

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ им. Г.Г. ДЕВЯТЫХ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

УДК [544.31.031+548.517]:54-161.6

№ гос. регистрации

АААА-А19-119111890014-2

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИХВВ РАН  
д.х.н.

\_\_\_\_\_ А.Д. Буланов  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

**ОТЧЕТ  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**

по гранту № 19-33-90220

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ И ТЕЛЛУРИТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ,  
СОДЕРЖАЩИХ ВИСМУТ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ»  
(промежуточный)

Научный руководитель проекта

д.х.н. \_\_\_\_\_ А.М. Кутыин  
(подпись, дата)

Исполнитель проекта

аспирант \_\_\_\_\_ К.В. Балужева  
(подпись, дата)

Нижний Новгород, 2020 г.

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

<p>Научный руководитель проекта:</p> <p>В.Н.С., Д.Х.Н.</p>	<p>_____</p> <p>подпись, дата</p>	<p>А.М. Кутьин</p> <p>(введение, основная часть, заключение)</p>
<p>Исполнитель:</p> <p>аспирант</p>	<p>_____</p> <p>подпись, дата</p>	<p>К.В. Балужева</p> <p>(введение, основная часть, заключение)</p>

## РЕФЕРАТ

Отчёт 27 с., 10 рис., 5 табл., 6 источников

*Ключевые слова:* термодинамические свойства, теллуритное стекло, теплоемкость, плотность, КТР, халькогенидное стекло, расплав, энергия Гиббса, стандартная энтальпия образования.

Исследованы теплофизические и термодинамические свойства стеклообразующей системы  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%). Теплоёмкость в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях, а также характеристики стеклования определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Обработка экспериментальных данных ДСК выполнена по статтермодинамической модели. Найдены модельные параметры, благодаря которым проведена экстраполяция теплоёмкости в низкотемпературную область и получен полный набор стандартных термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса). Показана возможность прогнозирования стандартных термодинамических функций для неисследованных промежуточных по составу стёкол той же серии на основе корреляционных зависимостей модельных параметров от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла. В рамках применяемого модельно-статистического подхода установлены температурные зависимости волюметрических (коэффициент термического расширения, плотность) свойств стёкол в широком диапазоне температур.

Представлена методика термодинамического исследования кристаллизационной устойчивости халькогенидных стёкол  $\text{GeS}_x:n\text{Bi}$  ( $x = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6; n = 1$  ат. %). Расчёты выполнены по оригинальной компьютерной программе, реализующей метод минимизации энергии Гиббса. В результате проведённых расчётов, использующих ассоциативный подход для описания конденсированных фаз: 1) установлены температурные интервалы плавления стёкол; 2) определены стандартные энтальпии образования стёкол; 3) выявлен состав кристаллизующихся фаз при различных соотношениях Ge и S по их пересыщениям на кристаллизацию.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ .....	7
1. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЁКОЛ $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Vl}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ.....	7
1.1. Термический анализ.....	7
1.2. Термодинамические свойства .....	8
1.3. Волюметрические свойства.....	12
1.4. Выводы .....	14
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЁКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Ge-S-Vl}$ .....	15
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	25
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	27

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящем отчёте представлены результаты первого этапа научно-исследовательской работы по гранту «Термодинамические свойства и условия получения халькогенидных и теллуритных оптических стёкол, содержащих висмут в различных степенях окисления».

В первом разделе приведены результаты исследования теплофизических и термодинамических свойств стеклообразующей системы  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены теплоемкость в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях и характеристики стеклования. Выполнена обработка экспериментальных данных ДСК по статтермодинамической модели и найдены её параметры. На основе параметров проведена экстраполяция теплоёмкости в низкотемпературную область и получен полный набор стандартных термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса). Установлены корреляционные зависимости модельных параметров от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла, позволяющие прогнозировать стандартные термодинамические функции для неисследованных промежуточных по составу стёкол той же серии. Определены волюметрические (коэффициент термического расширения, плотность) свойства стёкол и в рамках применяемого модельно-статистического подхода установлены их температурные зависимости.

Во втором разделе представлена методика термодинамического исследования кристаллизационной устойчивости халькогенидных стёкол  $\text{GeS}_x:n\text{Bi}$  ( $x = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ;  $n = 1$  ат. %). Расчёты выполнены по оригинальной компьютерной программе, реализующей метод минимизации энергии Гиббса. Стекло представлено в виде ассоциированного раствора, компоненты которого состоят из возможных соединений между атомами Ge, S и Bi. С целью выяснения области формирования однородного расплава установлены температурные интервалы плавления стёкол. Стандартные энтальпии образования стёкол определены путём сопоставления в области расплава энергии Гиббса, полученной из калориметрических измерений и рассчитанной по модели ассоциированного раствора. Выполнен расчёт пересыщений на кристаллизацию компонентов стекла и

выявлен состав возможных продуктов кристаллизации при различном соотношении Ge и S.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

### 1. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТЫХ СТЕКОЛ $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

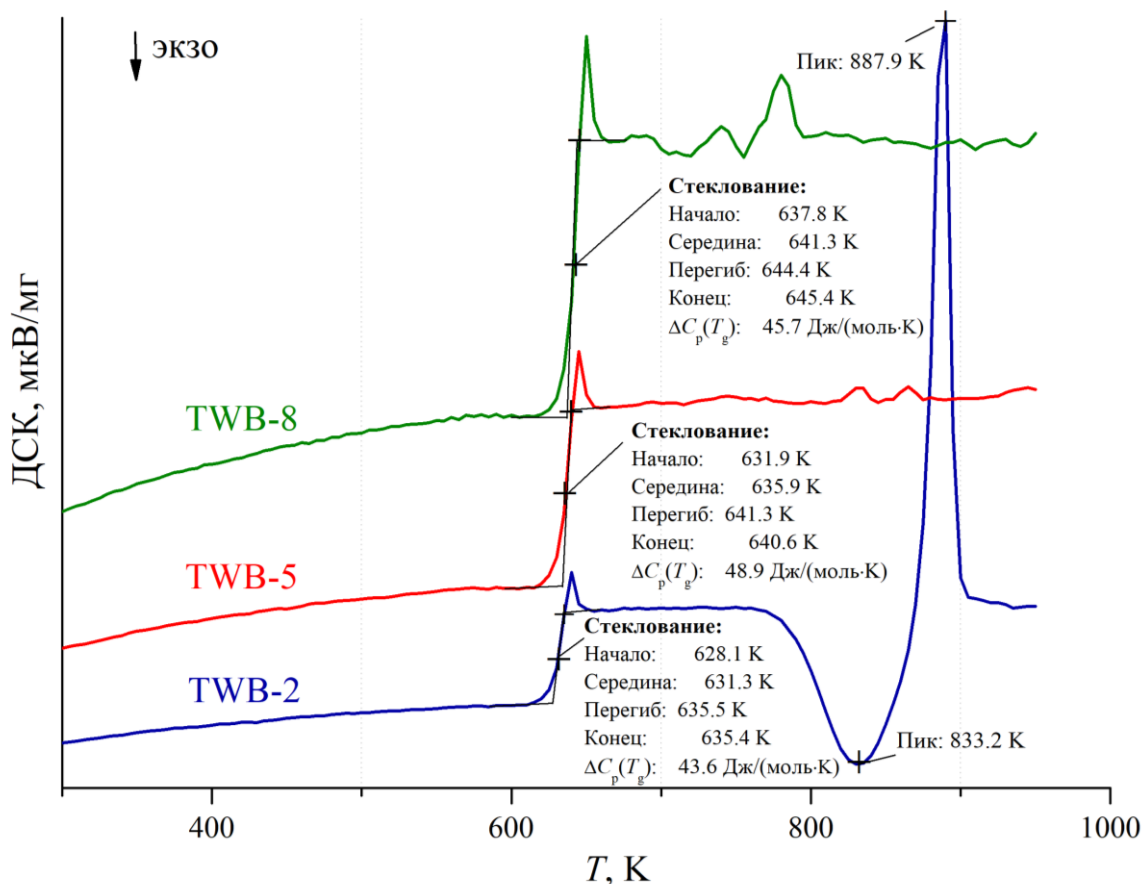
Сведения о теплофизических и термодинамических характеристиках стеклообразующей системы  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  необходимы для прогнозирования термических свойств стёкол, а также на стадиях получения из них заготовок и последующей вытяжки волоконных световодов. Однако на практике наблюдается недостаток литературных данных по теплофизическим свойствам исследуемых стёкол и полное отсутствие информации по их стандартным термодинамическим функциям.

