りに4個の酸素原子を配位した四面体と、ハロゲンイオンとのクーロンの相互作用を計算し、これをしゃへい効果の目安として用いた¹⁰⁾。ただしシリカの表面構造には種々の配置が考えられるが、図7では可能な表面構造の一例としてあつかったものである。

計算により求めたしゃへい効果 E は、図8に示してある。またアルカリ金属ハロゲン化物の結合エネルギーを図8に示す。

しゃへい効果はフッ素イオンが大きく、ついで塩素、臭素、ヨウ素イオンの順である。一方結合エネルギーは、フッ化物がもっとも大きく、ヨウ化物がもっとも小さいので、ヨウ素>臭素>塩素>フッ素イオンの順に解離が容易となり、アルカリ金属イオンのシリカ相への拡散は大きいと考えられる。

これら二つの因子を重ね合わせるとハロゲンイオンの転移におよぼす効果は、フッ素、ヨウ素イオンで大きく、塩素、臭素イオンで小さいという図4の結果は、上記の考え方と一致している。

3・8 フッ化水素ガス雰囲気下でのアルカリ金属ハロゲン化物の影響

ハロゲンイオンのしゃへい効果がアルカリ金属陽イオンとシリカ相との相互作用をつよめ、転移を促進するならば、フッ化水素ガス雰囲気下で、フッ素イオンの多い条件下で反応を行なうと、転移は一層促進されると考えられる。

各種アルカリ金属フッ化物を触媒剤として、シリカに対して、25 wt% になるように加え、950°C、フッ化水素および空気中で加熱した試料について転移を調べた結果を図9に示す。

結果は、フッ化水素雰囲気下で加熱したものの方がはるかに転移を促進することが明らかであり、前述のことを支持している。

なお図9で NaF 添加のときのクリストバライトが少なくっているのは、トリジマイトへの転移によるものである。

(昭和42年7月8日、窯業基礎科学部会研究発表会一部発表)

ヒ素-イオウ系ガラス膜の生成とその赤外吸収スペクトルの検討

—酸化不純物と熱履歴—

(昭和42年12月21日受理)

丸 野 重 雄^{*1}

酸化不純物を混在しないヒ素(As)-イオウ(S)系ガラス膜を生成するため、窒素ガス中で常圧蒸着するガラス膜生成装置を作製した。それを用いて、比較的厚くて均質なガラス膜を生成した。

いろいろな条件で生成したガラスの赤外線吸収の測定によって、蒸着過程における酸化不純物としての As_2O_3 の生成とガラス組成の関係を調べた。窒素ガス中で常圧蒸着法によって生成されたガラス膜についても、As-S 系ガラスの赤外吸収スペクトルの帰属を検討するさい、ガラス中に $(As_2S_3)_n$ および As_2S_2 (あるいは As_4S_4) 成分の存在を考える必要のないことを示した。空気中あるいは不純物を多く含む原料を用いて、常圧蒸着法によって生成したガラス膜では、 800 cm^{-1} 付近に As_2O_3 に起因する吸収がみだされ、ガラス組成によってその吸収帯の位置が $790\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の範囲で移動する。

純粋なガラスおよび酸化不純物 (As_2O_3) をわずかに含むガラスの熱履歴を調べるため、加熱 (240°C) および急冷 (あるいは徐冷) を繰り返し行ない、それらの赤外線吸収を測定し、ガラス構造およびガラス中に混在する As_2O_3 の状態について考察した。

1 緒 言

ヒ素(As)-イオウ(S)系ガラスは、カルコゲン化物ガラスを代表する最も基本的な組成のガラスである。低融点ガラスとしての性質のほかに、(1) 赤外線透過率が長波長域 (約 12μ) まできわめてよい、(2) 失透し難く、耐酸耐水性が非常にすぐれ、フッ酸にもおかされない、(3) 電気絶縁抵抗が大きく、多くの金属との濡れもよいなどの特性がある。

As-S 系ガラス膜を生成する方法として、真空蒸着法¹⁾ や空気中での常圧蒸着法²⁾ が報告されている。しかし、前者では低い温度で生成ガラス膜の再蒸発が起り、比較的短い時間に厚いガラス膜²⁾ をうることはむずかしい。後者では比較的厚いガラス膜

