

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН

**Термодинамика висмутсодержащих халькогенидных и
теллуритных стекол для волоконной оптики**

Направление подготовки 04.06.01 «Химические науки»
Направленность программы 02.00.04 «Физическая химия»

Докладчик: Балueva К.В.

Нижний Новгород, 2021

Объекты настоящего исследования – стеклообразующие системы Ge–S–Bi и TeO₂–WO₃–Bi₂O₃ – перспективны в качестве основы их легирования как модифицирующими элементами, обеспечивающими требуемые физико-химические свойства, так и ионами редкоземельных элементов, дающих нужные оптические характеристики.

Ранее для данных систем были изучены области стеклования и пропускания, показатели преломления, плотность и ширина запрещенной зоны (табл. 1).

Таблица 1

Свойства стекол Ge–S–Bi и TeO₂–WO₃–Bi₂O₃ по литературным данным

Характеристика	Халькогенидная система	Теллуритная система
Область стеклования	(GeS ₂) _x -(Bi ₂ S ₃) _{1-x} , где $x > 0.5$	(90–32)TeO ₂ -(10–33)WO ₃ -(0–35)Bi ₂ O ₃
Показатель преломления	2.38 – 2.74	2.02 – 2.27
Температура стеклования (T _g), К	490 – 636	331 – 437
Область пропускания, мкм	1 – 11	0.4 – 5
Область люминесценции, мкм (возбуждение при 1064 нм)	1.2 – 2.3	–
Плотность, г/см ³	2.8 – 5.6	5.84 – 7.40
Коэффициент термического расширения (КТР), ppm/°C	–	12 – 16
Ширина запрещенной зоны, эВ	1.16 – 3.10	2.45 – 3.36
Нелинейный показатель преломления (коэффициент Керра), 10 [–]	–	5.4 – 15.2

Стекла Ge–S–Bi представляют интерес ввиду наличия у них ультраширокой полосы люминесценции, природа которой обусловлена наличием активных центров висмута в соответствующей степени его окисления. Инфракрасная люминесценция в интервале длин волн 1.2 – 2.3 мкм перспективна для разработки новых широкополосных волоконных усилителей и лазеров. В настоящее время существуют две основных версии о форме нахождения висмута, ответственного за инфракрасную (ИК) люминесценцию: первая – высоковалентный висмут, вторая и являющаяся приоритетной в настоящее время – низковалентный.

Стекла TeO₂–WO₃–Bi₂O₃ уже показали возможность изготовления из них волоконных световодов, записи волноводов и генерации суперконтинуума, а также являются перспективным материалом в качестве защитных материалов от гамма- и рентгеновского излучения. Несмотря на то, что в данных стеклах люминесценция на висмутовых центрах пока не обнаружена, добавка Bi₂O₃ значительно влияет на их оптические и теплофизические свойства, способствуя увеличению их области пропускания в ИК диапазоне спектра, а также линейного и нелинейного показателей преломления.

Обе стеклообразующие системы проявляют склонность к кристаллизации, поэтому для прогнозирования условий синтеза и термических свойств стекол Ge–S–Bi и TeO₂–WO₃–Bi₂O₃, а также на стадиях получения из них заготовок и последующей вытяжки волоконных световодов необходима информация об их теплофизических и термодинамических характеристиках, в том числе по стандартным энтальпиям образования.

В связи с этим целью работы являлось определение стандартных термодинамических функций в результате калориметрического исследования теплоемкости халькогенидных GeS_xBi_{0.02} ($x = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$) и

теллуритных $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 5, 8$ мольн.%) стекол, а также термодинамический анализ их возможных продуктов кристаллизации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Измерение температурных зависимостей теплоемкостей и характеристик фазовых и физических превращений теллуритных и халькогенидных стекол методом дифференциальной сканирующей калориметрии.
2. Расчет комплекса стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^\circ(T)$, изменение энтальпии $H^\circ(T)-H_l^\circ(0)$, энтропии $S^\circ(T)-S_l^\circ(0)$ и энергии Гиббса $G^\circ(T)-H_l^\circ(0)$ изученных составов стекол в соответствующих температурных областях путем обработки экспериментальных данных ДСК по модельно-статистической методике.
3. Определение волюметрических характеристик стекол (плотность и коэффициент термического расширения) и их температурных зависимостей.
4. Разработка методики расчета степени окисления висмута в стеклах. Расчет степени окисления висмута в теллуритном и халькогенидном стеклах методом валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА).
5. Разработка методики термодинамического анализа кристаллизационной устойчивости стекол на основе метода минимизации энергии Гиббса. Установление температурного интервала плавления стекол, определение их стандартных энтальпий образования и прогнозирование возможных продуктов кристаллизации.

Теплоемкость высокочистых образцов стекол систем Ge-S-Bi и $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 1 и 2 соответственно) и характеристики стеклования были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 404 F1 *Pegasus*).

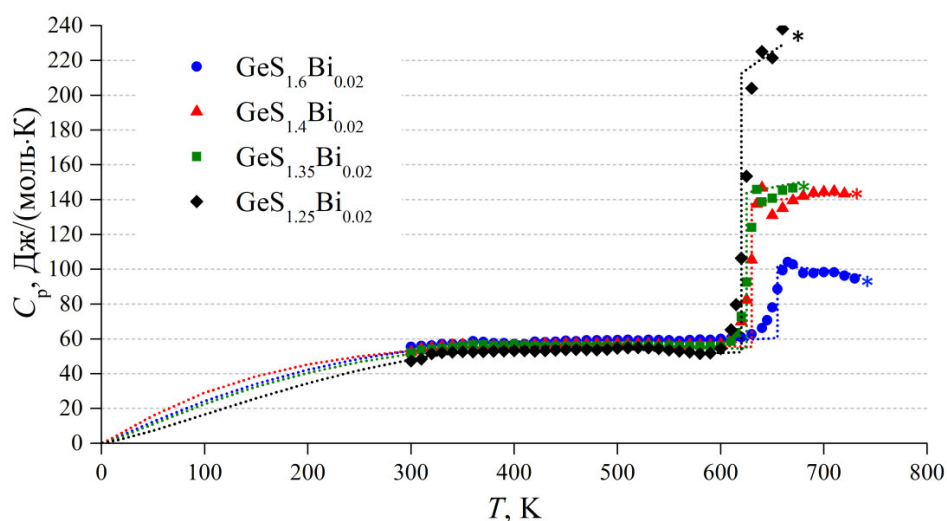


Рис. 1. Теплоемкость стекол $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$.

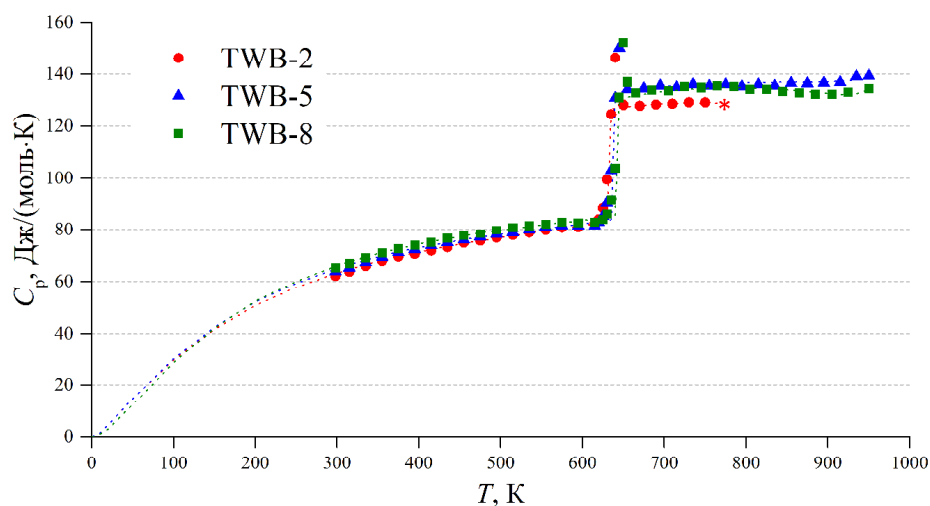


Рис. 2. Теплоемкость стекол $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Четыре исследуемых образца халькогенидных стекол $\text{GeS}_x\text{:Bi}$ (где содержание серы составляет $x = 1.25, 1.35, 1.4$ и 1.6) были изготовлены плавлением смеси высокочистых простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах. Содержание примесей металлов в исходных материалах не превышало 0.5 ppm, примесей легких элементов (C, O, H, S) не более 2 ppm. В термодинамических характеристиках этих стекол были установлены следующие зависимости от состава (табл. 2):

- по мере увеличения содержания S в образцах стекол температура стеклования и теплоемкость возрастают;

- для всех образцов при различных скоростях нагревания наблюдается кристаллизация, причем температура кристаллизации также возрастает по мере увеличения содержания серы в стекле.

