

**Е.В. Школьников**

**КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ  
ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА  $As_2Se_3$ ,  
ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ**

*Введение.* Чистое стекло  $As_2Se_3$ , широко используемое в электронной технике и волоконной ИК оптике, при термообработке значительно выше температуры стеклования  $T_g$  ( $174 \pm 3$  °С) кристаллизуется преимущественно с поверхности [Школьников, 2021]. При легировании стекла  $As_2Se_3$  оловом [Школьников, 2017], свинцом [Школьников, 2020], висмутом [Школьников, 2022] или индием [Школьников, 1976] возможна изотермическая объемная кристаллизация стекол в оптимальных условиях. Влияние легирования индием на механизм и кинетику кристаллизации полупроводникового стекла  $As_2Se_3$  изучено недостаточно. Цель исследования – сравнительный анализ кинетики изотермической объемной кристаллизации стекол  $As_2Se_3$  и  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  в интервале температур 200–260 °С использованием данных [Школьников, 1976] и дополнительного исследования объемной кристаллизации стекла  $As_2Se_3$ , легированного 0,4 ат. % In.

*Методика исследования.* Синтез стекол состава  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  выполняли методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ общей массой 7 г в интервале 700–900 °С с последующей жесткой закалкой кварцевых ампул с расплавами от 900 °С в потоке воздуха. Стеклообразное состояние и однородность закаленных сплавов контролировали с помощью инфракрасного микроскопа МИК-1. Концентрацию индия в стеклах проверяли методом эмиссионного спектрального анализа. Кинетику объемной изотермической кристаллизации стекол исследовали поэтапно в форме шлифованных дисков в закрытых бюксах. Микротвердость полированных дисков  $H$  измеряли на приборе ПМТ-3, эффективную плотность  $d$  кристаллизующихся стекол определяли при комнатной температуре гидростатическим взвешиванием в толуоле. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-2 в  $Cu-K_\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Дифференциальный термический анализ (ДТА) порошков проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дериватографе системы F. Paulik,

J. Paulik, L. Erdey. Измерение удельной электропроводности  $\sigma$  полупроводниковых сплавов выполняли в изотермических условиях в интервале 20–100 °C или 20–200 °C с помощью моста постоянного тока P4060.

*Результаты исследования.* На термограммах нагревания стеклопорошков  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  со скоростью 1–11 град/мин наблюдали экзотермический эффект кристаллизации при 280–353 °C и эндотермический эффект плавления основной стабильной фазы  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  при 370–388 °C.

Соединение  $\text{In}_2\text{Se}_3$  – слоистый фоточувствительный, термо- и сегнетоэлектрический материал, образующий несколько полиморфных модификаций с близким строением [Lutz et al., 1988]. Низкотемпературная полуметаллическая гексагональная  $\alpha$ -модификация при нагревании переходит в ромбоэдрическую полупроводниковую  $\beta$ -модификацию (200–520 °C). При охлаждении объемная фаза  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  медленно трансформируется в  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  [Popovic et al., 1979]. При фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$  часть атомов In смещается из октаэдрических пустот в тетраэдрические с сильным (на 6–7 порядков) падением электропроводности и повышением микротвердости ( $45 \rightarrow 80 \text{ кг/мм}^2$ ) [Li et al., 2018].

Кинетическое исследование кристаллизации проводили поэтапно в низкотемпературном интервале с повышенной скоростью объемного зарождения и низкой скоростью роста кристаллов [Школьников, 1980, №3] с использованием 2–4 образцов разных плавок при каждой температуре. Наблюдали выделение тонкодисперсной сравнительно высокоомной полупроводниковой фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 10^7\text{--}10^8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  [Боднарь и др., 2009]) на первой ступени и основной высокоомной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$   $p$ -типа ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 3 \cdot 10^{13} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) на второй ступени. На это указывали результаты измерения электропроводности и РФА закристаллизованных стекол после длительной термообработки при 260 °C в вакуумированных ампулах (межплоскостные расстояния  $d(\text{hkl})$  основных рефлексов, равные 4.71, 3.14, 2.95 и  $2.07 \text{ \AA}$ , близки к приведенным в [Popovic et al., 1979] для ромбоэдрического  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  при 205 °C; для  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  соответственно 4.98, 2.88, 2.84, 1.80,  $1.78 \text{ \AA}$ ).

Результаты измерения микротвердости и микроскопические наблюдения с увеличением до 1800x свидетельствовали об однородности стеклокристаллических материалов (ситаллов) и высокой дисперсности формирующихся кристаллических фаз. При низкотемпературной медленной кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  наблюдали индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$  ( $170 \pm 28 \text{ ч}$  при 200 °C), в котором практически не изменялись плотность,

микротвердость и параметры удельной электропроводности  $E_\sigma$ ,  $\sigma_0$  и  $-\lg\sigma_{20^\circ\text{C}}$  (табл. 1, 2, данные Н.П. Кривенковой и автора) в известном выражении  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2kT)$  для собственной электропроводности полупроводников.

