

EINE NEUE METHODE ZUR ABSCHÄTZUNG DER GLASBILDUNGSTENDENZ VON SCHMELZEN DURCH DTA AM BEISPIEL DES SYSTEMS Pb–Se–Ge

B. VOIGT und W. LUDWIG

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

(Eingegangen am 5. Mai, 1982)

Based on DTA measurements made at increasing and decreasing temperatures, an empirical value $G_{\bar{q}}$ is defined for the glass-forming tendency. Similar to the parameter K_{gl} of Hruby, this value is based on the position of the crystallization temperature in the temperature range of the undercooled melt, but the method applied fits in better with the process of glass formation. The result is a better differentiation of the glass-forming ability of the melts in the Pb–Se–Ge system.

For the melts best suited for glass formation the critical cooling rate was found to be $0.85 < \bar{q}_c < 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. By means of small additions of phosphorus or arsenic this rate may be further decreased.

Schmelzen entsprechender Zusammensetzung aus dem System Pb–Se–Ge erstarren bei hinreichend schnellem Abkühlen glasartig [1, 2]. Die in Abbildung 1 angegebenen Grenzen des Glasbildungsbereiches beziehen sich auf eine Abkühl-

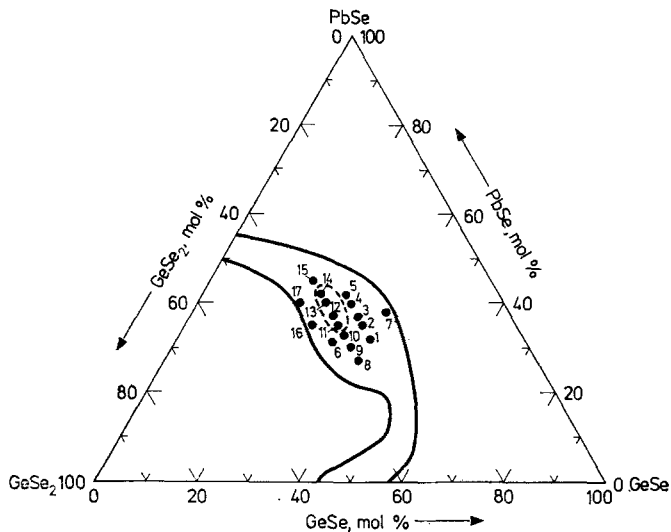


Abb. 1. Die untersuchten Zusammensetzungen im Glasbildungsbereich des Systems PbSe–GeSe₂–GeSe. Glasbildungsgrenzen für Abkühlgeschwindigkeiten der Schmelzen von ——— ca. $500 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ [1, 2], - - - ca. $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

geschwindigkeit \bar{q} von etwa $500 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Bleiselenogermanatgläser sind potentielle Materialien für IR-Optiken. Eine genauere Charakterisierung der Neigung der Schmelzen zur Glasbildung in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung ist deshalb wünschenswert.

Nach Hruby [3] kann eine empirische Maßzahl K_{g1} zur Beschreibung der Glasbildungstendenz durch DTA des entsprechenden Glases bei linearem Aufheizen ermittelt werden. Aus der Transformationstemperatur T_g des Glases, der Temperatur T_R der beginnenden Rekrystallisation und der Liquidustemperatur T_F ergibt sich

$$K_{g1} = \frac{T_R - T_g}{T_F - T_R}. \quad (1)$$

Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen und der Annahme, daß sich besonders rekristallisationsbeständige Gläser auch sehr leicht aus der Schmelze erhalten lassen, ist K_{g1} der Neigung der entsprechenden Schmelze zur glasartigen Erstarrung proportional. Eine solche Klassifizierung potentieller Glasbildner hat sich mehrfach als weitgehend zutreffend erwiesen [3, 4], stimmt jedoch im Detail nicht immer mit den experimentellen Erfahrungen überein [5]. Außerdem ist es aus theoretischer Sicht fraglich, wie genau die Kristallisationsverzögerung einer abkühlenden Schmelze durch die Rekrystallisation beim Wiederaufheizen wiedergespiegelt werden kann. Kritische Anmerkungen dazu finden sich auch in der Literatur [6].

