

氏 名	河 本 洋 二 かわ もと よう じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 532 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	硫化物ガラスの物性と構造

(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 As-S, Ge-S の各 2 成分系, As-S-Sb および As-S-Ge の各 3 成分系ガラスについて, 熱膨脹係数, 比重, 屈折率, ビッカース硬度, 粘度, 濃塩酸および二硫化炭素によるガラスの溶解量, 可視部吸収スペクトル, 赤外部吸収スペクトルなどの測定および示差熱分析, X線解析などを行ない, この種のガラスの構造を明らかにして研究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-S 系ガラスについて究明し, (1) As_2S_3 ガラスの構造は, As_2S_3 結晶と類似して層状構造を示しているが, 結晶より層間隔が広がっており, 開放的で乱れた構造を示していること, (2) $As_2S_x (x>3)$ 組成のガラスでは, 硫黄は鎖状で砒素と砒素との間に入るが, 硫黄の含有量が $As_2S_8 \sim_{10}$ の組成よりも多くなると八員環状として層構造中の空隙にも入ることなどを認め, さらに (3) $As_2S_x (x<3)$ 組成ガラスでは, As_2S_3 組成より硫黄の含有量が減少することにより, 一部の As-S-As 結合中の砒黄がとれて, As-As 結合がガラス構造中に形成され, そのために層構造にひずみが生じ, 層間隔が広がり, 層の厚さが増すことなどを明らかにしている。

第 2 章では, As_2S_3 - Sb_2S_3 系のガラスについて, ガラス構造解析を行ない, この系のガラスでは, As_2S_3 および Sb_2S_3 の各構造単位は無規則に入りまじっているのではなく, 各構造単位はそれぞれある大きさの集団をつくって混在しており, 両集団が接しているところでは, As-S-Sb 連鎖をつくりガラスを形成していると述べている。

第 3 章では, As_2S_3 - Sb_2S_3 -S 系ガラスについて究明し, この系のガラスでは, 硫黄は最初鎖状で As_2S_3 成分の集団にのみ入りこみ, ガラス構造は $As_2S_x (x>3)$ の成分の集団と Sb_2S_3 成分の集団との混在したものとなり, 両集団が隣接しているところでは, As-S-S-Sb 連鎖が生じるものと考えられること, さらに硫黄含有量が多く, 安定なガラスがえられる組成領域では $As_2S_x (x>3)$ 成分の集団中に硫黄は鎖状として入ると同時に, 一部は八員環状として入ることなどを明らかにしている。

第 4 章では, Ge-S2 成分系ガラスについて究明し, この系のガラス化領域としては, 第 1 ガラス化領

域 ($\text{GeS}_2 \sim \text{GeS}_9$) と第2ガラス化領域 ($\text{GeS}_{1.3} \sim \text{GeS}_{1.5}$) とがあることを明らかにし、第1ガラス化領域のガラス構造については、 GeS_2 組成に硫黄が加わると、 $\text{GeS}_{4 \sim 5}$ の組成までは硫黄はゲルマニウムとゲルマニウムとの間に鎖状で入り、ゲルマニウムとともに三次元網目構造を形成すること、 $\text{GeS}_{4 \sim 5}$ 組成以上に硫黄が入ると、硫黄は鎖状のほかに八員環状としても入ること、さらに第2ガラス化領域のガラスは GeS_2 - GeS 系ガラスと考えられ、その構造はアルカリ珪酸塩ガラスと同じような考え方、すなわち GeS_4 四面体の網目形成成分と GeS_6 六面体の網目修飾成分とからなる構造をとるものとみなしうることを述べている。

第5章では、As-S-Ge 系のガラスについてガラス化全領域にわたって GeS_2 の構造単位が主成分であるが、組成の異なる種々の領域においては、 GeS 、 As_2S_2 、鎖状硫黄、八員環状硫黄などが構造単位として存在することを認めている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、最近新しい応用が期待されているカルコゲン元素を主体とする特殊ガラスの中で代表的な硫化物ガラスについて、その比重、粘度などの物理的性質、濃塩酸および二硫化炭素によるガラスの溶解量、可視部吸収スペクトル、赤外部吸収スペクトルなどの測定および示差熱分析、X線解析などを行ない、この種のガラスの構造を明らかにした研究であって、その主な成果は次の通りである。

(1) As-S 系ガラスについては、 As_2S_3 ガラスの構造はその結晶と類似して層状構造であるが、結晶よりも層間隔が広がっていること、 $\text{As}_2\text{S}_x (x > 3)$ 組成のガラスでは硫黄は鎖状で砒素と砒素との間に入るが、硫黄の含有量が $\text{As}_2\text{S}_{8 \sim 10}$ の組成以上になると八員環状としても層構造中の空隙に入ることなどを認め、さらに $\text{As}_2\text{S}_x (x < 3)$ の組成のガラスでは、一部の As-S-As 結合中の硫黄がとれて、As-As 結合が形成されることなどを明らかにしている。

(2) As_2S_3 - Sb_2S_3 系のガラスでは、 As_2S_3 集団と Sb_2S_3 集団とが構造単位として混在しており、両集団が接しているところでは As-S-Sb 連鎖が生じていることを認めている。

(3) As_2S_3 - Sb_2S_3 -S 系ガラスでは、硫黄ははじめ鎖状で As_2S_3 成分の集団にのみ入り、ガラスの構造は $\text{As}_2\text{S}_x (x > 3)$ 成分の集団と Sb_2S_3 成分の集団が混在したものとなり、両集団が接したところでは、As-S-S-Sb 連鎖が生じると考えられること、さらに硫黄の含有量が多い場合には、 $\text{As}_2\text{S}_x (x > 3)$ 成分の集団に硫黄が鎖状および八員環状として入ることを認めている。

(4) Ge-S 系ガラスについて、ガラス化領域として第1ガラス化領域 ($\text{GeS}_2 \sim \text{GeS}_9$) と第2ガラス化領域 ($\text{GeS}_{1.3} \sim \text{GeS}_{1.5}$) とがあることを確かめ、第1ガラス化領域のガラスの構造については、 GeS_2 組成に硫黄が加わると、 $\text{GeS}_{4 \sim 5}$ の組成までは硫黄は鎖状で入るが、 $\text{GeS}_{4 \sim 5}$ 組成以上に硫黄が入ると八員環状として入ること、第2ガラス化領域のガラスの構造はアルカリ珪酸塩ガラスと同じように考えられること、すなわち GeS_4 四面体の網目形成成分と GeS_6 の網目修飾成分とからなることを明らかにしている。さらに As-S-Ge 系のガラスでは、ガラス化全領域にわたって、 GeS_2 の構造単位が主成分であることを認めている。

以上要するに、本論文は特殊ガラスである硫化物ガラスについて、その構造の特徴を明らかにしたものの

であり、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。