Таблица 2

Характеристики стеклования стекол Ge–S–Bi

Характеристика	x, содержание S в стекле $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$			
	1.25	1.35	1.4	1.6
Интервал стеклования, К	610 - 630	615 - 635	620 - 640	645 - 665
$T_g \pm 2 \text{ К}$	620	625	630	655
$\Delta C_p(T_g)$, Дж/(моль·К)	160.02	89.51	82.99	41.91
$*T_x \pm 2 \text{ К}$	674	716	733	762

Три исследуемых образца стекол $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($x = 2, 5, 8$ мольн. %) были изготовлены плавлением смеси высокочистых оксидов TeO_2 и WO_3 , содержание 3d переходных металлов (Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Cr, V) в которых находится в пределах 2 ppm. В термодинамических характеристиках этих стекол установлены следующие зависимости от состава (табл. 3):

- по мере увеличения содержания Bi_2O_3 в образцах стекол температура стеклования и теплоемкость возрастают;

- для образца с наименьшим содержанием Bi_2O_3 при различных скоростях нагревания наблюдается переходящий в плавление пик кристаллизации, в то время как в двух других образцах кристаллизация не проявляется.

Таблица 3

Характеристики стеклования стекол $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$

Характеристика	x, содержание Bi_2O_3 в мольн. %		
	2	5	8
Интервал стеклования, К	620 - 640	625 - 645	630 - 650
$T_g \pm 2 \text{ К}$	630	635	640
$\Delta C_p(T_g)$, Дж/(моль·К)	43.81	48.99	45.80
$*T_x \pm 2 \text{ К}$	785	-	-

В результате обработки экспериментальных данных ДСК для стекол и их расплавов по статтермодинамической модели методом нелинейной регрессии были найдены параметры модели (табл. 4 и 5), которые позволили осуществить экстраполяцию теплоемкости в низкотемпературную область и произвести расчет теплоемкости, изменения энтропии, изменения энтальпии и энергии Гиббса для каждого из составов стекол (табл. 6 и 7).

Таблица 4

Параметры статтермодинамической модели для халькогенидной стеклообразующей системы [число степеней свободы $m^1 = 3 \cdot (1 + x + 0.01 \cdot (1+x))$].

Параметр	x, содержание S в стекле $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$			
	1.25	1.35	1.4	1.6
m^1	6.82	7.12	7.37	7.88
h^* , К	762.6	640.7	600.1	620.1
s^*	0.62	0.50	0.45	0.48
p	8.88	6.85	7.44	4.79
d_0	1.20			
t	4.050			

Таблица 5

Параметры статтермодинамической модели для теллуритной стеклообразующей системы [$m^1 = (3 \cdot (3 \cdot (78-x) + 4 \cdot 22 + 5 \cdot x)) / 100$].

Параметр	x, содержание Bi_2O_3 в стекле $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$		
	2	5	8
m^1	9.78	9.96	10.14
h^* , К	462.0	462.3	462.5
s^*	0.17	0.18	0.16
p	9.06	9.54	10.7
d_0	1.54	1.58	1.86
t	2.361	2.475	2.482

Таблица 6

Стандартные термодинамические функции стекол Ge–S–Bi

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксп.	расчет			
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
$x = 1.6, M = 128.74$ г/моль					
Стеклообразное состояние					
0		0.00	18.66	12.15	12.13
100		24.27	42.14	13.37	9.16
200		42.30	64.93	16.76	3.78
300	55.5	53.30	84.38	21.60	-3.72
400	57.0	58.28	100.5	27.22	-12.99
500	59.3	59.24	113.7	33.12	-23.72
600	60.0	59.36	124.5	39.04	-35.64
655		60.50	129.7	42.33	-42.64
«Переохлажденное жидкое» состояние					
655		102.4	136.2	46.60	-42.64
700	98.4	99.35	142.9	51.14	-48.92
750	79.2	95.15	149.7	56.00	-56.24

Таблица 7

Стандартные термодинамические функции стекол $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$

T, К	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксп.	расчет			
	Дж/(моль·К)			кДж/моль	
$x = 5, M = 190.81$ г/моль					
Стеклообразное состояние					
0		0.00	28.18	18.77	18.74
50		14.47	38.52	19.08	17.15
100		30.05	53.48	20.20	14.85
200		51.98	81.71	24.40	8.06
300	64.0	64.91	105.5	30.30	-1.34
400	72.6	72.88	125.3	37.22	-12.90
500	78.3	78.11	142.2	44.79	-26.30
600	81.5	82.23	156.8	52.80	-41.26
635	-	83.72	161.5	55.71	-46.83
«Переохлажденное жидкое» состояние					
635	-	132.4	116.5	55.71	-46.83
700	135.2	135.2	174.5	64.42	-57.75
800	135.7	136.7	192.7	78.04	-76.13
900	136.6	137.1	208.8	91.72	-96.23
950	139.3	138.1	216.3	98.60	-106.9

Установленные зависимости параметров статтермодинамической модели от содержания серы и оксида висмута в халькогенидных и теллуридных стеклах соответственно (рис. 3 и 4) позволяют прогнозировать такой же набор стандартных термодинамических функций, как было показано в табл. 6 и 7, для промежуточных составов стекол.

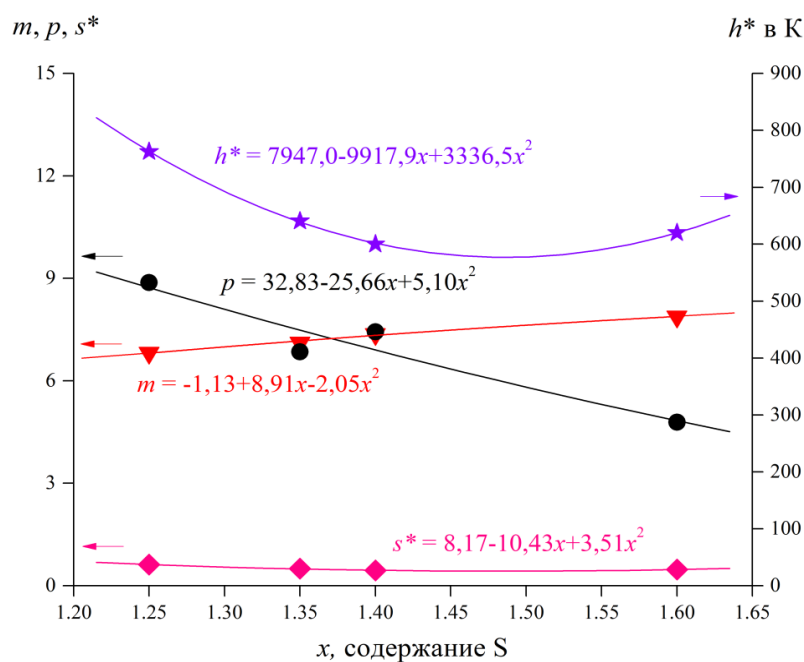


Рис. 3. Зависимости параметров статтермодинамической модели от содержания серы в халькогенидном стекле.

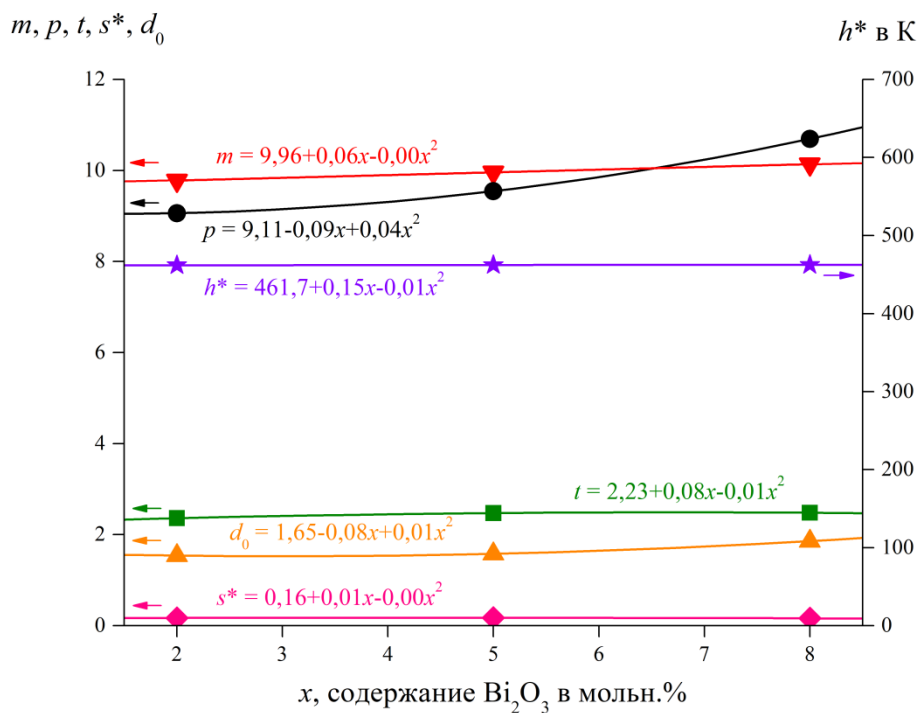


Рис. 4. Зависимости параметров статтермодинамической модели от содержания оксида висмута в теллуритном стекле.

Дополнительно для обеих стеклообразующих систем были определены волюметрические свойства. Методом пикнометрии при комнатной температуре и при 75 °С была измерена и статистически обработана плотность каждого из составов. На горизонтальном кварцевом dilatометре для каждой системы стекол был определен температурный коэффициент линейного расширения (табл. 8 и 9).

