

**Е.В. Школьников**

## **КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ЛИНЕЙНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛЕ $As_2Se_3$**

*Введение.* В работах [Школьников, 2017, 2019] исследовано влияние малых добавок олова и свинца на кинетические параметры изотермической объемной кристаллизации стекол на основе  $As_2Se_3$ . Кинетика преимущественно поверхностной кристаллизации стекла  $As_2Se_3$ , используемого в электронной технике и волоконной ИК оптике, изучена методами дифференциальной сканирующей калориметрии и микроскопии с учетом влияния условий синтеза и дисперсности стеклопорошков [Henderson, Ast, 1984; Malek J. et al., 2017].

Влияние величины переохлаждения  $\Delta T$  на механизм и кинетические параметры кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  изучено недостаточно. Цель работы – теоретический анализ результатов экспериментальных исследований кинетики изотермического линейного роста кристаллов в стекле  $As_2Se_3$  в интервале температур 240–330 °С.

*Методика исследования.* Монолитные образцы стекла  $As_2Se_3$  синтезировали методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ с общей массой 7 г в интервале 500–700 °С с последующей закалкой кварцевых ампул с расплавами в воздухе от 700 °С. Стеклообразование и однородность закаленных сплавов контролировали аналогично работе [Школьников, 2014]. Среднюю скорость линейного роста кристаллов определяли с погрешностью  $\pm 5$ –10%, измеряя по ГОСТ 22290–76 с помощью микроскопа толщину закристаллизованного слоя в нескольких точках по периметру скола полированных пластин после термообработки в бюксе с силиконовым маслом.

*Результаты исследования.* При выборе температурного интервала кристаллизации учитывали температуру стеклования  $T_g$  ( $174 \pm 2$  °С) и температуру плавления  $T_m$  ( $375 \pm 2$  °С) выделяющейся фазы стабильного соединения  $\alpha$ - $As_2Se_3$  [Школьников, 2019], а также приближенное равенство кинетических параметров роста кристаллов и вязкого течения стекол при температурах выше температуры декаплинга диффузии и вязкости [Schmelzer et al., 2015].

Экспериментальные изотермы толщины  $l$  поверхностного закристаллизованного слоя в стекле  $As_2Se_3$  от времени термообработки  $\tau$  имели прямолинейный характер по истечении индукционного периода  $\tau_{инд}$ , указывая на кинетический контроль скорости роста поверхностного кристалличе-

ского слоя. Найденные из зависимостей  $l(\tau)$  значения  $\tau_{\text{инд}}$  и средней скорости линейного изотермического роста  $u$  кристаллического слоя представлены в табл. 1. Как видим, экспериментальные значения  $u$  скорости поверхностной кристаллизации полированного стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в приводимой работе являются промежуточными между результатами работ [Malek et al., 2017] и [Henderson, Ast, 1984]. В работе [Malek et al., 2017] определяли линейную скорость роста сферолитов (сферических агрегатов пластинчатых кристаллов) в объеме стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с использованием оптической микроскопии, в работе [Henderson, Ast, 1984] – максимальные значения скорости анизотропного роста индивидуальных кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в сферолитах, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с предварительным селективным травлением аморфной фазы. При наличии в целом согласованности экспериментальных зависимостей  $u(T)$  наблюдается заметное различие скорости роста кристаллов  $u$  (рис. 1, кривые 1–3), вызванное, в основном, различием методик получения образцов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и измерения скорости линейного роста кристаллов в них.

Таблица 1

**Влияние температуры на индукционный период и скорость линейного изотермического роста индивидуальных кристаллов в сферолитах [Henderson, Ast, 1984], сферолитов [Malek et al., 2017] и роста поверхностного кристаллического слоя в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  \***

**The effect of temperature on the induction period and rate of the linear isothermal growth of individual crystals in spherulites [Henderson, Ast, 1984], spherulites [Malek et al., 2017] and growth of surface crystalline layer in the glass  $\text{As}_2\text{Se}_3$  \***

$t \pm 1$ °C	$\tau_{\text{инд}}$		$u$	$u_T(\Phi.1)$	$\lg u_T(\Phi.1) - \lg u$
	ч	с			
240	27	$9,7 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-8}$	-0,35
			$3,4 \cdot 10^{-7}$ [Henderson, Ast, 1984]		-0,58
			$1,3 \cdot 10^{-7}$ [Malek et al., 2017]		-0,16
270	5,0	$1,8 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	-0,23
			$2,4 \cdot 10^{-6}$ [Henderson, Ast, 1984]		-0,46
			$1,2 \cdot 10^{-6}$ [Malek et al., 2017]		-0,12
310	0,5	$1,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-0,06
			$1,1 \cdot 10^{-5}$ [Malek et al., 2017]		+0,08
330	0,083	$3,0 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	-0,11
			$2,0 \cdot 10^{-5}$ [Malek et al., 2017]		+0,13

Примечания:  $u$  – экспериментальные данные Э.Ю. Бессоновой и автора – в первых строках, в следующих строках – из работ [Henderson, Ast, 1984] и [Malek et al., 2017];  $u_T$  – расчет автора по теоретической формуле (1).