Таблица 1

Данные кинетики объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  при  $200^\circ\text{C}$

Data on the kinetics of volumetric crystallization of glass  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  at  $200^\circ\text{C}$

| Номер<br>этапа | Время,<br>ч | $H \pm 3,$<br>кг/мм <sup>2</sup> | $-\lg\sigma_{293}$                 |     | $E_\sigma \pm 0,03,$<br>эВ | $d$<br>$\pm 0,003,$<br>г/см <sup>3</sup> | $P_d$ | $P_x$                                      | Фазовый<br>состав по<br>данным<br>РФА  |
|----------------|-------------|----------------------------------|------------------------------------|-----|----------------------------|--|-------|--|--|
|                |             |                                  | Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> |     |                            |  |       |  |  |
| 1              | 0           | 145                              | 10,4                               | 3,4 | 1,62                       | 4,624                                    | 0     | 0  | Аморфная<br>фаза   |
| 2              | 170         | 147                              | 10,4                               | 3,3 | 1,61                       | 4,624                                    | 0     | 0  |  |
| 3              | 185         | 151                              | 10,1                               | 3,2 | 1,56                       | 4,632                                    | ~50   |  | In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub><br>и аморфная<br>фаза                                      |
| 4              | 200         | 155                              | 10,0                               | 2,6 | 1,49                       | 4,639                                    |       |  |  |
| 5              | 220         | 154                              | 9,6                                | 2,9 | 1,52                       | 4,640                                    | ~100  | ~100<br>(In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ) |  |
| 6              | 258         | 136                              | 9,3                                | 1,8 | 1,30                       | 4,648                                    | 6     |  | In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ,<br>As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub><br>и аморфная<br>фаза |
| 7              | 275         | 144                              | 9,0                                | 1,4 | 1,22                       | 4,656                                    | 10    |  |  |
| 8              | 300         | 143                              | 8,8                                | 1,6 | 1,22*                      | 4,666                                    | 17    |  |  |
| 9              | 350         | 146                              | 8,4                                | 1,3 | 1,13                       | 4,677                                    | 24    |  |  |
| 10             | 373         | 139                              | 8,3                                | 1,7 | 1,17*                      | 4,693                                    | 35    | 30<br>(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )   |  |
| 11             | 400         | 127                              | 8,1                                | 1,7 | 1,14                       | 4,708                                    | 45    |  |  |
| 12             | 430         | 117                              | 7,9                                | 2,0 | 1,16*                      | 4,725                                    | 57    |  |  |
| 13             | 455         | 80                               | 7,6                                | 2,0 | 1,17*                      | 4,743                                    | 69    |  |  |
| 14             | 480         | 75                               | 7,4                                | 2,2 | 1,13                       | 4,762                                    | 81    | 77   |  |
| 15             | 503         | 72                               | 7,2                                | 2,4 | 1,12                       | 4,786                                    | 97    |  |  |
| 16             | 530         | 66                               | 7,1                                | 2,3 | 1,10                       | 4,790                                    | 100   | 100<br>(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )  |  |
| 17             | 545         | 64                               | 7,2                                | 2,4 | 1,11                       | 4,787                                    |       |  |  |

\* В интервале 100–200 °С

Таблица 2

Данные кинетики объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  при  $240\text{ }^\circ\text{C}$ Data on the kinetics of volumetric crystallization of glass  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  at  $240\text{ }^\circ\text{C}$ 

| Номер<br>этапа | Время,<br>ч | $H \pm 3,$<br>$\text{кг/мм}^2$ | $-\lg\sigma_{293}$                    | $\lg\sigma_0$ | $E_\sigma$<br>$\pm 0,03,$<br>эВ | $d$<br>$\pm 0,002,$<br>$\text{г/см}^3$ | $P_d,$ | $P_x$                                | Фазовый<br>состав по<br>данным РФА  |
|----------------|-------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------|--|--------|--------------------------------------|---|
|                |             |                                | $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ |               |                                 |  |        |                                      |   |
| 1              | 0           | 144                            | 10,4                                  | 3,4           | 1,62                            | 4,627                                  | 0      | 0                                    | Аморфная<br>фаза  |
| 2              | 0,5         | 145                            | 10,4                                  | 3,4           | 1,63                            | 4,628                                  | 0      | 0                                    |   |
| 3              | 4,5         | 150                            | 10,4                                  | 3,4           | 1,61                            | 4,635                                  | ~60    |                                      | $\text{In}_2\text{Se}_3$<br>и аморфная<br>фаза                              |
| 4              | 6,5         | 147                            | 10,4                                  | 3,4           | 1,62                            | 4,640                                  | ~100   | ~100<br>( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) |   |
| 5              | 10,7        | 144                            | 10,5                                  | 3,4           | 1,63                            | 4,657                                  | 9      |                                      | $\text{In}_2\text{Se}_3,$<br>$\text{As}_2\text{Se}_3$<br>и аморфная<br>фаза |
| 6              | 12,5        | 147                            | 10,5                                  | 3,2           | 1,60                            | 4,668                                  | 15     | 13<br>( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )   |   |
| 7              | 13,5        | 145                            | 10,5                                  | 3,4           | 1,62                            | 4,688                                  | 25     |                                      |   |
| 8              | 14,5        | 148                            | 10,4                                  | 3,6           | 1,63                            | 4,696                                  | 29     |                                      |   |
| 9              | 16          | 143                            | 10,5                                  | 3,5           | 1,65                            | 4,709                                  | 36     | 33                                   |   |
| 10             | 17          | 134                            | 10,5                                  | 3,5           | 1,65                            | 4,720                                  | 42     |                                      |   |
| 11             | 18          | 129                            | 10,4                                  | 3,7           | 1,65                            | 4,727                                  | 46     |                                      |   |
| 12             | 20          | 133                            | 10,5                                  | 3,5           | 1,66                            | 4,746                                  | 56     | 52                                   |   |
| 13             | 21,5        | 125                            | 10,4                                  | 3,8           | 1,66                            | 4,785                                  | 76     |                                      |   |
| 14             | 24          | 120                            | 10,5                                  | 3,8           | 1,66                            | 4,794                                  | 81     | 77                                   |   |
| 15             | 31          | 104                            | 10,2                                  | 4,2           | 1,68                            | 4,826                                  | 98     |                                      |   |
| 16             | 39          | 97                             | 10,0                                  | 3,8           | 1,73                            | 4,827                                  | 99     |                                      |   |
| 17             | 49          | 95                             | 9,7                                   | 4,0           | 1,61                            | 4,830                                  | 100    | 100<br>( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )  |   |
| 18             | 54          | 94                             | 9,5                                   | 3,9           | 1,58                            | 4,829                                  |        |                                      |   |

