値が得られた。Huggins¹¹⁾の式を用いた計算値は実験値と良好な一致を見、加成律が成立つことが認められた。

5) 屈折率も比重と同様に Bi_2O_3 の含有量によって変化し、1.53~1.79の値が得られこの場合にも加成律が成立した。

6) 2 mm 厚の板状試料の測定では、可視光線透過率は Bi_2O_3 の含有量によって透過する光の波長が長波長側にずれる傾向が見られ、赤外線透過率では吸着によると思われる OH 基による 3μ 付近の吸収帯が現われ、また cut-off length は 5.1μ 程度であった。KBr 錠剤法による赤外線吸収スペクトルには OH 基による吸収帯の他、Si-O、 CO_3^{2-} による吸収帯も現われた。OH 基、 CO_3^{2-} による吸収帯は Na_2O の含有量の増加にしたがって鋭くなる様子が見られた。

7) 体積固有抵抗は 350°C において $10\sim 10^5(\Omega\text{cm})$ であって、 Na_2O の量が増加するにしたがって抵抗値は減少する傾向が見られたが、幾つかの試料では $\log \rho - 1/T$ 間に直線関係は見られず、 Na^+ イオンによるイオン伝導だけでなく Bi による電子伝導もあるのではないかと推察される。

8) 誘電率 (ϵ) と誘電損失角 ($\tan \delta$) は $\epsilon=13.7\sim 15.8$, $\tan \delta=0.001\sim 0.007$ の値が得られた。

9) X 線回折の結果この系のガラスにおいてもガラス特有なハローが現われたが、これは Na_2O の増加にしたがって約 $2\theta=28^\circ$ から 31° 位まで移動した。

文 献

- 1) E.R. Riegel and D. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* **17**, 88-92 (1934).
- 2) M.S.R. Heynes and H. Rawson, *J. Soc. Glass Tech.* **41**, 347 T-49 T (1957).
- 3) P.L. Baynton, H. Rawson, and J.E. Stanworth, *Proc.*

- 4th Int Cong. Glass.*, 52-61 (1956).
- 4) 今岡 稔, 工化 **64** [5] 871-78 (1961).
- 5) B.H.V. Janakirama Rao, *J. Am. Ceram. Soc.* **45** [11] 555-63 (1962).
- 6) C. Hirayama and E.C. Subbarao, *Physics Chem. Glasses.* **3** [4] 111-15 (1962).
- 7) A. Bishay and C. Magharabi, *Physics Chem. Glasses.* **10** [1] 1-11 (1969).
- 8) 森谷太郎, “ガラス工学ハンドブック” 朝倉 (1963). p. 2 17, p. 177, p. 91.
- 9) 森谷太郎, “ガラス工学ハンドブック” 朝倉 (1963). p. 51.
- 10) 高橋健太郎, “横浜国大工学部紀要” **1**, 145 (1951).
- 11) M.L. Huggins and K-H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* **26** [1] 4-11 (1943).
- 12) H. Scholze, *Glastech. Ber.* **32**, 142-52 (1959).
- 13) R.V. Adams and R.W. Douglas, *J. Soc. Glass Tech.* **43**, 147 T-58 T (1959).
- 14) 水島三一郎, “赤外線吸収とラマン効果” 共立 (1963); M. Heaton and H. Moore, *J. Soc. Glass Tech.* **41**, 3 T-85 T (1957); K.E. Lawson, “Infrared Absorption of Inorganic Substances” Reinhold (1961).
- 15) E. Rasch and F.W. Hinrichsen, *Z. Elektrochem.* **14**, 41 (1908).
- 16) A.E. Owen and R.W. Douglas, *J. Soc. Glass Tech.* **43**, 159 T-78 T (1959).
- 17) 並河洋, 窯協 **76** [3] 64-71 (1968); **77** [2] 46-64 (1969).
- 18) 小久保正, 窯協 **77** [9] 293-01 (1969).
- A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.* **47** [3] 107-15 (1964). R.C. Anderson and A.L. Friedberg, “Symposium on Nucleation and Crystallization in Glass and Melts”: The American Ceramic Society, Inc. (1962) p. 29-34.
- 19) 日本化学会編, “化学便覧” 丸善 (1962) p. 1003, p. 1013.
- 20) 日本化学会編, “実験化学講座” 4. 固体物理化学 丸善 (1956) p. 254.
- 21) H.P. Klug and L.E. Alexander, “X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials” New York J. Wiley and Sons (1962) p. 595.
- 22) 今岡 稔, 窯協 **67** [11] 364-77 (1959).