Es ist zu erwarten, daß der Grundidee Hrubys, die Glasbildungsfähigkeit eines Materials durch die Lage des Kristallisationseffektes im Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze zwischen T_g und T_F zu quantifizieren, durch Verwendung einer bei linearer Abkühlung der Schmelze gemessenen Kristallisationstemperatur T_K besser entsprochen wird. Entsprechend der Umkehrung des Temperaturganges muß dann zur Definition einer Maßzahl $G_{\bar{q}}$ der Glasbildungstendenz ein im Vergleich zu K_{g1} reziproker Quotient der Temperaturdifferenzen bei gleichzeitiger Substitution von T_R durch T_K gebildet werden.

$$G_{\bar{q}} = \frac{T_F - T_K}{T_K - T_g}, \quad (2)$$

Diese Größe sollte für einige Zusammensetzungen des Systems Pb–Se–Ge bestimmt, mit K_{g1} verglichen und bei besserer Eignung zur Beschreibung der Glasbildungsfähigkeit verwendet werden.

Experimentelles

Herstellung der Proben

Die Synthese erfolgte durch Schmelzreaktion aus den halbleiterreinen Elementen bei 1100 K in evakuierten, abgeschmolzenen Kieselglasampullen. Durch Einbringen der Ampullen in kaltes Wasser wurden die homogenen Schmelzen mit einer mittleren Geschwindigkeit von etwa $500 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ abgekühlt und in den glasarti-

gen Zustand überführt. Zur DTA wurde granuliertes Material mit Korngrößen zwischen 0.2 und 0.5 mm verwendet.

Meßbedingungen

Jeweils etwa 200 mg des granulierten Glases in dünnwandigen, evakuierten und abgeschmolzenen Rasothermglasampullen wurden mit $\tilde{q} = 4.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ bis 50 K oberhalb T_F aufgeheizt, anschließend mit $\tilde{q} = 3$ oder $0.85 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ wieder auf Raumtemperatur gekühlt und die DTA-Kurven registriert. Die verwendete Meßanordnung wurde bereits beschrieben [7]. Als Referenzmaterial diente Al_2O_3 .

Ergebnisse

Charakteristische DTA-Kurven für das Aufheizen und Abkühlen zeigt Abbildung 2 am Beispiel des Glases Nr. 1. T_g , T_{R1} , T_F sowie die bei einer Abkühlgeschwindigkeit $\tilde{q} = 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ gemessene Kristallisationstemperatur T_K einer Reihe von Glaszusammensetzungen sind zusammen mit den daraus ermittelten Maßzahlen der Glasbildungstendenz K_{g1} und $G_{\tilde{q}} = G_3$ in Tabelle 1 angegeben. Schmelzen der Zusammensetzungen 11 bis 14 kristallisieren erst bei $\tilde{q} = 0.85$

Tabelle 1

Transformationstemperaturen T_g , die in Abb. 2 definierten Umwandlungstemperaturen T_R , T_F und T_K (in K) für Zusammensetzungen des Systems PbSe—GeSe—GeSe₂ und die daraus bestimmten Maßzahlen für die Glasbildungstendenz K_{g1} und G_3

Nr.	Zusammensetzung, Mol %			T_g	T_R	T_F	T_K	K_{g1}	G_3
	GeSe ₂	GeSe	PbSe						
1	30	38	32	523	605	756	694	0.54	0.36
2	30	35	35	528	611	756	666	0.57	0.65
3	30	33	37	534	609	791	685	0.41	0.70
4	30	30	40	535	609	786	706	0.42	0.47
5	30	28	42	519	592	783	723	0.38	0.29
6	38.2	30.9	30.9	533	631	760	663	0.76	0.75
7	24	38	38	520	587	755	764	0.40	0.0
8	35	38	27	521	617	754	710	0.70	0.23
9	35	35	30	518	614	751	679	0.70	0.45
10	35	32.5	32.5	522	609	754	662	0.60	0.66
11	35	30	35	533	638	763	—	0.84	—
12	35	28	37	518	616	761	—	0.68	—
13	35	25	40	523	602	761	—	0.50	—
14	35	23	42	523	611	760	—	0.59	—
15	35	20	45	528	603	761	766	0.47	0.0
16	40	25	35	526	621	763	687	0.67	0.47
17	40	20	40	528	611	753	745	0.58	0.04

