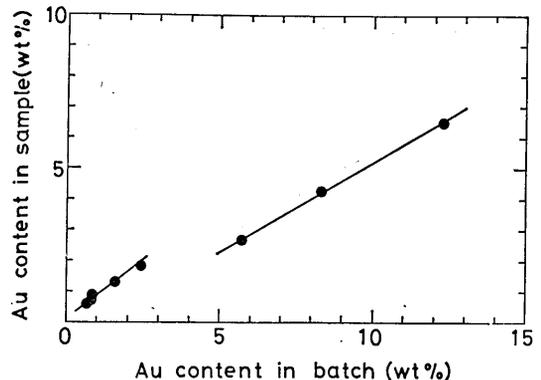


Fig. 1. Relation of Au contents (wt%) between batch and sample obtained by fusing the batch.

も少ない。とくに、試料中の金含有量が 2.7wt% 以上の試料では、両者の差が大きい。このことは、試料と石英管の境いに金属金の析出がみられることおよびガラスマトリックス中に金属金の樹枝状の析出が生じることによるものと思われる。銀を  $As_2S_3$  ガラスに添加した場合、銀は約 30wt% まで  $As_2S_3$  ガラスに溶解してガラスを形成し、かつそれ以上添加した場合でも、光学顕微鏡的には相分離が認められるものの、金属銀の析出はみられず、 $As_2S_2$  (あるいは  $As_4S_4$ ) の結晶が析出する<sup>12)</sup>。それゆえ、真空中での加熱熔融による金の  $As_2S_3$  ガラスへの溶解度は、銀と比較すると低く、金を含有するガラスと認められる範囲は 3wt% 以下と極めて狭い。そして、金を 6.5 wt% 含有する試料では、部分的に金の微細な針状結晶が樹枝状に析出することが光学顕微鏡および EPMA によって確認された。

Fig. 2 は、 $As_2S_3$  ガラスに金を添加した試料<sup>11)</sup>の X 線回折パターンである。金を 4.2 および 6.5wt% 含む試料の X 線回折パターンには、ガラス特有のハローの他に金結晶に帰属可能な鋭い回折ピークがみられる。このことは、過剰な金がこれら試料のガラスマトリックス中に

\*1) 試料の組成は、バッチ組成でなく EPMA による定量分析の結果  $As_2S_3$  ガラス中に含有していると考えられる金の量を示す。また、金含有量 ( $x$ )  $x=6.5wt\%$  の試料では、針状の析出物 (金の微細結晶) の存在が認められるが、このような分離した試料 ( $x=4.5wt\%$  のものでもわずかではあるが認められる) では、ミクロ的に均質に金が含まれていると考えられるマトリックスの組成で表示することにした。

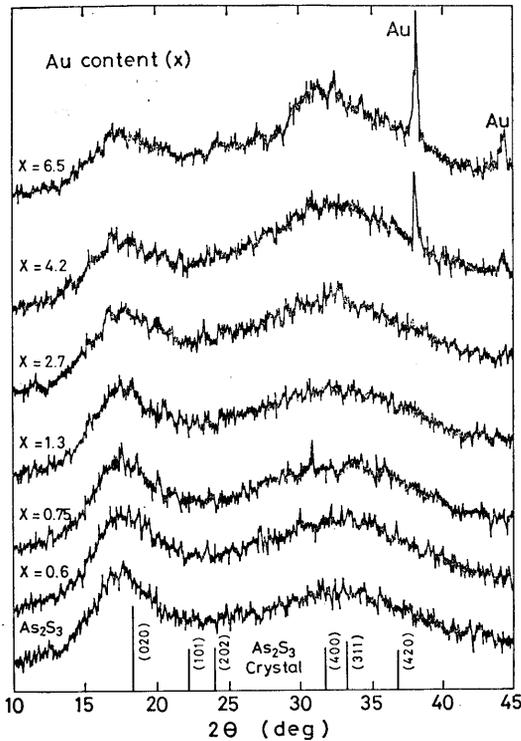


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $As_2S_3$  samples with different Au contents ( $x$ , wt%).

