

**Е.В. Школьников****КИНЕТИКА ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
СТЕКОЛ  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  ( $x = 0,01, 0,05$ )**

*Введение.* Полупроводниковое стекло  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , используемое в волоконной ИК оптике и электронной технике, при термообработке значительно выше температуры стеклования  $T_g$  ( $174 \pm 3$  °С) кристаллизуется преимущественно с поверхности [Школьников, 2021]. При легировании стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  оловом [Школьников, 2019], свинцом [Школьников, 2020] или висмутом [Школьников, Бессонова, 1976] возможна изотермическая объемная кристаллизация стекол в оптимальных условиях.

Влияние концентрации висмута на характер и кинетические параметры кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  изучено недостаточно.

Цель исследования – сравнительный анализ кинетики изотермической объемной кристаллизации стекол  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  ( $x = 0,01$  и  $0,05$ ) с использованием данных [Школьников, Бессонова, 1976] и дополнительного исследования объемной кристаллизации стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , легированного 0,4 и 2 ат. % Вi.

*Методика исследования.* Стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$ , называемые далее стеклами соответственно I и II, синтезировали методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ общей массой 7 г в интервале 700–900 °С с последующей закалкой кварцевых ампул с расплавами в воздухе от 700 °С. Стеклообразование и однородность закаленных сплавов контролировали с помощью инфракрасного микроскопа МИК-1. Концентрацию висмута в стеклах проверяли методом эмиссионного спектрального анализа. Для уменьшения времени достижения образцами заданной температуры термообработку быстро кристаллизующихся образцов проводили в предварительно нагретых бюксах с силиконовым маслом. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-2 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Эффективную плотность  $d$  кристаллизующихся стекол определяли при комнатной температуре гидростатическим взвешиванием в толуоле, микротвердость  $H$  измеряли на приборе ПМТ-3. Удельную электропроводность  $\sigma$  полупроводниковых сплавов измеряли в изотермических условиях в интервале 20–100 °С или 20–200 °С с помощью моста постоянного тока Р4060.

*Результаты исследования.* Температурный интервал кристаллизации стекол выбирали с учетом результатов ДТА, представленных для стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  ( $T_g = 172 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  ( $T_g = 175 \pm 2^\circ\text{C}$ ) на рис. 1. Для термограмм нагревания измельченных стекол со скоростью 2–11 град/мин характерно наличие экзотермического эффекта кристаллизации при 270–350 °С и эндотермического эффекта плавления основной моноклинной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 370–375 °С. На термограммах нагревания стеклопорошков  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  наблюдали еще слабый экзотермический эффект кристаллизации при  $250 \pm 5^\circ\text{C}$ .

По данным РФА стеклокристаллических материалов  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  ( $x \leq 0,1$ ) первичной кристаллической фазой является  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (температура плавления  $\sim 708^\circ\text{C}$ ) с ромбоэдрической слоистой структурой типа тетрадимита. Взаимная растворимость  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в кристаллическом состоянии не превышает 1 мол.% [Babanly et al., 2012]. Добавка 0,4 ат. % Bi увеличивала склонность стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  к поверхностной кристаллизации, которая происходила быстрее объемного превращения и затрудняла его исследование. Для исключения вклада поверхностной кристаллизации в измеряемые свойства стекол I с 0,4 ат.% Bi удаляли механически внешний закристаллизованный слой. Изотермическая кристаллизация монолитного стекла II с добавкой 2 ат.% Bi происходила равномерно по всему объему в температурном интервале 210–260 °С.

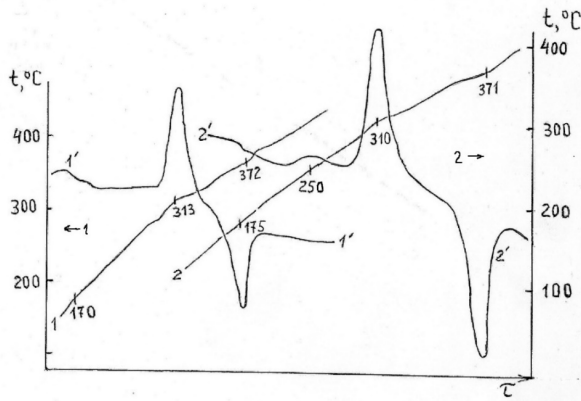


Рис. 1. Термограммы кристаллизации и плавления стеклопорошков  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  (1, 1') и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  (2, 2') при скорости нагревания соответственно 5,0 и 4,4 град/мин

Fig. 1. Thermograms of crystallization and melting of glass powders  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  (1, 1') and  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  (2, 2') at a heating rate of 5,0 and 4,4 deg/min, respectively

Кинетику изотермической кристаллизации стекол I (0,4 ат.% Bi, 5 образцов) и II (2 ат. % Bi, 10 образцов разных плавок) исследовали в низкотемпературном интервале 210–260 °С с повышенной склонностью к объемному зарождению кристаллов и низкой скоростью их роста [Школьников, 1983]. Характерные экспериментальные данные представлены в табл. 1, 2.

