# 混合カルコゲン化物系におけるガラス形成と 基礎的物性の調査

京都工芸繊維大学 材料化学系 角野広平

Glass Formation and Basic Properties of Glasses Based on Mixed Chalcogenide Systems

#### Kohei Kadono

#### Faculty of Materials Science and Engineering, Kyoto Institute of Technology

赤外線光学機器等に用いられる赤外透過材料としてのカルコゲン化物ガラスが注目され ている。本研究では、イオウとテルルを含む混合カルコゲン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などの基礎的な物性を評価した。Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub> (60GeS<sub>2</sub>·40SbS<sub>3/2</sub>)および、Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>(80GaS<sub>3/2</sub>·20SbS<sub>3/2</sub>)を出発組成として、それぞ れの S, Sb を Te で置換した Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4-y</sub>S<sub>18-x</sub>Te<sub>x+y</sub> (Ge-Sb-S-Te 系) および、Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8-w</sub>S<sub>15-z</sub>Te<sub>z+w</sub> (Ga-Sb-S-Te 系)でガラス形成を調査した。前者では、S 置換の場合、0 ≤ x ≤ 2 (y = 0)の範囲 でガラスが得られ、Sb 置換の場合、 $0 \le y \le 4$  (x = 0)、すなわち、Sb は全て Te に置換して もガラス化した。後者では、S置換の場合、0≤z≤2(w=0)の範囲で、Sb置換の場合、0≤ w ≤ 3 (z = 0)の範囲でガラスが得られた。全てのガラスで、Teへの置換量の増大に伴って ガラス転移温度は低下した。Ge-Sb-S-Te 系では、屈折率は、Sから Te への置換で増加し、 Sb から Te への置換で低下する傾向にあった。Te を含まないガラスは、赤色(Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub>) または暗赤色(Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>)でわずかではあるが可視光を透過するが、Teの導入によって短 波長側吸収端は長波長にシフトし、不透明になった。長波長側吸収端については、大きな 変化は認められなかった。Ge-Sb-S-Te 系においてモル体積の加成性が成立した。また、剛 性率、ヤング率、体積弾性率などの力学的物性を評価した。Sb の Te への置換によって、 これらの値は大きく低下した。

Chalcogenide glasses as infrared transmitting materials applicable for infrared optics have received much attention. In this work, glass formation was investigated for mixed chalcogenide systems composed of sulfur and tellurium, and basic properties of the obtained glasses were evaluated. From the starting compositions, Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub> (60 GeS<sub>2</sub> · 40 SbS<sub>3/2</sub>) and Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> (80 GaS<sub>3/2</sub> · 20 SbS<sub>3/2</sub>), glass formation were investigated for systems, in which a part of sulfur or antimony were replaced by tellurium as Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>, S<sub>18</sub>, Te<sub>x+y</sub> or Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>, S<sub>15</sub>, Te<sub>z+w</sub>. In the former system, glasses were obtained for the compositions replaced sulfur by tellurium in the range of  $0 \le x \le 2$  (y = 0) and replaced antimony by tellurium in the range of  $0 \le y \le 4$  (x = 0), i.e., the full replacement was possible. In the latter system, glasses were obtained for the compositions replaced sulfur in the range of  $0 \le z \le 2$  (w = 0) and replaced antimony in the range of  $0 \le w \le 3$  (z = 0). Glass transition temperature decreased with increase in the amount of tellurium. The refractive index for the Ge-Sb-S-Te glasses increased with the replacement of sulfur by tellurium and has a tendency to decrease with the replacement of antimony. The glasses of the starting compositions without tellurium have red ( $Ge_6Sb_4S_{18}$ ) or dark red ( $Ga_2Sb_8S_{15}$ ) colors and are slightly transparent while tellurium-introduced glasses have no transparency in the visible region. However, the shift in the absorption edge at the long-wavelength side was hardly observed. Additivity in the molar volume for the Ge-Sb-S-Te glass system holds. The mechanical properties, such as shear and Young's moduli were estimated and these values significantly decreased with the replacement of antimony by tellurium.