(12/1/1969 受付)

ノート・Note

Note・ノート

紫外線照射によるガラスの電気的特性の変化

大岡 一夫*・岸 井 貫**

(東京芝浦電気株式会社 * 硝子技術部 ** 材料研究所)

Changes of Electrical Properties in Glass Caused by Ultra-Violet Irradiation

By

Kazuo ŌOKA and Tōru KISHII

(Tokyo Shibaura Electric Co.)

著者らは、紫外線照射によって硼酸塩または硼珪酸塩ガラスが収縮し、照射された表面層内に応力を発生させ

ることを見出した。ガラス構造の収縮は、非架橋酸素イオンが架橋酸素イオンに変換すること、およびその酸素

イオンの近くにアルカリイオンが捕獲ないし固定されることを仮定して説明された¹⁾。このような構造変化がガラスの電気的性質に影響するであろうと予想して、照射されたガラスの電気特性を測り、照射されないガラスのそれと比較した。

テレックス・ガラス (SiO_2 80, B_2O_3 13, Al_2O_3 2, Na_2O 4.5, K_2O 0.5 wt%) の $0.2 \times 30 \times 30$ mm の板を使い、 30×30 mm の二面を光学研磨し、各面 1000 時間ずつ、合計 2000 時間にわたり紫外線をあてた。この処理は板全体に収縮を起させるのに十分であった²⁾。比較のために、照射されないままの板も作った。

図-1 は、複素誘電率の実数部 ϵ' および虚数部 ϵ'' を、周波数の関数として示した。これらは電気試験所 並河洋氏により測定された。方法は文献 3) に報告されている。 ϵ'' は直流伝導の寄与を除いて算出された。図-2, 3, 4 はそれぞれ直流比抵抗、誘電率, $\tan \delta$ であり、後二者

Fig. 1. Dielectric constants ϵ' and ϵ'' as functions of frequency.

Fig. 2. Volum resistivity as functions of the reciprocal of absolute temperature.

Fig. 3. Percent change of dielectric constant ϵ' at 50 Hz as functions of temperature. The subscript r.t. indicates "room temperature".

Fig. 4. Change of $\tan \delta$ at 50 Hz as functions of temperature.

はシェリング・ブリッジで測定された。図-3 中の $\epsilon'_{r.t.}$ は常温での ϵ' を表わす。

アルカリを含有するガラスの場合、直流電気伝導はアルカリイオンの移動による。抵抗値は、可動アルカリイオンが多く、その易動度が大きいほど小さい。また 10^6 Hz 以下の低周波で ϵ'' が増加するのは、イオン緩和現象の寄与のためである¹⁾。すなわち、印加される交流電圧に応じてイオンが位置を変え、あるいはイオンを含んで作られた電気双極子系が配向を変えること、およびこれらの変化には、電圧の周期と近似した緩和時間が必要であることが、誘電損失を発生させ、 ϵ'' を緩和時間に対応する周波数の近くで増大させる。

紫外線照射による比抵抗の増加とイオン緩和損失の低下（低周波での ϵ' の低下）とは、いずれもガラスの網目構造が緊密化（収縮）し、かつアルカリイオンの一部が捕獲、固定されたため、可動アルカリイオンの数と易動度が低下したからだと説明できる。 ϵ'' の低下もまた、イオン緩和現象の寄与が減ったためとして説明でき、比抵抗増加や ϵ'' の低下と同じ原因をもっている。比抵抗増加および ϵ'' の低下は、図-4 の $\tan \delta$ の低下の一要因でもあろう。周波数- ϵ'' 曲線に見られるはずのイオン緩和損失のピークの位置は、実験できる周波数域の制限のために、確定されなかった。 ϵ' および $\tan \delta$ の温度依存性には、紫外線照射の影響はほとんどなかった（図-3,4）。

