

Ge₄Se₉₆ 红外玻璃的热力学性能

刘振亭^{1,2}, 许军锋^{1,2}, 王亚玲², 坚增运², 刘江南^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

(2. 西安工业大学 光电功能材料与器件陕西省重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 通过熔融-淬冷法制备了 Ge₄Se₉₆ 硫系玻璃块状试样, 利用等温步阶方法(stepwise method)测定其 DSC 曲线, 并采用新算法对 Ge₄Se₉₆ 玻璃的比热进行了分析计算。通过比热算出 Gibbs 自由能变化 ΔG 和焓变 ΔS , 得到了 ΔG 和 ΔS 随温度变化的曲线, 确定了 Kauzmann 温度 T_k 。采用热机械分析(TMA)确定了 Ge₄Se₉₆ 玻璃的应变点、退火点、玻璃转变点、屈服点和软化点的特征温度。结果表明, Ge₄Se₉₆ 的玻璃化转变温度 T_g 是 52 °C, 平均热膨胀系数是 $\Delta L/L_0=(0.0557T-1.7576)/10^3$, Kauzmann 温度 $T_k=233.5$ K。

关键词: 硒基玻璃; 比热; 特征温度; 热力学计算

中图分类号: TG132.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0810-05

硫系玻璃(Chalcogenide glass)是以第 VIA 族元素中 S、Se、Te 为基础, 引入其它电负性较弱的金属或非金属元素而形成的无机非氧化玻璃材料, 具有较低的声子能量、超宽的红外透过范围、极快的非线性光学响应时间等一系列优异的光学性能。与其他红外材料相比, 硫系红外玻璃具有优异的折射率热差性能, 可以通过精密压缩成型^[1-10], 是红外光学器件中的良好的候选材料之一^[11,12]。

在热力学中硫系玻璃处于亚稳态结构, 有自发回复到平衡状态的趋势。利用这种趋势, 在热场作用下析出晶体或形成特殊微观结构, 从而实现多种新颖特性, 以及可以实现对玻璃机械性能的强化^[1,2]。了解玻璃的微晶化机理, 即可选择合理的温度-时间制度对其进行热处理, 获得综合性能较好的硫系玻璃。然而, 目前仍很难实现可控的微晶化处理。因此, 对硫系玻璃的热力学性能进行研究, 探究其微晶化行为和机理, 深入了解其玻璃化转变和晶化过程, 完善金属玻璃材料的制备工艺。

本研究以 Ge₄Se₉₆ 玻璃为研究对象, 研究玻璃的特征温度、热膨胀参数、Gibbs 能变化的物理参量。该研究结果对多元硫系玻璃的性能也具有参考价值。

1 Ge₄Se₉₆ 玻璃的制备与性能测定

采用熔融-淬冷法制备 Ge₄Se₉₆ 红外玻璃, 将称量

好的高纯度 Ge、Se(99.99%)原料置于石英安瓿中, 实验采用内径为 15 mm 的高纯石英安瓿, 先用氢氟酸和丙酮进行清洗, 然后用去离子水冲洗干净后放在 130 °C 左右的真空烘箱中进行 12 h 的烘干处理; 其次对装入石英安瓿中的 Ge、Se 原料抽真空至 10⁻³ Pa, 在真空状态下用氢氧焰对安瓿进行熔融封装; 最后将熔封好的安瓿放在自制摇摆炉中在 800 °C 熔融 48 h 后用冰水淬冷, 得到玻璃试样。

用 X 射线衍射 (XRD) 仪对试样结构进行判定。若试样的 XRD 图谱上出现了宽化的衍射峰包 (“馒头峰”), 则表明所制得的 Ge₄Se₉₆ 玻璃试样是玻璃态物质; 反之, 若试样的 XRD 图谱上呈现出的是较为尖锐的衍射峰, 则说明试样内部存在晶态结构。XRD 实验采用粉末样品, 在室温条件下进行测试, 实验采用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, K α 射线, 扫描速率为 2°/min。

热机械分析 (TMA) 利用瑞士 METTLER TOLED 公司 TMA/sDTA840 型实验仪器测试, 测试温度范围为 25~1100 °C, 温度精度 ± 0.25 °C, 温度重现性为 ± 0.15 °C, 长度测量分辨率为 10 nm。

