

As₁₅S_{85-x}Ag_x 系ガラスの熱分析と生成結晶相

丸 野 重 雄・川 口 健

材料開発研究施設

((1977年9月10日受理))

Thermal Analysis and Thermally-Induced Crystalline Phases of Glasses in the System As₁₅S_{85-x}Ag_x

Shigeo MARUNO and Takeshi KAWAGUCHI

(Materials Research Laboratory)

(Received September 10, 1977)

Thermally-induced structural change, crystallization and crystalline phase transformation of As₁₅S_{85-x}Ag_x glasses with $5 \leq x \leq 45$, prepared by quenching in water after melting in evacuated sealed silica ampoules, have been investigated by differential scanning calorimeter and X-ray diffraction. Characteristic temperatures on heating process, glass transition (T_g), crystallization (T_{c1} and T_{c2}) and fusing (T_{m1} and T_{m2}), were examined as a function of concentration (x). T_g 's was apparently independent of concentration in $10 \leq x \leq 35$ and increased in $x=45$. The results of identification of the crystalline products associated with exothermic peaks indicate that two kinds of previously unreported crystallines, *i.e.*, α -crystal for glasses with $5 \leq x \leq 35$ and β -crystal for $x=45$, are formed at the first peak, and that these phases, metastable under the condition of formation, transform into trechmannite and proustite at the second peak, respectively. The phase transition kinetics in the former was also studied. From the experiment of cooling process with different rates proceeded in the temperature range between 200°C and 450°C, it has been found that billingsleyite is precipitated at about 265°C for the samples of $5 \leq x \leq 30$ except $x=25$ and acanthite (β -Ag₂S) at about 170°C for the sample of $x=45$ in cooling rate lower than 5°C/min.

1. 緒 言

カルコゲナイドガラスの電気的メモリースイッチング現象には、ジュール熱による局所的な相変換（ガラス中結晶）が関与していることはよく知られ、特に Te 系ガラス半導体において多くの実験的実証がなされている¹⁻⁵。また熱分析により、これら半導体ガラスの熱変化を、低抵抗を有する結晶の析出と融解に注目して調べ、その結果に基づいてガラスのメモリースイッチング特性を説明した報告もある^{4,6-8}。金属を多量に含有するカルコゲナイドガラスにおいても同様の現象が見出され⁹⁻¹²、その特性が熱的および電気的に生成される純金属を含めた結晶相の組成、形態、分布などに大きく影響されることがわかった。

As₁₅S_{85-x}Ag_x 系ガラスは、As—S—Ag 三元系ガラスのうちで、組成の系統的変化に対してガラス化域が比較

的大きく、部分的にAg₃AsS₃ (proustite, xanthoconite) や Ag₇AsS₈ (billingsleyite) などの混在結晶を含む領域（ガラス化範囲外）と近接している¹³。これらガラスのバルク試料においても電気的メモリースイッチング現象が観察されさらに最近では銀の多い組成のガラスで、光による PSD 現象 (metal photosurface deposition)^{14,15} が報告されている。本研究では、差動走査熱量計 (differential scanning calorimeter; 以下 DSC と略す) および X線回折により、As₁₅S_{85-x}Ag_x 系ガラスの熱的構造変化に関する基礎的な知見を得るため、(1)昇温過程におけるガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_c)、析出結晶相とその相変化の kinetics、融解温度 (T_m)、(2)降温過程における熔融状態からの結晶の析出、(3)温度および析出結晶の種類降温過程における冷却速度の析出結晶への影響について調べた。

2. 実験方法

試料は、原料のヒ素、イオウおよび銀（純度 As: 99.9 %以上, S: 特級試薬, Ag: 99.98%）を総量 2g で目的の組成になるように調合した後、透明石英管中に 10^{-5} Torr の真空中で封入し、200~300°C および 500~600°C の各温度で数時間保持して充分反応させ、850°C で10時間溶融攪拌した後、水中に急冷して作製した。溶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。

DSC の測定には、電気的メモリスイッチングを示す Ge—Te 系¹⁶⁾, Ge—Se—Te 系¹⁷⁾ などのカルコゲナイドガラスで行なわれたと同様の手法で、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、標準測定では 10°C/min の速さで昇温あるいは降温した。昇温過程における発熱ピークの帰属は、DSC の測定と全く同一条件で同一組成の試料を再度目的の温度まで昇温し、アルミニウム密封容器のまま空気中に取り出し、その急冷試料の粉末X線回折の結果をもとに行なった。なおX線回折は、Cu—K α X線を用いて (Ni—フィルター: 38kV—20mA) 行なった。そして回折線の帰属が不可能な結晶については、X線マイクロアナライザー (EPMA) により組成分析を試みた。また、昇温過程における高温域での吸熱ピークは、ガラスおよび析出結晶の融解に対応するものであるが、析出結晶の融解のみに注目した吸熱ピークの帰属を、発熱反応により生成される各種結晶の単一相からなる試料を別に熱処理により作製して (ただし安定相のみ)、そのDSC データをもとに推定した。さらに 2, 3 の試料について、昇温過程のDSC 曲線の発熱ピークとその温度領域に注目し、Fig. 3 の上図に示すように発熱ピークを区切るような各温度で、試料をすばやく DSC 炉内から取り出し (急冷)、ガラスからの結晶の生成 (あるいは析出)、成長およびその結晶の転移過程を調べた。また、第2発熱ピークで新しく生成される結晶が微量で、かつその熱エネルギーがほとんど第1発熱ピークで生成された結晶の相転移とみなされる場合について、転移の活性化のエネルギー および Avrami 式における power index (n) を、DSC による等温操作により求めた。一方、降温過程における発熱ピークの帰属は、昇温過程の場合と同様にアルミニウム密封容器のまま、DSC 炉内で試料を融解状態 ($\cong 450^\circ\text{C}$) から 200°C まで降温し、200°C から空気中に急冷した試料の粉末X線回折の結果をもとに行なった。つぎに、冷却速度の析出結晶に及ぼす影響については、上記の溶融状態から 200°C まで 10, 5, 2.5, 1.25 および 0.625°C/min の速さで試料を冷却して調べた。