При изотермической кристаллизации стекол II происходило выделение тонкодисперсной фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  на первой ступени и основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на второй ступени. На это указывали изменение плотности закаленных стекол и стеклокристаллических материалов на различных этапах кристаллизации (табл. 2) и результаты РФА (межплоскостные расстояния  $d(hkl)$  интенсивных рефлексов для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , равные 3,54, 3,03, 2,23, 2,06, 1,90 и 1,71 Å; для  $\text{As}_2\text{Se}_3$  соответственно 4,98, 2,88, 2,84, 1,80, 1,78 и 1,72 Å). Из-за низкого содержания висмута в стекле I при кристаллизации фиксировали 3–4 наиболее интенсивных рентгеновских рефлекса фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с массовой долей до ~ 4%. Результаты измерения микротвердости и микроскопические наблюдения свидетельствовали об однородности стеклокристаллических материалов (ситаллов) и высокой дисперсности кристаллических фаз.

Таблица 1

**Данные кинетики объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  при 240 °С**

**Data on the kinetics of volumetric crystallization of glass  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  at 240 °С**

Номер этапа	Время, ч	$H \pm 3$ , кг/мм <sup>2</sup>	$-\lg\sigma_{293}$ (Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )	$\lg\sigma_0 \pm 0,1$	$E_\sigma \pm 0,03$ , эВ	$d \pm 0,003$ , г / см <sup>3</sup>	$P_d$ , % $\text{As}_2\text{Se}_3$	Фазовый состав по данным РФА
1	0	140	12,1	3,0	1,76	4,644		Аморфная фаза
2	17	141	12,1	3,2	1,78	4,650		$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
3	40	141	12,2	3,1	1,77	4,654	0 ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	
4	50	140	12,2	2,6	1,72	4,663	5	$\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{As}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
5	70	118	12,3	2,4	1,71	4,703	27	
6	82	91	12,3	2,6	1,74	4,743	51	
7	106	80	12,4	3,2	1,82	4,787	75	
8	131	66	12,6	3,1	1,85	4,830	99	
9	171	64	12,9	3,2	1,88	4,832	100 ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	
10	190	65	13,2	3,3	1,92	4,831		

Таблица 2

Данные кинетики объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  при 210 °С

Data on the kinetics of volumetric crystallization of  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  glass at 210 °С

Номер этапа	Время, ч	$H \pm 3,$ кг/мм <sup>2</sup>	$-\lg\sigma_{293}$		$E_{\sigma} \pm 0,03,$ эВ	$d \pm 0,002,$ г/см <sup>3</sup>	$P_d,$ %	Фазовый состав по дан- ным РФА
			$\lg\sigma_0 \pm 0.1$ ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ )					
1	0	140	11,5	3,2	1,73	4,775		Аморфная фаза
2	13	139	11,4	3,4	1,74	4,775	0	
3	37	141	11,5	3,0	1,71	4,789	29	$\text{Bi}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
4	50	139	11,5	3,1	1,70	4,807	66	
5	58	131	11,4	2,7	1,66	4,817	88	
6	60	130	11,5	2,5	1,65	4,823	100( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ )	
7	62	130	11,5	2,2	1,62	4,823		$\text{Bi}_2\text{Se}_3, \text{As}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
8	70	126	11,4	2,3	1,63	4,832	6	
9	76	121	10,9	0,1	1,29	4,844	13	
10	90	116	10,1	-1,7 3,8*	0,99 1,84*	4,879	34	
11	95	111	9,8	-2,4 3,7*	0,88 1,81*	4,893	43	
12	105	97	9,4	-2,5	0,73	4,922	61	
13	161	85	9,3	2,0	1,46	4,985	99	
14	175	83	10,2	1,4 4,5*	1,40 1,93*	4,986	100( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	
15	210	80	11,5	1,5 4,8*	1,53 2,03*	4,948		

\* В интервале 100–200 °С.