比热的测定利用 PerkinElmer Dsc-8500 功率补偿型差示扫描量热仪进行, 采用等温步阶方法(stepwise method)进行。设定温度范围为 50~230 °C, 加热速率为 10 °C/min, 每加热 10 °C 保温 3 min。样品质量为

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51671151, 51401156, 51371133); 国家重点基础研究发展计划 (“973”计划) (2013CB632904); 陕西省自然科学基金项目 (2016KJXX-87)

作者简介: 刘振亭, 男, 1974 年生, 博士生, 副教授, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072, 电话: 029-63609526, E-mail: liu_zhenting@163.com

20 mg, 样品状态为粒度 ≤ 74 μm 的粉末, 在铝坩锅中进行测试。在测定样品比热之前, 首先用 2 个质量接近的空铝坩锅对仪器的基线进行校正, 确定空坩锅的热流曲线; 再将蓝宝石加入铝坩锅中与空的(参照)铝坩锅进行测量, 获得蓝宝石的热流曲线; 最后测量与蓝宝石质量相近的样品的热流曲线, 并根据热流曲线计算出比热。

2 比热计算

比热是硫系玻璃非常重要的热力学参数之一, 对固态的结构状态非常敏感, 比热的变化能明确地反映出结构的变化, 因此测量并分析比热是研究玻璃态物质的一种有效的研究手段, 国内外对玻璃态物质的比热进行了大量研究^[13-19]。通常比热通过等温步阶法进行测量, 比热测试的详细过程和比热的计算方法对结果准确性有较大影响, 但目前尚没有文献明确研究过计算方法对比热测量所带来的误差, 本研究尝试采用一种新的方法进行计算, 并对误差进行简要分析。

常用的比热计算方法是通过对积分计算, 阴影区域面积来进行的^[18,19], 以 S_e 表示空坩锅热流面积, S_s 表示蓝宝石及坩锅的热流面积, S_g 表示试样及坩锅的热流面积, 通过公式(1)即可计算出试样的比热。将这种常用的算法记为方法 I。

$$C_g(T) = \frac{S_g - S_e}{S_s - S_e} \cdot \frac{m_s}{m_g} \cdot C_s(T) \quad (1)$$

式中, S_g 、 m_g 、 $C_g(T)$ 分别指玻璃试样的热流面积、质量和比热, S_s 、 m_s 分别指蓝宝石的热流面积、质量, $C_s(T)$ 是蓝宝石在温度 T 条件下的标准比热, 是标准值。

显然, 文献介绍的方法 I 仅考虑了升温阶段的热流面积, 而没有考虑等温阶段的热流面积。另外, 文献[18,19]的计算模型也是理想化的曲线, 实际通过等温步阶法获得的 DSC 曲线热流变化如图 1 所示。对比

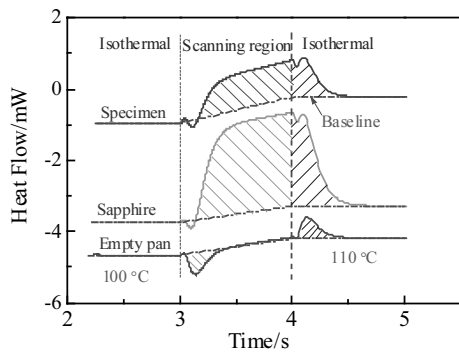


图 1 比热计算积分区域示意图

Fig.1 Domain schematic of the specific heat integration by the current method

可以看出理想化的模型与实际的并不相符, 初始温度和结束温度之间趋势并不平缓, 而且到等温阶段热流还有一个变化过程。因此, 常用算法舍弃等温阶段的热流变化, 必然会导致误差。

考虑等温阶段的热流变化, 即以空坩锅热流面积 S_e 、蓝宝石的热流面积 S_s 、试样的热流面积 S_g 分别加上对应等温阶段的面积, 依然通过公式(1)计算比热, 将这种新的计算方法记为方法 II, 计算精确度会更高。从两个方面可以判断, 第 1 是在温度变化过程中, 空坩锅的热焓变化应趋近于零, 方法 II 对热流变化的积分结果趋近于零, 而方法 I 的积分结果显然不会趋近于零; 第 2 是在精确的实验结果前提下, 2 种方法计算的结果都应和标准参比试样的变化趋势相一致, 也就是说, 计算结果应当是标准参比试样的若干倍。由图 2 所示的计算结果表明, 方法 II 的计算结果比方法 I 更接近标准值^[20]变化趋势。

