

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ВИСМУТА НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА As_2Se_3

© 2021 г. Е. В. Школьников*

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

**e-mail: eshkolnikov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 27.08.2020 г.

После доработки 04.10.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Выполнен сравнительный анализ кинетики массовой объемной кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ ($x = 0, 0.01$ и 0.05) в интервале температур $210–260^\circ C$ по данным измерения плотности с использованием обобщенного уравнения Колмогорова–Аврами, результатов фазового и дифференциально-термического анализов. Исследованы кинетика поверхностной кристаллизации стекла As_2Se_3 с 0.4 ат. % Bi при 270 и $310^\circ C$, параметры удельной электропроводности и микротвердость закаленных полупроводниковых ситаллов на различных этапах термообработки.

Ключевые слова: поверхностная и объемная изотермическая кристаллизация стекол, обобщенное уравнение Колмогорова–Аврами, кинетические параметры массовой объемной кристаллизации, зарождение и рост кристаллов

DOI: 10.31857/S0132665121020128

ВВЕДЕНИЕ

При термообработке значительно выше температуры стеклования T_g ($174 \pm 2^\circ C$) чистое монолитное стекло As_2Se_3 кристаллизуется преимущественно с поверхности [1, 2]. Монолитные стекла As_2Se_3 , легированные $5–10$ ат. % Sn [3], $1–5$ ат. % Pb [4] или 2 ат. % Bi [5], при термообработке в оптимальных условиях кристаллизуются не с поверхности, а равномерно по всему объему. Добавки висмута до 3.7 ат. % понижают температуру кристаллизации халькогенидных стекол [6]. Влияние малых добавок висмута на характер и кинетические параметры кристаллизации стекла As_2Se_3 изучено недостаточно.

Цель работы – анализ кинетики и механизма массовой изотермической кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ ($x = 0.01$ и 0.05) в интервале температур $210–310^\circ C$ с использованием данных [5] и дополнительного экспериментального исследования кристаллизации стекла As_2Se_3 , легированного висмутом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез стекол $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ и $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$, называемых далее стеклами соответственно I и II, проводили методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ с общей массой 7 г в интервале $700–900^\circ C$ с последующей закалкой кварцевых ампул с расплавами в воздухе от $700^\circ C$. Стеклообразное состояние и однородность закаленных сплавов подтверждали раковистый излом, рентгеноаморфность, отсутствие мик-

рокристаллических и других включений при просмотре шлифов в инфракрасном микроскопе МИК-1 или металлографическом микроскопе МИМ-8. Концентрацию висмута в стеклах проверяли методом эмиссионного спектрального анализа.

Определение средней скорости линейного изотермического роста кристаллов в интервале 270–310°C выполняли с погрешностью ± 5 –10%, измеряя с помощью микроскопа толщину поверхностного закристаллизованного слоя в 5–7 точках по периметру скола полированных пластин после термообработки в бюксах с силиконовым маслом.

Кинетику объемной изотермической кристаллизации стекол исследовали в форме шлифованных дисков в бюксах или ампулах. Для исключения влияния поверхностной кристаллизации на измеряемые свойства стекла I с 0.4 ат. % Bi проводили механическое удаление закристаллизованного слоя.

Микротвердость H измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г, эффективную плотность d кристаллизующихся стекол определяли при комнатной температуре гидростатическим взвешиванием в толуоле. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdy, рентгенофазовый анализ (РФА) – на дифрактометре УРС-50ИМ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Измерение удельной электропроводности σ полупроводниковых сплавов выполняли в изотермических условиях в интервале 20–100 или 20–200°C с помощью моста постоянного тока Р4060, при сопротивлениях менее 10^3 Ом потенциометрическим зондовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор температурного интервала кристаллизации стекол проводили 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. На кривых ДТА (при нагревании) измельченных стекол со скоростью 2–11°C/мин наблюдается экзотермический эффект кристаллизации при 270–350°C и эндотермический эффект плавления основной термодинамически стабильной фазы $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ при 370–375°C. Кривая ДТА стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ отличается появлением слабого экзотермического эффекта кристаллизации при $250 \pm 5^\circ\text{C}$ (рис. 1). Согласно данным РФА стеклокристаллических материалов $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_x$ ($x \leq 0.1$), первичной кристаллической фазой является Bi_2Se_3 (температура плавления $\sim 708^\circ\text{C}$) с ромбоэдрической слоистой структурой типа тетрадимита [7]. Взаимная растворимость As_2Se_3 и Bi_2Se_3 в кристаллическом состоянии не превышает 1 мол. % [5].

Предварительное исследование изотермической кристаллизации показало, что добавка 0.4 ат. % Bi к стеклу As_2Se_3 стимулирует поверхностную кристаллизацию, которая происходит быстрее объемного превращения и затрудняет его исследование. Проведены были исследования кинетики поверхностной изотермической кристаллизации стекла I при 270 и 310°C. Изотермическая кристаллизация монолитного стекла II с добавкой 2 ат. % Bi происходит равномерно по всему объему в температурном интервале 210–260°C.