По данным РФА и оптической микроскопии при изотермической кристаллизации стекол имеется индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$  ( $40 \pm 3$  ч для стекла I при 240 °С,  $13 \pm 2$  ч для стекла II при 210 °С), в котором практически не изменялись плотность, микротвердость и параметры удельной электропроводности  $E_{\sigma}$ ,  $\sigma_0$  и  $-\lg\sigma_{293}$  (табл. 1–2) в выражении  $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{\sigma}/2kT)$  для собственной проводимости полупроводников.

Выделение первичной фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с более высокой плотностью ( $7,66 \text{ г/см}^3$ ) приводит к постепенному повышению эффективной плотности (в итоге на 1,0%) закаленных стеклокристаллических материалов без существенного изменения микротвердости и параметров удельной электропроводности (табл. 2, этапы 3–7).

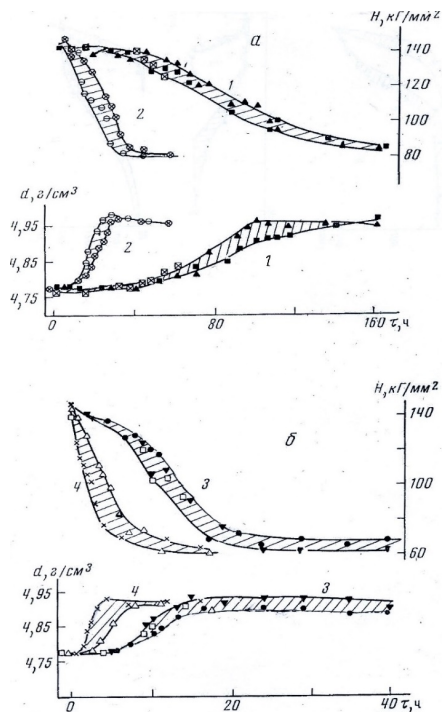


Рис. 2. Зависимости измеренных при  $20^\circ\text{C}$  плотности  $d$  и микротвердости  $H$  кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$  от времени термообработки при  $a - 210$  (1),  $225^\circ\text{C}$  (2),  $b - 240$  (3),  $260^\circ\text{C}$  (4)  
Различные обозначения точек соответствуют образцам разных плавок

Fig. 2. Dependences of the crystallizing glass  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$  measured at  $20^\circ\text{C}$  density  $d$  and microhardness  $H$  on the heat treatment time at  $a - 210$  (1),  $225$  (2),  $b - 240$  (3),  $260^\circ\text{C}$  (4)

Different point designations correspond to samples of different swimming trunks

Согласно [Chen et al., 2011] селенид висмута – широко используемый термоэлектрик и перспективный топологический изолятор с проводящей поверхностью имеет переменный состав  $\text{Bi}_{2+x}\text{Se}_3$  с узкой областью гомогенности. Идеальный стехиометрический монокристалл  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в объеме является полупроводником с запрещенной зоной  $\sim 0,3\text{эВ}$ . Вакансии селена в реальных кристаллах низкоомного селенида висмута  $n$ -типа действуют как доноры электронов.

Из-за малого содержания фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  характер изменения плотности и микротвердости (рис. 2) определяется кристаллизацией вторичной основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Выделение фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вызывает постепенное повышение эффективной плотности (в итоге на 3,4%) и значительное понижение микротвердости стеклокристаллисталлических материалов с 2 ат. %Bi, как и при кристаллизации чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . По данным [Федотова, Школьников, 1978] химическая стойкость ситаллов  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  не зависит от степени кристаллизации и в 3–4 раза выше, чем полностью закристаллизованного стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

При изотермическом расстекловывании эффективная плотность закаленных ситаллов возрастала на первой и второй ступенях, приближаясь к предельным значениям (табл. 1, 2). Величину степени объемной кристаллизации  $\alpha_d$  определяли по формуле

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

где  $d_0$ ,  $d_\tau$  и  $d_\infty$  – плотность материала соответственно в исходном состоянии, в данный момент превращения  $\tau$  и в конце расстекловывания анализируемой фазы. Результаты определения процента объемной кристаллизации  $P_d = 100\alpha_d$  для фаз  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  представлены в табл. 1, 2.