3 结果与分析

图 3 为 Ge₄Se₉₆ 试样的 XRD 图谱。XRD 显示馒头峰, 表明实验所得 Ge₄Se₉₆ 试样确为非晶结构, 符合玻璃的结构特征。

DSC 测试中选用的加热速率是 40 K/min, 主要是为了缩短加热过程, 以尽可能减少样品挥发带来的误差。测试结果如图 4a 所示, 可以看出玻璃转变温度、初始结晶温度和熔点分别是 52、116 和 226 °C 左右。对玻璃材料而言, 软化点温度对其工艺过程也是非常关键的因素。如图 4b 所示 TMA 曲线, 10 K/min 的升温速率, 应变点、退火点、玻璃化转变点、屈服点、软化点的特征温度分别是 58.5、60.5、65.7、77.3 和 78.3 °C。在玻璃化转温度点以下的热膨胀系数为 $\Delta L/L_0 = (0.0557 T - 1.7576)/1000$ 。L₀ 是室温 (25 °C) 下

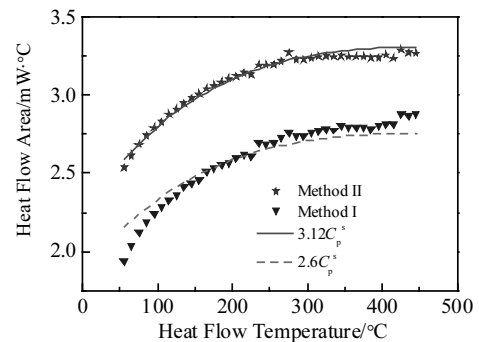


图 2 计算结果与标准值变化趋势比较

Fig.2 Comparison of area changes with temperature between the measured values and the standard C_p of sapphire

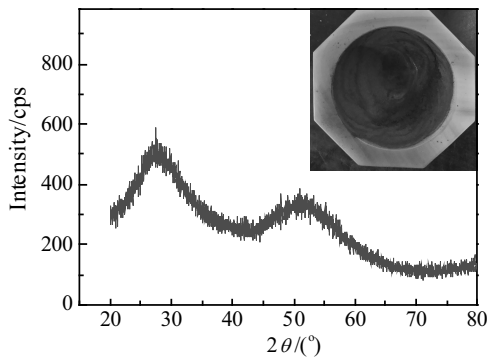


图 3 Ge₄Se₉₆ 试样的 XRD 图谱
Fig.3 XRD pattern of the Ge₄Se₉₆ sample

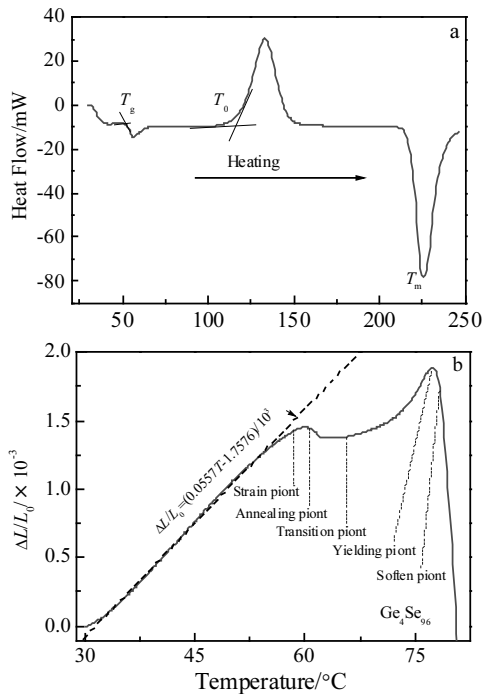


图 4 Ge₄Se₉₆ 玻璃的 DSC 曲线及热膨胀曲线
Fig.4 DSC (a) and TMA (b) curves of Ge₄Se₉₆ glass

的试样厚度， L 是温度为 T 时的试样厚度， $\Delta L=L-L_0$ 是厚度的变化值。

Ge₄Se₉₆ 玻璃的 DSC 曲线如图 5a 所示。可以发现试样热流变化明显高于蓝宝石（红色曲线）和空坩埚（黑色曲线），玻璃比热值远大于蓝宝石比热。采用方法 II 进行计算，计算结果如图 5b 所示，可以看到玻璃的比热 C_p 被突变点分为两段，在室温到 60 °C 玻璃化转变温度区间内， C_p 随温度升高而降低；220 °C 附近，比热曲线有 1 个峰值，这是熔化温度，这一点

