

氏名	花田禎一 はな だ いてい いち
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第422号
学位授与の日付	昭和50年5月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	硫化ナトリウムを含む酸化物ガラスに関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 功刀雅長 教授 神野博 教授 田代仁

### 論文内容の要旨

本論文は  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$  および  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  の2成分系オキソ硫化物ガラスをとりあげ、そのガラスのガラス化領域、密度、硬度、弾性的性質、熱膨脹係数、赤外線吸収スペクトルなどの測定およびX線によるガラス構造中の原子の状態分析を行ない、この種のガラスの物理的性質および構造を明らかにした結果をまとめたものであって、本文は4章からなっている。

第1章では、これらのガラスのガラス化領域を決定し、酸化物系ガラスの場合と比較検討し、その結果  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  および  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスでは、ガラス化領域は酸化物系ガラスの場合とほぼ同じであること、これらの系のガラスの着色状態は、ガラスの構造が  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系および  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスの構造と類似していることによって説明できることを明らかにしている。一方、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスでは、そのガラス化領域は  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスのそれよりもはるかに広いこと、およびガラスの着色は認められないことなどを確かめている。

第2章では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスについて、X線マイクロアナライザーを使用して、ゲルマニウムの  $\text{K}_\alpha$  線、 $\text{K}_\beta$  線、 $\text{L}_\alpha$  線、 $\text{L}_\beta$  線の発光スペクトルをもとめ、その化学シフトを  $\text{GeO}_2$  結晶、 $\text{GeS}_2$  ガラス、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスおよび結晶の場合と比較することによって、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラス中のゲルマニウムイオンの結合状態を究明している。その結果、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスの発光スペクトルの波長位置の変化は、ゲルマニウムイオンの配位数変化や隣接原子の相違に敏感に対応し、 $\text{Na}_2\text{S}$  が0~8モル%の濃度域では  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスの場合と同様にゲルマニウムイオンの6配位化が進行すること、さらに  $\text{Na}_2\text{S}$  の量が増加すると、ガラス中では  $\text{Ge-S}$  結合が多く形成され、その結果4配位のゲルマニウムイオンが再び増加することなどを確かめている。

第3章では、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスおよび  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスの種々の物理的性質および赤外線吸収スペクトルを測定し、これらのガラスの性質の相違から  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラス中の硫黄および酸素の結合状態について究明している。その結果、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスおよび  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスの種々の物理的性

質の相違は、主として Ge-O 結合および Ge-S 結合の結合力の差によって説明できること、また  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスの赤外線吸収において、 $\text{Na}_2\text{S}$  の量が増加するとともに Ge-S-Ge 結合による吸収帯が現われはじめることから、ガラス中では硫黄はガラス構造中の架橋位置に存在する酸素と選択的に置換して、架橋硫黄として網目を形成することを明らかにしている。

第4章では、 $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスの感光性について、光励起によるガラスの暗化や温度および時間の関数としての退色について究明している。その結果、ガラスを暗化させるためには約  $405\text{ m}\mu$  の波長の光が有効であり、光照射による暗化の程度はアルカリ量が増大するとともに小さくなること、この系のガラスに種々の添加物を添加した場合、暗化度に及ぼす影響は  $\text{PbS}$  を除いてほとんどないこと、また暗化—退色のサイクルによる暗化度の疲労は認められないことなどを明らかにしている。一方、退色については温度の上昇とともに退色度は増大することを確かめている。退色過程の活性化エネルギーは  $9\sim 10\text{ kcal/mol}$  であることおよび暗化・退色の応答速度の値などから考察して、感光の機構は光励起された電子—正孔対の挙動に強い関連があると思われることを結論している。

### 論文審査の結果の要旨

最近、赤外透過用材料、半導体材料および光情報処理用材料などとして、カルコゲン化物ガラスが開発されているが、酸化物とカルコゲン化物とを含むオキソ硫化物ガラスにおいては、その物性および構造については不明な点が多い。著者は、この種のガラスとして  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}$  および  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  の2成分系オキソ硫化物ガラスをとりあげ、そのガラスのガラス化領域、密度、硬度、弾性的性質、熱膨脹係数、赤外線吸収スペクトルなどの測定およびX線によるガラス構造中の原子の状態分析を行ない、この種のガラスの物理的性質および構造を明らかにしており、その主な成果は次の通りである。

(1) これらのガラスのガラス化領域を決定し、酸化物系ガラスの場合と比較検討し、その結果、 $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系および  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスでは、ガラス化領域は酸化物系ガラスの場合とほぼ同じであること、これらの系のガラスの着色状態は、ガラスの構造が  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系および  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスの構造と類似していることによって説明できることを明らかにしている。一方、 $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスでは、そのガラス化領域は  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスのそれよりもはるかに広いこと、およびガラスの着色は認められないことなどを確かめている。

(2)  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスについて、X線マイクロアナライザーを使用して、ゲルマニウムの  $K_\alpha$  線、 $K_\beta$  線、 $L_\alpha$  線、 $L_\beta$  線の発光スペクトルをもとめ、その化学シフトを  $\text{GeO}_2$  結晶、 $\text{GeS}_2$  ガラス、 $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスおよび結晶の場合と比較することによって、 $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラス中のゲルマニウムイオンの結合状態を究明している。その結果、 $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスの発光スペクトルの波長位置の変化は、ゲルマニウムイオンの配位数変化や隣接原子の相違に敏感に対応し、 $\text{Na}_2\text{S}$  が  $0\sim 8$  モル%の濃度域では  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスの場合と同様にゲルマニウムイオンの6配位化が進行すること、さらに  $\text{Na}_2\text{S}$  の量が増加すると、ガラス中では Ge-S 結合が多く形成され、その結果4配位のゲルマニウムイオンが再び増加することなどを確かめている。

(3)  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{S}$  系ガラスおよび  $\text{GeO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  系ガラスの種々の物理的性質および赤外線吸収スペクトル

を測定し、これらのガラスの性質の相違から  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラス中の硫黄および酸素の結合状態について究明している。その結果、 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスおよび  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  系ガラスの種々の物理的性質の相違は、主として Ge-O 結合および Ge-S 結合の結合力の差によって説明できること、また  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスの赤外線吸収において、 $\text{Na}_2\text{S}$  の量が増加するとともに Ge-S-Ge 結合による吸収帯が現われはじめることから、ガラス中では硫黄はガラス構造中の架橋位置に存在する酸素と選択的に置換して、架橋硫黄として網目を形成することを明らかにしている。

(4)  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{S}$  系ガラスの感光性について、光励起によるガラスの暗化や温度および時間の関数としての退色について究明している。その結果、ガラスを暗化させるためには約  $405\text{ m}\mu$  の波長の光が有効であり、光照射による暗化の程度はアルカリ量が増大するとともに小さくなること、この系のガラスに種々の添加物を添加した場合、暗化度に及ぼす影響は  $\text{PbS}$  を除いてほとんどないこと、また暗化—退色のサイクルによる暗化度の疲労は認められないことなどを明らかにしている。一方、退色については、温度の上昇とともに退色度は増大することを確かめている。退色過程の活性化エネルギーは  $9\sim 10\text{ kcal/mol}$  であること、および暗化・退色の応答速度の値などから感光機構を推論している。

以上要するに、本論文は硫化ナトリウムを含む酸化物 2 成分系ガラスについて、種々の物理的性質および構造など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。