#### 1. はじめに

近年、社会において、安心・安全に対する意識の高まりなどから、赤外線を用いた暗視 カメラや赤外線センサなどの赤外光学機器が注目されている<sup>1,2)</sup>。これらの赤外光学機器 を構成するレンズなどの光学部品は、広い波長範囲の赤外線を透過する必要がある。たと えば、赤外線カメラであれば、「大気の窓」と呼ばれる  $3-5 \mu m$  および  $8-14 \mu m$  の波長 範囲の赤外線が主に用いられる。また、人体から発せられる赤外線を検知するセンサであ れば、体温 36C程度(約 310K)の物体(黒体)から発せられる赤外線を検出することになる。 この赤外線は、波長約  $9.4 \mu m$  にピークを持ち、これよりも長波長側に緩やかなテールを 引くようなスペクトルであることから、十数 $\mu m$  位まで透過することが望まれる。従って、 このような光学部品を作製するために用いられる赤外透過材料は、少なくとも波長  $14 \mu$ m 程度までの赤外線を透過する必要が有る<sup>1,2)</sup>。

これまで、このような赤外線を透過する材料としては、ゲルマニウム(Ge)や硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛(ZnSe)などの結晶材料が用いられてきた。しかし、これらの結晶材 料は、高品質のものを製造することが難しく、また、レンズ等への加工にも手間がかかる ことから、コスト高の原因となっていた。これに対して、近年、注目を集めているのが、 赤外透過ガラス材料である<sup>3)</sup>。ガラス材料は、一般に、モールド成形が可能であり、低コ ストで大量生産に向いている。そこで、上記で述べたような長波長までの赤外線を透過す るガラス材料として、イオウ、セレン、テルルやその化合物を主成分とするカルコゲン化 物ガラスに期待が集まっている。

カルコゲン化物ガラスの中で、レンズなどに用いられる材料として最も有力と考えられ ているのは、セレン化物系ガラスであり、すでに高品質のガラス素材やレンズが実用化さ れている<sup>4)</sup>。このガラス系は、熱的安定性・モールド成形性に優れており、赤外線の透過 性も良好(約15µmまで透過)であることから注目されている。しかし、Se自身が毒性元 素であり、Asも主成分として用いられることが多いので、製造工程で特別の措置が必要 となる。また、広く一般に用いられる光学機器の部品として用いられるという点でも懸念 がある。テルル化物系ガラスは、20µm以上までの赤外線を透過することができ、良好な 赤外透過性を備えているが、熱的に安定なガラス系は多くはない<sup>5)</sup>。一方、硫化物系は、 近年、As フリーで、十分な熱的安定性を備えたガラス系や<sup>6,7)</sup>、さらに、「大気の窓」の波 長範囲もカバーできるガラス系が報告されている<sup>8,9)</sup>。しかし、透過限界波長のより長波 長化や、Sb の含有量を減らすための組成探索などの課題も指摘されている。

このような背景から、今後、毒性元素を含まず、良好な赤外透過性と、熱的安定性・モ ールド成形性、十分な耐候性を備えた高性能カルコゲン化物ガラスが必要となってくる。 本研究では、新たなカルコゲン化物ガラス形成系を見出すため、結合の性質が大きく異 なる硫化物系とテルル化物系を混合した混合カルコゲン系でガラス形成系を探索し、得ら れた新規ガラスについて、基礎的な物性を調査したので報告する。

#### 2. 実験

#### 2.1 ガラス形成系の調査

アルゴンガスで満たされたグローボックス内で、イオウ(5N)、ゲルマニウム(4N)、ア ンチモン(5N)、テルル(5N)を、所望の組成で、合計4gとなるようにシリカガラス管に 秤量し,酸水素炎バーナーを用いて真空封緘した。イオウは、約130℃で減圧蒸留して精 製した。封緘したガラス管を、揺動炉を用いて、4日間かけて950℃まで昇温し、原料を 反応させ、混合した。このシリカガラス管を空気中で急冷することにより試料を作製した。 ガラス形成は、目視とX線回折により判断した。Ge-Sb-S系、Ga-Sb-S系で最も容易にガ ラスが得られる組成である、60GeS<sub>2</sub>・40SbS<sub>3/2</sub>,80GaS<sub>3/2</sub>・20SbS<sub>3/2</sub>、すなわち、 Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub>, Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>を出発組成とし、それぞれのSまたはSbをTeで置換した組成で ガラス形成を調査した。以下、Ge-Sb-S系、Ga-Sb-S系に対して、SまたはSbをTeで置 換した組成を、それぞれ、Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>,S<sub>18</sub>,Te<sub>x+y</sub>,Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8-w</sub>S<sub>15-z</sub>Te<sub>z+w</sub> (0 ≤ x ≤ 18,0 ≤ y ≤ 4,0 ≤ z ≤ 15,0 ≤ w ≤ 8)と表す。

