

GeS₂ 系カルコゲナイドガラスについて

—ガラス化範囲—

Studies on Chalcogenide Glass of GeS₂ systems

—Glass-formation Range—

今 岡 稔・山 崎 敏 子

Minoru IMAOKA and Toshiko YAMAZAKI

1. 緒 言

最近硫化物ガラスに端をはって、カルコゲナイド系ガラスの研究が活発になっており、とくにソ連での研究は量的にも目立っている¹⁾。しかし目下はまだ開発途上であって、いろいろ新しい成分組成のガラスが作られ、その性質が調べられてはいるが、まだ赤外透過性ガラス

としての用途以外特記すべきものはなさそうである。組成的にみると S-S, Se-Se 結合や金属イオン同志の結合を含むものなどがあり、従来の酸化物ガラスなどとはかなり違っているのので、新しいガラスとして今後の展開が期待される。

ところで、従来の酸化物ガラスは化合物を組成単位としてきたが、カルコゲナイドガラスでは元素を組成単位としており、化合物単位系はその一断面にすぎない。そこでこれらの系のガラス化範囲が従来の酸化物系のガラス化条件で律することができるのか、できないのか、修正を要するのか、といった点を検討してみたい。それには構造的に SiO₂ と近いとみられる、GeS₂ を中心とした化合物単位系について、どの程度酸化物系と対応しているかをみるのがよいと考えた。

表 1 GeS₂ 2 成分系のガラス化範囲

第2成分	GeS ₂ mol %									
	95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
K ₂ S		G透		G透		G透		G透		C不
Na ₂ S		G透		G透		G透		G透		C不
Li ₂ S		G透		G透	G透	一部C				
Ag ₂ S		G不	G不	G不	C不					
Tl ₂ S		G透	G透	G透	G透	C不	C不			
BaS	G透	G透	C不							
CdS	G不	G不	G不	G不	C不	一部C	G透	一部C		
ZnS	G不	G不	G不	C不		一部G		一部G		
PbS	G不	C不	C不							

G: ガラス, C: 結晶, 透: 透明, 不: 不透明

2. 実験結果

ガラスの熔融には外径 8 mm の石英管を使

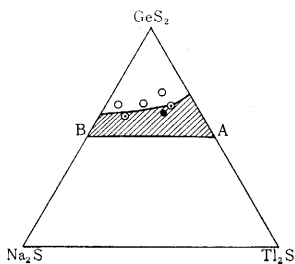


図 1 GeS₂-Na₂S-Tl₂S 系ガラス化範囲

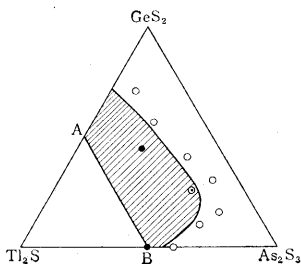


図 3 GeS₂-Tl₂S-As₂S₃ 系ガラス化範囲

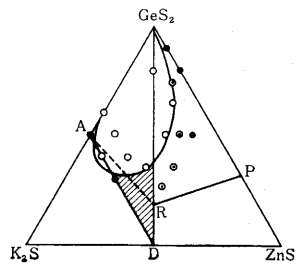


図 5 GeS₂-K₂S-ZnS 系ガラス化範囲

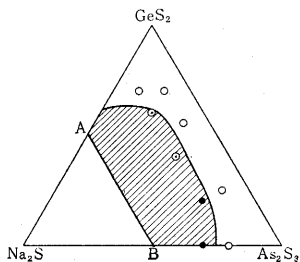


図 2 GeS₂-Na₂S-As₂S₃ 系ガラス化範囲

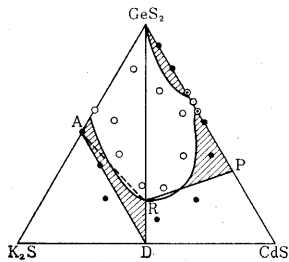


図 4 GeS₂-K₂S-CdS 系ガラス化範囲

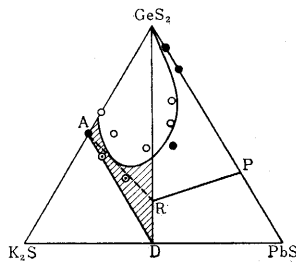


図 6 GeS₂-K₂S-PbS 系ガラス化範囲

研 究 速 報

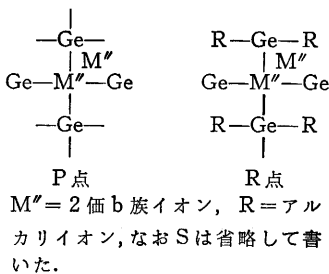
い、真空ポンプで中の空気をぬいて封じ、電気炉で 800°C から 1,100°C の温度で 3~5 時間溶かした。かくはんは行っていない。しかしこれはやる必要がありそうである。炉外で放冷後、石英管を割って試料を取り出し、主として顕微鏡でガラス化状態を調べた。その結果 2 成分系のガラス化範囲は表 1 に、3 成分系のガラス化範囲は図 1~6 に示した。