При последующем выделении первичной фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с более высокой плотностью ( $5,67\text{ г/см}^3$ ) постепенно возрастала эффективная плотность (в итоге на  $\sim 0,4\%$ ) закаленных ситаллов с заметным повышением микро-твердости (табл. 1, 2, этапы 3–4, рис. 1, кривые 1 и 2) и удельной электропроводности (табл. 1, этапы 3–5).

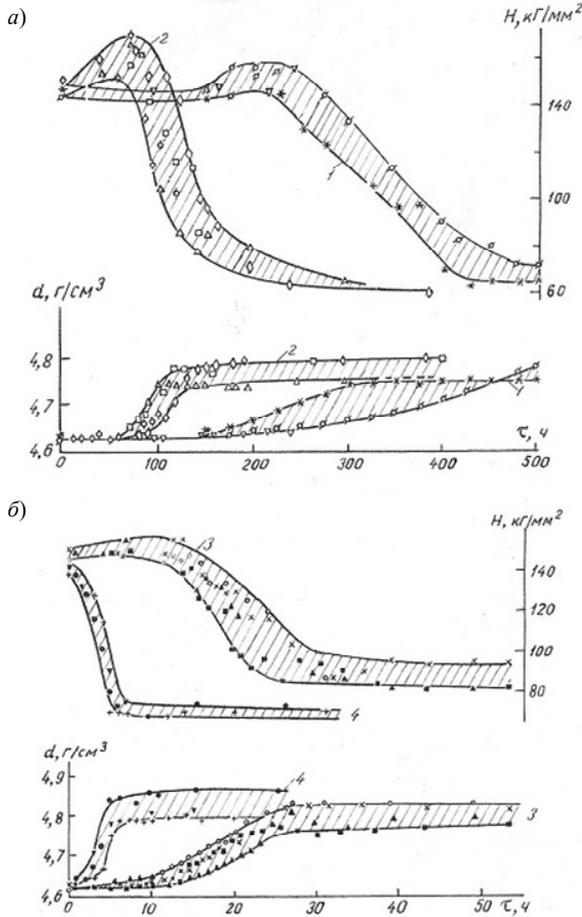


Рис. 1. Зависимости измеренных при 20 °С плотности  $d$  и микротвердости  $H$  кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  от времени термообработки при а – 210 (1), 225 °С (2), б – 240 (3), 260 °С (4)

Различные обозначения точек соответствуют образцам разных плавов

Fig. 1. Dependences of the crystallizing glass measured at 20 °С density  $d$  and microhardness  $H$  on the heat treatment time at а – 210 (1), 225 °С (2), б – 240(3), 260 °С (4)

Different point designations correspond to samples of different swimming trunks.

Из-за малого содержания фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в исследованных стеклах характер изменения плотности и микротвердости (рис. 1) определяется расстекловыванием вторичной основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Выделение кристаллической фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  постепенно повышало эффективную плотность (в итоге на  $\sim 3,9\%$  в стеклах с 0,4 ат.% In) и значительно понижало микротвердость легированных индием стеклокристаллических материалов, как и при кристаллизации чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

На первой и второй ступенях низкотемпературной изотермической кристаллизации эффективная плотность закаленных ситаллов возрастала, приближаясь к предельным значениям (табл. 1, 2, рис. 1). При увеличении времени или температуры термообработки происходили вторичные процессы агрегации и срастания кристалликов с заметным понижением дисперсности и эффективной плотности материалов (рис. 1, кривые 3 и 4).

Степень завершенности кристаллизации  $\alpha_d$  определяли согласно выражению

$$\alpha_d = (d_\tau - d_0)/(d_\infty - d_0), \quad (1)$$

где  $d_0$ ,  $d_\tau$ ,  $d_\infty$  – плотность материала соответственно в исходном состоянии, на этапе термообработки  $\tau$  и в конце расстекловывания исследуемой фазы. В табл. 1, 2 приведены результаты определения процента кристаллизации  $P_d = 100\alpha_d$  для фаз  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Там же для сравнения представлены результаты выборочного определения процента расстекловывания  $P_x$  основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  по данным количественного РФА (данные Э.Ю. Бессоновой и автора). Применяли метод внутреннего стандарта [Школьников, Румш и Мюллер, 1964], в качестве которого использовали измельченный кристаллический германий (25 мас.%) с дифракционным максимумом сравнения, расположенным вблизи аналитического максимума  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 2). Интенсивность записанных 4–5 раз на приборе ЭПП-09М дифракционных максимумов измеряли по площади интегрированием с помощью планиметра с погрешностью  $\pm 3\%$ . Градуировка проведена по измельченным смесям кристаллических Ge и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с известными концентрациями. Процент расстекловывания фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  по данным определения плотности  $P_d$  удовлетворительно согласуется с рентгеновским процентом  $P_x$  (табл. 1, 2) и использован ниже для определения кинетических параметров кристаллизации.

