

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05097

研究課題名(和文) 特異な粘弾性を示すカルコゲナイド系ガラスの高温ダイナミクスの研究

研究課題名(英文) High-temperature dynamics of chalcogenide glasses exhibiting unique viscoelasticity

研究代表者

北村 直之 (Naoyuki, Kitamura)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：10356884

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金型成形で問題となるカルコゲナイドガラスの特異な高温緩和現象を解明するため、粘弾性緩和挙動のエネルギー論的解析と高温下でのラマン散乱分光、X線吸収微細構造(XAFS)解析等を組み合わせた解析を行った。ガラス中に存在する弱結合と強結合がそれぞれ早い緩和と遅い緩和の活性化エネルギーに対応することが分かった。非化学量論組成では、ガラス構造のせん断運動の基となるS-SやGe-Geなどの同極結合が前者に相応し、ガラス網目構造の組み換えに関係するGe-SやSb-Sなどの異極結合が後者に相応することが分かった。転移点以下の高温で同極結合の解離を示唆する挙動がラマン散乱やXAFSにより確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機ガラスの高温粘弾性体の構造緩和のガラスの高温ダイナミクスを理解するうえで大変興味深い。カルコゲナイドガラスにみられる特異な2段階緩和が、ガラス構造内の特定の結合の解離と再結合に関係することが理解できたことは学術的進歩であり、他のガラス系においても温度上昇に伴う粘弾性挙動を理解するうえで重要な知見となる。実用的にはガラスの高温プレス成型における内部歪、割れや成型精度などの成形性の問題の解決につながるうえで重要な知見が得られており、今後光学レンズなどの成形プロセスやガラス材料開発に展開されるものと期待できる。

研究成果の概要(英文)：Stress relaxation is important problem in glass molding. The peculiar high-temperature relaxation phenomenon of chalcogenide glass was performed by energetic interpretation with high-temperature Raman scattering spectroscopy and high-temperature X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis. The relaxation consisted of slow- and fast-relaxations. The former relaxation process was suggested to relate to a dissociation of homopolar bonds, such as Ge-Ge and S-S, in the glass network structure where shear motion is induced at high temperatures, and the latter one related to that of heteropolar bonds such as Ge-S and Sb-S, which causes reconstruction of the glass network structure. Raman scattering data and XAFS results supported the dissociation of homopolar bonds below the glass transition temperature.

研究分野：無機材料化学

キーワード：カルコゲナイドガラス 粘弾性 構造緩和

1. 研究開始当初の背景

(1) 無機物質の高温融体の粘弾性は液体の緩和特性やガラス転移現象に重要な特性である。その中でも、粘度の温度依存性は、融液を構成する原子集合体の配置エントロピーを基にする Adam-Gibbs 式やそれに原子のホッピングを追加考慮した Avramov-Milchev 式を始めとする理論モデルにより理解が豊かになった。しかしながら、ガラス組成による粘度の温度依存性への影響などについては依然として科学的にも産業的にも解決されていない。近年、束縛(constraint)理論や shoving model などの原子・分子レベルの微視的ダイナミクスを取り入れて、組成依存性を含めた粘度の温度依存性の理論的理解が進められている。

(2) このように、ガラス融体のダイナミクスの理論が微視的描像を必要とする中で、巨視的な粘度特性だけでは現象を理解するには不十分になった。一般的に温度上昇に伴い、ガラス中の個々の結合が結合力の弱い順に解離(再結合)することで粘度や弾性が低下するため、最近では、酸化物ガラスで粘弾性体の応力変形挙動を構造緩和機構の線形結合によって理解する試み[1]や、カルコゲナイドガラスで動的粘弾性解析による構造緩和を緩和時間の分布として理解する試み[2]が増加している。特に後者の報告では特定の結合の解離(再結合)やガラスネットワーク鎖の運動をダイナミクスの微視的描像として解釈している。これらの研究では緩和時間のスケールが異なるものの、特定の結合の解離と再結合やガラスネットワーク鎖の運動などに起因する種々の緩和機構の線形結合として高温ダイナミクスを理解しようとしている。現在、粘弾性体の高温ダイナミクスの詳細な理解はなされておらず、微視的な構造緩和の解明が必要不可欠な状態になっている。