Изотермы  $\alpha_d(\tau)$  в виде  $s$ -образных кривых анализировали на основе уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного нами на ступенчатые изотермические превращения в следующем виде:

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

где  $\alpha_i$  – степень завершенности кристаллизации по отношению к анализируемой  $i$ -фазе;  $k_i$ ,  $n_i$  – константа валовой скорости и кинетический параметр кристаллизации  $i$ -фазы;  $\tau_{\text{кин}i}$  – кинетическое время кристаллизации, определяемое разностью общего времени термообработки  $\tau$  и индукционного периода  $\tau_{\text{инд}}$  кристаллизации  $i$ -фазы. При выводе уравнения Колмогорова–Аврами предполагалось отсутствие индукционного периода превращения. Наличие индукционного периода на экспериментальных изотермах  $\alpha(\tau)$  приводит к завышению значений параметра  $n$  валовой кристаллизации стекол.

После двойного логарифмирования из уравнения (2) получаем уравнение

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg(k/2,3) + n \cdot \lg \tau_{кин}, \quad (3)$$

которое решали графически (см. рис. 3) для нахождения кинетических параметров  $n$  и  $\lg k$ .

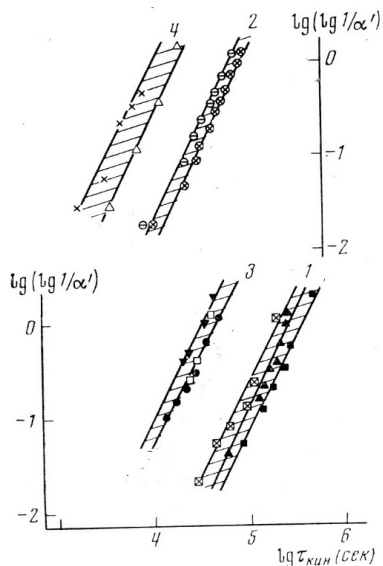


Рис. 3. Графическое решение уравнения (3) для изотермической объемной кристаллизации основной фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  при 210 (1), 225(2), 240(3) и 260°C (4)

Fig. 3. Graphical solution of equation (3) for isothermal bulk crystallization of the main phase  $As_2Se_3$  from  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  glass at 210 (1), 225(2), 240(3) and 260°C (4)

Методом наименьших квадратов по прямолинейным участкам изотерм (см. рис. 3) для исследованных образцов определены с надежностью 95% средние кинетические параметры  $n$  и  $-\lg k$  для кристаллизации вторичной основной фазы  $As_2Se_3$  в стеклах I и II (табл. 3). Полученные значения кинетического параметра  $n$  указывают на преимущественно гетерогенное зарождение и двумерный рост кристаллов  $As_2Se_3$  в стеклах I и II. Рост в виде пластинок характерен для индивидуальных кристаллов в стекле и монокристаллов  $As_2Se_3$ .

На первой ступени кристаллизации (фаза  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в стекле II, табл. 2) кинетические параметры  $n$  и  $\lg k$  найдены равными соответственно  $2,80 \pm 0,15$  и  $-14,7 \pm 0,8$ . Согласно классической теории зарождения и роста кристаллов это означает двумерный линейный рост гомогенно образующихся и уже имевшихся  $\sim 20\%$  готовых зародышей первичной фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в образцах стекла II (см. табл. 2) в момент достижения заданной температуры кристаллизации ( $210^\circ\text{C}$ ). Согласно [Rasin et al., 2019] для анизотропных монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  характерна двумерная слоистая структура в форме механически разделяющихся листов, связанных слабыми силами Ван дер Ваальса. По нашему мнению, наноразмерные ассоциаты тригональных структурных единиц  $\text{BiSe}_{3/2}$  в стекле II обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в которых атомы Bi образуют три прочные короткие и три более слабые и длинные ионно-ковалентные связи Bi – Se.

Изотермическая кристаллизация первичной фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в стекле II с 2 ат.% Bi в интервале  $210\text{--}240^\circ\text{C}$  ускоряет кристаллизацию основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , уменьшая, по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , примерно в 4 раза скрытый период начала выделения фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и в 13 раз кинетический период полупревращения  $\tau_{0,5 \text{ кин}}$  (табл. 3). Вероятно, это объясняется высокой дисперсностью первичной фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  заметным сходством слоистых структур и близостью коэффициентов линейного термического расширения кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (соответственно  $\sim 1,9 \cdot 10^{-5}$  и  $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [Chen et al., 2011]).