Для определения механизма нереконструктивного роста кристаллов в полимерном стекле  $As_2Se_3$  с тригональными структурными единицами  $AsSe_{3/2}$  использовали сравнение экспериментальных зависимостей скорости роста кристаллов  $u$  ( $T$ ) с теоретическими зависимостями, ожидаемыми для известных механизмов.

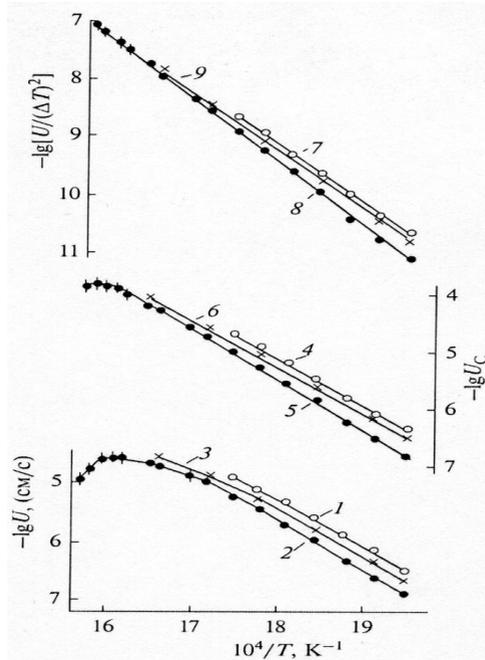


Рис. 1. Температурные зависимости скорости роста  $u$  (1, 2, 3), приведенной скорости  $u_c$  (см. текст) роста кристаллов (4, 5, 6) и величины  $u/\Delta T^2$  (7, 8, 9) в стекле  $As_2Se_3$

Анализ экспериментальных данных  $u$  (см. табл. 2) из работ [Henderson, Ast, 1984] (кривые 1, 4, 7), [Malek et al., 2017] (кривые 2, 5, 8), данных Э.Ю. Бессоновой и автора (кривые 3, 6, 9)

Fig. 1. Temperature dependences of the growth rate  $u$  (1–3), the reduced/the reduced rate  $u_c$  (see text) of the crystal 2.T) growth (4–6), and the value  $u/\Delta T^2$  (7–9) in  $As_2Se_3$  glass

Analysis of the experimental data of  $u$  (see Table 2) from the works [Henderson, Ast, 1984] (curves 1, 4, 7), [Malek et al., 2017] (curves 2, 5, 8), data by Bessonova and the author (curves 3, 6, 9)

Нормальный рост кристаллов с малой энтропией плавления ( $\Delta S_m < 2R$ , где  $R$  – газовая константа) происходит равновероятно в любой точке атомно-шероховатой грани по нормали к ней и наблюдается в жидкостях с малой вязкостью. Для кристаллов с  $\Delta S_m > 4R$ , включая  $As_2Se_3$  (63,5 Дж/моль·К [Школьников, 1983]) плотно упакованные грани согласно [Jackson, Uhlmann, Hunt, 1967] должны быть атомно-гладкими, а анизотропия роста – достаточно выраженной и определяемой дислокациями реального кристалла.

Из сравнения результатов измерения [Malek et al., 2017] и расчета  $lgu$  (табл. 1–2) следует, что скорость стационарного роста пластинчатых (plate-like) кристаллов  $As_2Se_3$  в стекле того же состава при  $t = 240–345$  °C ( $\Delta T = 135–30^\circ$ ) может быть удовлетворительно рассчитана, если в теоретическую формулу [Turnbull, Cohen, 1960] ввести вероятностный фактор  $f$  [Школьников, 1983] роста на ступенях винтовых дислокаций согласно

$$u = f\delta v \cdot \exp(-\Delta G_a''/RT) [1 - \exp(\Delta G/RT)], \quad (1)$$

где  $T$  – абсолютная температура;  $f(T\Delta T)$  – вероятностный фактор, или плотность точек роста (см. ниже и табл. 2);  $\delta$  – элементарное перемещение фронта кристаллизации, принятое равным сумме эффективной толщины полимерно-сетчатого слоя и кратчайшего расстояния между слоями, параллельными плоскости спайности (010). Величина  $\delta$  оценена по структурным данным  $As_2Se_3$  равной  $\sim 0,68$  нм. Уменьшение свободной энергии при кристаллизации  $\Delta G$  на моль  $As_2Se_3$  рассчитано аналогично [Школьников, 2018] и представлено в табл. 2. В качестве величины  $v$  принята основная частота валентных колебаний мостиковых атомов селена, равная согласно колебательным спектрам стекла  $As_2Se_3$   $(6,5–6,4) \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup> в интервале температур 220–358 °C [Arai, Komiyu, Kudo, 1975].

Свободная энергия активации нереконструктивного роста кристаллов  $\Delta G_a''$  при расчете скорости дислокационного роста по формуле (1) принималась равной свободной энергии активации вязкого течения стекла  $\Delta G_\eta^\#$  (Т), найденной по формуле (2) и представленной в табл. 2.

Величина  $\Delta G_\eta^\#$  определена нами по экспериментальным данным вязкости  $\eta$  (Т) стекла  $As_2Se_3$  [Немилов, Петровский, 1963] с использованием наиболее общего уравнения Эйринга:

$$\Delta G_\eta^\# = RT [\ln \eta - \ln (N_A h / V_\eta)], \quad (2)$$

где  $V_\eta$  – мольный объем мостиковых атомов селена ( $\sim 19$  см<sup>3</sup>/грамм-атом Se);  $h$  – постоянная Планка;  $N_A$  – число Авогадро.