(約 0.3 mm) をうることができ、パッチ中の不揮発性不純物が生成ガラス膜中に入ることも著しく抑制されるが、蒸着過程でガラス成分 (ヒ素およびイオウ) の酸化が起り、ガラス膜中にその酸化生成物が混在する。さらにまた、気泡を含まない緻密で均質なガラス膜をうることがむずかしい。それゆえ、窒素ガス中で常圧蒸着できるガラス膜生成装置を作製し、それによって比較的容易に厚くて均質なガラス膜を生成した。

As-S 系ガラスの赤外吸収スペクトルについては、カルコゲン化物ガラスの光学的研究の一部として、Frerichs³⁾、Kolomietsら⁴⁾、Vashko ら⁵⁾、Deeg⁶⁾、Hilton ら⁷⁾ によって、おもに組成

*2 ガラス膜というより本実験では、ガラス薄板と呼んだ方が適当と思われるが、生成手段として蒸着法を用いているから、薄板は“膜の厚みが増したもの”という意味に解釈し、以後ガラス膜とする。

3) R. Frerichs, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 1153 (1953).

4) B. T. Kolomiets, B. V. Pavlov, "The Structure of Glasses, Vol. 2", Consultant Bureau, New York (1962) p. 144.

*1 Shigeo MARUNO 名古屋工業大学金属工学科：名古屋市昭和区御器所町。

1) W. R. Sinclair, S. S. Flashen, F. G. Peter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 168 (1960).

2) 田中雅美、滝本 繁、上池 修、窯協, 72, 104 (1964).

As_2S_3 のガラスについての報告がある。また、田中ら⁸⁾ は空気中で常圧蒸着したガラス膜について、土橋ら⁹⁾ は原料をルツボ中で熔融するか、あるいは硬質ガラス管内に封入し、減圧下で熔融した後、それを研磨してえられた試料について、それぞれ赤外線吸収を測定し、ガラスの吸収スペクトルの帰属について、総合的な報告を行なっている。しかし、測定用試料の作成方法が異なるためか、なお統一を欠く点がある。それゆえ、空気中および窒素ガス中で常圧蒸着法によって作成したガラス膜について、赤外線吸収を測定し、ガラス中に混在する酸化不純物による吸収、および問題となっている 800 cm^{-1} 付近の吸収を詳細に実験検討した。つぎに、純粋な As-S 系ガラスおよび酸化不純物として三酸化ヒ素をわずかに含むガラスの熱履歴を、それらの赤外線吸収を測定することによって調べた。

2 実験方法

2.1 ガラス膜の生成

ガラス膜の生成に用いた原料は、林彦純薬高純度ヒ素 (99.99% 以上)、和光純薬特級イオウ (斜方晶系) および 同社三硫化ヒ素 (As_2S_3) である。ただし、この三硫化ヒ素は約 7.5 wt% の水分を含むため、使用前に乾燥窒素ガス中で $360\sim 380^\circ\text{C}$ 、約 30 分熔融した。常圧蒸着用パッチとしては、以上 3 種の原料を適当に組合せ、窒素ガス中で $450\sim 500^\circ\text{C}$ で約 20 分熔融して作ったガラス塊を、そのまま、あるいは適当に粉碎して使用した。なお、窒素ガス中での常圧蒸着によって、酸化不純物がガラス膜中に混在する試料を作るには、三酸化ヒ素粉末をパッチ原料に直接加えることはせず、三硫化ヒ素試薬をそのまま (すなわち、水分および三酸化ヒ素などの揮発性酸化不純物が含まれているものと思われる) パッチ原料とした。

ガラス膜生成に用いた装置の概略を図 1 に示す。パイレックス製の生成容器と電気炉を組合せたもので、電気炉の内径は生成容

図 1 ガラス膜生成装置

1, 1', 1'': コック, 2: 熱電対, 3: ターゲット (アルミニウム板), 4: パッチ熔融容器, 5: パッチ, 6: ガラス膜生成容器, 7: 生成容器支持棒, 8: 生成容器とめ金具, 9: ヒーター, 10: ヒーター切り換えスイッチ, 11: 電気炉