Поэтому целью работы является термическое и волюметрическое исследование системы  $(\text{TeO}_2)_{(0.78-x)}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0.02, 0.05$  и  $0.08$ ), включая измерение теплоёмкости, характеристик переходов между состояниями, плотности, КТР и определение термодинамических функций в стеклообразном и высокоэластичном состоянии с возможностью их прогнозирования для неисследованных промежуточных по составу стёкол этой же серии.

#### 1.1. Термический анализ

На первом этапе реализации проекта были изучены калорические и волюметрические свойства висмутсодержащих представителей теллуридных и халькогенидных стекол, необходимые для использования фундаментальных методов химической термодинамики в решении задач определения компонентного состава в состояниях расплава и его переохлажденной формы с целью термодинамической характеристики кристаллизационных проявлений в висмутсодержащих стеклах, а также других, поставленных в проекте задач. Так, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе Netzsch DSC 404 F1 Pegasus впервые были изучены: теплоемкость стеклообразующей системы  $(78-x)\text{TeO}_2\text{-}22\text{WO}_3\text{-}x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%) в стеклообразном, переохлажденном жидком и жидком состояниях и характеристики стеклования. Было установлено, что температура стеклования  $T_g$  повышается с увеличением концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла (см. Рис. 1), что может быть связано с более высокой температурой плавления оксида висмута ( $T_m = 1098$  К [1])

по сравнению с основой  $\text{TeO}_2$  ( $T_m = 1006 \text{ K}$  [1]). Кроме того для образца с наименьшим содержанием оксида висмута при различных скоростях нагрева наблюдается переходящий в плавление пик кристаллизации. Таким образом, уменьшение концентрации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в стекле снижает кристаллизационную устойчивость в исследованной серии стекол.

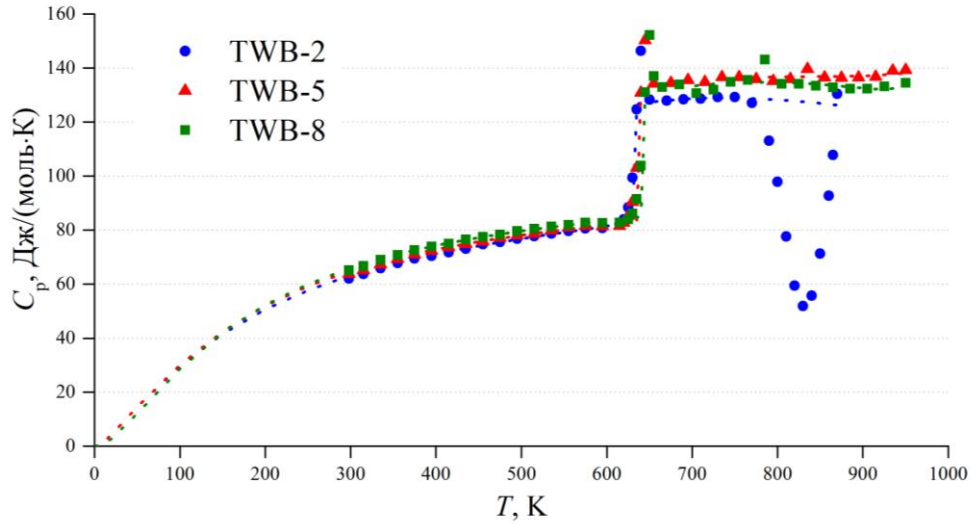


**Рис. 1.** Термограммы теллуритных стёкол при скорости нагрева 5 К/мин и характеристики стеклования.

## 1.2. Термодинамические свойства

Обработка экспериментальных данных ДСК для стёкол и их расплавов с целью получения стандартных термодинамических функций выполнена по оригинальной методике. Математический аппарат используемой статтермодинамической модели основан на квазичастичном представлении, отражающем природу тепловых возбуждений в стекле и расплаве (уравнения 1-8). Результат обработки представлен на рис. 2.





**Рис. 2.** Измеренные значения теплоёмкости (значки) и результат их обработки (пунктирные линии) для серии стёкол  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$ , где  $x = 2, 5$  и  $8$  мольн. %.

Стандартные калорические функции для  $m$  акустических мод на моль структурной (формульной) единицы вещества, отсчитываемые от  $0 \text{ K}$ , имеют следующий вид:

$$\text{Энергия Гиббса: } G^\circ(T) - (H^\circ(0) - TS^\circ(0)) = -mRT \cdot \ln \frac{1+b}{1+b_p}, \quad (1)$$

$$\text{Энтальпия: } H^\circ(T) - H^\circ(0) = -mRT \cdot g^{*'} \cdot \bar{n}, \quad (2)$$

$$\text{Энтропия: } S^\circ(T) - S^\circ(0) = mR \cdot \left[ \ln \frac{1+b}{1+b_p} - g^{*'} \cdot \bar{n} \right], \quad (3)$$

$$\text{Теплоёмкость: } C_p^\circ(T) = m \cdot R \cdot [(g^{*'})^2(b \cdot (1+b) - (p+1)^2 b_p \cdot (1+b_p)) - (g^{*'} + g^{*''}) \cdot \bar{n}], \quad (4)$$

$$b = 1/(\exp(g^*) - 1), \quad b_p = 1/(\exp((p+1)g^*) - 1), \quad \bar{n} = b - (p+1)b_p. \quad (4')$$

Следующие параметры и характеристики содержатся в выражениях (1 - 4, 4'):  $\bar{n}$  - среднее число элементарных возбуждений,  $p$  - параметр парастатистики,  $g^{*'}$  и  $g^{*''}$  - первая и вторая производные выражений (5) и (6) по отношению к относительному изменению температуры. Параметр внутренней размерности  $d = d_0 / (1 - (T / T_g)^t)$ , ( $T < T_g$ ), изменяющийся от начального значения  $d_0$  при  $0 \text{ K}$  до температуры стеклования  $T_g$ , преобразует энергию Гиббса активации  $g^*$  из вида (5), соответствующей стеклообразному состоянию

$$g^* = d \cdot \ln(1 + g_l^*/d), \quad (5)$$

в форму (6)

$$g_l^* = h^*/T - s^*, \text{ (при } T \geq T_g), \quad (6)$$

которая соответствует как жидкому, так и переохлажденному жидкому состоянию.  $h^*$  и  $s^*$  - энтальпийный и энтропийный параметры элементарных возбуждений,  $t$  - «критический» параметр.

Вклад  $m_e$  оптических и локальных мод в термодинамические функции представлен известными формулами Эйнштейна, которые можно получить из формул (1 - 4, 4'), если положить  $g^* = \theta_e / T$  и выполнить математическое преобразование  $p \rightarrow \infty$ :

$$G_e(T) = -m_e R \theta_e \ln(1+b_e), \quad H_e(T) = m_e R \cdot \theta_e b_e, \quad (7)$$

$$S_e(T) = (H_e(T) - G_e(T))/T, \quad C_{Pe}(T) = m_e R (\theta_e/T)^2 b_e(1+b_e), \quad (8)$$

где  $b_e = 1/(\exp(\theta_e(1/T - \alpha_e)) - 1)$ ,  $\theta_e$  - температура Эйнштейна. Колебательный ангармонизм учитывается параметром  $\alpha_e$ . При необходимости несколько вкладов Эйнштейна с другими характеристическими параметрами  $m_e \theta_e$  и  $\alpha_e$  добавляются к акустической части термодинамических функций.