#### 2.2 ガラスの基礎物性の評価

ガラスの熱物性(ガラス転移、結晶化温度)は、示差熱分析測定(DTA)により行った。ま た、いくつかの試料については熱力学的測定(TMA)も併せて行った。どちらの測定も昇 温速度は10K/minとした。密度測定は、ケロシンを浸液として室温でアルキメデス法に より測定した。屈折率測定は、プリズムカップラ法により、波長1544nmで行った。厚さ 1.5mmで両面を光学研磨したガラス試料について、紫外可視近赤外分光光度計およびフ ーリエ変換赤外分光光度計を用いて光透過率の測定を行った。

#### 2.3 ガラスの力学的物性評価

ガラスの力学的物性として、ヤング率、剛性率、体積弾性率、およびポアソン比の評価 を、超音波パルスエコー法(装置 JSR 製 DPR-300)により行った。両面を光学研磨した直 径 8mm、高さ 3mm 以上の円柱状試料を用いて測定を行った。

#### 3. 結果と考察

#### 3.1 イオウ・テルル混合カルコゲン系でのガラス形成

Ge-Sb-S-Te (Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4-y</sub>S<sub>18-x</sub>Te<sub>x+y</sub>)系において、SをTe で置換する場合、xが2以下( $0 \le x \le 2, y = 0$ )で、SbをTe で置換する場合、全範囲( $0 \le y \le 4, x = 0$ )でガラスが得られた。また、Ga-Sb-S-Te(Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8-w</sub>S<sub>15-z</sub>Te<sub>z+w</sub>)系におけるSのTeへの置換では、zが2以下( $0 \le z \le 2, w = 0$ )で、SbのTeへの置換ではwが3以下( $0 \le w \le 3, z = 0$ )の範囲でガラスが得られた。

Table 1 Glass transition  $(T_g)$  and crystallization  $(T_c)$  temperatures, density (d), refractive index (n) at 1544 nm, glass transition  $(T_{g,TMA})$  and softening  $(T_s)$  temperatures measured with dilatometry, expansion coefficient (a), and appearance of vitrified Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4-y</sub>S<sub>18-x</sub>Te<sub>x+y</sub>

	Composition	$T_{\rm g}$	$T_{\rm c}$	d	п	$T_{\rm g,TMA}$	$T_{\rm s}$	α	A
x		(°C)	(°C)	$(g/cm^3)$		(°C)	(°C)	(10 <sup>-6</sup> K)	Appearance
0	$Ge_6Sb_4S_{18}$	310	-	3.34	2.275	335	381	11.1	
0.75	$Ge_6Sb_4S_{17.25}Te_{0.75}$	291	-	3.41	2.320				
1.5	$Ge_6Sb_4S_{16.5}Te_{1.5}$	281	-	3.54	2.373	304	365	16.9	
2.0	$Ge_6Sb_4S_{16}Te_2$	275	455	3.63	2.395				
У									
0.5	$Ge_6Sb_{3.5}S_{18}Te_{0.5}$	287	-	3.28	2.263				
1.0	$Ge_6Sb_3S_{18}Te_1$	272	-	3.28	2.266				
2.0	$Ge_6Sb_2S_{18}Te_2$	245	-	3.26	2.249	260	322	16.4	
3.0	$Ge_6Sb_1S_{18}Te_3$	231	-	3.26	2.242				
4.0	$Ge_6S_{18}Te_4$	207	-	3.24	2.239	219	290	35.3	

Table 2Glass transition  $(T_g)$  and crystallization  $(T_c)$  temperatures, density (d),<br/>refractive index (n) at 1544 nm, and appearance of vitrified Ga<sub>6</sub>Sb<sub>8-w</sub>S<sup>15-z</sup>Te<sub>z+w</sub>