器が丁度入り、熱の損失ができるだけ少ないように設計されている。生成容器は二つの部分にわかれ、上部と下部とはすり合わせによって密閉できる。コック 1 は真空ポンプによって内部の空気をぬくためにあり、コック 1' は窒素ガスの流入口で、コック 1'' は流出口である。パッチ熔融容器に適量の原料を入れ、その容器の上に蒸着ガラスターゲットとして、アルミニウム板 (またはアルミニウム箔) をのせる。アルミニウム板 (2S 材) は 10% カセイソーダで $70\sim 75^\circ\text{C}$ 、1 分脱脂し、20% 硝酸で室温 1 分酸洗した後、水洗乾燥したものを用いたが、一部リン酸、濃硫酸およびクロム酸の混液で電解研磨¹⁰⁾ したものを使用した。電気炉のヒータは上下にわかれ、スイッチによって上下同時および別々に加熱することができる。実験のさいの蒸着操作を簡単に述べる。蒸着に重要なターゲットとパッチの温度調節は、生成容器支持棒の位置をかえて容器を上下したり、電気炉のヒータを上下に切り変えて行なう。ターゲットの温度上昇速度を平均 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、ガラス膜の厚さは蒸着時間 (パッチおよびターゲットが目的の温度に達してから時間) を 5 分から 150 分まで変えて調節した。なお、空気中で蒸着する場合には、全コックを開いて上述と同様の操作を行なった。蒸着ガラス膜が均質組成かどうか調べるため、 As_2S_3 に近い組成のガラス膜断面を X 線マイクロアナライザー (日本電子 (株) JXA-3A 型) で分析した。また、本実験における生成ガラス膜の組成は、密度測定法によって決定した¹¹⁾。

2.2 試料の調製と赤外吸収スペクトルの測定

常圧蒸着法によって、 $300\sim 360^\circ\text{C}$ に保持したターゲットのアルミニウム (またはアルミニウム箔) に、厚さ $0.2\sim 0.7\text{ mm}$ のガラス膜を生成した後、ターゲットが 250°C になるまで $2.0\sim 2.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の割合で冷却し、徐冷では常温まで約 7 時間で温度を下げ、急冷ではガラス生成容器を電気炉からとりだし、常温まで $10\sim 12$ 分で温度を下げた。つぎに、ガラス膜のみをうるため、蒸着ガラス膜が付着しているターゲットを約 3 N の塩酸中に浸漬した。すなわち、As-S 系ガラスは非常に耐酸性が強く、塩酸にもほとんどおかされないで、アルミニウム板は溶解してガラス膜のみえられる。このガラス膜を十分水洗乾燥後、赤外線吸収測定用試料とした。

ガラスの熱履歴を調べるための熱処理は、すべての試料について組成 As_2S_3 のガラスの軟化温度 200°C ¹²⁾ よりも少し高い 240°C で行なった。すなわち、空気中で処理する場合は、 240°C に保持した電気炉の中に試料を入れ、窒素ガス中で処理する場合は、試料をガラス生成容器に入れ内部を窒素ガスで完全に置換し、加熱して 240°C で一定時間処理をした。なお、徐冷では冷却速度 $0.5\sim 0.7^\circ\text{C}/\text{min}$ 、急冷では常温まで約 10 分の速度で温度を下げた。

赤外線吸収の測定装置には、島津回折格子赤外分光光度計 IR-27 G 形および日本分光 IR-G 型を使用し、試料は後記するものを除いてすべてガラス膜を用いた。空気中で常圧蒸着するさい、生成容器の内側にできた三酸化ヒ素の赤外線吸収の測定は、KBr 錠剤法で行なった。純粋なヒ素とイオウとを混ぜ、窒素ガス中で

- 5) A. Vashko, G. Prokopova, B. T. Kolomiets, B. V. Pavlov, V. P. Shilo, *Opt. Spectrosc.*, 12, 149 (1962).
- 6) E. W. Deeg, "Advances in Glass Technology", Plenum Press, New York (1962) p. 348.
- 7) A. R. Hilton, C. E. Jones, *Phys. Chem. Glasses*, 7, 112 (1966).
- 8) 田中雅美, 南 努, 窯協, 72, 176 (1964).
- 9) 土橋正二, 矢野晃明, 小松俊憲, 足立桂一郎, 窯協, 74, 353 (1966).

- 10) 金属表面技術協会, "金属表面技術便覧", 日刊工業 (1963) p. 111.
- 11) M. Tanaka, T. Minami, *Japan. J. Appl. Phys.*, 4, 939 (1965).
- 12) S. S. Flashen, A. D. Pearson, W. R. Northover, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 274 (1960).