В данной серии стекол теплоемкость незначительно возрастает по мере увеличения содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла, что соответствует увеличению числа колебательных степеней свободы в формульной единице вещества. При этом, как видно из рисунка 2, экспериментально наблюдаемый скачок теплоемкости в процессе расстекловывания хорошо воспроизводится расчётом по модели (пунктирные линии).

**Таблица 1.** Модельные параметры для серии стекол  $(\text{TeO}_2)_{(0.78-x)}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$ .

	$x = 0.02$	$x = 0.05$	$x = 0.08$
$m^1$	8.980	9.299	9.736
$h^*, \text{K}$	462.01	462.31	462.49
$s^*$	0.1732	0.1765	0.1633
$p$	9.063	9.546	10.696
$d_0$	1.54	1.58	1.86
$t$	2.361	2.475	2.482
$m_e$	0.800	0.661	0.404
$\theta_e, \text{K}$	67.67	68.73	69.07
$\alpha_e$	0.0394	0.0425	0.0339

Примечания:

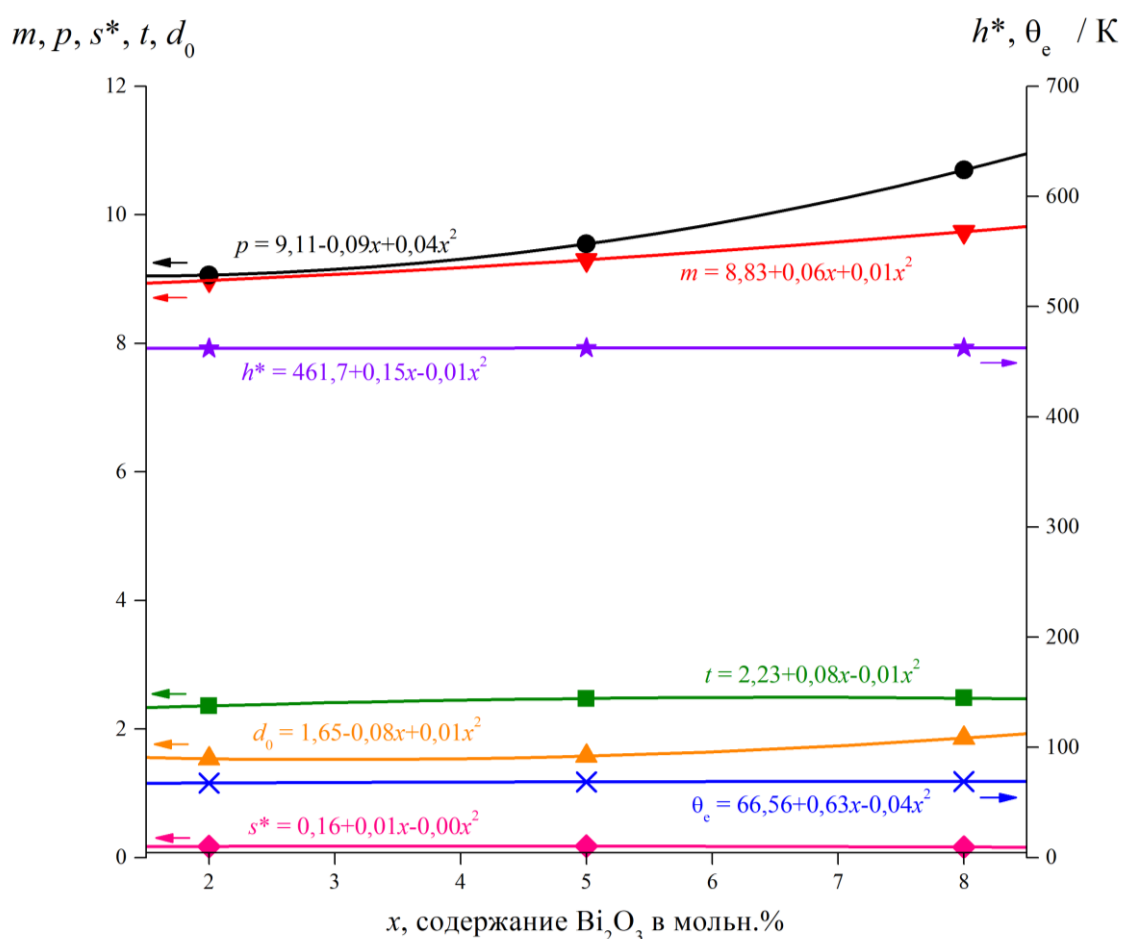
1. Общее число степеней свободы равно утроенному числу атомов в формульной единице вещества:  $m_{\text{общ}} = m + m_e = 3 \cdot (3 \cdot (0.78-x) + 4 \cdot 0.22 + 5 \cdot x)$ .

Также на основе экспериментальных данных ДСК были найдены параметры модели (Табл. 1), которые позволили провести экстраполяцию теплоемкости в низкотемпературную область до 0 К и впервые для стекол изучаемых составов получить следующие стандартные термодинамические функции: энтальпию  $H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$ , энергию Гиббса  $G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$  и энтропию  $S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$  (Табл. 2). При этом ненулевые значения полученных функций характеризуют избыточную энергию и энтропию стекла соответственно.

**Таблица 2.** Значения стандартных термодинамических функций стеклообразующей системы  $(\text{TeO}_2)_{0.73}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}$ .

$T, \text{K}$	$C_p^\circ(T)$		$S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$	$H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$	$G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$
	эксп.	расчёт			
	Дж/(моль·К)				
$M = 190.81 \text{ г/моль}$					
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
«Переохлаждённое 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 модели от содержания оксида висмута в стекле (рис. 3) позволяют рассчитать такой же набор стандартных термодинамических функций от 0 К для неисследованных промежуточных по составу стекол серии  $(\text{TeO}_2)_{(0.78-x)}(\text{WO}_3)_{0.22}(\text{Bi}_2\text{O}_3)_x$ .



**Рис. 3.** Корреляционные зависимости модельных параметров стеклообразующей системы  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  от содержания оксида висмута в интервале  $x = 2$  до 8 мольн.%.

### 1.3. Волюметрические свойства

Кроме того, для данных стекол были проведены волюметрические измерения, а именно плотности и коэффициента термического расширения (КТР).

Плотность стёкол, измеренная при комнатной температуре и при  $75\text{ }^\circ\text{C}$  пикнометрическим методом, повышается с  $5.94$  до  $6.32 \pm 0.02\text{ г/см}^3$  и с  $5.92$  до  $6.30 \pm 0.05\text{ г/см}^3$  соответственно по мере увеличения содержания оксида висмута в них. Также на горизонтальном кварцевом dilatометре был определен КТР стекол, его значение составило  $(36.3 \pm 0.6) \cdot 10^6\text{ K}^{-1}$ .

В рамках используемого модельно-статистического подхода молярный объем

$$V = V_0 + \Delta V_{l/g} \quad (9)$$

и плотность  $\rho = M/V$  ( $M$  – молярная масса) включают объем плотной упаковки ( $V_0$ ) и изменения температуры, связанные с коллективными степенями свободы для жидкости, в том числе переохлажденной ( $\Delta V_l$ ), или для стекла ( $\Delta V_g$ ). Указанные изменения в молярном объеме  $\Delta V = (\partial G/\partial P)_T$  являются производными от соответствующих энергий Гиббса:

$$\Delta V_l = m\bar{n}\Delta V^*, \quad \Delta V_g = m\bar{n}\Delta V^* / \left(1 + \frac{g_l^*}{d}\right) \quad (10)$$

при этом соответствующие вклады в  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  (КТР) после дифференцирования принимают вид:

$$\alpha_l = \frac{\Delta V_l}{V} \left( \frac{B}{\bar{n}} \frac{h^*}{T^2} + \frac{W^*}{\Delta V^*} \right) + \alpha_e \quad (11)$$

$$\alpha_g = \frac{\Delta V_g}{V} \left[ \left( \frac{B}{\bar{n}} + \frac{1}{d} \right) \left( \frac{h^*}{T} + \frac{g_l^* d'}{d} \right) \frac{1}{TY} - \frac{Bg^* d'}{\bar{n}Td} + \frac{W^*}{\Delta V^*} \right] + \alpha_e \quad (12)$$