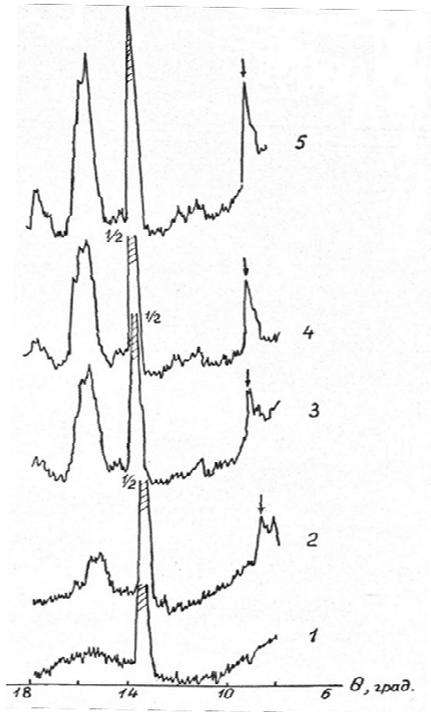


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплавов  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  в стеклообразном состоянии (1) и после расстекловывания при  $240^\circ\text{C}$  фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на 15 (2), 56 (3), 81 (4) и 100% (5) по данным измерения плотности.

Для съемки в  $\text{Cu K}_\alpha$  излучении использованы смеси измельченных сплавов и поликристаллического Ge (25 мас. %). Дифракционный максимум германия для сравнения при  $\theta = 13,40^\circ$  заштрихован, аналитический максимум  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при  $\theta = 8,70^\circ$  указан стрелкой

Fig. 2. X-ray diffractograms of  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  alloys in the glassy state (1) and after devitrification at  $240^\circ\text{C}$  of the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  phase at 15(2), 56(3), 81(4) and 100% (5) according to density measurements.

Mixtures of milled alloys and polycrystalline Ge (25 wt%) were used for  $\text{Cu K}_\alpha$  radiation imaging. The diffraction maximum of germanium for comparison at  $\theta = 13,40^\circ$  is shaded, the analytical maximum of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  at  $\theta = 8,70^\circ$  is indicated by an arrow

Изотермы  $\alpha_d(\tau)$  в виде S-образных кривых с перегибом (рис. 3) анализировали на основе уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного на ступенчатые [Школьников, Борисова, 1966] и неполные [Школьников, 2017] изотермические фазовые превращения в следующем виде:

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_{\text{кин}}^{n_i}), \quad (2)$$

где  $\alpha_i$  – степень завершенности кристаллизации  $i$ -фазы;  $n_i, k_i$  – соответственно кинетический параметр и константа валовой скорости кристаллизации  $i$ -фазы;  $\tau_{\text{кин}}$  – кинетическое время кристаллизации, определяемое разностью общего времени термообработки  $\tau$  и индукционного периода  $\tau_{\text{инд}}$  кристаллизации  $i$ -фазы.

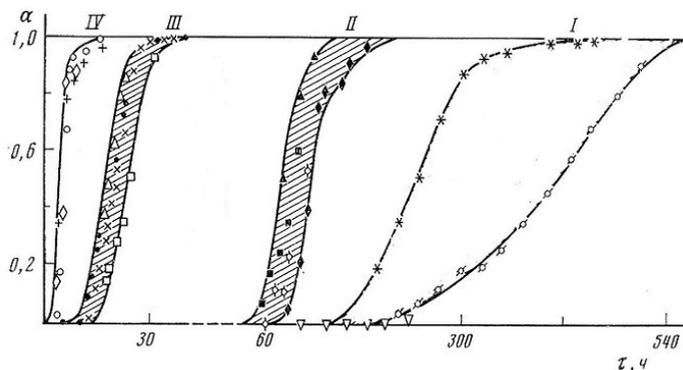


Рис. 3. Изотермы степени завершенности  $\alpha$  ( $0.01 P_d$ ) объемной кристаллизации основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  из стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  при 200 (I), 220 (II), 240 (III) и 260 °C (IV)

Различные обозначения точек соответствуют образцам разных плавок.

Fig. 3. Isotherms of degree of completeness  $\alpha$  ( $0.01 P_d$ ) of volumetric crystallization of the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  basic phase from  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  glass at 200 (I), 220 (II), 240 (III) and 260 °C (IV)

The different point designations correspond to the samples of different melts.

Индукционный период превращения не предусмотрен при теоретическом выводе уравнения (2), его величина весьма чувствительна к содержанию индия и термической предыстории образцов (см. рис. 3). Ранее [Школьников, 2020] показано, что наличие индукционного периода на экспериментальных изотермах  $\alpha(\tau)$  приводит к получению завышенных значений параметра  $n$  валовой кристаллизации стекол.

При двойном логарифмировании уравнения (2) получаем выражение

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg(k/2.3) + n \cdot \lg \tau_{кин}, \quad (3)$$

которому соответствует прямая линия в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg \tau_{кин})$ . По таким изотермам (рис. 4) для каждого образца отдельно методом наименьших квадратов определены с надежностью 95% кинетические параметры  $n$  и  $-\lg k$  выделения основной кристаллической фазы  $As_2Se_3$  в стеклах с 0,4 ат.% In и после усреднения по образцам представлены в табл. 3.

