カルコゲン化物ガラスの赤外線吸収スペクトル に及ぼす酸化物の影響*

南 努** 伴 毅***
吉 田 昭彦*** 田 中 雅 美****

The Effect of Oxide Impurities on Infrared Absorption Spectra of Chalcogenide Glasses

by

Tsutomu MINAMI, Tsuyoshi BAN, Akihiko YOSHIDA and Masami TANAKA

(Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture, Sakai)

Hereunder is presented the report on the investigation of the infrared absorption spectra in a variety of chalcogenide glasses. The absorption band at about $12.5\text{--}12.7\mu$ observed for As-S glasses prepared by the evaporation and/or distillation methods (Refs.12 and 14) was formally attributed to the vibration of As=S bond in $\text{AsS}_{2.5}$ component and/or to the AsS component included in a glass (Ref.13). The corrected assignment of the band in this region is given by the present investigation to be due to the vibration of As-O bond. On the basis of this assignment the oxidation process in the above evaporation and distillation procedures is suggested for the preparation of As-S glasses. Two absorption bands near 15 and 21μ for As-S glasses shifted respectively from 15.2 to 14.5μ and from 20.5 to 21.1μ as the arsenic content decreased, provided that the thickness of the glasses was controlled within $0.1\text{--}0.2\text{ mm}$. Correspondingly the relative intensity of the former band decreased and that of the latter increased. A possible structure coincident with these results is the formation of $\text{AsS}_{2.5}$ component including the dative As $\rightarrow$ S bond in glasses in the $\text{AsS}_{1.5}$ -S system. The following absorption bands are attributed to the contamination with oxygen: about 12.6 and 16μ bands in As-Se and As-Se-Te glasses, $11.2\text{--}11.4$ and $13.6\text{--}13.7\mu$ bands in Ge-As-Te glasses, $10.2\text{--}10.4$ and $13.9\text{--}14.5\mu$ bands in Si-As-Te glasses. These bands, except the bands due to the Si-O bond in Si-As-Te glasses, can be eliminated by the melting procedure in carbon-coated silica glass ampule. The oxide-free As-Se, As-Se-Te and Ge-As-Te glasses show good transparency up to about 20μ , whereas As-S glasses up to about 13μ ; the uniform transmission is limited by about 10μ for Si-As-Te glasses contaminated with oxygen because the reduction of SiO_2 by carbon is thermodynamically impossible.

(Received Dec. 21, 1970)

1 緒 言

カルコゲン化物ガラスは、スイッチング現象や記憶作用を示すことが知られて以来、新しい電気材料として注目されており、¹⁾ 一方では耐水性、耐酸性などに優れた近赤外部から赤外部の領域におけるカットフィルターや、²⁾ 赤外線透過ガラスのような光学材料としてその応用が広がっている。^{3,4)}

赤外線透過材料としてみた場合、透過限界波長を拡大することは実用上かなり有用なことであるが、試料生成過程中に混入した酸素によって形成される酸化物のために、その透過限界が著しく妨げられる場合が少

なくない。^{5,6)} また赤外線吸収スペクトルについては、カルコゲン化物ガラス全般にわたって、見出される吸収帯の帰属がまだ充分になされていないのが現状である。たとえば、最も単純な系の一つである As-S 系ガラスについてはかなりの報告があるが、^{3,7)~10)} それらの多くは 25μ より短波長側に見出される吸収帯の一部は As-S⁶⁾ 結合の振動によるとしているのに対して、Hiltonらのように、それらを As-S 結合によるのではなく、酸化物によるとしている例もある。¹¹⁾

ところで、Glassner によれば種々の酸性物の生成自由エネルギー(ΔG)は、約 $500\text{--}1400^\circ\text{C}$ の温度域で $|\Delta G(\text{SiO}_2)| > |\Delta G(\text{CO})| > |\Delta G(\text{GeO}_2)| > |\Delta G(\text{As}_2\text{O}_3)| > |\Delta G(\text{TeO}_2, \text{SeO}_2)|$ であることが報告されている。このことから判断すると、カルコゲン化物ガラス骨格を構成

* 原稿受理 昭和45年12月21日

** 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町

*** 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町

**** 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町

する成分によって形成される酸化物の多くは、炭素で還元され得ることがわかる。⁽¹⁶⁾ 酸化物を炭素によって取り除くことができれば、透過限界を拡大させることができるだけでなく、酸化物による吸収帯の確認にも役立つことが期待される。そのためには試料の調整に用いるガラスアンブル中に、あらかじめ炭素をコーティングしておくのが一つの有効な方法であると考えられる。^{*1}

著者らはさきに、常圧蒸着法⁽¹²⁾で生成した試料について見い出された吸収帯の経験的帰属を行なったが、⁽¹³⁾ 上述の方法を適用するなどして、さらに研究を続けたところ、一部に問題のあることがわかってきた。ここでは、As-S 系ガラスのそのような問題点についてまず検討する。そして As-S-Te 系、As-Se 系、As-Se-Te 系、Ge-As-Te 系、Si-As-Te 系などに対しても同様の方法を適用して、酸化物成分の混在に基因する吸収帯の判定を行ない、その成分を除くことによって、赤外線透過限界波長をどの程度まで拡大できるか調べた結果を報告する。