昇華法によって生成した二硫化ヒ素の結晶^{*3}の赤外線吸収の測定は、IR-27 G 形の特別付属品である赤外顕微鏡 2 形によって行なった。

3 実験結果と考察

3.1 蒸着条件とガラス膜

良好なガラス膜を生成するためのバッチとターゲットの温度条件は、バッチの組成によって異なるが、たとえば組成が $\text{As}_2\text{S}_3 \sim \text{As}_2\text{S}_5$ のものでは、バッチ温度 450~550°C、ターゲット温度 300~360°C が適温域であった。また、イオウの量が増すにつれて、バッチ温度もターゲット温度も下る。以上の結果は田中ら²⁾とほとんど一致した。組成 $\text{As}_2\text{S}_3 \sim \text{As}_2\text{S}_5$ のガラスの、室温から転移点の間での線膨張係数は $238 \times 10^{-7} \sim 380 \times 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$ で¹⁶⁾、アルミニウム (99.5%) の線膨張係数 $257 \times 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$ (20~300°C)¹⁷⁾ と非常に近いから、蒸着後放置しておいてもガラス膜に亀裂が入り剥離するようなことはないが、さらにイオウの量が増すと (イオウの線膨張係数 $641 \times 10^{-7} \text{ deg}^{-1}$...40°C で)、膨張係数の差が大きくなり亀裂が入りやすくなる。それゆえ、イオウの多いガラス膜については、室温まで冷却して放置せず、亀裂の入らぬうちに塩酸に浸漬し、アルミニウム板を溶かしてガラス膜をえた。X線マイクロアナライザーによるガラス膜中のヒ素とイオウの分析は、ガラスの融点が As_2S_3 で 310°C と低いため、発生する熱によってガラスが溶けてしまうので、加速電圧 20 kV、電流 0.156 μA 、焦点 20 μ で電子線をガラス表面からアルミニウム板方向に走査して行なった。その結果を図 2 に示す。強度の Full Scale はヒ素およびイオウについて、それぞれ $3 \times 10^6 \text{ cpm}$ および $3 \times 10^4 \text{ cpm}$ である。ヒ素およびイオウともほとんど変化なく、生成ガラス膜を均一組成のものともみなすことができる。窒素ガス中で生成されたガラス膜は、みかけ上いずれも気泡のない赤-黄色 (イオウの量が増すと黄色) の透明なものであった。一方、空気中で生成したものは、微細な気泡がガラス中にできたり、濁ったガラス膜になりやすい。さらにまた、三酸化ヒ素の白粉が生成容器上部の内壁に、その透明な結晶が蒸着ガラス膜表面やターゲット周辺に生成したが、それはヒ素含有量の多いバッチを用いた場合に、

図 2 ガラス膜断面の X線マイクロアナライザーによる分析

*3 X線回折図は Buerger¹⁸⁾ や Ito ら¹⁴⁾によって報告されている AsS あるいは As_4S_4 と異なり、Strathdee ら¹⁵⁾と一致した。詳細については別に報告の予定。

13) M. J. Buerger, *Am. Mineralogist.*, 20, 36 (1935).

14) T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Cryst.*, 5, 775 (1952).

15) B. A. Strathdee, L. M. Pidgeon, *Can. Mining Met. Bull.*, 54, 883 (1961) および私信による。

16) 12) および M. Tanaka, T. Minami, M. Hattori, *Japan. J. Appl. Phys.*, 5, 185 (1966).

17) "Handbook of Chemistry and Physics", The Chemical Rubber Publishing Co., (1963) p. 2325.

図 3 容器内に生成した三酸化ヒ素 (等軸晶系) の X線粉末図形

とくに顕著であった。しかし、両者の X線粉末図形は、図 3 に示すようにともに三酸化ヒ素 (等軸晶系) であった。イオウ含有量の比較的多いバッチを用いた場合、空気中で生成してもガラス膜上およびターゲット周辺には三酸化ヒ素の透過な結晶はなく、生成容器上部の内壁にのみ三酸化ヒ素の白粉ができる。以上の実験事実と三酸化ヒ素とイオウが反応して亜硫酸ガスができること⁹⁾を考えると、空気中で生成されたガラス膜は、窒素ガス中で生成されたガラス膜と比較して、酸化不純物や気泡などが混在することが理解できる。

