

## Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens von GeS<sub>2</sub>-Schmelzen durch Schwefel oder Arsen

Bernd Voigt\* und Monika Wolf

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena,  
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 25. Oktober 1982. Angenommen 14. Januar 1983)

### *Influence of Sulfur or Arsenic on the Crystallization Behaviour of GeS<sub>2</sub> Melts*

Already small admixtures of sulfur and/or arsenic cause a significant diminuation of the crystallization tendency of undercooled GeS<sub>2</sub> melts and an increase of its glass forming ability. The glass forming tendency of the modified melts was investigated by DTA and indicated as to quantity by the empiric factor  $G_q$ . The linear rate of crystal growth of H.T.-GeS<sub>2</sub> on reheating of sulfur containing GeS<sub>2</sub> glasses was determined. Its temperature dependence can be expressed by a simple *Arrhenius*-type equation.

[*Keywords: Crystallization; Differential thermal analysis (DTA); Germaniumdisulfide; Glass forming ability*]

### Einleitung

Geschmolzenes Germaniumdisulfid geht in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit unterhalb seines Schmelzpunktes von 1 123 K entweder in das kristalline Hochtemperatur-(H.T.)-GeS<sub>2</sub><sup>1</sup> oder in ein gelbes Glas über<sup>2</sup>. Das Strukturnetzwerk des gelben Glases ist wie beim Kieselglas oder glasartigen GeO<sub>2</sub> aus tetraedrischen Baueinheiten<sup>3,4</sup> aufgebaut. Durch *Raman*-<sup>5</sup> und Röntgenbeugungsuntersuchungen<sup>6</sup> konnte aber nachgewiesen werden, daß die GeS<sub>4</sub>-Tetraeder nicht nur über Ecken, sondern wie im Kristallgitter des H.T.-GeS<sub>2</sub><sup>7</sup> auch teilweise über Kanten miteinander verbunden sind. Ausschließliche Eckenverknüpfung der Tetraeder liegt in der unterhalb 775 K stabilen, kristallinen Tieftemperaturform (L.T.-GeS<sub>2</sub>) vor<sup>8</sup>. Die Kantenverknüpfung der Baueinheiten ist offenbar ein Grund für die im Vergleich zu den Glasbildnern GeO<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> deutlich herabgeminderte Glasbildungstendenz von GeS<sub>2</sub>-Schmelzen. So muß zur Unterdrückung der Kristalli-

sation beim Abkühlen der Schmelze der Temperaturbereich zwischen der Schmelztemperatur  $T_f$  der Hochtemperaturform von 1123 K und der Transformationstemperatur  $T_g$  des Glases von 763 K mit einer Geschwindigkeit von mindestens  $15 \text{ K s}^{-1}$  durchlaufen werden<sup>9</sup>. Diese kritische Abkühlgeschwindigkeit  $q_c$  wird durch Abschrecken der Kieselglasampullen mit den schmelzflüssigen Ansätzen von wenigen Gramm in Wasser erreicht. Das so erhaltene Glas steht unter hohen thermischen Spannungen. Zur Untersuchung der Eigenschaften des glasartigen Germaniumdisulfides sind jedoch größere Proben ohne Risse und Spannungen wünschenswert.

Die Möglichkeit der Beeinflussung von  $q_c$  durch geringe Stöchiometrieabweichungen der Schmelzzusammensetzung wurde bereits aufgezeigt<sup>9</sup>. Mit den vorliegenden Untersuchungen wurde angestrebt, einerseits die Auswirkungen geringer Zusätze von Schwefel oder Arsen auf das Kristallisationsverhalten von  $\text{GeS}_2$ -Schmelzen zu erfassen und andererseits eine Schmelzzusammensetzung zu finden, die bei möglichst geringer Abweichung von der Zusammensetzung  $\text{GeS}_2$  in für optische Untersuchungen hinreichend große Glaskörper überführt werden kann.

## Ergebnisse

### *Kristallisationsverhalten der Schmelzen beim Abkühlen*

Die Herstellung der Schmelzen erfolgte durch Umsetzung der hochreinen Elemente in evakuierten, abgeschmolzenen Kieselgelglasampullen bei 1100—1200 K. Experimentelle Einzelheiten dazu wurden bereits beschrieben<sup>9</sup>.