2. 研究の目的

共有結合で構成されるカルコゲナイド系ガラスは一般の酸化物ガラスと異なり、個々の結合状態がはっきりしていること、単純な組成系でも S-S や Ge-Ge などの弱結合を導入できることなどから原子分子レベルでの高温ダイナミクスの解明に好適である。Ge-Se 系や Ga-S 系カルコゲナイドガラスでは共通した特異な応力緩和挙動を発見されているが、応力変形挙動解析や動的粘弾性解析を用いること

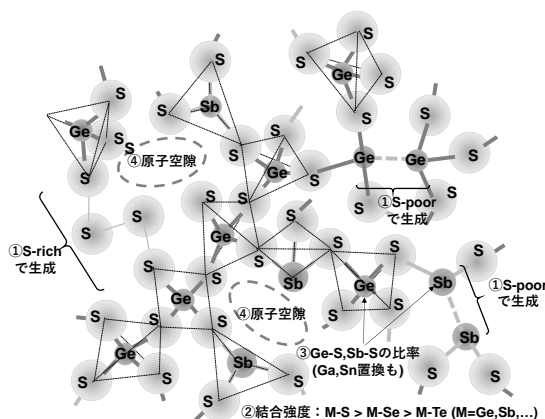


図1 S系カルコゲナイドガラスの構造モデルと本研究の微視的ポイント

で、巨視的な粘度の温度依存性では見えなかった個々の緩和機構の詳細を活性化エネルギーや緩和時間を通して明らかにできる。これらのカルコゲナイド系ガラスを対象として、図1に示すような①同種原子同士の結合、②③ガラス網目構造を形成する結合形態や④原子空隙などの原子・分子レベルの描像と結び付けて高温ダイナミクスの微視的起源を解明することが研究の目的である。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、特異な粘弾性挙動が確認されている Ge-Sb-S と Ge-Sb-Se を基本とする三元系ガラスを選択して粘弾性挙動の解析を行う。実験的アプローチに重点を置き、高温でのガラスの粘弾性挙動の解析を応力変形解析(クリープ試験)と動的粘弾性解析を用いて行う。両者の解析から得られる応力変形の活性化エネルギー、応力緩和時間やその分布と理論

的結合解離エネルギーとを対比させることによりダイナミクスの起源を探る。ガラス構造中の原子空隙率が小さくなれば微視的な原子移動の寄与は減少することから、ガラス構造中の原子空隙率を測定し、これと対比することでダイナミクスの起源との関係を調査する。具体的には、Ge-Sb-S 系および Ge-Sb-Se 系の中でも主として $x\text{GeS}(\text{Se})_2-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}(\text{Se})_3$ の化学量論比組成の一つを選出し、これに対して S(Se)過剰(S(Se)-rich)ならびに S(Se)不足(S(Se)-poor)にした組成の数種を対象とする。S(Se)-rich 組成では S-S(Se-Se)の homopolar 結合が、S(Se)-poor 組成では Ge-Ge, Sb-Sb の homopolar 結合が生成する。このような組成系を選ぶことでガラス構造中に結合解離エネルギーの異なる状態を導入することができる。Se 系も同様な結合状態を形成するが S 系よりも結合強度が弱い。これらのガラスの応力変形解析(平行平板間の圧縮クリープ試験)と両端保持した板状試料の周期振動変位による動的粘弾性解析を行う。前者では緩和弾性率 $E(t)$ や $G(t)$ が得られ、Maxwell モデル解析により数種の粘弾性モデルの線形結合として緩和時間や活性化エネルギーを得る。S(Se)量の増減に伴う個々の粘弾性モデル寄与と理論的な結合解離エネルギーを対比させることで、ダイナミクスの微視的描像を解明できる。後者では緩和時間の分布が得られ、結合形態や結合強度の変化が分布の変化として理解できる。