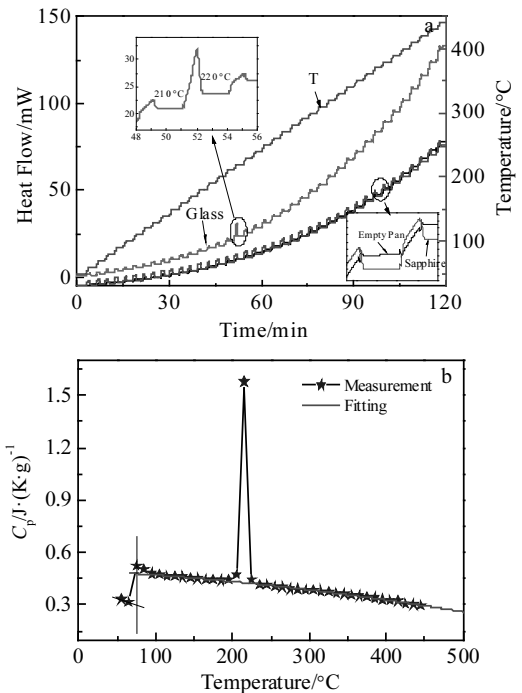


图 5 等温步阶法测量比热测试结果及拟合结果
Fig.5 DSC curves of step heating method (a) and fitting result (b)

也可以通过图 5a 来验证。值得注意的是，在熔点温度附近 C_p 变化趋势接近于直线。显示出过冷液相的变化趋势与玻璃液相的变化趋势一致。过冷液相的比热拟合公式为：

$$C_p^l = a + bT + cT^2 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{g})^{-1} \quad (2)$$

式中， $a=0.4995$ ， $b=-2.33 \times 10^{-4}$ ， $c=-4.92 \times 10^{-7}$ ；而低温玻璃相的比热可拟合为 $C_p^g = 0.3183 - 2.866 \times 10^{-4} T \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{g})^{-1}$ 。

从图 5b 的曲线可以清晰的看出，在玻璃化转变点的前后， C_p 随温度上升有轻微减小的趋势。但在转变点附近， C_p 的值随温度升高有明显的增加。根据变化趋势推算，在 T_g 点玻璃相与过冷液相的比热变化大约为 $0.0995 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{g})^{-1}$ 。超过玻璃化转变温度后， C_p 达到一个相对稳定的值，且比玻璃化转变温度前要高。有很多研究者观察到了金属玻璃在玻璃化转变区域 C_p 的突然变化，认为是由玻璃化转变时结构松弛引起的^[11-14]。实际上，如图 6a 所示，在玻璃化转变温度附近，体积和熵的斜率已发生明显的变化，导致比容和比热的跳跃性变化。对晶体而言，在 T_g 附近体积和熵不会发生突变，这种突变会发生在熔点温度。这是晶体与玻璃的不同之处。

合金液相与晶体之间 Gibbs 自由能差值为^[21-25]：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

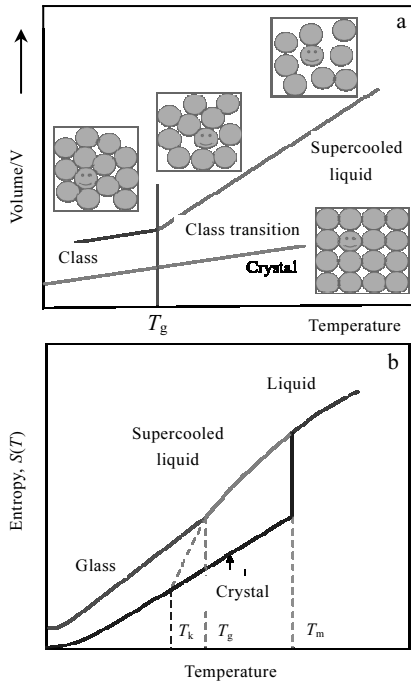


图 6 体积和熵随温度的变化示意图

Fig.6 Diagrams of volume (a) and entropy (b) changing with temperature during system cooling

$$\Delta H = \Delta H_m - \int_T^{T_m} \Delta C_p dT \quad (4)$$

$$\Delta S = \Delta S_m - \int_T^{T_m} \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (5)$$

