科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 28 年 10 月 7 日現在

機関番号: 14303

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2013~2015

課題番号: 25410239

研究課題名(和文)カルコハライド系におけるガラス形成、物性および構造

研究課題名(英文)Glass formation based on the chalcohalide systems and properties and structure of

the glasses

研究代表者

角野 広平(KADONO, KOHEI)

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号:00356792

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文): 硫化物とハロゲン化物を混合した硫化ハロゲン化物系でガラス形成を調査し、得られたガラスのガラス転移温度や屈折率、光透過特性などの物性を調査した。GeS2-Sb2S3-CsX系ではCsXはC過材料として有用性が示された。

研究成果の概要(英文):Glass formation was examined for the sulfide and halide-mixed systems, in which the sulfides are GeS2, Ga2S3, Sb2S3, and the halides are CsX or AgX (X=Cl, Br, I). The properties, such as glass transition temperature, refractive index, and optical properties, and their dependences on halide content were systematically investigated. The CsX of 20 - 30 mol% were incorporated for the GeS2-Sb2S3-CsX systems. It was suggested that phase separation occurs in the GeS2-Sb2S3-AgCI and Ga2S3-Sb2S3-CsCl systems. The absorption edge in the infrared region for the Ga2S3-Sb2S3-CsX glasses shifted to 1 to 2 um compared with those of the conventional sulfide glasses. This indicated that the glass system has a potential applicability for infrared materials.

研究分野: 無機材料化学

キーワード: ガラス 非酸化物ガラス カルコハライドガラス 硫化物ガラス ガラス形成 赤外透過材料 分相 ガラス転移温度

1.研究開始当初の背景

イオウ、セレン、テルル及びその化合物を 主成分とするカルコゲン化物ガラスや、ハロ ゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ 化物)を主成分とするハロゲン化物ガラスは、 総称して非酸化物ガラスと呼ばれ、これまで 赤外透過材料や希土類イオンのホスト材料 等の光学材料としてとして活発に研究がな されてきた。また、カルコゲン化物ガラスは、 半導体特性、様々な光誘起現象、光学非線形 性など、興味深い物性を有し、活発な研究が なされていることはよく知られている。

-方、近年、カルコゲン化物とハロゲン化 物を混合したカルコハライド系ガラスが、第 4の非酸化物ガラス系として注目されてい る。それは、カルコゲン化物にハロゲンを導 入することによって、カルコゲン化物単独の ガラスに比べ、ガラス形成能(成形性)が改 善される場合があること、可視域での光透過 性や希土類イオンの溶解性が向上すると期 待されるからである。しかし、これまでの研 究は、赤外透過材料および希土類イオンのホ スト材料への応用のみを目指した研究が中 心であり、カルコハライド系での基礎的なガ ラス形成や物性、構造について、組成と関連 づけた系統的な研究はほとんど行われてお らず、カルコハライド系ガラスの材料として の特徴や、ガラス構造、ガラス形成における カルコゲン化物とハロゲン化物の役割など に関しては明らかになっていない。

2.研究の目的

本研究では、カルコゲン化物とハロゲン化物を混合したカルコハライド系において系統的なガラス形成の調査を行い、得られたガラスの基礎物性、および構造について調査する。これにより、カルコハライドガラスの基本的な特性を明らかにし、ガラス形成、物性、構造における、カルコゲン化物、ハロゲン化物の役割を明確にする。

具体的には、カルコゲン化物(Ga_2S_3 , GeS_2 , Sb_2S_3)ガラス系にハロゲン化物(CsX, BaX_2 , AgX など(X=Cl, Br, I))を加えた $2\sim3$ 成分系でガラス形成を調査する。得られたガラスについて、基礎物性(ガラス転移温度などの熱的な特性、熱膨張係数、密度、可視・赤外透過特性)を調査する。さらに、ラマン分光による構造解析を行ない、主にハロゲン化物を混合することによって、カルコゲン化物により形成されたガラス網目構造がどのように変化するかについての知見を得る。

また、得られたガラスについてガラス転移 温度前後での熱処理を行い、どのような不均 質化(結晶化や分相)が誘起されるのかを調 べる。さらに、カルコゲン化物ガラスに特徴 的な光誘起現象である銀のフォトドーピン グ現象が、ハロゲン化物を加えることによっ てどのように影響を受けるかについても調 査する。