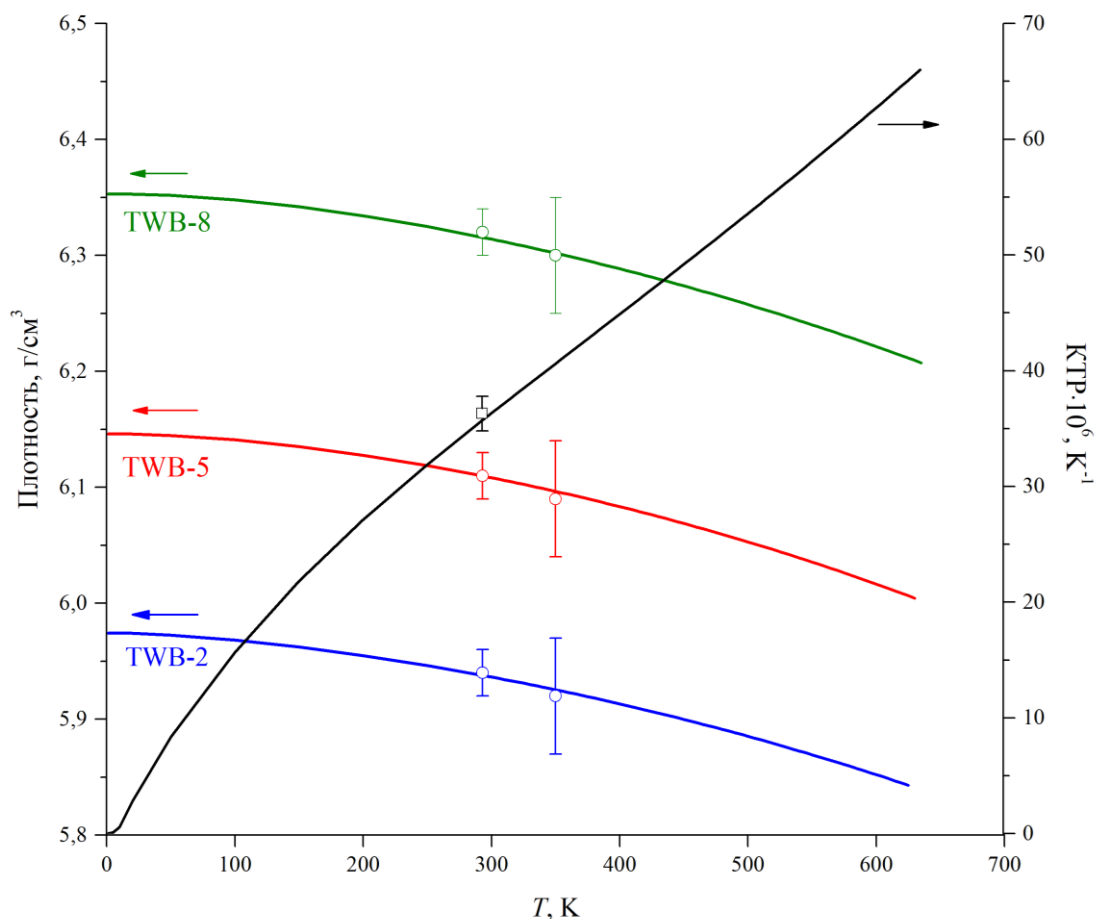
**Таблица 3.** Объёмные параметры элементарных возбуждений исследуемых стёкол.

Состав стекла	$V_0$ , см <sup>3</sup> /моль	$\Delta V_0^* \cdot 10^2$ , см <sup>3</sup> /моль
76TeO <sub>2</sub> -22WO <sub>3</sub> -2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.40	4.0
73TeO <sub>2</sub> -22WO <sub>3</sub> -5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.05	5.0
70TeO <sub>2</sub> -22WO <sub>3</sub> -8Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.48	5.0

Примечания.

- 1) В формулах (11), (12) параметр  $W^* = 0$ , определяющий возможные изменения параметра  $\Delta V_0^*$  полагается равным 0.
- 2) Объёмные характеристики отнесены к акустическим модам, поэтому  $\alpha_e = 0$ .

Полученные значения плотности и КТР при использовании волюметрических уравнений модели (9)-(12) позволили в рамках решения так называемой обратной задачи найти объёмные параметры элементарных возбуждений (Табл. 3), которые дополнили модельные параметры Таблицы 1, и таким образом определить температурные зависимости плотности ( $\rho$ ) и КТР (Рис. 4).



**Рис. 4.** Температурные зависимости плотности и коэффициента объёмного термического расширения стёкол с различным содержанием  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (экспериментальные значения: ○ - плотности, □ - КТР).

#### 1.4. Выводы

По результатам исследований методом ДСК найдены температурные зависимости теплоемкости и характеристики фазовых и физических превращений.  $T_g$  изменяется от 631 до 641 К с увеличением содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в стекле. Изменение теплоемкости при стекловании  $\Delta C_p(T_g)$  варьируется от 43 до 49 Дж/(моль·К) и имеет максимальное значение для стекла с 5%-ым содержанием оксида висмута. Стандартные термодинамические функции  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H_i^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T) - S_i^\circ(0)$ ,  $G^\circ(T) - H_i^\circ(0)$  стекол рассчитаны в диапазоне  $T \rightarrow 0$  до 950 К по модельно-статистической методике. Установлены зависимости параметров модели от состава стекла, позволяющие определить стандартные термодинамические функции неисследованных промежуточных по составу стекол этой же серии.

Применение единой модели к измеренным плотности и КТР стёкол позволило установить их температурные зависимости в диапазоне 0 - 650 К. Обнаружено, что с ростом температуры КТР увеличивается, в то время как плотность плавно уменьшается.

Полученные результаты исследования термодинамических свойств теллуритных стекол могут служить данными для справочников и информационных банков, а также будут использоваться нами для прогнозирования оптимальных условий синтеза стёкол  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  методом минимизации энергии Гиббса, в том числе с оптически активными добавками других элементов (главным образом, редкоземельных).

Кроме того, для данной стеклообразующей системы ведётся подготовка к проведению препаративного синтеза в ячейке ДСК, который был запланирован на текущий отчетный период, но в связи с пандемией COVID-19 был отложен. Поэтому результаты эксперимента будут представлены в следующем отчетном периоде.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ GE-S-BI

Исследование кристаллизационной устойчивости высокочистых халькогенидных стекол  $\text{GeS}_x:n\text{Bi}$  ( $x = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ;  $n = 1$  ат. %) было проведено по оригинальной компьютерной программе, реализующей метод минимизации энергии Гиббса. Для этого из различных справочников [1-3] была собрана информация об энтальпиях образования и температурных зависимостях приведённой энергии Гиббса (уравнения (13)-(14)) всех возможных соединений между атомами Ge, S и Bi (Табл. 4).

Набор аппроксимационных коэффициентов (см. Табл. 4) соответствует наиболее распространенной и принятой аппроксимации функции Планка  $\Phi^\circ(T)$ :

$$\frac{\Phi^\circ(T)}{R} = \varphi^\circ(x) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3. \quad (13)$$

Необходимая для расчётов – приведённая энергия Гиббса для каждого вещества в соответствующем агрегатном состоянии

$$\frac{G^{\circ}(T)}{RT} = g^{\circ}(T) = \frac{\Delta h_{298}^{\circ}}{x} - \varphi^{\circ}(x) \quad (14)$$

кроме безразмерной формы функции Планка включает в себя и безразмерную стандартную энтальпию образования  $\Delta h_{298}^{\circ} = \Delta_f H^{\circ}(298.15)/(RT_x)$ .

Здесь:  $x = T/T_x$ ,

$T_x = 10000 \text{ K}$ ,

$R$  - универсальная газовая постоянная.

**Таблица 4.** Исходная информация по стеклообразующей системе Ge-S-Bi для термодинамических расчётов (см. приложенный файл).