金硫化物結晶の形ではなく、金属金の微結晶として混在していることを示している。それゆえ Fig. 1 にみられるように、試料中の金含有量がパッチ中の金の量より少ないのは、 $As_2S_3$  ガラスへの金の溶融拡散が十分に進行せず、一部に添加した金属金の析出が起きることによって考えられる。

$As_2S_3$  の結晶 (orpiment) は層状構造をもち<sup>13-14)</sup>、Fig. 2 の下部に示した回折線のうち  $2\theta=17^\circ$  付近の (020) 面のもはその層間隔に対応する。また、 $As_2S_3$  ガラスの構造は、short range order でみる限り  $As_2S_3$  結晶と類似の構造を有しているので、 $2\theta=17^\circ$  付近にみられる回折線のハローは、乱れた層間隔に相当するものと考えられる<sup>15-16)</sup>。Fig. 2 にみられるように、このハローは、金含有量を変えてもほとんど変化しない。一方、銀を添加した場合は低角度方向にシフトする (銀含有量が5および20wt%のガラスでCu  $K\alpha$  X線を用いた場合、それぞれ  $\Delta(2\theta)=0.1^\circ$  および  $0.5^\circ$  低角度方向にシフトする)。組成  $As_2S_3x$  ( $x \leq 3$ ) のガラスでイオウの減少にともなって上記回折線ハローが低角度側にシフトする事実を考えると<sup>17)</sup>、この回折線ハローのシフトは Ag-S 結合の生成にともない  $>As-S-As<$  の骨格構造が切断され、As-As 結合が形成されることに対応するものと理解す

ることができる。このように金の添加は銀の場合と異なり、 $As_2S_3$  ガラスの基本構造を著しく変えるようなことはない。

### 3.2 熱的挙動

Fig. 3 は、 $As_2S_3$  ガラスに金を添加した試料の DSC 曲線である。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、図に示すように DSC 曲線のベースラインの吸熱方向への kink の接線とベースラインの交点から求めた。 $x \geq 2.7$ wt% の試料では、270 および  $310^\circ C$  付近に結晶化によると思われる発熱ピークがみられる。Fig. 3 から求めた  $T_g$  の金含有量に対する変化を Fig. 4 に示す。金添加の場合には、その

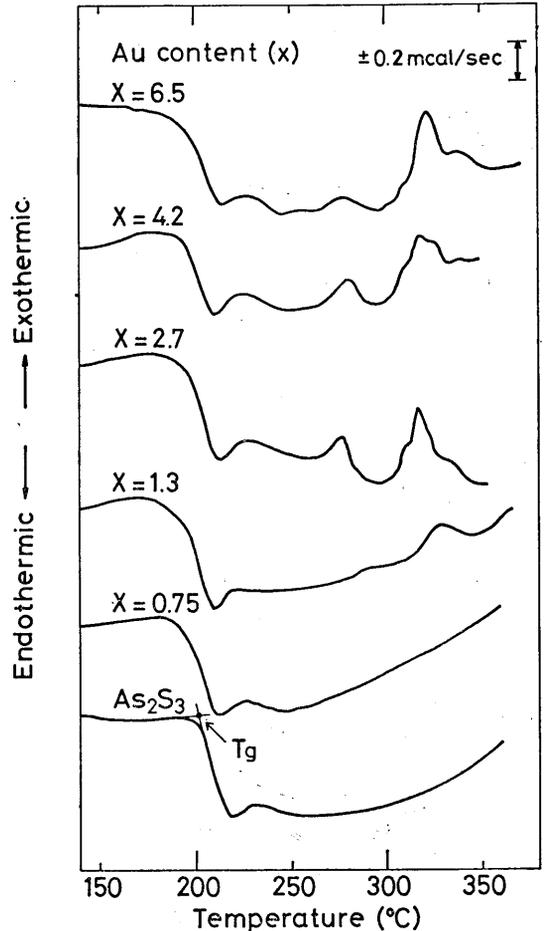


Fig. 3. DSC curves of  $As_2S_3$  samples with different Au contents ( $x$ , wt%).

含有量が増加しても  $T_g$  はほとんど変らない。一方、銀を添加した場合は、1wt% の添加で  $T_g$  は  $200^\circ C$  から  $173^\circ C$  にまで減少する。この事実は、銀が  $As_2S_3$  ガラスの骨格構造を崩壊し、ガラスが熱力学的に不安定な構造になっていることを示している。すなわち、金の場合で

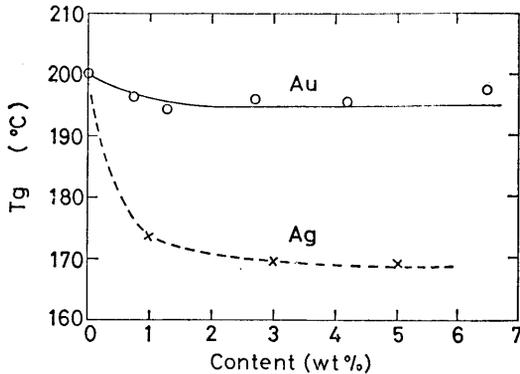


Fig. 4. Glass transition temperatures ( $T_g$ ) of  $As_2S_3$  samples with different contents of Au or Ag.