Таблица 2

Результаты расчета и измерений скорости роста кристаллов в стекле As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

Results of calculations and measurements of the crystal growth rate in the glass As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

t, °C	lg η (η, П) [Неми- лов, Пет- ровский, 1963]	ΔG <sub>η</sub> <sup>#</sup> ±0,9   ΔG <sub>a</sub> <sup>#</sup> ±0,8   -ΔG±0,2			f·10 <sup>2</sup>	-lg u (u, см/с)			
		кДж/моль				Расчет по формуле (1)	Данные измерений		
							[Malek et al., 2017]	[Henderson, Ast, 1984]	*
240	7,44	109,5	108,9	6,8	3,2	7,05	6,89	6,47	6,70
250	7,02	107,4	108,1	6,4	3,0	6,71	6,66	6,17	6,42
260	6,65	105,6	106,8	6,0	2,8	6,38	6,38	5,89	
270	6,30	104,0	103,7	5,4	2,6	6,08	5,96	5,62	5,85
280	5,90	101,7	102,1	5,2	2,4	5,75	5,70	5,34	
290	5,50	99,2	100,3	4,7	2,2	5,41	5,44	5,10	5,27
300	5,19	97,6	98,6	4,2	2,0	5,28	5,22	4,90	
310	4,85	95,5	96,7	3,7	1,7	4,91	4,99		4,85
317	4,60	93,8	95,5	3,4	1,6	4,76	4,88		
330	4,23	91,6	93,1	2,7	1,3	4,56	4,69		4,48
335	4,08	90,1	92,6	2,4	1,1	4,47	4,67		
345	~3,8	88,7	90,4	1,8	0,85	4,32	4,60		
350	~3,7	88,1	89,4	1,6	0,74	4,43	4,59		

\* Данные Э.Ю. Бессоновой и автора статьи.

Вероятностный фактор *f* для дислокационного роста кристаллов возрастает с увеличением *TΔT* (табл. 2) согласно выражению

$$f = \frac{\delta T \Delta T \Delta H_m}{4\pi\sigma T_m^2 V_M} \tag{3}$$

где σ – поверхностное натяжение стекло–кристалл для торцевой грани пластинчатого кристалла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (1,5·10<sup>-5</sup> Дж/см<sup>2</sup>), определялось с учетом анизотропии роста кристаллов As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в интервале температур 240–350 °C как утроенная величина σ<sub>l</sub> для боковых граней, найденная по соотношению Скапского–Тернбалла (Skapski–Turnbull relation) σ = βΔH<sub>m</sub> / (N<sub>A</sub><sup>1/3</sup> V<sub>m</sub><sup>2/3</sup>). Здесь β – константа, равная 0,2; ΔH<sub>m</sub> – молярная энтальпия плавления; T<sub>m</sub> –

температура плавления;  $V_m$  – мольный объем кристалла. Величины  $\Delta H_m$ ,  $T_m$  и  $V_m$  для кристалла  $As_2Se_3$  приняты равными соответственно 41 кДж/моль, 648 К и 81,4 см<sup>3</sup>/моль. По данным микроскопии [Platakis, Gatos, 1972] рост кристаллов со слоистой структурой  $As_2Se_3$  в стекле 0,9  $As_2Se_3 \cdot 0,1Sb_2Se_3$  в перпендикулярном направлении к плоскости спайности (010) происходил в три раза медленнее, чем вдоль плоскости спайности.

Из сопоставления рассчитанных по формуле (1) и экспериментальных значений скорости  $u$  линейного роста кристаллов в стекле  $As_2Se_3$  (табл. 2) следует, что в интервале температур 300–240 °С с увеличением переохлаждения от 75 до 135° монотонно увеличивается различие результатов нашего расчета и измерения в работе [Henderson, Ast, 1984] максимальной скорости роста индивидуальных кристаллов в сферолитах  $As_2Se_3$ . Вместе с тем наблюдается удовлетворительное согласие результатов расчета и экспериментальных значений  $u$ , недавно полученных в работе [Malek et al., 2017], а также Э.Ю. Бессоновой и автором (табл. 1–2).

Для определения кинетических параметров роста кристаллов в стекле  $As_2Se_3$  выполнили, как и ранее [Школьников, 2018], анализ различными способами экспериментальных зависимостей скорости роста кристаллов от температуры (рис. 1, кривые 1–3). Как видно из табл. 3, эффективная энергия активации роста кристаллов  $E_a$ , определенная из криволинейных зависимостей  $\lg u (T^{-1})$ , возрастает при увеличении переохлаждения  $\Delta T$  (см. способ 1). Графические решения уравнения (1) в координатах  $\lg u_c = f(T^{-1})$ , где  $u_c = u / [1 - \exp(\Delta G / RT)]$  и в координатах  $\lg u_c / \Delta T = f(T^{-1})$  позволяют в соответствии с формулами (1) и (3) исключить влияние не только термодинамического фактора  $1 - \exp(\Delta G / RT)$  (способ 2), но и переохлаждения  $\Delta T$  (см. числитель в формуле (3), способ 3) на скорость роста кристаллов  $As_2Se_3$  и получить прямолинейные зависимости в интервале температур 240–345 °С (рис. 1, линии 4–6) и найти из них значения энтальпии активации линейного роста кристаллов  $\Delta H_a''$  (табл. 3, способы 2 и 3). Близкие к ним результаты (табл. 3, способ 4) получены графическим решением в координатах  $\lg u / \Delta T^2 = \varphi(T^{-1})$  (рис. 1, линии 7–9) уравнения