Соединение	Температурный интервал, К	$\Delta h_{298}^{\circ}$	Аппроксимационные коэффициенты						
			$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$	$\varphi_7$
*Ge	298-1211	-0.05576069	10.80862	2.898209	$-9.435777 \cdot 10^{-5}$	0.03857579	1.796346	0	0
*Ge [liq]	1211-4900	-0.05576069	15.39506	3.319661	0	-0.3836764	0	0	0
Ge [gas]	298-1500	4.382939	34.86228	5.530119	-0.0003378784	0.08166353	-21.13078	36.52984	-31.42159
Ge <sub>2</sub> [gas]	298-1500	5.674709	49.52494	7.051328	$-1.341195 \cdot 10^{-5}$	0.52458	-24.5801	62.09978	-81.04611
*S	298-368	0	5.529698	1.323838	0	0.009825726	31.90706	-93.26324	0
	368-388	0	8.481597	2.082877	0	0.0155049	12.17337	0	0
*S [liq]	388-428	-0.05308	7645.92	2376.978	-0.318343	63.51602	-39442.33	122940.6	0
	428-432	-0.05308	25338.72	6928.863	0	98.27401	-162740.8	637439.6	0
	432-453	-0.05308	586.5208	165.0036	0	2.585907	-3421.937	12193.78	0
	453-716	-0.05308	-64.09753	-24.41033	0.009864998	-1.166148	304.5326	-624.0422	0
	716-1300	-0.05308	14.24035	3.848883	0	0.029697	0	0	0
	S [gas]	298-1500	3.253436	28.66529	$-2.432485 \cdot 10^{-5}$	0.01273065	-7.044242	16.75761	-20.75852
S <sub>2</sub> [gas]	298-1500	1.436331	37.08965	4.004491	-0.0001413939	0.02257056	4.437228	-8.887662	14.01601
S <sub>3</sub> [gas]	298-1500	1.584814	47.25397	6.087031	-0.0003366372	0.07154001	9.622588	-24.75049	32.9221
S <sub>4</sub> [gas]	298-1500	1.459592	55.01363	8.449113	-0.0005721264	0.1309846	16.29951	-41.84432	55.58441
S <sub>5</sub> [gas]	298-1500	1.340374	70.79433	11.98833	-0.0006603852	0.1751714	10.787	-27.95824	37.38784
S <sub>6</sub> [gas]	298-1500	1.21854	79.26437	15.00319	-0.0008279998	0.2363175	9.808663	-24.549	46.14201
S <sub>7</sub> [gas]	298-1500	1.345728	91.39077	17.73579	-0.001009	0.2907694	13.51487	-34.75288	45.65059
S <sub>8</sub> [gas]	298-1500	1.218083	98.83526	19.40632	-0.0007720001	0.2670264	16.22382	44.3962	-161.8486
*Bi	298-545	0	9.589684	1.425111	0.0002468281	0.04221957	18.32214	0	0
	545-1200	0	15.45025	2.287122	0.001247224	-0.1216613	6.237378	-7.975993	0
*Bi [liq]	1200-1837	0	17.61995	3.270912	0	-0.04528955	0	0	0
Bi [gas]	298-6000	2.510349	29.2638	2.6924	$-5.660998 \cdot 10^{-5}$	0.008411	0	-1.595766	-0.92706
Bi <sub>2</sub> [gas]	298-2200	2.643105	46.4232	5.26746	-0.000145	0.03504	-11.09243	35.22639	-36.7442
Bi <sub>3</sub> [gas]	298-6000	3.470347	62.11871	7.032955	$-3.365001 \cdot 10^{-5}$	0.020252	-0.232365	0.24042	0
Bi <sub>4</sub> [gas]	298-1800	2.853	73.56847	10.325	-0.000127	0.059822	-4.524986	13.812	-20.0373
*GeS	298-931	-0.9989896	19.86735	5.015575	0	0.04429305	12.26832	0	0
*GeS [liq]	931-1700	-0.9989896	29.08485	8.058599	0	-0.03492967	0	0	0
GeS [gas]	298-1500	1.04935	38.43409	4.160974	-0.0001266332	0.02548395	3.73965	-9.205097	12.32092
*GeS <sub>2</sub>	298-1113	-1.957518	30.50375	7.89021	-0.0001683886	0.09901534	6.555129	0	0
*GeS <sub>2</sub> [liq]	1113-2200	-1.957518	38.68454	12.02776	0	0.2792434	0	0	0
GeS <sub>2</sub> [gas]	298-1500	0.9291323	48.86156	6.928845	-0.0002793702	0.07277051	6.051789	-15.61908	20.82524
*Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	298-1050	-1.87197	55.82574	13.20945	0	0.4157589	24.65764	0	0
*Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [liq]	1050-1100	-1.87197	81.79599	22.64478	0	0.1935877	0	0	0
BiS [gas]	298-1500	2.123385	42.59438	4.63209	-0.000133821	0.03154977	-2.059132	7.59871	-10.89364

Ранее для данных стёкол методом ДСК нами уже были получены термодинамические функции [4] и исследована их кристаллизационная устойчивость [5]. Поэтому на дальнейшем этапе решение вопроса о кристаллизации стекол Ge-S-Bi из переохлажденного расплава потребовало выполнения следующих задач:

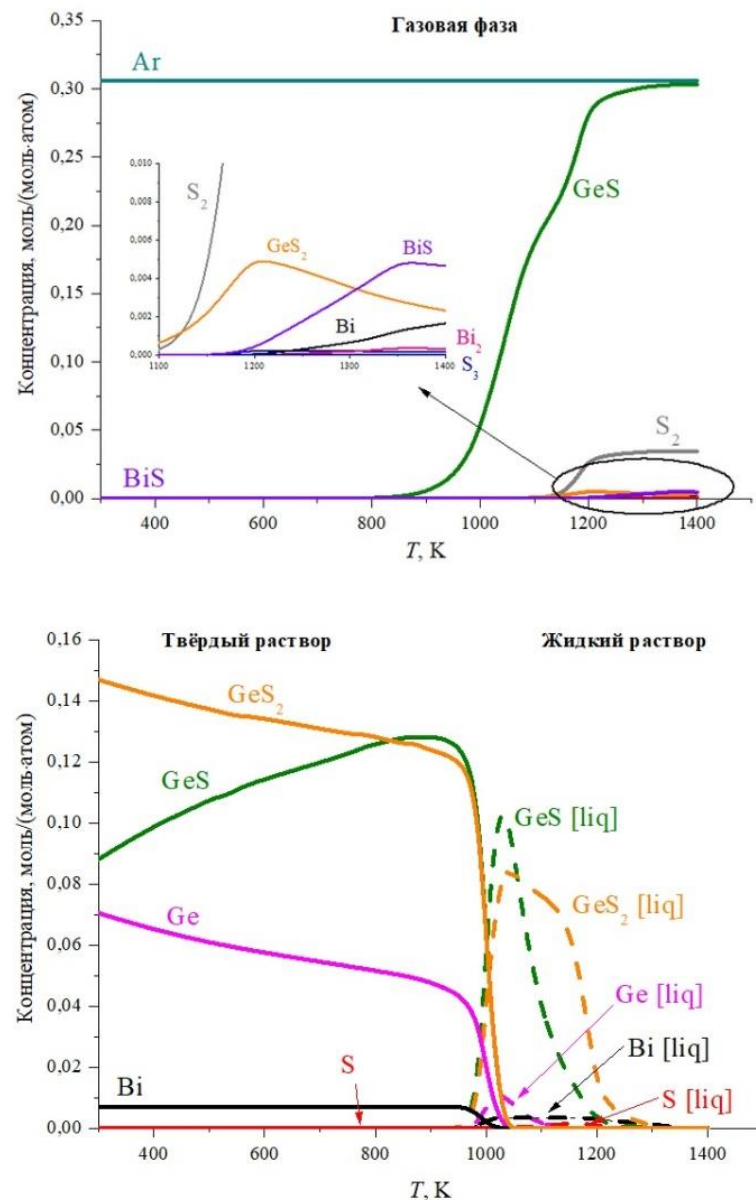
- 1) установления температурного интервала плавления стеклообразующей системы с целью определения области формирования однородного расплава;
- 2) определения стандартной энтальпии образования стёкол путём сопоставления в области расплава энергии Гиббса, полученной ранее из