Таблица 3

**Кинетические параметры объемной изотермической кристаллизации фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  из стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  ( $x = 0,01, 0,05$ )**

**Kinetic parameters of the bulk isothermal crystallization of the  $\text{As}_2\text{Se}_3$  phase from  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  glasses ( $x = 0,01, 0,05$ )**

Параметры	Стекло $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$	Стекло $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$			
	Температура кристаллизации $t \pm 1^\circ\text{C}$				
	240	210	225	240	260
$n$	$2,05 \pm 0,10$	$2,05 \pm 0,06$	$2,03 \pm 0,03$	$1,98 \pm 0,05$	$2,03 \pm 0,04$
$-\lg k \pm 0,4$	11,10	10,78	9,75	8,72	8,12
$-n^{-1} \cdot \lg k$	5,43	5,26	4,82	4,40	4,00
$\lg \tau_{\text{инд}} \pm 0,09$	5,16	5,01	4,47	4,02	3,56
$\lg \tau_{0,5 \text{ кин}} \pm 0,09$	5,35	5,18	4,72	4,32	3,92



Таблица 4

**Энергия активации ( $E_a$ ) изотермической объемной кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  и фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  в интервале 210–260 °С**

**The activation energy ( $E_a$ ) of isothermal bulk crystallization of  $As_2Se_3$  glass and the  $As_2Se_3$  phase from  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  glass in the range of 210–260 °С**

Степень кристаллизации $\alpha$	Стекло $As_2Se_3$ [Школьников, 2020]	Стекло $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$
	$E_a$ , кДж/ моль	
~0	170 ±9	142 ±7
0,25	144 ±9	125 ±6
0,50	140 ±7	119 ±5
0,75	143 ±8	116 ± 6
0,90	141 ±8	114 ± 5

Изотермическая кристаллизация в стекле II тонкодисперсной первичной фазы  $Bi_2Se_3$  инициировала гетерогенное объемное зарождение вторичной фазы  $As_2Se_3$  с уменьшением термодинамического барьера  $\Delta G^*$  зарождения кристаллов, по сравнению с чистым стеклом  $As_2Se_3$ .

Методом наименьших квадратов из зависимостей  $n^{-1} \lg k (T^{-1})$  и  $\lg \tau_{инд} (T^{-1})$  по данным табл. 3 найдены эффективная энергия активации  $E_a$  (125±6 кДж/моль) массовой объемной кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  в стекле II в интервале температур 210–260 °С и энергия активации  $E_a'$  зарождения ( $\alpha \sim 0$ ) кристаллов этой фазы, равная 142±6 кДж/моль и существенно меньшая соответствующей величины (170±9 кДж/моль при кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  (табл. 4).

Поскольку величина  $E_a$  в изокинетической области температур равна  $[E_a' + (n - 1) E_a'']/n$ , то при известных величинах  $E_a$  и  $E_a'$  можно определить энергию (энтальпию) активации линейного роста кристаллов  $E_a''$  (110 ±7 кДж/моль для основной фазы  $As_2Se_3$  в стекле II с 2 ат. % висмута). Найденная величина  $E_a''$  удовлетворительно согласуется со значениями энергии активации на этапах преимущественного роста ( $\alpha > 0,5$ ) кристаллов  $As_2Se_3$  в этом стекле (табл. 4), полученными методом сечения кинетических кривых (рис. 3, 4) при постоянных значениях степени объемной кристаллизации  $\alpha$ .

Кристаллизация основной фазы  $As_2Se_3$  в стекле II характеризуется интервалом уменьшающихся значений эффективной энергии активации  $E_a$  (табл. 4) и приводит к возрастающему отклонению состава остаточной стеклофазы  $As_{1-y}Se_{1,43-1,5y}$  ( $y \leq 0,71$ ) от стехиометрического соотношения

мышьяка и селена в соединении  $As_2Se_3$  в соответствии с уравнениями ступенчатых превращений:

1.  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}(c) = 0,025 Bi_2Se_3(\kappa) + AsSe_{1,43}(c)$ .
2.  $AsSe_{1,43}(c) = 0,5yAs_2Se_3(\kappa) + As_{1-y}Se_{1,43-1,5y}(c)$ .

