

**Е.В. Школьников**

**КИНЕТИКА СИТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
СТЕКОЛ  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x = 0,13, 0,20$ )**

*Введение.* Ранее [Школьников, 2014] исследованы структурно-химические особенности полупроводниковых стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$ , склонных к ситаллизации (равномерной объемной кристаллизации) и образующих при  $x = 0,28$  (10 ат. % Sn) и оптимальной термообработке тонкодисперсные стеклокристаллы (ситаллы) с повышенной микротвердостью и широким диапазоном изменения электрических свойств [Школьников, Борисова, 1966]. Полупроводниковое стекло стехиометрического состава  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при температурах значительно (на  $80\text{--}200^\circ$ ) выше температуры стеклования  $T_g$  ( $174\pm 3^\circ\text{C}$ ) кристаллизуется преимущественно с поверхности [Школьников, 1965; Henderson, Ast, 1984], как и многие халькогенидные [Школьников, 2018] и оксидные монолитные стекла и стеклопорошки [Школьников, 1983]. Термокристаллизация стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , происходящая с сохранением структуры ближнего порядка, с повышением плотности на 3,6% и понижением электропроводности на 1,5 порядка [Школьников, 1965], исследована с учетом влияния условий синтеза, дисперсности стеклопорошка и последующей термообработки [Cernoskova, Holubova, Cernosek, 1999]. Влияние концентрации олова ( $<10$  ат. % Sn) на характер и кинетические параметры реконструктивной кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  изучено недостаточно.

Цель исследования – комплексное изучение и анализ кинетики ступенчатых превращений при изотермической ситаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$  ( $x = 0,13, 0,20$ ).

*Методика исследования.* Для исследования кинетики кристаллизации выбраны стекла  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_{0,13}$  (5 ат.%Sn) и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_{0,20}$  (7,4 ат. % Sn), называемые далее стеклами соответственно I и II. Изотермическая кристаллизация монолитных стекол имела отчетливо выраженный объемный характер. Стекла синтезировали методом вакуумной плавки, как правило, из особо чистых элементарных веществ при различных температурах в интервале  $700\text{--}950^\circ\text{C}$  с последующей закалкой ампул с расплавами в воздухе. Стекла состава I синтезировали также введением Sn в соединение  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , полученное с использованием селена с примесями тяжелых металлов 0,3% (умень-

шался в 2–4 раза индукционный период объемной кристаллизации стекол. Контроль стеклообразования и однородности закаленных сплавов проводили, как и ранее [Школьников, 2014]. Для уменьшения времени достижения образцами заданной температуры в интервале 210–310 °С термообработку быстро кристаллизующихся образцов проводили в предварительно нагретых бюксах с силиконовым маслом. Закаленные образцы шлифовали, полировали, просматривали в микроскопах МИМ-8 или МИК-1. Эффективную плотность ситаллов определяли при комнатной температуре статическим взвешиванием в толуоле, микротвердость – на приборе ПМТ-3. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили в основном ионизационным методом на отражение от плоской поверхности шлифа на аппарате УРС-50ИМ с медным анодом и никелевым фильтром. Мёссбауэровские спектры на ядрах изотопа  $^{119}\text{Sn}$ , введенного в стекло при синтезе, снимали в Институте химии СПбГУ на спектрометре электродинамического типа при температуре 78 или 293 К. Компьютерная обработка спектров ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и градуировка по специально приготовленным стеклокристаллическим композициям позволили определять содержание Sn(II) и Sn(IV) с чувствительностью 3 и 10% от числа атомов  $^{119}\text{Sn}$  [Школьников, 2014].

*Результаты исследования.* При термообработке стекол I и II ( $T_g$  соответственно 184 и 178  $\pm 3$  °С) в низкотемпературном интервале 210–255 °С наблюдали двухступенчатую кристаллизацию с преимущественным выделением тонкодисперсной ромбической фазы  $\alpha\text{-SnSe}$  на первой ступени и основной моноклинной фазы  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  на второй ступени. На это указывали кривые изменения плотности закаленных стекол и стеклокристаллов на различных этапах термоструктуризации (см. типичный рис. 1, *a*, *b*) и результаты РФА (межплоскостные расстояния  $d(hkl)$  интенсивных рефлексов для  $\alpha\text{-SnSe}$  равны 2.97, 2.86, 2.39, 2.09, 1.84 и 1.43 Å; для  $\text{SnSe}_2$  равны 6.01, 2.88, 2.23, 2.02, 1.891, 1.804, 1.728, 1.582, 1.524, 1.445 Å, для  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  соответственно 4.98, 2.88, 2.84, 1.80, 1.78 Å).