は Au-S 結合の形成が銀の場合の Ag-S 結合の形成ほど容易ではなく、銀の場合にみられたような Ag-S 結合の形成にともなう  $As_2S_3$  骨格構造の崩壊は起らないものと推察され、Fig. 2 の X 線回折の結果もそれを支持している。

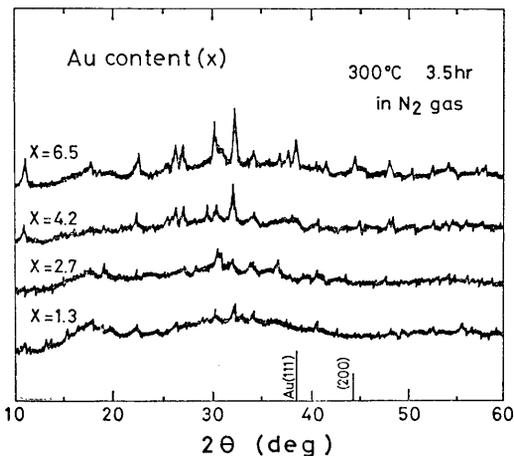


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples with  $x=1.3, 2.7, 4.2$  and  $6.5$  (wt% Au), heat-treated at  $300^\circ C$  for  $3.5$  hr in  $N_2$  gas. Crystallization temperature obtained from DSC curves was about  $300^\circ C$ .

Fig. 5 は、金を 1.3, 2.7, 4.2 および 6.5 wt% 含む試料を  $300^\circ C$  で 3.5 時間熱処理 ( $N_2$  雰囲気中) したものの X 線回折パターンである。これらの回折ピークの同定は、ASTM カードおよびこれまでの文献からは不可能であったが、回折線の現われ方や金含有量に対する強度の変化からみて、生成した結晶は同一のものと考えられる。すなわち、 $300^\circ C$  でこれら試料に析出する結晶は、金をその組成に含む 2 元系あるいは 3 元系の金硫化物であると思われる。

Fig. 6 は、金を 6.5 wt% と最も多量に含み、かつ金微

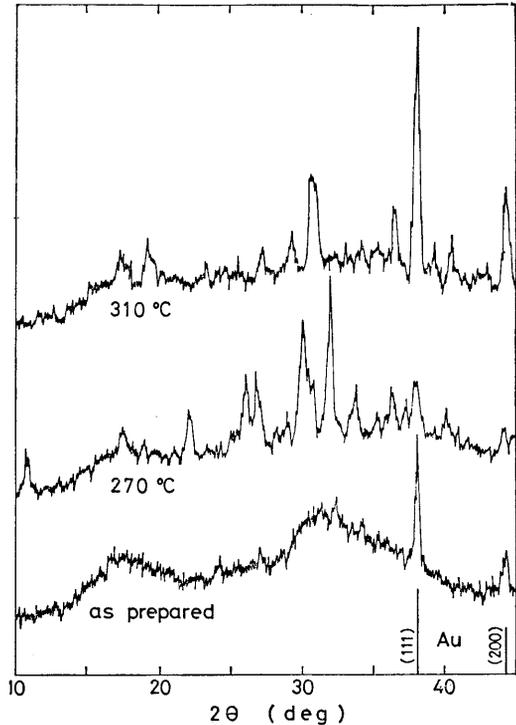


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of sample with  $6.5$  wt% Au heat-treated at  $270$  and  $310^\circ C$  for  $12$  hr in  $N_2$  gas.

結晶の混在する試料を、 $N_2$  雰囲気中で 12 時間  $270$  および  $310^\circ C$  の結晶化温度で熱処理したものの X 線回折パターンである。これらの回折ピークも Fig. 5 と同様金結晶のピークを除いて同定することはできなかったが、 $270$  と  $310^\circ C$  での析出結晶相は異なることがわかる。 $270^\circ C$  で熱処理した後  $310^\circ C$  で再び熱処理すると、両者の温度で析出する結晶相が混在してみられる。このことより、DSC 曲線にみられる 2 つの発熱ピークはそれぞれ別種の結晶の析出に対応しており、かつ  $270^\circ C$  で生成された結晶は  $310^\circ C$  で相転移を起すものではない。なお、金属金の回折線の強度からみて、 $310^\circ C$  の熱処理によって金属金の析出が顕著となることは、 $As_2S_3$  ガラスの融解温度 ( $310^\circ C$ ) と関係して、この温度以上でガラス中の金原子の凝集・析出が容易になるものと思われる。