(2) 直接的な原子相関の解析として、主として高温ラマン散乱分光を用いた結合状態の変化を調査する。とくに高温下における同極結合に帰属されるラマンバンドと異極結合に帰属されるラマンバンドの相対的な強度比較を行う。結合状態の変化が見られる温度領域と応力緩和現象との対比により微視的なダイナミクスの解明を試みる。

(3) さらに、高温における微視的な原子配置の変化を調べるために、軌道放射光施設を利用した高温構造解析を行い、高温での原子相関の変化を相補的に利用する。原子相関の変化とダイナミクスの相関を調べることにより、微視的な高温ダイナミクスの起源を解明する。

4. 研究成果

(1) Se-rich の非化学量論組成 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ ガラスの応力緩和(緩和合成率)の挙動を図2に示す。速い緩和と遅い緩和からなる2段階の緩和機構が観察された。どちらの緩和もアレニウス性があり、活性化エネルギー ΔH がそれぞれ 350kJ/mol と 130kJ/mol と見積もられた。一方、Metal-rich の $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ ガラスにおいても同様の2段階の緩和過程が観察され、それぞれの緩和の活性化エネルギー ΔH は 310kJ/mol と 40kJ/mol と見積もられた。

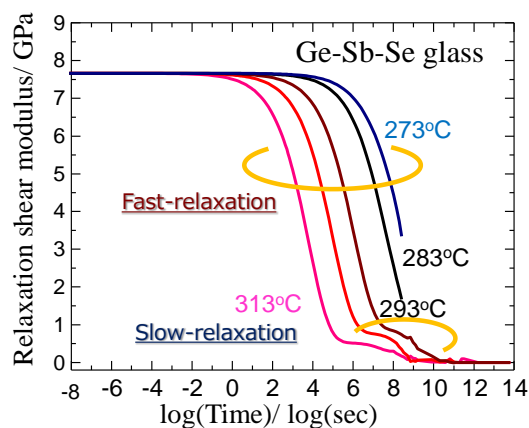


図2 $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Se}_{65}$ ガラスの緩和剛性率

これらのエネルギーダイアグラムを図3に示す。ガラス中に存在する単結合の結合解離エネルギーは Se-Se, Ge-Ge, Sb-Sb の同極結合が $\sim 330\text{kJ/mol}$, 274kJ/mol および 299kJ/mol であり、それぞれのガラスの早い緩和の活性化エネルギーとおおむね一致した。さらに両方の活性化エネルギーの和で表される遅い緩和の活性化エネルギーは前者のガラスで 480kJ/mol となり、異極結合 Ge-Se や Sb-Se の結合解離エネルギー 490kJ/mol と 454kJ/mol と対応した。後者のガラスにおいては遅い緩和の活性化エネルギーは 350kJ/mol となり、Se-Se よりも大きな値となった。

Se-rich ガラスの動的粘弾性の一例を図4に示す(a:貯蔵弾性率、b:損失弾性率)。周波数依存性がアレニウス性を示すことから図のようなマスターカーブが得られている。損失弾性率にみられる高周波数側の乱れは遅い緩和に対応することを意味する(～90kJ/mol[図5])。さらに図4bの主たる早い緩和はシフトファクタの温度依存性から室温-転移点近傍において複数の緩和過程で構成されることが分かった。図5に示すように動的粘弾性解析の結果は応力緩和の測定で得られた早い緩和と遅い緩和の活性化エネルギーとおおむね一致するとともに、転移点以下において複数の緩和過程の存在が明らかになった。150°C程度に存在する緩和機構は不明であるが、巨視的な構造変化を伴わないイオンの拡散か局所構造のフリップ運動による緩和と推察される。

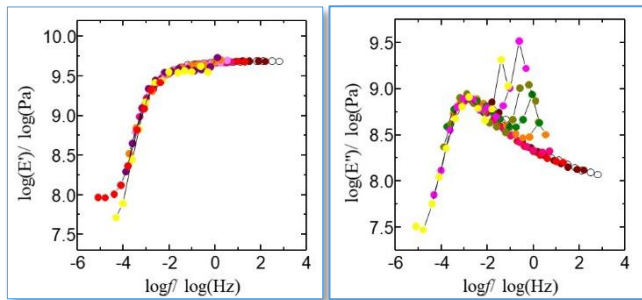


図4 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ガラスの(a)貯蔵弾性率E' および(b)損失弾性率E''の周波数依存性のマスターカーブ