3.2 赤外吸収スペクトル

3.2.1 酸化不純物とスペクトルの帰属 空気中で常圧蒸着法で生成したガラス膜の赤外吸収の測定から、田中ら⁸⁾は As-S系ガラス中に As_2S_3 -12.67 μ (789 cm^{-1})-成分、およびバッチ温度 500°C 以下で蒸着したものでは $(\text{As}_2\text{S}_5)_n$ -12.51 μ (799 cm^{-1}) 成分が存在すると考えた。一方、土橋ら⁹⁾はルツボ熔融法やガラス管封入法で、原料の純度が低い場合や三酸化ヒ素 (以後 As_2O_3 と記す) などを積極的に加えた場合には、 As_2O_3 に起因する吸収が 800 cm^{-1} 付近に現われることから、田中らの考えを否定した。しかし、試料作成法の違いによるガラス状態の相違も考えられるため、著者は空気中および窒素ガス中で常圧蒸着法によって生成したガラス膜の赤外線吸収を測定し、800 cm^{-1} 付近の吸収が As_2O_3 に基因するものであることを示した¹⁸⁾。窒素ガス中および空気中で蒸着生成したガラス膜と、空気中で蒸着した場合にターゲット周辺および生成容器上部にできた As_2O_3 の赤外吸収スペクトルを図 4 に示す。空気中で蒸着すると As_2O_3 に基因する吸収が明確に認められるが、それはイオウ成分が多いガラスほど現われにくくなる。その理由として、前述の $2\text{As}_2\text{O}_3 + 9\text{S} \rightarrow 2\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{SO}_2$ の反応と同時に、約 640°C 以下では As_2O_3 より SO_2 を生成するエネルギーが低いため⁷⁾、 As_2O_3 より SO_2 ができやすく、イオウの多いガラスでは結果的にヒ素の酸化が妨げられることになり、800 cm^{-1} 付近の吸収が現われないものと考えられる。同じ X線粉末図形を示す透明な As_2O_3 結晶と白粉状 As_2O_3 の赤外線吸収を測定した結果、図 4.3 および 4 に示すように、両者の吸収帯の強度に著しい差がみられた。すなわち、錐体型 AsO_3 の 4 個を基体とした等軸晶系 As_2O_3 の¹⁹⁾、対称変角振動にもとづく 590 cm^{-1} の吸収および 2 重縮重伸縮振動にもとづく 800 cm^{-1} の吸収に大きな差がみられた。また、図 4.4 の試

18) S. Maruno, *Japan. J. Appl. Phys.*, 6, 1140 (1967).

19) R. V. Adams, *Phys. Chem. Glasses*, 2, 101 (1961); A. M. Bishay, S. Arafa, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 423 (1966).

図 4 窒素ガス中および空気中で常圧蒸着した As-S ガラス膜と三酸化ヒ素の赤外吸収スペクトル

1: 窒素ガス中で生成 $\text{As}_2\text{S}_{3.0}$ ガラス膜, 厚み 0.29 mm, 2: 空気中で生成 $\text{As}_2\text{S}_{6.0}$ ガラス膜, 厚み 0.34 mm, 3: ターゲットおよびその周辺に生成した三酸化ヒ素の透明な結晶, 2 mg/500 mg KBr 錠剤, 4: 生成容器上部に生成した三酸化ヒ素の白粉, 4 mg/500 mg KBr 錠剤.

料を石英管中に封入し, 360°C で約 10 分加熱したものものの赤外吸収スペクトルは, 図 4・3 とよく似たものとなる。しかし, Miller²⁰⁾, 土橋ら⁹⁾ による As_2O_3 の赤外吸収スペクトルのように, 590 cm^{-1} の吸収がみいだされないことはなく, Bishay ら¹⁹⁾ と同じように吸収強度は弱くなるが図 4・3 のように存在した。本実験における装置および蒸着条件などから, 蒸着ガラス膜の表面あるいは内部に混在する酸化不純物としての As_2O_3 の赤外吸収スペクトルとしては, 800 cm^{-1} 付近に非常に強い吸収のあるもの (図 4・3) を考えればよい。なお, ガラス中に混在する As_2O_3 の状態については, 3・2・2 の (1) で考察する。