Микроскопические наблюдения и результаты измерения микротвердости  $H$  на различных участках полированной поверхности образцов свидетельствовали об однородности стеклокристаллов и высокой дисперсности кристаллических фаз, получаемых при низкотемпературной термообработке стекол. Несмотря на происходящее срастание при длительной термообработке кристалликов  $\text{SnSe}$ , их размер не превышал 1 мкм, как и в оксидных ситаллах, а микротвердость в 2–3 раза превышала микротвердость поликристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [Школьников, 1965].

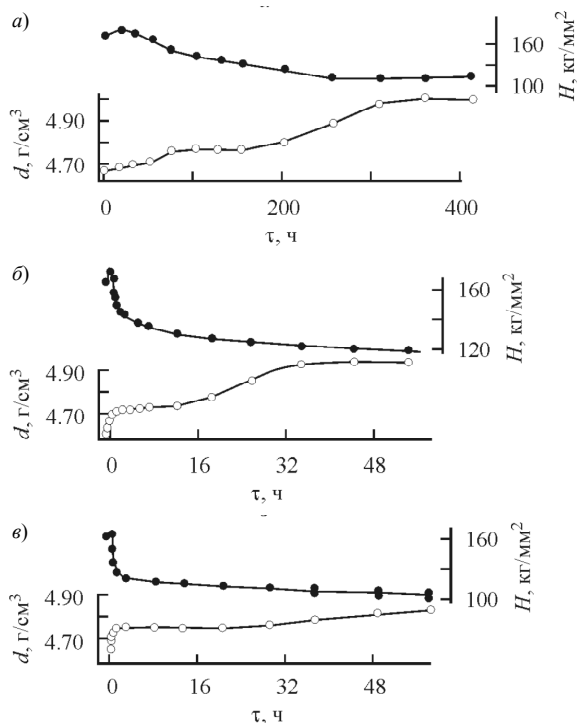


Рис. 1. Изменение измеренных при 20 °С плотности  $d$  и микротвердости  $H$  кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_{0.13}$  ( $\text{Se}$  99.7%) в зависимости от времени термообработки при температурах :  $a$  – 210,  $b$  – 260,  $v$  – 310 °С

Fig. 1. Dependence of density ( $d$ ) and microhardness ( $H$ ) of the crystallizing  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_{0.13}$  glass (measured at 20 °С) on the time of heat treatment at: (a) 210, (b) 260 and (c) 310°C

Спектр ЯГР $^{119}\text{Sn}(\text{IV})$  в стеклах I–II и в кристалле  $\text{SnSe}_2$  представляет собой одиночную линию с изомерным сдвигом  $\delta(\text{SnO}_2)$  соответственно  $1.62 \pm 0.02$  и  $1.33 \pm 0.02$  мм/с. Для спектра ЯГР  $\text{Sn}(\text{II})$  характерен квадрупольный дублет, вызванный неэквивалентностью образуемых атомами олова связей  $\text{Sn}-\text{Se}$  в кристалле  $\text{SnSe}$ , стеклах II и I с изомерным сдвигом  $\delta(\text{SnO}_2)$  соответственно 3.33, 3.55 и  $3.83 \pm 0.04$  мм/с [Школьников, 2014]. Исходные закаленные стекла с 5 ат.% Sn (рис. 2, спектр I) и стекла с 7,4% Sn, проверенные на отсутствие кристаллических микровключений (при увеличении  $\times 500$ ), содержали соответственно ~5 и 12% всех атомов Sn (общей площади двух линий спектра) в состоянии  $\text{Sn}(\text{II})$  наряду с основным состоянием окисления  $\text{Sn}(\text{IV})$ .