Таблица 8

Плотность и температурный коэффициент линейного расширения халькогенидной стеклообразующей системы

Состав стекла	$d_{\text{при } 20\text{ }^{\circ}\text{C}} \pm 0.02 \text{ г/см}^3$	$d_{\text{при } 75.5\text{ }^{\circ}\text{C}} \pm 0.05 \text{ г/см}^3$	ТЛКР $\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	3.34	3.32	15 ± 0.225
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	3.17	3.14	
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	3.21	3.20	
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	2.84	2.83	

Таблица 9

Плотность и температурный коэффициент линейного расширения теллуритной стеклообразующей системы

Состав стекла	$d_{\text{при } 20\text{ }^{\circ}\text{C}} \pm 0.02 \text{ г/см}^3$	$d_{\text{при } 75.5\text{ }^{\circ}\text{C}} \pm 0.05 \text{ г/см}^3$	ТЛКР $\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
$76\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3$	5.94	5.92	12.1 ± 0.225
$73\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}5\text{Bi}_2\text{O}_3$	6.11	6.09	
$70\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}8\text{Bi}_2\text{O}_3$	6.32	6.30	

Найденные значения плотности наряду с коэффициентом объемного расширения в рамках применяемого в данной работе модельно-статистического подхода использовались для определения объемных параметров. На основе установленных параметров были вычислены

температурные зависимости плотности и коэффициента объемного расширения в более широком диапазоне температур от 0 К (рис. 5 и 6). Отметим, что полученные нами значения плотности и температурного коэффициента линейного расширения близки к литературным, однако в данной работе дополнены их температурными зависимостями.

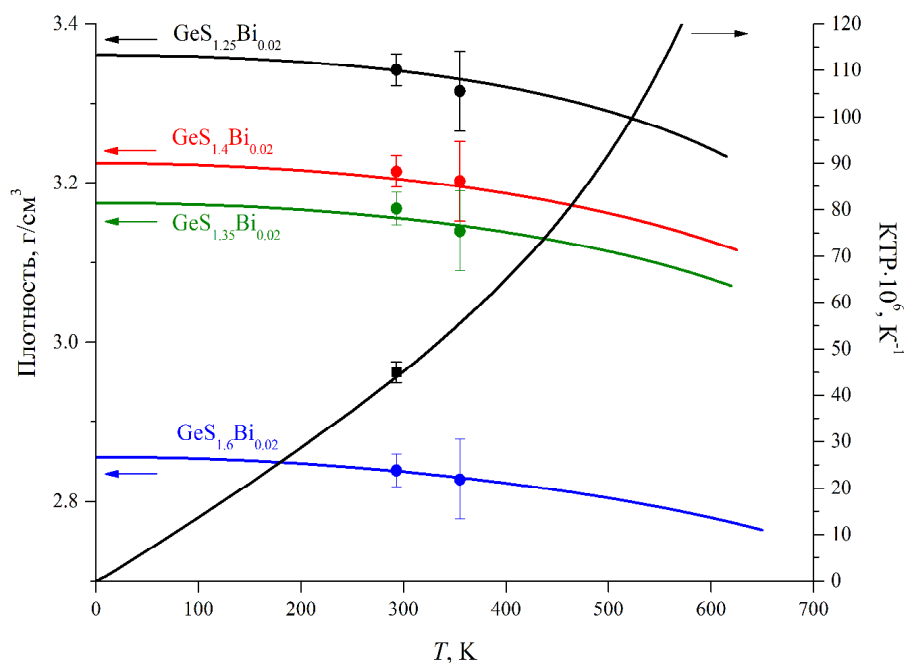


Рис. 5. Температурные зависимости плотности и коэффициента объемного расширения стекол Ge–S–Bi.

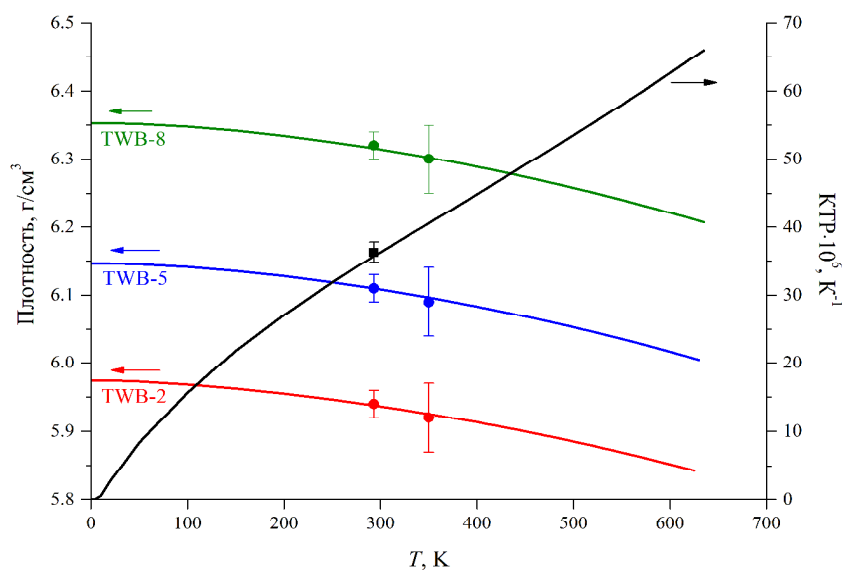


Рис. 6. Температурные зависимости плотности и коэффициента объемного расширения стекол TeO₂–WO₃–Bi₂O₃.

Расчет степени окисления висмута в стеклах выполнен методом валентно-орбитальной аппроксимации (ВОА), стандартная энтальпия образования в котором вычисляется по формуле (1):

$$\Delta_f H^\circ = - \sum n_i v_i (a_i - a) \left(1 + \frac{a_i - a}{b_i} \right) = \sum n_i v_i b_i \delta_i (1 - \delta_i) \quad (1)$$

$$a_i = \frac{I+E}{2}, \quad b_i = I - E$$

I – потенциал ионизации, E – сродство к электрону

$$a = \frac{\sum n_i v_i a_i / b_i}{\sum n_i v_i / b_i} \quad \text{– результирующий потенциал соединения}$$

$$\delta_i = \frac{a - a_i}{b_i} \quad \text{– распределение зарядов по орбиталям}$$

n_i – число атомов, входящих в соединение, v_i – число их валентных орбиталей

Стандартная энтальпия образования в ВОА при заданных числах атомов n_i и их валентных орбиталей v_i определяется потенциалами a_i и потенциальными коэффициентами b_i , которые однозначно взаимосвязаны с энергиями ионизации и сродства атомов к электрону в соответствующих валентных состояниях. Заряды на атомах (δ_i) в свою очередь определяются результирующим потенциалом (a) химического соединения.

В частном случае бинарного соединения одновалентных атомов ($n_i = 1$, $v_i = 1$, $i = 1, 2$) формула для расчета стандартной энтальпии образования принимает вид (2):

$$\Delta_f H_{12}^\circ = - \frac{(a_1 - a_2)(a_1 - a_2 + b_1 - b_2)}{b_1 + b_2} \quad (2)$$

Для параметризации модели были использованы значения стандартных энтальпий образования ряда химических соединений, содержащих атомы Ge, S и Bi для халькогенидной системы (табл. 10) и Te, W, Bi и O – для теллуритной (табл. 11).

Таблица 10

Группы соединений, используемые для нахождения валентно-орбитальных характеристик атомов Ge, S, Bi

Соединение	$\Delta H_f^\circ(298)$, кДж/моль	
	расчетная	литературная
GeS ₂	-156.9	-156.9
GeCl ₄	-531.8	-531.8
Bi ₂ S ₃	-143.1	-143.1
BiCl ₃	-379.1	-379.1

Таблица 11

Группы соединений, используемые для нахождения валентно-орбитальных характеристик атомов Te, W, Bi, O

Соединение		$\Delta H_f^\circ(298)$, кДж/моль	
		расчетная	литературная
Te	TeO ₂	-322.6	-322.6
	TeCl ₄	-326.4	-326.4
W	WO ₃	-842.9	-842.9
	WF ₆	-1747.3	-1747.3
Bi	Bi ₂ O ₃	-573.9	-573.9
	BiCl ₃	-379.1	-379.1
O	Li ₂ O	-591.7	-597.9

По найденным валентно-орбитальным характеристикам атомов были рассчитаны заряды на атомах Ge, S и Bi в зависимости от содержания серы в составе халькогенидного стекла (табл. 12) и распределение зарядов на атомах Te, W, Bi и O в зависимости от содержания оксида висмута в теллуридном стекле (табл. 13). Исходя из зарядов, были рассчитаны степени окисления висмута для каждого состава стекол. Полученные значения степеней окисления соответствуют результатам литературных исследований, в

которых было установлено, что за люминесцентные свойства отвечает висмут либо в нулевой, либо в низших степенях окисления.