2 実験

2.1 試料の調製

As-S 系ガラスは、^{(12)*2} (1)常圧蒸着法、^{(14)*3} (2)常圧蒸留法、(3)ヒ素 (99.9999%) とイオウ (99.9%) とを減圧封管中で加熱融解する方法および(4)石英管にカンタル線を巻いて、ステンレス板によって熱放散を防いだ炉を作り、上記(3)で得られた試料を原料パッチとして、約 1 気圧の純窒素^{*4}を充てんした箱の中で、(1)と同様の方法で蒸着させる方法（以下この方法で得られた試料を、窒素ガス中での蒸着試料と呼ぶ）などによって試料を得た。

As-S-Te 系は、前記(2)の方法で得られた試料に相当量のテルル (99.999%)⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾を添加して、減圧封管中で加熱融解して試料を得た。また As-Se 系、As-Se-Te 系、Ge-As-Te 系および Si-As-Te 系は、高純度の元素を適当な組成比に調合した原料パッチを、減圧の石英ガラス・アンブル中で加熱融解後、空中放冷して得た。原料として用いた元素の純度は、セレンとケイ素が 99.999%，ゲルマニウムが 99.999999% である。また加熱融解の温度と時間は、As-Se 系と As-Se-Te 系は 700℃ で数時間⁽¹⁷⁾、Ge-As-Te 系と Si-As-Te 系は

1100℃ で 12~20 時間である。⁽¹⁸⁾ なお As-S 系と As-S-Te 系は、封管法の場合通常 550℃ で数時間であるが、2.2 で述べる方法によって炭素をコーティングしたアンブルを用いるときは、ガラス中に混在する酸化物成分と炭素との反応の平衡状態に対する配慮から、融解温度は 700℃ にした。

2.2 炭素のコーティング

原料の加熱融解に用いる石英ガラス・アンブルの内壁に炭素をコーティングするのは、次の方法によった。真空ポンプで排気しながら、1100℃ で約 30 分空焼きしたのち、ベンゼン（試薬特級）の蒸気をごくわずかずつ導入した。この操作によってベンゼンは熱分解し、黒色で光沢のある炭素コーティングされた石英ガラス・アンブルが得られた。このような熱分解は 1100℃ より低い温度では非常に遅く、しかも付着力も弱かった。

2.3 赤外線吸収スペクトルの測定

日立赤外分光光度計 EPI-2G 型と、同 EPI-G₂ 型を用いて、2.5~25 μ の範囲の赤外線吸収スペクトルを測定した。

3 結果と考察

Fig. 1 は本研究で使用したおもな試料の組成を三角図で示したものである。図中、白丸は粉末 X 線回折法により、結晶によるピークが認められなかったもの、黒丸はそれが認められたものであることを意味する。これらの結晶ピークを ASTM カードのデータをもとに同定を試みたが、テルルやヒ素のような単体を除くと、ほとんど同定はできていない。ここでは白丸の試料のみについて、赤外線吸収スペクトルを調べた。なお試料組成は、ヒ素原子 1 個に対する他原子の割合を As

○ glassy, ● crystalline. The enclosed areas are the glass forming region. — Refs 15 and 16, - - - Ref 17, — Ref 41, - - - - Ref. 43.

Fig. 1. Compositional diagrams of the materials prepared (in atom. %).

*1 酸化物ガラスと異なり、カルコゲン化合物ガラスは封管中で試料を生成する方法がよく用いられる。

*2 蒸着ガラス膜を連続的に生成させるために、原料パッチの加熱を中断することなく、ターゲットの交換を大気中行なう操作が含まれている。

*3 連続的な生成はできないが、パッチを数時間で蒸留して凝縮させ、板状ガラスを得ることができる。常圧蒸着法も蒸留法も、大気とのシャ断は必ずしも充分ではないが、均質、無泡性で、透明度のよいガラスを比較的容易に得ることができる。

*4 アセトンドライアイス寒剤で冷却したガラス管中を通して水分を除き、500℃ に加熱した銅網の中を通して酸素を除いた。

S_x , $AsSe_xTe_y$, Ge_xAsTe_y のような化学式で表わすことにする.

3・1 As-S 系

3・1・1 12.5~12.7 μ 付近の吸収帯 緒言でも述べたように, 著者らはさきに, 2~25 μ の範囲で見出される吸収帯の経験的帰属を行なった. そのうち, 12.5~12.7 μ (800~790 cm^{-1}) 付近に見出される吸収帯を $AsS_{2.5}$ 構造単位中の二重結合性の増した As-S 結合 (As=S 結合) の振動と, ガラス中に溶け込んだ AsS 成分によるものであると推論した. しかしながら, この推論には問題のあることがわかってきたので, この点についてまず調べてみよう.