3. 実験結果および考察

As—S—Ag 系のガラス化範囲について、われわれの結果と¹⁴⁾河本ら¹⁸⁾の間には非常に大きな差がある。これは、原料の量および純度、反応溶融過程と雰囲気、溶融温度と時間、冷却方法などのガラス作製条件の違いだけでなく、実験方法で述べたガラスの判定基準の違いにもよるものと考えられる。組成 $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ で $x \leq 45$ の試料では、xanthoconite (Ag_3AsS_3 あるいは $\text{Ag}_6\text{As}_2\text{S}_6$) および proustite (Ag_3AsS_3) の結晶が部分的に混在する $x=40$ の試料を除いてガラスが得られた。ただし、 $x=10$ の試料は、肉眼観察で黒味がかつた溶融ガラスインゴットの上に、ごく微量の不混和ガラス層が存在したが、実験にはそれを取除いて使用した。 $x \geq 50$ の試料では、 $x=50$ で acanthite ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) の混在が、さらに銀が多くイオウが少ない $x=55$ および $x=60$ では、acanthite と遊離ヒ素 (結晶) の両者の混在が認められた。

3.1 昇温過程

Fig. 1 は、 $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ ($x \leq 45$) の試料の DSC 曲線

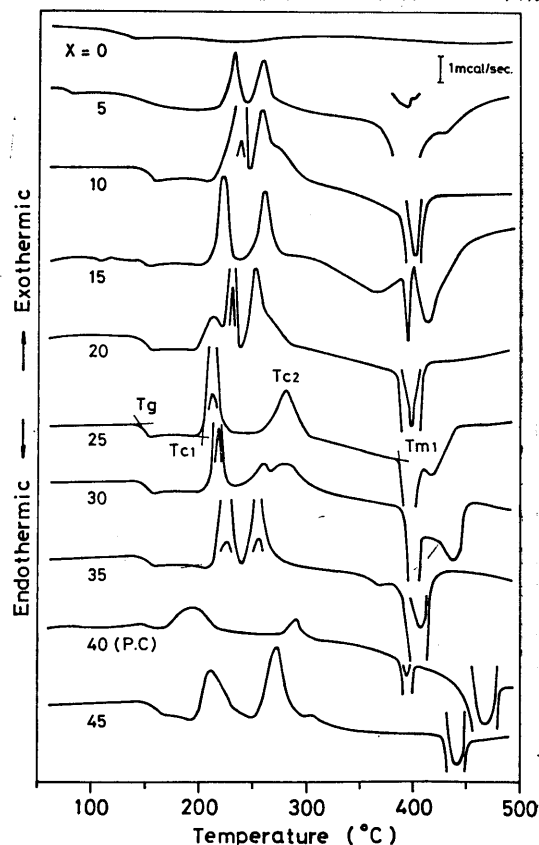


Fig. 1 Differential scanning calorimeter (DSC) traces of glasses in the system $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$. The heating rate is in all cases 10°C/min. $x=40$ is a partially crystalline sample.

である。 T_g は、DSC 曲線のベースラインの吸熱方向への kink から求められる試料のガラス転移温度である。 T_{c1} および T_{c2} は、図に示すごと第1 発熱ピーク (低温側) の立ち上りの接線温度 (発熱ピークの低温側の接線とベースラインの交点) および第2 発熱ピーク (高温側) の頂点温度で、それぞれ第1 結晶化温度および第2 結晶化温度 (あるいは相転移温度) に対応する^{*1)}。 T_{m1} および T_{m2} は、それぞれ低温側の吸熱ピークの立ち上りの温度および高温側の吸熱ピークの頂点温度で、ともに発熱反応によって生成された結晶の融解温度に対応する。銀を含まない $x=0$ の試料では熱反応がほとんど現われないが、 $5 \leq x \leq 45$ の試料では、結晶化やある種の相転移を示す2~3の発熱ピークと融解を示す1~2の吸熱ピークが現われる。これらの DSC 曲線は、金属を含まない多くの二〜三元素カルコゲナイドガラスのそれと比較して複雑で、かつ銀濃度に対する発熱および吸熱反応の系統的な変化はほとんど認められない。なお $x=40$ の試料には、先に述べたように2種類の結晶が (微量ではあるが) 混在していたので、P.C. (partially crystal) として他のものと区別して図中に示した。

Fig. 2 は、試料の DSC 曲線およびその曲線にみられ

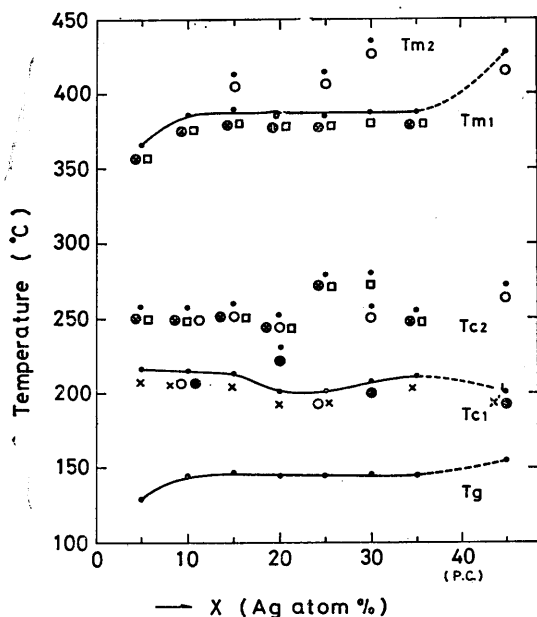


Fig. 2 Characteristic temperatures, thermally-induced crystalline phases and fusing crystalline phases as a function of Ag concentration (x value) in the $As_{15}S_{85-x}Ag_x$ system on heating process

($10^\circ\text{C}/\text{min}$). T_g is glass transition temperature; T_{c1} and T_{c2} , which correspond to the first and the second exothermic reactions, the crystallization temperature and transformation or second crystallization temperature, respectively; T_{m1} and T_{m2} , which correspond to the first and the second endothermic reactions, respectively, fusing temperatures. Correspondence between symbol and crystalline is shown in table 1.