калориметрических измерений и рассчитанной по модели ассоциированного раствора;

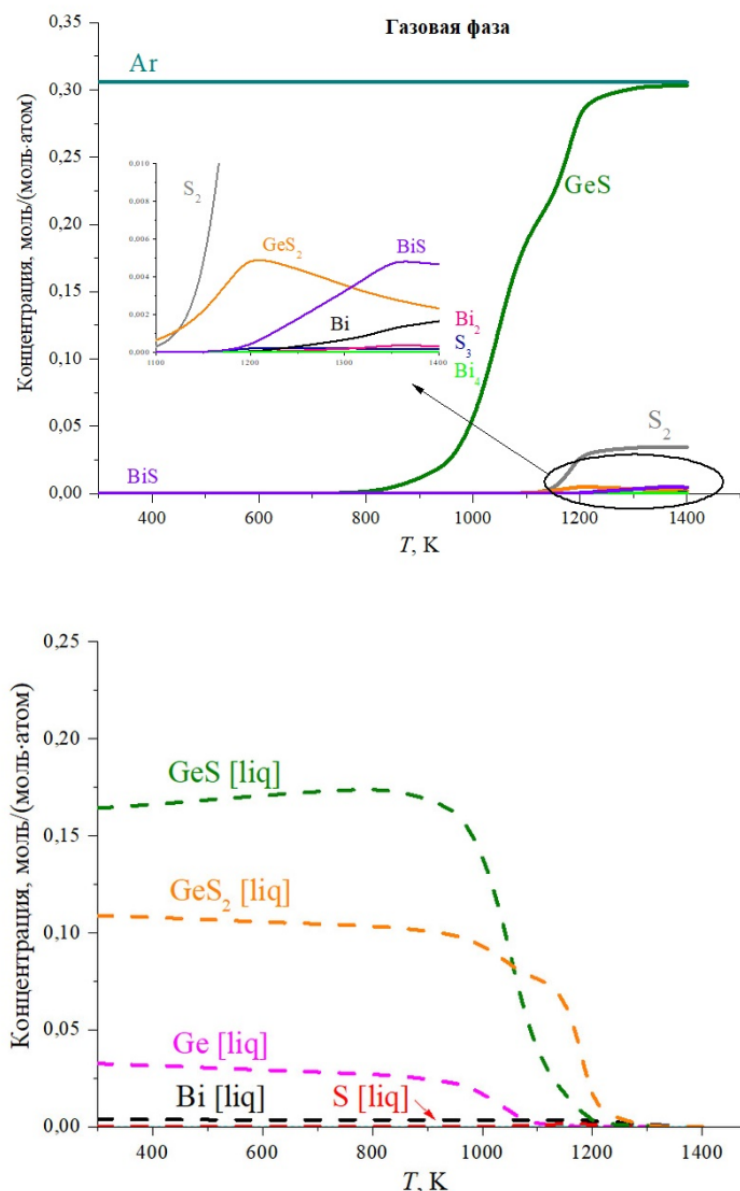
3) расчёта пересыщения на кристаллизацию компонентов стекла и выяснения состава возможных продуктов кристаллизации при различном соотношении Ge и S.

Определение температурного интервала плавления стеклообразующей системы было выполнено в результате термодинамического расчёта, в котором стекло было представлено в виде двух растворов, один из которых состоит из кристаллических компонентов, а второй – из жидких (рис. 5, на примере стекла  $\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$ ). Верхний график на рис. 5 – газовая фаза. Из данного расчёта графически было установлено, что плавление начинается около условной температуры в 1000 К. Выше данной температуры находится однородный расплав, из которого в результате охлаждения формируется стекло.



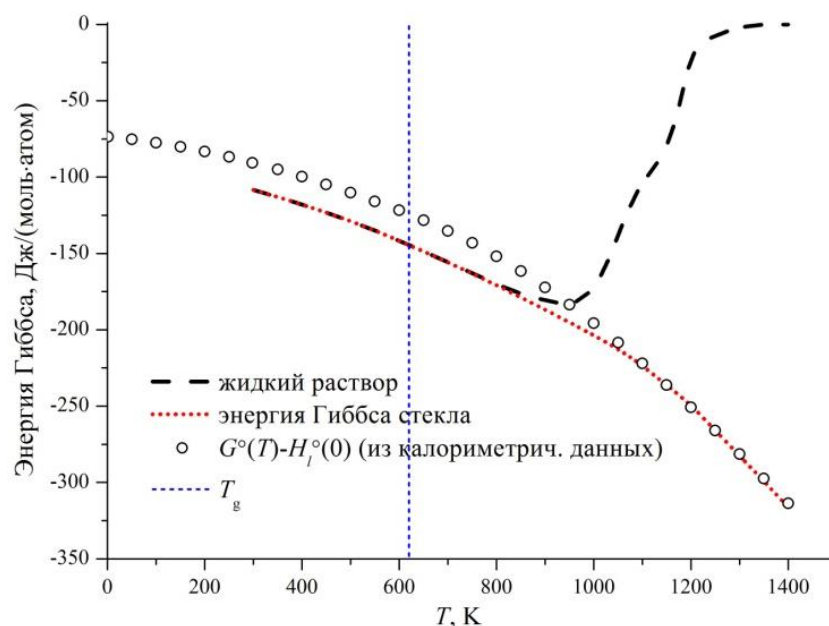
**Рис. 5.** Определение температурного интервала плавления стекла.

Далее был выполнен расчёт, в котором раствор формируется только из жидких, экстраполированных до  $T_g$  компонентов (рис. 6).



**Рис. 6.** Термодинамический расчёт для стекла  $\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$ , представленного в виде раствора жидких компонентов.

Сопоставление (рис. 7) в области переохлажденного расплава калориметрических данных о стекле, в частности по энергии Гиббса, с результатами расчёта, представляющего жидкий раствор по модели ассоциированного раствора, позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла.



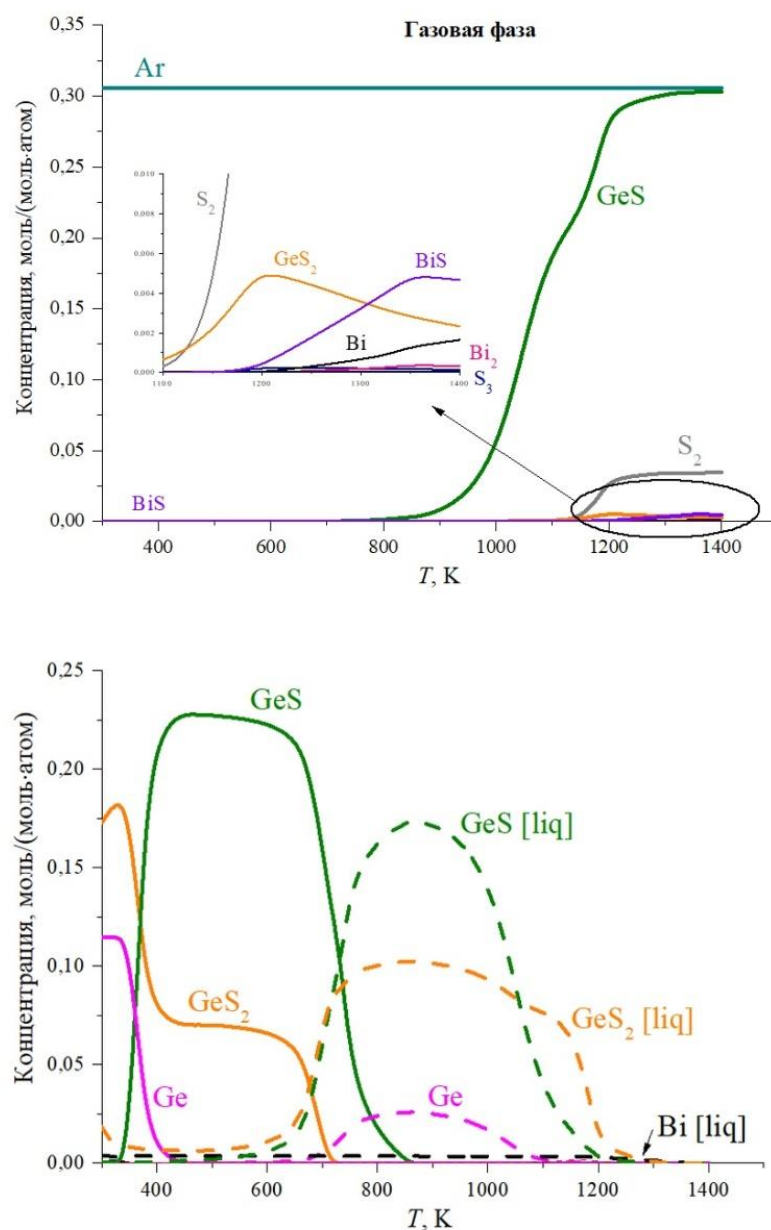
**Рис. 7.** Определение стандартной энтальпии образования стекла  $\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$ .