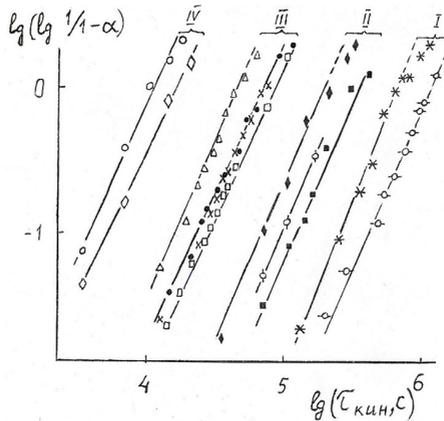


Рис. 4. Кинетические кривые изотермической объемной кристаллизации вторичной основной фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  при 200 (I), 220 (II), 240 (III) и 260 °C (IV) Анализ изотерм  $\alpha(\tau)$  на рис. 3 с использованием уравнения (3) и метода наименьших квадратов.

Fig. 4. Kinetic curves of isothermal volumetric crystallization of the secondary  $As_2Se_3$  major phase from  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  glass at 200 (I), 220 (II), 240 (III) and 260°C (IV)

Analysis of isotherms  $\alpha(\tau)$  in Fig. 3 using equation (3) and the least squares method

Полученные значения кинетического параметра  $n$  свидетельствуют о преимущественно гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов  $As_2Se_3$  в исследуемых стеклах. Морфология роста в виде тонких пластинок характерна для монокристаллов  $As_2Se_3$  и растущих индивидуальных

кристаллов в стекле  $As_2Se_3$ . Вероятно, наноразмерные ассоциаты тригональных структурных единиц  $InSe_{3/2}$  в стекле  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение слоистых кристаллов  $\beta-In_2Se_3$ , в которых атомы In образуют с атомами Se внутри слоев три прочные короткие ионно-ковалентные связи In–Se (энергия связи  $246 \pm 2$  кДж/моль, степень ионности по Полингу  $\sim 18\%$ , согласно нашим расчетам).

Таблица 3

**Кинетические параметры объемной изотермической кристаллизации чистого стекла  $As_2Se_3$  и фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$**

**Kinetic parameters of the volumetric isothermal crystallization of the pure  $As_2Se_3$  glass and phase  $As_2Se_3$  from  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  glass**

| Стекло                        | $As_2Se_3$         | $AsSe_{1,5}In_{0,01}$ |                  |                  |                 |
|-------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------|
|                               | [Школьников, 2020] |                       |                  |                  |                 |
| $t \pm 1^\circ C$             | 240                | 200                   | 220              | 240              | 260             |
| $n$                           | $2,05 \pm 0,11$    | $2,18 \pm 0,04$       | $2,08 \pm 0,02$  | $2,10 \pm 0,07$  | $2,09 \pm 0,05$ |
| $-\lg k$                      | $11,1 \pm 0,6$     | $13,05 \pm 0,05$      | $11,25 \pm 0,24$ | $10,16 \pm 0,18$ | $8,51 \pm 0,19$ |
| $-n^{-1} \cdot \lg k$         | 5,41               | 5,99                  | 5,46             | 4,84             | 4,09            |
| $\lg \tau_{инд}$              | 4,64               | $5,79 \pm 0,08$       | $5,40 \pm 0,07$  | $4,40 \pm 0,04$  | $3,95 \pm 0,06$ |
| $\lg \tau_{0,5,кин} \pm 0,09$ | 5,48               | 5,83                  | 5,30             | 4,68             | 3,89            |

Изотермическое выделение первичной фазы  $In_2Se_3$  в стеклах с 0.4 ат.% In ускоряет кристаллизацию основной фазы  $As_2Se_3$ , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $As_2Se_3$  при  $240^\circ C$ , в  $\sim 2$  раза скрытый период образования фазы  $As_2Se_3$  и в  $\sim 4$  раза кинетический период полупревращения  $\tau_{0,5,кин}$  (табл. 3). Возможно, это связано с высокой дисперсностью первичной фазы  $In_2Se_3$ , заметным сходством слоистых структур, близостью коэффициентов линейного термического расширения  $\sim 1,9 \cdot 10^{-5}$  и  $2,2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$  кристаллов соответственно  $In_2Se_3$  и  $As_2Se_3$  [Popovic et al., 1979]. Изотермическая кристаллизация в стеклах  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  тонкодисперсной первичной фазы  $In_2Se_3$  инициировала гетерогенное объемное зарождение вторичной основной фазы  $As_2Se_3$  с уменьшением термодинамического  $\Delta G^*$  или кинетического барьера зарождения  $\Delta G_a'$  [Школьников, 1980, №3], по сравнению с чистым стеклом  $As_2Se_3$ .

Проанализируем далее температурную зависимость константы скорости валовой кристаллизации  $k(T^{-1})$  для случая гомогенного зарождения и линейного роста кристаллов в изотермических условиях с постоянными скоростями соответственно

$$I = I_0 \cdot \exp(-E_a'/RT), \quad (4)$$

$$u = u_0 \cdot \exp(-E_a''/RT), \quad (5)$$

где  $I_0$ ,  $u_0$  – предэкспоненциальные множители, слабо зависящие от температуры;  $R$  – газовая константа;  $E_a'$  и  $E_a''$  – экспериментальные энергии (энтальпии) активации соответственно зарождения и роста кристаллов при больших переохлаждениях [Школьников, 1980, №2]. При наличии зависимости кинетического параметра  $n$  в уравнении (3), когда  $n \neq f(\infty)$  и  $k \neq f(\infty)$ , влияние отклонений параметра  $n$  на величину валового параметра  $k(I, u)$  можно исключить введением исправленной константы  $k^{1/n}$ , используя для графического анализа следующее выражение:

$$n^{-1} \ln k = n^{-1} \ln A - E_a/RT, \quad (6)$$

где  $A = g I_0 u_0^{n-1}$ ;  $g$  – геометрический фактор роста зародышей;  $E_a$  – эффективная энергия активации валовой кристаллизации.