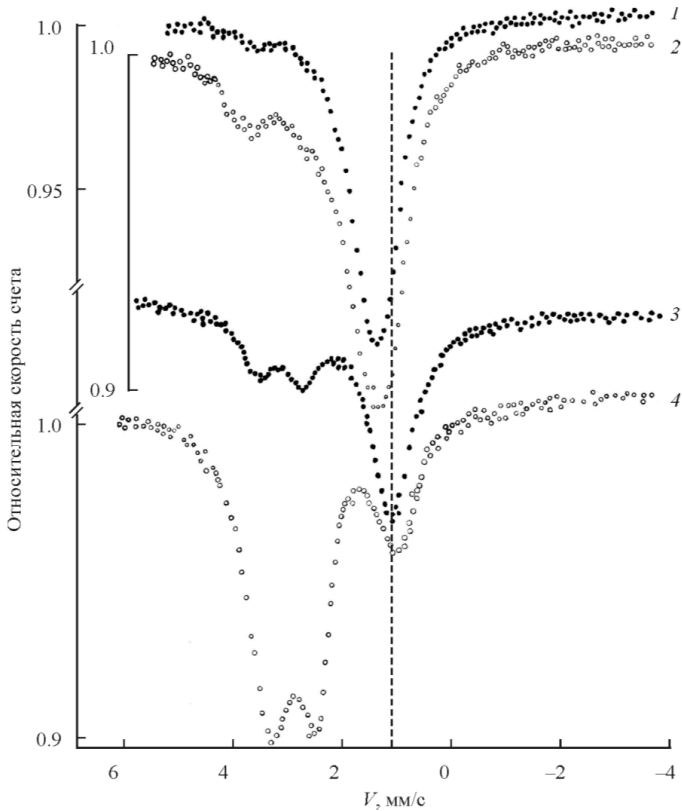


Рис. 2. Спектры ЯГР кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_{0.13}$  в исходном закаленном состоянии (1) и после термообработки при  $260^\circ\text{C}$  в течение 25 (2), 88 (3) и 220 ч (4). Синтез стекол из особо чистых  $^{119}\text{Sn}$ , Se и As

Fig. 2. Mössbauer spectra of crystallizing  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_{0.13}$  glass in the initial quenched state (1) and after heat treatment at  $260^\circ\text{C}$  for 25 (2), 88 (3), and 220 h (4)

Согласно гипотезе [Школьников, 2014] соответствующие состоянию Sn(II) наноразмерные аморфиты в стеклах I и II способны подготовить при синтезе и обеспечить при оптимальной термообработке гомогенное зарождение и рост кристалликов первичной фазы SnSe. Для проверки этой гипотезы проведен анализ кинетики валовой (суммарной) кристаллизации исследуемых стекол.

После завершения индукционного периода низкотемпературной кристаллизации  $\tau_{ind}$  эффективная плотность ситаллов монотонно возрастала на первой и второй ступенях, асимптотически приближаясь к предельным

значениям (рис. 1). Степень завершенности кристаллизации  $\alpha_d$  определена, как и ранее [Школьников, Борисова, 1966], 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, в данный момент кристаллизации  $\tau$ , в конце расстекловывания исследуемой фазы. Результаты определения процента завершенности кристаллизации  $P_d = 100\alpha_d$  на первой и второй ступенях представлены отчасти в табл. 1. После достижения 50%-й кристаллизации SnSe значения  $P_d$  согласуются со значениями  $P_\gamma$ , определенными по спектрам ЯГР  $^{119}\text{Sn}$ . Однако метод ЯГРС более чувствителен к начальным стадиям превращения Sn(IV)→Sn(II), по сравнению с методами измерения плотности и РФА (табл. 1).

Таблица 1

**Кинетические данные ступенчатой объемной кристаллизации стекла  
AsSe<sub>1,5</sub>Sn<sub>0,20</sub> при 240 °С**

**Kinetic data of stepwise bulk crystallization of AsSe<sub>1,5</sub>Sn<sub>0,20</sub> glass at 240 °С**

Номер этапа	Время, ч	$H \pm 2$ , кг/мм <sup>2</sup>	$d \pm 0.002$ , г/см <sup>3</sup>	Степень кристаллизации, %			Фазовый состав по данным РФА
				$P_d$	$P_\gamma$	$P(\text{SnSe}_2)$	
1	–	144	4.703	–	12(Sn11)	~0	Аморфная фаза
2	4	145	4.703	0	20(Sn11)	~0	
3	14	145	4.702	0			
4	17	146	4.711	8			Начало кристаллизации
5	20	145	4.723	18	37	0–10	SnSe и стеклофаза
6	33	134	4.729	24			
7	41	131	4.751	43			
8	50	116	4.780	68	85	20	SnSe, SnSe <sub>2</sub> и стеклофаза
9	60	100	4.813	96	100	25	
10	70	95	4.817	100			
11	80	90	4.822	3(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )			As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , SnSe, SnSe <sub>2</sub> и остаточная стеклофаза
12	100	84	4.883	31	100	40	
13	123	77	4.984	79			
14	165	80	5.028	99			
15	255	85	5.029	100(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	100	~10	

Анализ изотерм  $\alpha_d(\tau)$  в виде *s*-образных кривых с перегибом проведен на основе уравнения Колмогорова–Аврами [Avrami, 1940], обобщенного на неполные [Нау, 1971] и ступенчатые [Школьников, Борисова, 1966] изотермические фазовые превращения в следующем виде:

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_{kin}^n), \tag{2}$$

где  $\alpha_i$  – степень завершенности процесса кристаллизации по отношению к анализируемой фазе *i* (ступени). В уравнении (2)  $k_i$ ,  $n_i$  – константа валовой скорости и кинетический параметр кристаллизации фазы *i*;  $\tau_{kin}$  – кинетическое время кристаллизации, определяемое разностью общего времени термообработки  $\tau$  и индукционного периода  $\tau_{ind}$  кристаллизации фазы *i*. При выводе уравнения Колмогорова–Аврами предполагались отсутствие индукционного периода превращения, неизменность скорости нуклеации или концентрации готовых зародышей, а также скорости роста кристаллов и стерического фактора в течение всего превращения. Уравнение типа (2) использовалось ранее для анализа кинетики валовой кристаллизации неорганических стекол [Школьников, Бессонова, Кривенкова, 1974].