Кинетика поверхностной кристаллизации стекол на основе As_2Se_3 . На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости толщины l поверхностного закристаллизованного слоя чистого и легированного 0.4 ат. % Bi стекла As_2Se_3 от времени термообработки t при 270°C. После индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ наблюдали прямолинейные зависимости $l(t)$, указывающие на кинетический контроль скорости роста поверхностного кристаллического слоя в стеклах. Первичное зарождение кристаллов происходило, по-видимому, гетерогенно на дефектах полированной поверхности [8] и в настоящей работе не исследовалось. В табл. 1 приведены значения $\tau_{\text{инд}}$ и средней скорости линейного изотер-

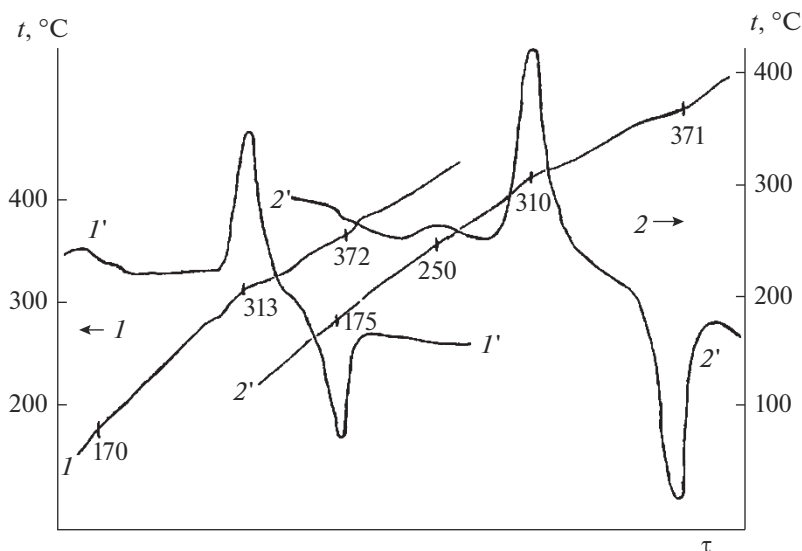


Рис. 1. Термограммы кристаллизации и плавления стеклопорошков $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.01}$ (I, I') и $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ ($2, 2'$) при скорости нагревания соответственно 5.0 и 4.4°С/мин.

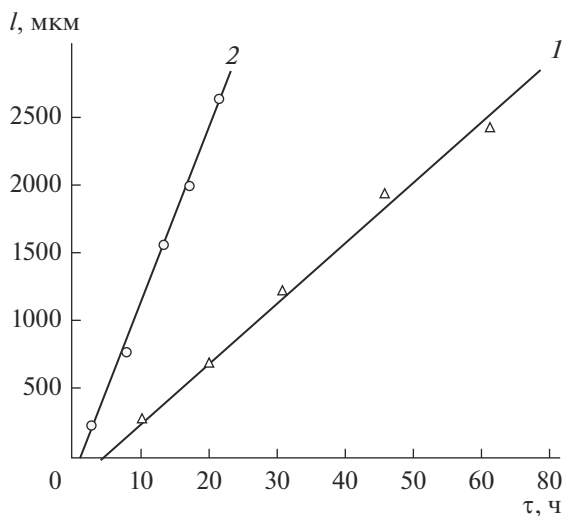


Рис. 2. Изменение толщины поверхностного кристаллического слоя от времени термообработки при 270°С в стеклах: As_2Se_3 (I), $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.01}$ (2).

мического роста u_3 закристаллизованного слоя, определенные из экспериментальных зависимостей $l(\tau)$ для стекол на основе As_2Se_3

Из рис. 2 и табл. 1 видно, что добавление 0.4 ат. % висмута в 2–3 раза уменьшает индукционный период $\tau_{\text{инд}}$ и примерно в 2 раза увеличивает скорость u_3 изотермической поверхностной кристаллизации стекла. С использованием температурных зависимо-

Таблица 1. Влияние температуры, избытка мышьяка и добавки висмута на индукционный период и скорость u линейного изотермического роста кристаллов в стекле $As_2Se_3^*$

Стекло	$t \pm 1^\circ C$	$\tau_{инд}$		$u_э$	u_T [1]
		ч	с		
As_2Se_3	270	5.0	1.8×10^4	1.4×10^{-6} 1.2×10^{-6} [9]	8.2×10^{-7}
	310	0.5	1.8×10^3	1.4×10^{-5} 1.1×10^{-5} [9]	1.2×10^{-5}
$As_{2.1}Se_3$	270	7.0	2.5×10^4	1.0×10^{-6}	7×10^{-7}
$As_2Se_3Bi_{0.02}$	270	1.7	6.1×10^3	3.8×10^{-6}	—
	310	0.25	9.0×10^2	1.8×10^{-5}	—

* $u_э$ – экспериментальные данные Э.Ю. Бессоновой и из работы [9], u_T – теоретический расчет автора [1].

Таблица 2. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$ при $240^\circ C$

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3$, кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20^\circ C}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$, эВ	$d \pm 0.003$, г/см ³	P_d , % As_2Se_3	Фазовый состав по данным РФА
			$(\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1})$					
1	0	140	12.1	3.0	1.76	4.644		Аморфная фаза
2	17	141	12.1	3.2	1.78	4.650		Bi_2Se_3 и аморфная фаза
3	40	141	12.2	3.1	1.77	4.654	0 (As_2Se_3)	
4	50	140	12.2	2.6	1.72	4.663	5	Bi_2Se_3 , As_2Se_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 (As_2Se_3)	
10	190	65	13.2	3.3	1.92	4.831		

стей $\ln \tau_{инд}(T^{-1})$ и $\ln u_э(T^{-1})$ найдены экспериментальные энергии активации 128 ± 9 и 103 ± 8 кДж/моль соответственно процессов зарождения и роста кристаллов основной фазы As_2Se_3 в стекле I. Исключив аналогично [1] влияние термодинамического фактора $1 - \exp(\Delta G/RT)$ на скорость линейного роста кристаллов, получили для легированного висмутом стекла I энтальпию активации роста кристаллов фазы As_2Se_3 $\Delta H_a'' = 122 \pm 9$ кДж/моль, существенно меньшую, чем в чистом стекле стехиометрического состава As_2Se_3 (153 ± 4 кДж/моль).