比較的ヒ素含有量の多いガラス膜を, 空気中および酸化不純物を含むバッチから生成すると, 790 cm^{-1} に吸収がみいだされる。図 5 は二硫化ヒ素 (As_2S_2) の赤外吸収スペクトルである。組成が As_2O_3 に近いガラス中には, As_2S_2 (あるいは As_4S_4) 成分が存在するという考えを裏付ける吸収 (790 cm^{-1}) は, みいだされなかった。図 6 は空気中で生成した組成の異なるガラス膜の赤外線吸収で, 800 cm^{-1} 付近を拡大して示してある。ガラス組成が変化

図 5 合成二硫化ヒ素 (As_2S_2) 結晶の赤外吸収スペクトル

20) F. A. Miller, G. L. Carlson, F. F. Bentley, W. H. Jones, *Spectrochimica Acta*, 16, 135 (1960).

しても (As_2S_8)_n の As-S にとづく幅広い 680 cm^{-1} の吸収帯の位置は変わらないが, 800 cm^{-1} 付近の吸収は移動する。すなわち, $\text{As}_2\text{S}_{2.8}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.0}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.3}$, $\text{As}_2\text{S}_{3.6}$, $\text{As}_2\text{S}_{6.0}$ とイオウの含有量が増すにつれて, 790 cm^{-1} から 800 cm^{-1} に漸次移動する。一般に, ガラス中に存在する酸化物の赤外線吸収は, そのガラスの高い誘電場のために, KBr 錠剤法による酸化物の吸収の位置よりも長波長 (低波数) 方向におこる⁷⁾, 一方,

図 6 空気中で生成したガラス膜の組成変化と 800 cm^{-1} 付近の赤外線吸収

1: $\text{As}_2\text{S}_{2.8}$, 2: $\text{As}_2\text{S}_{3.0}$, 3: $\text{As}_2\text{S}_{3.3}$, 4: $\text{As}_2\text{S}_{3.6}$, 5: $\text{As}_2\text{S}_{6.0}$

As-S 系ガラスの誘電的性質は, イオウ含有量に大きく影響され, たとえば誘電率は $\text{As}_2\text{S}_{2.7}$ で 10.6, $\text{As}_2\text{S}_{3.6}$ で 7.6, $\text{As}_2\text{S}_{6.2}$ で 6.2 である²¹⁾。それゆえ, 790 cm^{-1} にみいだされた吸収が, イオウ含有量の増大とともに漸次 800 cm^{-1} に移動するのは, ガラスの誘電的性質の変化にもとづくものと考えられる。

3・2・2 熱履歴 As-S 系ガラスは加熱することによって色が変わる。たとえば, As_2S_3 ガラスは常温では薄赤色であるが, 約 100°C で赤色に, 約 200°C で赤黒色になる。ただし, 冷却すれば再びもとの色にもどる。熱処理としては, 生成ガラス膜を普通のガラス板上に置いて, 240°C で一定時間加熱しては, 急冷および徐冷をくり返し行なった。

(1) 窒素ガス中で熱処理した場合 As_2S_3 ガラスの熱膨張は, そのガラスの熱履歴によって著しく影響されるが²²⁾, As-S 系ガラスの赤外吸収スペクトルには, 顕著な変化が認められなかった。図 7 はイオウ含有量の比較的多い $\text{As}_2\text{S}_{6.4}$ ガラス膜の赤外吸収スペクトルである。1 はターゲットに蒸着したガラス膜を徐冷してえたものであり, 2 は 1 を 240°C , 10 分加熱した後徐冷したもので, 以下 3 は 2 を, 4 は 3 をそれぞれ 30 分加熱した後, 急冷および徐冷したものである。イオウの S-S 振動による吸収 ($640\sim 660\text{ cm}^{-1}$, $710\sim 740\text{ cm}^{-1}$, 840 cm^{-1} , $938\sim 985\text{ cm}^{-1}$ など) がみいだされ, それらの吸収は急冷よりも徐冷したものに強いようである。とくに, 結晶イオウにみられ, プラスチックイオウにみいだされない 986 cm^{-1} 付近の吸収では²³⁾, その傾向が大きいと判断される。しかし, 加熱と徐冷および急冷によって, ガラスの内部構造に本質的な違いが生ずるようなことはないと思われる。ただ, 徐冷によって, ほとんど鎖状につながっていると考えられるイオウの結合状態に, わずかではあるが規則的な配列が起こるものと推定される。

三硫化ヒ素の試薬を直接バッチ原料とするなど, 酸化不純物を

21) S. Maruno, *Japan. J. Appl. Phys.*, 12, 1474 (1967).