В результате двойного логарифмирования уравнение (2) для анализируемой ступени переходит в выражение

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

дающее прямую линию в координатах  $\lg [-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg \tau_{kin})$ . По прямолинейным участкам кривых рис. 3 определены кинетические параметры *n* и  $-\lg k$  (табл. 2).

Значения параметра  $n = 3.9-3.85$  на первой ступени кристаллизации свидетельствуют о преимущественно гомогенном зарождении и трехмерном линейном росте зародышей кристаллической фазы SnSe. В соответствии с теоретической моделью [Avrami, 1940; Нау, 1971] кинетический параметр *n* уменьшается при трехмерном росте от значения 4 до значения 3, когда в процессе изотер-

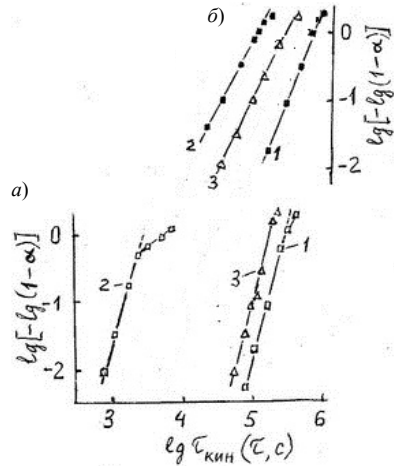


Рис. 3. Кинетические кривые объемной кристаллизации фазы SnSe (а) на первой ступени и фазы  $As_2Se_3$  (б) на второй ступени в стеклах  $AsSe_{1.5}Sn_{0.13}$  при температурах 210 (1) и 260 (2) °C,  $AsSe_{1.5}Sn_{0.20}$  при 240 °C (3)

Fig. 3. Kinetic curves of bulk crystallization of the SnSe phase (a) at the first step and  $As_2Se_3$  phase (b) at the second step in glasses  $AsSe_{1.5}Sn_{0.13}$  at the temperatures of 210 (1) and 260 (2) °C,  $AsSe_{1.5}Sn_{0.20}$  at 240 °C (3)

мического превращения происходит линейный рост уже имевшихся в исходной фазе готовых зародышей. Это может означать, что исследуемые стекла I и II (см. табл. 2) в момент достижения заданной температуры кристаллизации содержали соответственно ~10 и 15% зародышей первичной фазы SnSe.

Таблица 2

**Параметры обобщенного уравнения Колмогорова–Аврами и период полупревращения для ступенчатой объемной кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_{0,13}$  (I) и  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_{0,20}$  (II)**

**Parameters of Kolmogorov–Avrami general equation and half-transformation period of stepwise bulk crystallization of  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_{0,13}$  (I),  $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_{0,20}$  (II)**

Стекло	Температура образца $\pm 1$ °C	Параметры			
		$n \pm 0.1$	$-\lg k \pm 0.1$	$n^{-1} \lg k$	$\lg \tau_{0.5\text{кин}} (\tau, \text{с})$
Первая ступень (фаза SnSe)					
I	210	3.9	20.8	5.34	
I	260	3.9	13.1	3.36	
II	240	3.85	19.7	5.12	
Вторая ступень (фаза $\text{As}_2\text{Se}_3$ )					
I	210	2.25	12.7	5.61	5.55
I	260	2.1	10.1	4.82	4.77
II	240	2.05	10.9	5.32	5.26

Полученные результаты согласуются с определенным по спектрам ЯГР [Школьников, 2014] и указанным выше процентным содержанием  $P_\gamma$  атомов олова Sn(II) от всех атомов Sn в исходных закаленных стеклах (см. табл. 1). Иными словами, наноразмерные аморфиты в исходных стеклах I и II в соответствии с результатами определения кинетического параметра  $n$  (табл. 2) обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение кристаллов SnSe.