			-			
	Composition	$T_{\rm g}$	$T_{\rm c}$	d	п	Annoaranaa
Z		(°C)	(°C)	$(g/cm^3)$		Appearance
0	$Ga_2Sb_8S_{15}$	240	354	4.10	2.73	$\mathbf{C}$
2.0	$Ga_2Sb_8S_{13}Te_2$	228	333	4.43	2.83	
w						
2.0	$Ga_2Sb_6S_{15}Te_2$	171	298	3.95	2.69	
3.0	$Ga_2Sb_5S_{15}Te_3$	164	289	4.13		
3.0	(Quenched in water) <sup>a)</sup>					

a) Silica ample was quenched in water for rapid cooling.

Table 1, 2に各系で、ガラス化した組成と、得られたガラスの熱物性、密度、屈折率、 外観を示す。また、Ge-Sb-S-Te 系については、熱膨張率測定から得られた、熱膨張率およ びガラス転移温度および、屈服点も示した。Te 置換前のガラスは、Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub> ガラスが 赤色、Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> ガラスが暗赤色を呈し、わずかではあるが可視光を透過して透明であった。 しかし、Te 置換後は、黒化し、不透明となった。ガラス転移温度は、どの組成でも Te 置 換によって低下した。Ge-Sb-S-Te 系では、ガラスが得られた試料において、Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>16</sub>Te<sub>2</sub> ガラス以外は、600℃までの測定温度範囲で結晶化のピークが認められず、熱的に安定な ガラスであることがわかる。一方、Ga-Sb-S-Te 系では、どの組成も結晶化のピークが認め られた。ガラスの熱的な安定性を表す簡便な指標である結晶化温度 Tc とガラス転移温度  $T_g$ の差 $\Delta$   $T=T_c$ - $T_g$  は、Te に置換しても大きな変化は認められなかった。Ge-Sb-S-Te 系 では、Te による置換で、屈服点は低下し、また、熱膨張係数は増大した。

Figure 1-3 に、各組成の試料の XRD パターンを示す。ガラス化した試料の XRD パタ ーンは典型的なハローを示した。一方、Ge-Sb-S-Te (Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4-y</sub>S<sub>18-x</sub>Te<sub>x+y</sub>)系において S を Te で置換した試料では、x = 3で、GeTe の結晶 が見られ、x = 4.5ではGeTe とSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の結 晶が見られた。図では示していないが、Te への置換量の増加に伴って、GeTe 結晶は減 少し、Sb2Te3 結晶は増加した。さらに $x \ge$ 9でTe単体の結晶の析出も認められた。また、 Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 結晶の回折線は広角度側にシフトし た。これは、Te 置換量が多くなると、析出 する Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 結晶と Te 結晶が固溶体を形成 しているためであると考えられる。

Ga-Sb-S-Te (Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8-w</sub>S<sub>15-z</sub>Te<sub>z+w</sub>)系において SをTe で置換した試料では、 $z = 3 \text{ or } Sb_2S_3$ 結晶が析出した。一方、Sb を Te で置換した 場合、wが 3 以上で Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> などの結 晶析出が確認された。

## 3.2 イオウ・テルル混合カルコゲン系ガラ スにおけるモル体積の加成性

一般に、密度と組成から求めたモル体積は、
各成分の部分モル体積の和で表される。
Ge-Sb-S-Te系ガラスの場合、次式で書き表される。

 $\frac{W_{\rm M}}{d} = V_{\rm M} = x_{\rm Ge} v_{\rm Ge} + x_{\rm Sb} v_{\rm Sb} + x_{\rm S} v_{\rm S} + x_{\rm Te} v_{\rm Te}$ 

ここで、 $W_{\rm M}$ , *d*,  $V_{\rm M}$  はそれぞれガラスの分 子量(1モル当たりの質量)、密度、モル体 積である。また、 $x_{j}$ ,  $v_{j}$ はそれぞれ成分jの モル分率、部分モル体積である。もし、組成 が変化しても、ガラスを形成する構造単位が 変化しなければ、各成分の部分モル体積は一 定に保たれる。すなわち、その組成範囲にわ たって、ガラスのモル体積は、組成のみで決 定されることになる。これを加成性が成り立 つという。多くの酸化物ガラス系で加成性が 成り立つことが報告されており、カルコゲン 化物ガラスについても、特に硫化物ガラス系 のいくつかで加成性が成立することが報告さ れている <sup>6.9</sup>。

ここでは、Ge-Sb-S-Te系ガラスについて 加成性の成否を調査した。各ガラスの密度か



Figure 1 X-ray diffraction patterns of  $Ge_6Sb_4S_{18x}$ Te<sub>x</sub> samples.