Fig. 7 は、Fig. 6 の試料を 0.5% NaOH 溶液で 20 秒間エッチングした試料表面の光学顕微鏡写真である。急冷試料では波状の組織がみられ (a)、場所によっては前述した金属金の微細針状結晶が存在する。 $270^\circ C$  で熱処理した試料 (b) では鱗片状結晶の微細な析出が、 $310^\circ C$  で熱処理した試料 (c) では上記鱗片状結晶以外に、約  $8 \mu m$  の白い塊状の結晶の生成がみられる。この塊状結晶の金濃度は極めて高いことがわかった。Fig. 6 における

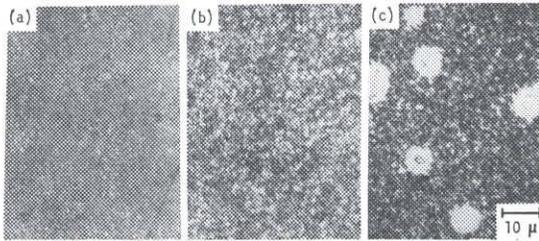


Fig. 7. Microphotographs of the surfaces of sample with 6.5 wt% Au (a) and samples heat-treated at 270°C (b) and 310°C (c) for 12 hr in N<sub>2</sub> gas. The surface of samples were etched in 0.5% NaOH solution for 20 sec.

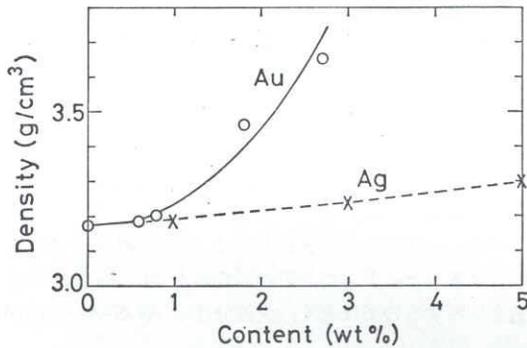


Fig. 8. Densities of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> samples with different contents of Au or Ag.

金属金の回折ピークの著しい増大を考えると、この塊状結晶は金属金を含む硫化物と推察される。

Fig. 8は、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ガラスに金あるいは銀を添加した試料のそれら金属の含有量に対する密度の変化を示したものである。銀を添加したものでは >As-S-As< ネットワークが切断されることによりガラス構造の組み変えが起り、隙間のある構造となる。それは、熱処理によって trechmannite や smithite (共に組成は AgAsS<sub>2</sub>) が生成される<sup>18)</sup> ことから理解できる。金を添加したガラスでは、一部局部的に金によるガラス構造の崩壊と硫化物の生成があるとしても、ガラスの骨格構造は大幅に変わることなく、かつガラスの体積増加は極めて少ない。それゆえ、金添加ガラスの密度は、金添加量とともに著しく増加する。なお、金あるいは銀を添加した As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ガラスの硬度は、その添加量の増加とともに前者ではわずかに増加し、後者では減少する。このことは、金を添加してもガラス構成原子団の結合力の弱まりがほとんどなく、むしろガラス骨格構造内の空隙が部分的に満されることによるのではないかと推察される。

### 3.3 光学および電気的特性

Fig. 9は、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ガラスに金を添加した試料の赤外吸

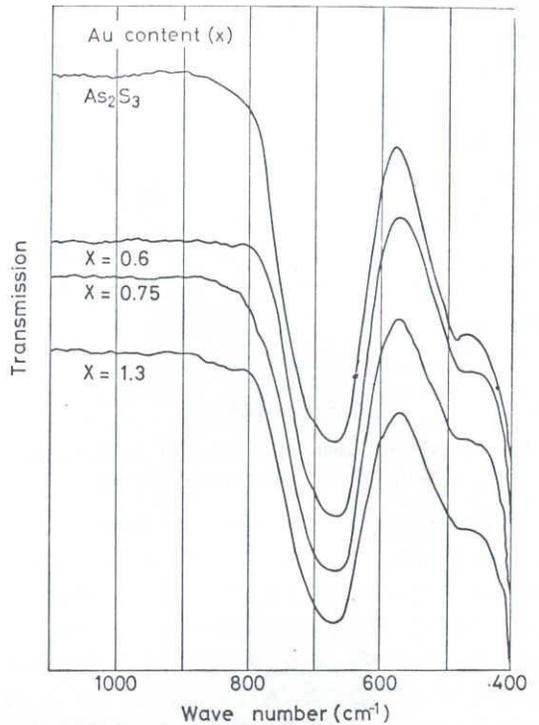


Fig. 9. Infrared absorption spectra of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> samples with different Au contents (x, wt%).