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

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

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

где  $I_0$  и  $u_0$  – предэкспоненциальные множители, слабо зависящие от температуры;  $R$  – газовая константа;  $E'$  и  $E''$  – экспериментальные энергии (энтальпии) активации соответственно зарождения и роста кристаллов при

больших переохлаждениях. Тогда при наличии температурной зависимости кинетического параметра  $n$  в уравнении (2), когда  $n \neq f(\alpha)$  и  $k \neq f(\alpha)$ , 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:

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

где  $A = gI_0 u_0^{n-1}$ ,  $g$  – геометрический фактор роста зародышей;  $E = [E' + (n-1) E''] / n$ . Если одна величина  $E'(E'')$  известна из независимых данных кинетики элементарного процесса кристаллизации, то зная параметры  $E$  и  $n$ , можно найти другую величину –  $E''(E')$ .

Из зависимостей  $n^{-1} \lg k (T^{-1})$  найдены значения эффективной энергии активации  $E$ , равные  $188 \pm 9$  и  $164 \pm 8$  кДж/моль для низкотемпературной кристаллизации первичной фазы SnSe в стеклах I. Эти значения  $E$  согласуются со значениями  $E_1$  для первой ступени кристаллизации (табл. 3), полученными методом сечения [Школьников, Борисова, Бессонова, 1975] кинетических кривых  $\alpha(\tau)$ .

Таблица 3

**Эффективная энергия активации ( $E_1, E_2$ ) ступенчатой  
объемной кристаллизации стекол  $AsSe_{1.5}Sn_{0.13}$**

**Effective activation energy ( $E_1, E_2$ ) of stepwise bulk crystallization  
of  $AsSe_{1.5}Sn_{0.13}$**

Степень кристаллизации $\alpha_i$	Стекло $AsSe_{1.5}Sn_{0.13}$	
	$E_1 \pm 8$	$E_2 \pm 6$
	кДж/моль	
~0	183	118
0.25	186	82
0.50	189	77
0.75	193	70
0.90	202	65

В соответствии с методом сечения определяют величину энергии активации  $E_\alpha$  из температурных зависимостей кинетического времени  $\tau_\alpha$  достижения заданной степени  $\alpha$  изотермического превращения. Из табл. 3 видно, что исследуемый процесс реконструктивной кристаллизации, происходящий с непрерывным изменением химического состава остаточной стеклофазы, описывается интервалом значений энергии активации  $E_\alpha$ . Для выделения основной фазы  $As_2Se_3$  найденные из рис. 3, б значения кинетического параметра  $n$ , равные  $2.1 \pm 0.1$  (табл. 2), указывают в соответствии с



теорией [Avrami, 1940] на преобладание гетерогенного зарождения и двумерного роста пластинчатых кристаллов (для монокристаллов  $As_2Se_3$  характерна форма пластинок). При  $n = 2$  константа валовой скорости кристаллизации определяется формулой [Нау, 1971]

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

где  $l$  – толщина растущей пластинки кристалла ( $\sim 10^{-7}$  см для  $As_2Se_3$ );  $N$  – объемная концентрация готовых центров кристаллизации. Оценка концентрации готовых центров  $N$  по формуле (7) с использованием данных  $k$  (табл. 2) дает значения  $2 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$  для объемной кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  на второй ступени при 210 °С в стеклах  $l$  (при допущении постоянства в этих стеклах величины  $u = 2 \cdot 10^{-9}$  см/с, найденной для поверхностной кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  при 210 °С). Оценка концентрации  $N$  для изотермической кристаллизации стекла  $As_2Se_3$  [Школьников, 1965] дает  $\sim 10^{10}$  и  $2 \cdot 10^8$  см $^{-3}$ , а скорости гомогенного зарождения  $I - 120$  и  $3$  см $^{-3} \cdot c^{-1}$  [Школьников, 1983] соответственно при 210 и 240 °С.

Из табл. 3 следует, что зарождение кристаллов фазы  $As_2Se_3$  в ситаллах I, как и при термокристаллизации стекла  $As_2Se_3$  [Школьников, 1965] и других халькогенидных стекол [Школьников, Борисова, Бессонова, 1975], требует большей энергии активации ( $E_2$ ,  $\alpha \approx 0$ ), чем последующие стадии кристаллизации ( $\alpha > 0$ ) с преобладанием роста кристаллов. Как показало исследование изотермической поверхностной кристаллизации полированного стекла  $As_2Se_3$  в интервале 240–330 °С, энтальпия активации зарождения кристаллов ( $160 \pm 10$  кДж/моль) существенно превышает энтальпию активации роста кристаллического слоя ( $130 \pm 8$  кДж/моль. По данным Э.Ю. Бессоновой и автора). Влияние добавки 5 ат. % Sn к стеклу  $As_2Se_3$  проявляется в иницировании ситаллизации, понижении энергии активации (табл. 3) и ускорении в 2–4 раза низкотемпературной (210–260 °С) кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  на второй ступени.