る熱変化に対応して、2 で述べた方法で熱処理した試料の X 線回折の結果をもとに、各試料の T_g , T_c および T_m 温度 (小さい黒丸で表示), T_{c1} および T_{c2} における生成結晶相相と T_{m1} および T_{m2} におけるこれら結晶相の融解について、総合的にまとめたものである。図中の記号 \bigcirc \otimes \bullet \square \triangle \times \times \dots は、 T_{c1} および T_{c2} で生成、あるいは T_{m1} および T_{m2} で融解する結晶相の種類を示すもので、それら結晶相の名称および組成と一緒に Table 1 にまとめた。さらに、 T_{c1} および T_{c2} で生成される結晶の量的な比較を示すため、多いものから順次左→右

Table. 1 Symbol for thermally-induced crystallines in $As_{15}S_{85-x}Ag_x$ glasses.

Symbol	Crystal name	Composition
\bigcirc	P*	Proustite Ag_2AsS_2
\bullet	X	Xanthoconite Ag_3AsS_3, Ag_6AsS_6
\square	S	Smithite $Ag_2As_2S_4$
\triangle	B	Billingsleyite Ag_7AsS_6
\otimes	T	Trechmannite $AgAsS_2$
X	U	α -unidentified crystal** $(AgAsS_2)^{***}$
X'	U'	β -unidentified crystal** $(As_3AsS_3)^{***}$

* Symbols P, X, S, ... were used for assignment of X-ray diffraction.

** Previously unreported metastable crystalline.

*** Evaluated from EPMA.

に並べた。たとえば、 $x=15$ の試料の T_{c2} (260°C) で存在する結晶相は、trechmannite (\otimes) が最も多く、ついで proustite (\bigcirc), smithite (\square) の順であることを示している。Fig. 2 の第1 結晶化温度 T_{c1} での生成結晶相のうち、記号 X および X' で示した結晶は、これまでの報告 (文献) からほとんど結晶の帰属が不可能であった (結晶の組成、結晶系、結晶構造が報告されていない) ので、本実験では便宜的に前者の未確認結晶 (unidentified crystal) を α -結晶、後者のそれを β -結晶と呼ぶことにした。なお、EPMA および後述する実験の結果、 α -結晶および β -結晶の組成は、それぞれ $AgAsS_2$ および

*1) 相転移を含めた第2 結晶化温度は、正確には第2 発熱ピークの立ち上りの温度とすべきであるが、2つの発熱ピークが近接しているためその温度が正確に求められないので、第2 発熱ピークの頂点を T_{c2} とした。

Ag_3AsS_3 であると考えられる。それゆえ、Table 1 にはカッコで示した。

いま昇温過程における試料の熱変化を、 $x=25$ を例に以下に説明する。 T_g が 144°C でみられ、第1発熱ピークの温度 $202^\circ\text{C}(T_{c1})$ で proustite と α -結晶が、第2発熱ピークの温度 $278^\circ\text{C}(T_{c2})$ で trechmannite と smithite の生成がみられる。そして 385°C 付近から trechmannite と smithite の融解が、 416°C 付近から proustite の融解がそれぞれ起ることを示している。なお、 T_{c1} における trechmannite の生成は、後述するように α -結晶からの転移にするものと考えられる (Fig. 3 および 4) また、 $x=20$ などの試料の T_{c2} における proustite は、xanthoconite の相転移によるものと、その温度でガラス相から直接生成したものととの両者によるものと考えられる。

イオウの8環 (S_8) をわずかに含有する $\text{As}_{15}\text{S}_{85}$ ガラス¹⁹⁾ のイオウに代って銀が加えられると、 T_g は銀濃度 10 at% までは ($x \leq 10$) 連続的に増し、 $10 \leq x \leq 35$ の範囲ではほぼ一定 (146°C) となり、 $x=45$ では再び上る (156°C)。また T_{c1} での主な結晶は、 $x=30$ の試料を別に

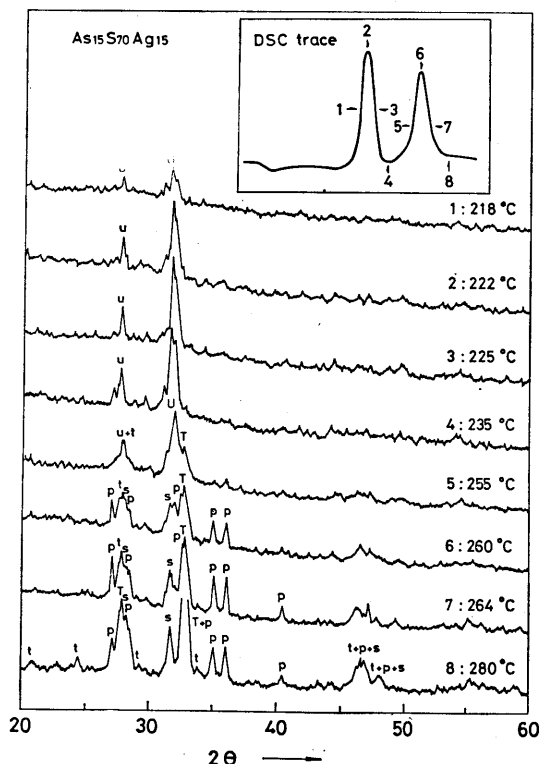


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of samples quenched after heating at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ up to temperatures being illustrated in figure. The inset is the DSC trace.