Таблица 12

Распределение зарядов на атомах и степень окисления висмута в зависимости от содержания серы в стекле $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$

	Ge	S	Bi	Степень окисления Bi ^y $y = (+3 \cdot \delta_{\text{Bi}}) / \delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{S}_3}$
x, содержание S	δ_i			
1.25	0.431	-0.439	0.008	+0.15
1.35	0.457	-0.466	0.009	+0.16
1.4	0.470	-0.479	0.009	+0.17
1.6	0.519	-0.530	0.011	+0.20

Таблица 13

Распределение зарядов на атомах и степень окисления висмута в зависимости от содержания серы в стекле $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$

	Te	W	Bi	O	Степень окисления Bi^y $y = (+3 \cdot \delta_{\text{Bi}}) / \delta_{\text{Bi в Bi}_2\text{O}_3}$
x , содержание Bi_2O_3	δ_i				
2	0.433	0.361	0.037	-0.831	+0.82
5	0.401	0.357	0.090	-0.848	+2.00
8	0.371	0.353	0.142	-0.866	+3.16

Выявлено, что стекла в исследованных интервалах составов в разной степени склонны к кристаллизации из переохлажденного расплава, что требует контроля, как полученных заготовок, так и вытянутых из них оптических волокон. Таким образом, экспериментальный путь получения образцов различных составов с последующим исследованием их

кристаллизационной устойчивости методами термического и рентгенофазового анализа, вискозиметрии, дилатометрии, микроскопии требует значительных временных и материальных затрат. В этой связи задача прогнозирования наиболее устойчивых к кристаллизации составов стекла приобретает актуальность и становится необходимой составной частью современной технологии, ускоряющей разработку новых оптических стекол. Решение подобной задачи кроме термодинамического моделирования состояний стеклообразующей системы потребовало определения соответствующего фактора пересыщения.

Первоначально была исследована халькогенидная система Ge–S–Bi.

Как известно, измерение температуры плавления многокомпонентного стекла требует постановки отдельного эксперимента, однако с позиции современной прикладной термодинамики температура плавления – это результат расчета условий сосуществования двух фаз, одна из которых состоит из кристаллических компонентов, а вторая – из жидких (рис. 7). Верхний график – дополнительная информация о составе газовой фазы. Из данного расчета видно, что плавление начинается около условной температуры в 1000 К, то есть выше данной температуры образуется однородный расплав без включения кристаллических фаз, что важно для реализации процесса формирования стекла при охлаждении расплава.

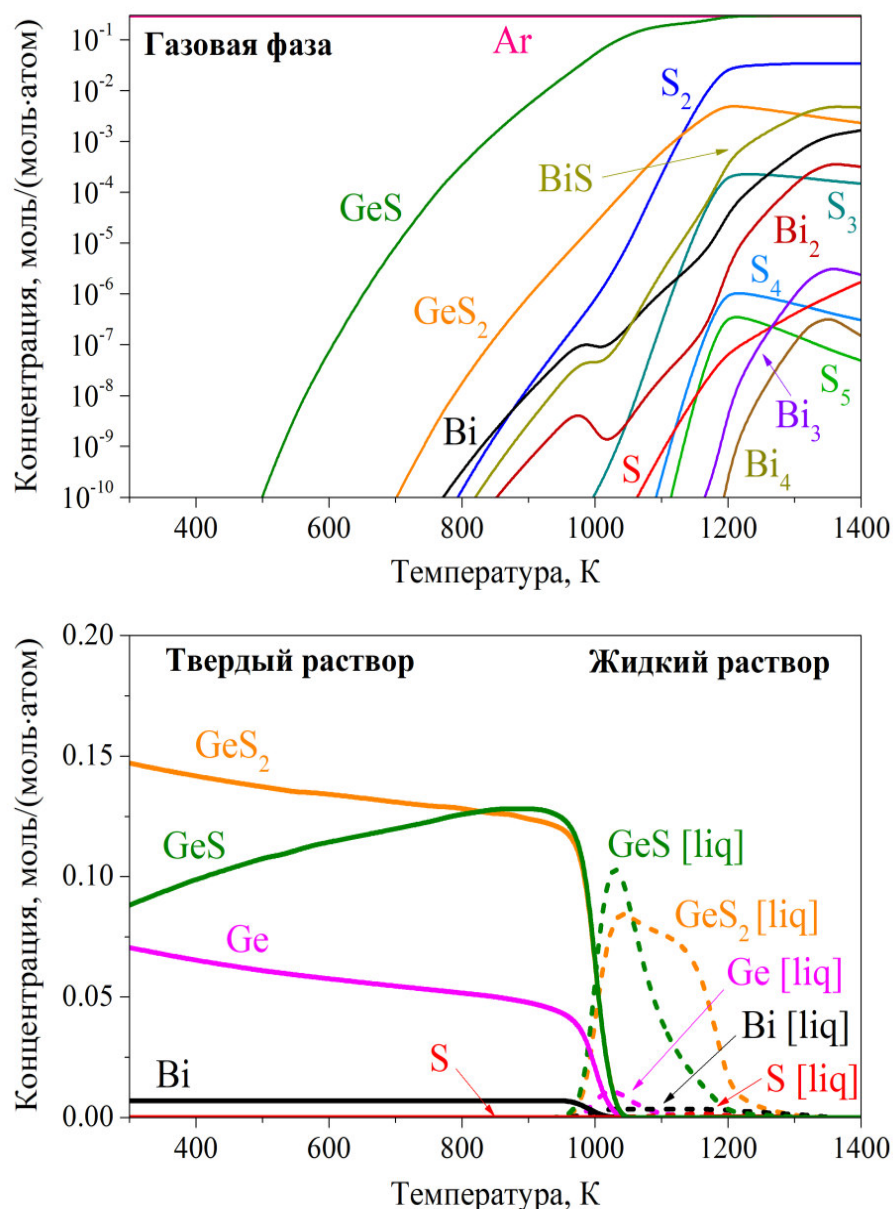


Рис. 7. Термодинамически обусловленный состав газовой фазы (верхняя часть рисунка) и конденсата (нижняя часть) стеклообразующей системы $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ в зависимости от температуры при давлении 1 атм.

На рисунке 8 изображена энергия Гиббса жидкого раствора. Красными точками обозначена энергия Гиббса всей системы, включая газовую фазу. Кружками изображено изменение энергии Гиббса стекла, полученное нами ранее в результате обработки теплоемкости. Сопоставление в области переохлажденного расплава калориметрических данных о стекле и рассчитанных по модели ассоциированного раствора позволило определить

стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла. Соответствующие значения представлены в таблице 14.

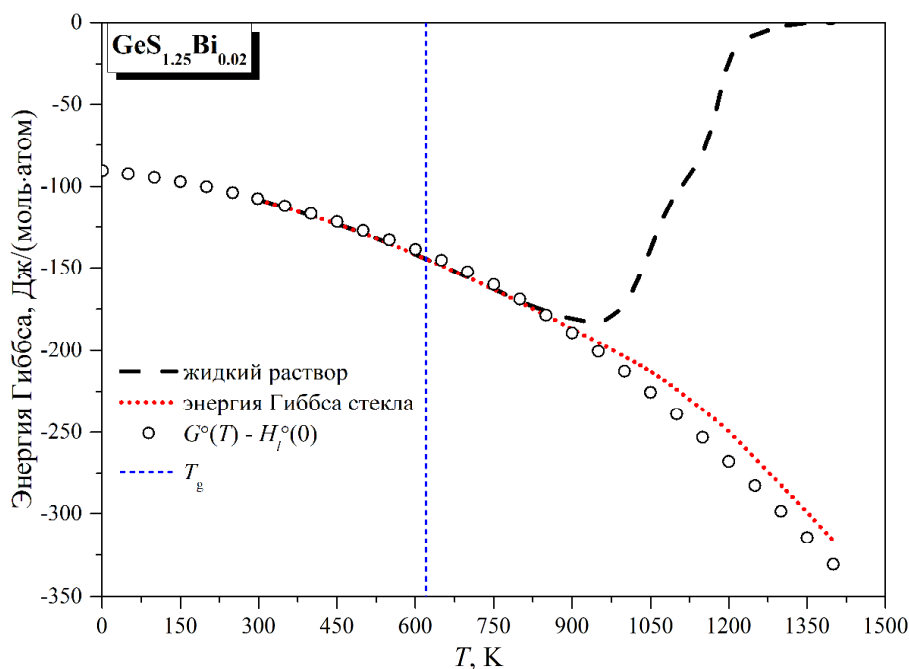


Рис. 8. К определению стандартной энтальпии образования стекла

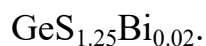


Таблица 14

Стандартные энтальпии образования халькогенидных стекол, полученные в результате сопоставления энергии Гиббса

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ (298.15)$, кДж/моль
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	-107.6
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	-116.8
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	-114.5
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	-139.7

Для определения пересыщений на кристаллизацию были выполнены два расчета, первый расчет – отдельные кристаллические компоненты и жидкий раствор (рис. 9), а второй – только раствор жидких компонентов и его экстраполяция в область переохлажденного расплава (рис. 10). В результате

проведенных расчетов были найдены химические потенциалы компонентов стекла.