При более высоких температурах (260–310 °С) на первой ступени выделяется смесь SnSe и гексагональной фазы SnSe $_2$  [Виноградова, 1984] с преобладанием фазы SnSe на начальных стадиях (рис. 4), а выделение основной кристаллической фазы  $As_2Se_3$  сильно замедлено (рис. 1, в). Из спектров ЯГР  $^{119}Sn$  кристаллизующихся стекол I и II следует, что ближайшее окружение и состояние валентной электронной оболочки атомов Sn определяются атомами Se. В процессе изотермической кристаллизации этих стекол атомы Sn(IV) и структурные единицы (с.е.) SnSe $_{4/2}$  формируют фазу SnSe $_2$  с октаэдрической координацией Sn и небольшим отрицательным смещением одиночной линии в спектре ЯГР (см. рис. 2, спектры 1 и 3). Атомы Sn(II) и с.е. SnSe $_{3/3}$  формируют фазу SnSe с искаженной октаэдрической координацией Sn и квадрупольным дублетом в спектре ЯГР (рис. 2, спектр 4).

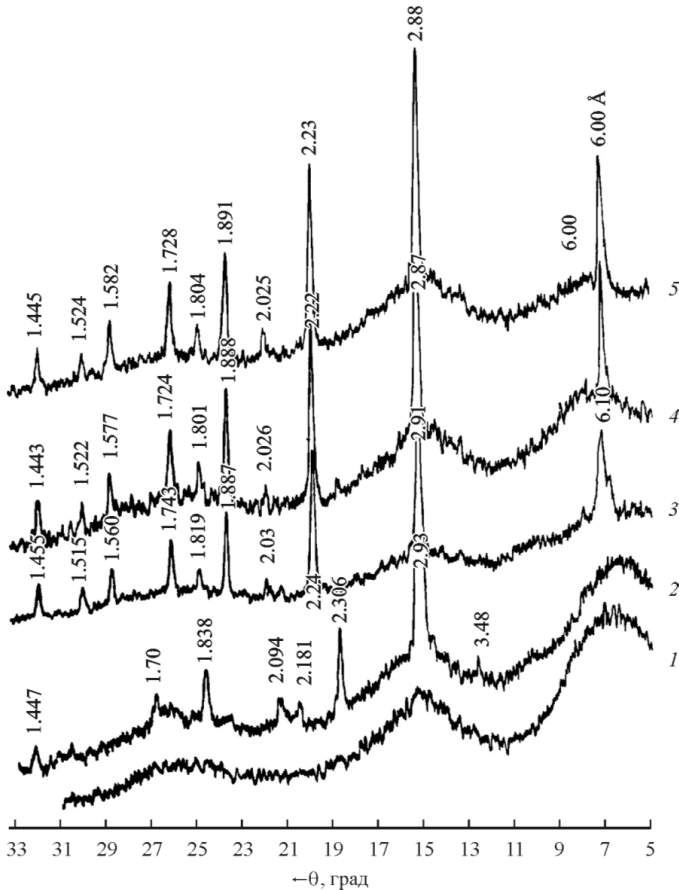


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_{0.20}$ : 1 – в исходном закаленном состоянии; 2–5 – после термообработки при  $310^\circ\text{C}$  в течение соответственно 0,25, 3, 16 и 410 ч. На этапе 2 преобладает фаза  $\text{SnSe}$ , на этапах 3–5 – фаза  $\text{SnSe}_2$ . Указаны угол дифракции  $\theta$  и межплоскостные расстояния  $d(hkl)$  в ангстремах

Fig. 4. X-ray diffractograms of crystallizing glass  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_{0.20}$  in initial quenched state (1) and (2–5) after heat treatment at  $310^\circ\text{C}$  for 0.25, 3, 16, and 410 h, respectively. In stage 2 the predominant phase of  $\text{SnSe}$ , stages 3–5 –  $\text{SnSe}_2$  phase.

The diffraction angle  $\theta$  and inter planar distances  $d(hkl)$  in  $\text{Å}$  are indicated

Благодаря кристаллохимическому подобию  $\text{SnSe}$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (близость двух параметров элементарных ячеек) первичная кристаллическая фаза  $\text{SnSe}$  инициирует объемную гетерогенную кристаллизацию основной фазы

$\text{As}_2\text{Se}_3$ . При температурах ниже  $T_g$  (~160 °C) остаточной стеклофазы ситаллы  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$  термически устойчивы и имеют повышенные микротвердость (табл. 2) и химическую стойкость в кислотах и щелочах.

