Слайд 2 Вступление

Здравствуйте, я Крайнов Илья, студент 2 курса, Химического факультета. Тема моего доклада: Термодинамическое моделирование химических и фазовых превращений в стеклообразующей системе Ge-Ga-Se.

Актуальность изучения химических и фазовых превращений в многокомпонентной стеклообразующей системе Ge-Ga-Seопределяется многочисленными исследованиями, описанными как в отечественной, так и зарубежной литературе. Данные стекла характеризуются высоким показателем преломления (1.6 кварц 1.8-2.4 кварц теллуритные (оксид) халькогенидные), широким окном прозрачности (от 1 – 20 мкм), что позволяет изготавливать на их основе фотонные интегральные схемы, сенсоры, системы для хранения и передачи информации, а также использовать их в медицинских целях.

На практике многокомпонентность приводит к достаточно сложной задаче определения подходящего состава стекла с заданными функциональными свойствами. При этом эксперименты с высокочистыми стеклами трудо- и время емки. В связи с этим, интеллектуальный выбор состава и условий получения стекол с характеризацией химических а фазовых превращений, используя аппарат химической термодинамики, является актуальной задачей.

Цель данной работы: методом минимизации энергии Гиббса определить температурные режимы синтеза и состав возможных кристаллических фаз в стеклообразующей системе Ge-Ga-Se.

(СЛЕД. СЛАЙД)

Слайд 3 Теоретическая часть

Исследование кристаллизационной устойчивости высокочистых халькогенидных стекол Ge-Ga-Se было проведено с помощью программного комплекса Chemical Thermodynamics Calculator (фото проги)**,** реализующего метод минимизации энергии Гиббса. В расчетах использован банк данных ИВТАН ТЕРМО с его расширением на новые литературные экспериментальные данные. (Список источников).

В калькуляторе указывается температурный интервал и давление. Задаются соотношения элементов, входящих в состав стекла, реализована возможность исключения фаз и организация идеальных растворов (это преимущество, по сравнению с другими аналогичными программами). (шапка программы)

Методика термодинамического моделирования химических и фазовых превращений состоит из 3 вариантов расчета для каждой исследуемой стеклообразующей системы

1. Система представлена в виде двух растворов, один из которых состоит из кристаллических компонентов, а второй – из жидких. (Список)
2. Второй **-** система представлена в виде отдельных фаз кристаллических компонентов, которые фактически не смешиваются между собой, и жидким раствором
3. Третий - система представлена в виде 1 раствора только жидких компонентов, где твердые компоненты исключены

На основе данных расчётов были вычислены температурные зависимости химических потенциалов компонентов стекла, разница между которыми определяет количественную характеристику пересыщения на кристаллизацию.

(СЛЕД. СЛАЙД)

Слайд 4 Фазовые диаграммы бинарных систем Ge-Se Ga-Se

Согласно бинарным фазовым диаграммам, для Ga – Se, Ge – Ga, Ge - Se, возможно образование следующих кристаллических фаз (список на слайде).

Отметим, что образующиеся индивидуальные кристаллические фазы характеризуются как высокими температурами плавления около 1000 C (Точка Ga2Se3), так и низкими = Ge - 29 С.

Исследуемая тройная система обладает множеством эвтектик. Некоторые из них, как видно из диаграмм, имеют довольно низкие температуры плавления.

(Например Ge-Se: 58-Se, 92-Se)

(СЛЕД. СЛАЙД)

Слайд 5 РЕЗУЛЬТАТ РАСЧЕТА И кривая ДСК СТЕКЛА: Ge20Ga20Se60

На данном слайде представлены результаты термодинамического анализа системы состава Ge20Ga20Se60.

Черной жирной линией (Линия ДСК) представлена кривая сигнала ДСК, экзотермический эффект показан вниз (Стрелочка). Образцы стекол исследовались на приборе STA 409 PC Luxx фирмы НЕТЧ в алюминиевых тиглях в потоке высокочистого и осушенного Ar при скорости нагревания 10 К/мин.