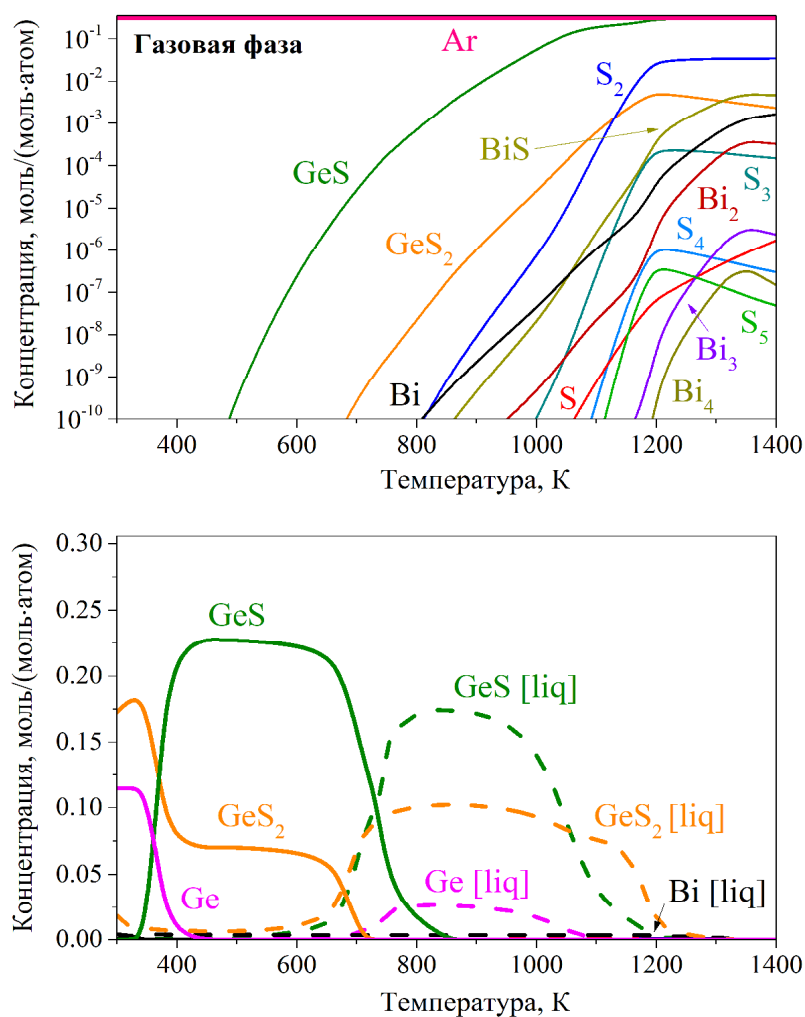


Рис. 9. Равновесный состав стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$. В нижней части рисунка - отдельно кристаллизующиеся фазы и компоненты ассоциированного раствора (расплав).

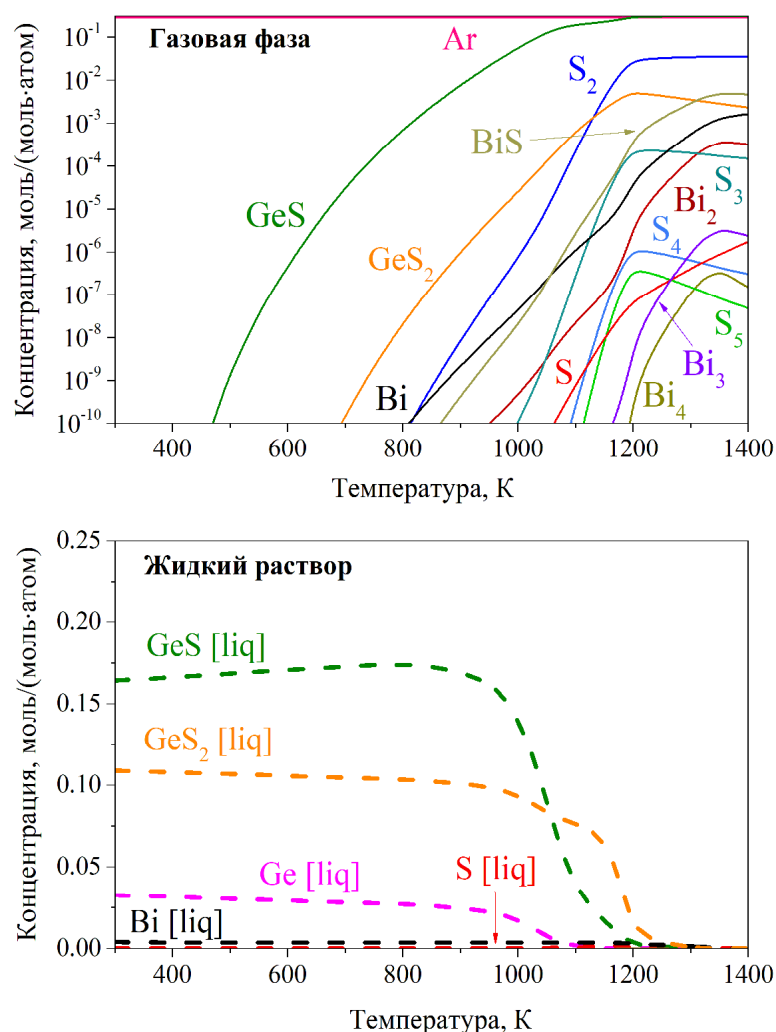


Рис. 10. Термодинамический расчет стеклообразующей системы $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$, представленного в виде раствора жидких компонентов.

На последующих рисунках 11 и 12 сплошными линиями указаны химические потенциалы кристаллических компонентов, прерывистыми – химические потенциалы жидких компонентов или компонентов расплава. Сравнение химических потенциалов в области переохлажденного расплава осуществлялось от T_g до 700 К. Левая температурная граница (T_g) – начало области переохлажденного расплава, а правая (до 700 К) – граница существования кристаллических фаз компонентов.

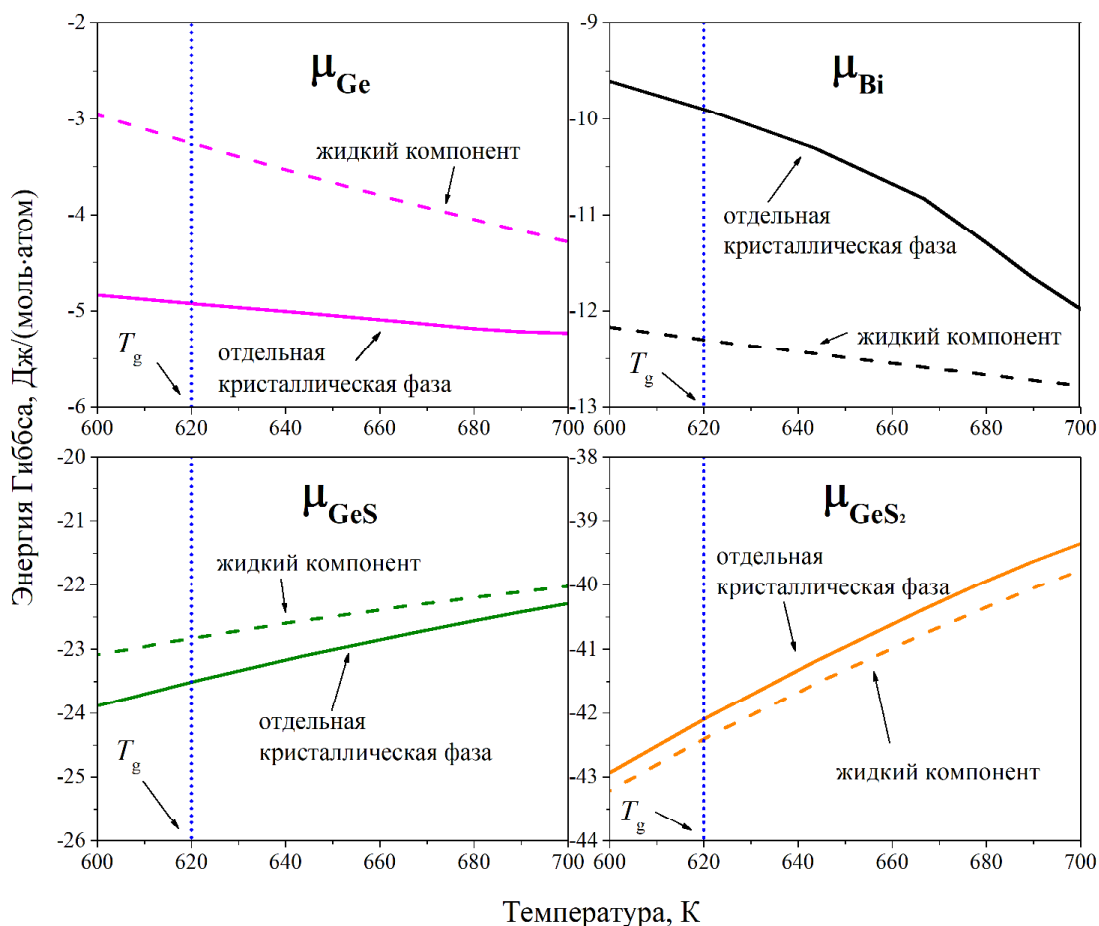


Рис. 11. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла $GeS_{1.25}Bi_{0.02}$.

Результаты расчетов в левом из нижней части рис. 11 показывают, что химический потенциал кристаллического сульфида германия (II) ниже его химического потенциала в переохлажденном расплаве, что свидетельствует об энергетической выгоде GeS (кристалл) относительно GeS (расплав) и термодинамической разрешенности процесса кристаллизации из расплава при соотношении $Ge : S = 1 : 1.25$ в исходном образце $GeS_{1.25}Bi_{0.02}$.

Аналогичное сравнение химических потенциалов GeS_2 в кристаллическом и жидком состоянии (см. правый из нижней части рисунка 11) свидетельствует о термодинамической невыгодности кристаллизации с выделением GeS_2 (кристалл) в тех же условиях и в образце того же состава.

Сближение химических потенциалов кристаллического висмута и его состояния в расплаве является отражением тенденции к кластеризации висмута с ростом температуры.