3.研究の方法

(1) ガラス形成系の調査

 Ga_2S_3 , GeS_2 , Sb_2S_3 から選んだ 2 種類の硫化物とハロゲン化物(CsX, BaX_2 , AgX(X=CI, Br, I から 1 種類) からなる 3 成分系でガラス形成領域を調査した。カルコゲン化物ガラスの原料(金属とイオウ)およびハロゲン化物を所定量石英ガラスアンプルに真空封入し、特別の出して急冷し、ガラス形成を調査した。ガラス化の判定は、目視および X 線回折に、対ラス化の判定は、目視および X 線回折に、対ラス化の判定は、目視および X 線回折に、対ラス化の判定は、目視および X を調査した。また、一部のガラスについてはラマンスペクトルを測定し、ガラス構造を調査した。

(2) 硫化ハロゲン化物ガラスの光学特性の調査

(1)で得られたガラスについて、 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度の厚さになるように成形加工し、両面を光学研磨した後、可視・近赤外域、赤外域で光透過スペクトルを測定した。短波長側、長波長側の透過限界波長とガラス組成との関係を調査した。

(3) 硫化ハロゲン化物ガラスの結晶化挙動の調査

ガラス形成領域を詳細に調査した GeS_2 - Sb_2S_3 -CsCl 系について、以下のような2段階熱処理による結晶化挙動を調査した。まず、ガラスを Tg で 6 時間熱処理し、その後、Tg 以上の温度で熱処理を行った。熱処理は真空封緘したシリカガラス管中で行った。結晶化の有無や生成した結晶の同定は X 線回折により行った。

(4) 硫化ハロゲン化物ガラスにおけるフォトドーピング挙動の調査

 GeS_2 - Sb_2S_3 -CsCl 系ガラスについて、銀のフォトドーピング挙動を調査した。両面を光学研磨した厚さ 1 mm 程度のガラスを作製し、片面に銀を数十 nm の厚さで蒸着した。蒸着した面側から高圧水銀ランプを照射し、照射時間による可視 ~ 近赤外域光透過率の変化を測定した。

4. 研究成果

(1) 硫化ハロゲン化物系におけるガラス形成

図 1 に GeS_2 - Sb_2S_3 -CeX (X=Cl, I) 系のガラス形成領域(数字は各組成のガラスの Tg)を示す。 GeS_2 - Sb_2S_3 2 成分系ガラスに対して、 GeS_2 もしくは $SbS_{3/2}$ を $25 \sim 30$ mol%程度まで CeX で置き換えることが可能であった。図 2 に、 GeS_2 を CeX で置き換えた(60-x) GeS_2 ・ $40SbS_{3/2}$ ・xCeX ガラスにおける CeX 含有量 x に対する x の変化を示す。x は x 含有量の増加に伴って低下する。これは、x の場のはいるガラスネットワー

クに対してガラス修飾剤として作用しているためである。

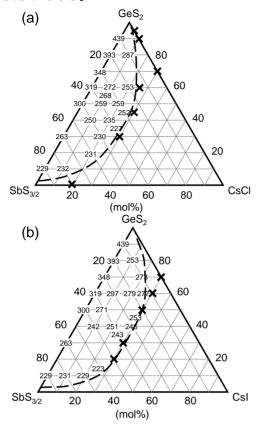


図1 GeS_2 - Sb_2S_3 -CsX のガラス形成領域. (a) X=Cl, (b) X=I, 数字 (Tg) が書かれている組成でガラス化.

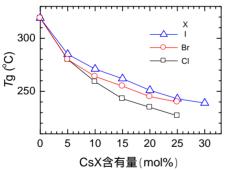


図 2 (60-x)GeS $_2$ ・40SbS $_{3/2}$ ・xCsX ガラスにおける CsX 含有量 (x mol%) に対するガラス転移温度 (Tg) の変化.

