

Ge-Sb-S ガラスの粘弾性挙動のラマン散乱による微視的解釈 Microscopic Interpretation of Viscoelasticity of Ge-Sb-S Glass by Raman Spectroscopy

産総研¹、京都工繊大² ○北村 直之¹、家元 大地²、角野広平²

AIST¹, Kyoto Institute of Technology², °N. Kitamura¹, D. Iemoto² and K. Kadono²

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

【緒言】遠赤外線(LWIR)を透過するゲルマニウム単結晶やカルコゲナイドガラスはサーマルカメラや温度センサの光学系として急速に利用が拡大している。その中でガラス材料はモールド成型による非球面レンズ・回折素子などの展開に有利であり、成形用の金型やガラス素材の開発も発展してきている。しかしながら、カルコゲナイドガラスは機械的性質・熱的性質に起因する成型の困難さが残されている。SeやAsを含まないS系カルコゲナイドガラスは、その毒性が低く、レンズ等の光学素子への利用が期待される。モールド成型には高温における変形挙動が重要であるが、S系ガラスでの報告例はほとんどない[1]。本研究では60GeS₂・40SbS_{3/2}ガラスを対象として一軸圧縮による粘弾性挙動の観察ならびに高温ラマン散乱による構造解析を行った。

【実験方法】秤量した出発原料 Ge, Sb および S を石英アンブルに真空封入し、揺動炉にて熔融・攪拌・急冷することで60GeS₂・40SbS_{3/2}ガラスを得た[2](T_g=240°C, At= 305°C)。φ8mm×H3mmの円柱試料を平行平板内に設置し、窒素雰囲気中にて一軸圧縮(~400N)することにより粘弾性挙動を評価した。高温ラマン散乱は、波長 532nm の励起光を用いて、500°C までの温度、40-600cm⁻¹の波数領域で測定した(T64000, Jobin-Yvon Horiba)。

【結果と考察】Fig.1 に一軸加圧試験から得られた緩和剛性率 G(t)の温度依存性を示す。3成分系

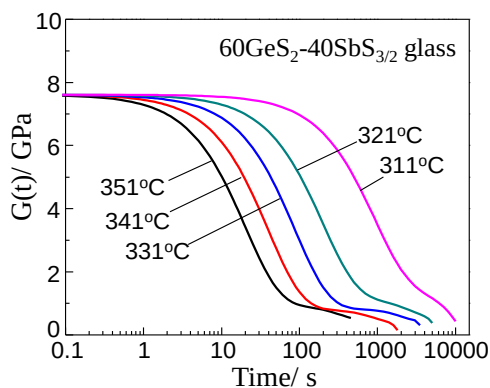


Fig.1 G(t) of 60GeS₂-40SbS_{3/2} glass.

の GeS₂(GaS_{3/2})-SbS_{3/2}-SnS ガラス[1]と同様な2段階の緩和現象が確認された。温度-時間換算則が成り立っていることから、Narayanaswamy の関係

式を用いて、主たる1段階目の緩和の活性化エネルギーΔHは240-300kJ/molと見積もられた。このエネルギーはGe-Sの結合解離エネルギー530-560kJ/molやS-S結合の~420kJ/molに比べて小さく、Ge-Ge結合の260-280kJ/molやSb-Sb結合の~300kJ/molと近接した。従って、転移点以上から始まる構造緩和の主機構はこれらの金属の同極結合の結合解離に関係することが示唆される。

一方、At以上まで加熱したガラスのラマン散乱スペクトルを図2に示す。250-380 cm⁻¹の輪郭

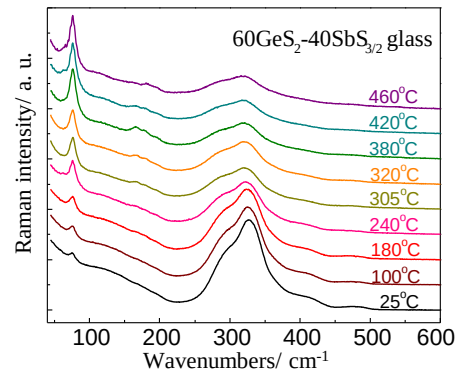


Fig. 2 Raman scattering spectra of 60GeS₂-40SbS_{3/2} glass at high temperature.

はGeS₄およびSbS₃の伸縮振動に帰属される。420 cm⁻¹と470 cm⁻¹に見られるピークはS-S結合に帰属されると考えられる。Ge-GeやSb-Sbの同極結合の振動に帰属されるピークは150-200 cm⁻¹近傍のブロードな輪郭に対応している。T_gまでの構造変化は緩慢であり、250-380 cm⁻¹、420 cm⁻¹および470 cm⁻¹ピークは温度上昇とともにブロード化し、GeS₄、SbS₃構造単位やS-S結合の歪みの増大が示唆される。S-S結合のピークはブロードになるものの高温でも存在することが確認できる。詳細は当日報告する。

謝辞：本研究の一部は科学研究振興調整費(20K05097)ならびに科学技術振興機構 A-STEP (JPMJTR203A)の助成を受けて行われた。

参考文献

- [1] N. Kitamura et al., J. Non-Cryst. Solids, 517 (2019) 44-50.
- [2] M. Ichikawa et al., J. Non-Cryst. Solids, 356 (2010) 2235-2240.