Fig. 2 と Fig. 3 に, As-S 系の膜状ガラスと板状ガラスについて得られた結果を示す. そして参考のために Fig. 4 に Vaško らによる As_2O_3 の結果を, 後に必要となる SeO_2 および TeO_2 のスペクトルとともに示す. なお前報で明らかなように, 2.5~9 μ の範囲には吸収帯はなく, ほとんど直線的な透過性を示した. それで, 特に必要のない限り, 9~25 μ の範囲のスペクトルを示す.

Fig. 2 の(a)と(b)は文献¹³⁾に報告したうちの一部で, 常圧蒸着法で得られた試料の測定結果であり, 12.5~12.7 μ に吸収帯がみられる. 一方, (c)と(d)は2・1の(4)で述べた方法によって得られた窒素ガス中での蒸着試料で, それぞれ(a)と(b)に近い組成のものである. この(c)と(d)には 12.5~12.7 μ 付近に吸収帯がみられない.

Composition (thickness in mm) (a) $AsS_{1.66}(0.10)$, (b) $AsS_{4.30}(0.08)$, (c) $AsS_{1.50}(0.10)$, (d) $AsS_{4.25}(0.13)$

Fig. 2. Infrared absorption spectra of As-S glass films (a) and (b) are the spectra for samples directly prepared by using the evaporation apparatus reported in Ref. 12. (c) and (d) are for samples directly prepared by the evaporation in dry nitrogen gas.

Composition (thickness in mm) (a) $AsS_{2.60}(2.00)$, (b) $AsS_{1.63}(1.21)$, (c) $AsS_{2.60}(0.50)$, (d) $AsS_{3.00}(1.50)$

Fig. 3. Infrared absorption spectra of As-S glass plates. (a) is the spectrum for the sample directly deposited by using the distillation apparatus shown in Ref. 14, the dashed line in the spectrum is for the sample, the thin surface layer of which was removed by polishing. (b) is for the sample prepared by the same technique as (a), the dashed line is for the same sample remelted in carbon-coated silica glass ampule. (c) is for the rapidly cooled sample obtained by dipping the condensate depositor into water during the distillation by the above apparatus. (d) is for the sample prepared by melting the mixture of pure arsenic (99.9999%) and sulfur (99.9%) in evacuated glass ampule.

(a) cubic As_2O_3 , (b) monoclinic As_2O_3 , (c) glassy As_2O_3 , (d) crystalline SeO_2 , (e) crystalline TeO_2 (paratellurite)

Fig. 4. Infrared absorption spectra of As_2O_3 ¹⁹⁾, SeO_2 ²⁰⁾ and TeO_2 .

Fig. 3 の(a)は、常圧蒸留法¹⁴⁾で得られた試料のうちで、 12.5μ 付近に吸収帯が認められたものである。そしてこの試料の片面（蒸留によって凝縮物受器に凝縮させたときの上面）を、表面の凹凸がなくなる程度に研磨すると、点線のようにこの吸収帯は消えた。(b)は(a)と同じく常圧蒸留法で得られた試料のうちで、 12.5μ 付近に吸収帯が認められたもの（実線）を、炭素コーティングしたアンブルを使って 700°C で再熔融することによってこの吸収帯は消えて点線ようになったことを示している。⁵⁾ なおこのような再熔融によっても 15μ 付近の吸収帯が消えないことは、後に述べる As-Se 系や As-Se-Te 系との比較において注目する。また図には示されていないが、 CS_2 による非常に鋭い吸収帯が 6.56μ (1523cm^{-1})²¹⁾ に観測された。(c)は同じく蒸留中に、蒸留を中断して、水中に試料を投入して得られた急冷試料について測定した結果の一例である。このような試料では、この例のように $12.5\sim 12.7\mu$ 付近に吸収帯がないか、あっても非常に弱かった。(d)は高純度のヒ素とイオウを減圧封管中で加熱融解して得られた試料についての測定結果であって、 $12.5\sim 12.7\mu$ 付近に吸収帯が認められない。

さらに Fig. 4 で見られるように、 As_2O_3 は 12.5μ 付近に鋭く強い吸収帯がある。Adams²²⁾ によれば、 As_2O_3 においてみられるこの吸収帯は、角錐状 AsO_3 グループの 2 重縮重振動である。

以上のようなことを総合して判断すると、 $12.5\sim 12.7\mu$ 付近の吸収帯は、As-S 系ガラスの一部が酸化されて生じた As-O 結合の振動に基因するものであると結論される。

この結論をもとに、さきに報告した常圧蒸着法¹²⁾や常圧蒸留法¹⁴⁾によって試料を生成させる場合の問題点を次に若干考察する。

これらの方法は先にも述べたように、原料中に含まれる不揮発性不純物の混入を防止でき、比較的容易に種々の形状の無泡性 As-S 系ガラスを調製できるが、常圧蒸着法で得られる試料には、この $12.5\sim 12.7\mu$ 付近の吸収帯が常に見られ¹³⁾、常圧蒸留法によった場合には、この吸収帯が認められる場合と認められない場合がある²³⁾。そしてこの吸収帯が As-O 結合の振動によるものであることを考慮すると、常圧蒸着法の場合にはある程度の酸化はまぬがれ難く、常圧蒸留法では、酸化される場合とされない場合があることがわかる。