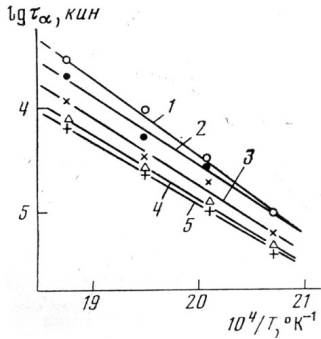


Рис. 4. Температурные зависимости времени начала (1) и завершения кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  на 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 90% (5)

Fig. 4. Temperature dependences of the time of the beginning (1) and completion of the crystallization of the  $As_2Se_3$  phase from  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  glass on 25 (2), 50 (3), 75 (4) and 90% (5)

Когда  $n = 2$  в уравнении (2) и имеют место гетерогенное объемное зарождение и двумерный рост кристаллов, константа валовой скорости кристаллизации определяется известной формулой:

$$k = \pi l Nu^2, \quad (4)$$

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

Оценка концентрации готовых центров  $N$  по формуле (4) с использованием данных  $k$  (см. табл. 3) дает значения  $\sim 4 \cdot 10^8$  и  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$  для объемной гетерогенной кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  на второй ступени при  $240^\circ\text{C}$  соответственно в стеклах I и II. При этом допускается постоянство в стеклах скорости линейного роста кристаллов  $u$  ( $3 \cdot 10^{-7} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ , согласно нашим данным измерения в стекле  $As_2Se_3$  при  $240^\circ\text{C}$ ).

Оценка концентрации центров  $N$  для гетерогенной изотермической кристаллизации чистого стекла  $As_2Se_3$  при  $240^\circ\text{C}$  дает  $\sim 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ , а по

скорости гомогенного зарождения и индукционному периоду –  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ . Поэтому вкладом гомогенного зарождения кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в концентрацию готовых центров  $N$  в формуле (4) можно пренебречь. Анализ известных формул для скорости стационарного зарождения пластинчатых кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стеклах  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  показывает, что при снижении термодинамического барьера зарождения кристаллов  $\Delta G^*$  на 15% скорость гетерогенного зарождения на нанокристаллах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  может превысить скорость гомогенного зарождения кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на 2–3 порядка.

Характер изменения параметров электропроводности при изотермической кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  зависит, в основном, от концентрации  $\text{Bi}$  и температуры. Выделение первичной низкоомной фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с малой объемной долей (до 0,08) практически не изменяет параметры удельной электропроводности стекол I и II, кристаллизующихся соответственно при 240 и 210 °С (см. табл. 1, 2).

На второй ступени кристаллизации выделяется основная фаза  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с низкой электропроводностью  $p$ -типа, и проводимость кристаллизующегося стекла I постепенно понижается на порядок (см. табл. 1, этапы 6–10). Энергия активации собственной электропроводности  $E_\sigma$  увеличивается при этом на 0,2 эВ, приближаясь к величине  $E_\sigma$  для полностью закристаллизованного стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (1,95 эВ). Расчет эффективной удельной электропроводности  $\sigma$  при 20 °С по теоретической формуле для матричной двухфазной системы аналогично [Школьников, Бессонова, 1976] с использованием объемных долей фаз (0,02–0,03 для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в кристаллизующемся стекле I с 0,4 ат. %  $\text{Bi}$ ) и величин электропроводности непрерывной стеклофазы ( $1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) или кристаллической фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ( $3 \cdot 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и разобщенных кристаллических микровключений  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $0,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) дает значения  $\sigma$ , близкие к экспериментальным (см. табл. 1, этапы 3 и 10).

При низкотемпературной (210 °С) кристаллизации на этапах выделения фазы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  параметры электропроводности стекло-кристаллических материалов II с 2 ат.%  $\text{Bi}$  определяются слабо проводящей стеклообразной фазой, блокирующей низкоомные нано- и микрочастицы селенида висмута (см. табл. 2, этапы 2–6).

При изотермической кристаллизации стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с 2 ат.%  $\text{Bi}$  в интервале 240–260 °С наблюдаются вторичные диффузионно-химические процессы с понижением дисперсности, плотности, микротвердости (рис. 2, б) и сильным ростом (максимально на 9 порядков при 20 °С) удельной электропроводности полупроводниковых ситаллов с изменением носителей заряда с  $p$ -типа на  $n$ -тип, характерный для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

### Выводы

1. Увеличение концентрации висмута от 0,4 ат. % в стекле I до 2 ат. % в стекле II повышает кристаллизационную способность и изменяет характер массовой изотермической кристаллизации с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов.
2. Добавка 2 ат.% Bi к стеклу  $As_2Se_3$  ускоряет кристаллизацию основной фазы  $As_2Se_3$ , уменьшая, по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $As_2Se_3$ , примерно в 4 раза скрытый период начала выделения фазы  $As_2Se_3$  и в 13 раз кинетический период полупревращения.
3. Влияние легирования висмутом на изотермическую кристаллизацию стекла  $As_2Se_3$  проявляется в снижении термодинамического барьера и энергии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов фазы  $As_2Se_3$  на нанокристаллах первичной фазы  $Bi_2Se_3$ .
4. Реконструктивная кристаллизация основной фазы  $As_2Se_3$  в стекле  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  связана с непрерывным изменением химического состава остаточной стеклофазы и характеризуется интервалом уменьшающихся значений эффективной энергии активации ( $142 \rightarrow 114 \pm 5$  кДж/ моль).

