

UNTERSUCHUNG DER KRISTALLISATION UNTERKÜHLTER GeX_2 -SCHMELZEN ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) DURCH DTA

B. VOIGT und W. LUDWIG

Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, 6900 Jena, DDR

(Eingegangen am 19. März, 1982)

GeX_2 glass ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) of defined grain was investigated at constant heating rate q by applying the DTA. From the DTA-curves measured at different q the kinetic parameters of crystallization were determined according to the Kissinger method. Under these conditions, the effective activation energies for the oxide, sulfide and selenide were found to be 179, 219 and 298 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. If bulk GeS_2 glass is used as starting material, the shape of the DTA-curves is different from the curves obtained from grainy material and they cannot be evaluated by the Kissinger procedure.

Oxid, Sulfid, und Selenid des vierwertigen Germaniums können durch hinreichend schnelles Abkühlen ihrer Schmelzen in den glasartigen Zustand überführt werden. Die Strukturen dieser Gläser basieren auf tetraedrischen Nahordnungsbereichen $\text{GeX}_{4/2}$ ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) und ähneln damit der des Kieselglases [1].

Trotz der strukturellen Verwandtschaft ist die Glasbildungstendenz der Schmelzen und die Stabilität der Gläser gegenüber Rekristallisation sehr unterschiedlich. Während GeO_2 -Schmelzen erst bei Kühlgeschwindigkeiten unter $7 \cdot 10^{-2} \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ kristallisieren [2], ist für das glasartige Erstarren von GeS_2 und GeSe_2 eine Abkühlung der Schmelzen mit der 250-fachen [3] bzw. 500-fachen [4] Geschwindigkeit erforderlich, so daß die Sulfid- und Selenidgläser nur in Ansätzen von wenigen Gramm hergestellt werden können. Für diese Chalkogenide sind im Gegensatz zum GeO_2 [5] auch keine quantitativen Angaben zur Kristallisationskinetik in der Literatur zu finden.

Exakte Messungen der hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten dieser Verbindungen unter isothermen Bedingungen scheitern an den unvermeidlichen Einstellzeiten der Temperatur in den experimentellen Anordnungen. Nichtisotherme Methoden der DTA sind dagegen erfolversprechender. Einen einfachen und schnellen Zugang zu effektiven Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten aus DTA-Kurven ermöglicht das Verfahren von Kissinger [6, 7], das bereits von Thornburg [8, 9] und Clavaguera [10] zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens anderer Chalkogenidgläser angewendet wurde.

Die Anwendbarkeit dieser Methode zur Untersuchung unterkühlter GeX_2 -Schmelzen sollte geprüft und die qualitativ bekannte Abstufung der Kristallisationskinetik in dieser Gruppe strukturähnlicher Schmelzen quantitativ belegt werden.

Experimenteller Teil

Herstellung der Proben

Glasartiges GeO_2 wurde durch 50-stündiges Schmelzen des reinen Oxides bei 1740 K im Platintiegel an der Luft, rasches Kühlen auf 900 K und anschließendes langsames Kühlen mit $30 \text{ K} \cdot \text{h}^{-1}$ auf Raumtemperatur gewonnen.

Das hellgelbe GeS_2 -Glas wurde durch Schmelzreaktion der Elemente bei 1220 K in evakuierten, abgeschmolzenen Kieselglasampullen und rasches Abkühlen der 5-g-Ansätze an der Luft erhalten. Einzelheiten zur Synthese und Reinigung wurden bereits beschrieben [3, 11]. Die Herstellung des dunkelroten glasartigen GeSe_2 gelang auf analoge Weise. Zur Messung wurde Glasgrieß mit Teilchengrößen zwischen 0.1 und 0.2 mm verwendet. Im Falle des Sulfides erfolgten zu Vergleichszwecken einige Messungen an 1 mm dicken Plättchen mit einem Durchmesser von etwa 4 mm.

Meßbedingungen

Zur DTA diene das DTA/DSC-Gerät der Fa. Rigaku. Etwa 20 mg Material wurden in Tiegel aus Aluminium für das Selenid, Gold für das Sulfid und Platin für das Oxid mit linearen Geschwindigkeiten von jeweils 1.25; 2.5; 5; 10; 20 und $40 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ aufgeheizt. Als Referenzmaterial diene Al_2O_3 . Das Erhitzen der Chalkogenide erfolgte unter Argon, das des Oxides an trockener Luft.

