

転移点近傍における Ge-Sb-Se 系ガラスの動的粘弾性 Dynamic Viscoelasticity of Ge-Sb-Se Glass around Transition Temperatures

産総研 °北村 直之

AIST, °Naoyuki Kitamura

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、成形用金型やガラス組成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ある。Ge-Sb-Se 系ガラスは優れた LWIR 透過性がある一方で、軟化点近傍で緩慢な応力緩和が存在することを見出し、原因と唆された結合解離が残留応力に対応すると考察した[1]。動的粘弾性はより広範な時間応答の緩和現象を観測できる手法である。本研究では Ge-Sb-Se ガラスを対象として動的粘弾性特性を観察し、一軸変形試験の結果と合わせて考察する。

【実験方法】市販の Se-rich 組成の $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ (KG1, OptoCreate: $T_g=244^\circ\text{C}$, $A_t=282^\circ\text{C}$) ガラスを対象とした。約 $30\times10\times2\text{mm}$ の板状に加工した試料は、一方の端を固定し 10mm 離してもう一方を振動治具に固定した。振動数 0.01Hz-100Hz、初期変位 $5\mu\text{m}$ で片端を振動させ、応力の変動と位相から動的粘弾性率 $E'(\omega), E''(\omega)$ を得た(DMS6300, Hitachi Hitech)。室温から屈伏点近傍までの温度域で測定を行った。高温ラマン散乱による構造解析も併せて行った。波長 532nm の励起光を用いて、 500°C までの温度、 $40\text{-}600\text{cm}^{-1}$ の波数領域

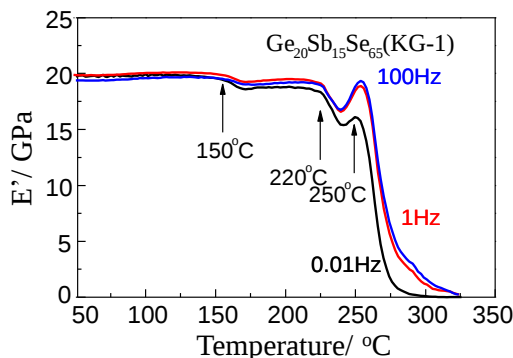


Fig. 1 Temperature dependence of storage modulus $E'(f)$ for $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass.

で測定した(T64000, Jobin-Yvon Horiba)。

【結果と考察】Fig.1 に KG1 の 0.01Hz, 1Hz および 100Hz における貯蔵弾性率 $E'(\omega)$ の温度依存性を示す。KG1 では 150°C , 220°C および 250°C 近傍において明瞭な E' の減少とそれに対応した E'' の変動が見られ、より複雑な緩和過程が存在することが分かった。Fig.2 にラマン散乱スペクトルの

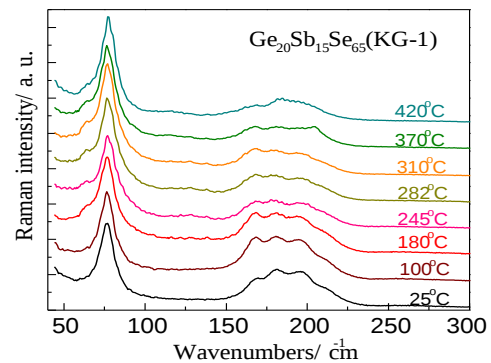


Fig. 2 Raman scattering spectra of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ glass at high temperature.

温度変化を示す。 170cm^{-1} , 180cm^{-1} , 195cm^{-1} および 210cm^{-1} 近傍にピークが観察された。低波数の 75cm^{-1} ピークについては過去に報告は見られない。 T_g まで温度ではスペクトルの大きな変化は見られないがそれ以上の温度から上記のバンドの broadening が顕著になった。貯蔵弾性率の変化が観察された 150°C 前後においては大きな構造変化が見られなかった。 T_g 以下における動的粘弾性の異常は一般的な酸化物ガラスにおいても観察され、非架橋アニオンに関する局所運動やイオン拡散と解釈されていることから、当該ガラスについても同様な内部摩擦による挙動と考えられる。 T_g 以上で観察される上記バンドの broadening は構造単位 GeSe_4 や SbSe_3 の歪が原因と考えられる。詳細は当日議論する。

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) の助成の下で行われた。

参考文献

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