$$u = A_3 (\Delta T)^2 \cdot \exp(-\Delta H_a'' / RT), \quad (4^*)$$

соответствующего при небольших  $\Delta G$  [Школьников, 1983] приближенному теоретическому уравнению для дислокационного роста кристаллов

$$u = A_T (\Delta T)^2 \cdot \exp(-\Delta G_a'' / RT), \quad (4)$$

где  $A_3 = A_T \cdot \exp(\Delta S_a'' / R)$ ,  $A_T \approx \delta^2 \Delta S_m^2 v / (4\pi \sigma V_M R T_m)$ . Найденное из сопоставления экспериментального  $A_3$  по данным [Malek et al., 2017] и теорети-

ческого множителя  $A_T$  среднее значение энтропии активации дислокационного роста кристаллов  $\Delta S_a''$  равно  $195 \pm 3$  Дж/ (моль · К) в стекле  $As_2Se_3$  ( $t = 240\text{--}345$  °С). Среднее значение энтропии активации вязкого течения  $\Delta S_\eta^\#$  в этом интервале температур, определенное из температурной зависимости  $\Delta G_\eta^\#$  (табл. 2), равно  $198 \pm 3$  Дж/ (моль · К).

Таблица 3

**Экспериментальная энергия активации роста кристаллов в стекле  $As_2Se_3$**   
**Experimental activation energy of crystal growth in glass  $As_2Se_3$**

Энергия активации, кДж/моль		Энтальпия активации линейного роста кристаллов					
Способ 1		Способ 2		Способ 3		Способ 4	
$E_a$	$\Delta T^\circ$	$\Delta H_a''$	$\Delta T^\circ$	$\Delta H_a''$	$\Delta T^\circ$	$\Delta H_a''$	$\Delta T^\circ$
140–150	75–135	$153 \pm 4$	45–135	$176 \pm 5$	45–135	$190 \pm 5$	45–135
142–158	75–135	$156 \pm 3$	75–135	$179 \pm 4$	75–135	$192 \pm 4$	75–135
150–162	75–135	$167 \pm 5$	30–135	$193 \pm 5$	10–135	$207 \pm 5$	10–135

*Примечания.* 1. Анализ экспериментальных данных приводимой работы – в первой строке, в следующих строках – анализ данных из работ [Henderson, Ast, 1984] и [Malek et al., 2017].

2.  $\Delta T^\circ$  – интервал переохлаждений.

Используя найденные величины  $\Delta S_a''$  и известное соотношение  $\Delta G_a'' = \Delta H_a'' - T\Delta S_a''$ , можно рассчитать отсюда по значениям  $\Delta H_a''$  (табл. 3, способ 4) свободную энергию активации роста кристаллов  $\Delta G_a''$ . Полученные значения  $\Delta G_a''$  (107,0 и 86,5 кДж/моль соответственно при 240 и 345 °С) удовлетворительно согласуются со значениями  $\Delta G_a''$  (табл. 2), вычисленными непосредственно по теоретическим значениям предэкспоненциального множителя и экспериментальным значениям скорости роста кристаллов  $u$  [Malek et al., 2017] в формуле (1) при  $f < 1$  (см. табл. 1).

Для определения взаимосвязи кинетических параметров кристаллизации и вязкого течения провели анализ экспериментальных зависимостей  $u$  ( $\eta$ ) для стекла  $As_2Se_3$ . С помощью известного соотношения Стокса–Эйнштейна между коэффициентом самодиффузии и вязкостью переохлажденной жидкости получили на основе теоретической модели роста кристаллов [Turnbull, Cohen, 1960] выражение

$$u = \frac{fkT}{3\pi\eta \delta^2} [1 - \exp(\Delta G / RT)], \quad (5)$$

где  $f$ ,  $\delta$ ,  $\Delta G$  – аналогичны величинам в формуле (1);  $k$  – константа Больцмана.

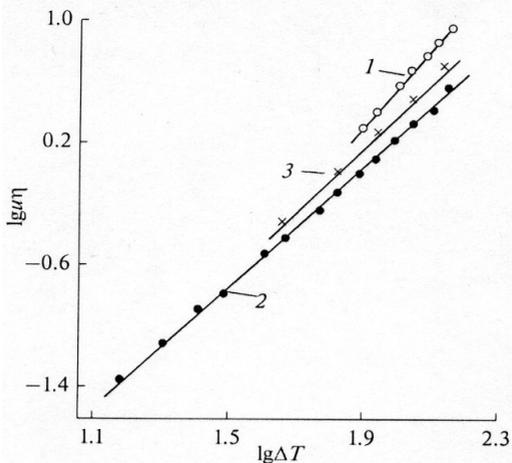


Рис. 2. Графическое решение уравнения  $u\eta = C(\Delta T)^n$  по экспериментальным данным вязкости  $\eta$  [Немилов, Петровский, 1963] и скорости изотермического линейного роста кристаллов  $u$  в стекле  $As_2Se_3$ . Анализ данных  $u$  из работ [Henderson, Ast, 1984] (1), [Malek et al., 2017] (2), Э.Ю. Бессоновой и автора (3)