Кинетика и механизм объемной изотермической кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$ ($x = 0.01, 0.05$). Кинетическое исследование объемной изотермической кристаллизации стекол I (0.4 ат. % Bi, 5 образцов) и II (2 ат. % Bi, 10 образцов разных плавок) проводили в низкотемпературном интервале $210-260^\circ C$, в котором ожидали согласно [10] повышенную скорость объемного зарождения кристаллов. Характерные экспериментальные данные приведены в табл. 2–4 и на рис. 3–5.

Изотермическая кристаллизация образцов стекла II происходила с выделением фазы Bi_2Se_3 на первой и основной фазы $\alpha-As_2Se_3$ на второй ступени. К этому заключе-

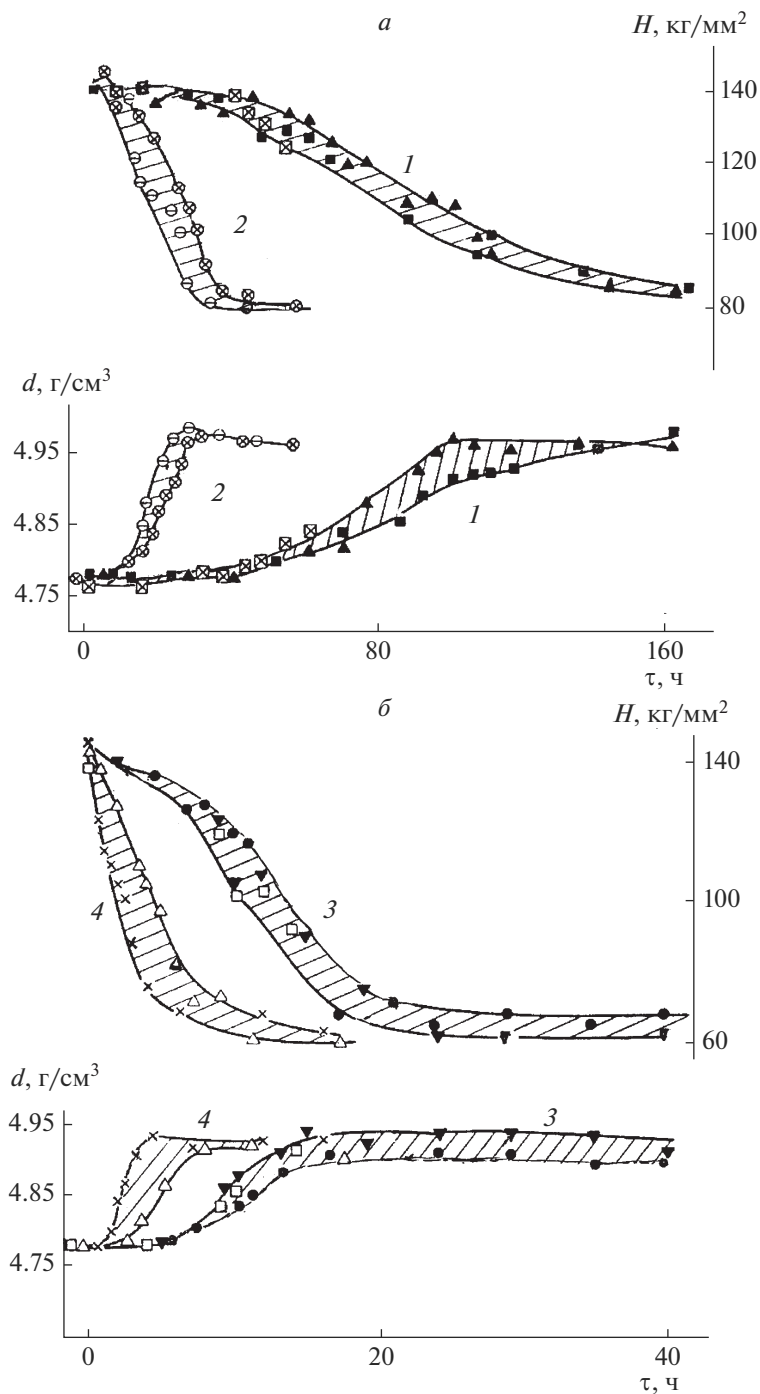


Рис. 3. Измеренные при 20°C плотность d и микротвердость H объемно кристаллизующегося стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ в зависимости от времени термообработки при 210 (1), 225°C (2) (а); 240 (3), 260°C (4) (б). Образцы разных плавков обозначены различными точками.

Таблица 3. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ при 210°C

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3$, кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$, эВ	$d \pm 0.002$, г/см ³	P_d , %	Фазовый состав по данным РФА
			(Ом ⁻¹ 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	Bi_2Se_3
4	50	139	11.5	3.1	1.70	4.807	66	и аморфная фаза
5	58	131	11.4	2.7	1.66	4.817	88	
6	60	130	11.5	2.5	1.65	4.823	100(Bi_2Se_3)	
7	62	130	11.5	2.2	1.62	4.823		Bi_2Se_3 , As_2Se_3
8	70	126	11.4	2.3	1.63	4.832	6	и аморфная фаза
9	76	121	10.9	0.1	1.29	4.844	13	
10	90	116	10.1	-1.7	0.99	4.879	34	
				3.8*	1.84*			
11	95	111	9.8	-2.4	0.88	4.893	43	
				3.7*	1.81*			
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	1.40	4.986	100(As_2Se_3)	
				4.5*	1.93*			
15	210	80	11.5	1.5	1.53	4.948		
				4.8*	2.03*			

* В интервале $100-200^\circ\text{C}$.Таблица 4. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ при 260°C

