

# Si-Te-M (M = Ag, In) 系ガラスの熱力学的性質

柿沼 藤雄\*

(平成27年10月30日受理)

## Study of thermodynamic properties of Si-Te-M (M = Ag, In) glasses

Fujio KAKINUMA \*

The study of thermodynamic properties of  $\text{Si}_{100}\text{Te}_x$  ( $75 \leq x \leq 87.5$ ) and  $\text{Ag}_5(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{95}$  and  $\text{In}_5(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{95}$  glasses have been carried out by using the differential scanning calorimetric (DSC) measurements. The thermodynamic parameters such as glass transition temperatures, crystallization temperatures for Si-Te and M-Si-Te glasses were obtained. The measurements were carried out for several rate of heat. The activation energies for crystallization were obtained by using the Kissinger's theory. The glass forming ability are obtained by using the differences between the crystallization and glass transition temperature and between the melting and crystallization temperature. The values of glass forming ability for the Si-Te glasses are over 0.4, which indicates that the Si-Te alloys near the eutectic composition are good glass formers. The addition of Ag element to the  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  alloy becomes lower the glass transition temperature and the crystallization temperature. On the other hand, the addition of In element becomes higher the glass transition temperature. These differences seem to be the bonding nature between Ag-Te and In-Te and the local atomic structure around the Ag and In atoms.

Key words: DSC measurement, chalcogenide glass, glass-forming ability, glass transition temperature, activation energy

### 1. はじめに

ガラスは日常生活用品に使われてきているが、近年は機能性ガラスとして、エレクトロニクス・情報・エネルギー産業で多く使われるようになってきた<sup>1)</sup>。コンピュータのハードディスク基板、光通信ファイバ、ソーラーセル用ガラスやディスプレイガラスなどがある。このような機能性ガラスは組成の面からみれば、 $\text{SiO}_2$ を主成分とするケイ酸塩ガラスが広く利用されている。カルコゲン元素を主成分とするカルコゲナイドガラスは、低融点であり半導体的性質を持ち、電氣的、光学的な記憶媒体として利用されている。また、赤外光透過性に優れているので、赤外光透過ファイバなどへの応用が研究されている。融点近傍の液体 Si-Te の原子構造は、固体アモルファス状態の原子構造とよく似た構造を持ち、融点における体積変化が小さい。液体状態では温度の上昇とともに電気伝導率が増加し、低温での半導体的性質から高温での金属的性質へといわゆる非金属・金属転移を示す興味

---

\* 情報電子工学科教授 Department of Information and Electronics Engineering, Professor

ある物質系である。結晶状態の Si-Te は水との反応性が高く、実用化は難しいが、ガラス状態ではそのようなことは観測されていない。Si-Te 系ガラスの機能性の発現機構を明らかにすることは、新しい機能性材料の開発に寄与するものである。

Si-Te 系は、 $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  の共晶組成近傍の狭い組成範囲でのみガラスになりやすく、本研究では、Si 濃度で 10 at.% から 25 at.% の組成範囲で、2.5 at.% の組成間隔でガラス試料の作成を試みた。X線回折によりガラス化について確認し、示差走査熱量測定により、ガラス転移温度、結晶化の活性化エネルギー、ガラス形成能等の組成変化や、第三元素として Ag と In を加えた系における添加元素の影響について調べた結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 ガラス試料の作成

実験でガラス化を試みた試料は、ガラスになりやすい Te 濃度の高い組成である  $\text{Si}_{100-X}\text{Te}_X$  ( $X = 75, 77.5, 80, 82.5, 85, 87.5$  and  $90$ ) と共晶組成である  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  の 5 at.% を Ag と In で置き換えた  $\text{Ag}_5(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{95}$ ,  $\text{In}_5(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{95}$  の 9 種類である。ガラス試料の作成には、純度 99.999% の Si, Te, Ag, In を使用した。非晶質試料の作成方法には、メカニカル・ミリング法や液体急冷法があるが、カルコゲンガラスは比較的小さな急冷速度でもガラス化することが知られているので液体急冷法で行った。純試料の融点は、Si が 1687 K, Te (722 K), Ag (1234 K), In (429.7 K) であり、Si の融点は電気炉の使用上限温度 1370 K を超えている。このため、Si を乳鉢で 30 ミクロン程度に粉砕し、同様に粉砕した Te と使用する組成比の重量を測定して乳鉢でよく混ぜ合わせたものを石英管に真空封入し、電気炉で 1273 K で 1 時間置き、その後 1173 K で 24 時間保持した。途中拡散を促すため試料容器を上下逆さまに数回繰り返して炉に戻す作業を行った。その後、炉から取り出した試料を、氷を入れた食塩水 (268K,  $-5^\circ\text{C}$ ) に挿入して急冷した。試料がガラス化したことは、X線回折測定によって確認した。Fig.1 にいくつかの試料についての X線回折スペクトル