Методом наименьших квадратов из зависимостей  $n^{-1} \lg k(T^{-1})$  и  $\lg \tau_{\text{инд}}(T^{-1})$  по данным табл. 3 определены эффективная энергия активации  $E_a$  ( $152 \pm 9$  кДж/моль) массовой объемной кристаллизации фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стеклах  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  в интервале температур  $200\text{--}260$  °С и энтальпия активации  $E_a'$  зарождения ( $\alpha \sim 0$ ) кристаллов этой фазы, равная  $157 \pm 7$  кДж/моль и существенно меньшая соответствующей величины ( $170 \pm 9$  кДж/моль [Школьников, 2020]) при кристаллизации чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Так как эффективная величина энергии активации  $E_a$  в изокинетической области температур (параметр  $n$  в уравнении (2) постоянен) равна  $[E_a' + (n - 1) E_a''] / n$  [Школьников, 2017], то при известных величинах  $E_a$  и  $E_a'$  можно определить энергию активации линейного роста кристаллов  $E_a''$  ( $148 \pm 7$  кДж/моль для основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стекле с 0,4 ат.% In). Полученная величина  $E_a''$  удовлетворительно согласуется со средним значением энергии активации ( $146 \pm 6$  кДж/моль) на этапах преимущественного роста ( $\alpha \geq 0,5$ ) кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в этом стекле (табл. 4), найденным методом сечения кинетических кривых на рис. 4 при постоянных значениях степени кристаллизации  $\alpha$ .

Оценим теперь изменение концентрации центров кристаллизации при легировании стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  добавкой 0,4 ат.% In. В соответствии с найден-

ными значениями кинетического параметра  $n$  (табл. 3) в уравнении (2) при гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов  $As_2Se_3$  константа валовой скорости кристаллизации описывается известной формулой

$$k = \pi l N u^2, \quad (7)$$

где  $l$  – толщина растущей пластинки кристалла ( $\sim 10^{-7}$  см для  $As_2Se_3$ );  $N$  – объемная концентрация готовых центров кристаллизации.

Таблица 4

**Энергия активации  $E_a$  изотермической объемной кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  и фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  в интервале 200–260 °C**

**The activation energy  $E_a$  of isothermal volumetric crystallization of  $As_2Se_3$  glass and the  $As_2Se_3$  phase from  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  glass in the range of 200–260 °C**

| Степень кристаллизации $\alpha$ | Стекло $As_2Se_3$ [Школьников, 2020] | Стекло $AsSe_{1,5}In_{0,01}$ |
|---------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
|                                 | $E_a$ , кДж/ моль                    |                              |
| ~0                              | 170±9                                | 157 ±7                       |
| 0,25                            | 144±9                                | 148±7                        |
| 0,50                            | 140±7                                | 145±6                        |
| 0,75                            | 143±8                                | 146±7                        |
| 0,95                            | 143±8                                | 145±6                        |

Оценка концентрации готовых центров  $N$  по формуле (7) с использованием данных  $k$  (табл. 3) при  $n = 2$  дает значения  $\sim 2 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup> для объемной гетерогенной кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  на второй ступени при 240 °C в стекле  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  (при допущении постоянства величины  $u = 2 \cdot 10^{-7}$  см·с<sup>-1</sup>, согласно нашим данным измерения в стекле  $As_2Se_3$  при 240 °C). Для гетерогенной изотермической кристаллизации чистого стекла  $As_2Se_3$  при 240 °C концентрация центров  $N$  равна  $\sim 2 \cdot 10^8$  см<sup>-3</sup>, а рассчитанная по скорости гомогенного зарождения [Школьников, 1980, №3] и индукционному периоду – на три порядка меньше. Следовательно, можно пренебречь вкладом гомогенного зарождения (< 0,02% при 240 °C) кристаллов  $As_2Se_3$  в концентрацию готовых центров  $N$  в формуле (7).

**Выводы**

1. Добавка индия 0,4 ат.% к стеклу  $As_2Se_3$  повышает кристаллизационную способность и изменяет характер массовой изотермической кристаллизации с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов.

2. Изотермическое выделение первичной фазы  $\beta$  –  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в стеклах  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  ускоряет кристаллизацию основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , уменьшая, по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при  $240^\circ\text{C}$ , в  $\sim 2$  раза скрытый период образования основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и в  $\sim 4$  раза кинетический период полупревращения.

3. Ускоряющее влияние добавки 0,4 ат. % In на кристаллизацию стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вызвано в основном снижением термодинамического барьера и энthalпии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на зародившихся преимущественно гомогенно слоистых кристаллах  $\beta$  –  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

### Библиографический список

Боднарь И.В., Ильчук Г.А., Петрусь Р.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Сергинов М. Электрические свойства монокристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и фоточувствительность барьеров Шоттки  $\text{Al}/\text{In}_2\text{Se}_3$  // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43, № 9. С.1179–1182.

Школьников Е.В. Кинетика ступенчатой объемной кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0,28$ ) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43, № 2. С. 172–183.

Школьников Е.В. К кинетике роста кристаллов в стеклах  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6, № 2. С. 153–163.

Школьников Е.В. Кинетика и механизм изотермической кристаллизации полупроводниковых стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Pb}_x$  ( $x = 0,025, 0,13$ ) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2020. Вып. 231. С. 222–237. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.222-237.