Abb. 1 zeigt in einem Konzentrationsdreiecksdiagramm des Systems  $\text{GeS}_2$ —S—As die Flächen A, B und C, die unterschiedlichen Produkten bei Abkühlen von Ampullen mit 30 g-Ansätzen an der Luft entsprechen. Die mittlere Abkühlgeschwindigkeit  $q$  zwischen 1120 und 720 K ist dabei etwa  $4 \text{ K s}^{-1}$ .

Proben aus dem Bereich A ähneln in ihrem Erscheinungsbild den Erstarrungsprodukten stöchiometrisch zusammengesetzter  $\text{GeS}_2$ -Schmelzen. Die gelbe, glasige Matrix ist mehr oder weniger stark mit kugelförmigen, braunen Kristallanhäufungen von H.T.- $\text{GeS}_2$  durchsetzt.

Bereits ein geringer Überschuß von Schwefel oder die Zugabe von verhältnismäßig kleinen Arsenmengen fördern die Glasbildungstendenz erheblich. So werden beim Abkühlen von Schmelzzusammensetzungen aus dem Bereich B äußerlich homogene Gläser erhalten. Durch Lichtmikroskopie können jedoch sehr dünne Kristallplättchen von Hoch-

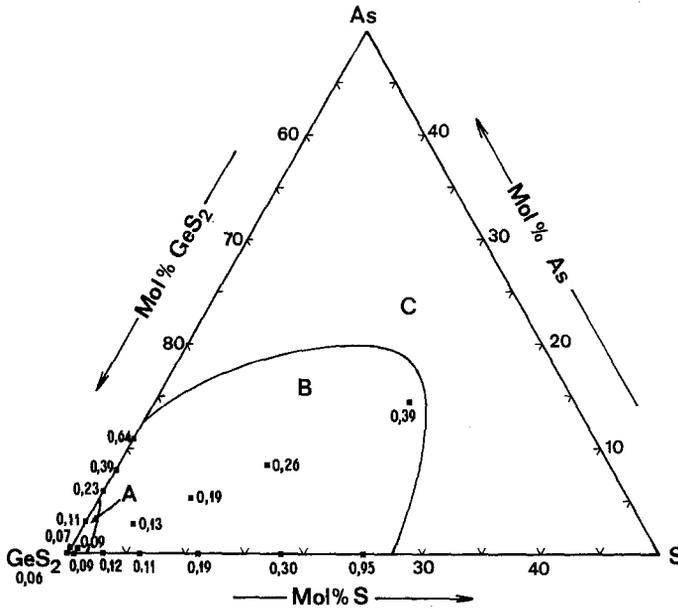


Abb. 1. Glasbildungsneigung modifizierter  $\text{GeS}_2$ -Schmelzen. Die Zahlen an den Punkten entsprechen der durch Gleichung 3 definierten Glasbildungszahl  $G_q$  für die jeweilige Schmelzzusammensetzung

temperatur- $\text{GeS}_2$  mit charakteristischer sechseckiger Form nachgewiesen werden. Durch Destillation im Hochvakuum gereinigte Schmelzen erstarren in der Regel ohne Ausbildung dieser mikroskopischen Einschlüsse<sup>9</sup>. Von der Zusammensetzung  $(\text{GeS}_2)_{97}\text{S}_3 = \text{GeS}_{2,03}$  konnten Schmelzansätze bis zu 50 g durch Kühlen der Ampullen an der Luft und anschließendes Entspannen des Glases bei  $T_g$  in homogene, spannungsfreie Glaszylinder überführt werden. Daraus wurden Scheiben und Prismen angefertigt und die optischen Eigenschaften des Glases bestimmt<sup>10</sup>. Schmelzzusammensetzungen des Bereiches C bilden völlig homogene Gläser, deren Farbe mit zunehmendem Arsengehalt von gelb nach rot verschoben wird.

Zur quantitativen Beschreibung der Glasbildungstendenz verhältnismäßig schnell kristallisierender Schmelzen wurde der empirische Parameter

$$G_q = \frac{T_f - T_k}{T_k - T_g} \quad (1)$$

vorgeschlagen<sup>11</sup>. Die für seine Ermittlung erforderliche Liquidustemperatur  $T_f$ , Kristallisationstemperatur  $T_k$  beim Abkühlen der Schmelze