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3$, кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$, эВ	$d \pm 0.002$, г/см ³	P_d , %	Фазовый состав по данным РФА
			(Ом ⁻¹ см ⁻¹)					
1	0	144	11.6	3.4	1.77	4.767	~0	Аморфная фаза
2	0.5	125	10.5	1.7	1.44	4.774	15	Bi_2Se_3
3	1.0	116	6.5	-1.4	0.60	4.795	58	и аморфная фаза
4	1.7	112	5.0	-0.7	0.51	4.815	100(Bi_2Se_3)	
5	2.0	110	4.5	-0.3	0.49	4.816		Bi_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
				2.2*	0.88*			
6	2.6	103	4.2	-0.6	0.42	4.822	6	
7	3.5	95	3.4	-1.5	0.21	4.853	29	
8	5.0	77	3.3	-1.9	0.17	4.888	56	
9	6.3	71	3.2	-2.0	0.14	4.923	83	
10	7.5	65	2.8	-1.8	0.12	4.938	95	
11	12	62	3.2	-1.9	0.13	4.945	100(As_2Se_3)	
12	17	61	3.1	-2.3	0.10	4.928		
				1.2*	0.4*			

* В интервале $100-200^\circ\text{C}$.

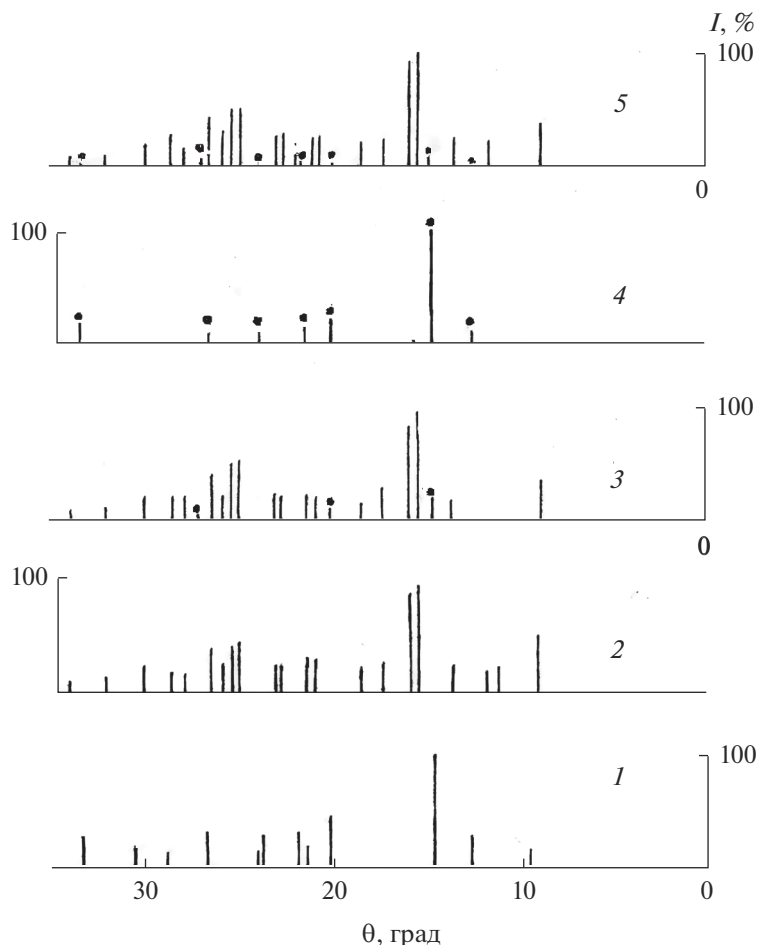


Рис. 4. Штрих-рентгенограммы поликристаллических порошков Bi_2Se_3 (1), As_2Se_3 (2) и стеклокристаллических материалов $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.01}$ после термообработки: 171 ч при 240°C (3), $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ после термообработки при 210°C 62 ч (4) и 175 ч (5). Излучение $\text{CuK}\alpha$. На штрих-рентгенограммах 3–5 линии фазы Bi_2Se_3 отмечены черными кружками, остальные линии принадлежат фазе As_2Se_3 .

нию привели результаты РФА поликристаллических порошков Bi_2Se_3 и As_2Se_3 , полученных измельчением стехиометрических сплавов после их длительной вакуумной кристаллизации соответственно при 500 и 350°C , и стеклокристаллических материалов на различных этапах термообработки (рис. 4, межплоскостные расстояния $d(hkl)$ интенсивных рефлексов для ромбоэдрической модификации Bi_2Se_3 равны 3.54 , 3.03 , 2.23 , 2.06 , 1.89 , 1.70 Å; для моноклинной α -модификации As_2Se_3 соответственно 4.98 , 2.88 , 2.84 , 1.80 , 1.78 , 1.72 Å).

При кристаллизации стекла I с низким содержанием висмута наблюдали три наиболее интенсивных рентгеновских рефлекса фазы Bi_2Se_3 (рис. 4, штрих-рентгенограммы 1 и 3). Результаты измерения микротвердости и микроскопические наблюдения с

увеличением до 2000х указывали на однородность стеклокристаллических материалов (ситаллов) состава II и высокую дисперсность кристаллических фаз.

По данным микроскопии и РФА при низкотемпературной кристаллизации стекла с 2 ат. % Вi наблюдали индукционный период $\tau_{\text{инд}}$ (13 ± 2 ч при 210°C), в котором практически не изменялись микротвердость, плотность и параметры удельной электропроводности E_σ , σ_0 и $-\lg\sigma_{20^\circ\text{C}}$ (табл. 3) в выражении $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/2kT)$ для собственной проводимости полупроводников. При последующем выделении первичной фазы Bi_2Se_3 с более высокой плотностью (7.66 г/см^3) постепенно возрастала эффективная плотность (в итоге на 1.0%) закаленных стеклокристаллических материалов без существенного изменения микротвердости (табл. 3, этапы 3–7) и параметров удельной электропроводности (рис. 5, кривые 1, 4 и 7).