Figure 2 X-ray diffraction patterns of  $Ge_6Sb_{4-y}$ S18Te<sub>y</sub> samples.



ら求めたモル体積とそのガラスの組成(各成分のモル分率)を既知のパラメータとし、各成 分の部分モル体積を最小二乗法により決定した。ただし、本実験ではGeのモル分率 xGe は変えていないので、直接求めることは出来ない。そこで、すでに加成性が成立すること が確かめられているGe-Sb-S-CsCl系ガラスで算出されているGeの部分モル体積 17.1cm<sup>3</sup>/molを用いることとした<sup>10)</sup>。実測値と計算値の差の根二乗平均は0.1cm<sup>3</sup>/molで、 密度の実験誤差の範囲で、加成性が成立した。Table 3に計算によって得られた各成分の 部分モル体積を示す。また、Ge-Sb-S-CsCl系ガラスの各成分の部分モル体積、Ge, Sb, Te, S単体の室温でのモル体積も合わせて示してある。これらの値の比較については現在検討 中であるが、Ge-Sb-S-CsClガラスのSb, Sの部分モル体積と比較すると、前者は、増加し、 後者は減少している。このことから、Ge-Sb-S-Te系ガラスでは、Ge-Sb-S-CsClガラスに 比べて、ガラスを構成する元素はより中性に近い(後者のガラスの方がよりイオン結合性 が高い)状態にあると考えられる。

Glass system	Ge	Sb	S	Te		
Ge-Sb-S-Te (This work) <sup>a)</sup>	$(17.1)^{b)}$	18.7	15.4	23.0		
Ge-Sb-S-CsCl <sup>c)</sup>	17.1	15.5	16.4			
Ge crystal (cubic, diamond- type)	13.6					
Crystal						
Sb, antimony		18.2				
Te, tellurium				20.4		
S, sulfur		15.5 - 16.7				

Table 3 Partial molar volumes (cm<sup>3</sup>/mol) of glass components in Ge-Sb-S-Te glass system

a) The root mean square deviation was  $0.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

b) The partial molar volume of Ge was fixed at 17.1 cm<sup>3</sup>/mol in the least square fitting.

c) Reference 10).

### 3.3 イオウ・テルル混合カルコゲン系ガラスの透過スペクトル

Figure 4,5 にそれぞれ、Ge-Sb-STe (Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>,S<sub>18</sub>,Te<sub>x+y</sub>)系においてSをTe で置換してガ ラス化した試料、およびSbをTe で置換してガラス化した試料の可視、赤外域での透過 スペクトルを示す。どちらの置換でも置換量の増加に伴って、短波長側の吸収端は長波長 にシフトした。Ge-Sb-S系ガラス(Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub>ガラス)の短波長吸収端は、価電子帯のトッ プ付近のバンドを主に形成するSb5s軌道と、伝導帯のボトム付近のバンドを主に形成す るSb5p軌道によって決まると考えられている。このガラスに対して、Teへの置換によ って、吸収端が長波長側にシフトした。従って、Sbに代わって、Teの軌道が、価電子帯 のトップ、および伝導帯のボトムのバンド形成に大きく寄与していると考えられる。一方、 Ge-Sb-S系ガラスにおける長波長側の吸収端は、ガラス中に不純物として含まれるゲルマ ニウム酸化物の伸縮振動(Ge-O伸縮振動)による吸収によってほぼ決定される。実際、Te で置換しても長波長側吸収端はあまりシフトしなかった。また、SbをTeで置換したガラ スでは、置換量の増加に伴って、14 μmから18 μmの範囲の透過率が増加した(Fig.5 矢印)。 これは、この波長範囲に吸収をもつ Sb-O による吸収(17.6 μm)が減少したためである。