### Библиографический список

- Федотова Г.В., Школьников Е.В. Скорость растворения закристаллизованных в различной степени стекол  $AsSe_{1,5}Bi_{0,05}$  // Физика и химия стекла. 1978. Т. 4, № 2. С. 213–218.
- Школьников Е.В. Кинетика ситаллизации полупроводниковых стекол  $AsSe_{1,5}Sn_x$  ( $x = 0,13, 0,20$ ) // 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  $AsSe_{1,5}Pb_x$  ( $x = 0,025, 0,13$ ) // 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  $As_2Se_3$  // Известия ЛТА. 2021. Вып. 234. С. 267–282. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.267-282
- Школьников Е.В., Бессонова Э.Ю. Механизм электропроводности полупроводниковых стеклокристаллов на основе  $As_2Se_3$  и  $Bi_2Se_3$  // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1976. Т. 12, № 2. С. 210–214.
- Школьников Е.В. О взаимосвязи структурно-химических особенностей и кинетических параметров кристаллизации стекла // Стеклообразное состояние : тр. VII Всесоюз. совещания. Л.: Наука, 1983. С. 131–135.
- Babanly N.B., Zlomanov V.P., Velieva G.M., Babanly M.B. Phase Equilibria in the  $Ag_2Se-As_2Se_3-Bi_2Se_3$  System // Inorganic Materials. 2012. Vol. 48, no. 2. P. 106–113.

Chen X., Zhou H.D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y.P., Sharma P.A., Sharma A.L. Lima, Hekmaty M.A., Smirnov D. a. Jiang Z. Thermal expansion coefficients of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals from 10K to 270K// Applied Physics Letters. 2011. Vol. 99, no. 26, 261912. 3 p.

Rasin A., Qiuyan L., Yin X., Giovanni Z. Growth, morphology and crystal structure of electrodeposited Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films // Electrochimica Acta. 2019. Vol. 299, no. 3. P. 654–662.

## References

Babanly N.B., Zlomanov V. P., Velieva G. M and Babanly M.B. Phase Equilibria in the Ag<sub>2</sub>Se–As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> System. *Inorganic Materials*, 2012, vol. 48, no. 2, pp.106–113.

Chen X., Zhou H.D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y.P., Sharma P.A., Sharma A.L. Lima, Hekmaty M.A., Smirnov D. a. Jiang Z. Thermal expansion coefficients of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> crystals from 10K to 270K. *Applied Physics Letters*, 2011, vol. 99, no. 26, 261912. 3 p.

Fedotova G.V., Shkol'nikov E.V. Skorost' rastvoreniya zakristallizovannykh v razlichnoi stepeni stekol AsSe<sub>1,5</sub>Bi<sub>0,05</sub> [The rate of dissolution of glasses AsSe<sub>1,5</sub>Bi<sub>0,05</sub> crystallized to various degrees]. *Fizika i khimiya stekla [Glass Physics and Chemistry]*, 1978, vol. 4, no. 2, pp. 213–218. (In Russ.).

Rasin A., Qiuyan L., Yin X., Giovanni Z. Growth, morphology and crystal structure of electrodeposited Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 299, no. 3, pp. 654–662.

Shkol'nikov E.V. Kinetika i mekhanizm lineinogo rosta kristallov v stekle As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [Kinetics and mechanism of linear crystal growth in As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glass]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2021, is. 234, pp. 267–282. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.234.267-282. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Kinetika i mekhanizm izotermicheskoi kristallizatsii poluprovodnikovyykh stekol AsSe<sub>1,5</sub>Pbx ( $x = 0,025, 0,13$ ) [Kinetics and mechanism of isothermal crystallization of AsSe<sub>1,5</sub>Pb<sub>x</sub> ( $x = 0,025, 0,13$ ) semiconductor glasses]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2020, is. 231, pp. 222–237. DOI: 10.21266/2079-4304.2020.231.222-237. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Kinetika sitallizatsii poluprovodnikovyykh stekol AsSe<sub>1,5</sub>Sn<sub>x</sub> ( $x = 0,13, 0,20$ ) [Kinetics of sitallization of semiconducting AsSe<sub>1,5</sub>Sn<sub>x</sub> ( $x = 0,13, 0,20$ ) glasses]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy 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., Bessonova E.Yu. Mekhanizm elektroprovodnosti poluprovodnikovyykh steklokristallov na osnove As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> i Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [The mechanism of electrical conductivity of semiconductor glass crystals based on As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>]. *Izvestia AN SSSR. Neorganicheskie materialy [Inorganic Materials]*, 1976, vol. 12, no. 2, pp. 210–214. (In Russ.).

