

カルコゲンガラスに関する研究

1975

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第10号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 緒 言	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	3
1.4 研究会	3
2. 研究活動の経緯	5
2.1 グループ結成時点におけるカルコゲンガラス研究の動向	5
2.2 研究テーマの選定	8
2.3 研究活動の進展状況	8
3. カルコゲンガラス合成方法に関する研究	9
3.1 カルコゲンガラス試料作製について	9
3.2 カルコゲン化合物融液とシリカガラスとの相互反応に関する研究	11
3.3 カルコゲン（化物）ガラスのガラス形成過程に関する研究	13
3.4 As_2S_3 ガラスにおける組成均質度に及ぼす熔融条件の影響	15
3.5 ガラス合成研究に関する補遺	18
4. 分析方法に関する研究	20
4.1 カルコゲンガラスの化学分析法に関する研究	20
4.2 カルコゲンガラスの化学分析について	20
4.3 カルコゲンガラスの蛍光X線分析について	21
5. ガラス状態に関する研究	23
5.1 赤外分光法によるカルコゲンガラスの構造に関する研究	23
5.2 カルコゲンガラスのX線動径分布解析に関する研究	27
5.3 摩砕反応によって鉄板の表面に作られた S-Se 共晶層の電子回析による研究	29
5.4 As_2S_3 ガラスの結晶化に関する研究	31
5.5 補 遺	35
6. カルコゲンガラスの物性に関する研究	37
6.1 As-S-Se 系ガラスの誘電率に関する研究	37
6.2 カルコゲンガラスの熱膨張特性	38
6.3 貫入粘度計による粘度の測定法に関する研究	39
6.4 カルコゲンガラスの熱伝導に関する研究	43
6.5 補 遺	47
7. 研究後記	50

8. 研究成果	51
8.1 誌上発表	51
8.2 口頭発表	51
8.3 特許出願	52

1. 研究概要及び構成

1.1 緒言

本報告は第10研究グループが「カルコゲンガラス」を研究の対象物質として取上げ、昭和45年5月発足から昭和50年3月解散するまでの5年間にわたって行ってきた研究活動の記録である。研究活動はガラス合成に関する研究が分析方法に関する研究と密接な関連のもとに行われ、得られた試料によりガラス状態並びに物性の研究が進められ、その間にグループ外のメンバーによる共同研究も行われ、ある程度の成果を得たが、未完の部分も多い。本報告はこれらの研究成果と研究の進展に伴って生じた問題点等をまとめたもので、今後この分野における研究に何らかの形で役に立てば幸いであり、成果に対しては諸賢の厳正且つ寛大なる御批判を期待するものである。

本研究に対し期待と好意を宣せられた山内前所長並びに大勢の方々に深謝を表する次第である。

1.2 研究概要

本研究はまず効果的な成分系におけるガラス合成方法を確立し、得られたガラスについての分析、特性並びにガラス状態等の研究を行うことを目標とし、カルコゲンガラス合成方法に関する研究が第一に始められた。

溶融容器に透明シリカガラスアンブルを用いる一般的な方法で簡単な成分系ガラスから合成を行い、従来看過されていたか、又は漠然としていた基本的な問題について若干の成果を得た。

合成に関する研究ではまずカルコゲン化物融液とシリカガラスとの相互反応に関する研究を述べねばならない。溶融容器として用いた透明シリカガラスアンブルと溶融状態のカルコゲン化物（特に硫化物）を静止状態に保持して接触させたまま、冷却、固化させて得られるカルコゲンガラス試料面に珪素含有層を見出した。珪素濃度の高い部分は機械的にもろく、はがれやすいので、試料の作製と分析に苦心をはらった。これはシリカガラスアンブルの破損と試料ガラスの微小硬さ測定

時に見られた干渉縞などが研究の動機となった。

合成条件によりガラス試料（直径約10mm、長さ50~70mmの棒状試料）の各部分における成分の均質度がどの程度影響されるかは合成研究上第一に知る必要があった。これに関連して As_2S_3 ガラスのガラス形成過程の機構が明らかになるとともに、加熱温度と時間の成分均質度に及ぼす影響も明らかになった。合成と分析担当者間の共同による成果であった。

一度合成したガラスを二次的に成形する手段、すなわちカルコゲンガラスの薄膜化と繊維化（紡糸）の試みが行われた。前者は遠赤外分光による結合状態を知るのに必要で、加熱プレス法によるものとスパッターによる方法で薄膜が得られ、赤外分光研究に大きく貢献した。赤外透過材料としてのカルコゲンガラスを0.2mmφ以下の繊維状に紡糸し、赤外光送系材としての試みも行われ、単繊維として0.2~0.01mmφの繊維化に成功した。ただし伝送路としての検討は残された。

カルコゲンガラスの化学分析に無公害な方法を確立し、合成と密接な連携の許に As_2S_3 や As_2Se_3 のような基本的ガラスのガラス形成過程、溶融条件の均質化に及ぼす影響などを明らかにした。

ガラス状態に関する研究では基本的成分系ガラスにおける合成並びに物性研究の成果における情報によるものと、赤外分光やX線回析による動径分布解析などによる原子の結合状態又は状態分布に関する情報などからカルコゲンガラスのガラス状態を知る手掛りとするほかに結晶化に関する研究結果からの有力な情報が得られた。

物性測定の中で最も直接的な情報は熱膨張測定結果より得られる転移温度である。ガラス状態にある一つの特徴として可逆的なガラス転移を示すことがあげられ、一方、ガラス転移は粘性係数を η とするとき、 $\log \eta$ が13.5~14の範囲にあり、これに対応する温度域で試料の除歪が行われる。これにより酸化物ガラスで実用されているように、試料の除歪が確実になり、例えば As-Se 系の Se 含量の多いガラス試料の、機械加工が容易

になった。貫入粘度測定に当っては効果的な実験式が求められた。

除歪に先立って行われる融液の急冷については、薄膜と異なり、一定厚みをもつバルク試料（例えば直径10mm長さ50~70mmの丸棒試料）であり、カルゲンガラスの熱伝導率が酸化物（珪酸塩）ガラスよりは $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{6}$ と小さく、熱ふく射を透過してしまうことから、その急冷効果について非定常温度場における熱伝導率や熱容量の測定、一次元並びに二次元、更には円柱状モデルによる熱ふく射解析などの面から検討し多くの新しい知見を得た。

試料の切断、研磨におけるガラス成分系による加工易容性についての定性的な知見は微小硬さの測定とも対応し、破壊強度測定とともに酸化物ガラスの機械的特性値との相対値が求められた。また研磨加工に際しては砂掛（Grinding）工程並びにポリッシュ（Polishing）工程における研磨材粒度と仕上面粗さ（中心線平均粗さ）との関係が明らかになり、蛍光X線分析のバルク試料の直接測定時における表面仕上条件に大いに役立った。

X線動径分布解析ではコンプトン散乱除去に新しい方法を採用することにより、セレンガラスについて高精度の解析結果が得られた。

赤外分光法によるガラス構成原子間の結合状態に関する解析では、加熱プレスによる新方式の薄膜化成功と、珪素ウエーハーにカルコゲンガラスをスパッターすることにより、遠赤外領域の吸収を直接透過光で測定することが可能になり、各種成分系ガラスについて新たな知見を得た。誘電率の測定も組成依存性の検討を兼ねて行われた。

ガラス状態に関する研究におけるいま一つの特殊性は、グループ外メンバーの専門分野における協力を得て新たな成果を得たことである。以下に述べる三つの研究は何れも研究所内の研究グループメンバーとの共同研究の例である。

カルコゲンガラスの結晶化については、初期に計画した試料加熱により、酸化物ガラスの失透温度領域に対応する温度特性（依存性）を求めようとしたが、種々の事情で本格的実施には至らなかった。そのかわりに、容易に結晶化しないことが知られている As_2S_3 ガラスの水熱条件における結晶化に成功した。条件により As_2S_3 ガラスより

As_2S_3 結晶（Orpiment, せきおう）と As_4S_4 結晶（Realgar, 鶏冠石）が得られ、その結晶化過程が明らかになるとともに、天然結晶と形態的特徴や格子定数が比較された。

基本成分系として合成した S-Se 共晶体の電子回折研究において、試料作製のために行われた鉄板と共晶体との摩擦作用で共晶体と鉄板との接着が良好な原因は、摩擦反応により Fe (S, Se) 中間層が生じるためと判明し、これが半導体膜としての挙動を示すことから光電池としての利用性も発見された。

結晶とガラス状態との結合状態での相違をコンプトン散乱又は陽電子消滅から求める研究が、前者ではシリカ（石英とシリカガラス）、後者では硫化砒素（せきおうと As_2S_3 ガラス）についてそれぞれ行われた。

特性に関する研究では、限られた人員で全ての領域をカバーすることは不可能であるため、グループメンバーの得意とする領域で研究を行い、その結果を合成や分析、ガラス状態の研究にフィードバックするように努めた。

赤外分光法によるガラス構成原子間の結合状態解析以外に、不純物（特に酸化物）による吸収、などを研究、新たな知見を得た。

カルコゲンガラスが赤外線（熱ふく射線）の透過材料であることから、ガラスの冷却、加熱時における温度場の解析が酸化物ガラスの場合と比較して行われ、特性に大きな相違のあることが明らかになった。また室温から転移領域近傍までの非定常状態下における As_2S_3 , As_3Se ガラスの熱拡散率、熱容量並び熱伝導率の測定が行われ、従来求められていなかったガラス素材熱処理に必要なデータが得られた。

合成した各種成分系ガラスのほぼ全てにわたり密度、熱膨張率の測定を行い、密度については組成依存性の関係、熱膨張率は加熱時の特性とともに熱膨張曲線より求められる転移温度については組成依存性をそれぞれ検討した。また転移温度はガラス徐冷温度の指標として用いた。

熱膨張計付属の貫入粘度計を用い $\log \eta$ (η : 粘性係数) が 8~12 の領域におけるガラス粘度を求める際の新たな実験式が求められた。

微量の銀を含む系 As-S ガラスの電気特性を求

カルコゲンガラスに関する研究

める試みも行われた。

事務員 石井繁子 (45年5月～47年3月)
(47年3月退職)

1.3 研究構成員

カルコゲンガラス (As-X Glass) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次の通りである。

第10研究グループ 昭和45年5月発足
総合研究官 長谷川泰 (45年5月～50年3月)
主任研究官 上野精一 (45年7月～50年3月)
大坂俊明 (45年9月～50年3月)
研究員 大庭茂樹 (45年5月～50年3月)
渡辺昭輝 (45年5月～50年3月)
太田正恒 (47年4月～50年3月)
栗山正明 (46年4月～50年3月)
技術員 今野重久 (48年3月～50年3月)

鎮守真知子 (47年3月～50年3月)
(50年3月退職)

客員研究官 田賀井秀夫 (45年11月～46年9月)
桜井武麿 (47年4月～50年3月)
片山功蔵 (47年4月～50年3月)

1.4 研究会

カルコゲンガラス研究グループの研究会はガラス状態研究会として、昭和47年度に発足し、昭和50年3月までに9回の研究会を開催し、毎回グループ以外の関連研究者の参加を得て、研究の促進に貢献した。

ガラス状態研究会

国	年月日	議 題	出 席 者
1	47. 9. 14	液相における均質化について 固体の赤外分光について	井上一郎 (東京工業大学) 桜井武麿 (東北大学)
2	47. 12. 15	ガラス化の形成能について レオロジー的に見た成形について	田代仁 (京都大学) 素木洋一 (東京工業大学) 桜井武麿 (東北大学)
3	48. 3. 13	熱伝導の測定について 材料の塑性変形について	片山功蔵 (東京工業大学) 佐藤和雄 (東京工業大学) 桜井武麿 (東北大学)
4	48. 6. 9	ガラスの分相について	泉谷徹郎 (保谷硝子技術研究所) 田代仁 (京都大学) 桜井武麿 (東北大学)
5	48. 11. 13	ガラスの電気的性質について ガラスの生成について	並河洋 (電子技術総合研究所) 境野照雄 (東京工業大学)
6	49. 3. 27	カルコゲンガラス合成について、カルコゲンガラスの分析と均質化について、カルコゲンガラスの赤外分光による研究、カルコゲンガラスの熱伝導についての研究	桜井武麿 (東京大学)
7	49. 7. 18	コーニングガラスワークスにおける基礎研究について コーニングガラスワークスにおける開発研究について	Dr. J.R. Hutchins Dr. G.R. Smith
8	50. 1. 14	高温時における材料の塑性変形	神馬敬 (東京工業大学) 片山功蔵 (東京工業大学) 堀素夫 (東京工業大学) 加藤和典 (東京工業大学) 鈴木由郎 (旭硝子研究所)

9	50. 3. 10	グループメンバーによる「グループ研究活動の結果とその検討」	桜井武麿（東北大学） 片山功蔵（東京工業大学）
---	-----------	-------------------------------	----------------------------

2. 研究活動の経緯

2.1 グループ結成時点におけるカルコゲンガラス研究の動向

無定形物質としてのカルコゲンガラスの記載例は1800年後半に見出されるが、赤外線光学材料、低熔融材料、更には半導体として本格的な研究が行われたのは1950年代になってからである。そしてカルコゲンガラス研究グループが結成された昭和45年(1970年)においては、半導体に関係した研究の推移からいえば、既に多くの論文が公表されていた。そこでグループ活動の経緯を述べる前に特異なこの非酸化物ガラス材料の研究進展の模様を概観したい。

まづ本報告で用いているカルコゲンガラスの定義から始めたい。

2.1.1 カルコゲンガラスとは

親銅族元素の意味をもち、カルコゲンと呼ばれる周期表6B族の硫黄、セレン、テルルの三元素を主成分の一つとする物質のいわゆるガラス状態にあるものをカルコゲンガラスと呼ぶことにする。そして一般にカルコゲン化物ガラスと呼ばれる上記三元素の金属との結合体のガラス状態にあるもののほかに、カルコゲン単体又はカルコゲン同志の結合体でガラス状態にあるものをも包含する。

一部の酸化物共存体であるオキシカルコゲン化物ガラスを除いて、カルコゲンガラスの大部分は酸素(酸化物)を含まない、いわゆる非酸化物ガラスである。

カルコゲン化物ガラスの呼称はソ連の Ioffe 物理工学研究所で三成分半導体の開発研究中に金属の硫化物、セレン化物、並びにテルル化物を母体にした一連のガラス半導体が見出され、これらを従来の酸化物ガラス半導体と区別するため、上記三元素がカルコゲンと呼ばれることに基づいて、カルコゲン化物ガラスと名付けられた。

2.1.2

初期における最も大きな成果は Kolomiets 等によるソ連の Ioffe 研究所における研究活動の結果であろう。1956年から1965年にわたり公表され

た56編の報告の内容は多岐にわたり、Kolomiets によりまとめられているが、現在においてもその内容はこの分野における研究の指標であるといえる。米国における研究は宇宙開発研究に関連した赤外線透過材料、低熔融性封止材料としての研究が行われ、半導体としての研究は1960年代後半から見られ、1968年にスイッチング作用と記憶作用を示す無定形カルコゲン化物($\text{Si}_{12}\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{48}$)の膜が Ovshinsky により発表され、いわゆる Ovonic 旋風を巻起した。これに関連した研究報告は1969~1970年に多数発表され、関連の国際会議でも討論の中心になった。理論研究と合せて実用化の試みが進行するとともに、多数の成分組合せや、相転移の観察、処理からは多くのカルコゲンガラス合成に基本的知見が得られ、実用化が進められていた。

次に研究を進めるにあたって参考にしたカルコゲンガラス全般に関する参考文献をまとめて示す。

参考文献

- 1) B.T. Kolomiets, *Physica Status Solidi* **7** 359-372 713-731 (1964)
- 2) S.R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Letters* **21** 1450-1453 (1968)
- 3) 菊地 誠, 日本物理学会誌 **25** 142-146 (1970)
- 4) J.D. Mackenzie (ed.), "Modern aspects of the vitreous state" vol. 3, Butterworth, London (1964) chapt. 2, A.D. Pearson pp. 29-58
- 5) J.D. Mackenzie, *Glass Ind.*, [9] 488-493 (1966)
- 6) 土橋正二, 材料化学 **3** 116-29, 167-173 (1966)
- 7) H. Rawson, "Inorganic glass-forming systems" Academic Press, London/New York (1967) chapt. 16 pp. 249-286
- 8) 今岡稔, 化学と工業 **21** 326-336 (1968)
- 9) 田中雅美, 材料 **18** 763-772 (1969)
- 10) 田中雅美, 化学と工業 **23** 966-973 (1970)
- 11) 並河 洋, セラミックス **4** 195-202 (1969)
- 12) J. Stuke, *J. Non-Cryst. Solids* **4** 1-26 (1970)
- 13) 浜川圭弘, 応用物理 **40** 552-559 (1971)
- 14) 浜川圭弘, 応用物理 **41** 117-126 (1972)
- 15) N.F. Mott, E.A. Davis, "Electronic processes

- in non-crystalline materials" Clarendon Press Oxford (1971) chapt. 7, 9, 10 pp. 187-271, 324-370, 371-400
- 16) N.J. Kreidl, *Glass Ind.*, [6]264-267 (1970)
 " " [10]446-449 (1970)
 " " [5]176-179 (1971)
 " " [9]314-315,321 (1971)
 " " [11]396, 398 (1971)
- 17) 功刀編, 無機材料科学, 6, カルコゲン化合物ガラスの材料特性, 誠文堂新光社, 東京 (1972) pp. 183-211
- 18) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie Verlag Chemie GmbH. Schwefel, System Nr. 9; Selen, System Nr. 10; Tellur, System Nr. 11; Germanium, System Nr. 45
- 19) Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie. 3. Aufl. Antimon **3** 806-827, Arsen **3** 828-851, Schwefel **15** 365-499, Selen **15** 591-594, Tellur **16** 713-717, Wismut **18** 628-647
- 20) Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 2nd ed. John Wiley & Sons. Antimony **2** 562-589, Arsenic **2** 711-733, Bismuth **3** 527-549, Germanium **10** 522-527, Selenium **17** 809-833, Silicon **18** 111-132, Sulfur **19** 361-350, Tellurium **19** 756-774
- 21) Landor-Börnstein, IV. Bd., 2. Teil (1965). Springer Verlag, 43. 37. Halbleiter S. 715-793
- 22) M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. (1958) McGraw Hill Book Comp. R.P. Elliot, *Constitution of binary alloys*, first supplement (1965) McGraw Hill Book Co. F.A. Shunk, *Constitution of binary alloys*, second supplement (1969) McGraw Hill Book Co.
- 23) D.M. Chizhikov and V.P. Shchastlivyi, translated by E.M. Elkin, *Selenium and selenides* (1968) Collet's Publ. Ltd.
- 24) W. Charles Cooper (ed.), *The chemistry of selenium and tellurium*. (1969) Pergamon Press.
- 25) G. Tammann, *Der Glaszustand*. (1933) Verlag von Leopold Voss.
- 26) E.B. Shand, *Glass engineering handbook*. (1958) McGraw Hill Book Co.
- 27) H. Jepsen Marwedel, *Glastechnische Fabrikationsfehler*. 2. Aufl. (1959) Springer Verlag.
- 28) H. Salmang, *Die Glasfabrikation*, physikal. und chem. Grundlagen. (1957) Springer Verlag.
- 29) H. Scholze, *Glas*. (1965) Friedr. Vieweg u. Sohn.
- 30) H. Rawson, *Inorganic glass-forming system*. (1967) Academic Press.
- 31) R.H. Douglas and B. Ellis (ed.), *Amorphous materials*. (1972) Wiley-Interscience Publ.
- 32) R.H. Doremus, *Glass science*. (1973) Wiley-Interscience Publ.
- 33) L.I. Maissel and R. Glang (ed.), *Handbook of thin film technology*. (1970) McGraw Hill Book Co.
- 34) N.S. Kapany, *Fiber optics, principles and applications*. (1967) Academic Press
- 35) W.B. Allan, *Fibre optics, theory and practice* (1973) Plenum Press.
- 36) 長谷川泰, *材料技術の現状と展望* (1975) pp. 191-200
- 37) *CRC Handbook of chemistry and physics*. 53rd ed. (1972) D. 171-177, D. 180. The Chemical Rubber Rubber Co.
- 38) J.H. Perry, *Chemical engineer's handbook*, 4th ed. (1963) McGraw Hill Book Co.
- 39) S.G. Karbanov et al., Vapor pressure of GeS₂ and GeSe₂, *Inorg. Mater.* **7** 1707-1709 (1971)
- 40) G.P. Ustyukov et al., Saturated vapor pressure of the sulfides of arsenic. *Inorg. Mater.* **4** 1172-1173 (1968)
- 41) G.P. Ustyukov, Saturated vapor pressure of arsenic selenide and telluride, *ibid.*, **5** 315-316 (1969)
- 42) G.G. Gospodinov et al., Determination of the saturated vapor pressure of solid antimony sulfide. *ibid.*, **6** 1088-1092 (1970)
- 43) G.G. Gospodinov et al., Determination of the saturated vapor pressure of solid antimony selenide. *ibid.* **6** 639-643 (1970)
- 44) Lin Ch' un-hua et al., Determination of the vapor pressure of solid germanium selenide and telluride. *Russ. Journ. of inorg. chem.* **7** 496-498 (1962)
- 45) M. Fischer und H. Krebs, Untersuchung über die Viskosität von Chalcogenid-Schmelzen *Glastechn. Ber.* **47** 42-51 (1974)

2.1.2 カルコゲンガラスの種類

一番簡単な単体の無定形についてはセレンが最も良く研究され、結晶と比較した構造解析、物性研究についても多くの報告があり、ゼログラフィと呼ばれる静電コピープロセスなどの実用面での開発研究も著しい成果が得られている。カルコゲン間結合体の無定形についてはセレンに等電子

表 1 三成分カルコゲン化物 (A-B-C) 系におけるガラス形成度合

×: 極小, ○: 小, ⊗: 中庸, ●: 大

A	B	C																				
		1B*			2B*			B	3B*			4B*		5B*		6B*		7B*				
		Cu·Ag·Au	Zn·Cd·Hg		Ga·In·Tl	Sn·Pb	P		As·Sb·Bi	Se·Te	Cl	Br	I									
As	{ S· Se· Te·	×	×	×	×	×	×		×	×	○	×	×	×		⊗	×	●	⊗	×	⊗	●
As	{ S· Se· Te·				×			×	○		×			●	●				×			
Si	{ S· Se· Te·															⊗			⊗	⊗		

注: ●印を付した元素は Goldschmidt の地球化学的要素分類による親銅元素 (Chalcophile elements) に含まれる。・: 元素の周期表亜属についての表示は国際純正応用化学連合無機化学命名法委員会の1965年の決定に従った
 N.F. Mott, E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" Clarendon Press, Oxford (1971) p.326 より引用

表 2 代表的なカルコゲン化物ガラスと他の赤外光学材料との特性評価表

化学組成 (原子%で示す)	透過領域 (μm)	屈折率 $n\lambda$ $\lambda: 5\mu\text{m}$	5 μm における 屈折率温度係数 ($\Delta n/\Delta T$) $\times 10^6$	軟化温度 °C	熱膨脹係数 ($\Delta l/l$) $\times 10^6$	ヌーブ硬さ (kg/mm^2)	ヤング率† (kg/cm^2) $\times 10^{-2}$
Si ₂₅ As ₂₅ Te ₅₀	2~9	2.93	+110	317	13	167	—
Ge ₁₀ As ₂₀ Te ₇₀	2~20	3.55	—	178	18	111	—
Si ₁₅ Ge ₁₀ As ₂₅ Te ₅₀	2~12.5	3.06	+169	320	10	179	—
Ge ₃₀ P ₁₀ S ₆₀	2~8	2.15	—	520	15	185	—
Ge ₄₀ S ₆₀	0.9~12	2.30	—	420	14	179	—
Ge ₂₈ Sb ₁₂ Se ₆₀	1~15	2.62	+80	326	15	150	295*
Ge ₃₃ As ₁₂ Se ₅₅	1~16	2.49	—	474	—	171	316*
As ₅₀ S ₂₀ Se ₃₀ ††	1~13	2.53	—	218	20	121	147
As ₅₀ S ₂₀ Se ₂₀ Te ₁₀	1~13	2.51	—	195	27	94	110
As ₃₅ S ₁₀ Se ₃₅ Te ₂₀	1~12	2.70	—	176	25	106	176
As _{38.7} Se _{61.3}	1~15	2.79	—	202	19	114	176
As ₈ Se ₉₂	1~19	2.48	—	70	34	—	—
As ₄₀ S ₆₀ (As ₂ S ₃)	1~11	2.41	-10	210	25	109	111
Si	1.2~15	3.42	+168	1420**	4	1150	1330
Ge	2~23	4.02	+280	942**	5.5	—	1100
NaCl***	0.2~26	1.52	-25	803	44	17	407
Irtran 4†††	0.5~20	2.43	+50	1520**	7.7	150	703
光学ガラス	0.2~3	1.5	—	700	8~9	300~600	490~700

* 破壊強度は熱処理で3倍増加 ** 有効領域は熔融温度よりはるかに低い *** 極めて水に溶解しやすい
 † 原報の ($\text{psi}\times 10^{-6}$) を ($\text{kg}/\text{cm}^2\times 10^{-9}$) に換算した。 †† 同じ著者の報文 *Glass Ind.*, [10]550-554, 600(1967) を参照して訂正 原報では As₅₀S₂₀Se₆₀ ††† ホットプレスした ZnSe 多結晶体. Eastman Kodak の登録商標名 A.R.