Fig. 2. Graphical solution of the equation  $u\eta = C(\Delta T)^n$  from the experimental viscosity data [Nemilov, Petrovskii, 1963] and the rate of isothermal linear growth of the crystals  $u$  in  $As_2Se_3$  glass. Analysis of  $u$  data from [Henderson, Ast, 1984] (1), [Malek et al., 2017] (2), Bessonova and the author

Выражение (4) при небольших  $\Delta G$  переходит с учетом формулы (3) в приближенную зависимость

$$u\eta = c(\Delta T)^n, \quad (6)$$

где  $c$  – константа стекла,  $n \approx 2$  для дислокационного роста кристаллов.

Графическое решение (рис. 2) уравнения (6) по экспериментальным данным вязкости  $\eta$  [Немилов, Петровский, 1963], скорости линейного роста индивидуальных кристаллов в сферолитах [Henderson, Ast, 1984], скорости роста сферолитов [Malek et al., 2017] и поверхностного закристаллизованного слоя (данные Э.Ю. Бессоновой и автора, см. табл. 2) дает соответственно значения  $n = 2,6, 2,0$  и  $2,1$  при  $\Delta T = 75-135, 25-135$  и  $45-135^\circ$  для кристаллизации стекла  $As_2Se_3$ . Полученные значения  $n = 2,0$  и  $2,1$  (линии 2 и 3, рис. 2) согласуются с дислокационным механизмом роста кристаллов в стеклах [Jackson, Uhlmann, Hunt, 1967].

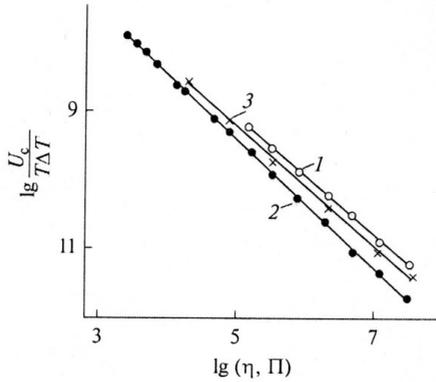


Рис. 3. Графическое решение уравнения  $u / [1 - \exp(\Delta G / RT)] T\Delta T = b / \eta^m$  по экспериментальным данным вязкости  $\eta$  [Немилов, Петровский, 1963] и скорости изотермического линейного роста кристаллов  $u$  в стекле  $As_2Se_3$  (обозначения кривых 1–3 см. рис. 2)

Fig. 3. Graphical solution of the equation  $u / [1 - \exp(\Delta G / RT)] T\Delta T = b / \eta^m$  according to the experimental data on viscosity [Nemilov, Petrovskii] and the rate of isothermal linear growth of the crystals  $u$  in the  $As_2Se_3$  glass (see descriptions of curves 1–3 in Fig. 2)

К такому же заключению о механизме роста кристаллов в стекле  $As_2Se_3$  приводит анализ экспериментальных зависимостей  $u$  ( $\eta$ ) графическим решением уравнения

$$u / [1 - \exp(\Delta G / RT)] T\Delta T = b / \eta^m, \quad (7)$$

полученного комбинированием формул (5) и (3) с введением дополнительного параметра  $m$  (показателя степени при вязкости  $\eta$ ) для проверки соотношения (7) между скоростью роста кристаллов и вязкостью стекла [Школьников, 1983]. В уравнении (7)  $m$  и  $b$  – константы в нешироком температурном интервале, определяемые свойствами стекла и образующегося кристалла. Найденные значения (рис. 3) показателя  $m$  по экспериментальным данным  $u$  [Malek et al., 2017], Э.Ю. Бессоновой и автора равны соответственно 0,96 и 0,93 и близки к теоретическому значению  $m = 1$  выше температуры декаплинга диффузии и вязкости. Показатель  $m$ , определенный по данным скорости роста индивидуальных кристаллов в сферолитах  $As_2Se_3$  [Henderson, Ast, 1984] и данным вязкости [Немилов, Петровский,

1963], заметно ниже (0,87). Согласно электронно-микроскопическим наблюдениям [Henderson, Ast, 1984] в интервале 240–350 °С изотермический рост индивидуальных кристаллов  $As_2Se_3$  в сферолитах происходил двумерно в форме пластин постоянной толщины. Поэтому провели анализ экспериментальных данных  $u(T)$  в табл. 3 на возможность механизма роста кристаллов с поверхностной двумерной нуклеацией (two-dimensional surface nucleated growth, или 2Dsg–model), экспериментально доказанного при изучении бездислокационных граней кристаллов серебра [Budewski et al., 1966] и весьма вероятного для процесса поверхностной кристаллизации стекла  $PtAs_2Se_2$  при переохлаждениях больше 120° [Школьников, 2018].