ϵ' と ϵ'' の顕著な変化は、図-1 の高周波域にも見られ

る。紫外線照射により ϵ' が減り、 ϵ'' がかなり増大する。これに対する一つの可能な説明は、非架橋酸素イオンが架橋イオンに変わるため、網目構造の連結度が増し、その固有振動の周波数が低下したので、 10^6 Hz 以上の高周波域にある変形損失のピーク位置が低周波側へずれ、ピークの裾が 10^6 Hz 以下の周波域へ現われたというものである。 10^6 Hz 付近では、網目変形の振動形態の一部は、交流電界に追いつかなくなり、 ϵ' へ寄与しなくなるため、 ϵ' が減る。

われわれのガラス試料の誘電特性を測定し、また結果について貴重な見解を示された電気試験所並河洋氏に深く謝意を表す。

文 献

- 1) 大岡一夫, 岸井貫, 窯協 76 [1] 6 (1968).
- 2) 同上, 同 76 [9] 305 (1968).
- 3) 並河洋, 熊田虔, 同 76 [3] 64 (1968).
- 4) A.E. Owen, "Progress in Ceramic Science" Volume 3 (1963), p. 155. Published by Pergamon Press.
(10/27/1969 受付)

Thermal Expansion of Arsenic-Sulfur Glasses

By

Yoji KAWAMOTO and Shoji TSUCHIHASHI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University, Rokkodai, Kobe)

As-S 系 ガ ラ ス の 熱 膨 脹

河 本 洋 二・土 橋 正 二

(神戸大学理学部)

Some properties and the structure of the glasses in the system As-S have previously been reported^{1)~3)}.

However its thermal properties have not been studied yet. The purpose of this note is to report the thermal expansion of the As-S glasses and how the result can be explained with the structural models for the As-S glasses described in the previous paper³⁾.

The composition of glasses chosen for study are as follows, $\text{As}_2\text{S}_{2.7}$, $\text{As}_2\text{S}_{2.85}$, As_2S_3 , As_2S_4 , As_2S_6 , As_2S_7 , As_2S_9 , As_2S_{12} . The glasses were prepared by melting together high purity elements in evacuated, sealed Pyrex tubes which were placed in a rocking furnace at 600°C for several hours.

A tube-type vitreous-silica dilatometer and differential gaging electronic comparator were used to measure the thermal expansion and the softening temperature (A_t), transformation temperature (T_g) and linear coefficients of thermal expansion from room temperature to T_g and T_g to A_t (α_1 and α_2 , respectively) were determined from the expansion curves.

Before the measurement the specimen, a bar of about $(3-4) \times (3-4) \times (20-25)$ mm, was annealed at near the transformation temperature for one hour and cooled gradually to room temperature in the furnace. The heating rate in the measure-

ment was controlled to be about $2^\circ\text{C}/\text{min}$. The results are shown in Fig. 1 and 2.

As can be seen from the figures, each value does not change linearly in proportion to S content but maxima in T_g and A_t and minimum in α_1 were observed on the point of As_2S_3 . These phenomena can be interpreted qualitatively as follows.

According to the structural informations for the As-S glasses previously reported³⁾, $-\text{As}-\text{S}-\text{As}-$ linkages are replaced with $-\text{As}(\text{S})_n-\text{As}-$ linkages with increasing S content above As_2S_3 and the structure of glass approaches to that of plastic S with further addition of S. On the other hand S in $-\text{As}-\text{S}-\text{As}-$ linkages is eliminated and $-\text{As}-\text{As}-$ bonds are formed with decreasing S content below As_2S_3 . While the bond strengths of both S-S bond (33.4 ± 4.8 kcal/mole) and As-As bond (32.1 kcal/mole) are considerably lower than that of As-S bond (61 kcal/mole). Therefore T_g and A_t show the maxima in As_2S_3 composition and their values decrease as the S content increases or decreases.

The increase in α_1 with an increase of S content above As_2S_3 is probably attributed to that S has large thermal coefficient of linear expansion. However with decreasing S content below As_2S_3 , α_1 is found to increase again.