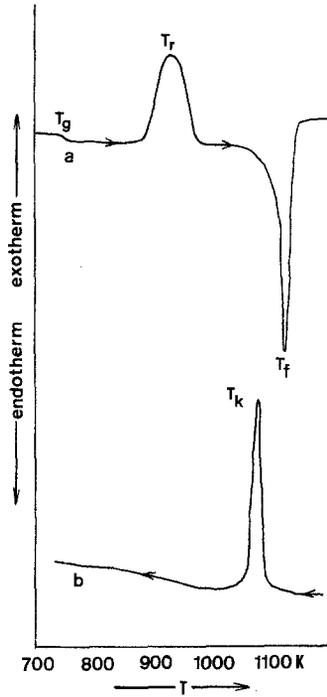


Abb. 2. DTA-Kurven von  $(\text{GeS}_2)_{97}\text{S}_3$ : *a* für das Aufheizen von Glasgrieß mit  $4,3 \text{ K min}^{-1}$ ; *b* für das Abkühlen der Schmelze mit  $3,2 \text{ K min}^{-1}$

und Transformationstemperatur  $T_g$  des Glases werden durch Differentialthermoanalyse (DTA) ermittelt.

Dazu wurden in abgeschmolzenen, dünnwandigen Kieselglasampullen etwa 120 mg Glasgrieß mit Korndurchmessern zwischen 0,2 und 0,4 mm mit  $4,3 \text{ K min}^{-1}$  bis ca. 50 K über  $T_f$  in der von *Ludwig*<sup>12</sup> beschriebenen Meßanordnung aufgeheizt, anschließend die Schmelze mit  $q = 3,2 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt und dabei die DTA-Kurven registriert.

Abb. 2 zeigt als Beispiel die DTA-Kurven für die Zusammensetzung  $(\text{GeS}_2)_{97}\text{S}_3$ .

Die aus den Kurven ermittelten Werte von  $T_g$ ,  $T_f$  und  $T_k$  und die daraus berechneten Parameter  $G_q$  für  $q = 3,2 \text{ K min}^{-1}$  sind für einige Zusammensetzungen in Tabelle 1 angegeben. Die Zusammensetzungen aus dem Bereich A der Abb. 1 haben entsprechend ihrer hohen Kristallisationsneigung  $G_q$ -Werte von nur etwa 0,10 oder kleiner. Im Bereich B wird  $G_q$  mit zunehmender Glasbildungstendenz in Richtung auf die Grenzen zum Bereich C immer größer, während Schmelzen aus

Tabelle 1. DTA-Daten von Gläsern  $\text{GeS}_2$ -Y ( $Y = \text{S}, \text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6}, \text{As}$ ); Temperaturen in K, Zusammensetzungen in Mol %

Zusammensetzung $\text{GeS}_2$	Y	$T_g$	$T_r$	$T_f$	$T_k$	$G_q$	$K_{gt}$
Y = S							
100	—	763	929	1113	1092	0,06	0,90
99,5	0,5	754	928	1096	1069	0,09	1,04
97	3	749	918	1104	1067	0,12	0,91
94	6	744	917	1099	1064	0,11	0,95
89	11	716	863	1097	1035	0,19	0,63
82	18	684	867	1070	982	0,30	0,90
75	25	650	851	1027	843	0,95	1,14
Y = $\text{As}_{0,4}\text{S}_{0,6}$							
99,3	0,7	766	932	1114	1085	0,09	0,91
93	7	726	885	1086	1046	0,13	0,80
87	13	723	902	1092	1034	0,19	0,94
79	21	694	909	1070	991	0,26	1,33
64	36	668	893	1025	925	0,39	1,70
Y = As							
99,7	0,3	766	922	1115	1091	0,07	0,81
97	3	740	892	1105	1070	0,11	0,71
94	6	726	891	1079	1014	0,23	0,88
92	8	716	907	1058	962	0,39	1,26
89	11	706	908	1054	918	0,64	1,38
82	18	677	—	—	—	—	—

dem Bereich C bei  $q = 3,2 \text{ K min}^{-1}$  bereits nicht mehr kristallisieren. Zur näheren Charakterisierung dieses Bereiches könnte die DTA bei kleineren  $q$  durchgeführt werden. Die dann erhaltenen Werte  $G_q$  sind mit denen für  $q = 3,2 \text{ K min}^{-1}$  aber nicht vergleichbar.

#### Rekristallisation beim Wiederaufheizen der Gläser

Das Rekristallisationsverhalten von Glas der exakten Zusammensetzung  $\text{GeS}_2$  ist durch sehr rasches Vorrücken halbkugelförmiger Kristallisationsfronten von Oberflächenkeimen aus charakterisiert. Aus isothermen Untersuchungen konnte die lineare Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  bei Temperaturen um 800 K mit etwa  $10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  abgeschätzt werden<sup>13</sup>. Sie ist damit wenig oberhalb  $T_g$  des Glases bereits 100mal größer als die maximale Wachstumsgeschwindigkeit von  $\text{GeO}_2$ -Kristallen<sup>14</sup> und 1000mal größer als die des guten Glasbildners  $\text{As}_2\text{S}_3$ <sup>15</sup>.