Hilton, J. Non-Cryst. Solids 2 36 (1470) より引用

的な硫黄とテルルを加えた系の研究がある。

カルコゲン化合物ガラスの最も代表的なものは砒素カルコゲン系で、 As_2S_3 、 As_2Se_3 のガラスが最も良く知られている。両者共に赤外透過材料として広く用いられている。何れも大きな比抵抗を示すが、カルコゲンの一部を他の元素で置換すると、比抵抗が小さくなり、半導電性を示す。Kolomiets 等により最初に見出されたカルコゲンガラス半導体は $Tl_2Se-As_2Se_3$ であった。

表1に三成分カルコゲン化合物系におけるガラス形成度合をまとめて示す。表1に見られるハロゲンと珪素を除いたガラス形成可能な元素の大部分が地球化学的分類による親銅族元素であることは興味深い。

表2には赤外光学材料として研究開発されたカルコゲンガラスの代表例を他の光学材料と並べて示す。これらカルコゲンガラスは組成的には、カルコゲン(X)に対する金属元素(M)との比が(M:X)が1:1又は2:3を基本形にしたものが大部分である。そして赤外透過領域は広いが、高屈折率を示し、耐熱性、機械的強度が低い傾向を示す。

2.2 研究テーマの選定

カルコゲンガラスが比較的短期間に、しかも集中的に研究開発され、その集積された成果の一部とはいえ、多岐にわたるべく大な数量の報告が公表されていたことは既に述べたが、同じガラス状態にあるとした場合の、酸化物ガラスとカルコゲンガラスとでは、ガラス状態に関する多くの点でより不明確なまま残されていることが判明した。そこで基本的な成分系ガラスを中心に合成に関する研究を第一に、得られたガラス試料につい

て分析や物性研究を行って、その結果を合成研究にフィードバックするとともに、ガラス状態解明への手掛りとすることに目標を限定した。

2.3 研究活動の進展状況

駒込(東京都文京区)の旧庁舎におけるカルコゲンガラス合成関係の設備が整って、ガラス合成の予備実験が完了し、本格的の試料作製を始める段階で、筑波研究学園都市の新庁舎への移転が行われ、排風設備、防護設備などをも含めて合成関係の諸設備を再整備して、ガラス合成の本格的活動を再開した。なお各グループメンバーが、その間に合成、分析、計測等の諸技術を習得し、数多くの既報研究の内容を理解するとともに、ガラス合成の習得時代における失敗や経験から、いくつかの成果を生む動機を把握したことも特記すべきことであった。その具体例としてはシリカガラスとカルコゲン化合物融液との相互反応の研究、ガラス形成過程に関する研究がある。

本報告(特に第3章以下に述べる研究の詳細)は非酸化物ガラスに経験のなかった研究者が集まり、合成設備の整備や文献調査から始めて、5年間に行った研究活動の所産に関するもので、既述のような事情もあり、本来のグループ活動の特徴を全面的に発揮しきれず、未完の状態で終わった面が少なくない。研究者の育成面から見れば、各メンバーが、ガラス研究に経験を持ったことは各人なりに一つの成果があったといえよう。またグループ外の専門家の協力を得て行われた協同研究も、研究グループという限られたメンバーだけでなく研究の場を広く求めた行動の所産といえる。

このようにして5年間の研究活動で得た結果を公表したものを第8章にまとめて示す。

3. カルコゲンガラス合成方法に関する研究

3.1 カルコゲンガラス試料作製について

非酸化物ガラスであるカルコゲンガラスの合成は原料の選択、粉碎、秤量並びに混合、更には溶融の過程に至るまで酸化を防ぐため、いろいろな手段を講じる必要がある。以下に述べるものは予備知識皆無の状態から始めて、苦心の結果習得したカルコゲンガラス合成基準ともいえるものである。

本研究を開始した時点におけるカルコゲンガラスの最も一般的な合成方法は透明シリカガラスアンブル内に原料を入れ、真空封じ (10^{-6} Torr) を行い、これを揺動電気炉内で加熱、溶融し、アンブルごと所定の急冷、徐冷処理を行ったのち、室温まで冷却しガラス塊を得る方法であった。アンブル内から取出された棒状試料は使用目的により切断、研磨加工を行った。

次に合成研究に用いた原料、溶融容器、合成条件など少なからざる失敗の結果得たカルコゲンガラス試料作製に関する具体的な資料の概要を述べる。

原料には純度が5N~6N (99.999~99.9999%) 以上のものを用いた。純度4N (99.99%) のものでは蛍光X線分析に依っても若干の不純物 (例えばセレンでS, Te, Cu, Feなど) が検出されたが、5N~6Nの高純度原料では発光分光分析で二三の元素のこん跡が見出されるのみであった。

硫黄は American Smelting and Refining Comp. (USA) と古河鋳業(株)の5N。セレンは Atomergic Chemicals Co. (USA) の純度6N、テルルは(株)大坂アサヒメタル工場の純度6N、砒素は三菱金属鋳業(株)と古河鋳業(株)の純度6N、アンチモンは三菱金属鋳業(株)の純度6N、ゲルマニウムは多結晶で電気抵抗が50~40Ωupの住友金属鋳山(株)電子金属事業部製、ビスマスは昭和化学(株)の5N、珪素は日本窒素(株)の純度5NでNタイプのものをそれぞれ用いた。

溶融容器として用いたシリカガラスアンブルの封止 (溶封) 部分を内径6mm前後に絞ってある

ため、粒状のセレンを除いて、他の原料は全て粉碎する必要があったが、粉碎により生じた微粉の使用は避け、大きさ1~4mmの小粒塊のみを使用した。砒素は特に酸化しやすいので、グローブボックス内の窒素ガス雰囲気中で100g入りアンブルの開封、粉碎、秤量、アンブルへの挿入などを行った。

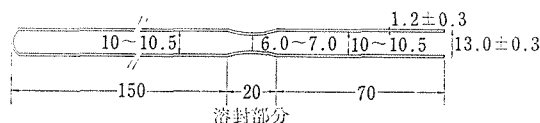


図1 カルコゲンガラス合成用シリカガラスアンブル

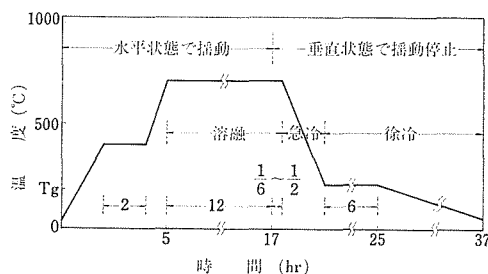


図2 カルコゲンガラス合成における温度曲線
As₂S₃ ガラスを内径10mmのアンブルを用いて合成する場合のモデル曲線

溶融容器としての透明シリカガラスアンブルは市販の透明標準管をガラス細工して用いた。内径10mmのアンブル製作例を図1に示す。一部のアンブルは内面を焼上げ (fire polishing) 加工を施した。ガラス組成にもよるが、内径10mm、長さ150mmのアンブルと、内径30mmのアンブルでそれぞれ15~20gと50~150gのカルコゲンガラスを合成した。

揺動電気炉は内径65mmの管状炉で、発熱体はカンタル線、容量200V 2kW、均熱帯は約200mm、水平位置での揺動サイクルは1分間1回、角度は水平軸に対し上下±10°である。

室温から溶融温度までの加熱経過は合成するガラス組成に依り異なるが代表的なガラスの例を図2に示す。

加熱温度曲線に見られる最初のステップは原料間の反応をなるべく低温度で行わせることを目的としたものである。また使用したシリカガラスアンプルの耐圧が約10気圧といわれ、加熱時の内圧上昇や封止上の欠点などによるアンプル破壊を避けるため、内容物の蒸気圧がなるべく1~2気圧以上になることを避ける目的もあった。使用した主なる原料(単体)と化合物との蒸気圧曲線を図3に示す。図3からも明らかなように硫黄の蒸気圧は比較的高く、砒素、セレンがこれに続く。硫黄と砒素の化合物 As_2S_3 の場合は単体に比較し圧力は相対的に低いので、 As_2S_3 ガラス合成を例にとれば400℃前後で原料間の反応を十分行わせ、全体の均質化を図るため、700~750℃位まで昇温させてもアンプルの耐圧に対しては十分安全を保つことができる。

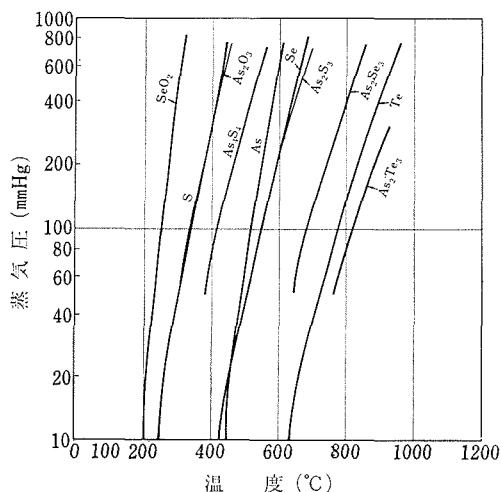


図3 カルコゲン単体及び化合物の蒸気圧曲線

図2の第2の加熱ステップでは融液の均質化を目的とし、12~24時間加熱した。

溶融の最終段階で、電気炉の揺動を止め、炉体(アンプル)を水平状態から垂直状態に固定し、加熱はそのまま一定時間(数分~十数分)保持したあとで、加熱を止め、合成ガラスの転移温度領域まで急冷する。そして一定時間(12~24時間)除歪を行い、その後で室温まで冷却する。急冷時の冷却速度は平均して約4℃/min、除歪後の冷却速度は約1~1.5℃/hrであった。

本研究の目的が合成しようとする成分系の熱的

にも安定なガラス状態にある試料塊を得ることにあり、上記のような電気炉内での放冷による冷却条件下で既に結晶化してしまう成分のものはガラス化領域から一応除くこととしたためである。しかしながら特定の成分についてはアンプルを炉から取出し、急冷を行ったものもある。

徐冷の主目的は棒状ガラス試料の切断、研磨時に試料が破壊されない程度に残留応力を低減させることにある。

カルコゲンガラスは酸化物ガラスに比較して軟い(微少硬さで約 $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{6}$)ので、棒状試料の切断には炭化珪素(4C #150)のレジノイドボンドカッティングホイールが効果的であった。

切断した円板(10mmφで厚さ1mm以上)の研磨加工には、砂掛(Grinding)用にアルミナ砥粒(WA-16μと10μ)を用い、ポリッシング(Polishing)には弁柄又はセリヤとフェルト(羊毛)の組合せを用いた。砂掛工程における研磨材粒度とガラスの仕上面粗さの関係を図4に示す。酸化

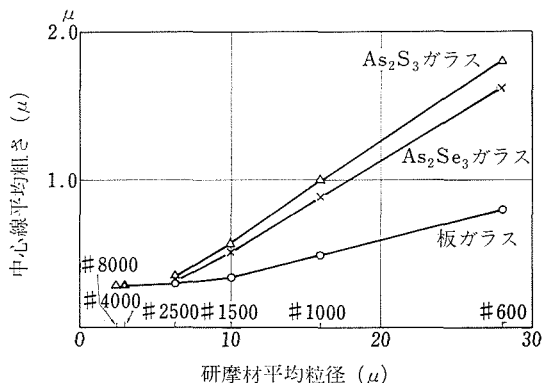


図4 ガラス砂掛面の粗さ

使用研磨材: WA-#600, #1000, #1500, #2500, #4000, #8000, 粗さ測定: Surfcom 30B, 専用防振台使用

物ガラスと比較して、粒度が大きい場合には粗さに差があるが、粒度が小さくなるとその差が小さくなる。なおこの効果はで4.3述べる蛍光X線分析用試料面の加工に応用した。

以上カルコゲンガラス合成の手順を具体的に述べたが、これが全てではなく、概要を述べたに過ぎない。また一応合成手順の基準化を試みたが、決して万全のものでもなく、今後機会があれば更に効果的なものに改善したいと考えている。

終りに合成方法の研究で実際に合成し、分析や物性、更にはガラス状態の研究用に使用したカルコゲンガラスの種類を記しておく。元素記号につけた係数は原子百分率、括弧内の数字は原子比を示す。

合成したガラス組成一覧表

1 カルコゲン間共融体

S-Se 系, Se-Te 系, Te-S 系

2 As-S 系ガラス

基礎系列ガラス: $As_{15}S_{85}$, $As_{25}S_{75}$, $As_{33.3}S_{66.7}$, $As_{36.3}S_{63.7}$ (1:1.75) $As_{40}S_{60}$ (1:1.5) $As_{41.7}S_{58.3}$ (1:1.4)

誘導系列ガラス

上記基礎系列ガラスのおのおのについて As の一部を Sb, Bi で置換した誘導系列ガラス群。ただし Sb 系は $As_{15}S_{85}$, Bi 系は $As_{15}S_{85}$, $As_{25}S_{75}$ を除く。

基礎系列ガラス中の $As_{40}S_{60}$ はいわゆる As_2S_3 ガラスであり、いくつかの基礎研究用に 10~15 g の量から 100~150 g まで数多く各種の条件下で合成した。更に $As_{40}S_{60}$ ガラスに少量の Si, As_2O_3 を添加した系列のガラスも合成した。

3 As-Se 系ガラス

As_2Se 系ガラスと同様に基礎系列ガラスに対し Sb, Bi で As 一部置換した誘導系列ガラス並びに基礎研究用として $As_{40}Se_{60}$ ガラスが数多く各種の条件下で合成した。 $As_{40}Se_{40}$ に Si, A_2O_3 を添加した系列も As-S 系と同様に合成した。

4 Ge-Se, Ge-As-Se 系ガラス

Ge-Se と Ge-As-Se の兩系列ガラスを Ge 0.5~25atm% の範囲で合成した。

5 $As_{10}(S, Se, Te)_{60}$ ガラス

As を Sb, Ge で置換, S, Se, Te は適宜組合せ, 含量が 60atm% になるようにした系列のガラスで, 第 2 章の表 2 に記載 (A.R.Hilton による) のガラスとともに合成した。(ただし磷を含むものは除く)。

3.2 カルコゲン化物融液とシリカガラスとの相互反応に関する研究

本研究はカルコゲンガラス合成に関連して行わ

れたカルコゲン化物融液とシリカガラスとの相互反応に関する研究の一部である。カルコゲン化物の組成による相互反応過程の複雑化を避けるため、カルコゲン化物の典型の一つである As_2S_3 融液を主体に、これとシリカガラスとの相互反応について述べる。

3.2.1 試料の作製と現象の概要

カルコゲン化物(ガラス)の原料は何れも高純度のものを使用した。 As_2S_3 を例にとると、As は 99.9999%, S は 99.999% であり、各試料はガラス化時の重量で 10~15 g を合成し、その組成を化学分析により決定した。原料混合物は内径 10 mm 厚み 1.2 mm, の透明シリカガラスアンプル内に真空封じ (10^{-5} Torr) をした。この場合の長さは 100 又は 150 mm である。これを水平状態で 1 分間 1 回, 上下に約 20 度の角度で揺動する管状電気炉内にセットし、揺動させながら図 5 に示すような

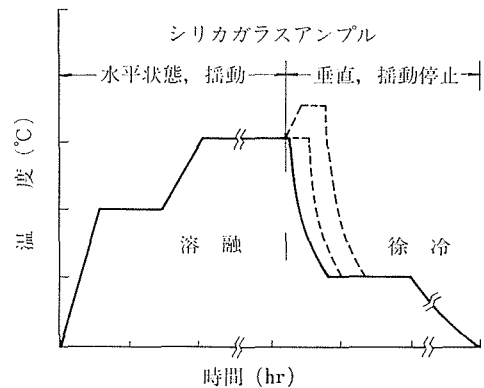


図 5 典型的なカルコゲンガラスの合成スケジュール。点線は熱処理プロセスを示す

加熱スケジュールで、原料を反応させるとともに溶融させた。特定時間溶融を行った後に揺動を止め、アンプル(炉)を水平状態から垂直状態に移し、加熱しながら一定時間静置する。このアンプルを加熱しながら垂直に保持する操作は均質な棒状試料を得るために行われた。一定時間経過したならば、炉の加熱を止め、約 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度でカルコゲンガラスの転移温度近傍まで冷却し、再びそこで温度を一定にして特定時間保持し、その後で約 $1.5^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で室温まで冷却した。

冷却後電気炉から取出されたアンプルが、上記の垂直保持条件が 700°C 前後 30 分から 1 時間の場

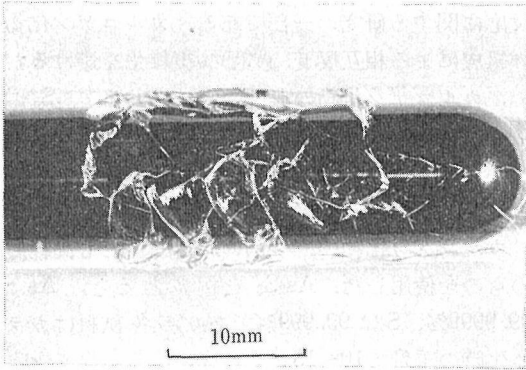


図 6 シリカガラスアンプルの割れ

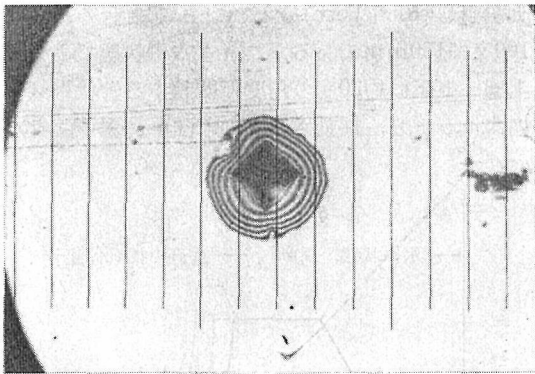


図 7 圧痕の周囲に見られる干渉縞
マイクロビッカース圧子の荷重：25g

合には、アンプルの一部分に特徴のある割れが認められた(図6参照)。ちょうどその部分の内部は固化したカルコゲン化合物ガラスと接触しており、内容物のカルコゲンガラス棒の表面には割れが見られなかった。この棒状試料の表面をダイヤモンド微小硬さ測定する際に、マイクロビッカース圧子による圧痕の周辺に干渉縞が見られた。(図7)

アンプルの垂直保持条件を800~900℃、1時間にした場合、冷却後のアンプルのみならず内容物のAs₂S₃ガラスにも割れが認められた。

3.2.2 結果と検討

上記のマイクロビッカース圧子による圧痕周辺に認められた干渉縞はシリカガラスと接触したAs₂S₃ガラス試料面における珪素存在を発見する端緒になった。この干渉縞は圧子の圧入によりカルコゲンガラス母体より一部離れた珪素含有度の

多い膜によると推定された。

上記のアンプルを垂直に保持すると操作(以下熱処理と略記す)によるガラス表面に珪素の存在を確認した最初の情報はEPMAにより得られ、Auger電子分光による結果もその情報を裏付けた。

珪素含有層形成の定量的研究のため次に示すような試料についてEPMAによる測定が行われた。

ガラス組成	As ₂ S ₃
熔融温度と時間	700℃, 12時間
垂直保持温度と時間	700℃, 6分1又は3時間 800℃, 1又は3時間 900℃, 1又は3時間

これらの試料についての珪素含有量と温度処理との間の相関は何ら得られなかった。

これらの結果は珪素含有層がもろく、EPMA測定用試料作製時における機械的外力により母体よりはがれてしまうことに起因すると考えられた。

これらの経験をもとに新たな系列の試料が作製された。小さなシリカガラス塊(3×5×10mm)の2~3個をカルコゲンガラス原料中に加えて、これを既述のような方法で合成した。冷却して固化した試料ガラス中にはシリカガラス塊が包含されており、シリカガラス塊とカルコゲンガラスとの相対位置は融けた状態と固化した状態では変化してないと見てよい。

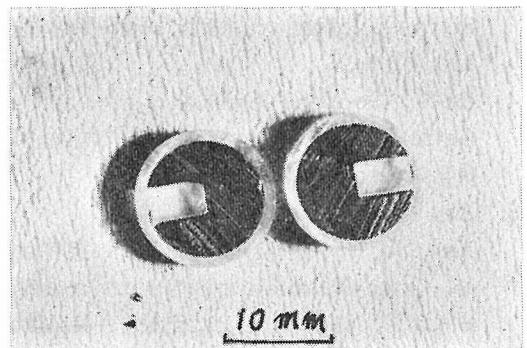
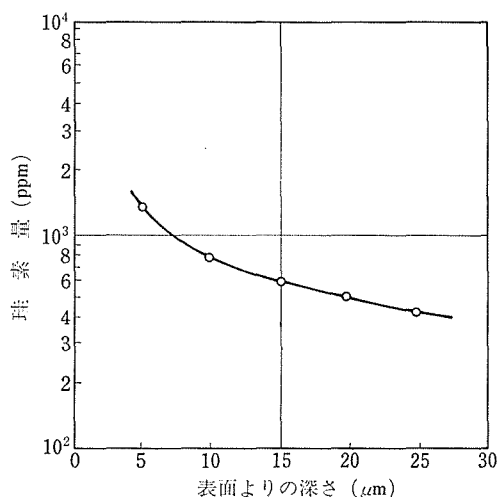


図 8 ガラス試料切断面

シリカガラス塊を包含するカルコゲンガラス棒の部分を切断し(図8)、研磨したEPMAによるシリカガラス塊と接触しているカルコゲンガラス部分の珪素量の測定例を図9に示す。

図9 As_2S_3 ガラス表面の深さ方向における珪素量

700°Cで6分間熱処理した As_2S_3 ガラス表面層には20μmの深さまで500ppm以上の珪素が含まれていることが認められた。なお測定時の電子ビーム直径は約2μmであった。熱処理条件が800°C又は900°Cのより高温か、又は1~3時間に及ぶ長時間の場合、図9に示す表面からの深さが同じ位置における珪素量は幾分低い値を示した。これは既述のように高珪素含有部分が研磨加工時に除かれてしまったためと考えられる。

表1 熱処理を行ったカルコゲンガラスとシリカガラス(塊)のレーザーマイクロ分光分析装置によるマイクロ分析結果

カルコゲンガラス： As_2S_3 ガラス 溶融温度と時間：600°C，12 hr				
垂直保持 温度と時間	As_2S_3 ガラス		シリカガラス	
	シリカガラスと接触部分	シリカガラスと非接触部分	As_2S_3 ガラスと接触部分	As_2S_3 ガラスと非接触部分
600°C，1 hr	Si VW~W	Si ---	As M	As ---
700°C，1 hr	---	---	W	---
800°C，1 hr	M	---	M	---

強度記号 M：中庸の強さ，W：弱い，VW：極めて弱い，-：非検出

図9に示す珪素含有量はSi-K α 線の強度から求めたもので、これは珪素を500，1000並びに2500ppm含有する標準ガラス(同じ As_2S_3 ガラスカレットに対応する珪素を加えて合成し、分析ずみのもの)について補正した。

EPMAとは別にレーザーマイクロ分光分析装

置により未研磨面又は破面について、上記と同様な観点から As_2S_3 ガラス並びにシリカガラス塊の境界面を測定した結果を表1に示す。

表1から熱処理が既に600°C，1時間でシリカガラスと接触 As_2S_3 ガラスとの接触面に珪素が認められることと、処理温度が高くなると、場所的にかなりバラツキが認められることなどがわかる。ちなみに上記データはレーザーによるクレーター直径60~100μmにおける測定であり、一試料について5点以上についての値をまとめたものである。更に、シリカガラス塊側についても As_2S_3 ガラスとの接触面に砒素が検出された。

以上のことを要約すると、カルコゲン化物(特に As_2S_3) 融液とシリカガラスとの相互作用は600°C以上で始まり、その結果、室温で固化した状態でのカルコゲン(化物)ガラスの表面に高濃度部分が容易にはがれやすい珪素含有層が形成されることが明らかになった。そしてマイクロ分析の検出限界以下の低濃度の珪素含有層は形成されたままでカルコゲンガラス表面に残ると見られる。

珪素含有層は熱処理の温度が高いか、時間が長くなるかにより、形成度は高くなるが、高濃度含有部分は機械的に除かれやすい傾向にある。

3.3 カルコゲン化物ガラスのガラス形成過程に関する研究

$As-S$ 又は $As-Se$ 系ガラスの合成については、多くの研究者により報告されている¹⁾。Flaschen並びに協同研究者²⁾は $As-S-Se$ 系の合成法とその場合の反応が極めて発熱反応であり、余分の加熱を行わなくても烈しく進行することを述べている。Dembovskii³⁾は $As-S$ 系ガラス合成時の示差熱分析曲線における発熱ピークの高さを求めている。しかしながらカルコゲン(化物)ガラス合成時におけるガラス形成に関する情報はほとんどない。

ここでは二成分系カルコゲン(化物) (As_2S_3) ガラスのガラス形成過程についての詳細を知るために行われた研究の一部であり、ガラス形成過程に及ぼす加熱温度の影響について主に述べる。ガラス形成過程の定量的評価は試料各部分の化学組成の変化により行った。

約300°Cの温度で溶融した試料からは As_4S_4 と

砒素含有量の少ないガラスが見出され、400°C以上の温度で熔融した場合、上記の中間形成体は均質な As_2S_3 ガラスに変換することが見出された。

3.3.1 試料作製

全試料は一般的な方法に従い高純度原料混合物をシリカガラスアンブル内に真空封じを行い、揺動電気炉内で次に示す各温度に加熱して作製した。

試料加熱温度：100°, 200°, 250°, 300°, 400°, 500° 並びに 600°C

加熱は特定時間継続され、最後に水平状態における揺動を止め、炉を垂直に保持したのち、急冷並びに徐冷を行った。

3.3.2 実験処理

炉から取出したシリカガラスアンブルはまづ肉眼で特徴を検査し、次に内容物を次の処理法により連続的に研究した。

試料各部分の成分の分析は次の通り行った⁴⁾。

約0.1gのガラス塊の汚れを除いて慎重に秤量し、過酸化水素を加えた水酸化ナトリウム水溶液に溶解した。試料塊中に未反応の砒素単体が残留している場合には水溶液中に未溶解のまま残るので、これを分離し、秤量する。

水溶液からは過塩素酸と過塩素酸バリウムを用いて硫黄を硫酸バリウムとして沈殿させ、これを汙別し、灼熱後秤量して求める。

上記汙液中に含まれる砒素は全て砒酸銀として沈澱させた。砒素は Volhard の方法により砒酸銀中の銀を滴定することにより間接的に求めた。

結晶相の同定とガラス相の確認は試料の典型的部分についてのX線分析法により行った。

3.3.3 結果と考察

アンブル内の各ガラス試料縦断面のスケッチを図10に示す。また図10に対応する試料各部分の化学分析結果を表2に掲げた。

200°Cで24時間加熱した試料中には未反応砒素、硫黄の多いガラス相と硫黄相が存在し、250~300°Cで24時間加熱した試料中には高温型 α -Realgar (鶏冠石, As_4S_4)⁵⁾ と原子百分率による組成が $As_{25}S_{75}$ のガラス相が形成されていた。400°Cで24時間加熱した場合、試料は2相より形成されていた。1相は As_4S_4 結晶であり、他相は組成が $As_{33}S_{67}$ から $As_{33}S_{66}$ の領域にある不均質なガラス相であ

