

氏名	大田陸夫 おおた りく お
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第538号
学位授与の日付	昭和47年7月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	As-Se系ガラスの物性と構造に関する研究

(主査)  
論文調査委員 教授 功刀雅長 教授 田代 仁 教授 神野 博

### 論文内容の要旨

本論文は、カルコゲン元素を主体としたガラスのうちガラス化領域の広い As-Se 系, As-Se-S 系, As-Se-Te 系および As-Se-Tl 系ガラスをとりあげ、その密度、熱膨脹、粘度、弾性的性質などの物理的性質を測定し、その組成依存性を追求することによって、これら系のガラスの構造を究明した研究結果をまとめたものであって、本文は5章からなっている。

第1章では、As-Se 系,  $As_2Se_3-X$  ( $X=S, Te, Tl$ ) 系,  $As_2Se_3-As_2X_3$  ( $X=S, Te$ ) 系ガラスについて、これらガラスの室温における密度を測定し、平均原子容を求め、さらに、40~300°Cの温度範囲において密度を測定し、次の結果をえている。(1) As-Se 系ガラスの密度は As が43%のときに極大値を示し、As 40%、Se 60%の組成に相当する化合物の存在と関連のあること、(2)  $As < 40\%$ の領域のガラスは、Se ガラスと  $As_2Se_3$  ガラスとが混合した  $As_2Se_3-Se$  2成分系とみなすことができるが、 $As > 40\%$ の領域のガラスではそのような解釈は不適當であること、(3)  $As_2Se_3-S$  系,  $As_2Se_3-Te$  系,  $As_2Se_3-Tl$  系ガラスにおいては、 $As_2Se_3$ , S, Te, Tl 各成分の分子容または原子容を求めると、ほとんど組成依存性がないこと、(4)  $As_2Se_3-As_2S_3$  系および  $As_2Se_3-As_2Te_3$  系ガラスでは各2成分の混合系とみなしうること、(5)  $As_2Se_3-X$  ( $X=S, Te, Tl$ ) 系ガラスでは X が  $S \rightarrow Te \rightarrow Tl$  と変化すると密度は増大することなどを認めている。

第2章では、As-Se 系,  $As_2Se_3-X$  ( $X=S, Te, Tl$ ) 系および  $As_2Se_3-AssX_3$  ( $X=S, Te$ ) 系ガラスの熱膨脹係数を示差熱膨脹計を用いて測定し、ガラスの転移温度  $T_g$  および転移温度以下の熱膨脹係数  $\alpha$  を求め、その結果、(1) As-Se 系ガラスにおいては、 $T_g$  は Se ガラスに As が加わると上昇し、As 43%の組成で極大値を示すこと、(2)  $As_2Se_3-X$  系のガラスでは、X成分の増加とともに  $T_g$  は低下し、Xの種類による影響については、Xの濃度が同じ組成では、 $S \rightarrow Te \rightarrow Tl$  の順に  $T_g$  は低くなること、(3)  $\alpha$  と  $T_g$  との間には酸化物系のガラスをも含めて、 $\alpha T_g^2 =$  一定の関係がほぼ成立することなどを明らかにしている。

第3章では、 $10^6 \sim 10^{11}$  ポイズの範囲のガラスの粘度を測定する目的で貫入式粘度計を試作し、これを用い As-Se 系および  $As_2Se_3-X$  ( $X=S, Te, Tl$ ) 系ガラスの粘度を測定し、その結果、(1) As-Se 系ガラスの粘度は As 45%の組成において極大となること、(2) 粘度の温度係数から求められる定圧活性化エネルギー  $E_p$  の組成依存性をしらべ、As-Se 系ガラスでは As 20%および45%の組成のところに極大があり、As 60%の組成では著しく大きくなり、反対に As 30%の組成では極小がみられること、(3)  $As_2Se_3-S$  系では  $E_p$  は硫黄の濃度の増加とともに単調に減少すること、(4)  $As_2Se_3-Te$  系ではテルルの濃度が増加しても  $E_p$  はほとんど変化しないこと、(5)  $As_2Se_3-Tl$  系では、タリウムの濃度の増加とともに  $E_p$  は増大することなどを確めている。次に  $E_p$  のもつ意味を明らかにし、粘性流動の真の活性化エネルギーを求めようとして、自由体積を考慮に入れた粘度式を用い、定圧活性化エネルギーと定容活性化エネルギー  $E_v$  を分離し、粘度の温度依存項におけるエネルギー項と体積項との相対的な関係を明らかにする方法を述べている。さらにこの方法を As-Se 系および  $As_2Se_3-X$  系ガラスに適用し、 $E_v$  と流動単位  $V_0$  などとの関係を求め、 $E_v$  の値の大きさが粘度の値を決定するとの考えが妥当であることなどを結論している。