すれば、 $5 \leq x \leq 35$ では α -結晶、 $x=45$ では β -結晶である。前者の組成域では T_{c2} において2種類以上の結晶が、後者では proustite の単一相のみである。これらの事実は、 $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ 系ガラスの構造が、 $x=40$ を境いにして異なっていることを示唆するもので、Fig. 1 の DSC 曲線にもそれを反映した熱変化の違いが認められる。

Fig. 3 は、 $x=15$ のガラスから生成される結晶相および相転移の過程を、その DSC の発熱ピークに注目して8段階にわけて詳細に調べたもので、右上の DSC 曲線に数字で示した各温度から急冷した試料の、X線回折図形とその回折線の同定の結果を示す。なお、X線回折図形には、強い回折線 (あるいは注目すべき回折線) を大文字で、弱い回折線を小文字で表示した。第1発熱ピークで α -結晶が生じ、第2発熱ピークでそれが消滅して trechmannite, smithite および proustite が生成される。trechmannite と smithite は同一組成で同じ category に属する結晶であり²⁰⁾、Fig. 3 からは α -結晶が第2発熱ピークで両者に転移するとみなすことも不可能ではない。しかし、急冷温度が高くなるにつれて α -結晶 (U) が段階的に消滅するとともに、それにともなって trech-

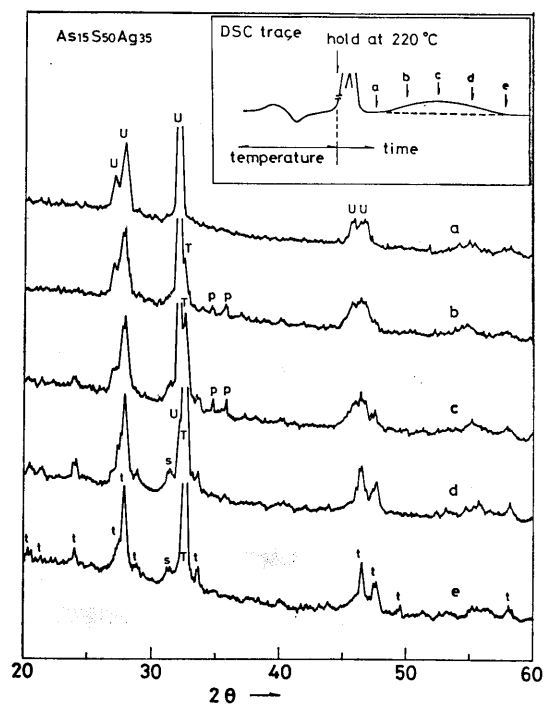


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of samples obtained after isothermal operation at 220°C . The inset is the DSC trace. Samples were heated at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ to 220°C and subsequently held at that temperature for some time.

mannite の生成が非常に顕著となること、および Fig. 4 の等温熱変化の結果や smithite が α -結晶の生成過程を通らなくても第2あるいは第3発熱ピーク ($x=30$ にみられるように) で直接生成されうることを考えると、第1発熱ピークで生成された α -結晶は第2発熱ピークで trechmannite に転移し、同時に第2発熱ピークで smithite と proustite がガラス母相から生成されるものと結論することができる。

つぎに、 α -結晶の trechmannite の転移現象に注目して T_{c1} 以上の温度での等温熱変化と結晶相との関係を論べた。Fig. 4 は、第1発熱ピークと第2発熱ピークが顕著で、かつ比較的近接している $x=35$ の試料について 220°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、その後その温度で保持して得られる DSC 曲線 (図右上) の、第2発熱ピーク (非常にブロード) の a, b, c, d および e の状態から急冷した各試料の粉末 X 線回折図形である。第1発熱ピーク (T_{c1} で 211°C) で生成した α -結晶が、第2発熱反応で trechmannite に転移して行く様子がよくわかる。またそれとともに、第2発熱反応の初期(b)で proustite が、中期(c)で smithite がわずかに生成されるが、proustite の生成は過渡的なもので反応の後期 (d および e) では消滅する。proustite のこのような生成・消滅の変化について、これまでの実験だけでは十分な説明を与えることができないが、およそつぎのような反応過程によるものと考えられる。第1発熱ピークでのガラスの結晶化により、局部的に残されたガラス相は、ヒ素が極度に少なく銀およびイオウの多い組成となる。proustite は As_2S_3 などのヒ素-イオウ化合物の存在のもとでは安定であるが^{21,22)}、残存ガラス組成では不安定な状態で存在する。したがってわずかな熱的非平衡状態で、折出した proustite は $2\text{Ag}_3\text{AsS}_3 \rightarrow 3\text{Ag}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ の反応により、分解消滅する。この反応と平行してほとんど同時に起る $\text{Ag}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{As}_2\text{S}_4$ の反応によって smithite が生成される。降温過程における実験において、この試料では proustite の生成がみられないことは (Fig. 9参照)。上記の考えが妥当であることを意味している。しかし、第2発熱ピークにおける proustite および smithite の生成は微量で、第2発熱反応エネルギーのほとんどは、 α -結晶の trechmannite への転移によるものと考えてよい。それゆえ、この相転移の kinetics について調べた。

Fig. 5 は、 $x=15$ の試料を 228°C で保持した時に得られた第2発熱ピークの等温曲線である。種々の温度で求めた等温曲線の全面積 (=全反応量 H_0) で規格化したピークの最大値、 $[d(H/H_0)/dt]_{\max}$ とその温度 (絶対温度) の逆数の関数の関係は、前記した proustite と smithite の生成の影響が無視できる比較的低温の領域で、

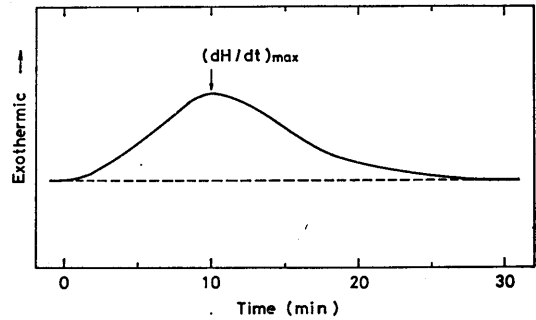


Fig. 5 A typical exotherm obtained by isothermal operation at 228°C for a sample with composition $\text{As}_{15}\text{S}_{70}\text{Ag}_{15}$.