式中, ΔS_m 是熔化熵变, ΔH_m 是熔化焓变, T_m 是固相线温度。三者关系如下式所示:

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \quad (6)$$

式中, ΔC_p 是 2 个不同相之间的比热差。因此, 如果可以得到一种材料的比热, 就可以计算出 ΔG 。很多的实验显示固相结构的 C_p 与玻璃态非常相似, 而与晶态和液相有明显的不同^[11-14]。同时发现 ΔC_p 几乎不随温度变化^[22], 可以近似表示为:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta H_m}{T_m - T_0} \quad (7)$$

式中, T_0 是等焓温度(动力学玻璃转变理想温度), 此温度时 $\Delta H=0$ 。令 $\alpha=T_0/T_m$, 从式(3)~式(7)可以得到^[22]:

$$\Delta G = \Delta H_m \left[\frac{\alpha(T - T_m)}{T_m(1 - \alpha)} + \frac{T}{T_m(1 - \alpha)} \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \right] \quad (8)$$

将式(7)代入式(5), 可以得到^[22]:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_m}{T_m} - \frac{\Delta H_m}{T_m - T_0} \ln \left(\frac{T_m}{T} \right) \quad (9)$$

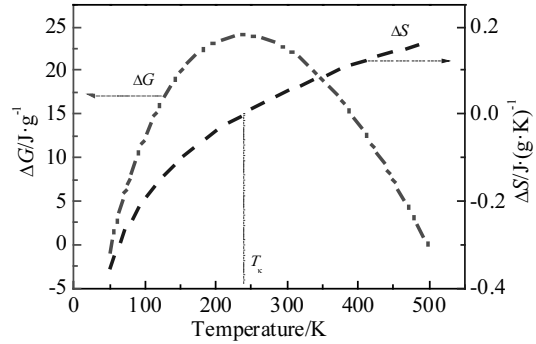


图 7 Gibbs 自由能和熵变值计算结果

Fig.7 Calculated Gibbs energy ΔG and entropy ΔS

在式(9)中, 令 $\Delta S=0$, 如图 6b 所示, 即可以计算出 Kauzmann 温度 T_k (热动力学玻璃化转变理想温度)^[22]:

$$T_k = T_m \exp(\alpha - 1) \quad (10)$$

计算结果显示, ΔH_m 为 37.53 J/g, T_m 是 498 K。从图 5b 可得出 $\Delta C_p=0.0995 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{g})^{-1}$, 那么 T_0 可以确定为 120.8 K。从图 5a 可得, 在 T_m 为 225 °C 时, 熔化潜热测量值为 37.53 J/g。根据式(7)可计算出, T_0 为 120.8 K, 因此 $\alpha=0.2426$ 。计算出的 ΔG 曲线和 ΔS 曲线如图 7 所示。因此, 依据式(10)可以确定玻璃的 Kauzmann 温度 $T_k=233.5 \text{ K}$ 。

4 结 论

1) 采用熔淬法制备了 Ge₄Se₉₆ 玻璃。玻璃化转变温度、初始晶化温度和熔点分别是 52、116 和 226 °C。测得熔化焓是 37.53 J/g。

2) 应变点、退火温度、玻璃转变温度、屈服温度和软化温度分别为 58.5、60.5、65.7、77.3 和 78.3 °C。热膨胀系数曲线为 $\Delta L/L_0=(0.0557T-1.7576)/10^3$ 。

3 过冷液相的比热与温度的关系式为: $C_p^l=0.4995-2.329865\times 10^{-4}T-4.9198\times 10^{-7}T^2 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{g})^{-1}$; 玻璃相的关系式为 $C_p^g=0.3183-2.866\times 10^{-4}T \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{g})^{-1}$ 。Kauzmann 温度值 $T_k=233.5 \text{ K}$, 也就是该成分玻璃液相存在的最低温度为 233.5 K。