Соответствующие значения представлены в таблице 5. Полученные таким образом значения стандартных энтальпий образования позволят в дальнейшем уточнить степень окисления висмута в стёклах в зависимости от содержания серы.

**Таблица 5.** Стандартные энтальпии образования стёкол, полученные в результате сопоставления энергии Гиббса.

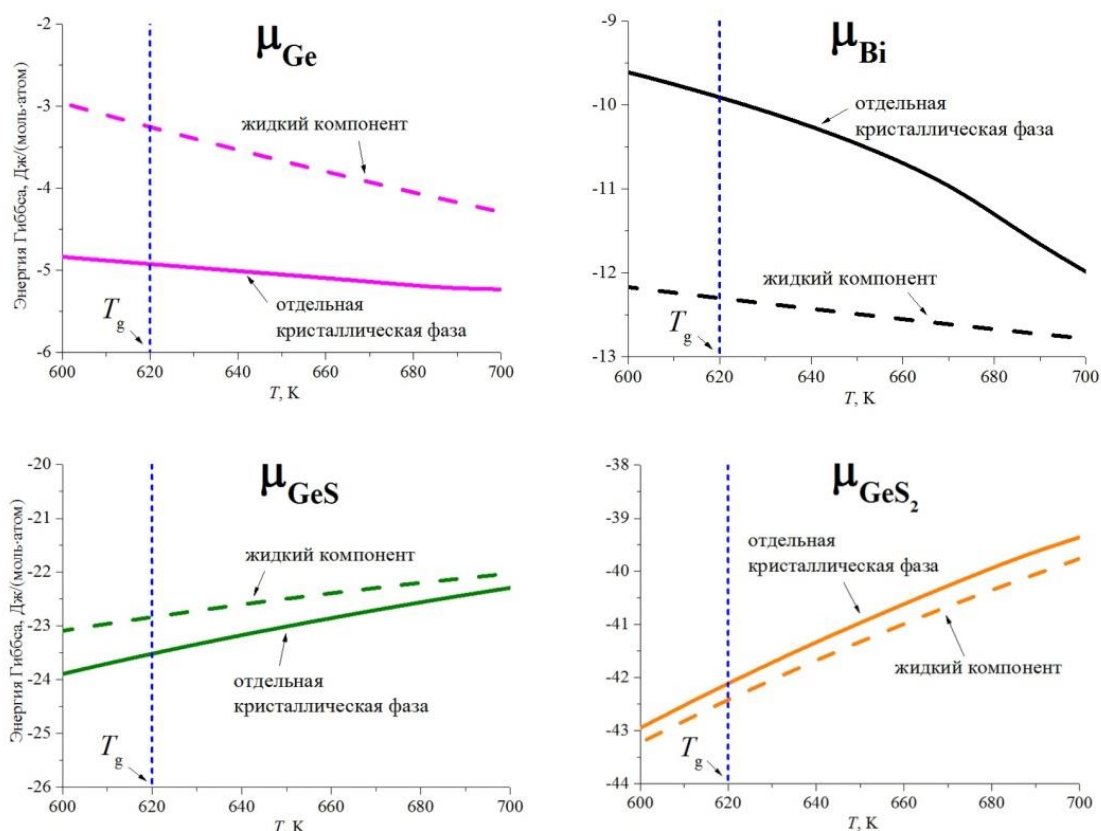
Состав стекла	$\Delta_f H^\circ(298.15)$ , кДж/моль
$\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$	-90.6
$\text{GeS}_{1.35}:0.01\text{Bi}$	-112.2
$\text{GeS}_{1.4}:0.01\text{Bi}$	-114.5
$\text{GeS}_{1.6}:0.01\text{Bi}$	-147.5

Также был проведен расчёт, в котором стекло представлено кристаллическими компонентами в виде отдельных конденсированных фаз (фактически несмешивающимися) и жидким раствором (рис. 8). В результате двух последних проведённых расчётов были найдены химические потенциалы компонентов стекла, разница между которыми определяет количественную характеристику пересыщения на кристаллизацию сравниваемых компонентов.



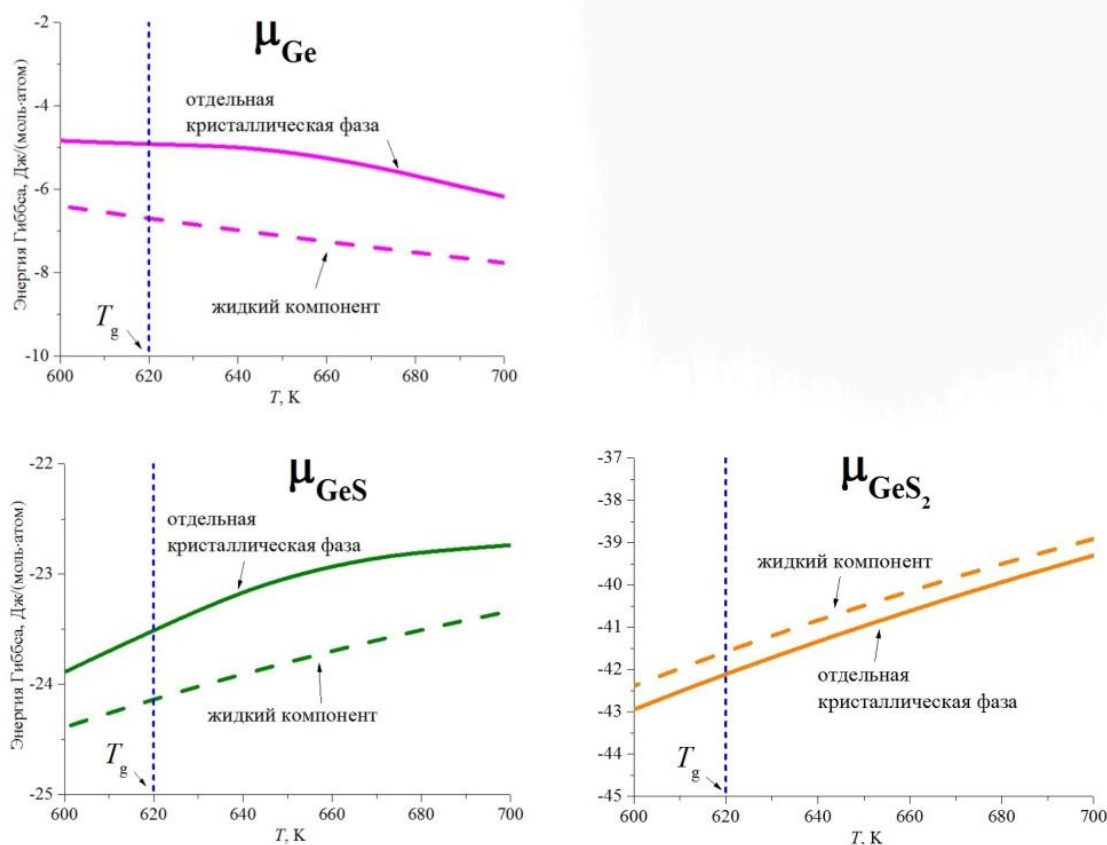
**Рис. 8.** Термодинамический расчёт для стекла  $\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$ , компоненты которого представлены в виде отдельных конденсированных фаз.