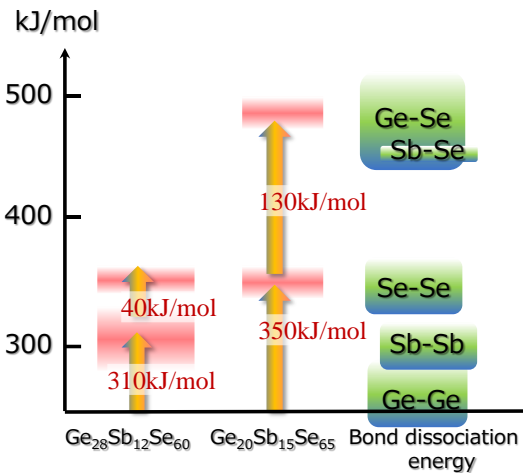


図3 Ge-Sb-Se ガラス系の構造緩和のエネルギーダイアグラム

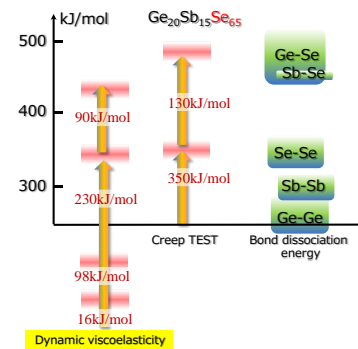


図5 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ガラスの動的粘弾性解析と応力緩和解析の比較

(2) 微視的な結合状態の変化を高温ラマン散乱により観測した。図6に Se-rich ガラスの高温ラマン散乱スペクトルを示す。Ge-Se や Sb-Se に帰属される 182, 194, 209cm⁻¹ のバンドとともに、Se-Se の同極結合に帰属される 148, 170, 185, 267cm⁻¹ のバンドが観測された。それぞれのバンドの相対強度の変化から、200°Cから転移点付近にかけて Se-Se の漸減と Ge-Ge や Sb-Sb の増加が観測された。これは Se の移動が存在することが示唆され、低いエネルギーでの緩和の原因と考えられるとともに、温度上昇による金属元素の同極結合の増加が確認されたことは興味深い。

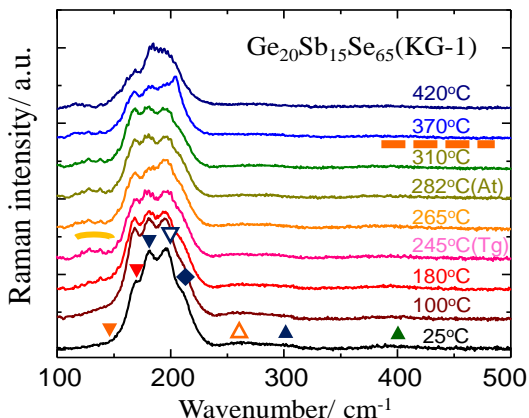


図6 Ge₂₀Sb₁₅Se₆₅ガラスの高温ラマン散乱スペクトル

(3) 一方、化学量論組成 GeS₂-SbS_{3/2} の例として 60GeS₂-40SbS_{3/2} ガラスの緩和剛性率を図7に示す。非化学量論組成

と同様に2段階の緩和過程が確認された。これらの速い緩和と遅い緩和の活性化エネルギーはそれぞれ同極結合と異極結合の結合解離エネルギーとほぼ一致したことは大変興味深い。微視的状况を確認するために高温ラマン散乱スペクトルを図8に示す。ガラス転移点近傍の240°C付近から金属元素の同極結合に帰属される170-200cm⁻¹バンドが顕在化するのが確認された。化学