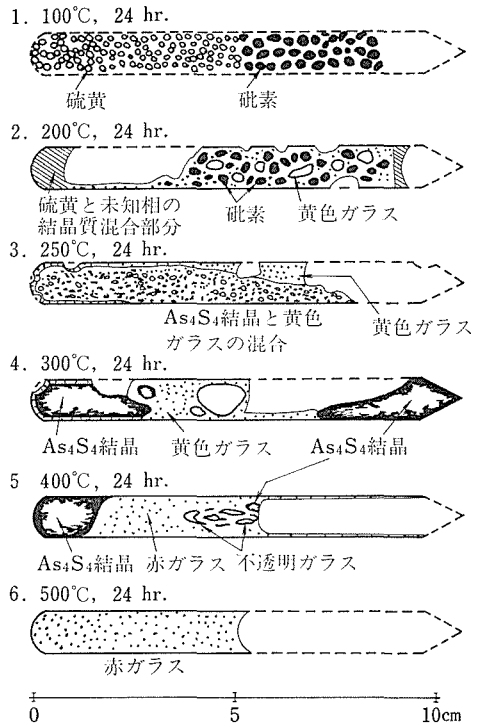


図10 加熱条件別 As_2S_3 ガラスのガラス形成過程

表2 加熱条件を変化させて得た As-S ガラス試料の砒素含有量

加熱		砒素の多い相 As(wt%*)	砒素の少ない相 As(wt%*)
温度 °C	時間 hr		
100	24	100	0
200	24	100	24.99- 6.19
250	24	70**	41.74-37.89
300	24	70.01-67.62**	44.22-41.45
400	24	71.00-67.62**	62.11-54.65
500	24	消 失	62.02-59.80
600	24	消 失	60.97-60.61***

* 化学分析値

** As_4S_4 計算値に対応

*** As_2S_3 計算値に対応

った。この場合の砒素の多い部分は不透明であった。500°Cから600°Cで24時間加熱した試料は組成が $As_{40}S_{60}$ (As_2S_3) の均質なガラス相になっていた。

実験を行った条件下における均質な As_2S_3 ガラスを作製するためには、ほぼ500°Cで24時間加熱する必要のあることが明らかになった。カルコゲ

ン（化物）ガラスのガラス形成過程すなわち均質化過程に及ぼす因子には本報告で述べたもの以外に多くのものが存在すると見られる。

参考文献

- 1) Vinogradova, G.Z., Dembovskii, S.A., Neorgan. Materialy, **1** 1838 (1965) from C.A., **64** 6261e (1969)
Myers, M.B., Felty E.J., Mat. Res. Bull. **2** 535 (1967)
- 2) Flaschen, S.S., Peason A.D., Northover, W.R., J. Am. Ceram. Soc. **43** 247 (1960)
- 3) Dembovskii, S.A., Russ. J. Inorg. Chem. **7** 1454 (1962)
- 4) Ooba, S., Ueno, S., Japan Analyst, **21** 1084 (1972)
- 5) Murano, S., Japan J. Appl. Phys. **7** 1434 (1968)
Rolando, G.W., Can. Mineral., **11** 520 (1972)
Murano, S., Noda, M., J. Non-Crystalline Solid **7** 1 (1972)

3.4 As₂S₃ ガラスにおける組成均質度に及ぼす熔融条件の影響

カルコゲン化物ガラスは1950年代から急速に研究され始めた非酸化物ガラスで、多岐にわたる膨大な数の報文が現在までに公表され、多くの知見が得られている。しかしながら基本的事項については不明な点が多い。例えば基本的な As-S 系ガラスを例にとっても、実験的な規模で作製されたガラス試料について、各部分における化学成分の濃度差がどの程度か、またそれらが熔融条件などと、どのような関係にあるかについての情報は少ない。

G.A. Nikandrova¹⁾ のミクロ的な不均一性についての研究は組成領域との関連を扱ったものであり、A.Vaško²⁾, A.R. Hilton³⁾ の報告は光学材料的見地からガラスの均質度について触れている。本研究グループでも As₂S₃ ガラスの試料作製時における均質なガラス形成が少なくとも 500°C, 24 時間以上の加熱熔融を必要とすることを既に明らかにした⁴⁾。

ここでは As₂S₃ ガラス試料各部分の組成を化学分析することにより、試料作製時における熔融条件（熔融温度と熔融時間）のガラス均質度に及ぼす影響をまとめた。

3.4.1 実験方法

3.4.1.1 試料作製

As₂S₃ ガラスの原料は純度がそれぞれ 99.9999% の砒素と、99.999% の硫黄を用いた。砒素は 5 mm 以下の硫黄は 5 ~ 7 mm の小粒塊状で、ガラス化時の重量が 15 g になるよう所要重量を秤量し、内径 10 mm, 溶封時の長さが約 100 mm の透明シリカガラスアンブル内に硫黄を下部に、その上部に砒素を装入し、10⁻⁵ torr の減圧下で溶封した。高純度砒素の粉碎、秤量、アンブルへの装入は窒素雰囲気中で行った。そしてアンブル内での原料間の再現性のある混合は極めて難かしいために、混合度合の相違によるガラス均質度への影響を避けるため、アンブルに装入された砒素と硫黄の混合はあえて行わなかった。熔融は水平状態で中点を中心に、上下に約 10 度、周期毎分 1 回の割合で揺動する均熱部分が約 200 mm, 長さ 500 mm の管状電気炉に上記アンブルを装着し、次に述べるようなスケジュールで熔融加熱、冷却を行った。

常温から 2 時間で 400°C まで昇温し、そのまま 2 時間予備加熱する。この操作は原料間の急激な反応を防ぐために行った。すなわち、直線的に急激な昇温を行うと原料間の反応で、ほぼ 35 kcal/mol の発熱を生じ、アンブルが破壊する恐れがある。次に 400°C から、600°C, 700°C, 800°C 及び 900°C の各温度まで 2 時間で昇温し、各温度でそれぞれ 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24 時間加熱熔融した。これらの熔融条件、すなわち 600 ~ 900°C の各温度と各温度における保持時間のガラス均質度に及ぼす影響を、ガラス試料各部分の化学分析並びに密度の測定により調べた。加熱時間が 0 時間の場合とは、所定温度に昇温した状態で、電気炉の揺動を止め、炉体を水平から垂直状態に固定することにより、炉内のアンブルを直立させ、直ちに冷却過程に移したことを示す。加熱時間が 1 時間の場合とは、所定温度で 1 時間保持したのち、アンブルを直立させてから、冷却過程に移したことを示す。なおアンブルが水平に置かれた場合と垂直に立てられた場合を比較するため、600°C と 700°C でそれぞれ 1 時間加熱した場合の試料について、別個にアンブルを直立させないで、水平状態のまま冷却した試料を作製した。

融液から冷却する場合に As_2S_3 が結晶化し難いことは W.P.A. Jonker 等⁵⁾や S.S. Flaschen等⁶⁾により良く知られているが、 As_2S_3 ガラスを水熱条件下で結晶化させた例⁷⁾はある。一般的な冷却条件下では As_2S_3 の結晶は生じない。このような事情から冷却は電気炉の放冷によった。転移温度近くまでの冷却速度は約 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ である。实用酸化物ガラスの徐冷にならない⁸⁾、 As_2S_3 ガラスの転移温度 (180°C) 付近の冷却速度は $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ を保持させた。その結果、冷却固化後、アンプルから取出した直径約 10mm 、長さ約 60mm の As_2S_3 ガラス試料は切断、研磨加工に際し、破損を生じることにはなかった。

棒状試料は冷却時の状態で底部 7mm を除いて、 5mm 間隔で切断し、底部から上部に対して、順次 No. 1~11までの番号をつけ、測定結果の表示をわかりやすくした。

3.4.1.2 密度測定

作製条件による試料ガラス各部分の組成変化と密度との関係を知るため、蒸留水を用いたアルキメデス法により室温 ($25 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$) で試料ガラスの密度測定を行った。精度は $\pm 0.003\text{g}/\text{cm}^3$ である。また比較のため十分な徐冷を行った砒素含有量が

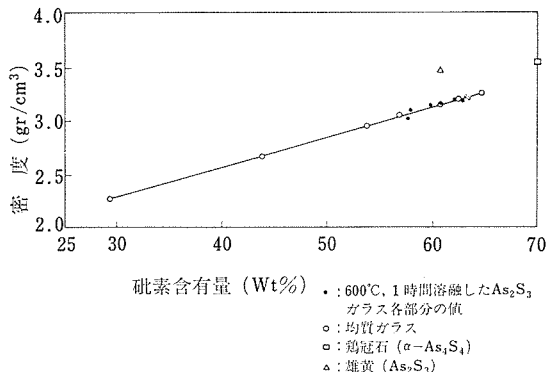


図 11 As-S 系ガラスの密度

29.2~66.2wt%のAs-S系ガラス6種類の密度も併せて測定し、それらの結果をまとめて図11に示した。なお M. Tanaka と T. Minami⁹⁾と R.L. Myuller¹⁰⁾ による報告の結果も参考にした。

3.4.1.3 化学分析

切断して番号をつけた直径 10mm の円板試料を更に上下面を含む $3 \times 3 \times 5\text{mm}$ (重量約 100mg) の大きさに切断し、硫黄と砒素の組成を次に述べる化学定量分析法で求めた。

試料を水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素水の混合液に溶解したあとで、硫黄は硫酸バリウムとして重量分析で、砒素は砒酸銀の沈殿を作り、銀

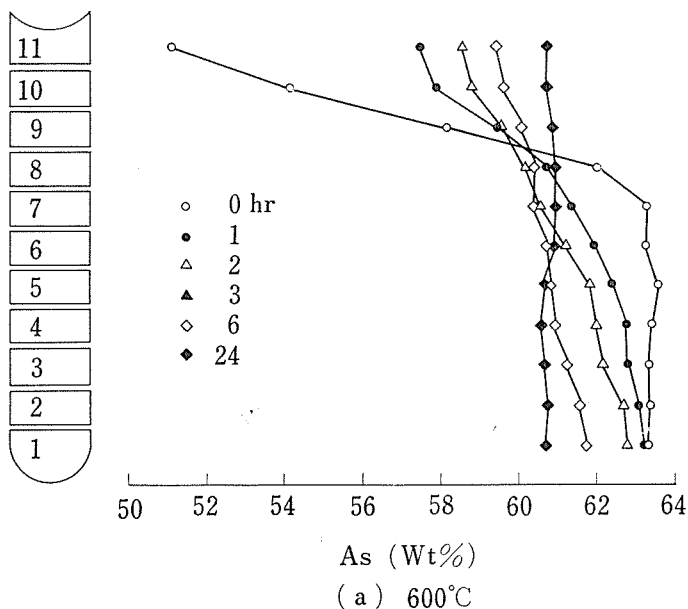


図 12 各温度における加熱保持時間別の試料各部分における砒素含有量

を Volhard 法で滴定によりそれぞれを求めた¹¹⁾.

分析結果による As+S の含量は99.9~100.3% であった. 以下述べるガラス組成は砒素含有量で示した.

3.4.2 結果と考察

それぞれの溶融条件で得られた棒状ガラス試料の各部分における組成の分布を図12(a)(b)(c)(d)に示した. 何れも縦軸にガラス試料位置を, 横軸に

表 3 溶融条件を異にする As_2S_3 ガラス各部分における砒素含有量 (Wt%) の最大差 (ΔAs)

溶融温度 °C	保持時間 hr					
	0	1	2	3	6	24
600	12.0	5.7	4.2	3.7	2.4	0.5
700	7.9	3.3	2.6	1.6	0.6	0.3
800	4.4	0.5	0.2	0.1		
900	0.3	0.1				

砒素の重量百分率をとり, 加熱温度別に図12(a)(b)(c)(d), 加熱時間をパラメーターにとって示した. また各試料ガラスにおける砒素分析値の最大値と最小値の差 (ΔAs) を表3に示した.

図13(a)(b)に揺動を止めたあと, アンブルを水平状態(わずかに傾けた状態)で冷却させて得た試料ガラスの断面図と, 各位置における砒素含有量

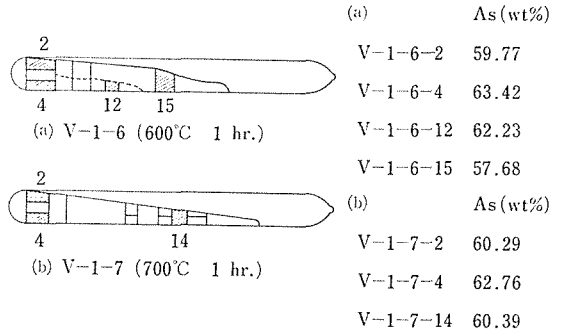


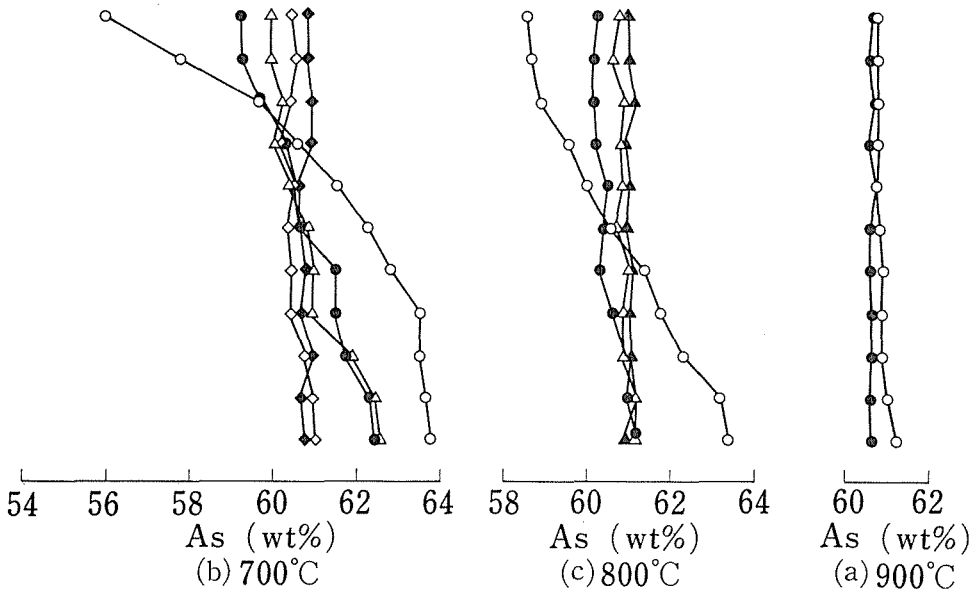
図 13 水平状態で揺動を止めて冷却したガラス試料の断面図

の分析値を記入して示した. 図13(a)は600°C, 1時間, 図13(b)は700°C, 1時間揺動しながら加熱した.

図13(a)の点線で区切られた下層部分はアンブルより取出したあと, 上部と分離した明らかに色の異なるガラス部分であった.

これらの結果をまとめると次の通りである.

(1) 高純度の砒素と硫黄をシリカガラスアンブルに封入し, 揺動電気炉で一定時間加熱溶融し, 原料間の反応や融液の均質化を図ったのちに, 融液をアンブル内で冷却固化させて得られた棒状の As_2S_3 ガラス試料各部分の組成の均質度は溶融温



度と熔融時間に顕著に影響された。実験範囲内では、加熱温度が900°Cの場合最高に良く、単に900°Cまで昇温させるだけで、砒素の各部分における差は0.3%以下になっていた。均質度最低は600°Cに昇温させて、すぐ冷却に移った熔融時間0時間の場合で、砒素の差は12.2%であった。熔融温度が600°Cの場合でも24時間加熱すると各部分の砒素の差は0.5%になる。これと同等の均質性を得るためには、熔融温度が700°Cの場合で6時間、800°Cの場合1時間でよかった。

(2) 予熱段階ともいえる400°C、2時間の加熱過程から2時間でおおのこの所定温度に昇温させた場合の均質度への影響は各熔融温度における熔融時間0時間の場合における試料各部分の砒素の差から明瞭に示され、600°C、700°C、800°Cの順に高温になるほど、均質度は良くなり、900°Cになると飛躍的に良くなる。800°Cから900°Cの間で砒素の差(4As)は10分の1以下になり、この温度領域でAs₂S₃融液の均質性に寄与する因子(例えば粘度)に大きな変化のあることが推定された。

(3) 800°C以下の熔融時間の比較的短かい場合の試料では、下部における砒素が程度の差こそあれ、上半部より多く、その量は63~64wt%の領域であった。図13に示したようにアンプルを水平状態のまま、冷却固化させた場合にも下層部分の砒素含有量は上記領域にあるので、アンプルを直立させた場合、砒素の多い部分は密度が大きく、アンプル下部に移動すると思われた。したがって熔融条件の不十分なガラス棒状試料は、冷却固化させたときの上下位置により組成差を生じた。すなわち下の部分は砒素が多い。

3.4.3 総括

As₂S₃ ガラス原料をシリカガラスアンプル内で溶封して、揺動電気炉内で溶融し、組成の均一化を図る場合における熔融温度と時間の影響は著しい。400°Cで2時間予備溶融をしたのちに、2時間で600~800°Cに昇温し、溶融することにより得られる棒状ガラス試料各部分における砒素の含有量差を0.5%以下にするためには600°Cで24時間、700°Cで6時間、800°Cで1時間加熱溶融する必要がある。溶融が不十分な場合、棒状試料下半部の砒素含有量が63~64%以上になる。

また900°Cに昇温するだけで組成均質度が飛躍的に良くなることから、800°Cから900°Cの間に組成均質度に及ぼす因子に大きな変化のあることが推測された。

参考文献

- 1) G.A. Nikandrova and G.M. Orlova, J. Appl. Chem. USSR **44** 1897-1899 (1971)
- 2) A. Vaško, Optical properties of amorphous and liquid selenium in W. Charles (ed.), The physics of selenium and tellurium. Pergamon press, Oxford (1969). pp. 241-254
- 3) A.R. Hilton, J. Non-Crystalline Solids **2** 28-39 (1970)
- 4) S. Ueno, S. Ooba, and Y. Hasegawa, Tenth Intern. Congress on Glass, July 1974, Kyoto. Rep. No. 13 pp. 74-78
- 5) W.P.A. Jonker, Z. f. anorg. Chemie **62** 89-107 (1909)
- 6) S.S. Flaschen et al., J. Amer. Ceram. Soc. **43** 274-278 (1960)
- 7) Y. Fujiki and Y. Hasegawa, Mineral Journ. (1975) 印刷中
- 8) E.B. Shand, Glass engineering handbook, 2nd ed. McGraw Hill Book Co., New York 1958 pp. 106-109. See Table 4-1
- 9) M. Tanaka and T. Minami, J. Appl. Phys. **4** 939 (1965)
- 10) R.L. Myuller et al., Investigation of the electric conductivity of the arsenic-sulfur system in the vitreous state in R.L. Myuller, Solid state chemistry, Consultant Bureau, New York, (1966). pp. 168-179
- 11) 大庭茂樹, 上野精一, 分析化学, **21** 1084-1087 (1972)

3.5 ガラス合成研究に関する補遺

3.5.1 As₂Se₃ ガラスのガラス形成過程に関する知見

As₂S₃ ガラスのガラス形成過程の研究(3.3)と平行して As₂Se₃ ガラスについての研究も行われた。その結果を概要すれば、300°C以上でセレンの融液に砒素の粒塊が徐々に溶解し、融液内の砒素含有量が次第に増加し、最終的には目的の組成に近づくことが明らかになった。As₂S₃ ガラスの場合に見られるある温度以下で中間化合物相(As₄S₄ 相)が形成されるような傾向は認められ

なかった。

3.5.2 As₂S₃ ガラスの均質度に及ぼす溶融容器の寸法と揺動条件の影響についての研究概要

As₂S₃ ガラスの均質度に及ぼす合成条件の影響に関する一連の研究で、一定量の融液に対する溶融容器の寸法（アンプルの内径、長さ）の変化と揺動周期の変化について検討した。

得られた結果からアンプル内を融液が揺動につれて流動することにより、融液の組成が均質化する場合の最も効率のよい条件に関する情報が得られるとともに、溶融温度における融液の相対的な流動性又は粘性を知ることの重要性が確認された。

3.5.3 カルコゲンガラス薄膜化の試み

遠赤外分光法によりガラス構成原子間の結合状態を知るためには従来反射法で測定していた。これをより精度を上げるので測定するため透過法で測定するためにはガラスの薄膜化が必要であった。そのため合成したバルク試料塊を窒素雰囲気

下で加熱成形して数十 μ 前後の薄膜化に成功し、遠赤外分光法で結合状態に関する新たな知見が得られた。またこれとは別にバルク試料をスパッターで遠赤外まで透過するシリコンウエーハー上に薄膜化することも成功した。これについては発表の段階には至っていないが、As-S系の組成を変化させたものとGe-Se, Ge-As-Se, Si-As-Te等の代表的な組成のガラス薄膜化のデータが得られている。

3.5.4 カルコゲンガラスの紡糸について

赤外透過性材料としてのカルコゲンガラスの繊維化については、N.S. Kapanyの著書（2.5参考文献 Fiber Optics pp. 134~137）にも記載があるが、クラッド型繊維紡糸について、ガラスの粘性や紡糸繊維の表面構造を知る目的で簡単な紡糸設備により、As₄₀S₆₀, As_{36.3}S_{63.7}, As₄₀Se₆₀の組成をもつガラについて10~200 μ m ϕ の繊維を紡糸した。

4. 分析方法に関する研究

本研究はカルコゲンガラス研究グループ活動の一環として、主に合成に関する研究と密接な関連を保持しながら行われた。その主な成果については既に合成研究に関する部分で述べた。ここでは基本的なカルコゲンガラス分析方法に関する研究の概要と実施した化学分析、並びに蛍光X線分析について述べる。

化学分析における成果は、分析時における毒物を完全に回収する無公害分析法を確立したことにある。

蛍光X線法によるカルコゲンガラス分析は迅速化をねらい、粉末でなく、バルク試料で直接測定する方法をとった。結果はAs-S系ガラスの分析法が報告されたのみで、均質化の試料について実際に応用する段階に至らなかった。またバルク試料の表面加工（研磨加工）についても迅速化を考慮し、仕上面粗さからの検討を加えている。

4.1 カルコゲンガラスの化学分析法に関する研究

カルコゲンガラスの構成元素の正確な化学分析法を研究した。有毒ガスなどをなるべく発生させない方法を採用しあわせて実験廃液を有効に利用して、砒素、セレン、テルルなどの毒物を完全に回収することも行った。

4.1.1 研究方針

カルコゲンガラス試料は毒物を含むので、不純物の混入を防ぐほかに、安全上の見地からも、通常化学分析の前に行う試料を粉末にすることを避け、塊のまま分析を行えるようにした。

4.1.2 試料の溶解

カルコゲンガラスは種々の化学組成のものを取扱い、ある場合は、結晶化した試料であったが、いずれの場合も、水酸化ナトリウム溶液と過酸化水素水を用いて完全に分解し、過酸化水素水の分解による酸素ガスが発生する程度で、有害気体を出さず、溶液とすることができた。ただし、試料中に、アンチモン、テルルを含むときは、それらのナトリウム塩が水に不溶性化合物となるので、

水酸化ナトリウムのかわりに水酸化カリウムを使った。

4.1.3 各成分の定量法

カルコゲンガラスを、上記の通り溶液にしたのち、過塩素酸酸性で、硫黄、砒素、セレンなどの化学分析を行う方法につき、二、三文献発表した。この方式では更に発展させることはできなかった。より複雑な組成のガラスの場合は、塩酸酸性で、塩酸ヒドロキシルアミン、抱水ヒドラジン、次亜リン酸試薬で、セレン、テルル、砒素を逐次単体として沈殿させ、重量分析法で定量を行った。

4.2 カルコゲンガラスの化学分析について

4.2.1 硫黄-砒素系カルコゲンガラス

砒素、硫黄系ガラスの組成を決めるために次のような定量化学分析を行った。硫黄と砒素を含むカルコゲンガラスを白金皿中の濃水酸化ナトリウム溶液に入れ、30%過酸化水素水を加え、加熱、硫黄を硫酸イオンとするとともに、砒素を砒酸イオンまで酸化する。過塩素酸で中和後、過塩素酸濃度を約0.05規定とした。この溶液を沸騰近くまで加熱し、過塩素酸バリウム溶液を加え、約1時間加熱する。生成した硫酸バリウムを焼いて、重量法で定量した。母液と洗液を合せ、水酸化ナトリウムで中和後、酢酸でフェノールフタレインを用い、中和し、更に、二滴を過剰に加え、溶液を煮沸冷却後、硝酸銀を加え、砒酸銀を沈殿させ、一夜放置して沈殿を熟成させ、母液後、母液上の沈殿を硝酸で溶解し、チオシアン酸溶液で銀イオンを滴定し、この値より、砒素含有量を求めた。

4.2.1.1 過塩素酸の濃度の影響

硫酸バリウムの沈殿の生成において、酸濃度の影響が大であるので、過塩素酸濃度を変え、硫黄及び砒素の定量への影響を調べた。過塩素酸濃度以外は前述のとおりに行った。この結果を図1に示した。

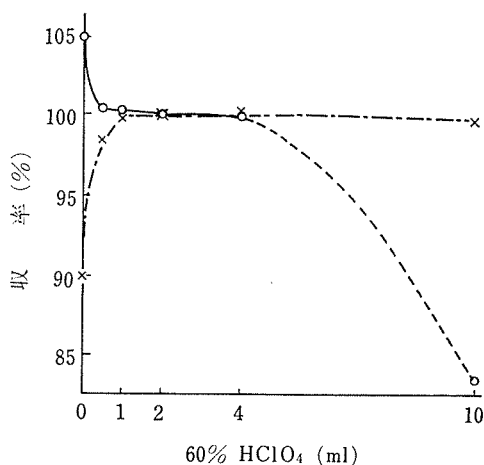


図1 過塩素酸濃度の影響
溶液：200 ml, O 硫黄, X 砒素

4.2.1.2 カルコゲンガラスの分析

この分析法で砒素-硫黄系ガラスの定量を行った。結果を表1に示した。比較のために上野等¹⁾の方法による分析値も示した。

表1 カルコゲンガラス (As-S) 系の化学分析

試料	本 法			別 法 ¹⁾		
	硫黄 (wt%)	砒素 (wt%)	合計 (wt%)	硫黄 (wt%)	砒素 (wt%)	合計 (wt%)
A	42.6	57.3	99.9	42.6	57.7	100.3
B	41.1	58.8	99.9	41.4	59.5	100.9
C	39.5	60.4	99.9	39.1	61.5	100.6

4.2.2 セレンの定量

セレンの分析は、セレン (セレン酸) を60%過塩素酸40ml と10%抱水ヒドラジン10mlを加え、全量を100mlにする。この溶液を湯セン上で3時間加熱して沈殿を作り、そのまま一夜放置する。この沈殿を濾過し110°Cで乾燥してセレンを定量する。

4.2.2.1 過塩素酸濃度

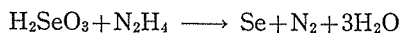
過塩素酸濃度を変えて前述の方法でセレンを定量した。35~55mlの60%過塩素酸を加えて、全溶液量100mlにした場合、良好な結果を得た。

4.2.2.2 還元時間と温度

セレン (セレン酸) を含む溶液を、(1) 室温、(2) 湯セン上で、(3) 湯セン上で、その後一夜放置後の3条件で還元を行った。この場合(2)、(3)の場合、良好な結果を得た。

4.2.2.3 過塩素酸中のセレン酸とヒドラジンの反応

窒素ガスを通じながら、還元を行い、沈殿したセレンと残りのヒドラジンを沃素酸カリウムで滴定して、次のような反応であることがわかった。



4.2.2.4 共存物質の影響

表2に示すように、硝酸以外はセレンの定量には影響しない。

表2 共存物のセレン分析への影響

添加物質	添加量	セ レ ン		
		採取量 (mg)	定量値 (mg)	回収率 (%)
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	2.5 g	100.56	100.51	100.0
NaClO ₄	2.5 g	100.56	100.14	99.6
CH ₃ COONa	2.5 g	99.76	99.61	99.9
Na ₂ SO ₄	2.5 g	99.76	99.43	99.7
NaAsO ₂	1.0 g	100.02	99.95	99.9
NaTeO ₃	1.0 g	100.02	100.35	100.4
CH ₃ COOH	2ml	100.56	100.42	99.9
HCl	2ml	100.56	100.63	100.1
HNO ₃	2ml	100.56	14.48	14.4

4.2.2.5 カルコゲンガラス中のセレンの定量

As-S-Se系ガラスを水酸化ナトリウムと過酸化水素水で湯セン上で溶解し過塩素酸を加える (又は、5mlの硝酸、10mlの過塩素酸で湯セン上で溶解し、30mlの過塩素酸を加える。又は水酸化ナトリウムと過酸化水素水で処理後、塩酸を加え塩酸酸性にする。)。これ以後は前述の分析法で行った。この結果を表3に示す。

表3 カルコゲンガラス (As-S-Se系) 中のセレンの定量

溶 解 方 法	セレン定量値(%)
(1) NaOH, H ₂ O ₂ , HClO ₄	30.90
(2) HNO ₃ , HClO ₄	30.76
(3) NaOH, H ₂ O ₂ , HCl	30.69

ガラス中のセレン含有量30.8%

4.3 カルコゲンガラスの蛍光X線分析について

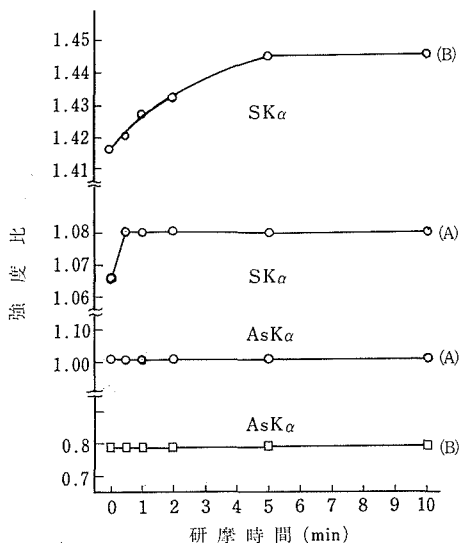
砒素-硫黄系カルコゲンガラスの分析

試料を研磨して表面を平滑にして測定を行っ

た. 研摩材としては平均粒度 16, 10, 3 μ のアルミナ, 1 μ と 0.25 μ のダイヤモンドを使用した.