2Dsg – механизм вероятен при  $\Delta S_m > 4R$  для послойного роста анизотропных кристаллов, лимитируемого образованием двумерных зародышей (ступеней роста) на атомно-гладкой поверхности раздела кристалл–жидкость по уравнению

$$u = C \cdot \exp(-E/RT) \cdot \exp(-B/T\Delta T), \quad (8)$$

где  $C$  – коэффициент, слабо зависящий от температуры;  $E$  – энергия активации кристаллизации (для  $As_2Se_3$  принята равной  $\Delta G_{\eta}^{\#}$ , табл. 2);  $B = \pi\delta\sigma^2 V_M / 3k\Delta S_m$ ;  $\delta$  – толщина двумерного зародыша. Графическое решение уравнения (8) в координатах  $\ln u + (\Delta G_{\eta}^{\#} / RT) = f(10^5 / T\Delta T)$  при наличии 2Dsg – механизма роста кристаллов должно давать прямые линии. Как видно из рис. 4 (линия 1), прямолинейная зависимость наблюдается лишь при использовании экспериментальных данных [Henderson, Ast, 1984] для роста индивидуальных кристаллов  $As_2Se_3$  в сферолитах.

Таким образом, при одинаковых переохлаждениях 75–135° в стекле  $As_2Se_3$  послойный рост кристаллов может происходить по механизму поверхностной двумерной нуклеации Henderson, Ast, 1984] или по дислокационному механизму (анализ данных [Malek et al., 2017] и приводимой работы). По нашему мнению, отмеченное различие механизмов роста кристаллов связано с тем, что авторы работы [Henderson, Ast, 1984] измеряли в стекле  $As_2Se_3$  максимальную скорость (параллельно плоскости спайности) бокового двумерного роста совершенных и чистых (99, 999%) индивидуальных кристаллов  $As_2Se_3$  с плоскими треугольными гранями без готовых ступеней роста, образуемых дислокациями. Ступени роста эти ученые наблюдали в электронный микроскоп только на некоторых кристаллах при  $\Delta T < 25^\circ$ . В работе [Malek et al., 2017] и в данной работе измеряли усредненную скорость анизотропного роста в основном реальных кристаллов, определяющих соответственно линейный рост сферолитов и поверхностного закристаллизованного слоя.

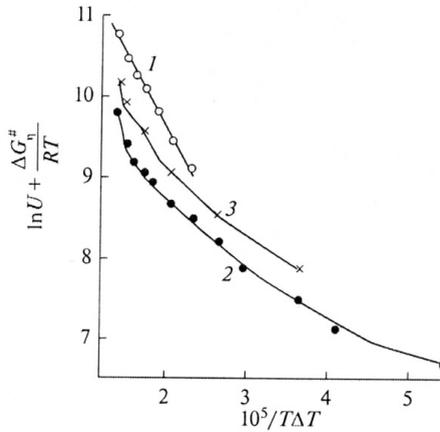


Рис. 4. Графическое решение уравнения  $u = C \cdot \exp(-\Delta G_n^\# / RT) \cdot \exp(-B / T\Delta T)$  по экспериментальным данным вязкости [Немилов, Петровский, 1963] и скорости изотермического линейного роста кристаллов  $u$  в стекле  $As_2Se_3$  (обозначения кривых 1–3 см.рис. 2)

Fig. 4. Graphical solution of the equation  $u = C \cdot \exp(-\Delta G_n^\# / RT) \cdot \exp(-B / T\Delta T)$  according to the experimental data of viscosity [Nemilov, Petrovskii, 1963] and the rate of isothermal linear growth of crystals  $u$  in the  $As_2Se_3$  glass (see curves 1–3 in Fig. 2)

Для изотермического линейного роста сферолитов [Malek et al., 2017] и поверхностного кристаллического слоя (данные Э.Ю. Бессоновой и автора) в стекле  $As_2Se_3$  при переохлаждении  $25-135^\circ$  ( $T < T_{u \max}$ ) поверхностная двумерная нуклеация мало вероятна (рис. 4, кривые 2 и 3) и более вероятен механизм роста кристаллов на винтовых дислокациях в соответствии с формулами (1) и (3). При температурах выше  $T_{u \max}$  ( $350^\circ C$ ) в массивных стеклах и стеклопорошках  $As_2Se_3$  [Henderson, Ast, 1984] преобладает одномерный рост индивидуальных кристаллов в форме прутков (rod-like) с ориентацией по радиальным направлениям в сферолитах.

#### Выводы

1. Выполнен теоретический анализ экспериментальных зависимостей скорости линейного роста кристаллов  $As_2Se_3$  от температуры и вязкости стекла  $As_2Se_3$ . В интервале температур  $240-345^\circ C$  (переохлаждение

$\Delta T = 135\text{--}30^\circ$ ) для линейного роста сферолитов и поверхностного кристаллического слоя в массивном стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вероятен дислокационный механизм.

2. Для индивидуальных кристаллов с бездислокационными гранями в сферолитах  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вероятен механизм роста в форме пластин (plate-like) с поверхностной двумерной нуклеацией (2Dsg-model).