収スペクトルである。670cm<sup>-1</sup> 付近にみられる鋭い吸収および490cm<sup>-1</sup>の吸収は、As-S結合によるもので、これらの吸収は金含有量が増加してもほとんど変化しない。また、金を0.6wt%含むガラスの710cm<sup>-1</sup>にみられる小さな吸収は(S<sub>n</sub>)によるものであるが、金添加量の増加によって消失し、新しく870および830cm<sup>-1</sup>に結晶イオウ(S<sub>8</sub>)の小さな吸収が現われる。この結果は、ガラス中のイオウと金の化学反応が生ずることを示唆している。

Fig. 10およびFig. 11は、それぞれ金添加したAs<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

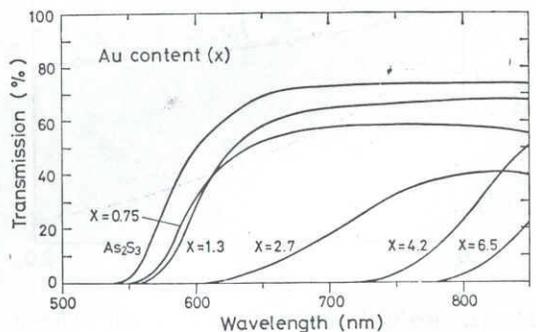


Fig. 10. Optical transmission spectra of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> samples with different Au contents (x, wt%).

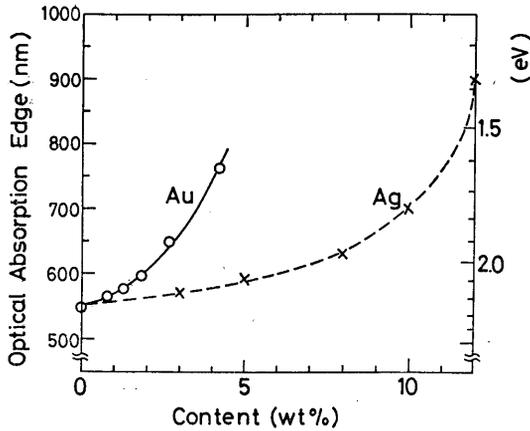


Fig. 11. Optical absorption edges of  $\text{As}_2\text{S}_3$  samples with different contents of Au or Ag.

ガラスの分光透過スペクトルおよびそのスペクトルから求めた光学的吸収端と金含有量の関係である。光学的吸収端は、金添加量に対する吸収端の変化を知るのが主目的であるので、便宜上各透過曲線の立ち上りの直線部分を透過率=0 ( $T=0$ )の線まで外挿して求めた(銀添加試料の場合も同じ方法によった)。金含有量が2.7wt%以上の試料では著しく透過率が減少し、その吸収端は長波長側(低エネルギー側)へシフトする。そして、その光学的吸収端の変化は、Fig. 11に示すように銀の場合と比較して微量の金添加によって大きく、かつ顕著である。

カルコゲナイドガラスの光学的バンドギャップ( $E_g$ )は、 $\alpha \hbar \omega \propto (\hbar \omega - E_g)^\gamma$  ( $\alpha$ : 吸収係数,  $\hbar \omega$ : 入射光のエネルギー,  $\gamma$ : 定数)の関係式より求められる。ここで $\gamma$ は、たとえば $\text{As}_2\text{S}_3$ および $\text{As}_2\text{Se}_3$ ガラスでは2である<sup>19)</sup>。厚さが同じ(約0.15mm)3種類の試料(金含有量; 0, 0.8, 1.8 wt%)について、上記の関係式より得られた $E_g$ は、それぞれ2.27, 2.2, 2.1eVであった。MottとDavis<sup>20)</sup>およびAndreichin<sup>21)</sup>により求められた $\text{As}_2\text{S}_3$ ガラスの $E_g$ の値は、それぞれ2.32および2.30eVであ

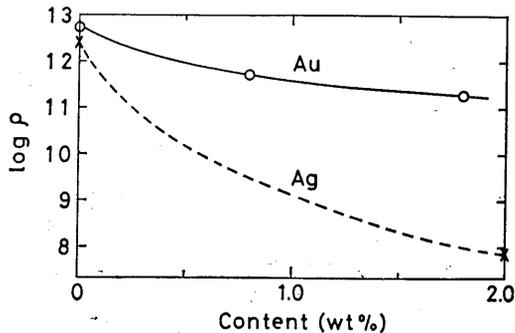


Fig. 12. Resistivities of  $\text{As}_2\text{S}_3$  samples with different contents of Au or Ag, measured at  $130^\circ\text{C}$ . The data of Ag-containing  $\text{As}_2\text{S}_3$  glasses are due to Edmond<sup>22)</sup>.