Zur Gewinnung quantitativer Angaben für den Kristallisationsverlauf beim Wiederaufheizen einiger Gläser des Bereiches B in Abb. 1 wurden 0,2 mm dicke, beiderseits geschliffene und polierte Glasplättchen von etwa  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  unter isothermen Bedingungen partiell rekristallisiert. Die Temperzeit war jeweils 1 h und die Temperaturkonstanz der Anlage besser als  $\pm 2 \text{ K}$ . Anschließend wurden die Proben mit dem Lichtmikroskop untersucht.

Bei der Rekristallisation arsenhaltiger Gläser bilden sich Anhäufungen von 3 bis 10 der für H.T.- $\text{GeS}_2$  charakteristischen Kristallplättchen. Die Ermittlung der Abmessungen ist hier wegen der unregelmäßigen Orientierung der Plättchen schwierig. In den arsenfreien Gläsern verläuft die Kristallisation von  $\text{GeS}_2$  dagegen unter Ausbildung kugelförmiger Phasengrenzen. Unter der Annahme, daß sich die größten Kristallkugeln in den einzelnen Proben jeweils zu Beginn der thermischen Behandlung gebildet haben, kann aus ihrem mit dem Okularmikrometer bestimmbar Durchmesser und der Temperzeit die lineare Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  von H.T.- $\text{GeS}_2$  ermittelt werden. Die Temperaturabhängigkeit von  $u$  läßt sich für den untersuchten Temperaturbereich durch einen Arrheniusansatz ausdrücken:

$$u = u_0 \cdot \exp(-E_u/R \cdot T) \quad (2)$$

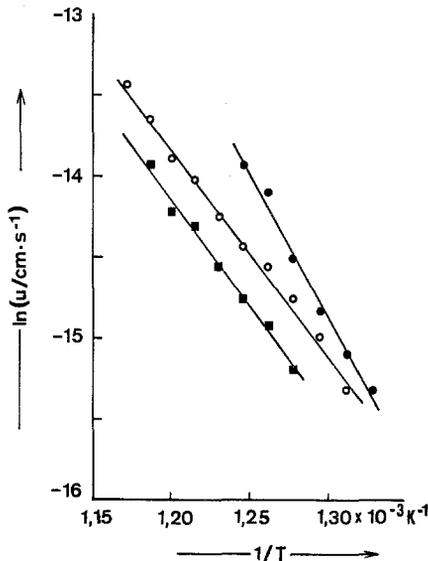


Abb. 3. Logarithmische Darstellung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  von H.T.- $\text{GeS}_2$  in Schmelzen mit Schwefelüberschuß gegen die reziproke Temperatur: ■  $(\text{GeS}_2)_{97}\text{S}_3$ ; ○  $(\text{GeS}_2)_{89}\text{S}_{11}$ ; ●  $(\text{GeS}_2)_{82}\text{S}_{18}$

Entsprechend liegen die experimentellen Werte, wie in Abb. 3 an drei Zusammensetzungen gezeigt wird, in der Darstellung  $\ln u$  gegen  $1/T$  auf Geraden. Aus den Anstiegen der Ausgleichsgeraden können effektive Aktivierungsenergien  $E_u$  und aus den Schnittpunkten mit der Ordinate die präexponentiellen Faktoren  $u_0$  ermittelt werden. Beide Größen sind für die drei Beispiele zusammen mit dem untersuchten Temperaturbereich in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. *Kinetische Parameter  $E_u$  und  $u_0$  der linearen Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Hochtemperatur-GeS<sub>2</sub> bei der Rekristallisation von Gläsern verschiedener Zusammensetzung*

Zusammensetzung	$E_u/\text{kJ mol}^{-1}$	$\ln(u_0/\text{cm s}^{-1})$	Temperaturbereich/K
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>97</sub> S <sub>3</sub>	111 ± 3	1,8 ± 0,4	773 — 843
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>89</sub> S <sub>11</sub>	106 ± 4	1,5 ± 0,4	763 — 853
(GeS <sub>2</sub> ) <sub>82</sub> S <sub>18</sub>	146 ± 7	8,1 ± 1,1	753 — 803

### Diskussion

Es ist bemerkenswert, daß bereits kleine Zusätze von Schwefel oder Arsen ausreichen, um die Glasbildungsfähigkeit von GeS<sub>2</sub>-Schmelzen signifikant zu erhöhen. Das verlangt die Annahme, daß durch diese Zusätze Strukturkonfigurationen, die sich im Ergebnis einer partiellen thermischen Zersetzung der Schmelze bilden<sup>16</sup> und die Kristallisation offensichtlich besonders leicht auslösen und fördern, eliminiert werden.