22) V. V. Tarasov, G. M. Bartenev, A. S. Ereemeeva, V. A. Ratobyl'skaya, "The Structure of Glass", Consultant Bureau, New York (1966) p.183; J. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 23, 208 (1960).

23) 田中雅美, 南 努, 上池 修, 第 3 回窯業基礎討論会講演集 (1965) p.133.

図 7 熱履歴と赤外吸収スペクトル

1: 蒸着後徐冷, 2: 1を 10 min 処理後徐冷, 3: 2を 30 min 処理後徐冷, 4: 3を 30 min 処理後徐冷
ガラス膜組成 $\text{As}_2\text{S}_{3.4}$, 厚み 0.64 mm, 処理温度 240 °C

含むバッチを使って、窒素ガス中で生成したガラス膜には、800 cm^{-1} 付近に吸収がみいだされる。しかしながら、酸化不純物をわずかに含む場合には、急冷によって現われないが徐冷によってのみ 800 cm^{-1} 付近に吸収がみいだされる。図 8 は蒸着後急冷した $\text{As}_2\text{S}_{3.1}$ ガラス膜、およびそれをくり返し熱処理したものの赤外吸収スペクトルである。徐冷することによって、常に 800 cm^{-1} 付近に吸収が現われる。これは酸化不純物として As_2O_3 がガラス中に微量混在している場合であるが、その混在量が増すと（たとえば、図 9 のガラス膜）急冷および徐冷にかかわらず、800 cm^{-1} 付近の吸収は顕著になり、同じように熱処理しても、それ

図 8 酸化不純物を微量含有するガラス膜の熱履歴と赤外吸収スペクトル

1: 蒸着後急冷, 2: 1を 30 min 処理後徐冷, 3: 2を 10 min 処理後急冷, 4: 3を 10 min 処理後徐冷, 5: 4を 30 min 処理後急冷, 6: 5を 30 min 処理後徐冷
ガラス膜組成 $\text{As}_2\text{S}_{3.1}$, 厚み 0.21 mm, 処理温度 240 °C

らの赤外吸収スペクトルはほとんど何の変化も認められない。このような試料では、急冷および徐冷によって図 8 にみられる程度の変化が起ころても、その位置に明確な吸収が現われるため、わずかな相違は認められないものと思われる。それゆえ、このような試料については、処理温度を変えることによって吸収帯がどう変化するか調べた。図 9 は $\text{As}_2\text{S}_{3.6}$ ガラス膜を 240 °C, 280 °C, 310 °C および 360 °C で各 1 時間加熱した後、急冷したものの赤外吸収スペクトルである。800 cm^{-1} 付近の吸収は、高い温度で処理したものほどわずかながら小さくなっている。ガラス中に混在する揮発性酸化物 As_2O_3 が、一部排出されたことによるものと思われるが、同一温度で数時間保持しても、その吸収（強度）は変わらなかった。

図 9 酸化不純物を含有するガラス膜の処理温度と赤外吸収スペクトル

1: 蒸着生成, 2: 240 °C, 3: 260 °C, 4: 280 °C, 5: 310 °C, 6: 360 °C
ガラス膜組成 $\text{As}_2\text{S}_{3.6}$, 厚み 0.22 mm, 各温度で 1 hr 処理後急冷

ガラス質 (vitreous), 等軸晶系 (cubic) および単斜晶系 (monoclinic) As_2O_3 の赤外吸収スペクトルで、vitreous および cubic の吸収帯の位置はほとんど一致している。しかし、monoclinic のものでは、800 cm^{-1} 付近の吸収に対応するものが、840 cm^{-1} 付近に現われるので前者のものと区別できる²⁴⁾。vitreous As_2O_3 と cubic As_2O_3 の吸収帯の強度については、cubic のものが vitreous のものよりも強い。とくに、800 cm^{-1} 付近の吸収ではそれが著しい。また、cubic As_2O_3 の KBr 錠剤を作り、240 °C で 20 分保持した後、急冷および徐冷を行なったが、徐冷したものは急冷したものよりも 800 cm^{-1} 付近の吸収が強くみいだされた。それゆえ、図 8 のように徐冷によって 800 cm^{-1} 付近に吸収が現われるのは、ガラス中に混在している As_2O_3 の構造変化にもとづくものと考えられる。すなわち、急冷によって vitreous As_2O_3 が、徐冷によって cubic As_2O_3 が生成され易いものと考えられる。以上のことから、As-S 系ガラスに混在する酸化不純物 As_2O_3 の形態を調べるには、試料を徐冷して 800 cm^{-1} 付近の赤外線吸収を測定すればよいといえる。