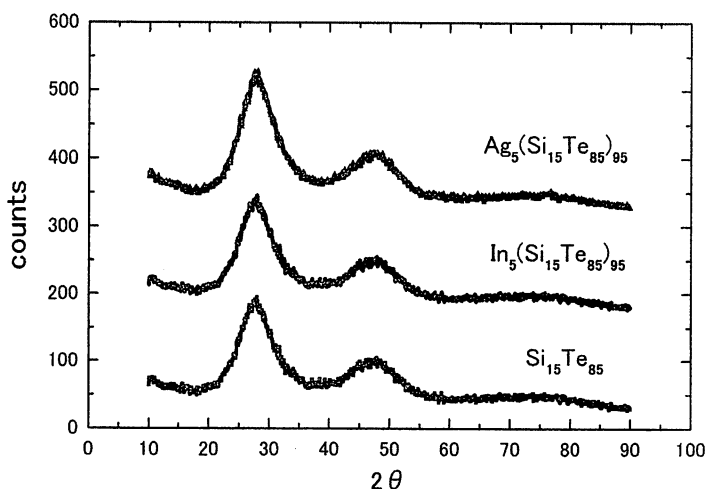


Fig.1 Profiles of X-ray scattering for  $\text{M}_x(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{100-x}$  ( $x = 0$  and  $5$ )

を示す。9つの試料のうち  $\text{Si}_{10}\text{Te}_{90}$  は、ガラス化したことを示すブロードなピークに、結晶の鋭いピークが重なり、部分的にガラス化した結晶部分が混在していることがわかった。他の組成では鋭いピークは観測されず、完全にガラス化したと考えられる。

## 2.2 示差走査熱量測定

熱量測定は Rigaku の自動サイクル加熱冷却型示差走査熱量計 (Thermo plus2 : DSC 8230L) を使用して行った。低融点の組成試料では、融点より高い温度まで測定するので、試料容器は、液体用の Al 容器を使用した。DSC 測定用試料は、粉末状に細かくすりつぶしたガラス試料を Al 容器に入れ、ふたを被せてクリンパで圧着して作成した。測定した試料の量は 15 から 30 mg の範囲で異なる量の試料についてそれぞれ 4 回の測定を行った。標準試料は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した。

DSC 装置の温度の校正は、純度が 99.999% の純金属のインジウム (In) , スズ (Sn) とテルル (Te) の測定結果を用いて行った。測定によって得られた融点を理科年表<sup>2)</sup>の値と比較すると  $\pm 1.5\text{K}$  の範囲にあった。測定した温度範囲は室温から 773 K までである。共晶組成である  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  とその近傍の組成では、状態図<sup>3)</sup>によれば測定範囲に融点があるが、いくつかの組成では融点は測定範囲より高い温度である。結晶化の活性化エネルギーは、昇温速度を変えて測定し、結晶化温度の変化を使用して求めるので、昇温速度を 10, 15, 20, 25 および 30 K/min の条件で測定を行った。

## 3. 実験結果

### 3.1 $\text{Si}_x\text{Te}_{100-x}$ の DSC 測定結果

Fig.2 は、共晶組成である  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  の DSC 曲線を示したものである。140°C 付近の曲線のうねりは、ガラス転移を示し、270°C 付近の鋭い正のピークは結晶化を示している。407°C の負のピークは融解を示す。このピークの示す融点は、状態図の  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  の融点の値とほぼ一致している。200°C から 240°C の範囲に見られるブロードなピークは、過冷却液体状態で何らかの発熱を伴う構造変化があることを示しているが、その内容については不明である。ガラスの状態は作成条件に依存する。急冷して作成した Si-Te ガラスについて、DSC 測定を行い、冷却した後、同じ試料を再度同じ条件で測定するとスペクトルに異なる様子

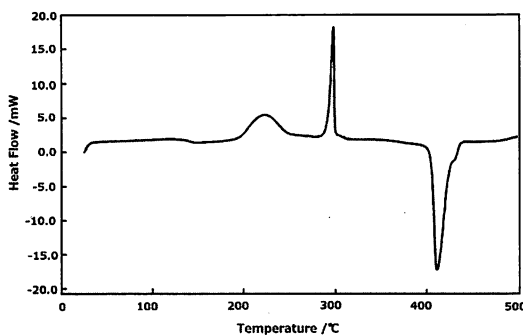


Fig.2 DSC curve for the  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  glass

