

Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ ガラスの高温クリープ挙動

High Temperature Creep Behavior of Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ glass

産総研 ○北村 直之

AIST, °Naoyuki Kitamura

E-mail: naoyuki.kitamura@aist.go.jp

【はじめに】カルコゲナイドガラスは赤外透過特性にすぐれた低 T_g ガラスであり、種々の赤外線デバイスへの利用が始まっている。ガラスの金型成形による窓やレンズなどの高精度の素子製造では、ガラスが軟化する高温における粘性や弾性が重要になる。Se 系ガラスは古くから研究が行われているガラスであり、粘度の温度依存性など多くの物性の諸元が議論されている。しかしながら、ガラスの熱加工成形が行われるガラスの屈伏点近傍での粘弾性挙動の報告は少ない。筆者は GeSe₂-Sb₂Se₃ のストイキオメトリから Se-rich 側にずれた Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ ガラスの粘弾性挙動に、早い緩和と遅い緩和の二つの構造緩和機構があることを報告した[1]。本研究では Se-poor 側に組成がずれた Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ ガラスを対象として一軸加圧によるクリープ挙動を観察し、粘弾性挙動の組成依存性をガラス構造と対比して議論する。

【実験方法】Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ ガラスは Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ ガラスと同様に市販ガラスを用いた。円柱状に加工した試料に一定温度下(屈伏点[305°C]近傍)で一定荷重を印加して試料高さの変位を測定した。変位速度から平行平板法による粘度を算出[1]し、また、変位から得られるクリープ関数[1,2]からは緩和剛性率を求めた。前報告と同様に時間-温度換算則が成り立っていたのでシフトファクターから構造緩和の活性化エネルギーを計算した。解析に必要な密度はアルキメデス法を、室温での弾性率・剛性率は超音波パルスエコー法を用いて決定した。ガラス構造は Raman 散乱スペクトルを用いて解析した。

【結果と考察】Fig.1 に Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ ガラスと Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ ガラスの粘度の温度依存性を示す。実線破線はフィッティングされた VFT 式($\log\eta=A+B/(T_0-T)$)を示す。Se-poor ガラスは高温側に位置するが二つのガラスはおおよそ同じ傾斜(VFT 式の B 係数)を示し、VFT 式の T₀ パラメータに差異が現れただけであった。Fig.2 に Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ ガラスの緩和剛性率 G(t)を示す。前報告[1]と同様に、主として二つの緩和過程で構成されることがわかった。先に現れる早い緩和(屈伏点で 10[sec]オーダーの緩和時間)のシフトファクターから計算された構造緩和の活性化エネルギーは約 350[kJ/mol]であり、Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ ガラスの早い緩和の活性化エネルギーと一致した。ラマン散乱で確認できた Ge-Ge 結合などの弱結合の結合解離エネルギーに近似しており、ネットワーク間のせん断による運動がこの構造緩和の機構であることが推察された。遅い緩和は Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ ガラスの挙動とはことなり、ガラス構造の違いがこの遅い緩和に関与していると考えている。詳細は当日議論する。

[1] N. Kitamura, J. Non-Cryst. Solids 492 (2018) 126-129.

[2] M. Arai, Y. Kato, T. Kodera, J. Them. Stresses 32 (2009) 1235-1255.

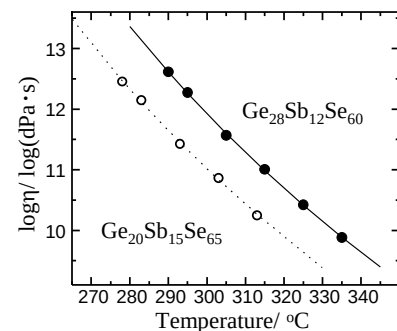


Fig.1 Temperature dependence of viscosity for Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ and Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ [1] glasses.

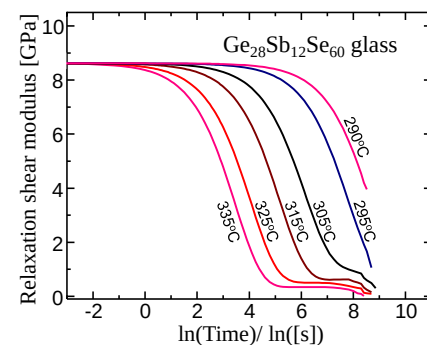


Fig.2 Relaxation shear modulus G(t) for the Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ glass around