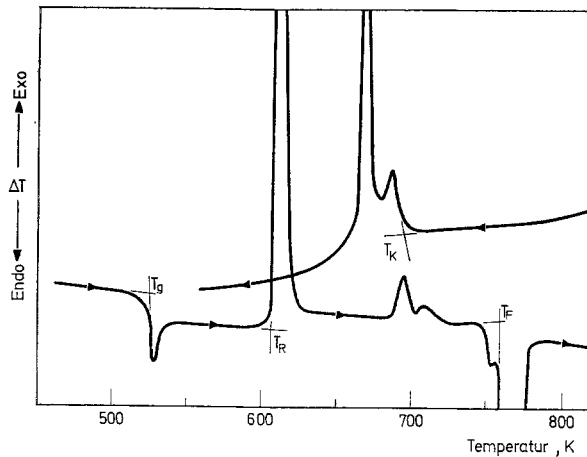


Abb. 2. DTA-Kurven des Glases Nr. 1 für Aufheizen mit 4.5 und Abkühlen mit 3 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

$\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; die DTA-Kurven konnten jedoch nur für Nr. 12 ($G_{0.85} = 0.63$) und Nr. 14 ($G_{0.85} = 0.27$) ausgewertet werden.

Der Einfluß geringer Zusätze von Phosphor, Arsen, Antimon oder Jod auf $G_{0.85}$ wird in Abbildung 3 am Beispiel der Zusammensetzung 12 dargestellt. Schmelzen mit $0.05 \text{ Mol} \% \text{ P}$ oder $1.0 \text{ Mol} \% \text{ As}$ erstarren bei $\tilde{q} = 0.85 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ vollständig glasartig.

Auf den Hruby'schen Parameter K_{g1} wirken sich diese Zusätze nicht oder nur un-differenziert aus. So ist für alle untersuchten antimonhaltigen Zusammensetzungen $K_{g1} = 0.50 \pm 0.03$ oder für die $0.05 \text{ Mol} \% \text{ P}$ enthaltende Zusammensetzung mit 0.62 trotz höherer Glasbildungstendenz niedriger als beim Ausgangsglas.

Diskussion

Die in Tabelle 1 angegebenen Parameter K_{g1} sind in der Tendenz mit dem experimentell beobachteten Glasbildungsverhalten vereinbar, aber die Differenzierung der unterschiedlichen Schmelzzusammensetzungen ist zu gering. Offensichtlich fördert die Granulierung des Ausgangsmaterials eine auf heterogener Keimbildung beruhende Oberflächenkristallisation und damit eine generelle Erhöhung der Kristallisationsneigung der unterschiedlichen Proben auf ein vergleichbares Niveau. Zur genaueren Bestimmung von K_{g1} sind deshalb Messungen an kompaktem Glas notwendig. Diese erfordern jedoch einen größeren experimentellen Aufwand.

Für die Maßzahl zur Glasbildungsfähigkeit $G_{\tilde{q}}$ ist diese Frage gegenstandslos, da die für ihre Berechnung erforderliche und entscheidende Kristallisationstemperatur beim Abkühlen der Schmelze gemessen wird. DTA unter den Bedingungen linear sinkender Temperatur und die auf dieser Grundlage definierte Zahl $G_{\tilde{q}}$ er-

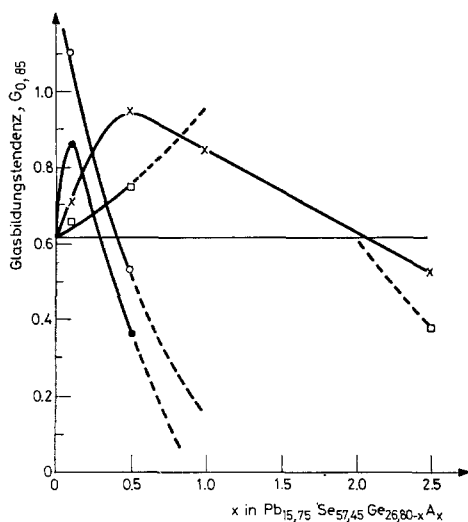


Abb. 3. Der Einfluß kleiner Zusätze eines vierten Elementes auf die Glasbildungstendenz der Schmelze Nr. 12 $(\text{GeSe}_2)_{35}(\text{GeSe})_{28}(\text{PbSe})_{37} = \text{Pb}_{15,75}\text{Se}_{57,45}\text{Ge}_{26,80-x}\text{A}_x$ (\circ P, \square As, \times Sb, \bullet J)