そして常圧蒸留法で生成させた場合、Fig. 3 の(a)に示したように、この吸収帯の見られる試料でも、その表面をわずかに研磨することによって消え、また蒸留

の途中で凝縮物受器をとり出して水中で急冷することによって得られた試料には、Fig. 3 の(c)のように、この吸収帯は認められない。これらのことから、蒸留中にはイオウを含む還元性蒸気が蒸留器内に満ちていて、凝縮物の酸化が妨げられているが、その系が充分密閉されていないと、還元性蒸気が凝縮する冷却過程に空気が混入して、表面層が酸化されたものと考えられる。

文献 24) によると、五硫化ヒ素は、 500°C で熱分解して三硫化ヒ素とイオウになると記述されている。そして、As-S 系ガラスを 500°C より低い温度と、それより高い温度で熱処理して、 $12.5\sim 12.7\mu$ の吸収帯が 500°C より低い温度では現われ、それより高い温度では消えるという実験結果をさきに得たので、これは上記の文献に記述されている反応が、ガラス中でも起こっているものと解釈した。しかし、今回この吸収帯が $\text{AsS}_{2.5}$ 構造単位中の As=S 結合の振動によるのではなく、As-O 結合の振動によることが明らかにされた。したがって、さきの解釈は訂正されるべきであって、大気とのシャ断が充分でない条件のもとでは、比較的低温域（約 500°C 以下）で酸化され、高温域でその酸化成分は逸散する傾向があると考えるのが妥当であろう。

3・1・2 15 および 21μ 付近の吸収帯 前項で述べたことからわかるように、 $12.5\sim 12.7\mu$ に吸収帯のみ認められない Fig. 2 の(c)、(d)や Fig. 3 の試料は、認められる程度の酸化成分を含んでいないと考えることができる。このうちで、高純度のヒ素とイオウから窒素ガス中で蒸着して得られた $\text{AsS}_{1.50}$ の組成をもつ Fig. 2 の(c)の試料では不純物の影響をほとんど考える必要はなく、S-S 結合成分もほとんどないといえる。この試料にも 15μ 付近と 21μ 付近にそれぞれ強い吸収帯と中程度の強度の吸収帯が見られることから、これらの吸収帯はガラス中の As-S 結合の振動に基因するものと考えることができる。

ところで、Fig. 2 と Fig. 3 を比較すると明らかなように、この系のガラスは約 0.5mm より厚いと、 14μ 付近より長波長の吸収帯は幅広いものとなって、詳細な議論が困難である。また 0.1mm より薄いと、多重反射による干渉波形がしばしば観測された。

そこで最適厚さと考えられる約 $0.1\sim 0.2\text{mm}$ の試料の測定結果である Fig. 2 の(c)や(d)から、 15μ 付近と 21μ 付近の吸収帯の特徴を整理すると次のようになる。なお $12.5\sim 12.7\mu$ 付近の吸収帯の有無によって、他の吸収帯が認められる程度の影響を受けていないので、文献 13) の常圧蒸着法によって得られた膜状試料（組成域：プラスチック・イオウ (S)_n— $\text{AsS}_{1.4}$) についての測定結果も参考にした。

*5 緒言でも述べたように、熔融温度域での As_2O_3 と CO の生成自由エネルギー ΔG は $|\Delta G(\text{As}_2\text{O}_3)| < |\Delta G(\text{CO})|$ であり、 As_2O_3 は炭素によって還元できる。

イオウ含量が $\text{AsS}_{1.5}$ (60 atom. % S) より増えるにつれて, (1) 15μ 付近と 21μ 付近の吸収帯の位置は, 前者が 15.2μ から 14.5μ 付近へ, 後者が 20.5μ から 21.1μ 付近へ移動し, (2) それにつれて吸収帯の強度は前者が減少し, 後者は増大して, 相対強度の逆転が起こる.

このような結果は As-S 系ガラスの構造と関係していると考えられる. ところで, As-S 系ガラスの構造については, 現在までのところ, $\text{AsS}_{1.5}$ よりイオウ含量の少ない組成域では, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造単位と, As-As 結合をもった AsS 構造単位の含まれていることが明らかになっている^{25)~27)}. しかし $\text{AsS}_{1.5}$ よりイオウ含量の多い組成域では, $\text{AsS}_{2.5}$ 構造単位は存在せず, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造単位と S-S 結合成分との単純な混合系^{28)~30)} という見解と, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造単位の他に $\text{AsS}_{2.5}$ 構造単位が存在するという見解とがある^{31)~33)}.

現段階において, これらのいずれが上に述べたような結果をもたらす原因であるか, なお確定的な結論はくたせないが, これらの見解を考慮すると, つぎの 2 つの場合にわけて考察することができる.