Shkol'nikov E.V. O vzaimosvyazi strukturno-khimicheskikh osobennosti 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*. L.: Nauka, 1983, pp. 131–135. (In Russ.)

Материал поступил в редакцию 06.10.2021

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

При легировании стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  оловом, свинцом или висмутом возможна изотермическая объемная кристаллизация полученных стекол в оптимальных условиях. Влияние концентрации висмута на характер и кинетические параметры кристаллизации стекол изучено недостаточно. Проведен сравнительный анализ кинетики изотермической объемной кристаллизации стекол  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  ( $x = 0,01$  и  $0,05$ ). Стекла синтезировали методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ с общей массой 7 г в интервале 700–900 °С с последующей закалкой кварцевых ампул с расплавами в воздухе от 700 °С. Методами измерения плотности, микротвердости, температурной зависимости электропроводности, рентгенофазового анализа закаленных образцов исследована кинетика превращений при объемной изотермической кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  в интервале температур 210–260 °С. Анализ кинетики валовой кристаллизации стекол выполнен по данным измерения плотности с использованием обобщенного уравнения Колмогорова–Аврами. Добавка 2 ат.% Bi к стеклу  $\text{As}_2\text{Se}_3$  ускоряла кристаллизацию основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , уменьшая, по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , примерно в 4 раза скрытый период начала выделения фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и в 13 раз кинетический период полупревращения. Влияние добавок 0,4 и 2 ат.% Bi 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  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Реконструктивная кристаллизация основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стекле  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  связана с непрерывным изменением химического состава остаточной стеклофазы и характеризуется интервалом уменьшающихся значений эффективной энергии активации ( $142 \rightarrow 114 \pm 5$  кДж/ моль).

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

**Shkol'nikov E.V.** Kinetics of isothermal bulk crystallization of  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  glasses ( $x = 0,01, 0,05$ ). *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2022, iss. 238, pp. 170–184 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.238.170-184

When  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass is doped with tin, lead, or bismuth, isothermal bulk crystallization of the resulting glasses under optimal conditions is possible. The influence of bismuth concentration on the character and kinetic parameters of glasses

crystallization has not been studied sufficiently. The purpose of this work is the comparative analysis of the kinetics of isothermal volumetric crystallization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  and  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$  glasses ( $x = 0,01$  and  $0,05$ ). Glasses were synthesized by vacuum melting method from especially pure elemental substances with total mass of 7 g in the interval 700–900 °C with the subsequent quenching of quartz ampoules with melts in air from 700 °C. The kinetics of transformations during bulk isothermal crystallization of  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,01}$  and  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  glasses in the temperature range 210–260 °C was studied by methods of density, microhardness, temperature dependence of electric conductivity, X-ray phase analysis of quenched samples. Analysis of the kinetics of bulk crystallization of the glasses was performed according to density measurements using the generalized Kolmogorov–Avrami equation. The addition of 2 at.% Bi to  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass accelerated the crystallization of the main  $\text{As}_2\text{Se}_3$  phase, reducing the latent period of the onset of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  phase separation by about 4 times and the kinetic period of half-transition by 13 times in comparison with the crystallization of pure  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass. The effect of 0,4 and 2 at.% Bi additions on the isothermal crystallization of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass manifests itself mainly in decreasing the thermodynamic barrier and activation energy of bulk heterogeneous nucleation of lamellar  $\text{As}_2\text{Se}_3$  phase crystals on primary  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  phase nanocrystals. The reconstructive crystallization of the main phase of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  in  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$  glass is associated with a continuous change in the chemical composition of the residual glass phase and is characterized by an interval of decreasing values of the effective activation energy ( $142 \rightarrow 114 \pm 5$  kJ/ mol).

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

---

**ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич** – профессор кафедры химии 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](mailto: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](mailto:eshkolnikov@yandex.ru)