第4章では、超音波干渉法を用い、As-Se 系のガラスの弾性率およびその温度係数を求め、さらに体積弾性率、剛性率、ポアソン比などを算出し、As-Se 系ガラス中の音波の伝播速度は酸化物ガラスのそれに比べてはるかに小さいこと、弾性率の温度係数については酸化物ガラスが正であるのに対して、As-Se 系ガラスでは負であること、原子振動の非調和性を表わすパラメータであるグリュンアインズ常数については As-Se 系ガラスの値は酸化物ガラスのそれと大差のないことなどを明らかにしている。

第5章では、As-Se 系、 $As_2Se_3-X$  系などのガラスを転移温度以上の種々の温度で加熱し、ガラスの結晶化の有無、結晶化速度などをしらべ、X線散乱強度の組成依存性についても検討し、その結果、(1) Se ガラス、 $As_2Se_3$  ガラスおよび AsSe ガラスからは六方晶系セレンおよび  $As_2Se_3$  結晶が析出すること、(2) AsSe ガラスからは AsSe の結晶は析出しないこと、(3)  $As_2Se_3-S$  系ガラスでは  $As_2Se_3$  結晶が析出すること、(4) また  $As_2Se_3-Te$  系ガラスでは  $As_2Se_3$  結晶ならびに金属テルルの結晶が析出することなどを確め、析出結晶の種類およびその析出経過から元のガラスの構造を推定している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、カルコゲン元素を主体とした特殊ガラスのうちAs-Se 系、As-Se-S 系、As-Se-Te 系および As-Se-Tl 系ガラスをとりあげ、その密度、熱膨脹係数、粘度、弾性的性質などの物理的性質を測定し、その組成依存性を追求することによって、これらのガラスの構造を究明したものであって、その主な成果は次の通りである。

(1) As-Se 系のガラスの密度については、As が43%のときに極大値を示し、As 40%、Se 60%の組成に相当する化合物の存在と関連のあること、 $As < 40\%$ の領域のガラスは  $As_2Se_3-S$  2成分系とみなしうることなどを明らかにし、次に  $As_2Se_3-X$  ( $X=S, Te, Tl$ ) 系のガラスでは各成分の分子容または原子容を求めると、ほとんど組成依存性がないこと、Xが  $S \rightarrow Te \rightarrow Tl$  と変わると密度は増大することなどを認めている。

(2) ガラスの転移温度  $T_g$  と熱膨脹係数  $\alpha$  については, As-Se 系ガラスでは  $T_g$  は Se ガラスに As が加わると上昇し, As 43%の組成で極大値を示すこと,  $As_2Se_3-X$  系のガラスでは X成分の増加とともに  $T_g$  は低下し, Xの種類の影響については, Xの濃度が同じ組成では, Se→Te→Tl の順に  $T_g$  は低くなること,  $\alpha$  と  $T_g$  との間には酸化物系のガラスをも含めて  $\alpha T_g = \text{一定}$ の関係がほぼ成立することなどを明らかにしている。

(3)  $10^6 \sim 10^{11}$  ポイズの範囲のガラスの粘度を測定しうる貫入式粘度計を試作し, これを使用して各種ガラスの粘度を測定し, ついで定圧活性化エネルギー  $E_p$  の値を求め, さらに自由体積を考慮に入れた粘度式を用いて,  $E_p$  と定容活性化エネルギー  $E_v$  とを分離し, 粘度の温度依存項におけるエネルギー項と体積項との相対的關係などについて論じている。

(4) 超音波干渉法を用いてガラスの弾性的性質をしらべ, As-Se 系ガラス中の音波の伝播速度は酸化物ガラスのそれに比べてはるかに小さいこと, 弾性率の温度係数については酸化物ガラスでは正であるのに対して, As-Se 系ガラスでは負であることなどを明らかにしている。

(5) ガラスを転移温度以上の種々の温度で加熱し, ガラスの結晶化の有無, 結晶化速度などをしらべ, 析出結晶の種類および析出経過から元のガラスの構造を推定している。

以上要する本論文は As-Se 系ガラスについて, 密度, 熱膨脹, 粘度, 弾性的性質などの物理的性質をしらべ, その組成依存性を追求することによって, この特殊ガラスの特性および構造を明らかにしたものであって, 学術上, 工業上寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。