アレニウス式 $[d(H/H_0)/dt]_{\max} = A \exp(-E/R_s T)$ を満足することがわかった。ここで A は定数であり、 E は α -結晶の trechmannite への転移の活性化エネルギーと考えることができる。Fig. 6 は、 $x=15$ および $x=35$ の試

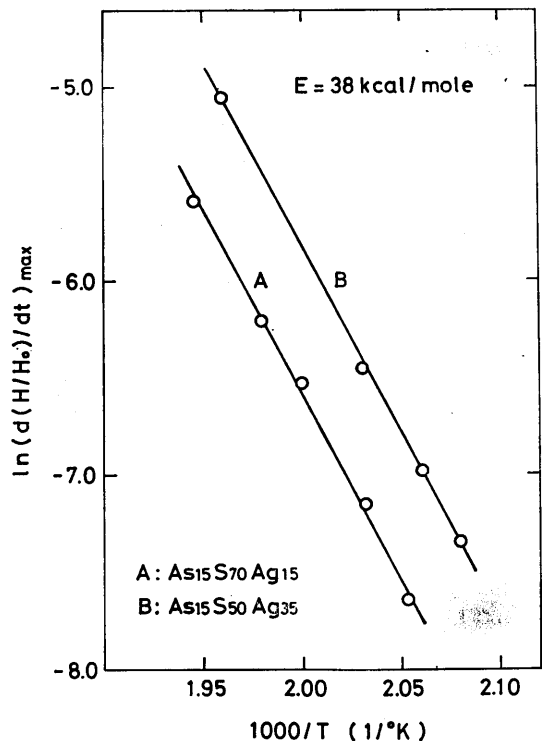


Fig. 6 Arrhenius plots of the maximal rate of heat generation for samples of $\text{As}_{15}\text{S}_{70}\text{Ag}_{15}$ and $\text{As}_{15}\text{S}_{50}\text{Ag}_{35}$, respectively.

料のアレニウスプロットを示したもので、2つの試料の組成が大きく異なっているにもかかわらず、ともに転移

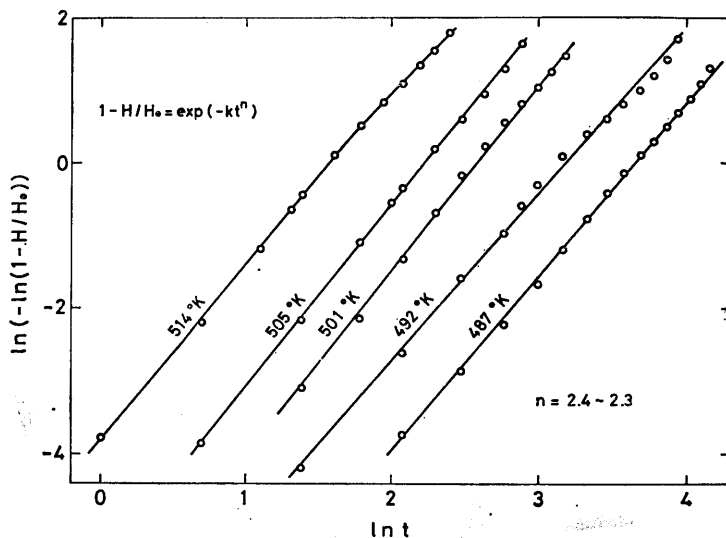


Fig. 7 Avrami plots of the isotherm at various temperatures for sample of $\text{As}_{15}\text{S}_{70}\text{Ag}_{15}$.

の活性化エネルギーは $E=38\text{Kcal/mole}$ と比較的低い値が得られた。つぎに、その転移機構に関する情報を得るため、Avrami 式、 $1-H/H_0=\exp(-Kt^n)$ を用いて、その power index n を求めた。ここで H/H_0 は、規格化されたピークの全面積 (H_0) に対する t 時刻までのピーク面積 (反応量 H) 比、 K は動力学的ファクター、 n は転移機構、成長次元に依存する数である。Fig. 7 は、 $x=15$ の試料の Avrami プロットを示したもので、これから求めた power index n の値は $2.3\sim 2.4$ であった。また、 $x=35$ の試料の n は $2.2\sim 2.6$ で、前者の値とほぼ同じであった。

これらの結果は、 α -結晶の trechmannite への転移機構が組成の違いによってもほとんど変わらないことから、 α -結晶 \rightarrow trechmannite の相変化がガラス相と α -結晶との間の原子の拡散を媒介として起るのではなく、 α -結晶が第2発熱反応で直接 trechmannite に転移することを示している。さらにまた、 α -結晶は smithite には転移しないこと、後述するように降温過程では存在 (生成) しないことおよび EPMA による組成分析の結果を考慮すると、 α -結晶は組成が同じで構造の異なる trechmannite の準安定相とみなすことができる。

われわれは、 $x=45$ の試料の T_{c1} で生成される β -結晶 (Fig. 2 の X') についても、その転移の過程を正確に知るため、先に述べた Fig. 4 と同様の方法、すなわち第2発熱ピークの影響がわずかにあらわれる温度 (230°C) で試料を保持して、その等温変化にともなう結晶化試料

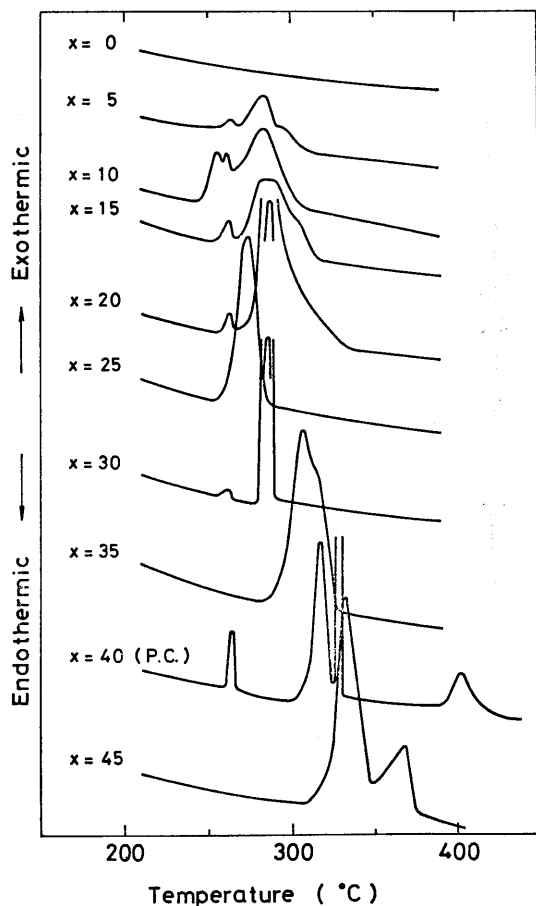


Fig. 8 DSC traces of samples of composition $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ with $x \leq 45$ cooled at 10°C/min from 450 (liquid) to 200°C .