り、われわれの結果(2.27eV)はそれよりわずかに小さい。この差は、われわれの試料の厚みが少し大きいことによると考えられる。

Fig. 12は、金および銀添加量に対するそれらガラスの $130^\circ\text{C}$ における抵抗率の変化で、図中に破線で示した銀のデータはEdmond<sup>22)</sup>によるものである。金を1.8wt%添加すると $\rho$ は約1/50に減少するが、銀では、2wt%の添加で約1/3800に減少する。 $1/\rho = C \exp(-E_g/kT)$  ( $C$ : 比例定数,  $E_g$ : 電氣的バンドギャップ,  $k$ : ボルツマン定数,  $T$ : 絶対温度)の関係式において、 $E_g$ はFig. 14にみられるように金あるいは銀の添加によって大きな違いはない。それゆえ、金添加試料と銀添加試料との $\rho$ の著しい違いは $C$ によるもので、それはガラス中のキャリア密度の違いに影響されるものと思われる。

銀を15wt%以上添加した $\text{As}_2\text{S}_3$ ガラスでは、常温で顕著な $\text{Ag}^+$ のイオン伝導性を示すことが報告されている<sup>9-10)</sup>。一方、金結晶が部分的に析出した金添加量の多い試料では、 $T_g$ 以上の温度( $217^\circ\text{C}$ )でもイオン伝導性は認められなかった。

$\text{As}_2\text{S}_3$ ガラスに添加された金は、ガラス中のイオンと結合することによって、銀の場合のように $\text{As}_2\text{S}_3$ 骨格構造を切断するのではなく、大部分は $>\text{As-S-As}<$ の層

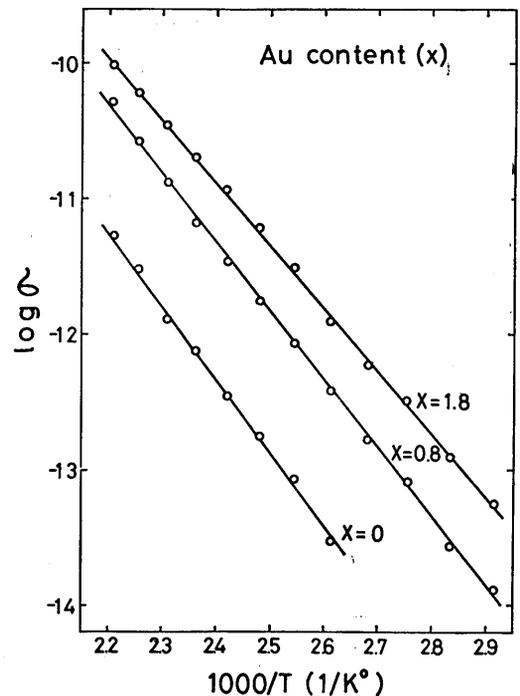


Fig. 13. Change in conductivities of  $\text{As}_2\text{S}_3$  samples with different Au contents ( $x$ , wt%) as a function of reciprocal temperature. Electrical band gaps ( $E_g$ ) were determined from the slope of the straight lines.

間に、イオンとしてではなく、原子状の金、数個の原子が集まったクラスターあるいは金を含む酸化物ガラスで考えられているようなコロイド状態<sup>23)</sup>で存在するものと思われる。このモデルは、金が銀と比較して  $As_2S_3$  ガラスに対して化学的に安定な元素であるという事実と一致する。しかし、Fig. 5 および Fig. 6 に示したように、熱処理により金を含む 2 元系あるいは 3 元系化合物の結晶が生成されること、および赤外吸収スペクトルの結果 (Fig. 9) より、金とガラスとの反応性が確認されている。そして、 $x > 3wt\%$  の試料で金結晶の析出がみられることおよび  $x = 6.5wt\%$  の試料で熱処理によりガラスマトリックス中から新たに金結晶が析出する事実は、その化学的相互作用が弱いものであることを示唆している。