その第 1 は, As-S 結合種としてガラス中に存在するものは, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造成分中の As-S 結合だけであるとする場合であり, 第 2 はガラス中に存在する As-S 結合種が単一のものではないとする場合である.

第 1 の場合には, $\text{AsS}_{1.5}$ 組成よりもイオウ含量が増大すると, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造成分のほかに, S-S 結合成分が混在してくるだけである. この場合には, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造成分に基因する吸収帯に, S-S 結合の振動による吸収帯が加わることになる. ここで問題にしている 15μ 付近と 21μ 付近に隣接して S-S 結合の振動に基因する吸収帯がある場合には, その重なり合いの結果として, それらの吸収帯の位置と相対強度に見かけ上の変化が現われてもよい. このような変化と関係をもつ S-S 結合の振動に基因する吸収帯は, 12.0, 14.7, 15.2 および 21.36μ 付近にあり, それらの相対強度はプラスチック・イオウ $(\text{S})_n$ ではそれぞれ s , vw , w および s であり, 結晶イオウ S_8 の場合にはそれぞれ m , w , w および s である¹³⁾. ここで vw は非常に弱い吸収帯, w は弱い吸収帯, m は中程度の吸収帯, s は強い吸収帯である. したがって 21μ 付近の吸収帯の位置と強度の変化は一応説明がつく. 15μ 付近の吸収帯の場合には, 位置の移動方向と強度にやや疑問を感じさせる. しかしこの吸収帯の位置の移動はあまり大きくないので, それは無視する. 15μ と 21μ 付近の 2 つの吸収帯の相対強度の逆転が S-S 結合成分による吸収帯によって支配された結果であるとする, 12, 15 および 21μ 付近の 3 つの吸収帯の強度についての相対的關係は $(\text{S})_n$ や S_8 の場合と類似のものであることが期待

される. Fig. 2 や Fig. 3 の結果はこの期待と合致しない. たとえば Fig. 2 の(d)に示されたスペクトルでは, 12.0, 14.5 および 21.1μ の吸収帯の相対強度はそれぞれ vw , m および s である. このスペクトルのように, $\text{AsS}_{1.5}$ 組成よりイオウ含量がかなり増大しても 12.0μ 付近の吸収帯の相対強度は非常に弱い, または認められない場合すらある(たとえば Fig. 2 の(c)).

第 2 の場合は, 上記の吸収帯の位置と強度の変化が, $\text{AsS}_{2.5}$ 構造成分の生成も関与しているとする考え方である. ヒ素の外殻電子が $(4s^2 4p^3)$ であることを考慮すると, イオウが 3 配位したヒ素を含む $\text{AsS}_{1.5}$ 構造成分のほかに, 1 つの近似としては, 過剰に存在するイオウ成分との間に As→S 配位結合の形成が加わることによって, イオウが 4 配位したヒ素を含む $\text{AsS}_{2.5}$ 構造成分の生成を考えることは可能である. この考え方はつぎのような知見とも矛盾しない.

Hilton³⁴⁾ らが Gordy³⁵⁾ の規則や Somayajulu³⁶⁾ の式を用いて振動の計算を行なった結果によると, ヒ素原子が四面体的に 4 個のイオウ原子と結合していると仮定した場合の三重縮重逆対称伸縮振動の波数に対して, 472cm^{-1} (21.1μ) を与えている. また Zingaro³⁷⁾ らは, $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{AsS}$ (ここで R は有機性の置換基) という一般式の arsine sulfide における As-S 結合の振動に基因する吸収帯が $470\sim 490\text{cm}^{-1}$ ($21.1\sim 20.4\mu$) にあることを報告しており, この R をすべてイオウ原子に置換して考えると約 21μ という値が得られる. これらの知見に基づく, $\text{AsS}_{1.5}$ 組成よりイオウ含量が増大するにつれて 15μ と 21μ 付近の相対強度が, それぞれ s と m から m と s に変化するの, $\text{AsS}_{1.5}$ 構造成分から $\text{AsS}_{2.5}$ 構造への変化を含む過程が関与する特徴的傾向であるという可能性も否定できない.

上で論議したような構造の不明確さは, Romanovskii³⁸⁾ らが $\text{AsS}_{1.5}$ 構造単位中のヒ素が $(s+3p)$ と sp^3 混成軌道との中間状態であると報告していること, Siebert³⁹⁾ が, イオウが 4 配位したヒ素を含む AsS_4^{3-} イオンにおける As-S 結合次数が 1 に非常に近いと述べていることなどとも関連しているように思われる.

なお, As-S-Te 系ガラスのスペクトルはこれまで述べてきた As-S 系の結果と類似していて, ここで実験した $2.5\sim 25\mu$ の範囲では, テルルを添加したことによる特徴的な変化は観測されなかった.

3.2 As-Se 系と As-Se-Te 系

Fig. 5 に, As-Se 系と As-Se-Te 系ガラスについて得られた結果のうち, 典型的な数例を示す.