*2) xanthconite の結晶構造 (単斜晶系)²³⁾は、proustite (六方晶系)²⁴⁾のそれと比較して、基本となる AsS_3 錐が歪み、かつその As-S 距離が不一致で、すき間の大きな構造をしている。

の相変化を含む構造変化を調べた。その結果 β -結晶は、proustite (Ag_3AsS_3 の安定相) と同一組成で、天然には極めて不安定な状態で存在するといわれている xanthoconite²²⁾ をへて、proustite に転移することがわかった。

3.2 降温過程

Fig. 8 は、試料 $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ ($x \leq 45$) の融解状態から 200°C まで、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温した時の DSC 曲線である。Fig. 9 は、Fig. 8 の発熱ピークに対応して析出する結晶相を、X線回折の結果をもとにその析出温度 (発熱ピークの高温側の接線とベースラインの交点) と試料の組成についてまとめたものである。銀含有量の変化に対して、同一析出結晶が連続して得られたものを実線で結んだ。銀含有量が比較的少ない試料では、高温側で smithite が、低温側で billingsleyite (Ag_7AsS_6) が析出する。 $x \geq 20$ では、銀含有量の違いによって 1~3 種の異なった結晶が析出する。また xanthoconite (Ag_3AsS_3 あるいは $\text{Ag}_6\text{As}_2\text{S}_6$) が析出する場合には、 $20 \leq x \leq 30$ と $x=45$ では析出温度が約 90°C も異なる。そして低温 (約 288°C) で析出する xanthoconite はそのまま常温まで存在するが、高温のそれは ($x=45$) 冷却速度が遅いと proustite に完全に転移し (Fig. 13 参照)、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ では一部が常温まで残存する。Fig. 8 で 260°C 付近に小さな発熱ピークがみられる試料には、常に billingsleyite の析出が認められ、その析出温度は組成によらず $265 \pm 2^\circ\text{C}$ であった。このように、銀含有量の少ない (イオウの多い) 組成のものに billingsleyite の析出が顕著に認められたが (ただし、 $x=30$ では極めて微量)、これは過剰のイオウを有する As-S-Ag 系において、比較

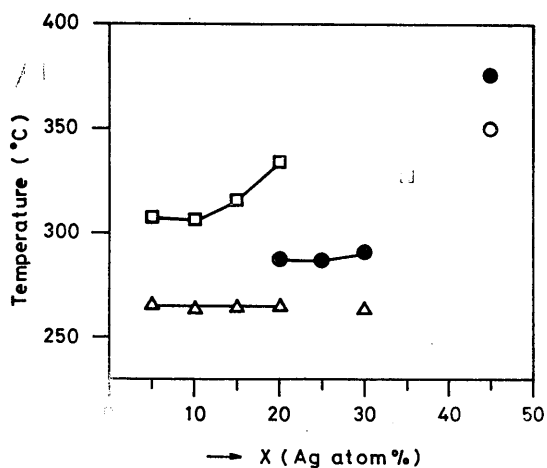


Fig. 9 Crystallization temperatures and crystalline phases as a function of Ag concentration in the $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ system on cooling process ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

的低温で ($195 \sim 487^\circ\text{C}$) 容易に billingsleyite が生成されるという Frondel ら²⁵⁾ の結果と関係があると思われる。

以上、降温過程と昇温過程では、生成あるいは析出する結晶およびそれらの析出温度に大きな差があり、特に昇温過程でみられた 2 つの未確認結晶 (unidentified crystal α および β) は、降温過程では全くみられなかった。これは、急冷法で作製されたガラスが、熱力学的に非平衡状態で固化した不安定なガラスであること、および 2 つの未確認結晶がともに、熱的非平衡状態の緩和過程において過渡的に存在する準安定結晶相であることを示している。

3.3. 冷却速度の析出結晶への影響

融解状態から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却して最初に析出する結晶は、Fig. 9 にみられるように smithite と xanthoconite である。冷却速度の違いによって、析出温度が大きく影響されるのは後者でありとくに低温で析出する xanthoconite ではそれが著しい (Fig. 12 および Fig. 13)。たとえば、冷却速度が $10^\circ\text{C}/\text{min}$ から $0.625^\circ\text{C}/\text{min}$ になると、 $x=15$ および $x=35$ の試料から析出する smithite は、その析出温度がそれぞれ 23°C および 20°C

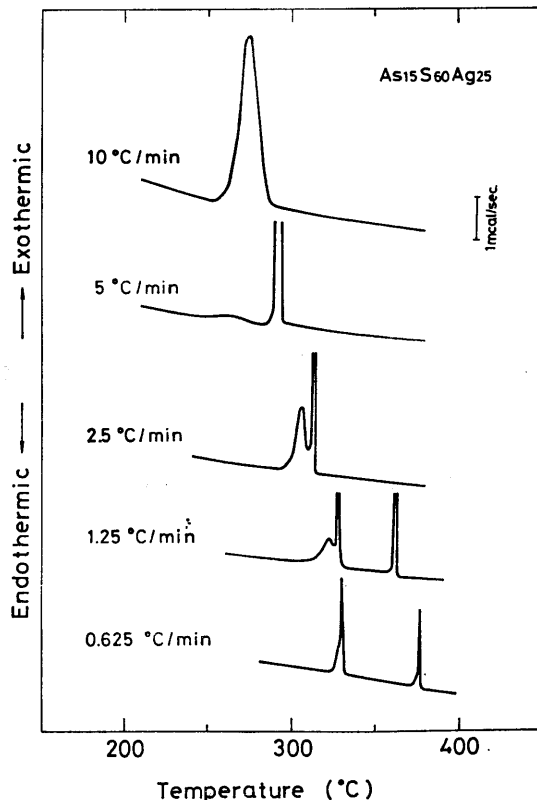


Fig. 10 DSC traces of $\text{As}_{15}\text{S}_{60}\text{Ag}_{25}$ scanned at different cooling rates.