Figure 6  $\mathcal{K}$  Ga-Sb-S-Te (Ga<sub>2</sub> Sb<sub>8-w</sub>S<sub>15-</sub> <sub>z</sub>Te<sub>z+w</sub>)系において、S および Sb を Te で 置換してガラス化した試料の透過スペク トルを示す。どちらの置換でも、短波長 側吸収端は著しく長波長にシフトした。 長波長側吸収端は、SをTe で置換した Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>13</sub>Te<sub>2</sub>ガラスでは元のGa<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> ガラスから変化はなかった。これらのガ ラスはともに Ge を含まず Ge-O 伸縮振 動による吸収が無いため、吸収端は Ge-Sb-S (-Te)系ガラスに比べ 1.5 µm 程 度長波長にシフトしている。一方、Sb を Te で置換した Ga<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>15</sub>Te<sub>2</sub> ガラス において、長波長側での透過率の低下が 見られた。通常、ガラスの結晶化や分相 などの不均質化による透過率の低下は、 短波長側から観察される。従って、本研 究で観察された長波長側での透過率の低 下については、今後検討を要する。

## 3.4 イオウ・テルル混合カルコゲン系 ガラスの力学的物性

Table 4 に Ge-Sb-S-Te (Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>,<sub>y</sub>S<sub>18</sub>,<sub>x</sub>Te<sub>x+y</sub>) 系ガラスについて、超音波パルスエコー 法により求めた各力学的物性を示す。

Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub> ガラスと比較すると、Sを Te で置換したガラスでは剛性率、ヤン グ率、および体積弾性率の値はどれもや や大きくなり、ポアソン比は小さくなっ た。すなわち、SをTe で置換したガラ スは、応力に対する弾性変形が小さい。 一方、SbをTe で置換したガラスでは、 弾性率は大きく低下し、ポアソン比は増



Figure 4 Transmission spectra of  $Ge_6 Sb_4 S_{18-x}Te_x$  glasses in the visible to infrared regions.



Figure 5 Transmission spectra of  $Ge_6Sb_{4-y}S18Te_y$ glasses in the visible to infrared regions.



Figure 6 Transmission spectra of  $Ga_2Sb_{8-w}S_{15-z}Te_{z+w}$  glasses in the visible to infrared regions.

加した。このような変化を理解するためには、ガラスを構成する原子(イオン)の存在状態 や、結合の性質を明らかにする必要がある。これについては、光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)による研究から次のような知見が得られている。すなわ ち、Ge-Sb-S-Te 混合カルコゲンガラスの Te の内殻 3d 電子の化学シフトは、金属 Te( $3d_{5/2}$ , 571.8 eV)と酸化テルル TeO<sub>2</sub>( $3d_{5/2}$ , 577.4 eV)の中間( $3d_{5/2}$ , 574.6 - 575.2 eV)であること が報告されている<sup>11)</sup>。一方、GeTe 結晶や Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 結晶では、 $3d_{5/3}$ の束縛エネルギーは、 それぞれ、571.4 eV, 570.8 eV であり、金属 Te のそれよりも低エネルギー側にシフトして いる。これらのことから、混合カルコゲンガラス中では Te は + 2 に近い状態で存在して いることが示唆されている<sup>11)</sup>。すなわち、Te は Sb と同じように陽イオンとして振る舞 うと予想される<sup>11)</sup>。しかし、Te がガラス中で形成する結合は Sb に比べて弱いため、力 学的な物性において、上で述べたような変化が観察されたものと考えられる。

Composition		Shear modulus	Young's modulus	Bulk modulus	Poisson ratio
x		(GPa)	(GPa)	(GPa)	
0	$Ge_6Sb_4S_{18}$	7.59	19.3	14.3	0.274
1.5	$Ge_6Sb_4S_{16.5}Te_{1.5}$	7.80	19.8	14.4	0.270
У					
1.0	$Ge_6Sb_3S_{18}Te_1$	7.43	18.9	13.6	0.269
2.0	$Ge_6Sb_2S_{18}Te_2$	6.82	17.4	13.0	0.277
3.0	$Ge_6Sb_1S_{18}Te_3$	6.77	17.2	12.5	0.271
4.0	$Ge_6S_{18}Te_4$	6.14	15.7	12.0	0.281