Fig. 5 の(a)は高純度のヒ素とセレンから, (b)は同じく高純度のヒ素とセレンとテルルから, 石英ガラス・アンブル中で熔融後, 空中放冷して得られたガラスについての結果である. 両者とも測定した範囲では 15μ

Composition (thickness in mm): (a) $\text{AsSe}_{1.50}\text{Te}_{0.38}$ (2.63), (b) $\text{AsSe}_{1.50}\text{Te}_{0.38}$ (1.69), (c) $\text{AsSe}_{1.50}\text{Te}_{0.38}$ (1.87), (d) $\text{AsSe}_{1.50}\text{Te}_{0.38}$ (0.76), (e) $\text{AsSe}_{1.50}\text{Te}_{0.38}$ (0.51).

Fig. 5. Infrared absorption spectra of glasses in the systems As-Se and As-Se-Te. (a) and (b) are the spectra for the samples prepared from pure arsenic (99.999%), selenium (99.999%) and/or tellurium (99.999%). (c) is for the sample doped with As_2O_3 , the oxygen content being about 100 ppm. The dashed line in (c) is for the same sample remelted in carbon-coated silica glass ampule. (d) and (e) are for the samples doped with SeO_2 and TeO_2 , respectively, and the oxygen content in both samples is about 500 ppm.

付近に非常に弱い吸収帯と、 21μ 付近にピークをもった幅の広い吸収帯が見られる。(c)は酸素濃度が約 100 ppm の程度になるように As_2O_3 を混入させた試料についての結果(実線)である。そして図中の点線は、炭素コーティングした石英ガラス・アンブル中でその試料を再熔融することによって、 12.6μ 付近と 16μ 付近の吸収帯が消えたことを示している。(d)と(e)は、酸素濃度が約 500 ppm になるように、それぞれ SeO_2 と TeO_2 を混入したものである。

これらの結果から、次のことが注目される。(1) As-Se 系と As-Se-Te 系のスペクトルは $2.5\sim 25\mu$ の範囲では差異が認められない。そして、原料の純度に注意すれば、酸素の混入をほとんど防ぐことができる (Fig. 5 の(a), (b))。この点は後に述べる Ge-As-Te 系や Si-As-Te 系とは対照的である。(2) As_2O_3 を混入した場合 (Fig. 5 の(c)) には、そのスペクトルはガラス状あるいは単斜晶の As_2O_3 のスペクトル (Fig. 4 の(b), (c)) に似る。(3) SeO_2 や TeO_2 の形で酸素を混入しても、それらのスペクトルは結晶の SeO_2 や TeO_2 のスペクトル (Fig. 4 の(d), (e)) とは異なり、 As_2O_3 を混入したのと同じスペクトルが得られる

(Fig. 5 の(d), (e))。 (4) そして、 As_2O_3 は炭素によって還元され、その結果 12.6μ と 16μ 付近の吸収帯が消え、 20μ 近傍まで均一な透過性を示すようになる (Fig. 5 (c) の点線部分)。 16μ 付近の吸収帯が炭素をコーティングしたアンブル中で再熔融して消えることは、3・1 で述べた As-S 系の 15μ 付近の吸収帯と比較すると興味がある。

上記の結論のうち、スペクトルにおよぼす酸素の影響という観点から興味のある(3)と(4)の結果は、Glasner¹¹⁾による酸化物の自由エネルギーのデータから予測できる事実とよく一致している。すなわち、ガラス熔融温度域では $|\Delta G(\text{SeO}_2)| < |\Delta G(\text{As}_2\text{O}_3)|$ であるから、

の反応によって、酸素が Se-O から As-O 結合に移った結果であり、また $|\Delta G(\text{TeO}_2)| < |\Delta G(\text{As}_2\text{O}_3)|$ であるから、

によって酸素が Te-O から As-O 結合に移った結果である。そして $|\Delta G(\text{As}_2\text{O}_3)| < |\Delta G(\text{CO})|$ のため、

なる反応によって、酸素が除かれたものと解釈することができる。

3・3 Ge-As-Te 系

Fig. 6 に Ge-As-Te 系について得られた赤外線吸収スペクトル測定結果の典型的な数例を示す。図中の実線は、炭素をコーティングしていない石英ガラス・アンブルを使って調製した試料についての結果であり、点線は、炭素コーティングしたアンブルを使って調製した試料についての結果である。これらの結果から次のことがわかる。

Composition (thickness in mm): (a) $\text{Ge}_{0.09}\text{AsTe}_{0.73}$ (3.69), (b) $\text{Ge}_{0.20}\text{AsTe}_{0.80}$ (3.14), (c) $\text{Ge}_{0.25}\text{AsTe}_{0.75}$ (3.85)

Fig. 6. Infrared absorption spectra of glasses in the system Ge-As-Te. The dashed lines are for the samples prepared in carbon-coated silica glass ampule.