高温側に移動するに過ぎないが、 $x=25$ の xanthoconite では析出温度が約 93°C 高温側に移動する。しかし、billingsleyite の析出温度は、冷却速度によらずほぼ 265°C 一定であった。

Fig. 10 は、冷却速度の影響が最も大きくあらわれた $x=25$ の試料の DSC 曲線である。冷却速度の違いによって発熱反応に著しい差がみられる*3)。Fig.11 は、Fig. 10 の各 DSC 分析後の試料の X 折図形である。これらのデータ、および smithite の析出による DSC 発熱ピークは比較的幅広くあらわれ ($x=15$ および $x=35$)、xanthoconite の proustite への転移による発熱ピークは比較的鋭くあらわれる ($x=45$) ことを考慮すると、Fig. 10 の最も高温側の発熱ピークは xanthoconite の析出に、冷却速度 $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下のものにみられる中間の鋭い

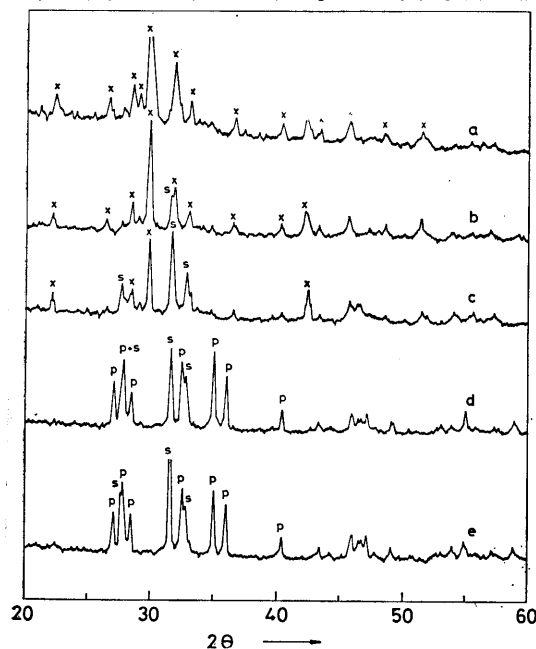


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of $\text{As}_{15}\text{S}_{60}\text{Ag}_{25}$ cooled at $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (a), $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (b), $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (c), $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (d) and $0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (e), respectively, from 450°C to 200°C .

発熱ピークは xanthoconite から proustite への転移に、そして最も低温側にあらわれる発熱ピークは ($0.625^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では鋭いピークと重なりあまり顕著ではないが)、smithite の析出によるものと思われる。

Fig. 12 は、以上の結果をもとに、冷却速度の変化と析出結晶の関係が容易に把握できるようにまとめたものである。なお、冷却速度が $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下の場合には、 364°C および 376°C で析出した xanthoconite は完全

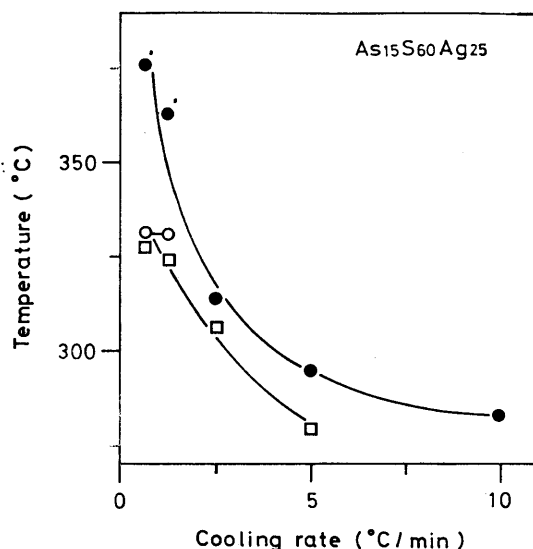


Fig. 12 Variation of crystallization and crystalline phase transformation temperatures of $\text{As}_{15}\text{S}_{60}\text{Ag}_{25}$ versus cooling rate.

に proustite に転移するので、ダッシュ (●') をつけて xanthoconite が一部でも常温まで残ったもの (●) と区別して示した。

Fig. 13 は、銀含有量の最も多い $x=45$ の試料について

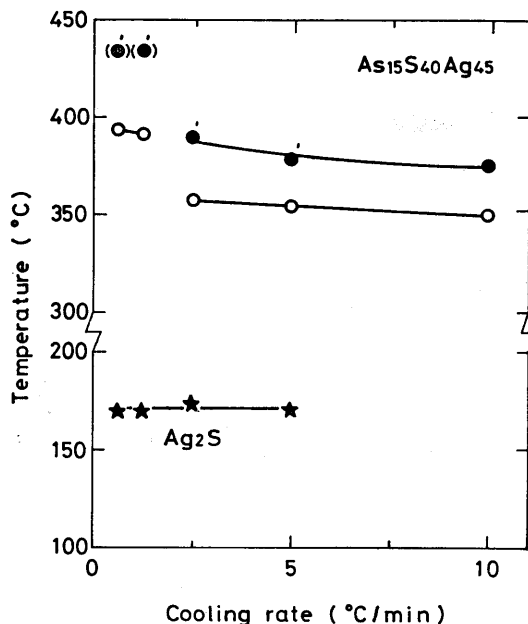


Fig. 13 Variation of crystallization and crystalline phase transformation temperatures of $\text{As}_{15}\text{S}_{40}\text{Ag}_{45}$ versus cooling rate.