図3にCsX含有量に対する633 nm,980 nm,1.54 μm での屈折率の変化を示す。GeS₂をCsXで置き換えると、初めは、どの波長の屈折率も少し高くなるか、ほとんど変化せず、その後低下した。カルコゲン化物ガラスにハロゲン化物を添加すると屈折率は低下する場合が多い。本研究での屈折率の挙動については、次節で、短波長側の吸収端の変化と関連づけて考察する。

図 4 に 60GeS₂・40SbS_{3/2} ガラス、40GeS₂・40SbS_{3/2}・20CsX (X=Cl, Br, I) ガラスのラマンスペクトルを示す。これらのラマンスペクトルは、図中に示すような振動モードに帰属されるバンドを用いてピークフィットすることができた。

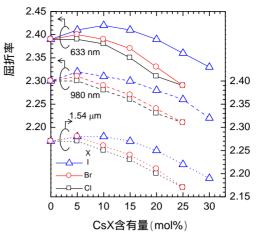
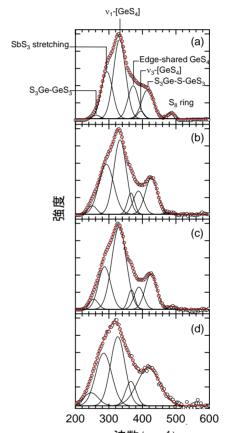


図 3 (60-x)GeS₂· 40SbS_{3/2}· xCsX ガラスにおける CsX 含有量 (x mol%) に対する屈折率の変化.



波数(cm⁻¹) 図 4 60GeS₂・40SbS_{3/2} ガラス、40GeS₂・ 40SbS_{3/2}・20CsX (X=Cl, Br, I) ガラスのラマ ンスペクトル .

図 5 に GeS_2 - Sb_2S_3 -AgCl 系のガラス形成を示す。AgCl は 30 mol%以上導入することができた。 GeS_2 - Sb_2S_3 -AgCl 系では図 5 で示すように、ある組成範囲で、X 線回折ではガラスであるが、目視では不透明なガラスが得られた。このガラスでは図 6 に示すように数 μm 程度の不均質な領域が観察され、相分離が起こっていることが示唆された。

図7に Ga_2S_3 - Sb_2S_3 -CsCl 系でのガラス形成領域を示す。CsCl を $30 \mod \%$ 程度まで含む組成でガラスが得られた。表 $2 \in CsCl$ にいくつかのガラスの Tg、ガラスの熱的な安定性の目安であ

る Tc と Tg の差 ΔT 、屈折率を示す。 ΔT が非常に大きいあるいは、結晶化が見出されないほど熱的に安定なガラスも見出された。 Ga_2S_3 - Sb_2S_3 2 成分に CsX などの第 3 成分を加えたガラス系は今回初めて報告された。このガラスは、次節で述べるように赤外透過限界波長が、 GeS_2 を主要成分とするこれまでの硫化物ガラスに比べ、 $1\sim 2~\mu m$ 程度長波長側にシフトしており、実用的に有用性が高いことが明らかになっている。

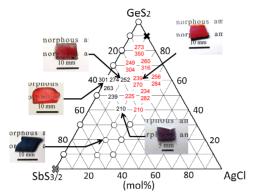


図 5 Ga_2S_3 - Sb_2S_3 -AgCl 系でのガラス形成とガラスの写真.数字ガラス転移温度 Tg.赤で示された組成のガラスは不透明でガラス転移が 2 回観察されるなど分相していることが示唆された.

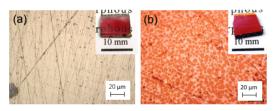


図 6 Ga₂S₃-Sb₂S₃-AgCl 系ガラスの写真と 光学顕微鏡像 . (a) 60GeS₂・30SbS_{3/2}・10AgCl (b) 60GeS₂・40SbS_{3/2}・20AgCl .

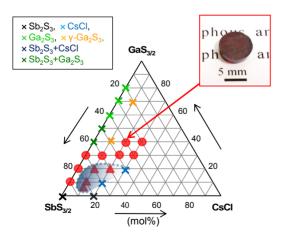


図 7 Ga_2S_3 - Sb_2S_3 -CsCl 系でのガラス形成 領域 . の組成はガラス化、ハッチ (の 組成のガラス) では不均質な構造が発現した .