*Выводы.*

1. На первой ступени изотермической ситаллизации стекол в низкотемпературном интервале 210–255 °C преобладают гомогенное зарождение и трехмерный рост тонкодисперсных кристаллов фазы SnSe, инициирующей на второй ступени гетерогенное зарождение и двумерный рост кристаллов основной кристаллохимически подобной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

2. Реконструктивная кристаллизация исследованных стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$  связана с непрерывным изменением химического состава и описывается интервалом значений энергии активации.

3. При температурах 260–310 °C на первой ступени выделяется смесь фаз SnSe и  $\text{SnSe}_2$  с преобладанием фазы SnSe на начальных стадиях, а выделение основной кристаллической фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  сильно замедлено или не фиксируется.

### **Библиографический список**

*Виноградова Г.З.* Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах // Двойные и тройные системы. М.: Наука, 1984. 176 с.

*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.* Исследование кинетики кристаллизации стеклообразного  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // Химия твердого тела: сб. Л.: ЛГУ, 1965. С. 187–198.

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

*Школьников Е.В., Бессонова Э.Ю., Кривенкова Н.П.* Кинетика кристаллизации стеклообразного  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , легированного индием // Неорганические материалы. 1974. Т. 10, № 11. С. 1946–1950.

*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., Борисова Э.Ю., Бессонова Э.Ю.* Влияние добавки висмута на кинетику расстекловывания  $\text{As}_2\text{Se}_3$  // Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 9. С. 1574–1578.

Avrami M. Kinetics of Phase Change. 11. Transformation – Time Relations for Random Distribution of Nuclei // *Journal of Chemical Physics*. 1940. Vol. 8, no. 2. P. 212–224.

Cernosekova E., Holubova J., Cernosek Z. Crystallization Kinetics of Glassy  $As_2Se_3$  // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1999. Vol. 56, no. 2. P. 423–428.

Hay J.N. Application of the Modified Avrami Equations to Polymer Crystallization Kinetics // *British Polymer Journal*. 1971. Vol. 3. No. 3. P. 74–82.

Henderson D.W., Ast D.G. Viscosity and Crystallization Kinetics of  $As_2Se_3$  // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984. Vol. 64, no. 1. P. 43–70.

## References

Vinogradova G.Z. Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khal'kogenidnykh sistemakh. *Dvoynye i troinye sistemy* [Glass Formation and Phase Equilibria in Chalcogenide Systems. Binary and Ternary Systems]. Moscow: Nauka, 1984. 176 p. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Strukturno-khimicheskaya model' poluprovodnikovyykh stekol  $AsSe_{1.5}Sn_x$  ( $x \leq 0.3$ ) [Structural-chemical model of semiconducting glasses  $AsSe_{1.5}Sn_x$  ( $x \leq 0.3$ )]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2014, is. 208, pp. 162–171 (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Mekhanizm poverkhnostnoi izotermicheskoi kristallizatsii stekol  $TlAsS_2$  i  $TlAsSe_2$  [Mechanism of surface isothermal crystallization of  $TlAsS_2$  and  $TlAsSe_2$  glasses]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2018, is. 222, pp. 228–239. DOI: 10.21266/2079-4304.2018.222.228-239. (In Russ.)

Shkol'nikov E.V. Issledovanie kinetiki kristallizatsii stekla  $As_2Se_3$  [Study of crystallization kinetics of glassy  $As_2Se_3$ ]. *Khimiya tverdogo tela* [Solid State Chemistry]. Leningrad: Leningr. Gos. Univ., 1965, pp. 187–198; N. Y.: Consultant Bureau, 1966, pp. 132–141.

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*. Leningrad: Nauka, 1983. S. 131–135. (In Russ.)

Shkolnikov E.V., Bessonova E.Yu., Krivenkova N.P. Kinetika kristallizatsii stekloobraznogo  $As_2Se_3$ , legirovannogo indiem [Kinetics of crystallization of vitreous  $As_2Se_3$  doped with indium]. *Inorganic Materials*, 1974, vol. 10, no. 11, pp. 1946–1950. (In Russ.)

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

Shkol'nikov E.V., Borisova Z.U., Bessonova E.Yu. Vliyanie dobavki vismута na kinetiku rassteklovyvaniya  $As_2Se_3$  [Effect of bismuth additives on the kinetics of  $As_2Se_3$  devitrification]. *Inorganic Materials*, 1975, vol. 11, no. 9, pp. 1574–1578. (In Russ.)

Avrami M. Kinetics of Phase Change. 11. Transformation – Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *Journal of Chemical Physics*, 1940, vol. 8, no. 2, pp. 212–224.