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 ($x \leq 0.04$). Идеальный стехиометрический монокристалл Bi_2Se_3 в объеме является полупроводником с запрещенной зоной ~ 0.35 эВ. Вакансии селена в реальных кристаллах низкоомного селенида висмута n -типа действуют как доноры электронов [11].

Из-за малого содержания фазы Bi_2Se_3 характер изменения плотности и микротвердости (рис. 3) определяется расстекловыванием (devitrification) вторичной основной фазы As_2Se_3 . Выделение кристаллической фазы As_2Se_3 постепенно повышало эффективную плотность (в итоге на 3.4%) и значительно понижало микротвердость легированных 2 ат. % Вi стеклокристаллических материалов, как и при кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 . Однако химическая стойкость ситаллов на основе селенидов висмута и мышьяка [12] не зависит от степени кристаллизации и в 3–4 раза выше, чем полностью закристаллизованного стекла As_2Se_3 .

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

Определение степени завершенности кристаллизации α_d выполняли согласно выражению

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

где d_0 , d_τ и d_∞ – плотность материала соответственно в исходном состоянии, на этапе термообработки τ и в конце расстекловывания исследуемой фазы. В табл. 2–4 приведены результаты определения процента кристаллизации $P_d = 100\alpha_d$ для фаз Bi_2Se_3 и As_2Se_3 .

Изотермы $\alpha_d(\tau)$ в виде S-образных кривых с перегибом анализировали на основе уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного нами ранее [3] на ступенчатые изотермические фазовые превращения в следующем виде

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

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

При двойном логарифмировании уравнения (2) получаем выражение

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

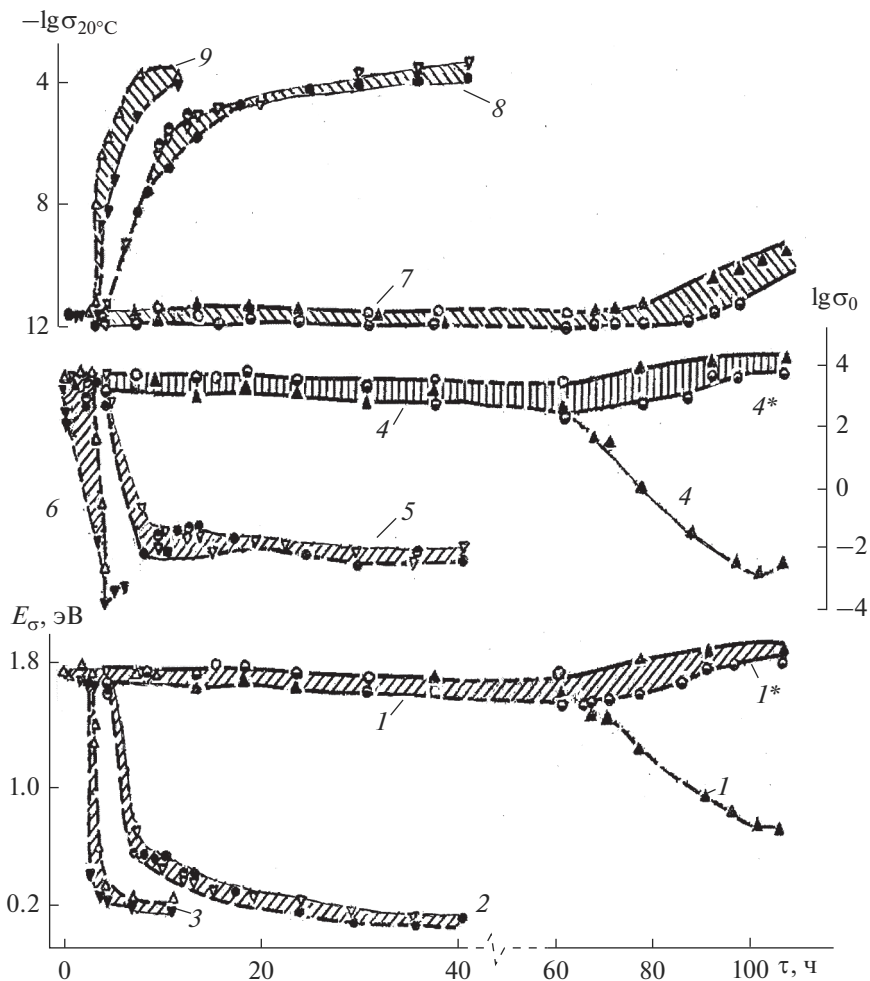


Рис. 5. Параметры удельной электропроводности в зависимости от времени объемной изотермической кристаллизации стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_{0.05}$ при 210 (1, 4, 7), 240 (2, 5, 8) и 260°C (3, 6, 9). Участки кривых 1* и 4* относятся к измерениям электропроводности в интервале 100–200°C, все остальные кривые – к измерениям в интервале 20–100°C. Образцы разных плавков обозначены различными точками.

которому соответствует прямая линия в координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg \tau_{\text{кин}})$. По таким изотермам (см. рис. 6) методом наименьших квадратов определены с надежностью 95% средние кинетические параметры n и $-\lg k$ для выделения основной кристаллической фазы As_2Se_3 в стеклах I и II (табл. 5). Полученные значения кинетического параметра n свидетельствуют о преимущественно гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов As_2Se_3 в исследуемых стеклах I и II. По данным оптической и электронной микроскопии [2] морфология роста в виде пластинок (plate-like) характерна для монокристаллов As_2Se_3 и растущих индивидуальных кристаллов в стекле As_2Se_3 .