ゲルマニウムの含量が少なく、約 5 atom % 以下の場合には、約 20μ 付近まで吸収帯が観測されない場合もある (Fig. 6 の(a))。しかしそれよりゲルマニウム

の含量が多くなると、炭素をコーティングしていないアンプルを使って調製した試料では、 $13.6\sim13.7\mu$ ($735\sim730\text{ cm}^{-1}$) にかなり強い吸収帯が常に観測され、 $11.2\sim11.4\mu$ ($893\sim877\text{ cm}^{-1}$) にしばしば吸収帯が見られた (Fig. 6 の (b), (c))。ところが、炭素をコーティングしたアンプルを使って調製すると、図に点線で示されているように、これらの吸収帯はいずれも認められず、 20μ 近傍までほぼ均一な透過性を示す。さらに、これらの吸収帯が認められている試料を、炭素コーティングした石英ガラス・アンプル中で再熔融すると、これらの吸収帯は消えて、Fig. 6 の (b) や (c) に点線で示したのと同じスペクトルが得られた。

Lippincott らによると、酸素がゲルマニウムに八面体的に配位した正方晶の GeO_2 は 720 cm^{-1} に、四面体的に配位した六方晶の GeO_2 は 895 cm^{-1} に、また六方晶と類似の短距離規則性を有するガラス状の GeO_2 は同じく 895 cm^{-1} に、 Ge-O-Ge の逆対称伸縮振動に基因する強い吸収帯を示す。

以上のようなことから、先に示した $13.6\sim13.7\mu$ ($735\sim730\text{ cm}^{-1}$) や $11.2\sim11.4\mu$ ($895\sim877\text{ cm}^{-1}$) の吸収帯は Ge-O 結合の振動に基づくものと考えられる。そしてこの系のガラス熔融温度域では、 $|4G(\text{GeO}_2)| < |4G(\text{CO})|$ であるので、

によって、ゲルマニウムの酸化物が除去されたものと解釈できる。

3・4 Si-As-Te 系

Si-As-Te 系ガラスについて得られた結果のうち、

Composition (thickness in mm) (a) $\text{Si}_{1.50}\text{AsTe}_{1.50}$ (1.82), (b) $\text{Si}_{1.07}\text{AsTe}_{0.92}$ (1.76), (c) $\text{Si}_{1.07}\text{AsTe}_{0.95}$ (1.76), (d) $\text{Si}_{1.05}\text{AsTe}_{0.95}$ (2.04).

Fig. 7. Infrared absorption spectra of glasses in the system Si-As-Te

典型的な二、三の例を Fig. 7 に示す。この Si-As-Te 系の場合、ケイ素含量が約 10 atom. % より多いときは、 $10.2\sim10.4\mu$ ($980\sim960\text{ cm}^{-1}$) と $13.9\sim14.5\mu$

($720\sim690\text{ cm}^{-1}$) にかなり強い吸収帯が見られる (Fig. 7 の (a), (b))。またケイ素含量が約 10 atom. % より少ないときは、 $10.2\sim10.4\mu$ の吸収帯は観測されないで、 $13.9\sim14.5\mu$ の吸収帯が強い強度で観測される (Fig. 7 の (c), (d))。

SiO_2 には、石英、リン珪石、クリストバル石、熔融石英など多くの変態があるが、これらはいずれも SiO_4 四面体構造を有しており、短距離規則性には相違がない。赤外線吸収スペクトルもこの点を反映して、細かい点ではそれぞれ異なったスペクトルを与えるが、大きく見ると共通点が多い。特徴的な共通点は、 Si-O-Si 逆対称伸縮振動が $8.3\sim10\mu$ ($1200\sim1000\text{ cm}^{-1}$) に強い吸収強度で観測され、 Si-O-Si 対称伸縮振動が $12.1\sim16.7\mu$ ($825\sim600\text{ cm}^{-1}$) にやや弱い吸収強度で観測されることである。このようなことを考えると、Si-As-Te 系で見出される前述した 2 つの吸収帯はいずれも Si-O 結合の振動に基づくものと推論される。

さらに、炭素コーティングしたアンプルを使って試料を調製しても、前述の 2 つの吸収帯はいずれも除くことができず、炭素コーティングしていないアンプルを使って調製した場合とほとんど同じスペクトルが得られた。このことは、ガラス熔融温度域において、 $|4G(\text{CO})| < |4G(\text{SiO}_2)|$ であることと矛盾せず、先の推論を支持する。

Si-As-Te 系ガラスはガラス化範囲が広く、光電流の照度依存性が、As-S-Te 系など他の多くのカルコゲン化合物ガラスとは異なっていて注目されており、また耐熱性も良好であり、耐酸、耐アルカリ性にもすぐれた近赤外部カット・フィルターとして、その利用が期待されるが、上に述べたような事情を考慮すると、赤外線透過材料としては好ましいとはいえない。