Table 4 Shear modulus, Young's modulus, bulk modulus, and Poisson ratio of vitrified Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4-y</sub>S<sub>18-x</sub>Te<sub>x+y</sub>

#### 4. おわりに

新規カルコゲン化物ガラス系を探索するために、硫化物ガラス Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub>(60GeS<sub>2</sub>·40SbS<sub>3/2</sub>)、 Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub>(80GaS<sub>3/2</sub>·20SbS<sub>3/2</sub>)を出発組成として、S または Sb を Te で順次置換したイ オウ・テルル混合カルコゲン系でガラス形成を調査した。S から Te への置換では、 10-15% 程度まで置きかえた系でガラスが得られた。一方、Sb から Te への置換の場合、 Ge<sub>6</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>18</sub>では、すべて Te で置きかえても(Ge<sub>6</sub>S<sub>18</sub>Te<sub>4</sub>)ガラス化した。また、Ga<sub>2</sub>Sb<sub>8</sub>S<sub>15</sub> では、30% 以上の Sb を Te で置きかえた組成(Ga<sub>2</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>15</sub>Te<sub>3</sub>)でもガラス化した。Te への 置換によって、ガラス転移温度は低下した。また、短波長側の吸収端は著しく長波長にシ フトするが、長波長側の吸収端はほとんど変化しなかったため、ガラスの光学的な窓 (Optical window)は狭くなった。しかし、Sb の代わりに Te を導入することによって、Sb の割合を減少させることが可能となる。

ガラス化が可能な組成でのSまたはSbに対するTeの最大置換割合は、SよりもSbの 方が大きい。このことより、混合カルコゲン系ガラス中で、ガラス構成成分としてのTeは、 同族元素のSよりも、周期表において隣に存在するSbに近いはたらきをしていることが 予想される。実際、XPS測定よりTeはCationicにチャージしていると考えられている。 このことは、今後、混合カルコゲン系でガラス形成系を探索する上で重要な指針になると 考えられる。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成28年度公益財団法人日本板硝子材料工学研究助成会の研究助成を受け て行われたものである。同助成会の関係各位に心より御礼申し上げる。パルスエコー法に よる力学的物性測定については、産業技術総合研究所関西センターの北村直之博士にお世 話になりました。感謝申し上げます。なお、本研究は、京都工芸繊維大学大学院工芸科学 研究科博士前期課程平成29年度修了の木津美咲氏の修士論文の一部としてなされたもの である。

## 6. 参考文献

- B. Bureau, X.H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H.-l. Ma, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D.L. Coq, M. R. Riley, J. H. Simmons, J. Non-Cryst. Solids, 345&346, 276-283 (2004).
- 2) X.H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Pledel, J. Lucas, Chem. Eur. J., 14, 432-442 (2008).
- 3) M.A. Popescu, Chapter 1 in "Non-Crystalline Chalcogenides," Dordrecht, The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, pp. 4-102 (2001).
- 4) X.H. Zhang, Y. Guimond, Y. Bellec, J. Non-Cryst. Solids, 326&327, 519-523 (2003).
- 5) B. Bureau, C. Boussard-Pledel, P. Lucas, X. Zhang, J. Lucas, Molecules, 14, 4337-4350 (2009).
- 6) M. Ichikawa, T. Wakasugi, K. Kadono, J. Non-Cryst. Solids, 356, 2235-2240 (2010).
- 7) K. Tani, T. Suetsugu, N. Kaga, M. Tanigawa, T. Morihara, Y. Matsumura, K. Shinohara, T. Einishi, K. Kadono, U.S. Patent 8,603,928 B2 (2013).
- 8) T. Ashida, T. Wakasugi, A. Okada, K. Kadono, Chem. Lett., 45, 63-65 (2016).
- 9) T. Ashida, A. Okada, T. Wakasugi, K. Kadono, J. Ceram. Soc. Jpn., 126, 452-461 (2018).
- 10) 細谷華世,京都工芸繊維大学修士論文 (2016).
- 11) 木津美咲,京都工芸繊維大学修士論文(2017).