Fig. 13 は、金添加した  $As_2S_3$  ガラスの導電率 ( $\sigma$ ) の温度依存性を示したものである。測定温度範囲は  $T_g$  以下の  $70 \sim 180^\circ C$  で、昇温および降温過程における導電率の熱履歴は認められなかった。図中の直線の傾きから求めた電気的バンドギャップ ( $E_g$ ) は、 $As_2S_3$  ガラスでは  $1.07eV$ 、金を添加したガラスでは  $x = 0.8$  および  $1.8$  でそれぞれ  $1.0$  および  $0.92eV$  であった。

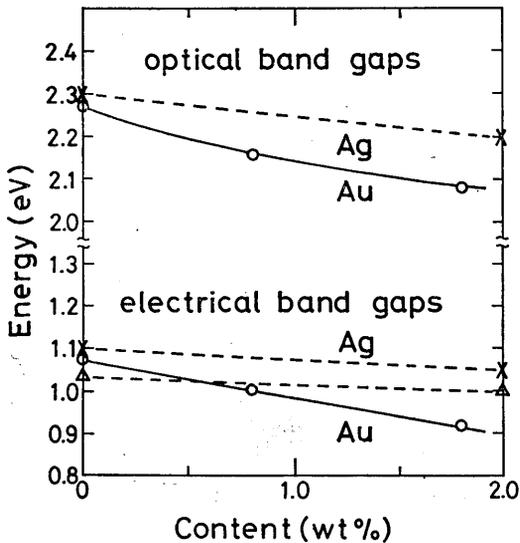


Fig. 14. Optical and electrical band gaps of  $As_2S_3$  samples with different contents of Au or Ag. The data of Ag-containing  $As_2S_3$  glasses are due to Andreichin (. . x . . x . . )<sup>21)</sup> and Edmond (. .  $\Delta$  . .  $\Delta$  . . )<sup>22)</sup>

Fig. 14 は、電気的 ( $E_g$ ) および光学的 ( $E_o$ ) バンドギャップを金含有量に対してプロットしたものである。なお、図中に破線で示した銀を添加した  $As_2S_3$  ガラスの場合の  $E_g$  あるいは  $E_o$  の値は、Andreichin<sup>21)</sup>による値

( $\times$ 印) と Edmond<sup>22)</sup>による値 ( $\Delta$ 印) である。なお、Mott と Davis<sup>20)</sup>は、 $As_2S_3$  ガラスの  $E_g$  の値を  $1.0eV$ 、銀を  $2wt\%$  添加した試料の  $E_g$  を  $0.75eV$  と報告しているが、これらの値は Andreichin および Edmond のデータと著しく異なっているので図中には示さなかった。金含有量に対する  $E_o$  および  $E_g$  の変化は、銀を添加した場合の変化よりも大きいことがわかる<sup>\*)</sup>。さらに、 $As_2S_3$  ガラスおよび金を添加したガラスの  $E_o/E_g$  は約 2.1 で、Fig. 14 における銀を添加した場合の Andreichin のデータも同様に  $E_o/E_g = 2.1$  であった。

Mott と Davis は、 $As_2S_3$  ガラスへの金の添加のバンド構造に与える影響は銀の場合と同じであると述べている<sup>20)</sup>。また、これまでの実験結果より明らかのように、金を添加した  $As_2S_3$  ガラスの種々の性質は、銀を添加した場合と比較すると密度などの結果を除いてその変化は少なく、銀よりも金の方が  $As_2S_3$  ガラスの構造変化に対する効果が小さいと考えられた。しかしながら、Fig. 14 をみると明らかなように、バンド構造に与える効果は、金を添加した場合の方が銀の場合よりも大きい。 $As_2S_3$  ガラスに添加された金は、一部ガラス構成元素であるイオウと結合して金硫化物の形成あるいは局所的な As-S 結合の切断をもたらすが、その大半は原子状態や数個の原子からなるクラスターあるいはコロイド状態で  $As_2S_3$  の層間に存在すると考えられる。そして、Ag-S 結合を形成してガラス構造を切断し、かつその構成元素の一つとなる銀の場合と違って、結晶半導体 (たとえば Si, Ge など) 中の不純物 (たとえば As, P など) と同じように、バンド構造の禁止帯に新たな準位 (不純物準位) を形成するのではないかと推察される。ガラス構造をとる非晶質固体が、一般に不純物に鈍感であり、その特性を変えるには組成や不規則度を大幅に変える必要があると言われてるように、 $As_2S_3$  ガラスに添加された金の量は、結晶半導体に加えられる不純物の濃度に比べて極めて多いが、不純物準位の形成という点に関しては、結晶半導体の場合と似たような効果をもたらすものと考えられる。