図 7 に示すように Ga_2S_3 - Sb_2S_3 -CsCl のある 組成範囲で、不均質性が発現することが明ら かになった(図 5 の の組成) 光学顕微鏡、 レーザ顕微鏡や走査型電子顕微鏡による観察から、不均質性の原因としてガラス中に 1 um 程度のボイドが観察された。

表 1 Ga_2S_3 - Sb_2S_3 -CsCl 系ガラスのガラス転移温度 Tg、結晶化温度 Tc、熱的安定性 $\Delta T = Tc - Tg$ 、密度 d、屈折率(1544 nm)n

Tet mit yet and the second of							
組成 (mol%)			$T_{ m g}$	$T_{\rm c}$	$\Delta T^{ m a)}$	d	
GaS _{3/2}	$SbS_{3/2}$	CsCl	(°C)		(K)	(g/cm^3)	n
20	80	0	247	381	133	4.08	2.73
20	70	10	240	392	152	3.89	_a)
20	60	20	243	404	160	3.72	- a)
30	50	20	248	462	214	3.66	2.23
40	40	20	255	414	159	3.58	2.17
20	70	0	247	401	154	4.16	2.77
20	60	0	245	375	130	4.21	2.80
30	50	0	260	-	>200	4.13	2.74

^{a)}不透明のため測定できなかった。

(2) 硫化ハロゲン化物ガラスの光学特性

- 方、短波長側の吸収端は、 GeS₂-Sb₂S₃-CsCl 系ガラスの方が、 Ga₂S₃-Sb₂S₃-CsCl 系ガラスに比べかなり短波 長にシフトしている。これらのガラスのバン ドギャップは Sb³⁺の 5s から 5p オービタルの エネルギー差によってほぼ決定されると考 えると、Sb の含有量が少ない前者のガラスの 方が吸収端が短波長にあることを説明する ことができる。GeS2-Sb2S3-CsCl 系ガラスでは、 GeS_2 を CsX で置き換えると、始め吸収端が 大幅に長波長にシフトすることがわかった。 これは、GeS₂を CsX で置き換えると、GeS₂ に対して Sb₂S₃ が相対的に増加するためであ ると考えられる。Ga₂S₂-Sb₂S₃-CsCl 系ガラス では、CsClの増加に伴って、吸収端は短波長 側にシフトした。

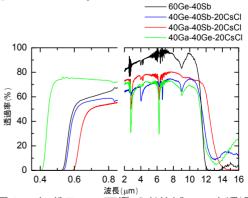


図8 各ガラスの可視~赤外域での光透過 スペクトル

(3) 硫化ハロゲン化物ガラスの結晶化挙動

図9に、35GeS₂・40SbS_{3/2}・25CsCl ガラスの 2段階熱処理による結晶化ガラスの X 線回 折パターンを示す。主に CsCl 結晶の回折線 のみが観察された。このガラスでは、導入さ れた過剰のCsClはGeS₄とSbS₃によって形成 されるガラスネットワークの外に存在して いるためであると推察される。

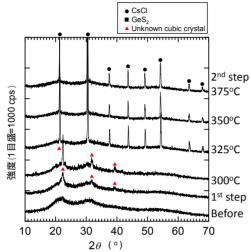


図9 35GeS₂·40SbS_{3/2}·25CsCl ガラスの2 段階熱処理による結晶化.

(4) 硫化ハロゲン化物ガラスにおけるフォトドーピング挙動

化学量論組成の 60GeS₂・40SbS_{3/2}(以下 60-40 と表記)ガラス、これにイオウを過剰に加えた 60GeS₂・40SbS_{3/2}・40S(60-40-40S)ガラス、更に CsCl を加えた 60GeS₂・40SbS_{3/2}・40S・10CsCl(60-40-40S-10CsCl)ガラスに対して同じ条件で表面に銀を蒸着し、フォトドーピング挙動を調査した。

図10に60-40-40S-10CsCl ガラスにおけるフォトドーピング前後のガラスの写真およびフォトドーピング途中での透過スペクトルの変化を示す。銀蒸着直後の800 nmでの透過率は8%程度であるが、240 min 紫外線を照射することによって透過率は28%程度まで上昇し、ガラス中に銀が導入されていることがわかる。銀の導入量は近似的に吸光度の変化で表されることがわかっている。

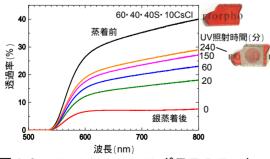


図 1 0 60-40-40S-10CsCl ガラスのフォト ドーピングにおける光透過率の変化.