*3) 冷却速度の遅いものほど発熱ピークの幅および強度が減少しているが、これは温度スケール対して時間スケールの縮小率が大きいことによるものである。

て、上記 ($x=25$) の場合と同様の実験 (Fig. 10 および Fig. 11) を行なった結果をまとめたものである。冷却速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合には、 370°C で析出した xanthoconite は、その大部分が 350°C で proustite に転移するが、Fig. 9 で述べたように一部はそのまま常温まで残存する。冷却速度 5 および $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ では、xanthoconite は冷却過程で完全に proustite に転移し、そして $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下では xanthoconite の析出を示す明確な発熱ピークがほとんど認められないまま (図中にはカッコで示した)、proustite が 392°C 付近から直接析出する。また、冷却速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下では、acanthite ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) の析出が 170°C 付近で常にみられた。これらの結果は、 $x=45$ のガラスの形成には、他の試料よりも高温から急冷する必要があることを示している。また、冷却速度が早いと、析出あるいは相転移する結晶相の変化過程が、全く昇温過程の場合の逆に対応し (Fig. 2 と Fig. 9)、かつ結晶相の組成がガラスのそれと極めて近いことは ($\text{Ag}_3\text{AsS}_3=\text{Ag}_{43}\text{As}_{15}\text{S}_{43}$)、相変化 (ガラス \rightleftharpoons 結晶、結晶 \rightleftharpoons 結晶) にもとづく物性の変化を調べ、その特性を応用する点で極めて興味もたれる。

4. 結 言

真空溶融急冷法により作製した組成 $\text{As}_{15}\text{S}_{85-x}\text{Ag}_x$ ($x \leq 45$) ガラスの熱的挙動と結晶化を、DSC および X線回折により調べ、発熱および吸熱反応にともなう生成結晶相、相転移および結晶相の融解に関して多くの基礎的な知見が得られた。

昇温過程における熱変化は、降温過程におけるそれよりも複雑であり、2~3の相転移を含み AgAsS_2 や Ag_3AsS_3 などの結晶が生成されるが、第1発熱ピーク (低温側) で、これら結晶とは明らかに異なる2種の未確認結晶 (これまでに報告されている As-S-Ag 系結晶に関する資料からは結晶の帰属ができない)、 α -および β -結晶が生成されることがわかった。試料 $5 \leq x \leq 35$ の第1発熱ピークで生成される α -結晶 (組成 AgAsS_2) は、第2発熱ピークで trechmannite に転移し、その発熱反応から求めた転移の活性化エネルギーは、 $38\text{Kcal}/\text{mole}$ であった。試料 $x=45$ の第1発熱ピークで生成される β -結晶 (組成 Ag_3AsS_3) は、xanthoconite への転移を経て proustite に変化する。なお、 α -および β -結晶はともに不安定で、降温過程ではいずれも存在が確認できなかった。

降温過程および冷却速度を変えた実験では、昇温過程においてみられなかった結晶の析出が認められた。すなわち、 $x=25$ を除く $5 \leq x \leq 30$ の試料からは billingsleyite (Ag_7AsS_6) の結晶が、銀の最も多い $x=45$ の試料

からは冷却速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下で acanthite ($\beta\text{-Ag}_2\text{S}$) の析出が認められた。

この系のガラスの熱的挙動は、銀含有量の系統的な変化と必ずしも一義的に対応しないが、昇温および降温の両過程で析出する結晶の化学組成は、試料の銀含有量によって、およそつぎの三つに大別できる。組成が $5 \leq x \leq 10$, $15 \leq x \leq 35$ および $x=45$ の各種領域のガラスからそれぞれ [$\text{Ag}_2\text{As}_2\text{S}_4$, (および Ag_7AsS_6)], [Ag_2AsS_4 , Ag_3AsS_3 , (および Ag_7AsS_6)] および [Ag_3AsS_2 , (および Ag_2S)] の結晶の安定相あるいは準安定相が、生成 (あるいは析出) する。また、銀含有量に対するガラス転移温度 (T_g) の変化は、上記三つの組成域でガラス構造が異なることを示唆している。

文 献

- 1) H. J. Stocker, C. A. Barlow and D. F. Weirauch, J. Non-Crystalline Solids, 4 (1970) 523.
- 2) D. R. Haberland and H. P. Kehr, Solid State Electronics, 13 (1970) 451.
- 3) S. Iizima, M. Sugi, M. Kikuchi and K. Tanaka, Proc. 2nd Conf. Solid State Devices, Tokyo, 1970; Suppl. J. Japan Soc. Appl. Phys., 40 (1971) 73.
- 4) R. K. Quinn and R. T. Johnson, Jr, J. Non-Crystalline Solids, 12 (1973) 213.
- 5) M. Noda, S. Maruno and T. Yamada, Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972) 1584.
- 6) H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky, J. Non-Crystalline Solids, 2 (1970) 148.
- 7) K. Tanaka, Y. Okada, M. Sugi, S. Iizima and M. Kikuchi, J. Non-Crystalline Solids, 12 (1973) 100.
- 8) P. R. Eusner, L. R. Durden and L. H. Slack, J. Amer. Ceram. Soc., 55 (1972) 43.
- 9) S. Maruno, M. Noda, Y. Kondo and T. Yamada, Japan. J. Appl. Phys., 11 (1972) 116.
- 10) Y. Asahara and T. Izumitani, J. Non-Crystalline Solids, 11 (1973) 407.
- 11) 丸野, 野田, 近藤, 応用物理 44 (1976) 750.
- 12) Y. Hirose and H. Hirose, J. Appl. Phys., 47 (1976) 2767.
- 13) S. Maruno, M. Noda and T. Yamada, Yogyo-Kyokai-Shi, 81 (1973) 445.
- 14) S. Maruno and T. Kawaguchi, J. Appl. Phys., 46 (1975) 5312.
- 15) S. Maruno, J. Non-Crystalline Solids, 24 (1977) 301.
- 16) J. A. Savage, J. Non-Crystalline Solids, 11 (1972)

- 121.
- 17) M. Noda and S. Maruno, *X th Intern. Cong. Glass* (1974) No. 13, p. 99.
- 18) 河本, 阿形, 土橋, 窯業協会誌 82 (1974) 502.
- 19) S. Tsuchihashi and Y. Kawamoto, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 77 (1969) 35.
- 20) T. Matsumoto and W. Nowacki, *Z. Kristallogr.*, 129 (1969) 163.
- 21) A. L. Gentile and O. M. Stafsudd, *J. Crystal Growth*, 3, 4 (1968) 272.
- 22) G. W. Roland and R. G. Seidensticker, *J. Crystal Growth*, 10 (1971) 213.
- 23) V.P. Engel and W. Nowacki, *Acta Cryst. B* 24 (1968) 77.
- 24) V. P. Engel and W. Nowacki, *N. Jb. Miner. Mh.*, 6 (1966) 181.
- 25) C. Frondel and R. M. Honea, *Amer. Mineral.*, 53 (1969) 1791.