Die braune Färbung der bei schneller Kristallisation stöchiometrisch zusammengesetzter GeS<sub>2</sub>-Schmelzen gebildeter Sphärolite ist ebenfalls durch Kompositionsfluktuationen erklärbar. Bei kristallinem GeS<sub>2</sub> sind Stöchiometrieabweichungen innerhalb einer geringen Phasenbreite möglich<sup>1</sup>.

Thermische Dissoziation und chemische Abhängigkeit der Kristallwachstumsgeschwindigkeit von ihrem Ausmaß wurde bereits bei den homologen GeO<sub>2</sub>-Schmelzen gefunden<sup>14,17</sup>.

Im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> oder GeO<sub>2</sub> ist die Glasbildungstendenz der Schwefel- oder Arsenzusätze enthaltenden GeS<sub>2</sub>-Schmelzen aber noch deutlich niedriger. Sie wird hier offenbar durch die relativ schwächere Ge—S-Bindung sowie durch den Anteil wenig flexibler, kantenverknüpfter Tetraedereinheiten begrenzt.

Die wachsende Glasbildungstendenz der GeS<sub>2</sub>-Schmelzen mit zunehmendem Gehalt an Arsen oder Schwefel kann durch den empirischen Parameter  $G_q$  ausgedrückt werden. Zur quantitativen Beschrei-

bung der Glasbildungsfähigkeit von Schmelzen wurde bereits von *Hruby*<sup>18,19</sup> die ebenfalls über DTA zugängliche Maßzahl

$$K_{gl} = \frac{T_r - T_g}{T_f - T_r} \quad (3)$$

definiert. Die DTA wird hier nur aufheizend durchgeführt.  $T_r$  ist die Rekristallisationstemperatur des Glases. Da glasartiges Erstarren jedoch zwingend an einen Abkühlvorgang gebunden ist, muß eine bei steigender Temperatur ermittelte Größe wie  $K_{gl}$  schon aus theoretischer Sicht weniger gut zur Beschreibung der Glasbildungsneigung einer Schmelze geeignet sein. Dementsprechend spiegeln die in Tab. 1 angegebenen Werte von  $K_{gl}$  den experimentell gefundenen Gang der Glasbildungstendenz nicht oder nicht so deutlich wider wie  $G_q$ .

Die klassische Formulierung<sup>20</sup> der linearen Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $u$  ist

$$u = \frac{f}{a_0} \cdot D [1 - \exp(-\Delta G/R \cdot T)] \quad (4)$$

mit der thermodynamischen Triebkraft der Kristallisation  $\Delta G$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D$  der Bausteine durch die Phasengrenze, dem Durchmesser  $a_0$  der Baueinheiten und dem Anteil  $f$  der Wachstumsplätze an der Gesamtzahl der Oberflächenplätze des Kristalls. Im Temperaturbereich wenig oberhalb  $T_g$  ist die Temperaturabhängigkeit von  $[1 - \exp(-\Delta G/R \cdot T)]$  gegenüber der von  $D$  vernachlässigbar und  $u$  kann formal durch die einfachere Gleichung 2 beschrieben werden. Im Rahmen einer solchen Näherung ist  $E_u$  als Aktivierungsenergie  $E_D$  der Diffusion interpretierbar. Diesen Ansatz verwenden *Matusita* und *Sakka*<sup>21</sup> zur Beschreibung der Kristallisation von  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -Schmelzen bei relativ großen Unterkühlungen und finden eine gute Übereinstimmung zwischen  $E_u$  und der Aktivierungsenergie des zähen Fließens  $E_\eta$ <sup>22</sup>. Letztere wird in der Regel mit  $E_D$  als vergleichbar angenommen. Der experimentelle Befund rechtfertigt an diesem Beispiel den schwierig zu bestimmenden Diffusionskoeffizienten  $D$  und seine Temperaturabhängigkeit über die *Stokes-Einstein-Beziehung* durch die Viskosität auszudrücken.