Для первой ступени кристаллизации (фаза Bi_2Se_3 в стекле II, табл. 3) оценка кинетических параметров n и $\lg k$ дает значения 2.85 ± 0.15 и -15.0 ± 0.8 . Согласно теорети-

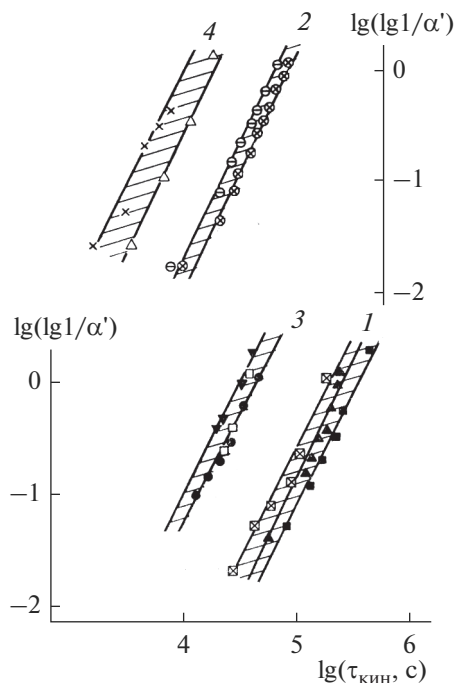


Рис. 6. Изотермы объемной кристаллизации вторичной основной фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ при 210 (1), 225 (2), 240 (3) и 260°C (4). Образцы разных плавков обозначены различными точками, $\alpha' = 1 - \alpha$.

ческой модели [13] эти результаты свидетельствуют о двумерном линейном росте гомогенно образующихся и уже имевшихся ~15% готовых зародышей первичной фазы Bi_2Se_3 в образцах стекла II при достижения заданной температуры кристаллизации (210°C).

По данным [14] для анизотропных монокристаллов Bi_2Se_3 характерна двумерная слоистая структура в форме механически разделяющихся листов. Смежные слои связаны слабыми силами Ван дер Ваальса. По нашему мнению, наноразмерные ассоциаты тригональных структурных единиц $BiSe_{3/2}$ в стекле II обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение кристаллов Bi_2Se_3 , в которых атомы Bi образуют характерные для структуры селенида висмута три прочные короткие и три более слабые и длинные ионно-ковалентные связи Bi–Se.

Таблица 5. Кинетические параметры объемной изотермической кристаллизации фазы As_2Se_3 из стекол $AsSe_{1.5}Bi_x$

Стекло	$AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$				
	$AsSe_{1.5}Bi_{0.01}$	210	225	240	260
$t \pm 1^\circ C$	240	210	225	240	260
n	2.05 ± 0.10	2.05 ± 0.06	2.03 ± 0.03	1.98 ± 0.05	2.03 ± 0.04
$-\lg k \pm 0.4$	11.10	10.78	9.75	8.72	8.12
$-n^{-1} \lg k$	5.43	5.26	4.82	4.40	4.00
$\lg \tau_{инд} \pm 0.09$	5.16	5.01	4.47	4.02	3.56
$\lg \tau_{0.5,кин} \pm 0.09$	5.35	5.18	4.72	4.32	3.92

Изотермическое выделение первичной фазы Bi_2Se_3 в стекле с 2 ат. % Bi ускоряет кристаллизацию основной фазы As_2Se_3 , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла As_2Se_3 [1] примерно в 4 раза скрытый период образования фазы As_2Se_3 и в 13 раз кинетический период полупревращения $\tau_{0,5, \text{кин}}$ (табл. 5). Возможно, это связано с высокой дисперсностью первичной фазы Bi_2Se_3 , заметным сходством слоистых структур, близостью коэффициентов линейного термического расширения $\sim 1.9 \times 10^{-5}$ и $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ кристаллов соответственно Bi_2Se_3 [14] и As_2Se_3 [2]. Изотермическая кристаллизация в стекле II тонкодисперсной первичной фазы Bi_2Se_3 инициировала гетерогенное объемное зарождение вторичной основной фазы As_2Se_3 с уменьшением термодинамического ΔG^* или кинетического барьера зарождения $\Delta G'_a$ по сравнению с чистым стеклом As_2Se_3 .

Оценим изменение концентрации центров кристаллизации при легировании стекла As_2Se_3 2 ат. % Bi. В соответствии с найденными значениями кинетического параметра n (табл. 5) в уравнении (2) при гетерогенном объемном зарождении и двумерном росте кристаллов As_2Se_3 константа валовой скорости кристаллизации описывается формулой [3]

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

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 (4) с использованием данных k (табл. 5) дает значения $\sim 4 \times 10^8$ и $4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для объемной гетерогенной кристаллизации фазы As_2Se_3 на второй ступени при 240°C соответственно в стеклах I и II (при допущении постоянства в этих стеклах величины $u = (3.4 \pm 0.1) \times 10^{-7} \text{ см с}^{-1}$, согласно данным измерения в стекле As_2Se_3 при 240°C [2]). Для гетерогенной изотермической кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 при 240°C наша оценка [4] концентрации центров N дает $\sim 2 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, а по скорости гомогенного зарождения и индукционному периоду на три порядка меньше. Таким образом, можно пренебречь вкладом гомогенного зарождения ($< 0.02\%$ при 240°C) кристаллов As_2Se_3 в концентрацию готовых центров N в формуле (4).

Анализируя известные формулы для скорости стационарной нуклеации применительно к пластинчатым кристаллам As_2Se_3 в стеклах $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_x$, можно показать, что при снижении термодинамического барьера зарождения кристаллов ΔG^* на 10–15% скорость гетерогенного зарождения на нанокристаллах Bi_2Se_3 превысит скорость гомогенного зарождения кристаллов As_2Se_3 на 2–3 порядка. Такое превышение вполне возможно, как установлено в работе [16] прямыми измерениями скорости стационарного зарождения кристаллов дисиликата лития на наночастицах Ag и в объеме чистого стекла $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$.