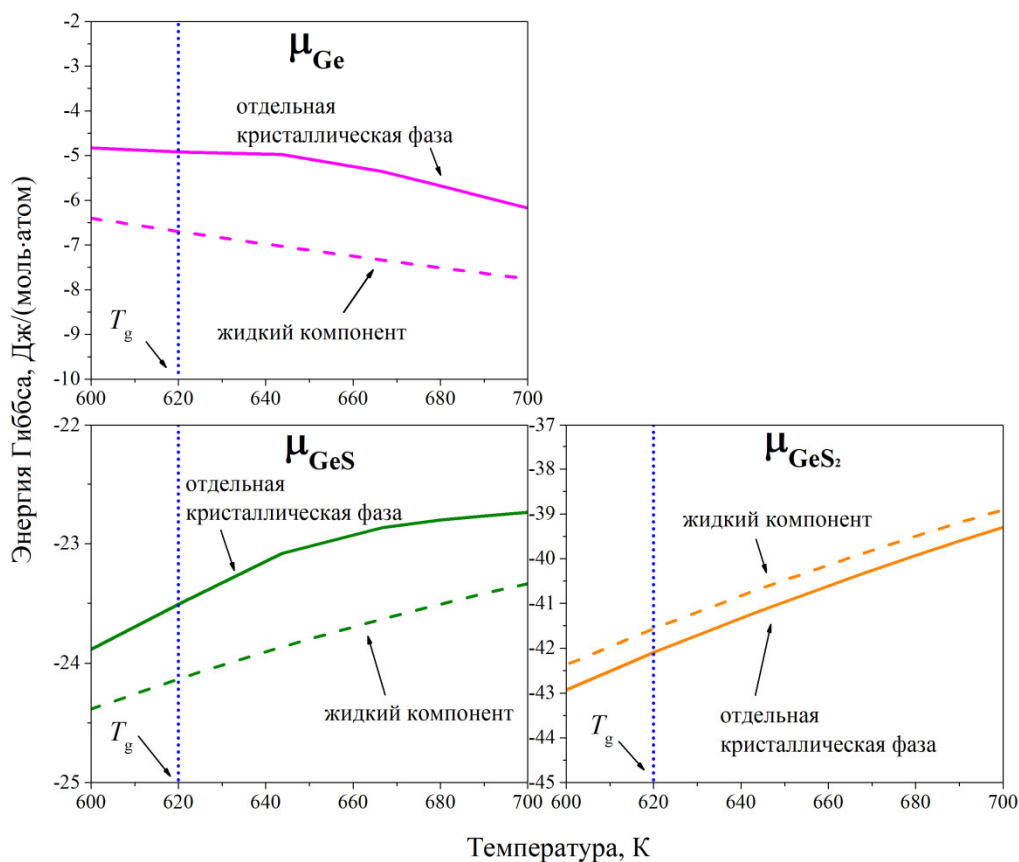


Рис. 12. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ с учетом закристаллизовавшегося ранее $\text{Ge}_{0.7}\text{S}_{0.7}$ (соотношение $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.83$).

Изменение состава переохлажденного расплава после кристаллизации GeS , например на 70% по Ge , приводит к избыточному содержанию серы и увеличению соотношения $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.83$. Представленные на рис. 12 химические потенциалы компонентов Ge , GeS и GeS_2 показывают тенденцию к кристаллизации лишь сульфида германия (IV). Весь висмут в данных условиях находится в расплаве, поэтому сравнение его химических потенциалов не приводится.

Стоит отметить, что полученная из термодинамических расчетов информация о составе кристаллизующихся фаз подтверждается исследованием кинетики кристаллизации стеклообразующей системы $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$ (рис. 13), выполненным методом ДСК. При этом было установлено, что при содержании серы $x < 1.5$ с повышением температуры поочередно выделяются кристаллы GeS и GeS_2 . По мере увеличения содержания серы происходит одновременное сближение двух пиков и их смещение в сторону более высоких температур. При содержании серы $x \approx 1.5$ кристаллизационные пики сульфидов германия совмещаются в один, а при $x > 1.5$ кристаллизуется лишь GeS_2 .

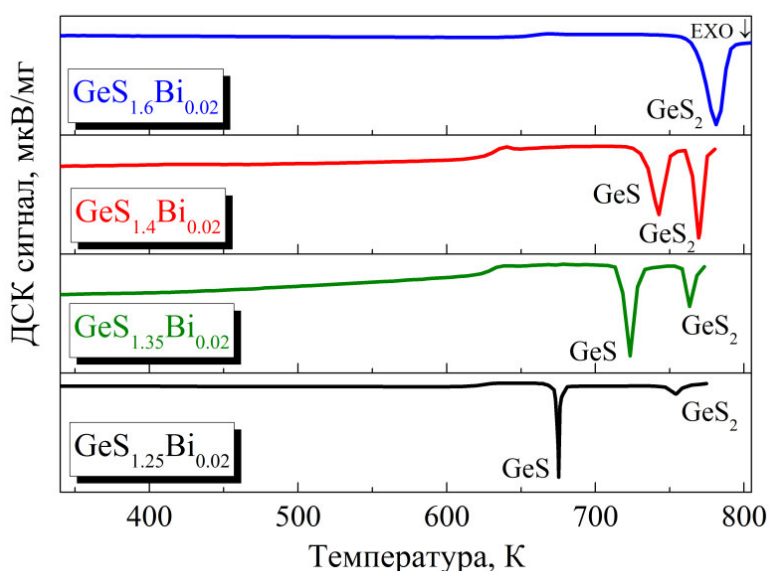


Рис. 13. Термограммы стекол GeS_xBi_y , полученные методом ДСК.

Литературные данные высокотемпературной рентгеновской дифракции также показали, что после расстекловывания первым кристаллизуется GeS , а затем GeS_2 . По этим данным кристаллизация протекает не полностью – в образце сохраняется примерно 10% масс аморфной фазы.

Аналогичные расчеты по исследованию кристаллизационной устойчивости и определению стандартных энтальпий образования были проведены и для теллуритной системы на примере кристаллизующегося состава с 2%-ым содержанием оксида висмута.

На первом этапе, также как и для халькогенидных стекол, был определен температурный интервал плавления теллуридных стекол в результате термодинамического расчета системы, представленной двумя растворами, один из которых состоит из кристаллических компонентов, а второй – из жидких. Из данного расчета видно, что плавление начинается около условной температуры в 1100 К, что согласуется с экспериментально установленной температурой плавления компонентов стекла в 800 °С при синтезе стекол.

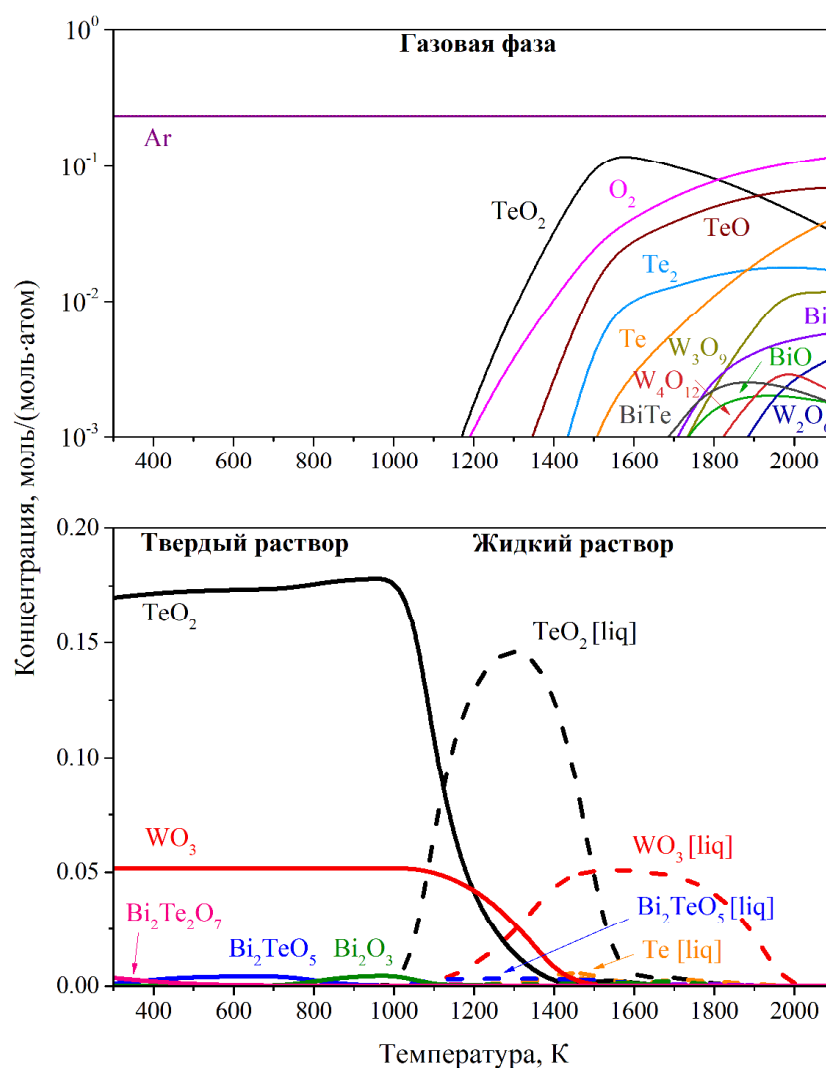


Рис. 14. Термодинамически обусловленный состав газовой фазы (верхняя часть рисунка) и конденсата (нижняя часть) стеклообразующей системы $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры при давлении 1 атм.