参考文献 References

[1] Xu Junfeng(许军锋), Jian Zengyun(坚增运), Chang Fange(常芳娥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 740
 [2] Bai Yu(白瑜), Liao Zhiyuan(廖志远), Li Hua(李华) *et al.* *Chinese Optics*(中国光学)[J], 2014, 7(3): 449
 [3] Jian Zengyun(坚增运), Dong Guangzhi(董广志), Chang

- Fange(常芳娥) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1741
- [4] Saraswat S, Mehta N, Sharma S D. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2016, 5(2): 111
- [5] Kaistha A, Modgil V, Rangra V S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*[J], 2017, 129(3): 1323
- [6] Málek J, Svoboda R, Pustková P *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2009, 355(4-5): 264
- [7] Han Xin, You Chengyan, Dai Shixun *et al.* *Optical Fiber Technology*[J], 2017, 34(3): 74
- [8] Yao Di, Deng Lei, Zhang Mao *et al.* *Intermetallics*[J], 2017, 84(5): 1
- [9] Wang L, Yang C, Dove M T *et al.* *Physical Review E*[J], 2017, 95(3-1) : 032 116
- [10] Sharma A, Kumar H, Mehta N. *Materials Letters*[J], 2012, 86(7): 54
- [11] Fiore G, Battezzati L. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2009, 483(1): 54
- [12] Wang T, Cullinan T E, Napolitano R E. *Acta Materialia*[J], 2014, 62(1): 188
- [13] Zappel B, Sommer F. *Materials Science & Engineering A*[J], 1994, 179-180(3): 283
- [14] Zhou S H, Schmid J, Sommer F. *Cheminform*[J], 2000, 31(4) : 1
- [15] Bhatt S, Kumar R, Kumar M. *Modern Physics Letters B*[J], 2017, 31(2): 1 750 011
- [16] Krishnamohan S, Ramanathan S, Ramakrishnan V. *Journal of Computational & Theoretical Nanoscience*[J], 2017, 14(1): 742
- [17] Patel G R, Thakar N A, Pandya T C. *International Conference on Condensed Matter & Applied Physics ICC*[C]. Bikaner: AIP Publishing LLC, 2016
- [18] Höhne G W H, Hemminger W F, Flammersheim H J. *Differential Scanning Calorimetry*[M]. New York: Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2003: 41
- [19] Flynn J H. *Thermochimica Acta*[J], 1993, 217(1): 129
- [20] Ditmars D A, Ishihara S, Chang S S *et al.* *Journal of Research of the National Bureau of Standard*[J], 1982, 87(2): 159
- [21] Mraw S C, Naas D F. *Journal of Chemical Thermodynamics* [J], 1979, 11(6): 567
- [22] Cai A H, Xiong X, Liu Y *et al.* *European Physical Journal B*[J], 2008, 64(2): 147
- [23] Peng H R, Gong M M, Chen Y Z *et al.* *International Materials Reviews*[J], 2016, 62(6): 303
- [24] Li Suli, Wei Zhengying, Du Jun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(4): 893
- [25] Zhang Xiangyun(张香云), Yuan Zizhou(袁子洲), Feng Xuelei(冯雪磊) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 141

Characteristic Temperatures and Thermodynamic Calculation of Ge₄Se₉₆ Glass

Liu Zhenting^{1,2}, Xu Junfeng^{1,2}, Wang Yaling², Jian Zengyun², Liu Jiangnan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. The Shaanxi Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials and Devices, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

Abstract: Se-based glass is an important system on account of its excellence glass formation ability. The Ge₄Se₉₆ glass was prepared by a melt quenched method. A stepwise method for measuring specific heat (C_p) was studied, C_p of Ge₄Se₉₆ glass was then measured, and the relation of C_p^l and temperature T for undercooled liquid was determined. The characteristic temperatures (the strain point, annealing point, glass transition point, yielding point, and soften point) were determined by thermal analysis. The results show that the glass transition point of Ge₄Se₉₆ is 52 °C; the average thermal expansion coefficient is $\Delta L/L_0=(0.0557T-1.7576)/10^3$. With the result of C_p , the Gibbs energy and the entropy curves were calculated. The Kauzmann temperature can be determined to be $T_k=233.5$ K.

Key words: Se-based glass; specific heat; the characteristic temperatures; thermodynamic calculation

Corresponding author: Liu Zhenting, Candidate for Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-63609526, E-mail: liu_zhenting@163.com