3. Скорость линейного роста кристаллов в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при  $240\text{--}345^\circ\text{C}$ , теоретически рассчитывается, если в формулу Тернбала-Коэна ввести вероятностный фактор  $f(T/\Delta T)$  роста на ступенях винтовых дислокаций, а свободную энергию активации роста кристаллов  $\Delta G_a''(T)$  принять равной кинетическому барьеру при вязком течении стекла  $\Delta G_\eta^\#(T)$  в уравнении Эйринга.

### Библиографический список

Немилов С.В., Петровский Г.Т. Исследование вязкости стекол системы селен-мышьяк // Журнал прикладной химии. 1963. Т. 36. №5. С. 977–981.

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. О взаимосвязи структурно-химических особенностей и кинетических параметров кристаллизации стекла // Стеклообразное состояние. Труды VII Всесоюз. совещания. Л.: Наука, 1983. С. 131–135.

Школьников Е.В. Структурно-химическая модель полупроводниковых стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0,3$ ) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2014. Вып. 208. С. 162–171.

Школьников Е.В. Механизм поверхностной изотермической кристаллизации стекол  $\text{TlAsS}_2$  и  $\text{TlAsSe}_2$  // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2018. Вып. 222. С. 228–239. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.228-239

Школьников Е.В. Кинетика ситаллизации полупроводниковых стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x = 0,13, 0,20$ ) // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 226. С. 208–221. DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.208-221.

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

Arai T., Komiya S., Kudo K. Temperature dependence of vibrational spectra in crystalline, amorphous and liquid  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // Journal of Non-Crystalline Solids. 1975. Vol. 18. No. 2. P. 289–294.

Budewski E., Bostanoff B., Vitanoff T., Stoinoff Z., Kotzewa A., Kaischew R., Zweidimensionale Keimbildung und Ausbreitung von Monoatomaren Schichten

versetzungsfreien (100)–Flächen von Silbereinkristallen // *Physica Status Solidi (B)*. 1966. Vol. 13, no. 2. P. 577–588.

*Henderson D.W., Ast D.G.* Viscosity and crystallization kinetics of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984. Vol. 64, no. 1. P. 43–70.

*Jackson K.A., Uhlmann D.R., Hunt J.D.* On the nature of crystal growth from the melt // *Journal of Crystal Growth*. 1967. Vol. 1, no. 1. P. 1–36.

*Malek J., Shanelova J., Martinkova S., Pilny P., Kostal P.* Crystal growth velocity in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  supercooled liquid // *Crystal Growth and Design*. 2017. Vol. 17, no. 9. P. 4990–4999.

*Platakis N.S., Gatos R.C.* Devitrification characteristics of the semiconductor system  $(1-x)\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot x\text{Sb}_2\text{Se}_3$  // *Journal of Electrochemical Society* 1972. Vol. 119, no. 7. P. 914–920.

*Schmelzer Ju. W.P., Abyzov A.S., Fokin V.M., Schick Ch., Zanotto E.D.* Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015. Vol. 429. P. 45–53.

*Turnbull D., Cohen M.H.* Crystallization kinetics and glass formation // *Modern aspects of the vitreous state* / ed. J.D. MacKenzie. London: Butterworth and Co. Publishers Ltd, 1960. P. 38–62.

## References

*Nemilov S.V., Petrovskii G.T.* Issledovanie vyazkosti stekol sistemy As–Se [The viscosity study of glasses of the As–Se system. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1963, vol. 36, no. 5, pp. 977–981. (In Russ.).

*Shkol'nikov E.V.* K kinetike rosta kristallov v steklakh  $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [The kinetics of crystal growth in glasses  $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )]. *Fizika i himiya stekla*, 1980, vol. 6, no. 2, pp. 153–163. (In Russ.).

*Shkol'nikov E.V.* O vzaimosvyazi strukturno-khimicheskikh osobennostei i kineticheskikh parametrov kristallizatsii stekla [On the relationship of structural – chemical characteristics and kinetic parameters of the glass crystallization]. *Stekloobraznoe sostoyanie: trudy VII Vsesoyuznogo soveshchaniya*. Leningrad: Nauka, 1983, pp. 131–135. (In Russ.).

*Shkol'nikov E.V.* Strukturno-khimicheskaya model' poluprovodnikovyx stekol  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0,3$ ) [Structural-chemical model of semiconducting glasses  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0,3$ )]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicheskoy Akademii*, 2014, is. 208, pp. 162–171 (In Russ.).

*Shkol'nikov E.V.* Mechanism of surface isothermal crystallization of  $\text{TlAsS}_2$  и  $\text{TlAsSe}_2$  glasses. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicheskoy Akademii*, 2018, is.222, pp. 228–239 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.228-239.

*Shkol'nikov E.V.* Kinetics of sitalization of semiconducting  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$  ( $x = 0, 13, 0, 20$ ) glasses. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicoskoj Akademii*, 2019, is. 226, pp. 208–221 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.208-221.

*Shkol'nikov E.V.* Kinetics and mechanism of isothermal crystallization of  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Pb}_x$  ( $x = 0.025, 0.13$ ) semiconductor glasses. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicoskoj Akademii*, 2020, is. 231, pp. 222–237 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.222-237

*Arai T., Komiya S., Kudo K.* Temperature dependence of vibrational spectra in crystalline, amorphous and liquid  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975, Vol. 18, no. 2, pp. 289–294.