Методом наименьших квадратов из зависимостей $n^{-1} \lg k (T^{-1})$ и $\lg \tau_{\text{инд}} (T^{-1})$ по данным табл. 5 определены эффективная энергия активации E_a (125 ± 6 кДж/моль) массовой объемной кристаллизации фазы As_2Se_3 в стекле II в интервале температур 210–260°C и энтальпия активации E'_a зарождения ($\alpha \sim 0$) кристаллов этой фазы, равная 142 ± 6 кДж/моль и существенно меньшая соответствующей величины (170 ± 9 кДж/моль) [4] при кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 (табл. 6).

Поскольку эффективная величина энергии активации E_a в изокинетической области температур (параметр n в уравнении (2) постоянен) равна $[E'_a + (n - 1)E'']/n$ согласно [3], то при известных величинах E_a и E'_a можно найти энергию активации линейно-

Таблица 6. Эффективная энергия активации (E_a) объемной изотермической кристаллизации стекла As_2Se_3 и фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ в интервале 210–260°C

Степень кристаллизации α	Стекло As_2Se_3 [4]	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

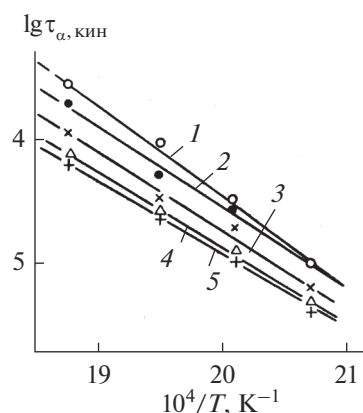
го роста кристаллов E_a'' (110 ± 7 кДж/моль для основной фазы As_2Se_3 в стекле II с 2 ат. % висмута). Полученная величина E_a'' удовлетворительно согласуется со значениями энергии активации на этапах преимущественного роста ($\alpha > 0.5$) кристаллов As_2Se_3 в этом стекле (табл. 6), найденными методом сечения кинетических кривых (рис. 6, 7) при постоянных значениях степени кристаллизации α .

Процесс реконструктивной кристаллизации вторичной основной фазы As_2Se_3 в стекле II описывается интервалом значений энергии активации E_a (табл. 6) и создает возрастающее отклонение состава остаточной стеклофазы от стехиометрического соотношения мышьяка и селена в соединении As_2Se_3 при ступенчатых превращениях:

1. $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}(c) = 0.025 Bi_2Se_3(k) + AsSe_{1.43}(c)$,
2. $AsSe_{1.43}(c) = 0.5yAs_2Se_3(k) + As_{1-y}Se_{1.43-1.5y}(c)$, $y \leq 0.71$.

Влияние температуры и концентрации висмута на характер кристаллизации и параметры электропроводности стеклокристаллических сплавов $AsSe_{1.5}Bi_x$ ($x \leq 0.05$)

При постепенном легировании стекла As_2Se_3 висмутом до 3.7 ат. % плотность повышается на 7.9%, микротвердость практически не изменяется, удельная электропроводность при 20°C постепенно повышается на 2 порядка, а энергия активации электропроводности E_σ уменьшается на 0.2 эВ [6].

**Рис. 7.** Влияние температуры на индукционный период (1) и время завершения кристаллизации фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ на 25 (2), 50 (3), 75 (4) и 90% (5).

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 (табл. 1, 2) на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов (табл. 3, 4).

Характер изменения параметров электропроводности при изотермической кристаллизации стекол $\text{AsSe}_{1.5}\text{Bi}_x$ зависит в основном от концентрации Bi и температуры (рис. 5). Выделение первичной низкоомной фазы Bi_2Se_3 с малой объемной долей практически не изменяет параметры удельной электропроводности стекол I и II, кристаллизующихся соответственно при 240 и 210°C (табл. 2, 3).

На второй ступени кристаллизации выделяется основная фаза As_2Se_3 с низкой электропроводностью p -типа, и проводимость кристаллизующегося стекла I постепенно понижается на порядок (табл. 2, этапы 4–10). Энергия активации собственной электропроводности E_G увеличивается при этом на 0.2 эВ, приближаясь к величине E_G для полностью закристаллизованного стекла As_2Se_3 (1.95–2.0 эВ).

Расчет эффективной удельной электропроводности σ при 20°C по теоретической формуле для матричной двухфазной системы [17] с использованием объемных долей фаз (~0.01 для Bi_2Se_3 в кристаллизующемся стекле I с 0.4 ат. % Bi) и величин электропроводности непрерывной стеклофазы ($1.6 \times 10^{-13} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) или кристаллической фазы As_2Se_3 ($3 \times 10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и разобщенных невытянутых кристаллических микровключений Bi_2Se_3 ($0.5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) дает значения σ , близкие к экспериментальным (табл. 2, этапы 3 и 10).

На этапах выделения фазы Bi_2Se_3 при низкотемпературной (210 и 225°C) кристаллизации параметры электропроводности ситаллов II с 2 ат. % Bi определяются слабо проводящей стеклообразной фазой, блокирующей низкоомные нано- и микрокристаллы селенида висмута (рис. 5, кривые 1, 4 и 7, табл. 3, этапы 2–7). При последующей термообработке при 210°C (этапы 8–12, табл. 3) наблюдаются постепенное уменьшение параметров E_G и σ_0 и увеличение электропроводности на 2 порядка при 20°C.

Следует отметить, что измеренная в интервале 100–200°C собственная электропроводность ситаллов II, полученных низкотемпературной кристаллизацией при 210°C, имеет параметры E_G и σ_0 , близкие к параметрам основной кристаллической фазы As_2Se_3 (табл. 3, этапы 14–15).