Школьников Е.В. Кинетика и механизм линейного роста кристаллов в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 234. С. 267–282. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.267-282.

Школьников Е.В. Кинетика изотермической объемной кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Vix}$  ( $x = 0,01, 0,05$ ) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 238. С. 170–184. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.170-184.

Школьников Е.В. О механизме структурно-химических превращений при растекловывании халькогенидных полупроводников // Структура и свойства некристаллических полупроводников. Труды Шестой Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам, Ленинград, СССР 18–24 ноября 1975 г. Л.: Наука, 1976. С. 78–82.

Школьников Е.В. Полуэмпирический расчет кривых Таммана для кристаллизации стекол  $\text{As}_2\text{X}_3$  и  $\text{TlAsX}_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6, № 3. С. 282–288.

Школьников Е.В., Борисова З.У. Полупроводниковые тонкодисперсные стеклокристаллы на основе селенида мышьяка и олова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 4. С. 670–678

Школьников Е.В., Руми М.А. и Мюллер Р.Л. Рентгеновское исследование кристаллизации полупроводниковых стекол  $\text{AsSe}_x\text{Ge}_y$  // Физика твердого тела. 1964. Т. 6, № 3. С. 798–800.

Li W., Sabino F.P., de Lima F.C., Wang T., Miwa R.H. a. Janotti A. Large disparity between optical and fundamental band gaps in layered  $\text{In}_2\text{Se}_3$  // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 98. P. 165134-1–165134-7.

Lutz H.D., Fischer M., Baldus H.-P., Blachnik R. Zur Polymorphie des  $\text{In}_2\text{Se}_3$  // J. Less Common Metals. 1988. Vol. 143, no. 1–2. P. 83–92.

Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plenkovic B., Celustka B. a. Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides // Journal of Applied Crystallography. 1979. Vol. 12, no. 4. P. 416–420.

### References

Bodnar` I.V., Il`chuk G.A., Petrus` P.Yu., Rud` V.Yu., Rud` Yu.V., Serginov M. Elektricheskie svoystva monokristallov  $\text{In}_2\text{Se}_3$  i fotochuvstvitel`nost` bar`erov Shottki Al/ $\text{In}_2\text{Se}_3$  [Electrical properties of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  single crystals and photosensitivity of Al/ $\text{In}_2\text{Se}_3$  Schottky barriers]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*, 2009, vol. 43, no. 9, pp. 1179–1182. (In Russ.)

Li W., Sabino F.P., de Lima F.C., Wang T., Miwa R.H. a. Janotti A. Large disparity between optical and fundamental band gaps in layered  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Physical Review B*, 2018, vol. 98, pp. 165134-1–165134-7.

Lutz H.D., Fischer M., Baldus H.-P., Blachnik R. Zur Polymorphie des  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . *Journal of the Less Common Metals*, 1988, vol. 143, no. 1–2, pp. 83–92.

Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plenkovic B., Celustka B. a. Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides. *Journal of Applied Crystal-lography*, 1979, vol. 12, no. 4, pp. 416–420.

Shkol`nikov E.V. Kinetika i mekhanizm izotermicheskoi kristallizatsii poluprovodnikovyykh stekol  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Pb}_x$  ( $x = 0,025, 0,13$ ) [Kinetics and mechanism of isothermal crystallization of  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Pb}_x$  ( $x = 0,025, 0,13$ ) semiconductor glasses]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2020, iss. 231, pp. 222–237. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.222-237. (In Russ.)

Shkol`nikov E.V. Kinetika izotermicheskoi ob`emnoi kristallizatsii stekol  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_x$  ( $x = 0,01, 0,05$ ) [Kinetics of isothermal bulk crystallization of  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_x$  ( $x = 0,01, 0,05$ ) glasses]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2022, iss. 238, pp. 170–184. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.170-184. (In Russ.)

Shkol`nikov E.V. Kinetika stupenchatoi ob`emnoi kristallizatsii stekol  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0,28$ ). *Fizika i khimiya stekla*, 2017, vol. 43, no. 2, pp. 172–183.

*Shkol'nikov E.V.* Poluempiricheskiy raschet krivyykh Tammana dlya kristallizatsii stekol  $As_2X_3$  and  $TlAsX_2$  (X-S, Se, Te) [Semi-empirical calculation of Tamman curves for crystallization  $As_2X_3$  and  $TlAsX_2$  (X-S, Se, Te) glasses]. *Fizika i khimiya stekla*, 1980, vol. 6, no. 3, pp. 282–288. (In Russ.)

*Shkol'nikov E.V.* Kinetika i mekhanizm lineinogo rosta kristallov v stekle  $As_2Se_3$  [Kinetics and mechanism of linear crystal growth in  $As_2Se_3$  glass]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoy Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2021, iss. 234, pp. 267–282. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.267-282. (In Russ.)

*Shkol'nikov, E.V., Rumsh, M.A., Myuller R.L.* Rentgenovskoe issledovanie kristallizatsii poluprovodnikovyykh stekol  $AsSexGey$  [X-ray study of crystallization of  $AsSexGey$  semiconductor glasses]. *Soviet Physics Solid State*, 1964, vol. 6, no. 3, pp. 620–622. (In Russ.)

*Shkol'nikov E.V.* K kinetike rosta kristallov v steklakh  $M_2O \cdot SiO_2$  (M = Li, Na, K) [The kinetics of crystal growth in glasses  $M_2O \cdot 2SiO_2$  (Li, Na, K)]. *Fizika i khimiya stekla*, 1980, vol. 6, no. 2, pp. 153–163. (In Russ.)