Сопоставление (рис. 15) в области переохлажденного расплава калориметрических данных о стекле, полученных при обработке теплоемкости, и рассчитанных по модели ассоциированного раствора позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла. Соответствующие значения представлены в таблице 15, из которой видно, что энтальпия образования теллуритных стекол увеличивается по мере увеличения содержания оксида висмута в составе стекол, что в свою очередь, объясняется замещением оксида теллура с меньшей энтальпией образования, на оксид висмута с большей.

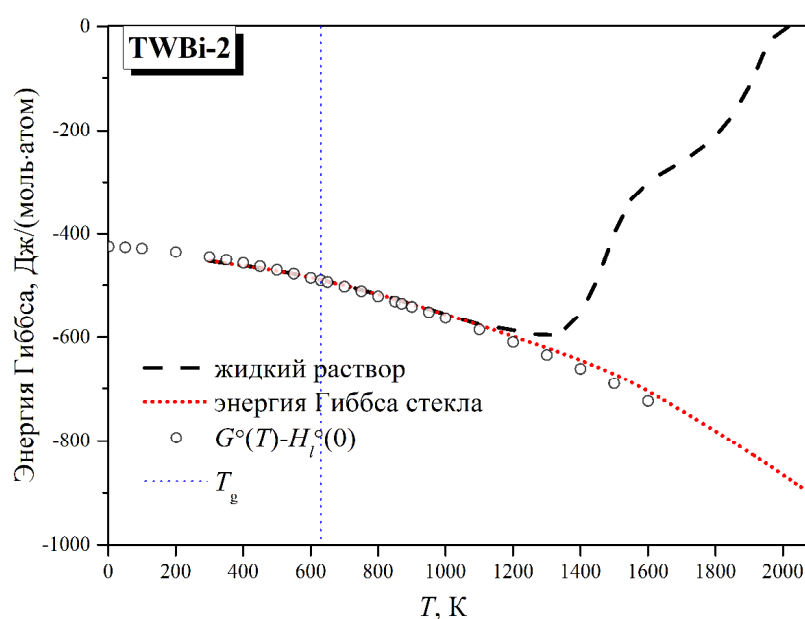


Рис. 15. К определению стандартной энтальпии образования стекла



Таблица 15

Стандартные энтальпии образования теллуритных стекол

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ(298.15)$, кДж/моль
$76\text{TeO}_2 - 22\text{WO}_3 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3$	-445.2
$73\text{TeO}_2 - 22\text{WO}_3 - 5\text{Bi}_2\text{O}_3$	-450.5
$70\text{TeO}_2 - 22\text{WO}_3 - 8\text{Bi}_2\text{O}_3$	-461.0

Как и в случае халькогенидного стекла, для определения пересыщений на кристаллизацию теллуридных стекол были выполнены два расчета, первый расчет – отдельные кристаллические компоненты и жидкий раствор (рис. 16), а второй – только раствор жидких компонентов и его экстраполяция в область переохлажденного расплава (рис. 17). В результате проведенных расчетов были найдены химические потенциалы компонентов стекла.

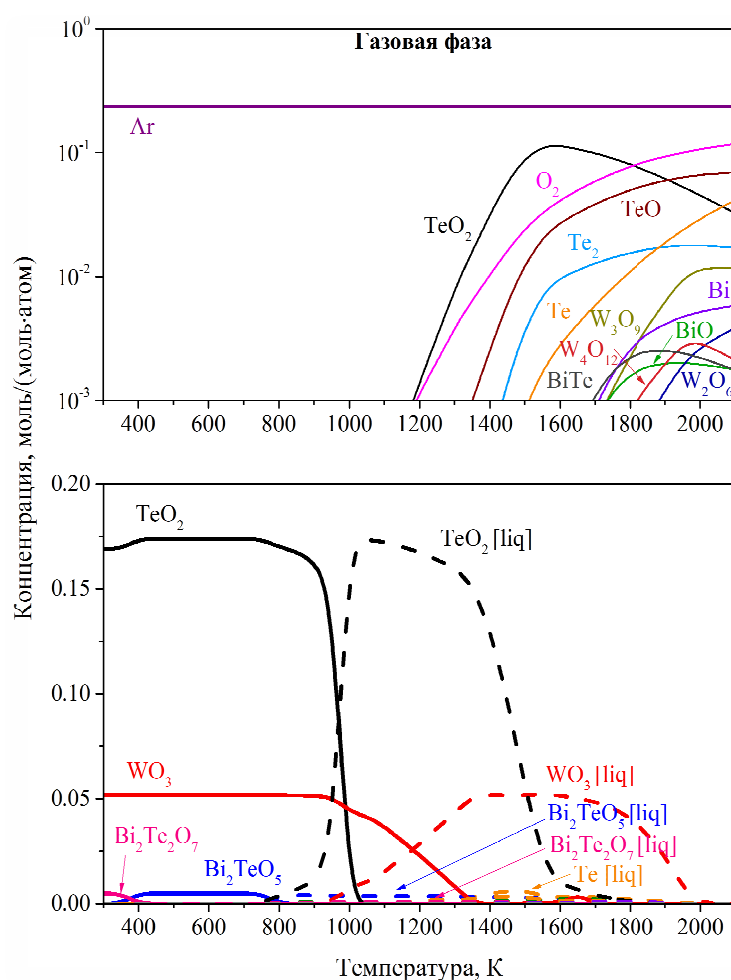


Рис. 16. Равновесный состав стекла $76TeO_2-22WO_3-2Bi_2O_3$. В нижней части рисунка – отдельно кристаллизующиеся фазы и компоненты ассоциированного раствора (расплав).

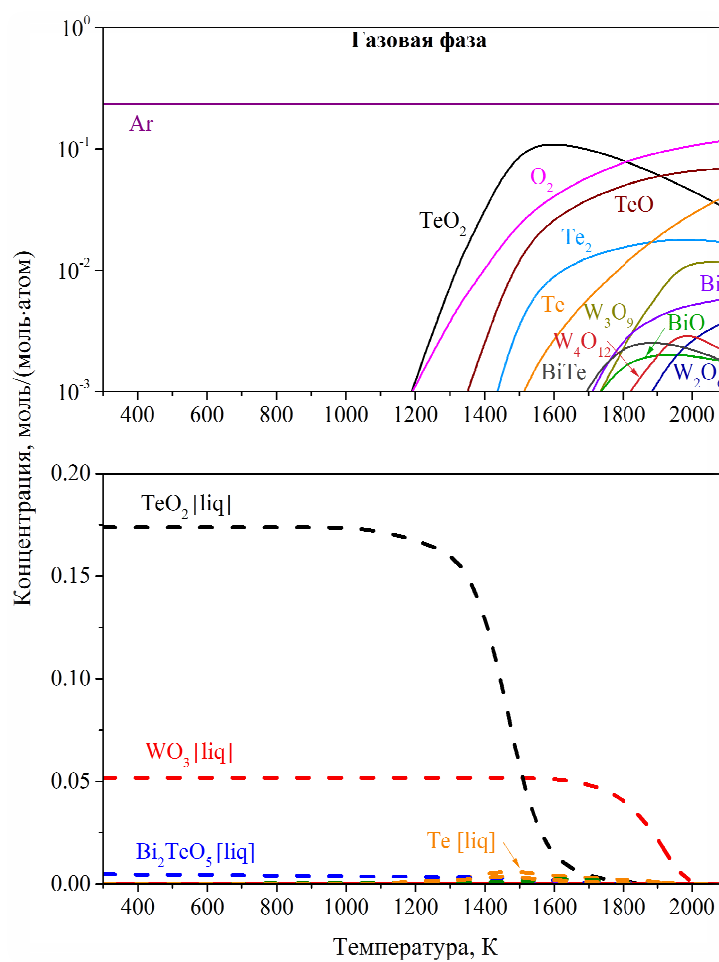


Рис. 17. Термодинамический расчет стеклообразующей системы $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$, представленного в виде раствора жидких компонентов.

На рисунке приведено сравнение химических потенциалов компонентов Bi_2TeO_5 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$, TeO_2 и WO_3 , в составе переохлажденного расплава (прерывистые линии) и в виде отдельных кристаллизующихся фаз (сплошные линии) в температурном диапазоне от температуры стеклования (T_g), т.е. начала области переохлажденного расплава, до границы существования кристаллических фаз компонентов. Из данных графиков видно, что поскольку в соответствующей области температур химические потенциалы кристаллических оксидов теллура и вольфрама ниже, чем их химические потенциалы в переохлажденном расплаве, то в стекле наиболее выгодна кристаллизация фаз оксида теллура и вольфрама. Аналогичное сравнение химических потенциалов сложных оксидов на основе висмута и

теллура показывает, что их кристаллизация термодинамически невыгодна, поскольку их химические потенциалы в переохлажденном расплаве ниже, чем их же химические потенциалы в кристаллическом состоянии.