При повышении температуры кристаллизации (240 и 260°C) образцов стекла II уже на этапах выделения низкоомной фазы Bi_2Se_3 с объемной долей до 4% фиксируются скачкообразное падение параметров E_G и σ_0 и увеличение электропроводности максимально на 9 порядков при 20°C (рис. 5, штриховые линии) с изменением носителей заряда с p - на n -тип, характерный для кристаллов Bi_2Se_3 . Наблюдаемый рост электропроводности (при 20°C) при формировании ситаллов II с 2 ат. % Bi может быть вызван протеканием при термообработке процессов агрегации и срастания низкоомных микрокристаллов Bi_2Se_3 с постепенным понижением дисперсности, микротвердости ситаллов (рис. 3) и созданием связности фазы Bi_2Se_3 (проводящих нитей или шнура в образце между электродами). Измеренная в интервале 100–200°C электропроводность ситаллов II, полученных кристаллизацией при 260°C, имеет параметры E_G и σ_0 , близкие к параметрам поликристаллического селенида висмута (табл. 4, этап 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в стекло As_2Se_3 0.4 ат. % висмута в 2–3 раза уменьшает индукционный период и в 2 раза увеличивает скорость изотермической поверхностной кристаллизации стекла при 270–310°C.

Увеличение концентрации висмута от 0,4 до 2 ат. % в стекле As_2Se_3 значительно ускоряет расстекловывание при 210–240°C, изменяя характер массовой изотермической кристаллизации с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов.

Ускоряющее влияние добавки 2 ат. % Bi на изотермическую кристаллизацию стекла As_2Se_3 вызвано в основном снижением термодинамического барьера и энтальпии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов фазы As_2Se_3 на зародившихся в основном гомогенно слоистых кристаллах первичной фазы Bi_2Se_3 .

Процесс ступенчатого расстекловывания $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$ сопровождается непрерывным изменением химического состава и характеризуется интервалом значений энергии активации. При изотермической кристаллизации стекла As_2Se_3 с 2 ат. % Bi в интервале 240–260°C уже на этапах выделения первичной фазы Bi_2Se_3 протекают процессы агрегации и срастания низкоомных микрокристаллов этой фазы с сильным ростом (максимально на 9 порядков при 20°C) электропроводности полупроводниковых стеклокристаллических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьников Е.В. Влияние переохлаждения и отклонений от стехиометрии на кинетику и механизм кристаллизации стекла As_2Se_3 // Физ. и хим. стекла. 2020. Т. 46. № 2. С. 148–163.
2. Henderson D.W., Ast D.G. Viscosity and crystallization kinetics of As_2Se_3 // J. Non-Crystalline Solids. 1984. V. 64. № 1. P. 43–70.
3. Школьников Е.В. Кинетика ступенчатой объемной кристаллизации стекол $\text{AsSe}_{1,5}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0,28$) // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 172–183.
4. Школьников Е.В. Влияние добавок Pb на кинетику и механизм кристаллизации стекла As_2Se_3 // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 1. С. 16–28.
5. 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.
6. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.; Изд. Ленингр. ун-та, 1983. 344 с.
7. Андреев О.В., Инглизян П.Н., Щурова М.А., Калиев Д.И. Твердые растворы в системах Bi_2Se_3 – Sm_2Se_3 , Sb_2Se_3 – Sm_2Se_3 и Bi_2Se_3 – SmSe и их свойства // Термоэлектрики и их применения: Доклады межгос. конф. Санкт-Петербург: ФТИ РАН, 2015. С. 334–340.
8. Филипович В.Н., Калинина А.М., Фокин В.М., Юрицын Н.С., Сычева Г.А. Кинетические закономерности зарождения кристаллов в объеме и на поверхности силикатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 2. С. 327–336.
9. Malek J., Shanelova J., Martinkova S., Pilny P., Kostal P. Crystal growth velocity in As_2Se_3 supercooled liquid // Crystal Growth. Design. 2017. V. 17. № 9. P. 4990–4999.
10. Школьников Е.В. Полуэмпирический расчет кривых Таммана для кристаллизации стекол As_2X_3 и TlAsX_2 (X–S, Se, Te) // Физ. и хим. стекла. 1980. Т.6. № 3. С.282–288.
11. Lawal Abdullahi, Shaary A., Ahmed R., Ali M.H., Jarconi Norshila. Electronic and optical properties of Bi_2Se_3 topological insulator: a promising absorbing layer for broadband photodetector // ARPN J. Engineering and Applied Sciences. 2017. V. 12. № 21. P. 5880–5886.
12. Федотова Г.В., Школьников Е.В. Скорость растворения закристаллизованных в различной степени стекол $\text{AsSe}_{1,5}\text{Bi}_{0,05}$ // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4. № 2. С. 213–218.
13. Hay J.N. Application of the modified Avrami equations to polymer crystallization kinetics // Brit. Polym. J. 1971. V. 3. № 3. P. 74–82.
14. Rasin A., Qiyuan L., Yin X., Giovanni Z. Growth, morphology and crystal structure of electrodeposited Bi_2Se_3 films // Electrochimica Acta. 2019. V. 299. № 3. P. 654–662.
15. Chen X., Zhou H.D., Kiswandhi A., Miotkowski I., Chen Y.P., Sharma P.A., Sharma A.L. Lima, Hekmaty M.A., Smirnov D., Jiang Z. Thermal expansion coefficients of Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 crystals from 10 K to 270 K // Applied Physics Letters. 2011. V. 99. № 26. 261912–3 p.
16. Сычева Г.А. Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов серебросодержащих стекол и их оптические свойства // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 4. С. 530–535.
17. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журн. техн. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 667–677.