参 考 文 献

- 1) e.g. J. Non-Crystalline Solids, **2** (1969); **4** (1970).
- 2) Minami, T., and M. Tanaka, Bull. Univ. Osaka Prefecture, **18 A**, 165 (1969).
- 3) Frerichs, R., J Opt Soc. Am., **43**, 1153 (1953).
- 4) Savage, J A., and S Nielsen, Phys. Chem Glasses, **5**, 82 (1964), Id., *ibid.*, **7**, 56 (1966).
- 5) Savage, J A., and S. Nielsen, Phys. Chem Glasses, **6**, 90 (1965); Id., Infrared Physics, **5**, 195 (1965).
- 6) Hilton, A R., and C E. Jones, Phys. Chem. Glasses, **7**, 112 (1966).
- 7) Prokopova, H., and A. Vaško, Czechoslov. J Phys, **9**, 270 (1959).
- 8) Matsuda, J., Bull Chem. Soc Japan, **33**, 208 (1960).
- 9) Deeg, E W., "Advances in Glass Technology I", p. 348 (1962).
- 10) Edmond, J. T., A Anderson, and H. A Gebbie,

- Proc. Phys. Soc. London, **81**, 379 (1963).
- 11) Glassner, A., Argonne National Laboratories ANL-5750; loc. cit., Ref. 6.
- 12) 田中雅美, 滝本 繁, 上池 修, 窯協誌, **72**, 164 (1964).
- 13) 田中雅美, 南 努, 窯協誌, **72**, 176 (1964).
- 14) 田中雅美, 向井 修, 上池 修, 窯協誌, **73**, 51 (1965).
- 15) 南 努, 服部 信, 田中雅美, 窯協誌, **78**, 101 (1970).
- 16) Minami, T., M. Hattori, F. Nakamachi, and M. Tanaka, J. Non-Crystalline Solids, **3**, 327 (1970).
- 17) 南 努, 吉田昭彦, 田中雅美, 窯協誌, **78**, 300 (1970).
- 18) 南 努, 田中雅美, 窯協誌, **77**, 327 (1969).
- 19) Vaško, A., D. Lezal, and I. SRB, J. Non-Crystalline Solids, **4**, 311 (1970).
- 20) Lacourse, W. C., V. A. Twaddell, and J. D. Mackenzie, J. Non-Crystalline Solids, **3**, 234 (1970).
- 21) Herzberg, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure II, 8th ed.", p. 173 (1953) D. Van Nostrand Company, Inc., New York.
- 22) Adams, R. V., Phys. Chem. Glasses, **2**, 101 (1961).
- 23) Tanaka, M., and T. Minami, Japan. J. Appl. Phys., **4**, 1023 (1965).
- 24) Mellor, J. W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," vol. IX, p. 314 (1933).
- 25) Simon, I., "Infrared Studies of Glass," p. 143 in "Modern Aspects of the Vitreous State," Edited by J. D. Mackenzie, Butterworth, London (1960).
- 26) Myuller, R. L., Z. U. Borisova, and O. V. Ilmskaya, J. Appl. Chem. USSR, **34**, 664 (1961).
- 27) 服部 信, 南 努, 田中雅美, 工化誌, **69**, 1737 (1966).
- 28) Zorina, E. L., Soviet Physics-Solid State, **7**, 269 (1965).
- 29) 土橋正二, 矢野晃明, 小松俊憲, 足立桂一郎, 窯協誌, **74**, 353 (1966).
- 30) Maruno, S., Japan. J. Appl. phys., **6**, 1474 (1967).
- 31) Baidakov, L. A., Z. U. Borisova, and A. A. Pronkin, J. Appl. Chem. USSR, **36**, 480 (1963).
- 32) Lin, F. C., and S. M. Ho, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 24 (1963).
- 33) Vinogradova, G. Z., and S. A. Dembovskii, Inorg. Mater., **1**, 1660 (1965).
- 34) Hilton, A. R., C. E. Jones, R. D. Dobrott, H. M. Klein, A. M. Bryant, and T. D. George, Phys. Chem. Glasses, **7**, 116 (1966).
- 35) Gordy, W., J. Chem. Phys., **14**, 305 (1946).
- 36) Somayajulu, G. R., J. Chem. Phys., **28**, 814 (1958).
- 37) Zingaro, R. A., R. E. McGlothlin, and R. M. Hedge, Trans. Faraday Soc., **59**, 789 (1963).
- 38) Romanovskii, V. A., and V. V. Tarasov, Soviet Physics-Solid State, **2**, 1170 (1960).
- 39) Siebert, V. H., Z. anorg. allgem. Chem., **275**, 225 (1954).
- 40) Lippincott, E. R., A. V. Valkenburg, C. E. Weir, and E. N. Bunting, J. Nat. Bur. Stand., **61**, 61 (1958).
- 41) Hilton, A. R., C. E. Jones, and M. Brau, Phys. Chem. Glasses, **7**, 105 (1966).
- 42) 南 努, 富岡敏一, 田中雅美, 応用物理, **39**, 336 (1970); 南 努, 田中雅美, 同上, **39**, 541 (1970).
- 43) Panus, V. R., and Z. U. Borisova, J. Appl. Chem. USSR, **39**, 937 (1966).