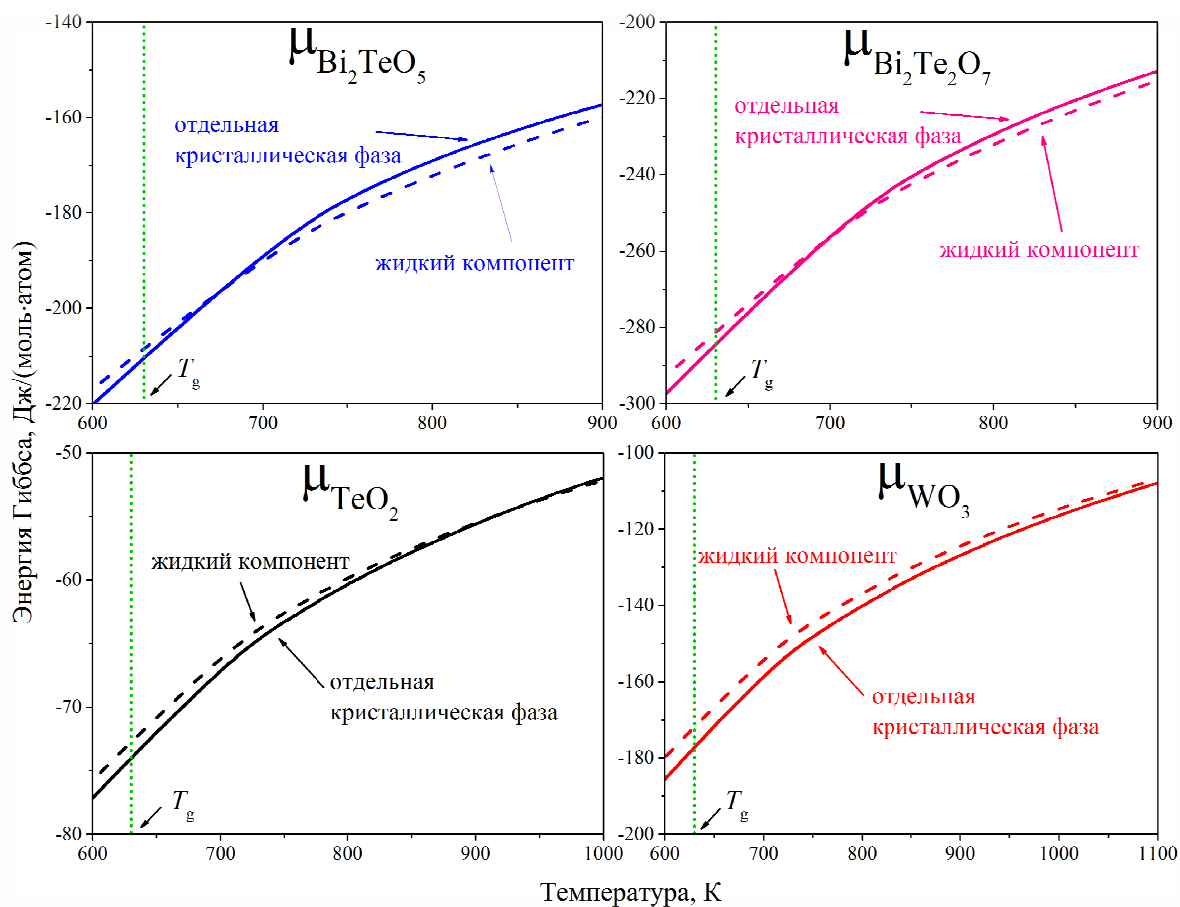


Рис. 18. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла 76TeO₂–22WO₃–2Bi₂O₃.

Возможные модификации кристаллических фаз сравниваемых компонентов приведены в таблице 16.

Таблица 16

Возможные кристаллические фазы и их характеристики

Фаза	Модификация	Область существования
Bi_2TeO_5	Ромб., Abm2	$\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)}$, $x = 0.5-0.67$; $T = 670-1180 \text{ K}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	Ромб., Pbcn	
$\alpha\text{-TeO}_2$	Тетрагон. $P4_12_12$	При 760 К переход α в β
$\beta\text{-TeO}_2$	Ромб., Pbsa	
$\alpha\text{-WO}_3$	Тетрагон., $P4/mmm$	1010-1170 К
$\beta\text{-WO}_3$	Ромб., Pmnb	600-1170 К
$\gamma\text{-WO}_3$	Моноклин., $P2_1/n$	290-600 К
$\delta\text{-WO}_3$	Триклин., P1	230-290 К

С целью подтверждения результатов термодинамических расчетов был проведен рентгенофазовый анализ кристаллизующегося стекла, для получения кристаллической фазы в котором стекло нагревали при скорости 15 град/мин до 525 °С и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Выбор температуры выдержки обусловлен температурой кристаллизации стекла с 2%-ым содержанием оксида висмута по результатам термического анализа, представленного ранее (см. табл. 3). Далее смесь стекла и кристаллов охлаждали со скоростью 20 град/мин до комнатной температуры и измельчали в порошок.

Результаты рентгенофазового анализа кристаллизующегося теллуридного стекла с 2 %-ым содержанием оксида висмута представлены на рис. 19. В результате соотнесения пиков рентгенограммы с базой данных были идентифицированы кристаллические фазы оксидов теллура и вольфрама тетрагональной и моноклинной модификаций соответственно.

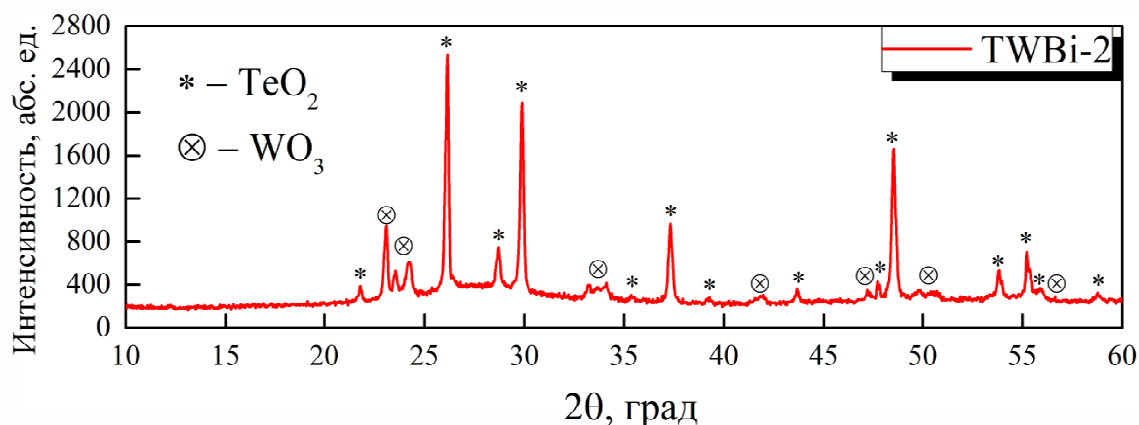


Рис. 19. Рентгенограмма стекла $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$.

Таблица 17

Результаты рентгенофазового анализа стекла $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$

Кристаллическая фаза	Тип решетки	Пространственная группа
TeO_2	тетрагональная	$P4_32_12$
WO_3	моноклинная	$P2_1/n$

По результатам проведенного исследования можно сформулировать следующие выводы:

1. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определены температурные зависимости теплоемкости халькогенидных $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$, $\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$, $\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$, $\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$ и теллуритных $76\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-2\text{Bi}_2\text{O}_3$, $73\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-5\text{Bi}_2\text{O}_3$, $70\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-8\text{Bi}_2\text{O}_3$ стеклообразующих систем и характеристик переходов между состояниями.
2. В результате обработки экспериментальных данных ДСК по статтермодинамической модели получен набор стандартных термодинамических функций: теплоемкости $C_p^\circ(T)$, изменения энтальпии $H(T)-H_l^\circ(0)$, энтропии $S(T)-S_l^\circ(0)$ и функции Гиббса $G(T)-H_l^\circ(0)$ изученных халькогенидных и теллуритных стекол в диапазоне от 0 К.

3. Измерены волюметрические (коэффициент термического расширения, плотность) свойства стекол и с использованием модельно-статистического подхода получены их ранее отсутствующие температурные зависимости в диапазоне 0 – 650 К.
4. Впервые полученная информация о термодинамических (ТД) свойствах перспективных для практики халькогенидных и теллуритных стекол, являясь справочной информацией, обладает свойством полноты, необходимой для использования в компьютерных системах ТД расчетов. Новый теоретически обоснованный формат представления ТД данных дает возможность прогнозирования свойств исследованных классов стекол при неизученных составах, что важно для оптимизации условий синтеза заготовок и вытяжки из них волоконных световодов.
5. Для оптических приложений рассчитаны степени окисления висмута в халькогенидных и теллуритных стеклах с использованием метода валентно-орбитальной аппроксимации.
6. Разработана основанная на методе минимизации энергии Гиббса методика исследования кристаллизационной устойчивости стекол в области переохлажденного расплава с ее применением к халькогенидным и теллуритным стеклам. Использование методики позволило:
 - предварительно установить температурный интервал плавления стеклообразующих систем по условию сосуществования расплава, моделируемого ассоциированным раствором, с раствором твердых компонентов;
 - путем сопоставления химических потенциалов кристаллических компонентов с компонентами переохлажденного расплава определить термодинамический фактор (степень пересыщения на кристаллизацию) и предсказать условия выделения кристаллизующихся компонентов в зависимости от состава стекла. Результаты предсказания соответствуют данным рентгенофазового анализа;

- определить стандартные энтальпии образования халькогенидных и теллуритных стекол посредством сопоставления экспериментально полученных термодинамических функциях в области переохлажденного расплава с рассчитанными по ассоциативной модели.