4.3.1 研摩時間と蛍光X線強度の関係

ダイヤモンド (1 μ) を使用した試料の測定結果を図2に示した.



(a) As:60.90wt%, S:39.10wt%; (b) As:45.50wt%, S:54.50wt%

図2 蛍光X線強度に対する研摩時間の影響

硫黄の蛍光X線強度は5分間以上研摩すれば一定となり, 砒素は研摩時間に関係なく一定であった. アルミナを使用した場合も, ほぼ同様な結果であった.

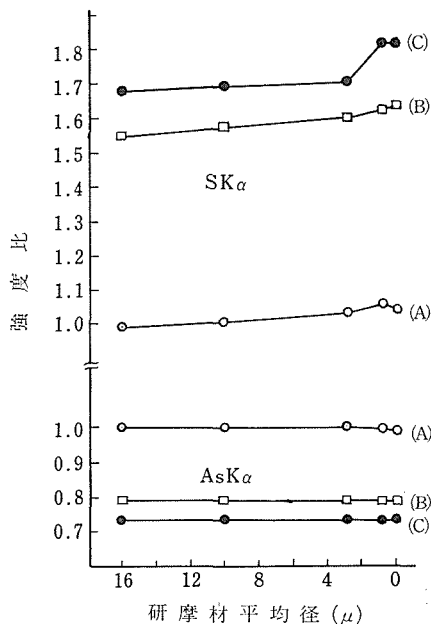
4.3.2 研摩材の粒度による研摩面の蛍光X線強度

各アルミナとダイヤモンドを使用して研摩した試料の蛍光X線強度の関係を図3に示す.

図3から砒素の場合, 研摩材の粒度に関係なく蛍光X線強度はほぼ一定であった. 硫黄の場合は研摩材の粒径が小さくなるとともに蛍光X線強度は強くなったが, ダイヤモンド1 μ と0.25 μ によって研摩した試料の蛍光X線強度はほぼ同じであった.

4.3.3 検量線

ダイヤモンド (1 μ) を使用して作製した検量線



(a) As:60.90wt%, S:39.10wt%, (b) As:45.50wt%, S:54.50wt%, (c) As:40.30wt%, S:59.70wt%

図3 蛍光X線強度に対する研摩材の平均粒度の影響

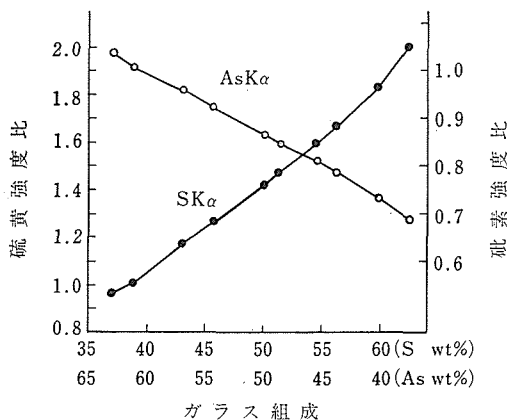


図4 検量線 (ダイヤモンド1 μ) (As-S系カルコゲンガラス)

を図4に示した.

アルミナを使用して研摩した試料についての検量線については良好な結果を得られなかった.

参考文献

- 1) 上野精一, 長谷川 泰: 日本分析化学会, 第20年会講演要旨集 p. B194 (1971)

5. ガラス状態に関する研究

G. Tammann の「Der Glaszustand」が刊行されたのは1933年である。それから既に40年以上経過した現在でも、ガラスとは何か、またその構造は？ という問題に明確な解答は得られていない。ガラスを研究対象に取組む多くの研究者、特に経験の少ない者の中には、何らかの形で付きまとう不安定要素は結晶構造に見られるような確然とした世界像 (Weltbild) がガラスの世界には見当らないことにある。少なくとも現在の段階で、間接的ともいえる表現、例えば、可逆的なガラス転移をすることがガラスの一つの特徴であるというような表現が、ガラス (状態) を説明する一つの有力な項目になっている。

本研究では限られた人員によるカルコゲンガラスの合成、分析、物性又は原子の状態分布や結合状態に関するそれぞれの研究で得られた情報を持ちよって、酸化物ガラスに比較して、比較的新しい非酸化物ガラスのガラス状態における特性をできるだけ明確な形で把握しようという基本的態度でのぞんだ。

5.1 赤外分光法によるカルコゲンガラスの構造に関する研究

一般に、物質に赤外線が入射すると一部は反射され、また一部は吸収され、残りは透過する。入射する赤外線の波長を変えて反射あるいは透過を測定すると、その物質固有のスペクトルを示す。このスペクトルは物質を構成している原子同志の結合状態、結合力及び原子間の空間的配置すなわち構造を反映する。したがって赤外の反射あるいは透過スペクトルを測定することによって上記のことに関する情報を得ることができる。このような構造的な研究には共鳴する赤外線の波長を正確に知る必要があり、そのためには反射よりも、可能ならば透過 (又は吸収) スペクトルを測定する方がより有利である。

カルコゲンガラスに関しては赤外分光法による構造的な研究は少ない。本研究ではガラス状セレンをベースに、これに他の元素すなわち硫黄、テル

ル、砒素あるいはゲルマニウムを添加し、それぞれ原子がどのような形で取込まれるかを赤外吸収スペクトルを測定することにより調べた。ベースガラスとしてセレンを選んだ主な理由は、(a) セレンは単独でバルク状のガラス試料が得られること、したがって組成的に最も単純であること、(b) セレンは他の元素と広いガラス化範囲を持つこと、である。

5.1.1 薄板試料作製法

赤外吸収のよりよいデータを得るには適当な厚さの薄板状試料を必要とするが、ここにその作製法を簡単に述べる。この方法は、いわば一種のホットプレス法で、プレス後の試料処理にカルコゲンガラスの化学的特性を利用したものである。まず最初に3.1に述べた方法と同様にして丸棒状のガラス試料を作製する。次にこの一部を割り出して2枚のアルミニウム箔の間に置き、これを更に平行平面の2枚の石英ガラス板の間に置く。これら全体を窒素ガス雰囲気中に置いて急熱し、熔融状態になった時点で (このときの温度はここで対象としたガラスでは220°~230°Cである) ガラス板に圧力を加え、そのままの状態ですぐ急冷する。アルミニウム箔の間に適当な厚さのスペーサーを置くことにより必要とする厚さの板状試料を得ることができる。得られた試料の大きさは18×20 mm²、厚さは10μm前後から0.5mmの間のものである。この様にして得られた試料はX線回折線の測定及び光学顕微鏡による観察では非晶質であることが確認された。

5.1.2 測定結果

赤外吸収スペクトルの測定は当研究所に設置されている各種赤外分光光度計を用いて行った。得られた結果を図1、図2、図3、図4に示す。

図1は純粋のガラス状セレン及びこれに2.5%、5.0%の硫黄を添加したガラス試料の吸収スペクトルである。図1にみられるように、硫黄を添加すると355cm⁻¹と168cm⁻¹にピークを示すはっきりした吸収バンドが現れ、その強度は硫黄の添加量とともに増大する。しかしバンドのピークの

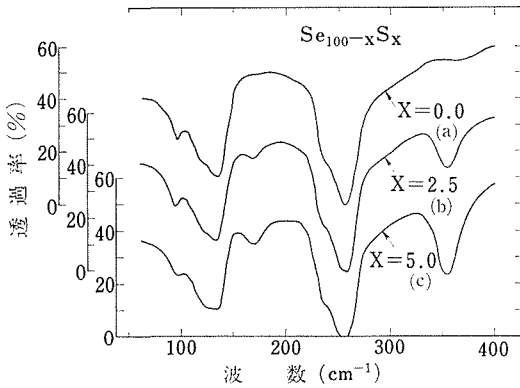


図1 セレン-硫黄系ガラスの赤外吸収スペクトル

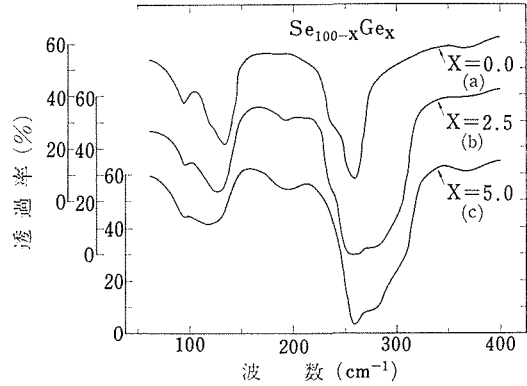


図4 セレン-ゲルマニウム系ガラスの赤外吸収スペクトル

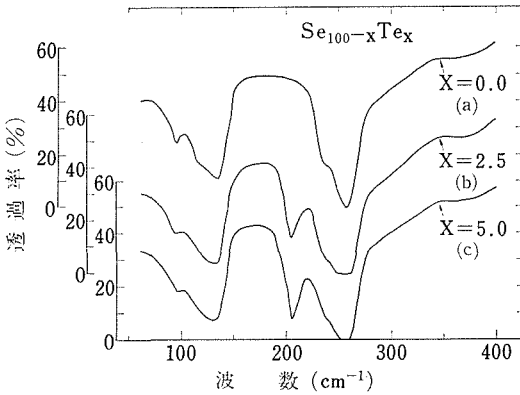


図2 セレン-テルル系ガラスの赤外吸収スペクトル

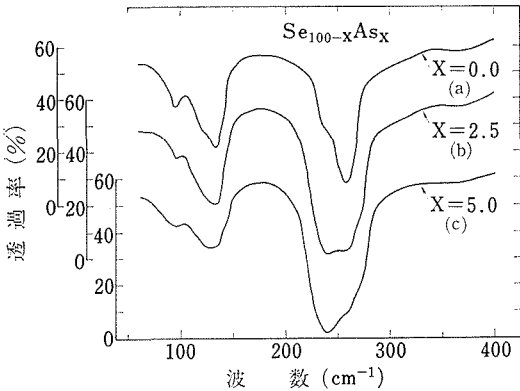


図3 セレン-砒素系ガラスの赤外吸収スペクトル

位置は変わらない。135 cm^{-1} と95 cm^{-1} はやや吸収の巾が広がる。

図2はテルルの場合と同様のスペクトルである。テルルを添加することによりはっきりしたピ

ークを示すバンドが205 cm^{-1} に1本現れる。このバンドはテルル含有量の増加とともにその吸収は強くなるが、そのピークの位置は不変である。135 cm^{-1} 及び95 cm^{-1} のバンドは硫黄の場合と同様の変化をする。

図3は砒素を添加した場合のスペクトルである。砒素の添加による著しい変化は240 cm^{-1} にピークを示すバンドが現れ、2.5%砒素で純粋のセレンの最も強いバンドと相対強度において同程度になり、5.0%砒素では完全に逆転してしまうことである。135 cm^{-1} のバンドは砒素の添加量とともにそのピークは低波数側にシフトし、かつその巾が広がる。これに対して、95 cm^{-1} のバンドは砒素含有量とともにその強度は弱くなる傾向を示すが、そのピークの位置は不変である。

ゲルマニウムを添加した場合のスペクトルを図4に示す。ゲルマニウムを添加した試料のスペクトルは、上記三つの場合に比べてかなり複雑である。まず第1に198 cm^{-1} に弱いはっきりしたピークを示す新しいバンドが現れる。第2に純粋のセレンの257 cm^{-1} のバンドに対応するバンドは非常に巾が広くなり、全体としてゲルマニウム含有量の増加とともに吸収強度が著しく増大する。そして新たに二つの肩が308 cm^{-1} と280 cm^{-1} に現れる。第3に95 cm^{-1} のバンドはゲルマニウム含有量の増加とともにその強度は減少するが、そのピークの位置は変わらない。また135 cm^{-1} のバンドはゲルマニウム含有量とともにその強度は増大し、巾が広くなり、ピークも低波数側にシフトす

る。5.0%ゲルマニウムで 123cm^{-1} に移行する。

5.1.3 考察

図1, 図2, 図3, 図4に示した純粹のガラス状セレンの吸収スペクトルは, Lucovsky¹⁾によって既に報告されているスペクトルとよい対応を示している。Lucovsky はガラス状セレンのスペクトルをその結晶相, すなわち環状の Se_8 から構成される α -単斜晶系相セレン, 及び鎖状の Se_n から成る三方晶系セレンの両スペクトルと対比させて説明を試みた。彼は 95cm^{-1} と 257cm^{-1} のバンドはそれぞれ Se_8 の E_1 モードの 254cm^{-1} , $92-97\text{cm}^{-1}$ のダブルットに対応すると考えた。 135cm^{-1} のバンドは鎖状の Se_n の E モードによる 144cm^{-1} のバンドに対応させ, 120cm^{-1} のショルダーバンドは Se_8 の B_2 モードによる $116-122\text{cm}^{-1}$ ダブルットに対応するとした。彼の説明は 135cm^{-1} バンド以外は結晶相との対応は非常によい。それでこの 135cm^{-1} バンドは単に Se_n の 144cm^{-1} バンドに対応すると考えるよりも, むしろ Se_8 の $116-122\text{cm}^{-1}$ バンドと Se_n の 144cm^{-1} バンドが分離せずに重合わさった結果として両バンドの中間の 135cm^{-1} にピークを示すと考えた方がより合理的であると考えられる。かくしてガラス状セレンの赤外スペクトルは Se_8 と Se_n のスペクトルの重合せとして定性的に説明される。したがって純粹のガラス状セレンは環状の Se_8 と鎖状の Se_n とから構成されていると考察される。

上記のような構造を持つセレンに硫黄が添加された場合, 硫黄はどのような形で取込まれるであろうか。可能性として二つの型が考えられる。第1は混合分子 $\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$ を形成するか, 第2は鎖状の Se_n 中に取込まれるかである。そこでも鎖状の $\text{Se}_{n-x}\text{S}_x$ が形成され, 新しく見出された赤外バンドがそれに起因しているとするれば, このバンドは硫黄含有量とともに高波数側にシフトするであろう。というのは鎖状のセレン-テルルから構成されるセレン-テルル混晶の赤外反射スペクトルの解析の結果²⁾は, テルル含有量の増加とともにその反射のピークは一様に低波数側へのシフトを示しているからである。しかし実際にはこの類推に反して新しいバンドは硫黄含有量とともに何らそのピークの位置を変えてはいない。更に三方晶系相セレンの赤外域で最も強く現れるバンドは

144cm^{-1} ³⁾で, 鎖状の硫黄の対応するバンドの計算値⁴⁾は 229cm^{-1} であるから, 鎖状の $\text{Se}_{n-x}\text{S}_x$ によるバンドは実際に測定された 355cm^{-1} という高い値には現れえないであろう。このことから新しく現れたバンドは鎖状に取込まれた硫黄によるものではなく, 環状の混合分子 $\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$ によるものと考察される。では一体 x はいかなる値のものであろうか。このことに関しては Ward⁵⁾ のセレン-硫黄混晶のラマンスペクトルの解析法が参考になる。彼はセレン-硫黄混晶のラマンスペクトルは $\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$ 分子によるものとして説明されるとし, その解析の際硫黄のセレンによる置換の度合に応じて力の定数が一次的に変化すると仮定し, 実測値とのよい一致を得た。そこでここでも同様の解析を行うと, 新しい赤外バンドはいずれも $x=3$ すなわち S_5Se_3 混合分子によるものとして良く説明することができた。

次にテルルを添加した際に現れる 205cm^{-1} の鋭いバンドの起因について考える。テルルは鎖状構造をもつ三方晶系相セレンと同じ構造をしている。ガラス状セレンは上に述べたように Se_8 と鎖状の Se_n とから成っているということを考えて, これにテルルが添加された場合, テルルは鎖状構造に取込まれると考えるのが常識的である。ところで三方晶系相セレン, テルルの最も強い赤外バンド²⁾はそれぞれ 144cm^{-1} , 90cm^{-1} である。したがって, もし, テルルが鎖状に取込まれるならば, $90\sim 144\text{cm}^{-1}$ の間にそれによる赤外バンドが現れ, かつテルル含有量とともに低波数側にシフトするであろう。ところが実際はこれと全く異なる。したがって 205cm^{-1} のバンドはテルルが鎖状に取込まれたことに起因しているのではなく, 硫黄と同様にセレン-テルルの混合分子によるものと考えられる。そうすると, 硫黄の場合と同様の解析を行うことにより 205cm^{-1} バンドは Se_5Te_3 分子に起因しているとしてよく説明される。

次に砒素及びゲルマニウムの場合を考える。砒素は As 原子を頂点に三つの Se 原子をベースにしたピラミット型の構造をとると考えられている⁶⁾。このようなモデルに従ってここで得られた赤外バンドを考察するとよく説明しうることが示される。ところで図5に示されるように, 砒素を添加していくことによって新しく現れる赤外バン

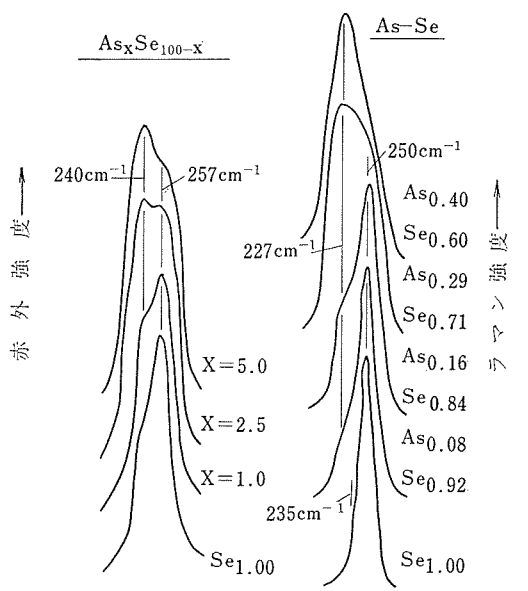


図5 セレン-砒素系ガラスにおける 250cm^{-1} 近傍の赤外及びラマンバンドの組成依存性

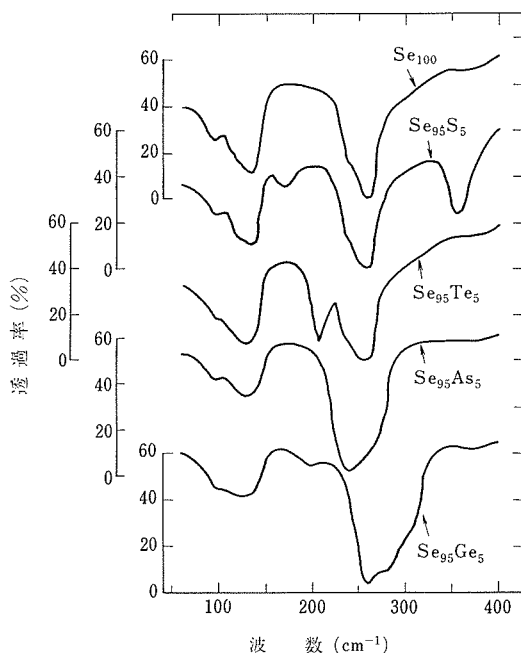


図6 セレン-硫黄-テルル-砒素-ゲルマニウム系ガラスの赤外スペクトルの比較図

ド及びラマンバンドにおいて、その相対強度の組成依存性に著しい相違のあることがわかる。この

ことは赤外及びラマン分光をガラスの構造的研究の手段として用いる際特に注意する必要がある⁷⁾。一方ゲルマニウムをセレンに添加した場合には、ゲルマニウムは G_0 原子を中心に四つの Se 原子に囲まれた 4 配位の正四面体構造をとるだろうと考えるのが自然である。このようなモデルに基づいて上記の赤外スペクトルを考察するとよく説明できることがわかる。

図6に硫黄、テルル、砒素あるいはゲルマニウムを 5.0% 添加したガラス状セレンの赤外スペクトルをまとめて示す。

以上を要約すると

(1) セレン-硫黄、テルル、砒素、ゲルマニウム系ガラスの赤外スペクトルは分子モデルによってよく説明される。

(2) セレン-硫黄においては硫黄は環状の S_5Se_3 形に取込まれる。

(3) テルルの場合も、鎖状ではなく Se_5Te_3 の形に取込まれる。

(4) 砒素の場合には、ピラミット型の $AsSe_3$ の形に、一方ゲルマニウムの場合は四面体の $GeSe_4$ 形に取込まれる。

(5) ガラス構造を研究する手段として赤外あるいはラマンスペクトルを測定する際、両スペクトルにおける相対強度の組成依存性の間に必ずしもよい対応関係を示さない。

参考文献

- 1) G. Lucovsky, in Physics of Selenium and Tellurium, ed. W. C. Cooper (Pergamon, Oxford, 1969) p. 255
- 2) R. Geick and J. Hassler, Phys. Stat. Sol. **33** (1969) 689
- 3) G. Lucovsky, R. C. Keezer and E. Burstein, Solid State Commun. **5** (1967) 439
- 4) G. Lucovsky and R. M. Martin, J. Non-Crystalline Solids **8-10** (1972) 185
- 5) A. T. Ward, J. Phys. Chem. **72** (1968) 4133
- 6) M. B. Myer and E. J. Felty, Mat. Res. Bull. **2** (1967) 535
- 7) T. Ohsaka, J. Non-Crystalline Solids **15** (1974) 149

5.2 カルコゲンガラスの X 線動径分布解析に関する研究

液体及び非晶質固体の構造研究に X 線的手法は広く用いられている。その方法は、試料からの散乱 X 線（干渉性成分、コンプトン散乱成分、蛍光 X 線等からなっている）のうち、干渉性成分の散乱強度のみを得て、それをフーリエ変換することにより、動径分布関数を求めることである。通常の測定法では、干渉性成分とコンプトン成分は分離不可能で、このためコンプトン成分の除去は理論値¹⁾に頼るのが常である。すなわち、種々の原子あるいはイオンに関して計算されたコンプトン散乱強度の値を規格化された実測強度から差引くことにより、コンプトンの理論的除去が実行されるのである。しかしながら、理論値は多くの仮定と近似が含まれており、更に強度の規格化を行う ($\sin\theta/\lambda$ の大なる領域では干渉性成分の強度に比較して、コンプトン強度のほうが、はるかに大きく、またコンプトン強度は、この領域で原子価に依存するが、実際の試料で原子価がわかっているとは限らないことである。以上のような理由から、正しい動径分布関数を求めるためには、実験的にコンプトン成分を除去してしまうことである。従来の測定方法のなかでコンプトン成分の除去をめざしたものとして) 蛍光による励起法²⁾、受光モノクロメーター法等があるが、これらはいずれも満足な除去をしているとはいえない。

ここでの目的は、正しい動径分布関数を得るために、実験的にコンプトン成分を効率良く除去する方法を示すことであり、具体的な例として、非晶質セレンからの散乱を用いて説明する。

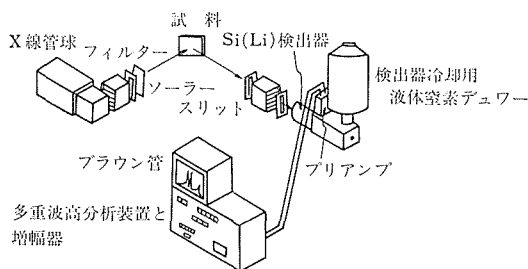


図 7 X 線散乱強度測定装置図

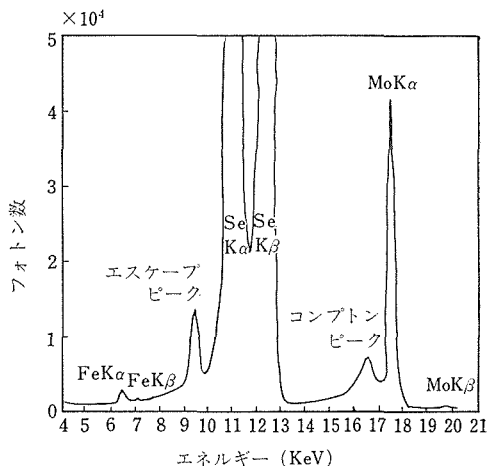


図 8 2θ が 140.0° の非晶質セレンからの全散乱 X 線スペクトル。

入射 X 線は、Zr フィルターを通した MoK α である。

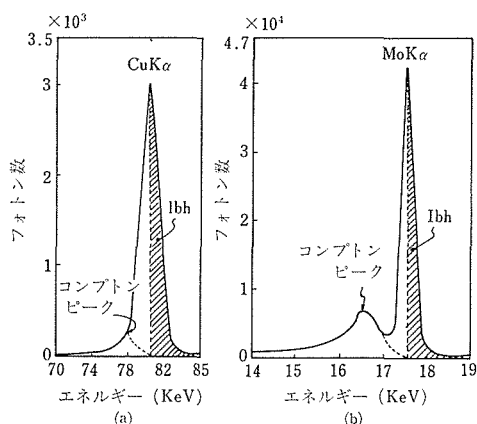


図 9 非晶質セレンの散乱プロフィールと干渉性成分 (Ibh) — 斜線を施こされた部分 — の概念的表示。(a)は $2\theta = 148.0^\circ$ ($S = 0.625 \text{ \AA}^{-1}$) における Ni フィルターを通した CuK α のプロフィール。(b)は $2\theta = 140.0^\circ$ ($S = 1.32 \text{ \AA}^{-1}$) における Zr フィルターを通した MoK α のプロフィール。