図11に、上記3種のガラスについて、紫外光照射時間に対する吸光度の変化を示した。60-40-40S ガラスが最も速く吸光度が変

化し、60-40-40S-10CsCl ガラス、60-40 ガラスの順で遅くなった。銀のカルコゲン化物ガラスへのフォトドーピングは、銀とガラスとの光化学的な酸化還元反応と解釈される。従って、還元されるイオウを過剰に含む 60-40-40S ガラスが最も速くフォトドーピングが起こる。これに CsCl を加えた 60-40-40S-10CsCl ガラスでのフォトドーピングが 60-40-40S ガラスに比較して遅いのはガラス中への Ag^+ の拡散が阻害されるためと考えられる。過剰なイオウを含まない 60-40 ガラスは銀の酸化反応が起こりにくいため最もフォトドーピング反応は遅い。

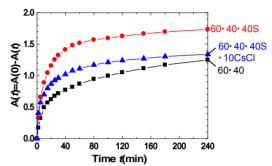


図11 各ガラスのフォトドーピングにおける紫外線照射時間に対する吸光度の変化.

(5) まとめ

硫化物 Ga_2S_3 , GeS_2 , Sb_2S_3 にハロゲン化物 (CsX, AgX など (X=Cl, Br, I)) を加えた 2 ~ 3 成分系でガラス形成を調査し、得られたガラスの基礎的な物性や光学特性、さらに、それらがハロゲン化物の量に対してどのような変化するかを調査した。

ハロゲン化物は概ね 20~30 mol%程度含有 することが可能であり、GeS₂-Sb₂S₃-CsX 系で は、CsX の導入によって、ガラス転移温度が 低下し、屈折率は概ね低下した。また短波長 側吸収端も概ねブルーシフトしたが、GeSっ を CsX で置き換えた場合、はじめの段階では レッドシフトした。Ga₂S₃-Sb₂S₃-CsCl 系ガラ スや GeS₂-Sb₂S₂-AgCl 系ガラスではある組成 範囲で、ガラス状態であるにもかかわらず不 透明となり相分離していることが示唆され た。GeS₂-Sb₂S₃-CsX 系ガラスについて、ラマ ン分光による構造解析や、熱処理による結晶 化挙動、銀のフォトドーピング挙動も調査し た。Ga₂S₃-Sb₂S₃-CsX 系ガラスにおいて、これ までの硫化物ガラスに比べて 1~2 μm 程度赤 外透過限界波長が長波長側にシフトしてお り、新規な赤外透過材料としての有用性が示 された。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

K. Kuroda, K. Okumura, R. Fujiwara, <u>T. Wakasugi</u>, and <u>K. Kadono</u>, Glass formation,

properties, and structure of the glasses based on GeS_2 – Sb_2S_3 –CsX (X=Cl, Br, I), Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B (査読有) 印刷中 T. Ashida, T. Wakasugi, A. Okada, and K. Kadono, Glass formation and properties of the glasses based on As- and Ge-free sulfide systems for infrared transmitting materials, Chem. Lett., (査読有)45 (1), 63-65 (2016). 10.1246/cl.150900

[学会発表](計15件)

木全政樹、岡田有史、<u>若杉隆、角野広平</u>、藤本靖、 Ga_2S_3 - GeS_2 -CsCl 系ガラスにおける Er^{3+} ドープイオンの発光寿命と量子効率日本セラミックス協会 2016 年年会 2016.3.16 早稲田大学 東京

芦田知世、岡田有史、若杉隆、角野広平、 Ga₂S₃-Sb₂S₃-MX (M=Ag, Cs, X=Halogen) 系ガラスの作製と光透過性に及ぼすガ ラス組成の影響、日本セラミックス協会 2016年年会 2016.3.16 早稲田大学 東京 細谷華世、岡田有史、若杉隆、角野広平、 バルク Ge-Sb-S 系ガラスにおける銀のフ ォトドーピング、日本セラミックス協会 2016年年会 2016.3.16 早稲田大学 東京 木全政樹、岡田有史、若杉隆、角野広平、 藤本靖、Er³⁺ドープ Ga₂S₃-GeS₂-CsCl 系ガ ラスにおける発光特性に及ぼすガラス 組成及び Er³+濃度の影響、日本セラミッ クス協会第 54 回セラミックス基礎科学 討論会 2016.1.7 佐賀アバンセグランデ はがくれ 佐賀市