Die experimentelle Bestimmung von  $E_\eta$  für  $\text{GeS}_2$ -Schmelzen steht noch aus. Für die homologen Schmelzen  $\text{GeO}_2$ <sup>23,24</sup> und  $\text{GeSe}_2$ <sup>25</sup> ist sie mit der Ge—O- bzw. Ge—Se-Bindungsenergie vergleichbar. Die Einfachbindungsenergie der Ge—S-Bindung im  $\text{GeS}_2$  kann nach dem Konzept von *Mjuller*<sup>26</sup> zu  $265 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden. Dieser Betrag ist wesentlich größer als die in Tabelle 2 angegebenen, experimentell bestimmten Werte von  $E_u$ . Im Unterschied zu den von *Matusita* und *Sakka*<sup>22</sup> am Beispiel der Lithiumsilikatschmelzen ge-

funden Ergebnissen kann im Falle der GeS<sub>2</sub>-Schmelzen deshalb  $E_u$  zunächst nicht der Aktivierungsschwelle beim viskosen Fließen zugeordnet werden. Offenbar verlaufen die Platzwechselvorgänge, die zur Realisierung der für H.T.-GeS<sub>2</sub> charakteristischen Konfigurationen notwendig sind, hier nach einem anderen Mechanismus. Eine genauere Beurteilung ist jedoch erst nach experimenteller Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität unterkühlter GeS<sub>2</sub>-Schmelzen möglich.

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Feltz für sein förderndes Interesse sowie Herrn Dr. W. Ludwig und Frau Ch. Felbel für die Durchführung der DTA.

### Literatur

- 1 Viaene W., Moh G. H., N. Jb. Miner. Abh. **119**, 119 (1973).
- 2 Kawamoto Y., Tsuchihashi S., J. Amer. Ceram. Soc. **54**, 526 (1971).
- 3 Rowland S. C., Narasimhan S., Bienenstock A., J. Appl. Phys. **43**, 2741 (1972).
- 4 Lucovsky G., de Neufville J. P., Galeener F. L., Phys. Rev. **B9**, 1591 (1974).
- 5 Bridenbaugh P. M., Espinosa G. P., Griffith J. E., Phillips J. C., Remeika J. P., Phys. Rev. **B20**, 4140 (1979).
- 6 Feltz A., Pohle M., Steil H., Herms G., J. Non-Cryst. Solids, in Vorbereitung.
- 7 Dittmar G., Schäfer H., Acta Crystallogr. **B31**, 2060 (1975).
- 8 Dittmar G., Schäfer H., Acta Crystallogr. **B32**, 1188 (1976).
- 9 Voigt B., Z. anorg. allg. Chem. **447**, 153 (1978).
- 10 Voigt B., Wolf M., J. Non-Cryst. Solids, in Vorbereitung.
- 11 Voigt B., Ludwig W., J. Thermal Anal. **25**, 579 (1982).
- 12 Ludwig W., J. Thermal Anal. **8**, 75 (1975).
- 13 Ludwig W., Voigt B., Wiss. Beiträge d. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Thermische Analysenverfahren in Industrie und Forschung, S. 39, 1981.
- 14 Vergano P. J., Uhlmann D. R., Phys. Chem. Glasses **11**, 30 (1970).
- 15 Voigt B., Jacob B., Monatsh. Chem. **113**, 895 (1982).
- 16 Feltz A., Proceedings of the International Conference, "Amorphous Semiconductors" — '82, Bukarest 1982, 18.
- 17 Voigt B., Feltz A., Schröder B., Z. Chem. **18**, 77 (1978).
- 18 Hruby A., Czech. J. Phys. **B22**, 1187 (1972).
- 19 Hruby A., Czech. J. Phys. **B23**, 1263 (1973).
- 20 Turnbull D., Cohen M. H., Modern Aspects of the Vitreous State, Vol. 1. London: Butterworth. 1961.
- 21 Matusita K., Sakka S., Matsui Y., Mat. Sci. **10**, 961 (1975).
- 22 Matusita K., Sakka S., J. Non-Cryst. Solids **38/39**, Part II, 741 (1980).
- 23 de Neufville J. P., Drummond C. H., Turnbull D., Phys. Chem. Glasses **11**, 186 (1970).
- 24 Nemilov S. V., Z. priklad. Chimii **45**, 256 (1972).
- 25 Laugier A., Chaussemy G., Fornazero J., J. Non-Cryst. Solids **23**, 419 (1977).
- 26 Mjuller R. L., Chimija tverdogo tela, Izdat. Leningrad. Univ., S. 22, 1965.