測定系は図 7 に示すように、検出器としてケベック製 Si(Li) 半導体検出器を用い、その信号を多重波高分析装置により、エネルギー選別し、得られたデータを以下に述べる処理を施すことにより、効率的にコンプトン成分を測定的全領域にわたって除去できる。入射 X 線は β フィルターを通したものである。非晶質セレンは、5N の粒状セレンを透明石英ガラス管に真空封入し、 650°C で

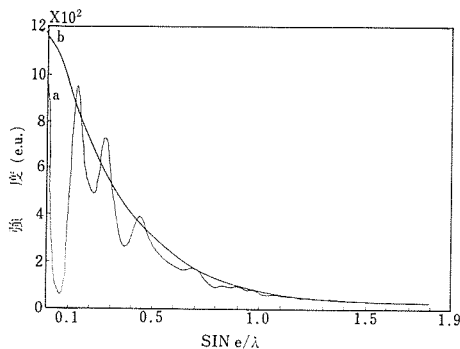


図 10 (a)は $(\sin \theta)/\lambda$ の関数として、電子単位で表された非晶質セレンの干渉性散乱強度曲線。(b)はセレンの理論的な独立散乱強度曲線。

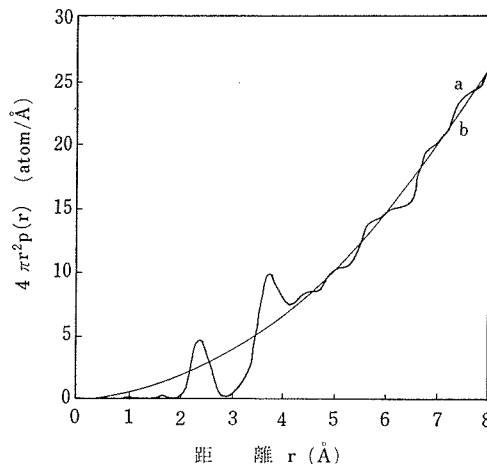


図 12 (a)は非晶質セレンの動径分布関数 $4\pi r^2 \rho(r)$, (b)は平均の原子密度関数 $4\pi r \rho_0$ である。

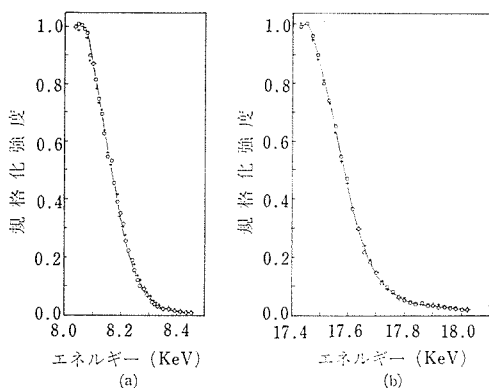


図 11 異なる散乱角度における I_{bh} プロフィールの比較。試料は非晶質セレン、 I_{bh} は面積で規格化してある。(a)は $\text{CuK}\alpha$ で 2θ が 160.0° と 148.0° の場合、(b)は $\text{MoK}\alpha$ で 2θ が 25.0° と 140.0° の場合。

溶融したものを氷水中へ入れて急冷したものである。使用した管球は Cr, Cu, Mo, Ag の 4 種であり、これらにより $(\sin \theta)/\lambda$ の領域で $0.080 \sim 1.736 \text{ \AA}^{-1}$ まで測定可能となる。100 または 200 秒の定時計数法により $\frac{1}{2}^\circ$ 又は 1° のステップ駆動を行って強度測定をした。

散乱線のスペクトルは、例えば $\text{MoK}\alpha$ 入射光で 2θ が 140.0° の場合を図 8 に示す。図 8 の $\text{FeK}\alpha$, $\text{K}\beta$ は試料中に含まれる不純物元素であり、この測定法では同時に蛍光 X 線分析を行っているという利点がある。また図 8 からわかるように干渉性成分とコンプトン成分は互いに一部が重なっている。このプロフィールからコンプトン成分を除去するためには、図 9 に示すような処理を施

し、右半分面積、 I_{bh} を採用することで、干渉性成分のみの強度を得ることができる。この妥当性は後に述べる。こうして得られた一連の強度を規格化したものが図 10 に示された強度曲線である。図 10 中の滑らかな曲線はセレンの f^2 曲線である。

図に示された I_{bh} にコンプトン成分が混入しないことの妥当性であるが、そのためには、コンプトン散乱強度に及ぼす因子を考えてみると、次の 3 点がある。まず第 1 に、入射 X 線の強度、次に散乱角、そして最後に散乱体の原子番号である。そこで。これらの因子を現在の測定系で考えてみると、入射 X 線の強度は一定と考えられる、次に散乱体で試料はセレンでありこれも定まっている、そこで最後に散乱角であるが、これはステップ駆動を行っているから逐次変化する。したがって、ここで採用した I_{bh} のプロフィールが、散乱角が変化しても一定であれば、コンプトンの混入は無視できると考えられる。この結果を図 11 に示す。左側は $\text{CuK}\alpha$ で 2θ が 16.0° と 148.0° の場合であり、右側は $\text{MoK}\alpha$ で 2θ が 25.0° と 140.0° の場合である。両角度でのプロフィールの一致の良さから、 I_{bh} にはコンプトン成分は混入していないといえる。しかしながら厳密に言えば、装置の分解能には限界があるから、わずかながら I_{bh} にコンプトン成分は入込むが、図 11 の結果からたとえ入込んだにしても、常に I_{bh} に対して一定の割合であり、大きく見積っても 1% 程度である。

図10の強度をフーリエ変換することにより、動径分布関数が求まるが、その結果を図12に示す。図12中の第1ピークは約 2.3\AA のところに位置しており、その面積は約2である。これは、Se-Se 原子間結合長さであり、配位数2は、鎖状あるいは環状を示唆しており、事実セレンの結晶は鎖状のもの(三方晶系相)と八員環のもの(単斜晶系相)とがあり、非晶質状態のものは、赤外や粘性測定の結果からこの両者が無秩序に混合したものといわれている。なお、図12の結果は、受光モノクロメーターを使用して厳密に測定した場合³⁾と類似している。

このように、半導体検出器と多重波高分析装置を組合せることにより効率的にコンプトン成分を除去することが可能である。

参考文献

- 1) Waller, I. and Hartree, D. R., Proc. Roy. Soc. A **124** 119 (1929)
- 2) Warren, B. E. and Mavel, G., Rev. Sci. Instr. **36** 196 (1965)
- 3) Kaplow, R., Rowe, T. A., and Averbach, B. L. Phys. Rev. **168** 1068 (1968)

5.3 摩砕反応によって鉄板の表面に作られた硫黄-セレン共晶層の電子回折による研究

5.3.1 試料の作製

原子比が3:2であるような硫黄とセレンとの混合物を、ガラス封管中で、約 500°C で加熱溶解し、その後室温まで徐冷した。生成した共晶体インゴットが以下に述べる摩砕反応 (Tribochemical Reaction) に用いられた。

鋼板の平滑面を、上記の硫黄-セレン共晶体インゴットで摩擦するときには、前者の表面に後者の茶褐色物質が均一に塗布された。この場合の塗布は、鉄と硫黄-セレンとの間の化学的親和性に基づく摩砕反応のために、満足に行われ得た。また、共晶体が一般にそうであるように、硫黄-セレン共晶体も適度の硬度並びに脆性を示したので、金属表面の研磨には適切であった。作製した塗布層の厚さは、約 $5\mu\text{m}$ であった。この表面を電子回折反射法によって研究した。

5.3.2 電子回折実験

上述の試片表面からの電子回折反射模様を図13に示す。ここでは、極端に多くの反射が現れていて、それらの間の分認が困難である。図13の回折模様から直ちに了解されることは、濃度勾配をもった結晶粒(大きさ:約 $1,000\text{\AA}$)が存在していることである。事実、硫黄-セレン系は、硫黄とセレンとの間でわずかに固溶した二種類の固溶体粒子が、その構成要素であるような共晶体を、原子比 S:Se=3:2 で形成する。

図13では、反射に対応する面間隔を測定することは困難であるけれども、最も強い反射に対して $d=3.80\text{\AA}$ 及び $d=3.30\text{\AA}$ を測定することができる(図13参照)。これらの d -値は、それぞれ六方型セレン及び単斜型硫黄の代表的な面間隔に近似している²⁾。セレンと硫黄との間には、中間化合物は存在しない。

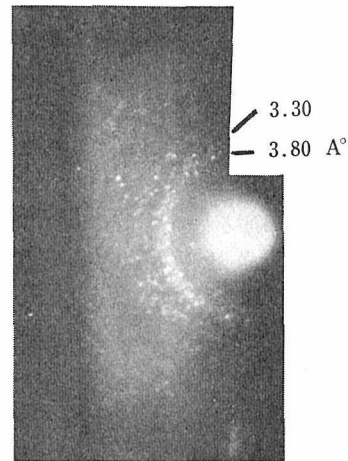


図13 鉄板表面に摩砕反応によって作られた硫黄-セレン共晶体層からの電子回折模様。測定される面間隔 $d=3.80$ 及び 3.30\AA はそれぞれ六方型セレン及び単斜型硫黄の代表的な面間隔と一致している。接近した無数の反射の存在は、硫黄にセレンが、またセレンに硫黄が固溶した粒子に濃度勾配があることを意味する。硫黄-セレン(原子比3:2)の共晶体は、このような粒子から構成されている。

用いた電子線の波長: 0.0307\AA 。カメラ距離: 50cm 。陽画2.8倍拡大。

5.3.3 硫黄-セレン層の半導性

本研究において作製されたバルクの硫黄-セレン共晶体インゴットは、室温では電気的不導体と

して挙動した。それに対して、摩砕反応によって鉄板表面に生成した硫黄-セレン共晶体層は、半導性を示した。以下のその実験法を述べる。

図13の硫黄-セレン層からの電子回折模様の上に、標準試料である金膜からの回折模様を重合させた。両者の回折模様の中心は、硫黄-セレン層に電子荷電 (Charge-up) が起っている場合には、一致しない。この場合の2中心位置の間の距離を \vec{dX} とすると、 \vec{dX} と電子線に垂直に作用する電場の強さ \vec{E} との間に次の式が成り立つ³⁾。

$$\vec{dX} = \frac{Ll}{2} \cdot \frac{\vec{E}}{V} \quad (1)$$

$$(\vec{dX} // \vec{E})$$

ここで、 L ：試片と写真乾板との間の距離 (50 cm)

l ：電子線の有効電場路程

V ：電子線の加速のための電位差 (130kV)

硫黄-セレン層が不導体で電子荷電が起れば、それに比例した \vec{E} の値が現れ、その結果、式(1)に従って \vec{dX} が実測される。

図14は、硫黄-セレン層の伝導度測定のために撮影した二重写し (Double Exposure) である。約 40°C では測定される \vec{dX} は 0.2mm 程度である。しかし、硫黄-セレン層を電子線で照射する

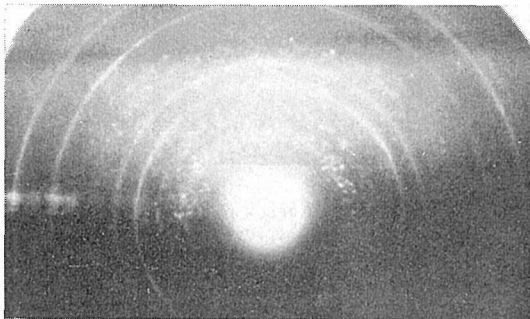


図 14 鉄板上の硫黄-セレン層の電気伝導度を測定するための電子回折二重写し (Double Exposure)。標準試片金膜の回折模様の上に、硫黄-セレンからの回折が重合されている。硫黄-セレン層に、その不良伝導性のために、電子荷電が起るので、金回折の中心と硫黄-セレン回折のそれとが一致しない。このずれの測定は、硫黄-セレン層における電場の強さの測値に導く。このずれは、電子照射による試片の温度上昇とともに小さくなり、約 80°C では零に近似する。

ことによって、この層の温度を約 80°C まで上昇させると \vec{dX} は非常に小さくなった。すなわち、温度上昇とともに、硫黄-セレン層は電気伝導性をもつようになった。このようにして、鋼板上に作製した硫黄-セレン共晶体薄膜の半導性が証明された。

図 12 及び図 13 の測定に用いた試片の表面積は $1 \times 1 \text{mm}^2$ であった。したがって、式(1)において $l \approx 1 \text{mm}$ を仮定した。試片の温度は 40°C で実測された $\vec{dX} = 0.2 \text{mm}$ を式(1)に代入すれば、

$$\vec{E} \approx 1000 \text{V/cm}$$

を得る。

5.3.4 結論

(1) 鉄板を硫黄-セレン共晶体インゴットでもって研磨することによって両者の間に摩砕化学反応を起させた。鉄と硫黄、セレンとの間で固体反応が起るために、鉄板上には接着の良好な硫黄-セレン共晶体層が得られた (図15参照)。

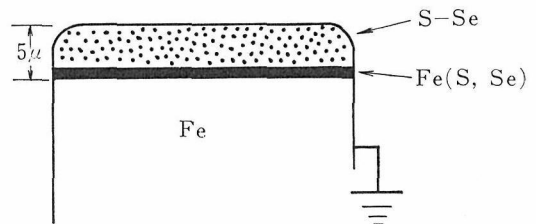


図 15 摩砕反応によって鉄板の表面に作られた硫黄-セレン共晶体層。鉄 (硫黄-セレン) 中間層の存在のために共晶体層の鉄板への接着が良好である。この表面状態は、半導体膜として挙動するので、光電池としての応用が可能である。

(2) 硫黄-セレン (原子比 3:2) 共晶体は、適当にもろくまた硬いので金属面の研磨に適していた。鉄板のかわりにアルミニウム板を用いても、鉄の場合と類似の結果が得られた。

(3) 硫黄-セレン層の厚さ約 $5 \mu\text{m}$ で被覆された鉄板 (図15参照) は、半導性を示した。この現象は鉄-セレン光電池のそれに相似である。したがって、本研究における方法によって作製される鉄-鉄 (硫黄, セレン)-共晶体の複合状態は整流器として応用され得る。

参考文献

- 1) Selected Powder Diffraction Data for Mine-

- rals, First Edition, Joint Committee on the Powder Diffraction Standards, U. S. A. 1974
- 2) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill Book Co. New York 1958
 - 3) S. Yamaguchi and H. Wada, J. Appl. Phys. 43 4794 (1972)

5.4 As₂S₃ ガラスの結晶化に関する研究¹⁾

As₂S₃ 組成の熔融体 (融点 370°C) は徐冷速度に無関係にいつでも均質なガラスを形成し、結晶化することはない。それほど結晶化の困難な性質を有するにもかかわらず天然には普通にせきおう (As₂S₃) として鶏冠石 (As₄S₄) などと共生して産する鉱物である。このような物質のガラスからの結晶化の条件とその過程を水熱条件下で検討した。

5.4.1 結晶化の条件

実験に用いた As₂S₃ ガラスは 700°C で溶融し、転移領域まで急冷し、以下室温まで徐冷しながら作成した。圧力容器は内径 6 mm の標準型テストチューブを用い、水熱反応は圧力容器の中に入れた金カプセル (5 mmφ×70mm)、アルカリ性溶媒を用いるときは白金カプセル、の中で生じさせ

た。この金及び白金カプセルは 2 重カプセル方式²⁾ を用いているため、原料のガラスは更に小さなカプセル (4 mmφ×15mm) の中に入れ、上記反応カプセルの高温部に置かれている。反応時間は 7~10 日、温度は 200~350°C、圧力で 500atm あった。

5.4.2 実験結果

図16は上記の反応カプセル中で As₂S₃ ガラスと種々溶媒との反応により生じた結果を示したもので、結晶の沈殿した温度領域を模式的に示している。図16中のカプセルの長さはカプセル両端の温度差を示している。図16から次のことが明らかである。温度的な安定性に注目すると、As₂S₃ は低温側とくに 200°C 以下で安定であり、AsS は高温側で安定である。その中間温度領域では両者が共存する。しかし、As₂S₃ と AsS の安定温度領域は厳密には溶媒によって相違する。AsS には高温型と低温型があり³⁾、図16の 260°C よりも高温側で結晶化したものは粉末 X 線回折の結果高温型に属していた。

As₂S₃ ガラスと溶媒との反応性を調べるために、種々溶媒の pH 値を 250°C、500atm、160hr

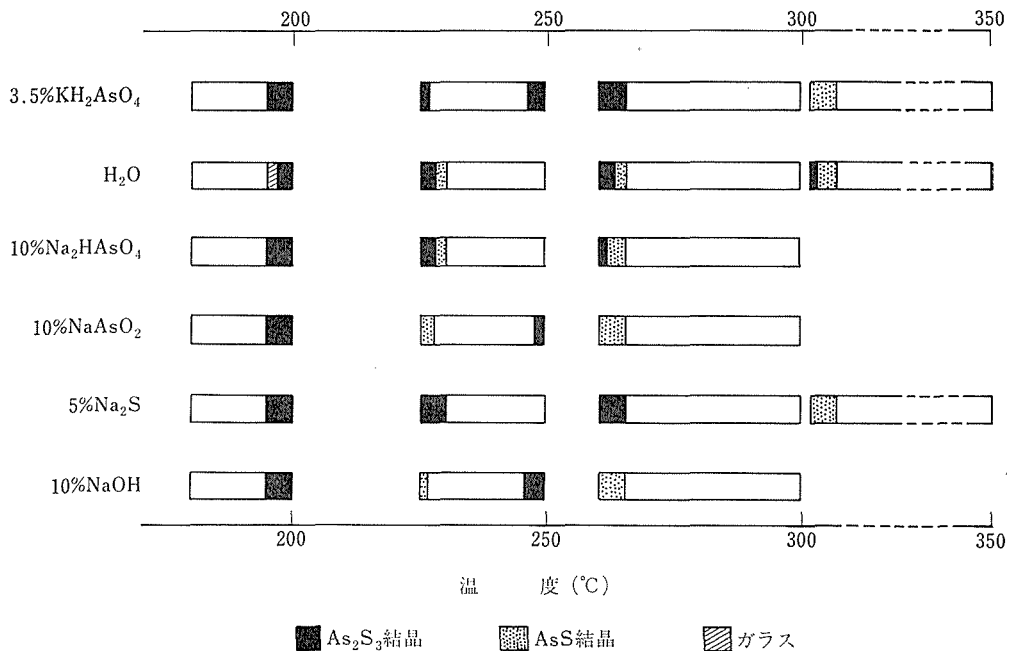


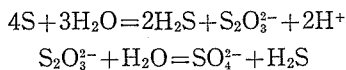
図 16 種々溶媒を用いて 500atm 下で As₂S₃ ガラスから結晶化した As₂S₃ と AsS 結晶の反応温度に対する安定関係の模式図

表1 種々溶媒を用いて 250°C, 500atm 下における水熱反応前後の pH 値の変化

溶 媒	pH		生 成 物
	反応前	反応後	
30% H ₂ SO ₄	<1	<1	As ₂ O ₃
10% As ₂ O ₃	<1	<1	As ₂ O ₃
3.5% KH ₂ AsO ₄	5	6-8	As ₂ S ₃
H ₂ O	7	3-4	As ₂ S ₃ +AsS
10% Na ₂ HAsO ₄	8	8-9.5	As ₂ S ₃ +AsS
10% NaAsO ₂	10	9	As ₂ S ₃ +AsS
10% Na ₂ CO ₃	10	7-8	As ₂ S ₃ +AsS
5% Na ₂ S	11	6	As ₂ S ₃
10% KOH	>14	9	As ₂ S ₃ +?
10% NaOH	>14	9	As ₂ S ₃ +AsS

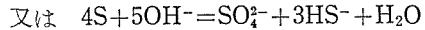
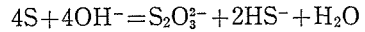
の水熱反応の前後で簡単に pH 試験紙で測定した。その結果を表1に示す。As₂S₃ は従来アルカリ性溶液には良く溶けることが知られていたが、表1から知られるように次の新しい知見を得た。それは As₂S₃ は H₂O のような中性溶媒のみならず KH₂AsO₄ のような弱酸性溶媒にも非常によく溶解することである。これは As₂S₃ の生成条件を知る上で非常に重要なことである。一方、H₂SO₄ 及び As₂O₃ のような強酸性溶媒中では酸化されて As₂S₃ (arsenolite) の八面体の美晶が生成した。種々の溶媒の pH 値は KH₂AsO₄ と Na₂HAsO₄ を除けば反応後で低下している。この反応性を説明するために、まず多くの溶媒との反応で As₂S₃ と AsS が共存(表1) する事実からその反応を 2As₂S₃=As₄S₄+2S と仮定するならば、遊離した硫黄と溶媒との反応を考えれば説明が可能である。

中性及び弱酸性溶媒中では遊離した硫黄は H₂O と反応して H⁺ イオンを放出し、pH 値を下げると考えられる。

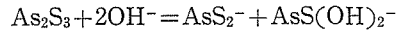


従来、硫黄は水には不溶であるとされているが、水熱条件では可溶であるだろう⁴⁾。これを確認するために金カプセルを用いて調べた結果、300°C, 500atm, 50hr の条件で、約0.8gr/100ml の溶解度を得た。もちろん、反応後の pH 値は強酸性であった。一方、硫黄はアルカリ性溶媒には良く溶ける⁵⁾。それは OH⁻イオンと直接反応する

ためである。



もちろんこれらの化学種は ΣP, T, Po₂, Ps₂, pH などによりその安定性は制御されており、特に高い pH 領域では S²⁻イオンなども安定になる可能性がある⁶⁾。要するに、中性及び弱酸性溶媒中で pH の値の低下は遊離した硫黄と水との反応で H⁺ イオンを生成するためであり、アルカリ性溶媒中では遊離した硫黄が直接 OH⁻イオンと反応して消費するためである。As₂S₃ は Na₂S 溶媒中では AsS と共存しないが、この場合は次の反応が知られている。



したがって、直接 As₂S₃ が OH⁻イオンと反応するためであろう。しかしながら、KH₂AsO₄ や Na₂HAsO₄ 溶媒中では逆に pH 値が増大しており、現時点ではこれを簡単に説明することができない。

5.4.3 結晶化過程

As₂S₃ ガラスの結晶化過程の観察を 3.5wt% KH₂SO₄ を溶媒に用いて 200°C, 500atm 下で種々反応時間に対して行った。この条件を選択した理由はいつでも As₂S₃ の結晶相だけが生成するか

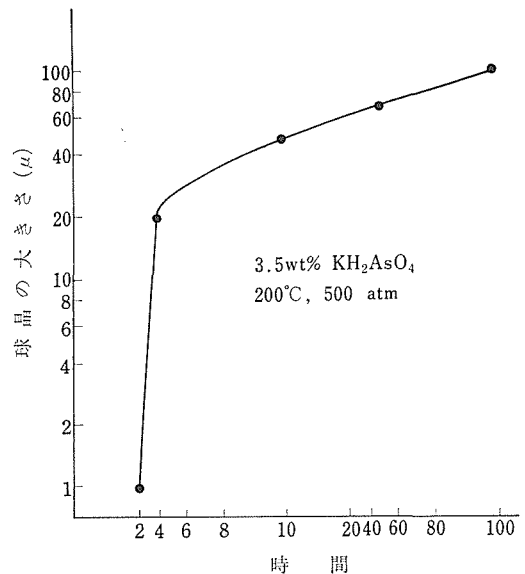


図17 3.5wt%KH₂AsO₄ 溶媒を用いて 200°C, 500 atm 下において種々反応時間に対する As₂S₃ 球晶の平均的大きさ

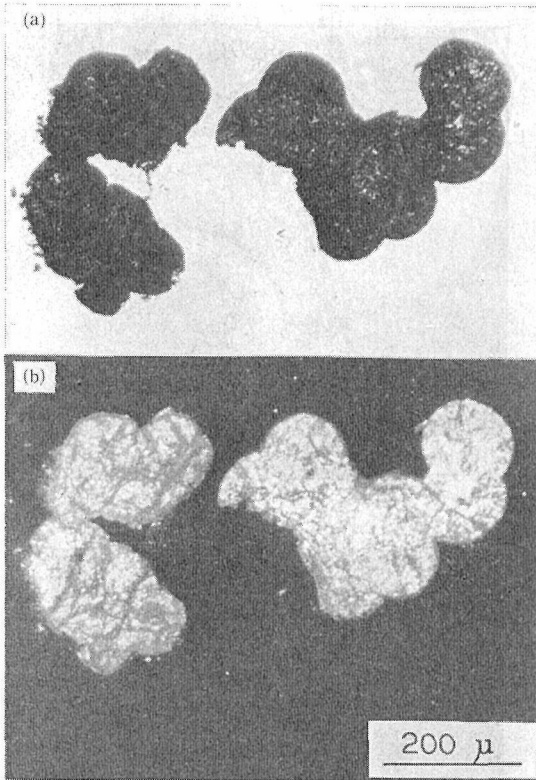


図 18 3.5wt%KH₂AsO₄ 溶媒を用いて 200°C, 500 atm, 4 時間で得られた球晶の透過顕微鏡写真。(a)は平行ニコル下で, (b)は十字ニコル下で示した。

らである。As₂S₃ ガラスは必ず球晶集合体のモードで結晶化する。このモードは温度, 圧力, 溶媒の種類, 又は AsS と共存などに全く無関係である。図17は反応時間に対する球晶の大きさを示している。図17の曲線には一つの屈曲点がある。この屈曲点までの球晶の成長は主に小滴の合体に依存しており, その成長速度は約 5 μ/hr である。反応4時間で急冷した小滴は透過偏光顕微鏡