Kissingers Methode [6, 7]

Die Kristallisationsgeschwindigkeit dx/dt kann durch

$$\frac{dx}{dt} = k_1(1-x)^n \quad (1)$$

ausgedrückt werden. x ist der Anteil des kristallisierten Materials, k_1 eine effektive Geschwindigkeitskonstante und n eine empirische Reaktionsordnung. Die Temperaturabhängigkeit von k_1 wird durch einen Arrheniusansatz beschrieben:

$$k_1 = k_0 \exp(-E/R \cdot T) \quad (2)$$

k_0 ist eine Konstante, E eine effektive Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Während des Aufheizens mit einer linearen Geschwindigkeit q erreicht die Kristallisationsgeschwindigkeit bei der Temperatur T_m einen maximalen Wert. Hier gilt: $d^2x/dt^2 = 0$. Daraus folgt:

$$\frac{E \cdot q}{R \cdot T_m^2} = k_0 \exp(-E/R \cdot T_m) \quad (3)$$

oder

$$\ln \frac{q}{T_m^2} = \ln \frac{k_0 \cdot R}{E} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (4)$$

Durch Variation von q und unter der Annahme, daß das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit dem Maximum des exothermen Peaks der DTA-Kurve entspricht, können aus der Darstellung $\ln(q/T_m^2)$ gegen $1/T_m$ die kinetischen Parameter E und k^2 leicht ermittelt werden. Die Reaktionsordnung n ergibt sich aus dem Formindex $S = A/B$ des Peaks zu $n = 1.26 S^{1/2}$ (Vgl. Abb. 1a).

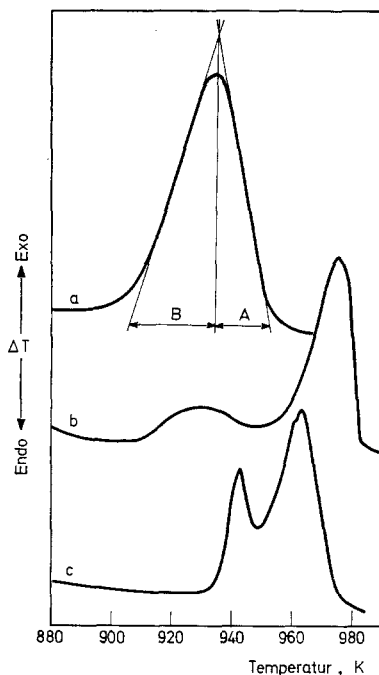


Abb. 1. DTA-Kurven der Kristallisation unterkühlter GeS_2 -Schmelzen; $q = 10 \text{ K min}^{-1}$
 a) Ausgangsmaterial gekörnt (0.1–0.2 mm); Definition der den Formindex S bestimmenden Parameter A und B. b) und c) kompaktes Material

Ergebnisse

Das Maximum des Kristallisationspeaks in den DTA-Kurven des gekörnten Glases verschiebt sich mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit von 1051 zu 1223 K bei GeO_2 , von 877 zu 983 K bei GeS_2 und von 750 zu 805 K bei GeSe_2 . Damit verläuft die Phasenumwandlung erwartungsgemäß zwischen Transformationstemperatur T_g der Gläser und der Schmelztemperatur T_F der kristallinen Phase. Literaturwerte von T_F und für $q = 5 \text{ K min}^{-1}$ ermittelte Werte von T_g sind in Tabelle 1 angegeben. Abbildung 2 enthält die einzelnen Meßergebnisse in der Darstellung $\ln(q/T_m^2)$ gegen $1/T_m$. Die Geraden sind Ausgleichsgeraden. Aus ihren Parametern wurden die gleichfalls in Tabelle 1 angegebenen kinetischen

Tabelle 1

Transformations Temperaturen T_g der Gläser, Schmelztemperaturen T_F , Aktivierungsenergien $E\eta$ des zähen Fließens, Einfachbindungsenergien E_{Ge-X} nach dem Konzept von Mjuller [12] abgeschätzt, sowie die kinetischen Parameter E und k_0 für die Rekristallisation von Glasgrieß