が観測された。組成によっては急冷して作成した as-quench の試料ではガラス転移点や結晶化のピークがダブルピークになっており性質の異なるガラス領域が混在していることを示している。一方、1 回測定した試料をそのまま再度測定したときの DSC 曲線では、ガラス転移点や結晶化のピークがシングルピークとなった。微量のガラス化しやすい試料が、低い冷却速度でも均質なガラス状態になったものと考えられる。

### 3.2 $M_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ ( $M = Ag, In$ )のDSC測定結果

Si-Te ガラスに第三元素を入れたときの熱力学的性質への影響を調べるために、第三元素としてAgとInを選び、5 at.%を $Si_{15}Te_{85}$ と置き換えた試料について、ガラス試料の作成を試みた。Fig. 1のX線スペクトルに示されるように、ブロードなピークとなっており、 $Ag_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ と $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ の試料ともガラス化している。2つの試料のX線のスペクトルを $Si_{15}Te_{85}$ と比べてみると、 $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ の場合は、 $Si_{15}Te_{85}$ とほぼ同様であるのに対して、 $Ag_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ の場合は、第一ピークの高さが $Si_{15}Te_{85}$ と $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ よりも大きくなっている。このことはAgとInでは原子配列への影響が異なることを示唆している。Fig. 3およびFig. 4に、 $Ag_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ の $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$ のDSC曲線を示す。図にみられるように、Agの場合は、ガラス転移温度( $T_g$ )、結晶化温度( $T_c$ )、400°C付近の融解を示す部分がいずれも低温側にシフトしている。一方、Inの場合は、Agに比べて複雑な様子を示している。ガラス転移が2つの温度領域で起こっているように見え、また結晶化のピークも2つある。一方のピーク温度は $Si_{15}Te_{85}$ ガラスの結晶化温度に近い。Inを入れた場合は、性質の異なる2種類のガラス領域があることを示唆している。5 at.%のAgを置き換えることで融点はかなり低くなっていることも興味深く、更なる研究が必要である。

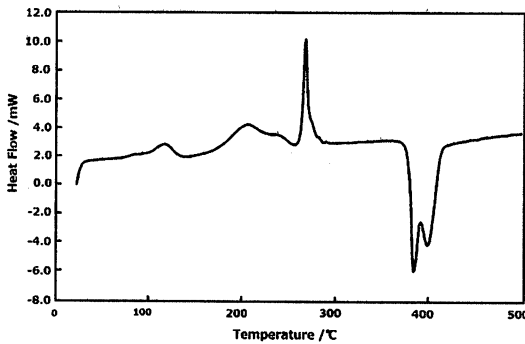


Fig.3 DSC curve for the  $Ag_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$

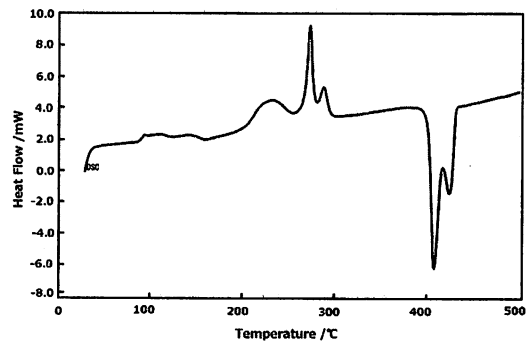


Fig.4 DSC curve for the  $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$  glass

## 4. データ解析

### 4.1 結晶化の活性化エネルギー

Fig.2に示されるように、試料の温度を上昇させると、ガラス状態から過冷却液体状態にガラス転移を起こし、さらに温度が上昇すると結晶化が起こり、さらなる加熱により融解して液体状態に転移する。昇温速度 10 K/min のDSC曲線から求めた $T_c$ 、 $T_g$ をTable 1に示した。融点が測定温度範囲を超えている試料もあるので、表に記載されている融点 $T_m$ には状態図から読み取ったものを示した。融点が測定されている試料については、 $\pm 5$  Kの範囲で状態図の読み取り結果と一致している。これらの違いは、ガラス形成能や結晶化