量論組成でありながら高温では硫黄の解離が発生し 2 段階の緩和現象が生じたこと矛盾しなかった。

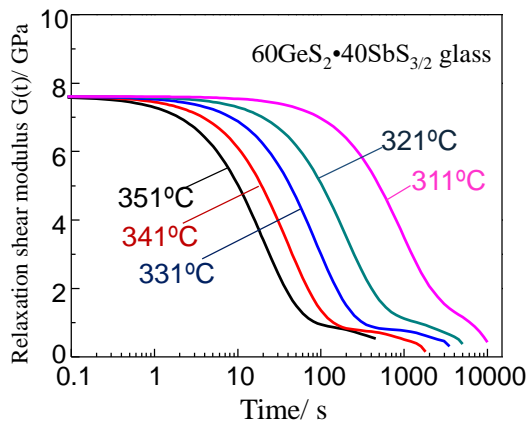


図7 60GeS₂-40SbS_{3/2}ガラスの緩和剛性率

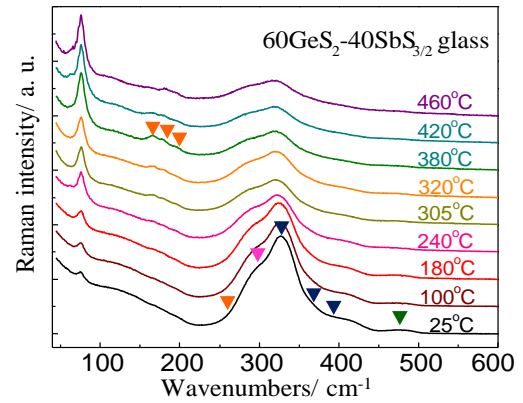


図8 60GeS₂-40SbS_{3/2}ガラスの高温ラマン散乱スペクトル

以上のように Se 系 S 系ガラスともに 100°C程

度の低温において、ガラスネットワーク構造を形成するカルコゲンの移動が示唆されるとともに、金属もしくはカルコゲンの同極結合の解離が速い緩和に、異極結合の解離が遅い緩和に関与することが微視的にも確認された。

<引用文献>

- [1] M.Arai et al., J. Thermal Stresses, 32 (2009) 1235.
- [2] W. Zhu et al., J. Phys. Chem. 150 (2019) 094502.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kitamura Naoyuki, Hayashido Takahiko, Matsushita Nana, Fukumi Kohei, Uchiyama Hiroaki, Kozuka Hiromitsu	4. 巻 591
2. 論文標題 Viscoelastic behavior of alkali and alkaline earth aluminophosphate glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Non-Crystalline Solids	6. 最初と最後の頁 120441
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120441	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 北村直之、家元大地、角野広平
2. 発表標題 ラマン散乱分光による Ge-Sb-S ガラスの粘弾性挙動の微視的解釈
3. 学会等名 第34回日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之、家元大地、角野広平
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之
2. 発表標題 転移点近傍におけるGe-Sb-Se系ガラスの動的粘弾性
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之、家元大地、角野広平、正井博和
2. 発表標題 いくつかのカルコゲナイドガラスにみられる特異な緩和過程の解明
3. 学会等名 第62回ガラスおよびフォトニクス材料討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之、正井博和
2. 発表標題 Ge-Sb-Seガラスの動的粘弾性挙動
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之、角野広平、森本智之、徳永智信
2. 発表標題 一軸圧縮法によるGa-Sb-Sn-S系ガラスの屈伏点近傍の粘弾性挙動
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之、角野広平、森本智之、徳永智信
2. 発表標題 Ga-Sb-Sn-S系カルコゲナイドガラスの粘弾性挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 北村直之
2. 発表標題 リン酸アルミニウム系ガラス中のアルミニウム および ナトリウムホウケイ酸塩ガラス中のホウ素の 配位数の高温粘弾性への影響
3. 学会等名 The 31st Meeting on Glass for Photonics
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naoyuki Kitamura, Hirokazu Masai
2. 発表標題 Viscoelastic behavior of sodium borosilicate glasses from room temperature to deformation temperature
3. 学会等名 Glass Meeting 2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	角野 広平 (Kadono Kohei) (00356792)	京都工芸繊維大学・材料化学系・教授 (14303)	
研究 分担者	正井 博和 (Msai Hirokazu) (10451543)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------