Substanz	T_g, K	T_F, K	E_{Ge-X} kJ·mol ⁻¹	$E\eta$, kJ·mol ⁻¹	E , kJ·mol ⁻¹	$\log(k_0/s^{-1})$
GeO ₂	863	1388 [13]	355	314 [14] 306 [15]	179 ± 12	5.5 ± 1.2
GeS ₂	763	1123 [16]	265	—	219 ± 15	10.0 ± 1.5
GeSe ₂	680	1013 [17]	230	241 [18]	298 ± 18	18.0 ± 2.2

Größen E und k_0 berechnet. Aus dem Formindex S der DTA-Peaks lassen sich für alle drei Verbindungen formale Reaktionsordnungen von etwa 1 ermitteln. Messungen am kompakten-GeS₂Glas liefern, wie in Abbildung 1 b und c dargestellt, unregelmäßig strukturierte DTA-Kurven, die mit dem angewendeten Verfahren nicht mehr auswertbar sind. Mikroskopische Untersuchungen von teilweise oder völlig rekristallisierten GeS₂-Glasplättchen ergaben, daß die Kristallisation von nur sehr wenigen Punkten ausgehend sphärolitisch verläuft. Die Kristallisationszentren befinden sich immer an der Oberfläche des Glases. Die DTA-Kurven stellen folglich eine Überlagerung von wenigen individuellen Prozessen dar, die mit dem Wachstum der einzelnen Sphärolite verbunden sind. Aus isothermen Untersuchungen konnte die lineare Wachstumsgeschwindigkeit im Temperaturbereich um 800 K mit etwa $10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ abgeschätzt werden [19]. Sie ist damit wenig oberhalb der Transformationstemperatur des Glases bereits 1000 mal größer als die maximale Wachstumsgeschwindigkeit von GeO₂-Kristallen [5].

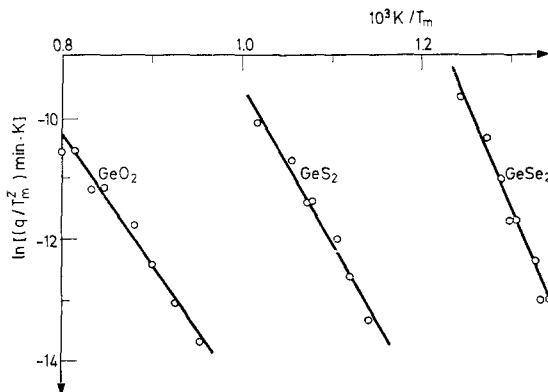


Abb. 2. Darstellung der Messergebnisse nach Kissinger [6, 7]

Diskussion

Thornburg [8] betont ausdrücklich, daß für Glas der Zusammensetzung As_2SeTe_2 bei vergleichbaren Aufheizgeschwindigkeiten die DTA-Kurven von gepulvertem und kompaktem Glas identisch sind. Bei GeS_2 unterscheidet sich dagegen das Kristallisationsverhalten des kompakten deutlich von dem des granulierten Glases. Ein solches Verhalten kann für GeO_2 und GeSe_2 gleichfalls angenommen werden und wurde auch für $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gefunden [10, 21].

Bei ähnlichen Untersuchungen am Pb_2SiO_4 fand Götz [22] für die nach dieser Methode bestimmten effektiven Aktivierungsenergien E gute Übereinstimmung mit der Aktivierungsenergie $E\eta$ des zähen Fließens der unterkühlten Schmelze. Zum gleichen Ergebnis kommen Matusita und Sakka [21] beim $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, wenn für die Untersuchungen Glaspulver als Ausgangsmaterial verwendet wird. Nach diesen Autoren sollte bei überwiegend von der Oberfläche ausgehender Kristallisation E und $E\eta$ stets übereinstimmen. Obwohl für GeO_2 [5] und GeS_2 die dominierende Rolle der Oberflächenkristallisation nachgewiesen wurde und auch für GeSe_2 wegen der strukturellen Analogie zu erwarten ist, besteht bei Glasgrieß dieser Substanzklasse keine derartige Beziehung zwischen E und $E\eta$. Die Werte von $E\eta$ sind zwar vergleichbar mit den Energien der Einfachbindung $E_{\text{Ge-X}}$ und folglich für das Selenid kleiner als für das Oxid, der Gang für E ist aber genau entgegengesetzt (Tab. 1). Daraus wird ersichtlich, daß die Kinetik der Kristallisation durch relativ einfache Ansätze wie die Gleichungen 1 und 2 formal beschrieben werden kann, die Zuordnung von E zu einer durch den Mechanismus dieses Prozesses bestimmten Aktivierungsbarriere im allgemeinen aber nicht gelingt. E , k_0 und auch n sind lediglich Rechengrößen und gelten zudem nur für Glasgrieß mit den angegebenen Parametern.