*Budewski E., Bostanoff B., Vitanoff T., Stoinoff Z., Kotzawa A., Kaischew R.* Zweidimensionale Keimbildung und Ausbreitung von Monoatomaren Schichten versetzungs-freien (100)-Flächen von Silbereinkristallen. *Physica Status Solidi (B)*, 1966, vol. 13, no. 2, pp. 577–588.

*Henderson D.W., Ast D.G.* Viscosity and crystallization kinetics of  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1984, vol. 64, no. 1, pp. 43–70.

*Jackson K.A., Uhlmann D.R., Hunt J.D.* On the nature of crystal growth from the melt. *Journal of Crystal Growth*, 1967, vol. 1, no. 1, pp. 1–36.

*Malek J., Shanelova J., Martinkova S., Pilny P., Kostal P.* Crystal growth velocity in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  supercooled liquid. *Crystal Growth and Design*, 2017, vol. 17, no. 9, pp. 4990–4999.

*Platakis N.S., Gatos R.C.* Devitrification characteristics of the semiconductor system  $(1-x)\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot x\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, vol. 119, no. 7, pp. 914–920.

*Schmelzer Ju. W.P., Abyzov A.S., Fokin V.M., Schick Ch., Zanotto E.D.* Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, vol. 429, pp. 45–53.

*Turnbull D., Cohen M.H.* Crystallization kinetics and glass formation. *Modern aspects of the vitreous state*. Ed. J.D. MacKenzie. London: Butterworth and Co. Publishers Ltd, 1960, pp. 38–62.

Материал поступил в редакцию 15.01.2021

---

**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

Ранее исследовано влияние малых добавок олова и свинца на кинетические параметры изотермической объемной кристаллизации стекол на основе  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Кинетика преимущественно поверхностной кристаллизации стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,

используемого в электронной технике и волоконной ИК оптике, изучалась методами дифференциальной сканирующей калориметрии и микроскопии. Влияние величины переохлаждения  $\Delta T$  на механизм и кинетические параметры кристаллизации стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  изучено недостаточно. Автором статьи выполнен теоретический анализ экспериментальных зависимостей скорости линейного роста кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  от температуры и вязкости стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . На основе анализа существующих данных и приводимой работы показано, что в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при переохлаждениях  $\Delta T = 30\text{--}135^\circ$  вероятен дислокационный рост кристаллов в форме сферолитов. Для индивидуальных пластинчатых кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с бездислокационными гранями внутри сферолитов при  $\Delta T = 75\text{--}135^\circ$  вероятен механизм роста с поверхностной двумерной нуклеацией, или 2Dsg-model. Скорость линейного роста кристаллов в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при  $240\text{--}345^\circ\text{C}$  теоретически рассчитывается, если в формулу Тернбала–Коэна ввести вероятностный фактор  $f(T\Delta T)$  роста на ступенях винтовых дислокаций, а свободную энергию активации роста кристаллов  $\Delta G_a''(T)$  принять равной кинетическому барьеру при вязком течении стекла  $\Delta G_\eta^\#(T)$  в уравнении Эйринга.

**Ключевые слова:** измерение и теоретический анализ скорости изотермического роста кристаллов, влияние переохлаждения на механизм линейного роста кристаллов в стеклах.

**Shkol'nikov E.V.** Kinetics and mechanism of linear crystal growth in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicoskoj Akademii*, 2021, is. 234, pp. 267–282 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.267-282

The influence of small additions of tin and lead on the kinetic parameters of isothermal bulk crystallization of glasses based on  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . The kinetics of mainly surface crystallization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass used in electronic engineering and fiber IR optics has been studied by differential scanning calorimetry and microscopy. The influence of the supercooling value  $\Delta T$  on the mechanism and kinetic parameters of crystallization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass is not sufficiently studied, The theoretical analysis of the experimental dependences of the linear growth rate of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  crystals on the temperature and viscosity of the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass has been performed. In the temperature range  $240\text{--}345^\circ\text{C}$  (overcooling  $135^\circ\text{--}30^\circ$ ), a dislocation mechanism has appeared to be probable for the linear growth of spherulites and the surface crystallized layer in the bulk  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass. For individual crystals with dislocation-free faces in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  spherulites, the lamellar (plate-like) growth mechanism with surface two dimensional nucleation (2Dsg model) appeared to be probable. The linear growth rate in glass  $\text{As}_2\text{Se}_3$  at  $240\text{--}345^\circ\text{C}$  can be theoretically calculated, if we introduce the probability factor  $f(T\Delta T)$  to the Turnbull–Cohen formula of the growth on the steps of screw dislocations and assume the free activation energy for the crystal growth

$\Delta G_a''(T)$  to be equal to the kinetic barrier at the viscous flow of the glass  $\Delta G_n^\#(T)$  in the Heiring equation.

Key words: measurement and theoretical analysis of the rate of isothermal crystal growth, the effect of overcooling on the mechanism of linear crystal growth in glasses.

---

**ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич** – профессор кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета, доктор химических наук, профессор. 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

**SHKOL'NIKOV Evgeny V.** – DSc. (Chemical), professor, St. Petersburg State Forest University. SPIN-code: 2269-3782. Researcher ID : G-8108-2016, Scopus Author ID :Scopus7003735499.

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