*Cernoskova E., Holubova J., Cernosek Z. Crystallization Kinetics of glassy As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999, vol. 56, no. 2, pp. 423–428.*

*Hay J.N. Application of the Modified Avrami Equations to Polymer Crystallization Kinetics. British Polymer Journal, 1971, vol. 3, no. 3, pp. 74–82.*

*Henderson D.W., Ast D.G. Viscosity and Crystallization Kinetics of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984, vol. 64, no. 1, pp. 43–70.*

*Материал поступил в редакцию 04.07.2018 г.*

---

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

Ранее [Школьников, 2014] исследованы структурно-химические особенности полупроводниковых стекол AsSe<sub>1,5</sub>Sn<sub>x</sub>, склонных к ситаллизации (равномерной объемной кристаллизации). Стекла с 5 и 7.4 ат.% Sn ( $x = 0,13$  и  $0,20$ ) синтезировали методом вакуумной плавки, как правило, из особо чистых элементарных веществ при различных температурах в интервале 700–950 °С с последующей закалкой ампул с расплавами в воздухе. Методами <sup>119</sup>Sn мёссбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа, измерения плотности и микротвердости закаленных образцов исследована кинетика ступенчатых превращений при изотермической ситаллизации в интервале температур 210–310 °С. Анализ кинетики валовой объемной кристаллизации стекол выполнен по данным измерения плотности с использованием уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного на ступенчатые и неполные изотермические превращения. Установлено, что на первой ступени изотермической ситаллизации стекол в низкотемпературном интервале 210–255 °С преобладают гомогенное зарождение и трехмерный рост тонкодисперсных кристаллов фазы SnSe, инициирующей на второй ступени гетерогенное зарождение и двумерный рост кристаллов основной кристаллохимически подобной фазы As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Реконструктивная кристаллизация исследованных стекол связана с непрерывным изменением химического состава и описывается интервалом значений энергии активации. При температурах 260–310 °С на первой ступени выделяется смесь фаз SnSe и SnSe<sub>2</sub> с преобладанием фазы SnSe на начальных стадиях, а выделение основной кристаллической фазы As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> сильно замедлено или не фиксируется.

**Ключевые слова:** ступенчатая объемная кристаллизация стекол, ситаллы, степень завершенности кристаллизации, кинетические параметры изотермической валовой кристаллизации, <sup>119</sup>Sn мёссбауэровские спектры, обобщенное уравнение Колмогорова–Аврами.

**Shkol'nikov E.V.** Kinetics of sitalization of semiconducting AsSe<sub>1,5</sub>Sn<sub>x</sub> ( $x = 0,13, 0,20$ ) glasses. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehneskoj Akademii*, 2019, is. 226, pp. 208–221 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2019.226.208-221

In the article [Shkolnikov, 2014], structural-chemical features of  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$  semiconducting glasses, prone to sitallization (uniform bulk crystallization), were investigated. Glasses with 5 and 7.4 at. % Sn ( $x = 0.13$  and  $0.20$ ) were synthesized by vacuum melting, usually from extremely pure elemental substances at various temperatures in the range of 700–950 °C followed by quenching ampoules with melts in air. The kinetics of stepwise transformations during bulk isothermal crystallization of  $\text{AsSe}_{1.5}\text{Sn}_x$  glasses has been studied in the temperature range of 210–310 °C using  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectroscopy, x-ray phase analysis, and the density and microhardness measurements of the quenched samples. The kinetics of the gross bulk crystallization of glasses have been analyzed according to the data on density measurement using the Kolmogorov–Avrami equation, which was generalized on stepwise and incomplete isothermal transformations. It was found that the first stage of isothermal sitallization of glasses in the low-temperature range of 210–255 °C is dominated by homogeneous nucleation and three-dimensional growth of finely dispersed SnSe phase crystals, which initiate heterogeneous nucleation and two-dimensional growth of crystals of the main crystallochemically similar phase of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  at the second stage. Reconstructive crystallization of the investigated glasses is associated with a continuous change in the chemical composition and is described by an interval of values of the activation energy. At the temperatures of 260–310 °C the first step separates a mixture of SnSe and  $\text{SnSe}_2$  phases with the predominance of the SnSe phase in the initial stages, and the precipitation of the basic crystalline phase of  $\text{As}_2\text{Se}_3$  is strongly retarded or not fixed.

**Key words:** stepwise bulk crystallization of glasses, sitalls, completion degree of crystallization, kinetic parameters of isothermal gross crystallization,  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra, Kolmogorov–Avrami general equation.

---

**ШКОЛЬНИКОВ Евгений Васильевич** – профессор кафедры химии Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, доктор химических наук, профессор. SPIN-код: 2269-3782.

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

**SHKOL'NIKOV Evgeny V.** – DSc. (Chemical), professor, St.Petersburg State Forest Technical University. SPIN-code: 2269-3782.

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