График концентраций является результатом термодинамического анализа (ГРАФИКИ концентраций), где исследуемая система представлена в виде двух растворов: твердого и жидкого, соответственно сплошные и пунктирные линии. (ПРЯМАЯ Se)

По результатам расчета, где система представлена жидким раствором и отдельными конденсированными фазами, (сплошная прямая Se) и расчета, где исключены твердые компоненты, и система представлена только жидким раствором (пунктирная прямая Se), определяются энергии Гиббса компонентов. (графики энергий гиббса)

Для обозначения фаз введена общая цветовая схема. Так, например: концентрации селена (ГРАФИКИ концентраций) и энергии Гиббса вещества обозначена красным на всех графиках. (Энергии гиббса).

Температурный интервал плавления обозначен розовой областью (область плавления).

В интервале температур **570-610 К** наблюдается расстекловывание (ДСК расстекловывание), при температуре от **610 – 780 К** ряд экзотермических эффектов. Это - температурная область переохлажденной жидкости. Согласно поведению энергии Гиббса (График энергии Гиббса) кристаллические фазы Se и GeSe наиболее выгодны в указанном интервале температур.

Свыше – плавление образовавшихся кристаллических фаз. .(КРИВЫЕ концентраций) Разложение GeSe2 и плавление кристаллических Ga2Se3, GeSe, Se ярко сигнализирует об этом. Выше данной температуры находится однородный расплав, из которого в результате охлаждения формируется стекло. (дск плавления). (СЛЕД. СЛАЙД)

(Для детализации двух малых пиков возможно образование фаз селенида галлия) требуется разработка методики приборного анализа (это контролируемая кристаллизация в программно управляемых печах при температурах начала пика (полученным по данным ДСК) и последующий рентгенофазовый анализ, это является дальнейшем методологическим развитием работы.)

Слайд 6 РЕЗУЛЬТАТ РАСЧЕТА И ДСК СТЕКЛА: Ge**15**Ga**25**Se**60**

Для системы состава Ge**15**Ga**25**Se**60** В интервале температур **570-610 К** наблюдается расстекловывание (кривая ДСК), при температуре от **680 – 770 К** экзотермический эффект, который обусловлен первую очередь образованием кристаллических моноселенида германия и селена, что ярко видно из графиков концентраций этих веществ (График концентраций). Выгодность образование кристаллического GeSe не столь выгодно – разница химических потенциалов GeSe как отдельной фазы и в жидком растворе не велика. (График энергии Гиббса) Этим возможно обусловлена протяжённость пика

Свыше **770К** так же наблюдается плавление (область плавления). Разложение GeSe2 и образование жидких Ga2Se3, GeSe, Se (КРИВЫЕ концентраций). Сигнализирует об этом.

(СЛЕД. СЛАЙД)

Слайд 6 РЕЗУЛЬТАТ РАСЧЕТА И ДСК СТЕКЛА: Ge**15**Ga**25**Se**60**

Для системы состава Ge**30**Ga**10**Se**60** В интервале температур **580-610 К** наблюдается расстекловывание (кривая ДСК), при температуре от **680 – 740 К** два экзотермических эффекта, которые обусловлены первую очередь образованием кристаллических моноселенида германия и селена, что также видно из графиков концентраций этих веществ (График концентраций). Выгодность их образования видна по разнице химических потенциалов (График энергии Гиббса)

Свыше **780К** так же наблюдается плавление (область плавления).

(СЛЕД. СЛАЙД)

Слайд 7 Выводы

В ходе термодинамического исследования кристаллизационной устойчивости халькогенидных стёкол Ge-Ga-Se методом минимизации энергии Гиббса:

1. с позиции ассоциированных растворов проведено моделирование расплава и раствора твёрдых компонентов, определен температурный интервал плавления стеклообразующих систем
2. путём сопоставления химических потенциалов кристаллических компонентов и жидких, экстраполированных в область переохлаждённого расплава предсказана кристаллизация веществ в зависимости от состава стёкол.
3. Проведена интерпретация кривых ДСК изученных составов стекол.

Развитием данной работы является

Во-первых расширение банка данных информацией о свойствах жидких компонентов: селенидов галлия 2 и селенидов германия 4. (что говорить о дупущении)

Во-вторых, в экспериментальной части кристаллизация стекол при различных температурных режимах и анализ образующихся фаз, методом РФА.

И рассчитанное пересыщение на кристаллизацию каждого из возможных компонентов по разности его химпотенциала в кристаллическом состоянии и в фазе переохлажденного расплава, даст возможность по известным соотношениям определить как скорость зародышеобразования (теория Беккера-Дёринга- Френкеля-Зельдовича)