で観察すると強い干渉色で異方性を示し, 明らかに多結晶集合体である(図18)。このことから小滴の本質は多結晶体であり, 多結晶体が合体して成長していると推定される。屈曲点より晩期の球晶の成長は主に球晶表面の多結晶体の結晶成長に依存しており, その成長速度は約 0.8 μ/hr である。要するに図17の屈曲点は成長機構の変化と対応する。図19は球晶の成長過程の表面状態を EPMA 付属の SEM 像で観察したものである。成長過程の概略は多結晶質の小滴(図19(a))の合体により多結晶集合体の球晶(図19(b))として成長し, ある時期で球晶の表面層の結晶が成長し始める(図19(c))。図19(e)は球晶の断面であるが, 球晶の中心の多結晶質集合体の部分は放射状針状結晶に占領されて消失している。これは球晶表面で成長し始めた針状結晶は外部のみならず内部方向にも成長していることを示している。最後には図19(f)のようになり, 模式的には図20のようになる。

一方, 良く共存する AsS 結晶は決して球晶をつくることはなく, いつも不規則な塊状として生成し, 非常に稀に短柱状として成長することがある。As₂S₃ と AsS 結晶の成長過程における集合形式の相違は多分結晶構造の粘性の違いに関係していると推定される。両結晶の構造的な特徴^{7,8)} から As₂S₃ の粘性は AsS よりも高く, 球晶をつくりやすい原因の一つであろう。

5.4.4 化学組成

球晶過程で成長した As₂S₃ 単結晶の化学組成を EPMA を用いて組成既知の As₂S₃ ガラスを標準にして分析した結果 {010} 面上で As 60.66%, S 40.00% となり, 組成式 As₂S_{3.08} を与えた。

5.4.5 形態的特徴と格子定数

球晶過程で成長した As₂S₃ 結晶は板状が多い

表 2 種々溶媒から育成した As₂S₃ 結晶の格子定数

格子定数	Mullen 及び Nowacki (1972) (天然物)	3.5% KH ₂ AsO ₄ 300°C, 500atm	H ₂ O 300°C, 500atm	5wt% Na ₂ S 300°C, 500atm
a ₀	11.475±0.005	11.398±0.011	11.394±0.009	11.396±0.016
b ₀	9.577±0.004	9.585±0.011	9.581±0.008	9.589±0.013
c ₀	4.256±0.002	4.253±0.006	4.267±0.004	4.252±0.008
β	90°41'±5'	90°05'±8'	90°03'±6'	90.05'±12'
v	467.7 Å ³	464.6±0.7 Å ³	465.8±0.5 Å ³	464.7±0.9 Å ³
ρ	3.4935	3.5167	3.5073	3.5158

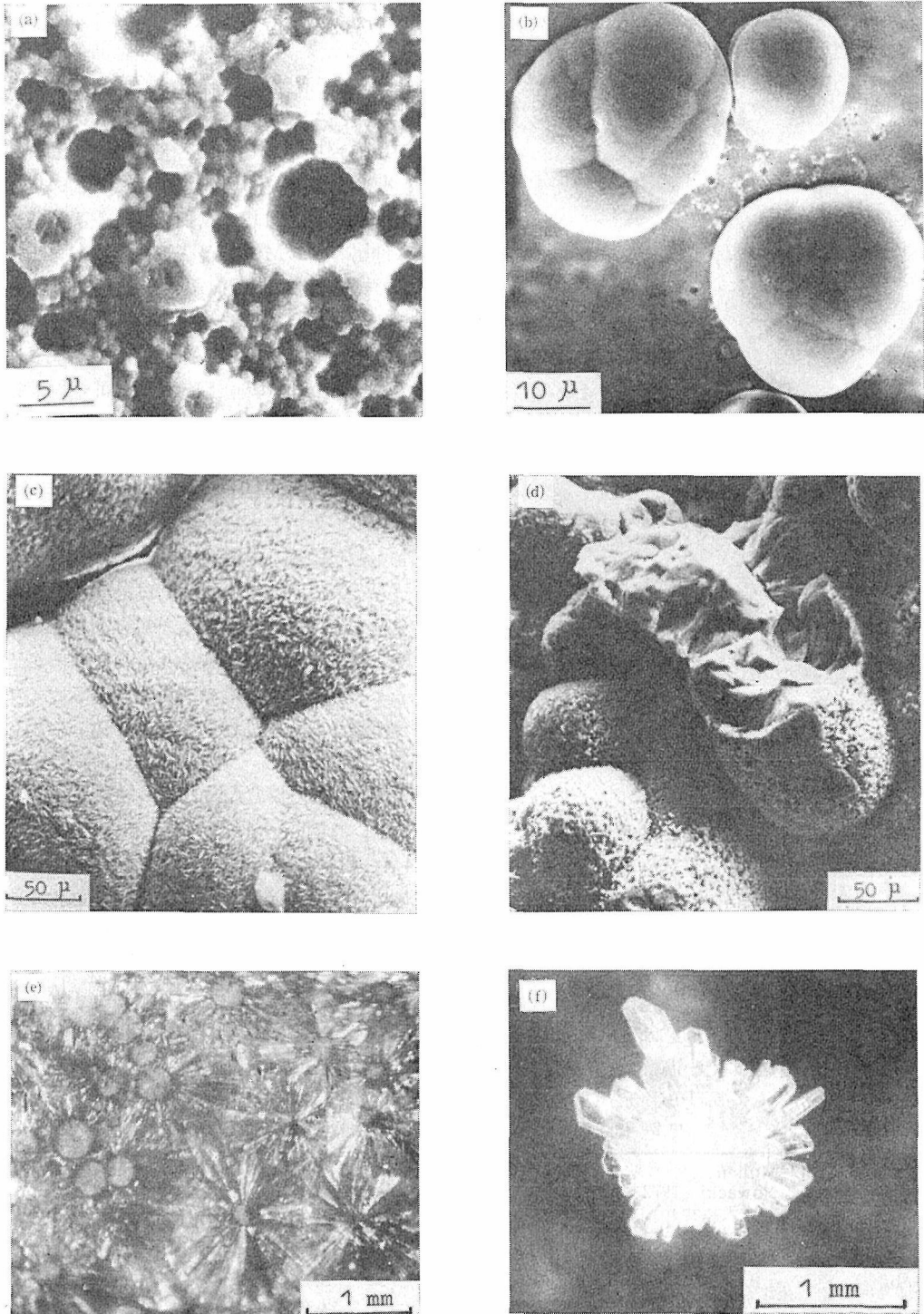


図 19 3.5wt% KH_2AsO_4 溶媒を用いて 200°C , 500atm 下で得られた球晶の成長過程を示す二次電子線像(SEM)及び光学顕微鏡写真 (OMP).
反応時間 : (a) 2時間 (SEM), (b) 10時間 (SEM), (c) 20時間 (SEM), (d) 100時間 (SEM), (e) 140時間 (OMP), (f) 200時間 (OMP)

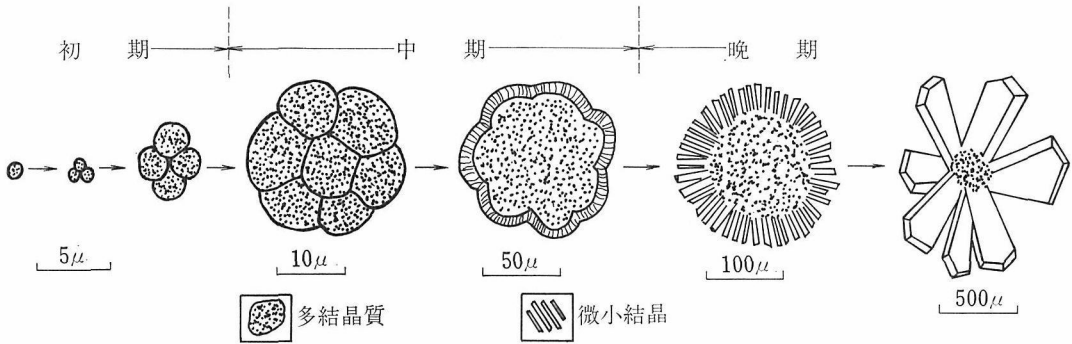


図 20 As_2S_3 球晶の成長過程模式図

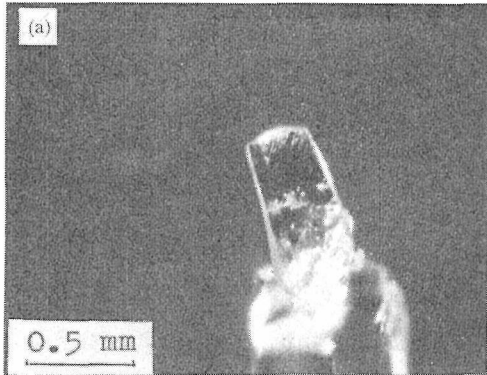
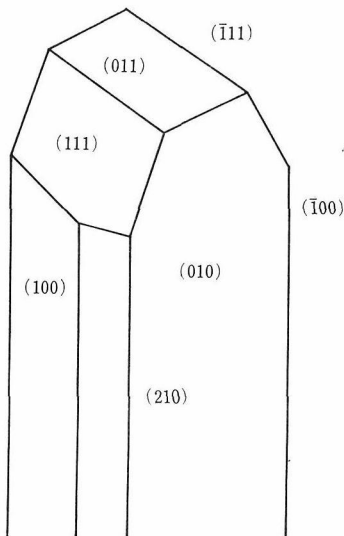


図 21 (a) 3.5wt% KH_2AsO_4 溶媒を用いて $300^\circ C$, $500 atm$ 下で育成した As_2S_3 単結晶

(b)



(b) 図21(a)の単結晶の晶相

が、C軸方向に伸長した短柱状、針状もある。代表的な板状結晶の面をユニバーサルステージで決定した結果、 $\{010\}$, $\{100\}$, $\{111\}$, $\{011\}$, $\{210\}$ 面などが発達している(図21). 双晶の多くは $\{100\}$ 面を双晶面とする。最も発達した板状面 $\{010\}$ は劈開の完全な面であり、この面は構造的に層状面と一致する。したがって、成長した結晶はよく劈開面から箔状に分裂している。

種々溶媒中で育成した結晶の格子定数を珪素の内部標準を用いた粉末X線回折のデータから電子計算機で処理して求めた。その結果を表2に示す。表2は天然産単結晶のデータと比較したが、本実験で得られた結晶の格子定数は a_0 と β が小さい値を示し、その結果単位容積が小さく、密度が大きくなっている。

参考文献

- 1) Y. Fujiki and Y. Hasegawa: Mineral. Journ. **7** 542 (1975)
- 2) Y. Fujiki and Y. Suzuki: Jour. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. **68** 277 (1973)
- 3) G. W. Roland; Can. Miner. **4** 520 (1972)
- 4) M. Ichikuni, 地球化学会講演要旨集, **3** (1967)
- 5) W. F. Linke, and A. Seidell; Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds, **2** 1386 (1965), Amer. Chem. Soc., Washington.
- 6) H. L. Barnes, and G. Kullerud; Econ. Geol. **56** 648 (1961)
- 7) N. Morimoto; Miner. Journ. **1** 160 (1954)
- 8) D. J. E. Mullen, and W. Nowacki; Zeit. Krist. **136** 48 (1972)

5.5 補遺

5.5.1 化合物の結合状態に関する研究（関連研究）

日本原子力研究所と当研究所との協同研究の形で化合物の結合状態に関する一連の研究が結晶とガラスについてコンプトン散乱と陽電子消滅による実験に基づいて行われ、その結果酸化物(SiO_2)では結晶とガラスの散乱におけるプロフィールに差(nearest neighbourの相違)がないことが認められたが、硫化物(As_2S_3)では結晶とガラスにおいて陽電子消滅過程に明らかな相違が認められ

た。

5.5.2 ガラス転移温度の組成依存性

カルコゲンガラスの転移温度の組成依存性は砒素-セレン系ガラスで $\text{As} : \text{Se} = 2 : 3$ の領域で転移温度(T_g)が最高を示すことが知られ(Meyers等による)ている。

砒素-硫黄系並びに砒素-硫黄-セレン系ガラスでも熱膨張曲線より求めた T_g について同じ傾向が認められた。

参考文献

- 1) M. B. Meyers and E. J. Felty, Mater. Research Bull. 2 535 (1967)

6. カルコゲンガラスの物性に関する研究

カルコゲンガラスの物性に関する研究は合成研究で作製したガラス試料をグループメンバーがそれぞれの担当分野で物性研究に使用し、その成果の一部は合成研究にフィードバックし、あるものはガラス状態の解明に役立てるというシステムで出発した。最初は何分にも各自始めて非酸化物ガラスを合成するという状態で、合成面での試料作りの基準化に手間取ったため、物性研究の開始も設備の整備の問題も関係し、研究期間の後半になった。そして本格的に計画された試料作りが軌道に乗り、一部分の試料は研究に供されたが、あるガラス組成領域の試料は作製した段階で研究期間の終了を迎えた。したがって当初予定したテーマの中で未完の状態のまま終わったものもある。

試料合成の遅れが、グループ活動本来の特徴を十分に発揮できず断片的な活動に終わったといえる。以下にまとめたものは、研究期間内に公表したものの概要を項目別にまとめたもので、未発表のものや未完のテーマ中興味ある結果のでているものは補遺の項目にまとめた。なお赤外分光法によるガラス構成原子の結合状態に関する研究はガラス状態に関連することから、第5章に入れてある。

伝熱特性に関する一連の研究成果は客員研究官である東京工業大学片山教授並びに研究室メンバーとの共同研究によるものである。

密度並びに熱膨張の研究では、特に後者の測定によりガラス状態に直結するとともにガラス合成時の徐冷温度条件をきめる転移温度が求まるので、作製した広範囲の組成領域のガラス試料の測定が行われ、その結果は合成面にフィードバックされ、大いに役立った。

6.1 砒素-硫黄-セレン系ガラスの誘電率に関する研究

静的誘電率 ϵ_0 と光学的誘電率 ϵ_∞ との差 $\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty$ は、その物質のイオン性と関連する。したがって $\Delta\epsilon$ の組成依存性を調べることによって、ある原子のイオン性への寄与に関する情報を得るこ

とができる。カルコゲンガラスについてこのような観点からの系統的研究はほとんどなされていない。ここではカルコゲンガラスの一つとして砒素-硫黄-セレン系ガラスを取上げ、その誘電率を測定した。現在のところ ϵ_∞ のデータは未だ不十分なので、 ϵ_0 (実際には低周波における誘電率) の測定結果について述べる。

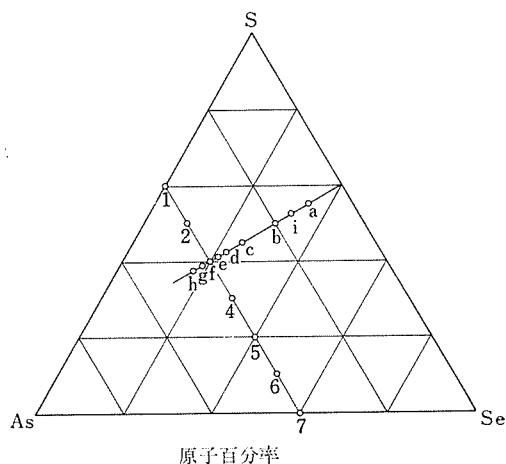


図1 作成試料の組成と記号

作製した試料は図1に示すように、 $As_{40}S_{60-x}Se_x$ で表される1から7に至る一連の系列と、 $As_x(S, Se)_{100-x}$ で表されるaからiに至る一連の系列の計2系列である。試料の作製法は3.1に述べた通りである。直径10mmの丸棒状ガラスから円板状に切出し、厚さ約1.0mmの平行面円板に両面を研磨し、それを測定用試料とした。

図2に3種類の試料の誘電率の周波数依存性の測定結果を示す。図2にみられるように、誘電率ほどの試料についても測定周波数(30Hz~1MHz)内ではほぼ一定値を示している。それで、誘電率の組成依存性は周波数を固定し、300KHzで測定した。

図3は $As_{40}S_{60-x}Se_x$ 系の試料についての測定結果で、横軸が x の値、すなわちセレン含有量に相当する。この系列の試料は As_2S_3 と As_2Se_3 の

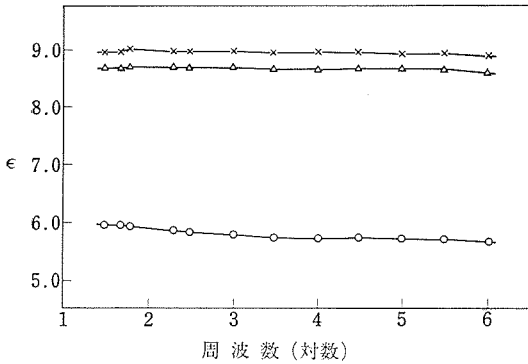


図 2 誘電率の周波数依存性 ○ : $As_{10}S_{55}Se_{35}$
 △ : $As_{40}S_{40}Se_{20}$, × : $As_{40}S_{30}Se_{30}$

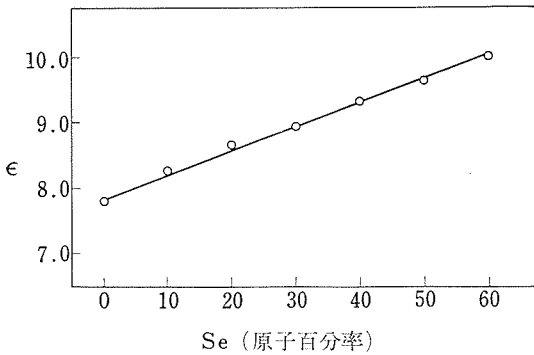


図 3 $As_{40}S_{60-x}Se_x$ 系ガラスの誘電率

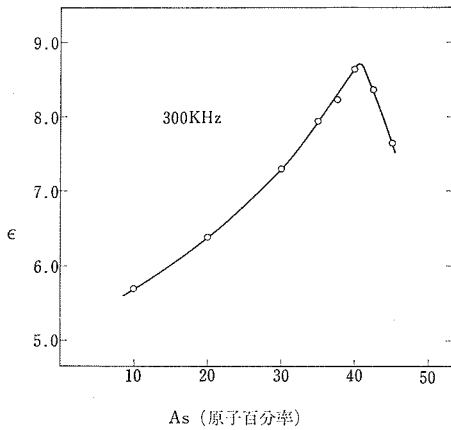


図 4 $As_x(S, Se)_{100-x}$ 系ガラスの誘電率

間で As_2S_3 の硫黄の一部をセレンで置換していくわけであるが、その誘電率は置換量とともに直線的に増加していくという傾向を示している。

図 4 は $As_x(S, Se)_{100-x}$ で表される試料に関する誘電率の測定結果である。この図 4 をみると、砒素の含有量が増加するにつれて誘電率の値は非直線的に増加し、40at. % の近傍で極大を示し、

更に増加すると逆に減少し始めることがわかる。このような傾向は図 3 における単調な変化とは著しい相違を示している。

6.2 カルコゲンガラスの熱膨張特性 (組成依存性)

カルコゲンガラスは、一般にガラス転移点が低く、その熱膨張係数は非常に大きく、またそれらの値は組成依存性が大きい。ここでは、これらの熱膨張特性の組成依存性を砒素-硫黄-セレン系の三成分系カルコゲンガラスについて調べてみた。この系のガラス化領域は、Jerger¹⁾ によって確認されているように広範囲であるから、組成依存性

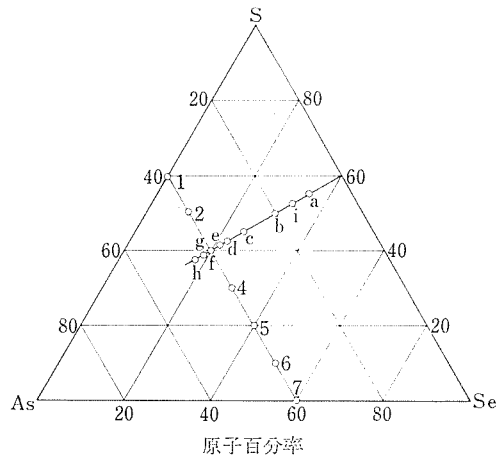


図 5

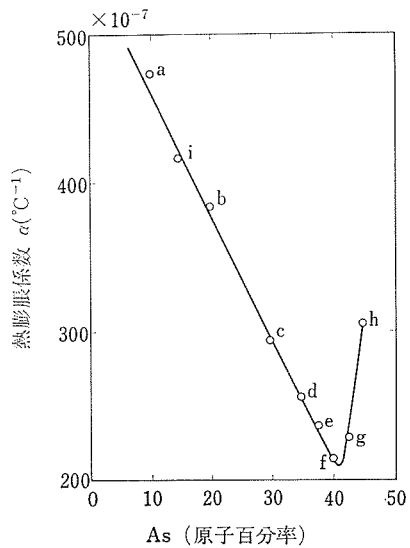


図 6

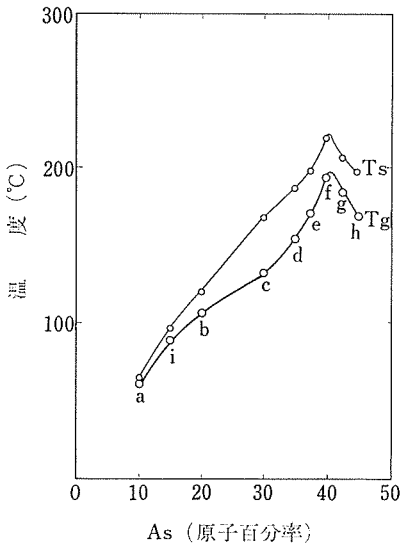


図 7

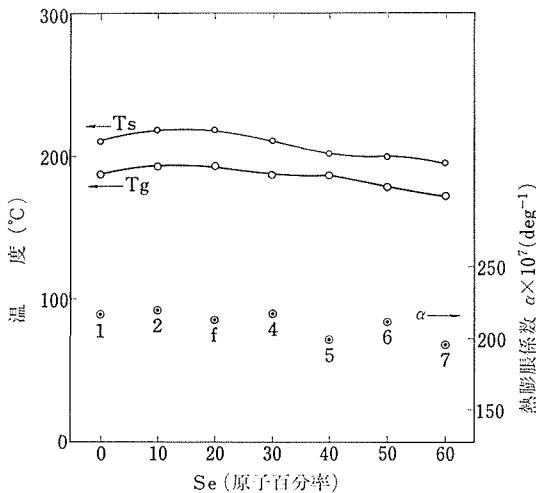


図 8

を調べるに適している。測定対象とした試料は、図 5 に示されるような二つの系列 a ~ i と 1 ~ 7 であり、前者の組成比は $As_x (S, Se)_{100-x}$ 、後者は $As_{40} (S, Se)_{60}$ である。

使用した装置は、堅型示差熱膨張計である。測定条件は、標準試料として熔融石英ガラスを用い、昇温速度は $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、付加荷重は 10g である。

系列 a ~ i に関して得られた結果のうち室温付

近における線膨張係数 (α) の変化を図 6 に示す。次に、転移点 (T_g) 及び軟化点 (T_s) の変化を図 7 に示す。系列 1 ~ 7 における α , T_g , T_s の変化を図 8 に示す。

これらの結果より、系列 a ~ i すなわち $As_x (S, Se)_{100-x}$ の方が組成依存性が大きく、系列 1 ~ 7 の方にはほとんど組成依存性が見られない。このことは、系列 1 ~ 7 すなわち、 $As_{40} (S, Se)_{60}$ で表現される系列は、系列 a ~ i に比較して構造が緻密であることを示している。他方、砒素-硫黄、砒素-セレン系の二成分系においては、 $As_{40}S_{60}$, $As_{40}Se_{60}$ の組成比を有するものが、それぞれの系列において、最高転移温度²⁾、最小の膨張係数を示すことから、砒素-硫黄-セレン系においても、 $As_{40} (S, Se)_{60}$ の組成比を有する系列が構造的、熱的に最も安定であり、大きな組成依存性を示すことはないと考えられる。

参考文献

- 1) J. Jerger, U.S. Pat. 2883294 (1959)
- 2) M.B. Myers, E.J. Felty, Mat. Res. Bull. 2 535 (1967)

6.3 貫入粘度計による粘度の測定法に関する研究

粘度が $10^7 \sim 10^{13}$ poise にわたる軟化及び徐冷温度領域 (特に、 10^{13} poise の粘度値に対応する温度は、ガラスの徐冷上限温度として重要である) のガラスの粘度測定法としては、ガラス糸引伸し法¹⁾、あるいは曲げ又はねじりによる方法²⁾ 等があるが、これらは試料の作製又は 1 回の測定に費す試料の量という観点から、カルコゲンガラスには適当とはいえない。これに対して貫入法^{3,4)} (あるいは押込法) による粘度測定は、試料の量はわずかであり、その形状も緻密なものではないから、カルコゲンガラスのような非酸化ガラスの粘度測定には適している。しかしながら、貫入法においては、前記の方法と異なって、粘度の絶対値を測定することは不可能とされている。それは、実測される貫入速度が、試料のひずみ速度と直接に関係づけられないためである。したがって、任意のガラスの粘度測定に際しては、粘度-温度特性が標準ガラスにより、あらかじめ装置定数を検定

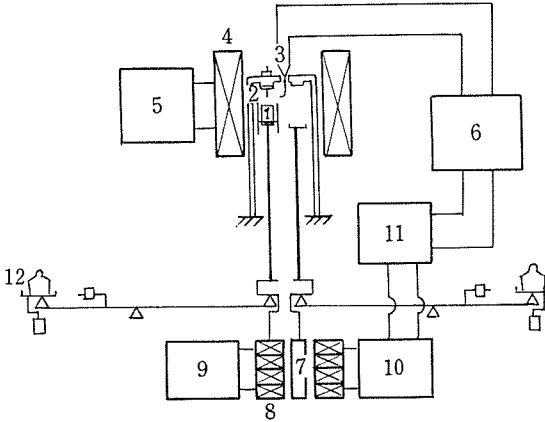


図9 装置のブロックダイアグラム
 1 試料 2 貫入体 3 熱電対 4 電気炉 5 温度制御装置 6 記録計 7 差動トランスコア
 8 差動トランスフィールド 9 発振器 10 増幅器 11 位相検波器 12 荷重

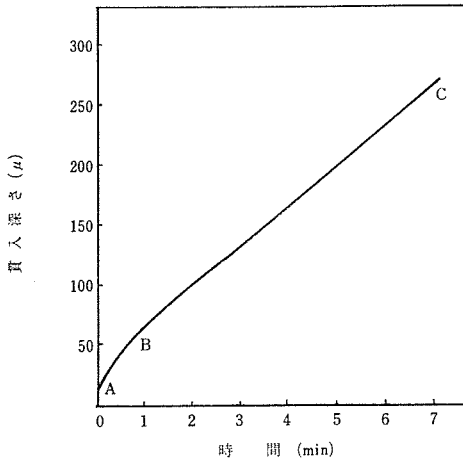


図10 一定温度(6312°C)、一定荷重(100g)下におけるNBS710ガラスの貫入深さと時間との関係。曲線OABCは3個の部分に分割される。すなわちOAは瞬間弾性変形、ABは粘弾性変形、BCは粘性流動である。