weisen sich für glasbildende Schmelzen mit einer kritischen Abkühlgeschwindigkeit $\vec{q}_c > 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ zur Charakterisierung ihrer Glasbildungsfähigkeit als gut geeignet. Für eine festgelegte Abkühlgeschwindigkeit \vec{q} ergeben sich zwei Grenzen, zwischen denen die Glasbildungstendenz deutlich differenzierter als durch K_{g1} ausgedrückt werden kann. Eine Grenze bilden die unmittelbar nach Unterschreiten der Liquidustemperatur kristallisierenden Schmelzen, im untersuchten System die Zusammensetzungen 7, 15 und 17. Die andere Grenze ist erreicht, wenn die Schmelzen nicht mehr kristallisieren. \vec{q} ist dann größer als die zur Glasbildung erforderliche kritische Abkühlgeschwindigkeit \vec{q}_c . So gilt für die Schmelzen 11 bis 14; $0,85 < \vec{q}_c < 3,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Da die Kristallisationskinetik wesentlich von \vec{q} abhängt, gelten die für diese Zusammensetzungen bestimmten Werte $G_{0,85}$ für eine neue Ebene und sind deshalb nicht mit den Zahlen G_3 der anderen Zusammensetzungen vergleichbar.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurden Bleiselenogermanatgläser optisch guter Qualität im Kilogrammaßstab hergestellt.

Die Möglichkeit der Stabilisierung der amorphen Zustandes durch kleine Mengen einer vierten Komponente wurde schon bei den Zinnthiogermanatgläsern durch geringe Zusätze von Antimon genutzt [8]. Dieser Effekt kann durch die Zahl $G_{\vec{q}}$ aber nicht durch K_{g1} ausgedrückt werden. Abbildung 3 zeigt, daß die Glasbildungstendenz der Schmelze Nr. 12 durch geringe Mengen von Phosphor, Arsen, Antimon oder Jod signifikant gefördert wird. Bei höheren Konzentrationen wird das Gegenteil erreicht. Kleine Anteile binden offensichtlich Verunreinigungen oder Defekte, die die Reorientierung des Strukturnetzes der Schmelze zum Kristallgitter

fördern, während größere Zusätze bereits schwerwiegende Veränderungen im Strukturgerüst verursachen.

*

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. A. Feltz für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

1. A. FELTZ und L. SENF, Z. Chem., 15 (1975) 119.
2. A. FELTZ und L. SENF, Z. Anorg. Allgem. Chem., 444 (1978) 195.
3. A. HRUBY, Czech. J. Phys., B 22 (1972) 1187.
4. A. HRUBY, Czech. J. Phys., B 23 (1973) 1263.
5. W. LUDWIG und A. FELTZ, Thermanal, 1979, Proceedings, p. 338.
6. D. D. THORNBURG, Mater. Res. Bull., 9 (1974) 1481.
7. W. LUDWIG, J. Thermal Anal., 8 (1975) 75.
8. E. SCHLENZIG, Diplomarbeit, Jena 1973.

ZUSAMMENFASSUNG — Auf der Grundlage von DTA-Messungen bei zunehmender und abnehmender Temperatur wird eine Maßzahl $G_{\tilde{q}}$ für die Glasbildungstendenz definiert. Diese Zahl basiert ebenso wie der Parameter K_{gl} von Hruby auf der Lage der Kristallisationstemperatur im Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze, aber die angewendete Methode ist dem Prozeß der Glasbildung besser angepaßt. Dadurch ergibt sich eine bessere Differenzierung der Glasbildungsneigung der Schmelzen im System Pb—Se—Ge.

Für die am besten zur Glasbildung befähigten Schmelzen ist die kritische Abkühlgeschwindigkeit $0.85 < \tilde{q}_c < 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ und kann durch geringe Zusätze von Phosphor oder Arsen weiter verringert werden.

Резюме — На основе ДТА измерений, проведенных при увеличивающихся и уменьшающихся температурах, установлено эмпирическое значение $G_{\tilde{q}}$, характеризующее тенденцию стеклообразования. Подобно параметру K_{gl} Хруби, эта величина определяется местом температуры кристаллизации в температурной области переохлажденного расплава, но примененный метод лучше соответствует процессу стеклообразования. Полученные результаты позволяют лучше различать способность расплавов с системе P—Se—Ge к стеклообразованию. Найдено, что для стеклообразования расплавов наиболее подходящей критической скоростью охлаждения является область $0.85 > \tilde{q}_c > 3 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. С помощью небольших добавок фосфора или мышьяка эту скорость можно еще уменьшить.