(2) 空气中で熱処理した場合 空气中で処理すると、ガラス

24) O. Borgen, J. Krogh. Moe, *Acta Chem. Scand.*, 10, 265 (1956).

の酸化が起こるため、 240°C で一定時間加熱した後、急冷および徐冷に関係なく全部放冷した。空気中で生成した比較的イオウの多いガラス膜 (図 4・2) を、1 時間、3.5 時間および 6.5 時間と連続して処理すると、肉眼的にはガラス内部に存在していた微細な気泡がほとんど消滅するが、それらの赤外吸収スペクトルには、とくに変化は認められなかった。ただし、ガラス中のイオウ成分の昇華により 800 cm^{-1} 付近の吸収が、わずかに長波長 (低波数) にずれる傾向がみられた。イオウ含有量の比較的多いガラスでは、空気中で短時間熱処理しても 3・2・1 で述べた理由によって、 800 cm^{-1} 付近の吸収はみいだされなかったが、組成が As_2S_3 に近いガラスでは、熱処理によって必ずその吸収がみいだされた。図 10 は窒素ガス中で生成した $\text{As}_2\text{S}_{4.8}$ ガラス膜を、繰り返し長時間熱処理した試料の赤外吸収スペクトルである。ガラスの

図 10 加熱によるガラス膜の酸化と赤外吸収スペクトル

1: ガラス膜, 2: 1 を 70 min 処理, 3: 2 を 60 min 処理, 4: 3 を 120 min 処理, 5: 4 を 110 min 処理, 6: 5 を 300 min 処理
ガラス膜組成 $\text{As}_2\text{S}_{4.8}$, 厚み 0.39 mm , 処理温度 240°C

酸化によって As_2O_3 が生成されるため、 800 cm^{-1} 付近に吸収が現われる。しかし、その吸収帯の強度は、処理時間に対応して強くなるとはいえない。すなわち、非常に長時間処理した場合には、図 10・6 のようにはっきりとした吸収がみられる。

本実験において、 800 cm^{-1} 付近に吸収のあるものは、その吸収強度に関係なく、必ず $1150\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ に幅の広い弱い吸収がみられた。 As-S による弱い吸収が 1150 cm^{-1} 付近にも存在するという報告もあるが^{5,7)}、純粋な原料を用いて窒素中で生成したガラス膜には、その吸収がみいだされない。したがって、土橋ら⁹⁾ と同じように 1150 cm^{-1} 付近の吸収は²⁵⁾、 SO_2 によるものと考えてよいであろう。

4 結 言

本研究はつぎのようにまとめられる。窒素ガス中で As-S 系ガラスを常圧蒸着することによって、酸化不純物や気泡を含まない均質なガラス膜を生成した。種々の条件で生成したガラス膜を用いて、酸化不純物としてガラス中に混在する As_2O_3 の状態を、それらの赤外線吸収の測定をもとに詳細に検討した。 As-S 系ガラスの赤外吸収スペクトルの帰属を考えるさい、常圧蒸着法で生成したガラス膜についても、ガラス中に $(\text{As}_2\text{S}_6)_n$ および As_2S_2 (あるいは As_4S_4) 成分の存在を考える必要がないと思われる。 As-S 系ガラスの熱履歴は、その赤外吸収スペクトルに顕著な影響をおよぼさないが、一部ガラスの熱履歴と赤外線吸収の測定からガラス構造を推定した。

最後に、御援助賜った本学成瀬 省教授にお礼申し上げます。また、本研究の費用の一部は財団法人軽金属奨学会研究補助金によったことを付記し、謝意を表します。

25) H. M. Heaton, H. Moore, *J. Soc. Glass Tech.*, 41, 3 T (1957).