しておかねばならない。すなわち、一定温度に保たれたガラスの粘度 η (poise) は、定荷重 P (dyne) によって貫入体(通常、先端が扁平な金属製の円柱)がガラス中に貫入する速度 V_0 (cm/sec) とすれば、次式から求められる。

$$\eta = kP/V_0 \dots\dots\dots(1)$$

ここで k (cm⁻¹) は装置定数である。前述したように、標準ガラスによってこの k を決めるわけ

あるが、ここでは k の値が、実験条件によって定まる定数であること及びその物理的意味を検討して貫入粘度測定法を確立することを目的とする。

使用した装置は図9に示したような堅型示差熱膨張計の付属である貫入粘度計である。貫入体は先端が扁平なニッケル製円柱で、その直径は0.5, 1.0, 2.0mmの3種である。試料は粘度-温度特性が既知のNBS710ガラス⁵⁾であり、常温加工によって厚さが6mm直径がそれぞれ4.0, 5.0, 6.0mmの3種を通常使用のものとした。荷重は天秤機構によって試料に加えられ、その範囲は1~550gである。貫入深さの時間的变化は差動トランスにより検出されて、レコーダに記録される。400~500 μ の貫入深さをもって測定を終了する。測定に要する時間は、10¹⁰poise付近で約20分、10¹³poise付近では1時間余であり、その際の貫入量は約20 μ である。

一定荷重をかけられた貫入体の、貫入深さ経時変化は通常、図10に示されるような曲線となる。曲線OABで示される加速的貫入状態は、Gott⁶⁾等によれば、試料表面の凹凸による過渡的状态に、原因づけているが、むしろこの現象は、ガラスの内部構造性を反映しているものと考えられる。図10と同様な傾向はガラス糸引伸の場合⁷⁾、あるいは棒状ガラスの圧縮⁸⁾の際に観察される。すなわち、曲線OABCはレオロジーにおける四要素模型によって、OAは瞬間弾性変形、ABは粘弾性変形、そしてBCは粘性による変形として概略説明が可能である。更に、追加荷重による挙動⁹⁾

表1 円柱状試料への貫入速度に及ぼす貫入体の径の影響

貫入体直径 (mm)	試料の直径 (mm)	貫入速度 $V_0 \times 10^5$ (cm/sec)
0.5	4.0	8.21
	5.0	8.13
	6.0	8.21
1.0	5.0	3.90
	6.0	4.04
2.0	4.0	2.81
	5.0	2.48
	6.0	2.43

ここで試料の厚さ、荷重、温度は一定であり、それぞれ6.0mm, 100g, 630.5°Cである。なお、この温度は、10¹⁰ poiseの粘度に対応する。

からも、図10のような加速状態は、ガラスの表面状態によるものではなく、内部の構造に起因することが理解される。直線部BCの傾斜を貫入速度と定義すれば、貫入体の径と試料の大きさが、この貫入速度にどのような影響を及ぼすかを調べた結果が表1に示してある。すなわち、粘度が 10^{10} poiseで荷重が100 g という条件下で、貫入体の直径が0.5, 1.0, 2.0 mm に対して、それぞれ試料の直径が4.0, 5.0, 6.0 mm (厚さはすべて6.0 mm) のものに対する貫入速度である。ただし、貫入体の径1.0 mmで試料の径が4.0 mmの場合の測定値は、温度誤差が大きいためデータとして採用しなかった。表1から貫入速度は貫入体の径が定まれば、試料の直径が4.0~6.0 mmの範囲では、試料の大きさによらず、ほぼ一定値を示すことがわかる。しかしながら貫入体の径2.0 mmに対し、試料の径が4.0 mmの場合は、貫入速度値がやや大きいようである。次に、粘度が 10^{10} poiseで荷重が100 g, 貫入体の直径が1.0 mm, 更に、試料の直径は常に5.0 mmという条件下で、ガラス試料の厚さを変化させた際の貫入速度の実測結果を表2

表2 貫入速度に及ぼす試料の厚さの影響

試料の厚さ (mm)	貫入速度 $V_0 \times 10^5$ (cm/sec)
6.0	3.90
5.0	3.93
4.0	4.34
3.0	3.90
2.0	2.71
1.5	2.73
1.0	1.27

ここで、荷重、温度、貫入体の直径、試料の直径は一定であり、それぞれ、100 g, 630.5°C, 10 mm, 50 mmである。

に示した。この結果から、上記のような条件下では、試料の厚さが3.0 mm 以上であれば、貫入速度はほぼ一定値を示す。以上の結果から、式(1)の装置定数 k の値として $2/(3\pi r)$ が決定され、結局式(1)は次式のようになる、ただし r は貫入体の半径である。

$$\eta = \frac{2P}{3\pi r V_0} \dots\dots\dots(2)$$

$10^8 \sim 10^{13}$ poise の領域で NBS710 ガラスの粘度実測結果を式(2)で求めたものを、図11に黒丸で示す。図中の実線はNBS710の粘度-温度特性線であ

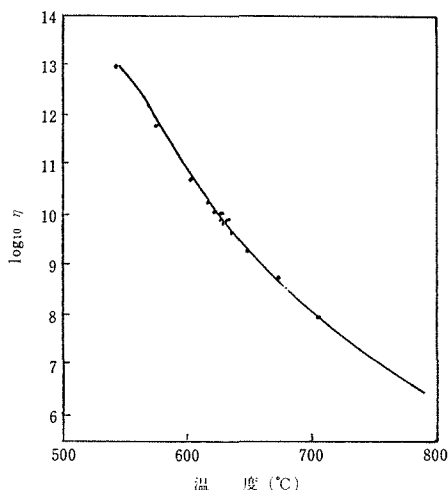


図11 NBS710 ガラスの対数粘性と温度との関係。実線は文献5の関係式、すなわち $\log_{10}\eta = -1626 + 4236.118/(T-226)$ を用いて得られた値である。黒丸は実験式から計算されたものである。

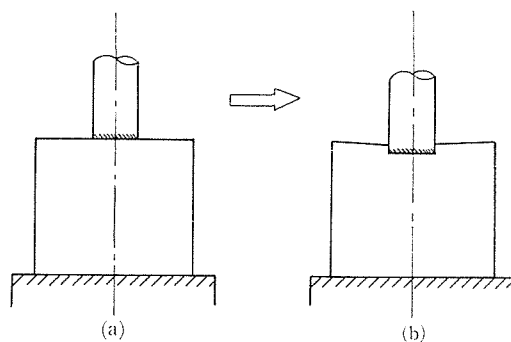


図12 貫入体の貫入することにより生じた試料の変形を示す概念図。(a)は貫入前、(b)は貫入後の試料の形状。

り、次式で表される。

$$\log \eta = -1.626 + 4236.118/(T-226) \dots\dots(3)$$

図11における、両者の値の一致の良さからも、装置定数 $2/(3\pi r)$ は妥当なものと考えられる。

貫入速度と試料のひずみ速度とが直接関係していないことは前述したが、測定終了後の試料を詳細に観察すると図12に示すように、上面は貫入体に引込まれるように、そして側面は半径方向に膨張するように変形していることが判明した。そこで図13に示すように、貫入体による圧縮で、試料内に生じた半径方向の流れが粘度の原因となるも

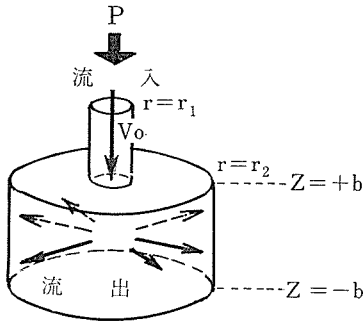


図 13 2枚の平行円板間の半径方向の流れ。
 流入パイプの半径を r_1 、円板の半径を r_2 、力 P によって生ずるパイプ中の流速を V_0 、2枚の円板間の距離は $2b$ である。非圧縮性のニュートン流動は定常な層流であり、今、考える領域は、 $r_1 < r < r_2$ なるところだけとする。

のとして、以下に示す仮定のもとで、平行な2枚の円板の間を粘性流体が半径方向に流動するものとして解析的に粘度の算出式を求めてみた。仮定：(1)定常状態であること、(2)非常に遅い流れであること、(3)流体は非圧縮性のニュートン流体であること、(4)体積力は無視する、(5)考える領域は $r_1 < r < r_2$ とする。ただし、 r_1 は貫入体の半径、 r_2 は試料の半径である。いま、試料の重心の位置に円筒座標原点を設定すれば、仮定(1)と(3)から連続の式は次のようになる。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) = 0 \dots\dots\dots (4)$$

すなわち

$$\frac{\partial}{\partial r} (r v_r) = 0 \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 v_r は半径方向の流速であり、本来この量は r と Z の関数であるが、(5)に示されるように $r v_r$ は Z のみの関数となる。したがって、 $r v_r = \phi = \phi(r_2)$ とすれば、仮定(2)と(4)から運動の式は、

$$\frac{dP}{dr} = \frac{\eta}{r} \frac{d^2\phi}{dZ^2} \dots\dots\dots (6)$$

となる。ここで p は流体の静水圧である。 $p(r_1) = p$ 、 $p(r_2) = 0$ なる条件で式(6)を積分すれば、

$$-p = \left(\eta \ell_n \frac{r_2}{r_1} \right) \frac{d^2\phi}{dZ^2} \dots\dots\dots (7)$$

次に、試料の上面は $r_1 < r < r_2$ の領域で気体と接しているので、 $Z=b$ で $(d\phi/dZ) = 0$ 、同様に底面は固体と接しているので、 $Z=-b$ で $\phi = 0$ となる。この境界条件を使用して、式(7)を解けば、

$$v_r = \frac{p}{2\eta \ell_n \frac{r_2}{r_1}} \left\{ \frac{(Z+b)(3b-Z)}{r} \right\} \dots\dots\dots (8)$$

となる。図13に示す上面中央のパイプから流速 V_0 で流入する流体の流量 Q は、

$$Q = \int_{-b}^b v_r \cdot 2\pi r \cdot dZ = \frac{16\pi p b^3}{3\eta \ell_n \frac{r_2}{r_1}} \dots\dots\dots (9)$$

となる。いま半径 r_1 のこのパイプを、荷重 P によって速度 V_0 で貫入体と見なすならば、流量 Q はまた、貫入体の貫入によって排除される流量に等しいから、

$$Q = \pi r_1^2 V_0 \dots\dots\dots (10)$$

となる。また圧力 p は次式で表されるものとすれば、

$$p = \frac{P}{\pi r_1^2} \dots\dots\dots (11)$$

式(10)と式(11)から、式(9)は次式のように粘度算出式として変形整理される。

$$\eta = \frac{16Pb^3}{3\pi r_1^4 V_0 \ell_n \frac{r_2}{r_1}} \dots\dots\dots (12)$$

更に式(12)を次のように変形する。

$$\eta = \left(\frac{16P}{3\pi r_1 V_0} \right) \left(\ell_n \frac{r_2}{r_1} \right)^{-1} \left(\frac{b}{r_1} \right)^3 \dots\dots\dots (13)$$

貫入粘度計に対する粘度算出式は(2)で与えられるから、(2)と式(13)を比較してみると、次のようになる。すなわち、式の右辺第2、3の因数は無次元であることに注目すれば、式(13)は次のような実験式の形に書き直すことができる。

$$\eta = C \left(\frac{16P}{3\pi r_1 V_0} \right) \left(\ell_n \frac{r_2}{r_1} \right)^m \left(\frac{b}{r_1} \right)^n \dots\dots\dots (14)$$

ここで、 C 、 m 、 n は定数である。右辺第2の因数は、貫入体の径に対する試料の径の比であり、これは表1の結果から、貫入速度は試料の径に依存しないことは明らかであるから $m=0$ とおける。第3の因数は、貫入体の径に対する試料の厚さの比であり、これは表2の結果から、貫入速度には影響しない、したがって $n=0$ となる。更に、式(14)と式(2)が一致するためには、 $C = \frac{1}{8}$ であればよい。

以上のことにより、貫入法による粘度算出式は、平行円板間の半径方向の流れから出発した理論式を実験式に変形して近似できるものである。しかしながら、貫入状態での流体は純粋に半径方向の流れだけではなく、わずかではあるが、貫入

体に沿った流れも存在するので、その現象は複雑である。

貫入粘度計の装置定数として、Kokovkin¹⁰⁾は Nemilov 等⁴⁾の実測結果から装置定数として、 $1/3\pi r$ を提案した。彼らの場合は試料の大きさが、直径30mmで厚さが10mmと相当大きいものである。同様に大きな試料を使用した貫入粘度測定の場合として功刀ら¹¹⁾の場合があり、彼らの使用した装置定数もほぼ $1/3\pi r$ に等しい。したがって、ガラス試料が比較的大きい場合は、装置定数として $1/3\pi r$ を、小さい場合には、 $2/3\pi r$ を使用することが妥当である。装置定数のこれらの違いは、試料が小さい場合は検知される貫入量として、貫入体と試料支持台との圧縮による試料自身の収縮を含むことに原因しているものと推測される。

以上の結果から、貫入粘度測定法で、ガラス試料の小さい場合は、試料の径が貫入体の径の2.5倍以上、厚さは3mm以上であれば、 $\eta=2P/3\pi r V_0$ によって、ガラスの粘度の絶対値を $10^8 \sim 10^{13}$ poise の領域にわたって求めることができる。電気炉の容量、試料内温度分布、1回の測定に使用する試料の量などの測定上の観点からすれば、試料の量は少ない方が有利である。

参考文献

- 1) H.R. Lillie, J. Am. Ceram. Soc. **14** (7) 502 (1931)
H.R. Lillie, ibid. **16** (12) 619 (1933)
- 2) F.T. Trouton., Proc. Roy. Soc. **A77** 426 (1906)
- 3) V.T. Slaviyanskii, et al. Steklo i Keram **19** 18 (1962)
- 4) S.V. Nemilov, G.T. Petrovskii, J. Appl. Chem USSR **36** 208 (1963)

- 5) NBS Certificate, Standard Sample No. 710, Soda-Lime-Silica Glass.
- 6) O. Gott, E. Hillmann, Glastech. Ber. **39** (3) 89 (1966)
- 7) 渡辺宗男, 森谷太郎, 窯協, **69** (1) 1 (1961)
M. Watanabe, R. Koyama, J. Soc. Glass Technol. **41** 137 (1957)
- 8) 渡辺昭輝, 大坂俊明, 長谷川泰, 窯協, **81** (11) 467 (1973)
- 9) 第21回レオロジー討論会講演要旨集 8 (1973)
- 10) A.P. Kokovkin, Steklo i Keram. **29** (7) 10 (1972)
- 11) 功刀雅長, 大田陸夫, 山手 有, 材料 **15** 567 (1966)

6.4 カルコゲンガラスの熱伝導に関する研究

6.4.1 熱伝導率, 比熱及び熱拡散率

カルコゲンガラスは、赤外透過材料としても使われており、ガラス内部においては熱伝導とともにふく射による伝熱も考慮しなければならず、このふく射による移動熱量の割合が大きくなると、熱伝導率などの熱物性値測定においては大きな誤差を伴うことになる。このふく射による移動熱量

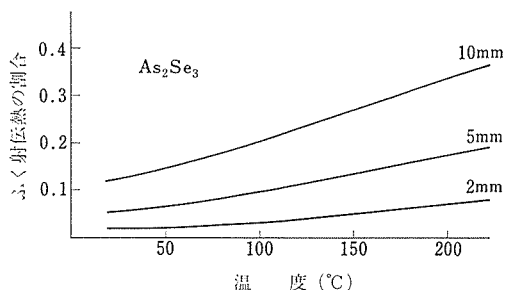


図 14 ふく射による移動熱量の割合

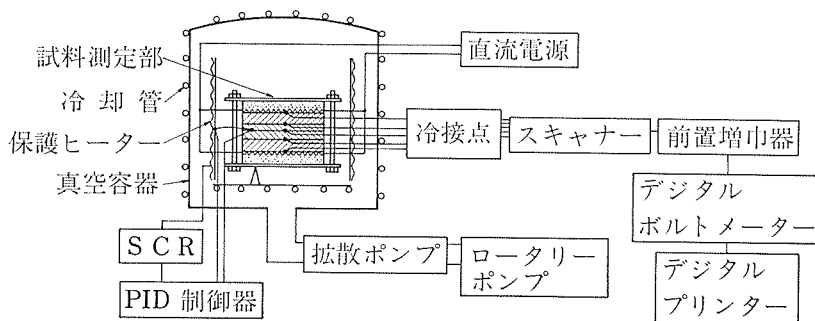


図 15 測定装置概略図

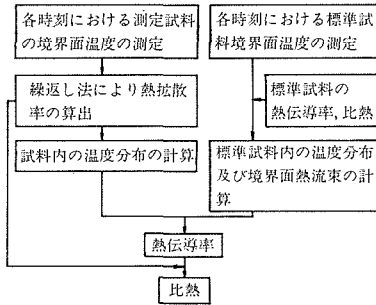


図 16 熱伝導率, 比熱及び熱拡散率の算出過程

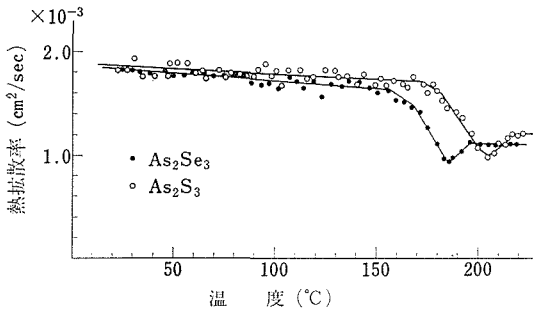


図 17 熱拡散率の温度依存性

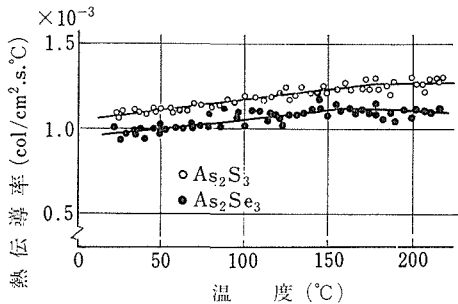


図 18 As_2S_3 , As_2Se_3 ガラスの熱伝導率の温度依存性

を光学定数, すなわち, 吸収係数, 屈折率, 反射率の波長依存性の測定データを用いて数値計算によって求めることができる¹⁾. 一例として As_2Se_3 ガラスの場合についてのふく射伝熱の割合と温度との関係を, 試料厚さをパラメータとして図14に示す. ふく射の割合は, 試料の厚さが厚くなるほど, また, 温度が高くなるほど大きくなり, 例えば, 200°Cの温度では, 厚さ 5 mm の場合で約 20%, 10mm の場合では約 40% のふく射伝熱が寄与している. これらの数値計算によって得られるふく射伝熱量を測定値から差引くことによって伝導のみによる熱伝導率を算出する. 測定方法は,

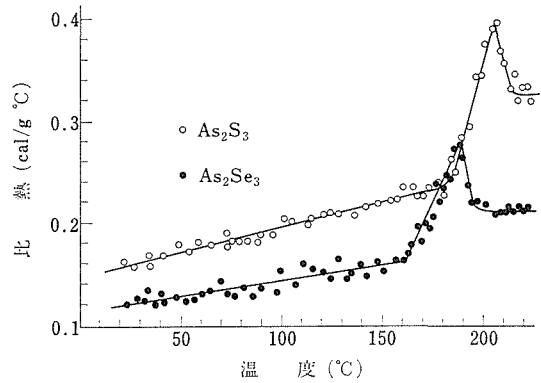


図 19 As_2S_3 , As_2Se_3 の比熱の温度依存性

熱拡散率, 熱伝導率及び比熱が同時に求まる連続加熱の非定常比較法を使用した. この方法は, 図 15にあるように測定試料を標準試料でサンドウィッチ状にはさみ, 両側より一定速度で加熱し, 一定時間ごとに試料内の温度分布を測定して, 繰返しのシミュレーション計算を行い, 図16にあるように, 熱拡散率, 熱伝導率及び比熱を求めるものである.

測定した試料は, As_2Se_3 , As_2S_3 , 砒素-セレン系, ゲルマニウム-セレン系ゲルマニウム-砒素系などであり, 各ガラスの測定温度域は, 室温から転移領域を越えた点の温度の範囲である.

まず, As_2Se_3 , As_2S_3 についての熱拡散率, 熱伝導率, 比熱の測定結果を図17, 図18, 図19に示す. 各物性値の温度依存性は, 両ガラスとも, 同様の傾向を示している. 熱拡散率の温度依存性は, 転移領域までは, 温度とともに徐々に減少するが, ある温度で急激に減少し, 最少値を持つ. これは, 転移領域で比熱に現れる吸熱ピークのために, $a = \lambda / c\rho$ (a : 熱拡散率, λ : 熱伝導率, c : 比熱, ρ : 比重) の関係から比熱に逆比例して表れる結果である. このことから, 熱拡散率が急激に減少している点は, ガラス転移温度に相当すると思われる. 熱拡散率の測定からガラス転移温度を決定することも可能である. 熱伝導率の温度依存性は, ガラス転移領域までは, 温度とともに緩やかに単調増加するが, 転移領域で水平, あるいは, 下降気味の曲線に変化する. これは高分子などの場合の転移領域における挙動に類似している. これは, 転移領域において分子鎖間の結合エ

エネルギーが小さくなるために、フォノンの伝導パスの抵抗が大きくなるためである。また、この熱伝導率の値をソーダ石灰ガラスやシリカガラスと比較すると約 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ の大きさである。比熱について見ると、転移領域で吸熱ピークが現れ、 As_2Se_3 で $185^\circ C$ 、 As_2S_3 はで約 $200^\circ C$ で最大値をとる。このエネルギーは、分子鎖間の構造緩和のため、つまり、分子鎖間に働いている Van der Waals 力に抗するために使われたと考えられる。しかし、この吸熱ピークの大きさは、試料合成時における熱履歴などによって変化し、物質固有の値ではない。

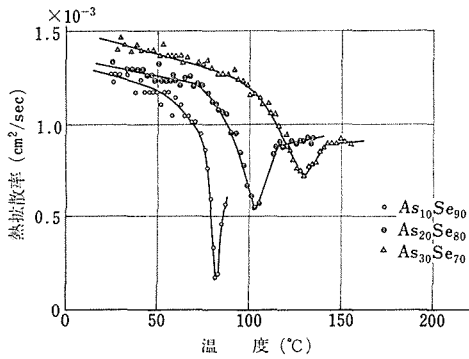


図 20 砒素—セレン系ガラスの熱伝導率の温度依存性

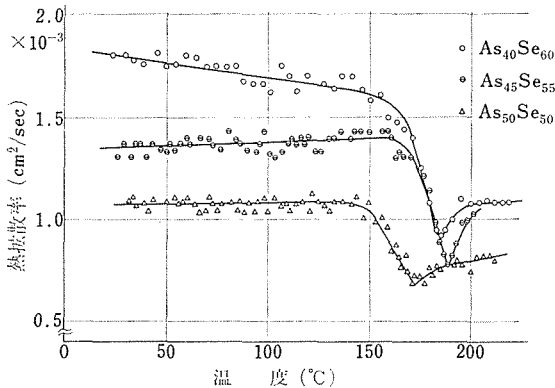


図 21 砒素—セレン系ガラスの熱伝導率の温度依存性

次に砒素—セレン系ガラスについて述べる。このガラスの熱伝導率を図20, 図21に示す。前述のように転移領域まで温度依存性は、温度に対して負の微係数となる。これは、比熱の温度に対する微分係数が熱伝導率のそれより大きいためである。転移領域において各成分とも、大きく減少するが、これは主として、比熱に現れる吸熱ピークが原因で現れるものである。50°Cにおける熱伝導率

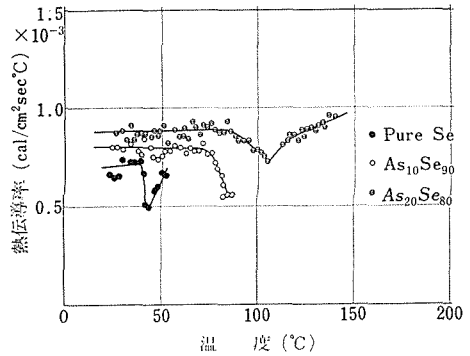


図 22 砒素—セレン系ガラスの熱伝導率の温度依存性 (I)

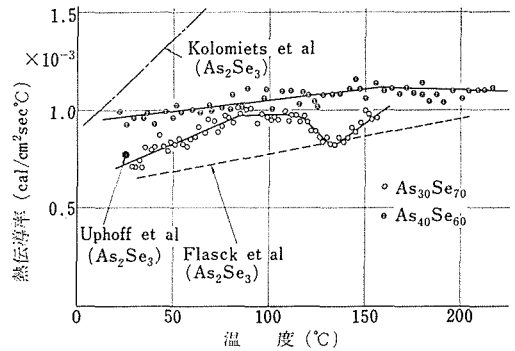


図 23 砒素—セレン系ガラスの熱伝導率の温度依存性 (II)

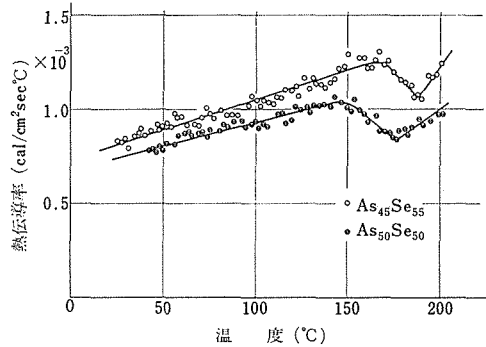


図 24 砒素—セレン系ガラスの熱伝導率の温度依存性 (III)

の組成依存性をとって見ると、砒素40%で最大となる。砒素—セレン系の熱伝導率の温度依存性に対しては、図22, 図23, 図24に示した。各成分とも、転移領域までは、温度とともに単調に増加するが、転移領域で急激に減少し、最小値をとる。この急激に減少する度合は、 As_2Se_3 で最も小さ

く、ほとんど零に等しいが、これより成分比がずれると、この減少の割合は大きくなる。これは、架橋構造を持っていて安定である As_2Se_3 より成分比がずれると、転移域での構造緩和がしやすくなり、伝導パスの抵抗が急激に大きくなるためであると考えられる。図23には、 As_2Se_3 ガラスについての文献値^{2,3,4)}をプロットしてあるが、本測定