のエネルギーの計算結果には大きな影響を与えない。いくつかの試料では複数の温度でガラス転移を示したが、複数回の測定で共通して存在し、解析に用いた温度のみ示した。

結晶化のような一次反応に対して、Kissinger は以下に示される活性化エネルギー  $E_C$  を与える式を表した<sup>4)</sup>。

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{E_C}{R} \quad (1)$$

ここで、 $\phi$  は昇温速度、 $R$  は気体定数であり、 $T_c$  は結晶化のピーク温度を表す。

Fig.5 は、昇温速度を変えて測定して得た結晶化温度  $T_c$  をプロットしたものである。傾きから結晶化エネルギー  $E_C$  が求められる。

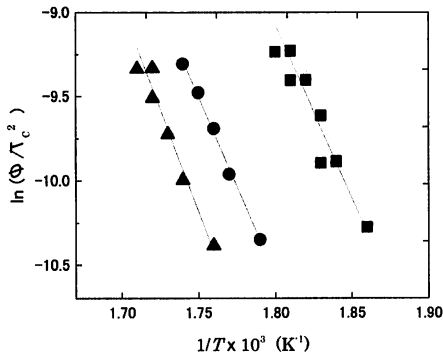


Fig.5 Plots of  $\ln(\phi/T_c^2)$  versus  $1/T$  for  $\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Ag}_5(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{95}$  ( $\bullet$ ),  $\text{In}_5(\text{Si}_{15}\text{Te}_{85})_{95}$  ( $\blacksquare$ ) glasses.

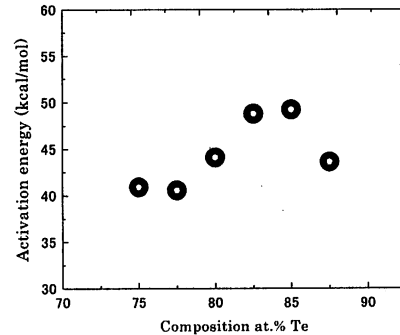


Fig.6 Activation energies for  $\text{Si}_{100-x}\text{Te}_x$  glasses.

Fig.6 にみられるように、結晶化エネルギーは組成によって系統的な変化を示し、共晶組成近傍で極大を示す振る舞いが見られた。結晶化エネルギーの大きさはガラスの安定性に関係している。

Table 1 Characteristic temperatures for  $\text{Si}_{100-x}\text{Te}_x$

Sample	$T_c$ (K)	$T_m$ (K)	$T_g$ (K)	$K_{gl}$
$\text{Si}_{25}\text{Te}_{75}$	572	945	402	0.46
$\text{Si}_{22.5}\text{Te}_{77.5}$	570	888	411	0.50
$\text{Si}_{20}\text{Te}_{80}$	571	822	405	0.66
$\text{Si}_{17.5}\text{Te}_{82.5}$	571	756	403	0.91
$\text{Si}_{15}\text{Te}_{85}$	569	680	410	1.43
$\text{Si}_{12.5}\text{Te}_{87.5}$	569	691	409	1.31

## 4.2 ガラス形成能

ガラス形成能 ( $K_{gl}$ ) は、ガラスになりやすさの目安を与える量で、式(2)で与えられる量がしばしば用いられる<sup>5)</sup>。  $K_{gl}$  の値が 0.4 以上ではガラスになりやすく、0.1 以下ではなりにくいと考えられている。

$$K_{gl} = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c} \quad (2)$$

Table 1 に示されるようにすべての試料で、  $K_{gl}$  の値は 0.4 を超えており、これらの試料がガラスになりやすい物質であることを示している。 Si 濃度を増やしていくと、共晶組成である  $Si_{15}Te_{85}$  で最も大きな値を持つ極大を示し、さらに Si 濃度が増加すると  $K_{gl}$  の値は小さくなっていく。これは  $T_c$  の値が組成によって大きく変化しないのに対して、共晶組成より Si 濃度が増加すると融点が急激に上昇することによるものである。

## 5. まとめ

1.  $Si_{100-x}Te_x$  ( $X=75, 77.5, 80, 82.5, 85$  and  $87.5$ ),  $Ag_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$  および  $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$  ガラスについて示差操作熱量測定を行い、ガラス転移温度、結晶化温度を求めた。
2. 昇温速度を変えて行った測定により求めた結晶化温度から、Kissinger の式を用いて結晶化の活性化エネルギーを求めた。
3.  $Si_{15}Te_{85}$  に第三元素として加えた Ag は結晶化温度やガラス転移温度を低くし、一方、In はガラス転移温度を高くする効果があった。
4.  $Ag_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$  の融点は、5 at.% の置換で  $Si_{15}Te_{85}$  に比べて 20K も低くなり、一方、 $In_5(Si_{15}Te_{85})_{95}$  では大きな変化はないことを見出した。

## 謝辞

本研究の一部は内田エネルギー科学振興財団の平成 26 年度試験研究費の助成により行われた。ここに記して謝意を表す。

## 文献

- [1] 井上悟：“機能性ガラス・ナノガラスの最新技術”；エヌ・ティー・エス，pp.3-12，2006.
- [2] 国立天文台編：理科年表，丸善，2014 年版.
- [3] T. B. Massalski: “BINARY ALLOYS PHASE DIAGRAMS”，American Society for Metals, Ohio, p.3368, 1990.
- [4] H. E. Kissinger : J. Res. NBS 57, 217-221, 1956.
- [5] A. Hurby : Czech. J. Phys. B 22, 1187-1192, 1972.