3. 考 察

まず 2 成分系のガラス化範囲で、ガラス化領域をもつのは 1 価のアルカリ金属と Tl, 2 価の Ba と Cd で、GeO₂ 系にくらべて修飾イオンの範囲も、個々の系のガラス化範囲も狭い。しかし GeS₂ が酸化物系²⁾よりイオン性に乏しい点を考慮すれば、両者の対応はきわめてよいと見なすべきであろう。

次に 3 成分系についてみると、GeS₂-Na₂S-Tl₂S 系(図 1)は従来の A 型 3 成分系、GeS₂-As₂S₃-Na₂S 系(図 2), GeS₂-As₂S₃-Tl₂S 系(図 3)はガラス形成成分系で、いずれも AB 線の上側、および右側がガラス化範囲となる。ただ実際のガラス化部分はやや狭い。また GeS₂-K₂S-CdS, ZnS, PbS(図 4~6)の 2 価 b 族元素を含む系は、CdS 系のように従来の酸化物系における b 族元素系に準ずるガラス化範囲をとるものと、むしろ B 型 3 成分系に近い ZnS 系、両者の中間的存在の PbS 系などに分けられる。いずれの場合も b 族イオンによる、4 配位網目構造化によるガラス化と考えられるが、b 族元素型の場合は自己イオンにより、B 型の場合は K⁺ イオンにより不足原子価が補われる。なお、P 点、R 点の構造模型は次のとおりである。

以上を総合して、これらの系に関するかぎり酸化物系と異なるところはなにもない。したがって、化合物単位系についてみるならば、従来の酸



化物系を対象としたガラス化条件を³⁾、そのままカルコゲナイド系に適用できるのではないかと考える。

さてカルコゲナイド系成分の化学結合は、表 2⁴⁾に示すように著しく共有結合性に富む。そのためイオン性に富む酸化物系のように、陰・陽イオンが交互に配列する必要性がうすくなり、S-S 結合や金属同志の直接結合の可能性が生まれてくる。また結合が共有結合の側に移行したことに対応して、結合角のフレキシビリティが乏しくなることが予想される。そのことは表 3⁵⁾に示した P

表 2 カルコゲナイド化合物における結合のイオン性

結 合	結合エネルギー Kcal/mol	電気陰性度の差	イオン結合の含まれる%
Ge-Ge	46	0.0	0
Ge-Sb	44	0.0	0
Ge-As	47	0.2	1
Ge-Se	56	0.6	9
Ge-S	68	0.7	12
Sb-Sb	42	0.0	0
Sb-As	44	0.2	1
Sb-Se	51	0.6	9
Sb-S	62	0.7	12
As-As	46	0.0	0
As-Se	52	0.4	4
As-S	61	0.6	6
Se-Se	49	0.0	0
Se-S	57	0.1	0
S-S	65	0.0	0
B-O	112	1.5	43
Si-O	102	1.7	51
P-O	81	1.4	39

表 3 結合のイオン性と原子価角

物 質	電気陰性度の差	イオン結合の%	原 子 価 角
H ₂ O	1.4	39	105
F ₂ O	0.5	6	100
H ₂ S	0.4	4	92

軌道による結合角の 90° よりのずれからもうかがえよう。したがって、カルコゲナイドガラスの場合は、酸化物ガラスにくらべて結合角の自由度が乏しいことから、酸化物系より低配位の方がガラス化しやすくなるものと考えられる。すなわち前者が 3, 4 配位を中心としていたのに対し、カルコゲナイド系ではむしろ 3, 2 配位が中心となっているように思われる。Hilton⁶⁾によれば Si-Te, Ge-Te 結合からなる網目構造も、4 配位ではなく 2 配位のジグザグ型鎖状構造であるという。

なお、本研究は旭硝子奨励会の助成金によるもの一部である。(1967 年 7 月 3 日受理)

引用文献

- 1) たとえば Modern Aspects of the Vitreous State Vol. 3, London, 29~58 (1964).
- 2) 今岡 稔, 山崎敏子: 窯協, 72 [10] 182~191 (1964).
- 3) 今岡 稔: 同上, 67 [11] 364~377 (1959).
- 4) R.L. Myuller, Solid State Chemistry, Leningrad, 1~36 (1965).
- 5) L. Pauling, 化学結合論, 87 (1938).
- 6) A.R. Hilton ほか, Phys. and Chem. Glasses, 7 [4] 116~126 (1966).