K. Kadono, K. Okumura, K. Kuroda, A. Okada, <u>T. Wakasugi</u>, Glass formation and crystallization behaviors in the systems based on GeS₂-Sb₂S₃-CsX (X=Cl, Br, and I), 国際ガラス会 ICG Annual Meeting, Bangkok 2015 2015.9.22 バンコク タイ芦田知世、岡田有史、<u>若杉隆</u>、<u>角野広平</u>、Ga₂S₃-Sb₂S₃+A(A=CsCl, SnS)系ガラスの作製と物性、日本セラミックス協会第28 回秋季シンポジウム 2015.9.17 富山大学 富山

木全政樹、岡田有史、<u>若杉隆</u>、<u>角野広平</u>、 藤本靖、Er³⁺ドープ Ga₂S₃-GeS₂-CsCl 系ガ ラスの作製と発光特性、日本セラミック ス協会第 28 回秋季シンポジウム 2015.9.17 富山大学 富山

K. Kadono, K. Okumura, K. Kuroda, T. Ashida, M. Kimata, A. Okada, and <u>T. Wakasugi</u>, Glass formation based on halosulfide systems for infrared-transmitting materials, 日本セラミックス協会ガラス部会 The 1st Workshop on Advanced Glasses with New Functionalities 2015.8.5 愛媛大学 松山芦田知世、岡田有史、<u>若杉隆、角野広平</u>、Ga₂S₃-Sb₂S₃-CsCl 系ガラスの作製と光透

過特性、日本セラミックス協会第 10 回 関西支部学術講演会 2015.7.24 京都大 学 宇治市

木全政樹、岡田有史、<u>若杉隆、角野広平</u>、藤本靖、Ga₂S₃-GeS₂-CsCl 系ガラスの作製および物性の調査、日本セラミックス協会第 10 回関西支部学術講演会 2015.7.24京都大学 宇治市

奥村佳祐、<u>若杉隆</u>、岡田有史、<u>角野広平</u>、 GeS₂-Sb₂S₃-CsCl 系ガラスにおける結晶 化挙動および機械的強度への影響、日本 セラミックス協会第 52 回基礎科学討論 会 2015.1.8 京都テルサ、京都市 奥村佳祐、<u>若杉隆</u>、岡田有史、<u>角野広平</u>、 GeS₂-Sb₂S₃(-CsCl)系ガラスの結晶化 -添加物の影響 - 、日本セラミックス協会 第 27 回秋季シンポジウム 2014.9.9 鹿児

奥村佳祐、河原裕佑、<u>若杉隆、角野広平</u>、GeS₂-Sb₂S₃-MXn (M=Cs, Ag, Ba; X=Cl, I; n=1, 2) ガラスの作製と物性、日本セラミックス協会 2014 年年会 2014.3.17 慶應義塾大学 横浜

奥村佳祐、黒田邦義、 $\frac{若杉隆}{A}$ 、角野広平、 $GeS_2-Sb_2S_3-CsCl$ 系ガラスおよび結晶化ガラスの作製と結晶化挙動、日本セラミックス協会第 54 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会 2013.11.21 産総研関西センター 池田市 大阪

奥村佳祐、黒田邦義、 $\frac{若杉隆}{A}$ 、角野広平、 $GeS_2-Sb_2S_3-CsCl$ 系でのガラス化領域と結晶化、日本セラミックス協会第 8 回関西支部学術講演会 2013.7.26 龍谷大学大津市

[産業財産権]

出願状況(計1件)

島大学 鹿児島

名称:モールド成型に適した赤外線透過ガラ

ス

発明者:<u>角野広平</u>、岡田有史、<u>若杉隆</u>、芦田

知世

権利者:京都工芸繊維大学

種類:特許

番号:特願 2015-072911

出願年月日:2015年3月31日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

角野 広平(KADONO KOHEI) 京都工芸繊維大学・材料化学系・教授 研究者番号:00356792

(2)研究分担者

若杉 隆 (WAKASUGI TAKASHI) 京都工芸繊維大学・材料化学系・教授 研究者番号: 40222400