#### 4. 結 言

真空溶融し空中急冷法により作製した  $As_2S_3$  ガラスに金を添加した試料について、金含有量の違いによる種々の性質の変化を、銀を添加した  $As_2S_3$  ガラスの場合と比較検討し、金添加ガラスの構造と物性に関して基礎的な知見が得られた。

\*2) atomic % で表わすと、銀と金の原子量の比は  $108/197 = 0.55$  であるから、金含有量のスケールは銀含有量のそれより約 0.55 倍に縮小され、重量% で表わしたものよりさらにその変化が大きく表われる。

金含有量が4.2wt%以上の試料では、ガラスマトリックス中に金属金の結晶の析出がみられ、その熱処理試料では、ASTMカードおよびこれまでの文献からは同定することができない未知の結晶(金をその組成に含む2元系あるいは3元系化合物)の析出が確認された。金含有 $As_2S_3$ ガラスのX線回折図形、ガラス転移温度、赤外吸収スペクトルおよび抵抗率の金含有量に対する変化は、銀を添加した場合のそれらの変化よりも少なく、密度、伝導率の温度変化および光学的吸収端の変化は逆に大きいことがわかった。銀を添加した $As_2S_3$ ガラスでは、銀がAg-S結合を形成して $>As-S-As<$ のガラス骨格構造を切断するのに対し、金を添加したガラスでは、主に金が $>As-S-As<$ の層間に原子状態、数個の原子からなるクラスターあるいはコロイド状態で存在すると考えられる。また、金含有量が6.5wt%(樹枝状の金属金の存在が部分的に認められた)の試料は、マトリックスガラスのガラス転移温度以上でもイオン伝導が認められず、金は銀とは異なり $As_2S_3$ ガラス中でのイオンとして存在する可能性は極めて少ない。しかし、金添加試料の熱的挙動からみて、銀の場合とは本質的に異なるが、金とガラス構成元素(ヒ素およびイオウ)との化学反応性は確かにあり、金が $As_2S_3$ ガラスに対して熱的には安定なものとは言えない。

金を添加した $As_2S_3$ ガラスの導電率の温度変化および分光透過スペクトルの測定から調べた電気的および光学的バンドギャップの変化より判断すると、 $As_2S_3$ ガラスのバンド構造に与える金の添加効果は、銀のそれよりも大きいと考えられる。

## 文 献

- 1) M. T. Kostyshin, E. V. Mikhailovskaya and P. F. Romanenko, *Sov. Phys. Solid State*, **8** (1966) 451.
- 2) I. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokado and E. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44** (1971) 1173.
- 3) I. Shimizu, H. Sakuma, H. Kokado and E. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46** (1973) 1291.
- 4) A. Matsuda and M. Kikuchi, *Solid State Commun.*, **13** (1973) 401.
- 5) A. Matsuda and M. Kikuchi, *Suppl. J. Japan Soc. Appl. Phys.*, **42** (1973) 239.
- 6) S. Maruno and T. Kawaguchi, *J. Appl. Phys.*, **46** (1975) 5312.
- 7) S. Maruno, *J. Non-Cryst. Solids*, **24** (1977) 301.
- 8) 丸野重雄, 花田裕志, 豊田研究報告 **32** (1979) 84.
- 9) S. Maruno, M. Noda, Y. Kondo and T. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **11** (1972) 116.
- 10) 丸野重雄, 野田三喜男, 近藤雄亮, *応用物理***44** (1975) 750.
- 11) 丸野重雄, 川口健, *名工大学報*, **29** (1977) 515.
- 12) S. Maruno, T. Yamada, M. Noda and Y. Kondo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (1971) 653.
- 13) N. Morimoto, *Mineralogical J.*, **1** (1954) 160.
- 14) D.J.E. Mullen and W. Nowacki, *Zeit. Kristallographie*, **136** (1972) 48.
- 15) T. E. Hopkins, R. A. Pasfernak, E. S. Gould and J. R. Herndon, *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 733.
- 16) S. Tsuchihashi and Y. Kawamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **5** (1971) 286.
- 17) S. Maruno and M. Noda, *J. Non-Cryst. Solids*, **7** (1972) 1.
- 18) S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6** (1967) 1140.
- 19) E. A. Davis, *J. Non-Cryst. Solids*, **4** (1970) 107.
- 20) N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1971) p. 340.
- 21) R. Andreichin, *J. Non-Cryst. Solids*, **4** (1970) 73.
- 22) J. D. Edmond, *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1968) 39.
- 23) 成瀬省, *ガラス工学* (共立出版, 1958年) p. 330.