*Shkol'nikov E.V.* O mekhanizme strukturno-khimicheskikh prevrashchenii pri rassteklovyvanii khalkogenidnykh poluprovodnikov [On the mechanism of structural and chemical transformations during devitrification of chalcogenide semiconductors]. *Struktura i svoystva nekrystallicheskikh poluprovodnikov: Trudy Shestoi Mezhdunarodnoi konferentsii po amorfnyim i zhidkim poluprovodnikam* (Structure and Properties of Non-Crystalline Semiconductors, Proceedings of the 6th International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Leningrad, November 18–24, 1975). L.: Nauka, 1976, pp. 78–82.

*Shkol'nikov E.V., Borisova Z.U.* Poluprovodnikovye tonkodispersnye steklokristally na osnove selenida mysh'iaika i olova [Semiconducting finely dispersed glass crystals based on arsenic selenide and tin selenide]. *Izvestiia AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1966, vol. 2, no. 4, pp. 670–678. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 26.06.2022

---

**Школьников Е.В.** Кинетика изотермической объемной кристаллизации стекла  $As_2Se_3$ , легированного индием // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2022. Вып. 240. С. 277–293. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.240.277-293

При легировании стекла  $As_2Se_3$  оловом, свинцом, висмутом или индием возможна изотермическая объемная кристаллизация полученных стекол в оптимальных условиях. Влияние добавок индия на характер и кинетические параметры кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  изучено недостаточно. Цель работы – сравнительный анализ кинетики изотермической объемной кристаллизации стекол  $As_2Se_3$  и  $AsSe_{1,5}In_{0,01}$  (0,4 ат.% In). Стекла синтезировали методом

вакуумной плавки из особо чистых элементарных веществ с общей массой 7 г в интервале 700–900 °С с последующей закалкой кварцевых ампул с расплавами от 900 °С в потоке воздуха. Кинетику объемной изотермической кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  исследовали в интервале температур 200–260 °С методами измерения плотности, микротвердости, температурной зависимости электропроводности и количественного рентгенофазового анализа закаленных образцов. Анализ кинетики валовой кристаллизации стекол выполнен по данным измерения эффективной плотности с использованием обобщенного уравнения Колмогорова–Аврами. Добавка 0,4 ат.% In к стеклу  $\text{As}_2\text{Se}_3$  изменяла характер кристаллизации с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему и ускоряла расстекловывание основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , уменьшая, по сравнению с чистым стеклом  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , примерно в 2 раза скрытый период выделения фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и в 4 раза кинетический период полупревращения при 240 °С. Влияние легирования индием на изотермическую кристаллизацию стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  проявляется в основном в снижении термодинамического барьера и энергии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на нанокристаллах первичной фазы  $\beta - \text{In}_2\text{Se}_3$ .

**Ключевые слова:** объемная кристаллизация стекол, кинетические параметры изотермической кристаллизации, обобщенное уравнение Колмогорова–Аврами.

**Shkol'nikov E.V.** Kinetics of isothermal volumetric crystallization of indium doped  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehniceskoy Akademii*, 2022, iss. 240, pp. 277–293 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.240.277-293

At doping of glass  $\text{As}_2\text{Se}_3$  with tin, lead, bismuth or indium the isothermal volumetric crystallization of the received glasses in optimum conditions is possible. The influence of additives of indium on character and kinetic parameters of crystallization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass is insufficiently studied. The aim of this work is the comparative analysis of isothermal volumetric crystallization kinetics of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  (0,4 at. % In) glasses. Glasses were synthesized by vacuum melting method from especially pure elemental substances with total mass of 7 g in the range of 700–900 °С with subsequent quenching of quartz ampoules with melts from 900 °С in an air stream. Volumetric isothermal crystallization kinetics of  $\text{AsSe}_{1,5}\text{In}_{0,01}$  glasses were studied in the temperature interval of 200–260 °С by methods of density measurements, microhardness, temperature dependence of conductivity, and quantitative X-ray diffraction analysis of quenched samples. Analysis of the kinetics of volumetric crystallization of glasses was performed according to effective density measurements using the generalized Kolmogorov–Avrami equation. The addition of 0.4 at.% In to the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass changed the crystallization character from surface-

volumetric to uniform throughout the volume and accelerated the devitrification of the main  $As_2Se_3$  phase, reducing about 2 times the latent period of  $As_2Se_3$  phase separation and 4 times the kinetic period of half-transformation at 240 °C in comparison with pure  $As_2Se_3$  glass. The influence of indium doping on isothermal crystallization of  $As_2Se_3$  glass is manifested mainly in reduction of thermodynamic barrier and activation energy of bulk heterogeneous nucleation of lamellar crystals of  $As_2Se_3$  phase on primary phase  $\beta - In_2Se_3$  nanocrystals.

Keywords: volumetric crystallization of glasses, kinetic parameters of isothermal crystallization, generalized Kolmogorov–Avrami equation.

---

**ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич** – профессор кафедры «Химия» Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук, профессор. ORCID ID: 0000-0002-0199-1200. SPIN-код: 2269-3782. Researcher ID: G-8108-2016. Scopus Author ID : Scopus 7003735499.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru

**SHKO'NIKOV Evgeny V.** – DSc. (Chemical), professor, St.Petersburg State Forest University. ORCID ID: 0000-0002-0199-1200. SPIN-code: 2269-3782. Researcher ID: G-8108-2016, Scopus Author ID :Scopus 7003735499.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: eshkolnikov@yandex.ru