Так, на рис. 9 и 10 сплошными линиями указаны химические потенциалы конденсированных компонентов, прерывистыми – химические потенциалы жидких компонентов. 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. 9.** Расчёт пересыщений на кристаллизацию для стекла  $\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$  (соотношение  $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.25$ ).

На рис. 9 приведено сравнение химических потенциалов компонентов  $\text{Ge}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{GeS}$  и  $\text{GeS}_2$ , в составе переохлаждённого расплава и в виде отдельных кристаллизующихся фаз. Отсюда видно, что поскольку в области температур от  $T_g$  до 700 К химический потенциал кристаллического сульфида германия (II) ниже ( $\text{GeS}$  более выгоден), чем его химический потенциал в переохлажденном расплаве, то при минимальном соотношении германия и серы (1 к 1.25) наиболее выгодна кристаллизация  $\text{GeS}$  по сравнению с  $\text{GeS}_2$ . Сближение химических потенциалов кристаллического висмута и его состояния в расплаве является отражением тенденции к кластеризации с ростом температуры.



**Рис. 10.** Расчёт пересыщений на кристаллизацию для стекла  $\text{GeS}_{1.25}:0.01\text{Bi}$  с учётом закристаллизовавшегося ранее  $\text{GeS}$  (соотношение  $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.83$ ).

На рис. 10 приведены химические потенциалы тех же компонентов, но с учётом закристаллизовавшегося ранее сульфида германия (II), т.е. при соотношении германия и серы 1 к 1.83. Тогда в этом случае наблюдается тенденция к кристаллизации лишь сульфида германия (IV), связанная с увеличенным относительным содержанием серы, достаточным для образования термодинамически выгодного сульфида.

Здесь стоит отметить, что полученная нами из термодинамических расчетов информация о составе кристаллизующихся фаз подтверждает ранние исследования. Так в [5] методом дифференциальной сканирующей калориметрии была изучена кинетика кристаллизации данной стеклообразующей системы. При этом было установлено, что с повышением температуры при содержании серы  $x < 1.5$  поочередно выделяются кристаллы  $\text{GeS}$  и  $\text{GeS}_2$ , причём по мере увеличения содержания серы происходит одновременное смещение и сближение двух пиков, что можно наблюдать на представленной термограмме. При содержании серы равном 1.5

кристаллизационные пики сульфидов германия совмещаются в один, а при дальнейшем увеличении серы  $>1.5$  кристаллизуется лишь  $\text{GeS}_2$ .

Кроме того в источнике [6] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции было установлено, что при расстекловывании первым кристаллизуется  $\text{GeS}$ , а затем  $\text{GeS}_2$ . В то же время данные рентгеноструктурного анализа показали, что кристаллизация происходит не полностью - в образце сохраняются довольно значительные количества аморфной фазы (примерно 10% по массе).

Развитие данной методологии в применении к другим стеклообразующим системам позволит прогнозировать возможные продукты кристаллизации и определять температурный интервал их образования, а в ряде случаев выявлять тенденцию на возможную кластеризацию.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### *по разделу I*

В результате термического анализа стеклообразующей системы  $(78-x)\text{TeO}_2-22\text{WO}_3-x\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $x = 2, 5, 8$  мольн.%):

- 1) измерена теплоёмкость в стеклообразном, переохлаждённом жидком и жидком состояниях, при этом наблюдается её незначительный рост с увеличением оксида висмута в составе стекла;
- 2) получена экспериментальная информация о температуре стеклования ( $T_g$ ), значение которой повышается по мере увеличения содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , и величине скачка теплоёмкости при стекловании ( $\Delta C_p(T_g)$ );
- 3) выполнена обработка калориметрических данных по статтермодинамической модели и методом нелинейной регрессии найдены её параметры;
- 4) на основе параметров проведена экстраполяция теплоёмкости в низкотемпературную область и рассчитан полный набор стандартных термодинамических функций: теплоёмкость  $C_p^\circ(T)$ , энтальпия  $H^\circ(T) - H_l^\circ(0)$ , энтропия  $S^\circ(T) - S_l^\circ(0)$  и энергия Гиббса  $G^\circ(T) - H_l^\circ(0)$  в диапазоне  $T \rightarrow 0$  до 950 K;
- 5) установлены корреляционные зависимости модельных параметров от содержания  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в составе стекла, позволяющие прогнозировать стандартные термодинамические функции для неисследованных промежуточных по составу стёкол той же серии;
- 6) определены волюметрические (коэффициент термического расширения, плотность) свойства стёкол и в рамках применяемого модельно-статистического подхода установлены их температурные зависимости в диапазоне 0 - 650 K.

Полученная информация о теплофизических свойствах теллуритных стёкол  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  не только пополняет базу данных справочников и информационных банков с возможностью прогнозирования термических свойств новых многокомпонентных стеклообразующих систем, но также полезна при подборе оптимальных условий их синтеза, производстве заготовок и вытяжки из них волоконных световодов.

*по разделу 2*

В ходе термодинамического исследования кристаллизационной устойчивости халькогенидных стёкол  $\text{GeS}_x:n\text{Bi}$  ( $x = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$ ;  $n = 1$  ат. %) методом минимизации энергии Гиббса:

- 1) с позиции ассоциированных растворов проведено моделирование расплава и раствора твёрдых компонентов, что позволило найти температурный интервал плавления стеклообразующей системы Ge-S-Bi;
- 2) путём сопоставления химических потенциалов кристаллических компонентов и экстраполированных в область переохлаждённого расплава определён термодинамический фактор (степень пересыщения на кристаллизацию) и предсказана кристаллизация в зависимости от состава стёкол;
- 3) определены стандартные энтальпии образования стёкол посредством сопоставления ранее полученной информации о стандартных термодинамических функциях стеклообразующей системы с результатами расчёта по ассоциативной модели;
- 4) установлено соответствие между результатами проведённых термодинамических расчётов и ранними исследованиями состава кристаллических фаз в стёклах Ge-S-Bi, следовательно, методика может быть использована и для других стеклообразующих систем.

Развитие данной методологии в применении к другим стеклообразующим системам позволит прогнозировать возможные продукты кристаллизации и определять температурный интервал их образования, а в ряде случаев выявлять тенденцию на возможную кластеризацию.

Выполненное исследование термодинамических и кинетических характеристик стеклообразующих систем на основе  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и Ge-S-Bi призвано ускорить разработку перспективных стекол оптического качества.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
2. Термические константы веществ: Вып. 1-10 / Отв. ред. В.П. Глушко. - М.: ВИНТИ, 1965-1982.
3. R.A. Robie, B.S. Hemmingway, J.R. Fisher, Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, US Geol. Surv. Bull. 1452, 1979.
4. A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, K.V. Balueva, M.V. Sukhanov, I.V. Skripachev, Standard thermodynamic functions of  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) glasses // J. Non-Cryst. Solids 509 (2019) 74-79. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.030>
5. A.M. Kut'in, A.D. Plekhovich, M.V. Sukhanov, K.V. Balueva, Crystallization Resistance of Optically Active  $\text{GeS}_x\langle\text{Bi}\rangle$  Glasses // Inorg. Mater. 55 (2019) 1039-1045. <https://doi.org/10.1134/S0020168519080053>
6. L.D. Iskhakova, R.P. Ermakov, M.V. Sukhanov, V.V. Voronov, A.P. Velmuzhov, D.V. Philippovskiy, V.G. Plotnichenko, M.F. Churbanov, The study of phase formation processes in  $\text{GeS}_x\text{:Bi}$  ( $1 < x < 2$ ) chalcogenide glasses // J. Non-Cryst. Solids. 428 (2015) 132–137. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.021>