*

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Feltz für sein förderndes Interesse und Frau Felbel für ihre sorgfältigen experimentellen Arbeiten.

Literatur

1. A. FELTZ, *Amorphe anorganische Stoffe und Gläser*, Akademie-Verlag, Berlin 1983.
2. P. BALTA und E. BALTA, *Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State*, Ed. Academici, Bukarest 1976.
3. B. VOIGT, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 447 (1978) 153.
4. A. FELTZ und F.-J. LIPPMANN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 398 (1973) 157.
5. P. J. VERGANO und D. R. UHLMANN, *Phys. Chem. Glasses*, 11 (1970) 30.
6. H. E. KISSINGER, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, 57 (1956) 217.
7. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
8. D. D. THORNBURG, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 1481.
9. D. D. THORNBURG und R. I. JOHNSON, *J. Non-Cryst. Solids*, 17 (1975) 2.
10. N. CLAVAGUERA, M. D. BARO und J. CASAS-VAZQUEZ, *J. Thermal Anal.*, 11 (1977) 271.
11. B. VOIGT und M. WOLF, *J. Non-Cryst. Solids*, 51 (1982) 317.

12. R. L. MJULLER, *Chimija tverdogo tela*, Izdat. Leningrad. Univ. 1965, S. 22.
13. *Handbook of Chemistry and Physics*, 47th Ed., Cleveland 1966/67.
14. J. P. DE NEUFVILLE, C. H. DRUMMOND und D. TURNBULL, *Phys. Chem. Glasses*, 11 (1970) 186.
15. S. V. NEMILOV, *Zh. Prikl. Khim.*, 45 (1972) 256.
16. W. VIAENE und G. H. MOH, *N. Jb. Miner. Abh.*, 119 (1973) 113.
17. R. AZOULAY, H. THIBIERGE und A. BRENAC, *J. Non-Cryst. Solids*, 18 (1975) 33.
18. A. LAUGIER, G. CHAUSSEMY und J. FORNAZERO, *J. Non-Cryst. Solids*, 23 (1977) 419.
18. W. LUDWIG und B. VOIGT, *Wiss. Beiträge der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung*, 1981, S. 39.
20. A. MAROTTA, A. BURI und F. BRANDA, *Thermochim. Acta*, 40 (1980) 397.
21. K. MATUSITA und S. SAKKA, *J. Non-Cryst. Solids*, 38–39 (1980) 741.
22. J. GÖTZ, *Phys. Chem. Glasses*, 18 (1977) 32.

ZUSAMMENFASSUNG — GeX_2 -Glas ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) definierter Körnung wurde bei konstanten Aufheizgeschwindigkeiten q durch DTA untersucht. Aus den bei jeweils verschiedenen q gemessenen DTA-Kurven wurden nach der Methode von Kissinger die kinetischen Parameter der Kristallisation bestimmt. Die effektiven Aktivierungsenergien sind unter diesen Bedingungen 179, 219 und 298 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für das Oxid, Sulfid und Selenid. Wird kompaktes GeS_2 -Glas als Ausgangsmaterial verwendet, haben die DTA-Kurven eine andere Form als bei gekörntem Material und können nicht nach dem Verfahren von Kissinger ausgewertet werden.

Резюме — Методом ДТА при постоянной скорости нагрева проведено исследование стеклообразных GeX_2 ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) определенной зернистости. На основе ДТА-кривых, измеренных при различных скоростях нагрева, были определены по методу Киссинджера кинетические параметры кристаллизации. При данных условиях были найдены эффективные энергии активации для окисла, сульфида и селенида, равные, соответственно, 179, 219 и 298 $\text{кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При использовании в качестве исходного вещества объемного GeS_2 , форма ДТА-кривых отличается от кривых зернистого материала и не может быть оценена по методу Киссинджера.