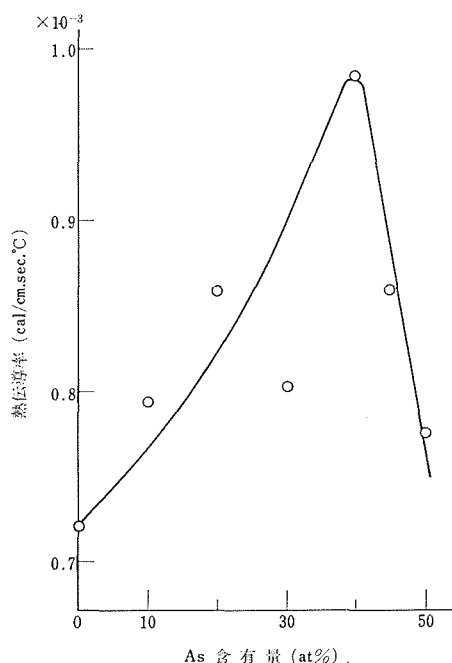


図 25 砒素—セレン系ガラスの熱伝導率の組成依存性(40°C)

値は、これらの値の中間に位置している。また40°Cにおける熱伝導率の組成依存性(図25)をとって見ると、やはり As_2Se_3 で最大となり、この成分比よりずれるに従って大きく減少する。これらのことは、Myers⁵⁾が砒素セレン系の構造に対して行った考察にも合致する。

6.4.2 ガラス転移域での吸熱現象

砒素—セレン系ガラスの転移領域における吸熱現象についての検討を差動熱量計(DSC)を使って行った。これは、転移域における吸熱ピークを転移領域を通過する際の冷却速度をパラメータとして調べたものである。実験手順は、まず、転移領域より約20~30°C上昇した温度点から所定の冷却速度Vで室温まで冷却する。その後、10°C/minの一定昇温速度で加熱し、転移領域において現れる

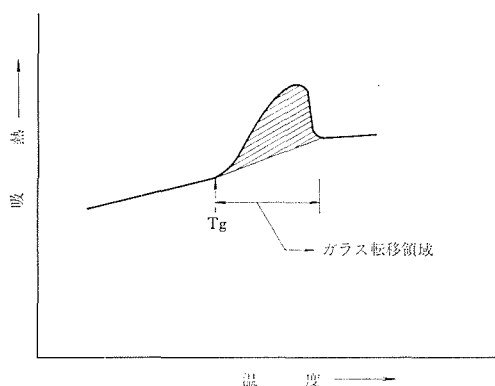


図 26 DSC 曲線のモデル図

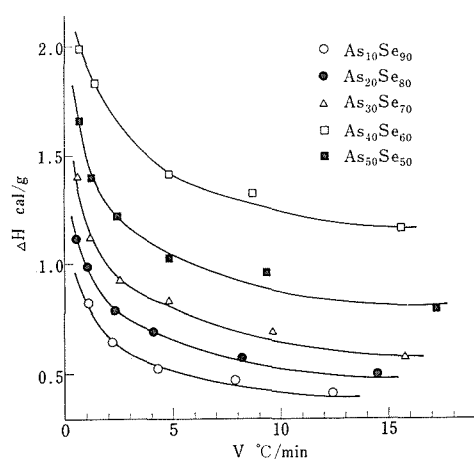


図 27 砒素—セレン系ガラスの転移領域での吸熱量

ピークの積分値(図26の斜線の部分)を ΔH とし、この ΔH と冷却速度Vとの関係を図27にプロットする。これによると冷却速度が小さくなるにつれて、 ΔH の値は加速度的に大きくなる。つまり、冷却速度が遅くなるにつれて、ガラス転移領域で、安定なガラス構造への再配列が十分になされ、加熱するときには、その分だけ、吸熱ピークが大きくなる。逆に冷却速度が早くなると、 ΔH は小さくなるが、冷却速度が更に早くなっても、 ΔH はそれほど変化しなくなり、ある一定値に収束するようになる。このグラフのlog-logプロットを行うと、これらは、すべて直線で表され、その傾きが各成分とも、ある範囲におさまることから、次の関係式

$$\Delta H = CjV^n; n : 0.23 \pm 0.03$$

C : 物質定数

が導かれた。

6.4.3 カルコゲンガラスのふく射特性の解析

カルコゲンガラスの赤外透過材料としての有効性を確かめるため、ガラス内における温度場（ふく射熱伝導共存場）の解析を行い、この解析法を使って、カルコゲンガラスがふく射加熱される場合のシミュレーション計算を行った。図28は、 As_2S_3 と As_2Se_3 のカルコゲンガラスと通常の窓

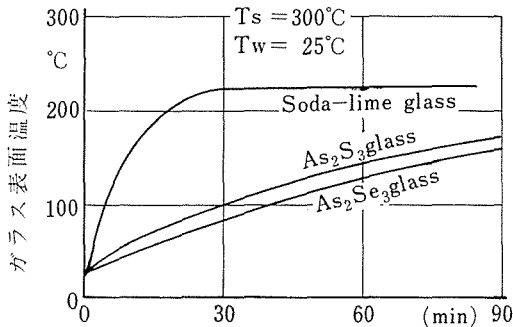


図 28 ふく射加熱による温度応答曲線

材であるソーダ石灰ガラスが $300^{\circ}C$ の熱源によってふく射加熱される場合の温度応答曲線である。カルコゲンガラスの温度上昇は、ソーダ石灰ガラスと比較して、かなり緩やかであることがわかる。また、これらのガラス内部での加熱当初の温度分布は、ソーダ石灰ガラスが $15 \sim 20^{\circ}C$ の温度差があるのに対して、カルコゲンガラスの場合は、内部ふく射が大きく寄与するため、約 $2 \sim 5^{\circ}C$ 程度の温度差しか現れなかった。これらのことから赤外透過材料としてのカルコゲンガラスの特性は、ソーダ石灰ガラスと比較するとかなり良いことがわかる。ふく射一熱伝導共存場の解析としては、他に二次元直交座標問題、クサビ形問題、円柱座標問題における解析を行った。詳しくは参考文献(6)～(9)を見られたい。

参 考 文 献

- 1) 栗山, 片山, 田熊, 長谷川, 機械学会論文集 (掲載予定)
- 2) B.T. Kolomiets, L. Payasov and L.Shtonrach; Sov. Phys. Solid State, 7 (5) 1285 (1965)
- 3) H.L. Uphoff and J.H. Hearly; J. Appl. Phys. 32 (5) 950 (1961)

- 4) I.A. Rozov, A.F. Chudnovskii and V.F. Korina, Sov. Phys. Solid State 1 (8) 969 (1968)
- 5) M.B. Myers and E.J. Felty; Mater. Res. Bull. 2 535 (1967)
- 6) 栗山正明, 片山功蔵, 田熊良行, 長谷川泰, 大坂俊明: 機械学会論文集, 41 (342) 607 (1975)
- 7) 栗山正明, 片山功蔵, 長谷川泰: 機械学会講演論文集, 740-5 45 (1974)
- 8) 栗山正明, 片山功蔵, 長谷川泰: 伝熱シンポジウム講演論文集, 11 285 (1974)
- 9) 栗山正明, 片山功蔵, 長谷川泰: 機械学会講演論文集, 753-3 122 (1975)

6.5 補 遺

6.5.1 カルコゲンガラスの密度に関する研究

密度はガラスの最も基本的な物性の一つであり、実用上の問題は別として、他の多くの物性値の計算の基礎をなすものである。

アルキメデス法により合成したガラスの徐冷ずみ試料について密度を測定した。

砒素-硫黄, 砒素-セレン並びにゲルマニウムセレンの各二成分系ガラスにおける組成変化によるガラス構成原子の充填度合を知るため、酸化物ガラスの場合に用いられている平均分子量に対応した便宜的なカルコゲンガラスの平均原子量を考え、ガラスの平均原子量と密度から原子容を計算すると、砒素-硫黄, 砒素-セレン系各ガラスでは何れも原子比が $2:3$, すなわち $As_{40}S_{60}$ 又は $As_{40}Se_{60}$ の場合に原子容が最少になり、原子間配列が最密充填をとると推定される。ゲルマニウム-セレン系ガラスについては上述の測定範囲内でこの傾向が認められなかった。

この傾向は熱膨張係数でも同じことが認められた。砒素(硫黄, セレン)系ガラスについては6.3に示してある。また転移温度は逆に上記の原子比($2:3$)の場合最高値を示すことも確かめられている。

6.5.2 カルコゲンガラス破壊強度について

カルコゲンガラスの弾性率, 硬さなどに関しては As_2S_3 や As_2Se_3 ガラスについて報告されており、ソーダ石灰ガラスと比較した場合、何れの値も約 $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{4}$ になる。

破壊強度については ASTM 法 (ASTM Designation C158-43, Reapproved 1965) による

As₂S₃ ガラスのデータが知られている。徐冷試料については強度147kg/cm²C, 250°Cから150°Cまで急冷試料で約3倍になることと、板ガラスの強度520kg/cm²の値に比較すると徐冷試料で約1/4〜1/5になると報告されている。

合成した一連のガラス試料の強度を求める計画をたて、最終的には丸棒試料で、その前の段階として板状試料で従来の曲げ強度試験法の試料寸法を縮小した方式でデータを求めることを試みた。また板状試料の強度はカルコゲンガラスを光学材料に使用する場合に必要となる物性値でもある。在来の板状試料(板ガラス試料)の曲げ試験には上記 ASTM 法のほかに安全ガラス用の DIN 法(DIN 52 303, 1957)があり、前者の試料寸法が約250×38mm, 後者が1000×360mmである。原料の高価なことや試料作製の困難なことから、試料寸法を60×30mm程度にし、载荷方式はD I N法と同じ等分布荷重方式として、まず板ガラスを用いていろいろな条件でテストを行った上で、As₂S₃, As₂Se₃ ガラスについて強度を求めた。試料の厚みは5 mm, 試料数は5個である。応力のかかる側面はWA #1500 (JIS 4A10μ)で砂掛加工をするとともに、面取りを行った。なおカルコゲンガラス試料の上下面は弁柄によるみがき仕上げとし、板ガラス(フロートガラス, 5 mm厚)は傷のつかないように慎重に切断して、側面のみは上記と同様な条件で比較した。なお板ガラスによる予備テストの場合も主に側面の状態が大きく影響することが判明した。

測定結果は As₂S₃ ガラス 280kg/cm², As₂Se₃ ガラス 160kg/cm², 板ガラスが 600kg/cm² であり、カルコゲンガラスの破壊強度は板ガラスの約1/4〜1/5であることが確かめられた。なお板ガラス試料についてのデータは側面を切断したまま(クリーンカット)のものが約800kg/cm²であり、この値は在来の試験法によるものと大差ない。

6.5.3 微量の銀を含む As₂S₃ ガラスの電気的性質について

今日まで微量添加金属のカルコゲンガラスの物性に与える効果は、実用的な要請あるいは学術的な興味から多種類の元素にわたって調べられてきているが、なかでもセレンガラス中の酸素¹⁾及び As₂S₃ ガラス中の銀²⁻⁴⁾の電気特性に与える影響

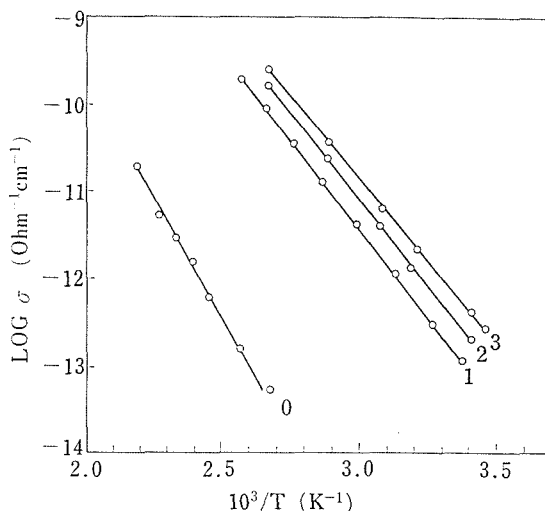


図 29 As₂S₃Ag_x ガラスの電気伝導度の温度変化。0, 1, 2, 3はそれぞれx=0, 0.005, 0.025, 0.05のガラスを示す。

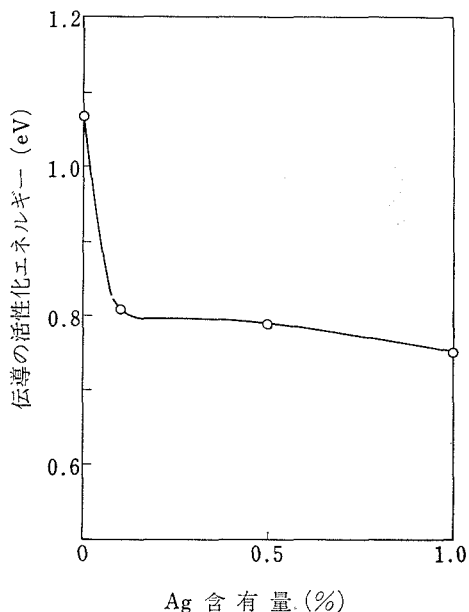


図 30 銀含有量に対する電気伝導度の活性化エネルギーの変化

は著しい。一般に非晶質半導体は結晶半導体に比べて不純物元素によって大きな物性変化は受けないとされているが、その典型的な例外が上記二例である。ここでは As₂S₃ ガラス中の銀の電気特性に与える影響について As₂S₃Ag_x (x=0, 0.005,

0.025, 0.05) の直流電気伝導度の温度変化と複素誘電率の周波数変化 ($30 \sim 3 \times 10^6 \text{ Hz}$) の測定に基づいて検討した結果を報告する。

試料はヒ素(6 N), 硫黄(5 N), 銀(5 N)を各組成比に混合しシリカガラスアンプル中に真空封入して、揺動電気炉中で加熱溶融 (850°C , 10時間以上) したあと、室温付近まで徐冷して得た。電極としては、測定温度範囲内で試料と相互作用のない金又はアルミニウムを蒸着したものを使用した。

図29に直流電気伝導度(σ)の温度変化を示す。全ガラス試料とも測定結果は直線で表わされる。次式から求めた活性化エネルギー(E)の銀濃度依存性を図30に示す。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

ここで σ_0 は定数, k は Boltzmann 定数, T は絶対温度である。銀の σ に与える変化の大きさは異なる研究者²⁻⁴⁾ によって大きな違いがあるが、ここでの1%銀と純粋なガラスに関するデータは Edmond⁴⁾ の値とよい一致を示した。

図29, 図30からわかるように0.1%の銀濃度で伝導度は3桁程度増大し (120°C 付近), 活性化エネルギーは純粋ガラスの 1.07eV から 0.81eV へ大きく変化する。この結果を $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ 系の σ 及び E の変化⁵⁾ と比べると、0.1%銀濃度で E が大きく減少する点は一致しているが、 σ は $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ 系ではほとんど変化しない (室温付近)。

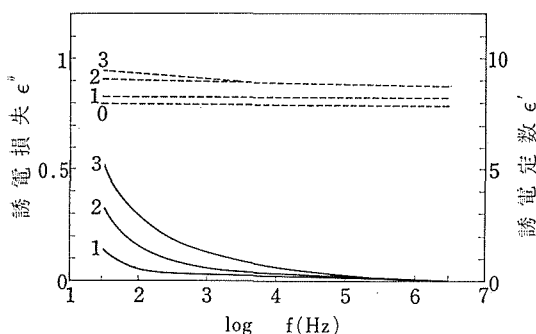


図31 室温における $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_x$ ガラスの誘電定数(点線)と誘電損失(実線)の周波数変化

次に図31に、室温における複素誘電率の周波数変化 ($30 \sim 3 \times 10^6 \text{ Hz}$) を示す。30Hz 以下の超低周波領域のデータがないから、 $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ 系と同じく Debye 型の単一緩和現象⁶⁾ であるか否かはわからないが、同じように低周波側へ移行するにつ

れて誘電損失 ϵ'' が大きくなっており、銀の local motion によるものと推察される。一方 Mott と Davis の提案したバンドモデル⁸⁾ (As_2S_3 ガラスでは室温付近の伝導が価電子帯上端の局在状態で行われているため、銀添加により disorder が減少するような何らかの構造変化を受け、局在状態の巾が狭くなり活性化エネルギーが減少して伝導度は増大する。一方 As_2Se_3 ガラスでは室温付近の伝導が価電子帯の広がった状態で行われているから活性化エネルギーが減少しても伝導度は不変であるという考え) に基づくと、 $\text{As}_2\text{S}_3\text{Ag}_x$ 系と $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}_x$ 系の伝導の様相の差異は、単に母体ガラスの活性化エネルギーの大小に起因するものと考えられる。

ここで銀が As_2S_3 ガラス構造に入る位置が問題になってくるが、銀の高濃度 ($\sim 8\%$) 試料の X 線回折曲線の解析⁹⁾ の結果がそのまま微少濃度領域 ($\sim 1\%$ 以下) へあてはまるとすれば、部分的に As-S-As 連鎖中の硫黄が除去され、 As-As 結合が形成されることになる。その際 As-As 結合の形成のため、Short range order が一部壊れるが、 Ag-S 結合の形成により long range order が新たに生じているものとしなければならない。0.1% 以下の銀濃度で伝導の様相が大きく変化することがわかったが、 Ag-S 結合が形成され local motion を生ずるような銀の導入のされ方が、どのようにして母体ガラスの disorder を減少 (long range order の形成) させているのか詳細なことは、今後に残された問題である。

参考文献

- 1) W.C. Lacourse, V.A. Twaddelle and J.D. Mackenzie : J. Non-Cryst. Solids **3** 234 (1970)
- 2) A.E. Owen : Glass Industry **48** 637 695 (1967)
- 3) R. Andreychin, M. Nikiforova and P. Simidchieva : C. r. Acad. Bulg. Sci. **21** 753 (1968)
- 4) J.T. Edmond : J. Non-Cryst. Solids **1** 39 (1968)
- 5) S. Maruno, T. Yamada, M. Noda and Y. Kondo : Japan J. Appl. Phys. **10** 653 (1971)
- 6) K. Arai, T. Kuwahata, H. Namikawa and S. Saito : Japan J. Appl. Phys. **11** 1080 (1972)
- 7) N.F. Mott and E.A. Davis : "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Oxford, Clarendon Press, (1971)
- 8) S. Maruno : Japan J. Appl. **13** 919 (1974)

7. 研究後記

5年間カルコゲンガラスの研究に従事し、今その終了報告をまとめた段階での所感をいささか述べ研究後記としたい。

既に述べたように過去における膨大な量の研究報告の多くは、カルコゲンガラスの持つ特異性、特に赤外透過性や電子素子としての電子論的取扱いに集中された感じが深い。先輩格の酸化物ガラスとの基礎物性における対比、すなわち同じガラス状態をとる両物質間の類似性、相違性を主眼にした研究は少ない。これ無くしてはカルコゲンガラスの持つ特異性の認識、理解を深めること、更には今後の飛躍した研究開発における成果を期待することは難しいと考えられる。

そして酸化物ガラスとカルコゲンガラスの両者

を包含して行うべき基本的研究のテーマとしては、N. J. Kreidl が述べているように、(1) 可逆的な転移現象を前提とするガラス状態、(2) 核形成頻度と結晶成長速度で きまる 結晶化過程との関連におけるガラス形成、(3) ガラスの組成と構造、(4) 相分離などがあげられる。

カルコゲンガラスに関する公表論文の数が膨大なものであることは既に何回か触れたが、本研究を行うに当たってその全てではないが、研究遂行に関連したものを若干集めた。そのリストの一部は各テーマ毎に参考文献として記載されているが、別の機会に内容の索引をつけて何らかの形で刊行できれば幸いと考えている。

8. 研究 成 果

8.1 研究発表

8.1.1 合成方法に関する研究

- (1) Y. Hasegawa, S. Ueno, Y. Fujiki, T. Yamane and H. Tagai, Interaction between molten Chalcogenide and Silica Glass. Tenth International Congress on Glass, July 1974, Kyoto. Report No. 8, pp. 55-59
- (2) S. Ueno, S. Ooba, Y. Hasegawa, Observation on the Glassformation Process of Chalcogenide Glass. Tenth International Congress on Glass, July 1974, Kyoto. Report No. 13, pp. 74-77

8.1.2 分析方法に関する研究

- (1) 大庭茂樹, 上野精一, イオウとヒ素の逐次分析法, 分析化学 **21** 1084-1087 (1972)
- (2) 大庭茂樹, ヒ素-イオウ系カルコゲン化合物ガラス中のヒ素, イオウのけい光X線分析, 分析化学 **23** 1517-1521 (1974)
- (3) S. Ooba, S. Ueno, Gravimetric Determination of Selenium from Perchloric Acid Solution with Hydrazine, Talanta **22** 51-55 (1975)

8.1.3 ガラス状態に関する研究

- (1) T. Ohsaka, Composition Dependence of the Infrared Absorption Band near 250cm^{-1} in the Glassy System As-Se. J. Non-Crystalline Solid **15** 149-151 (1974)
- (2) T. Ohsaka, Infrared Spectra of Glassy Se Containing Small Amounts of S, Te, As or Ge. *ibid.* **17** 121-128 (1975)
- (3) 島津正司, 渡辺昭輝, エネルギー分散型測定による非晶質散乱のCompton成分の実験的除法, 鉱物学雑誌 **12** 45-55 (1974)
- (4) M. Shimazu, A. Watanabe, Effective Elimination of the Compton Component in Amorphous Scattering by Experimental Means. J. Appl. Crystallography **7** 531-535 (1974)

(5) S. Yamaguchi, Y. Hasegawa and H. Tagai Zur halbleitenden S-Se-Eutektoidschicht auf Eisenblech. Experiment. Techn. der Physik **22** Heft 4 (1975)

(6) Y. Fujiki, Y. Hasegawa, Spherulitic Growth of Orpiment (As_2S_3) under Hydrothermal Condition. Mineral Journ. **7** 542 (1975)

8.1.4 物性に関する研究

- (1) 大坂俊明, 渡辺昭輝, 長谷川泰, As-S-Se系ガラスの誘電率, 窯業協誌 **82** 86 (1974)
- (2) 渡辺昭輝, 大坂俊明, 長谷川泰, 圧縮応力による収縮に関連したガラスの粘度測定法. 窯業協誌 **81** 467-470 (1973)
- (3) 渡辺昭輝, 貫入粘度測定法における装置定数と貫入速度. 窯業協誌 **82** 492-496 (1974)
- (4) A. Watanabe, Empirical Equation for Penetration Viscometry. J. Amer. Ceram. Soc. **53** 259 (1974)
- (5) 栗山正明, As_2S_3 および As_2Se_3 ガラスの熱伝導率, 熱容量の測定. 窯業協誌 **82** 156-159 (1974)
- (6) 栗山正明, 片山功藏, 田熊良行, 長谷川泰, 大坂俊明, 赤外透過性カルコゲンガラスの温度場の解析. 日本機械学会論文集 (第342号) **41** 607-614 (1975)

8.1.5 カルコゲンガラス全般

- (1) 長谷川泰, カルコゲンガラスの科学と工学における進歩, セラミックス **7** 757-761 (1972)

8.2 口頭発表

- (1) 上野精一, 長谷川泰 “ヒ素を含むガラス状カルコゲン化合物成分の定量分析について” 日本化学会, 昭和46年10月
- (2) 大坂俊明, 渡辺昭輝, 長谷川泰 “As-S-Se系ガラスの誘電率” 応用物理学会, 昭和48年3月
- (3) 片山功藏, 田熊良行, 栗山正明, 長谷川泰, 大坂俊明 “赤外透過性カルコゲンガラスの温度場の解析” 日本機械学会, 昭和48年4月
- (4) 島津正司, 野口正安, 津田惟雄, 千葉利信,

- 長谷川泰 “化合物の Compton 散乱プロフィール”
物理学会, 昭和48年4月
- (5) 渡辺昭輝, 大坂俊明, 長谷川泰 “As-S-Se 系
ガラスの熱膨張” 窯業協会, 昭和48年5月
- (6) 片山功蔵, 田熊良行, 栗山正明, 長谷川泰
“ふく射透過性物質の熱伝導率測定におけるふ
く射伝熱の影響” 日本伝熱シンポジウム講演
会, 昭和48年5月
- (7) 藤木良規, 長谷川泰 “Orpiment (As_2S_3) 結
晶の成長過程” 鉱物三学会連合講演会, 昭和48
年10月
- (8) 渡辺昭輝 “貫入粘度計によるガラスの粘度測
定の検討” レオロジー討論会, 昭和48年10月
- (9) 野口正安, 千葉利信, 津田惟雄, 長谷川泰
“硫化物での陽電子消滅” 物理学会, 昭和49年
4月
- (10) 栗山正明, 片山功蔵, 長谷川泰 “ふく射透過
性固体の二次元温度場の解析” 機械学会, 昭和
48年4月
- (11) 大庭茂樹, 上野精一, 長谷川泰 “ヒ素-硫黄
系ガラスの均質化について” 日本化学会, 昭和
49年4月
- (12) 渡辺昭輝, 島津正司 “非晶質の X線散乱強度
測定における Compton 成分の実験的除法” 鉱
物学会, 昭和49年6月
- (13) 長谷川泰, 上野精一, 藤木良規, 山根典子,
田賀井秀夫 “カルコゲン化物融液とシリカガラ
スの相互反応” 国際ガラス会議, 昭和49年7月.
- (14) 上野精一, 大庭茂樹, 長谷川泰 “カルコゲン
化物ガラスのガラス形成過程の観察” 国際ガラ

ス会議, 昭和49年7月

- (15) 大坂俊明 “少量の Ge を含む非晶質 Se の赤
外スペクトル” 物理学会, 昭和49年1月
- (16) 大坂俊明 “少量の S または Te を含む非晶質
Se の赤外スペクトル” 応用物理学会, 昭和49年
7月
- (17) 栗山正明, 片山功蔵, 長谷川泰 “一次元円柱
座標によるふく射透過固体の非定常温度の解
析” 機械学会, 昭和50年3月

8.3 特許出願

8.3.1 国内

長谷川泰, 田賀井秀夫 “珪素含有層を持つカル
コゲンガラス素材の製造法” 47-101714

渡辺昭輝, 大坂俊明, 長谷川泰 “ガラス質物質
の粘度測定法” 47-115009

長谷川泰, 田賀井秀夫 “珪素含有層を持つカル
コゲンガラス繊維素材の製造法” 48-041152

大坂俊明 “カルコゲンガラスの薄板作製法” 48
-089552

山口成人, 長谷川泰, 田賀井秀夫 “光導電性被
膜の作製方法” 49-125256

8.3.2 外国

US Patent 402797 (1973)

Y. Hasegawa and H. Tagai, Process for
preparing a chalcogenide glass having silicon
containing layer and product.

Deutsche Patent P. 2351154.8 (1973)

Y. Hasegawa and H. Tagai, Verfahren zur
Herstellung eines Chalcogenidglases.

無機材質研究所研究報告書第10号

カルコゲンガラスに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒300—31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市

電話 0298—57—3351
