

---

---

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИНДИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА $\text{As}_2\text{Se}_3$

© 2022 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 16.09.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Выполнен анализ кинетики ступенчатой объемной кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  при температурах 200, 220, 240 и 260°C и  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$  при 240°C по данным измерения плотности закаленных материалов с использованием обобщенного уравнения Колмогорова–Аврами, результатов дифференциального термического и количественного рентгенофазового анализа и микроскопических наблюдений. Установлено значительное ускорение объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  первичной микрофазой  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , выделяющейся равномерно по всему объему монолитного стекла при изотермической кристаллизации в интервале 200–260°C. Исследованы параметры удельной электропроводности и микротвердость закаленных полупроводниковых ситаллов на различных этапах термообработки.

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

**DOI:** 10.31857/S0132665122020081

### ВВЕДЕНИЕ

Чистое полупроводниковое стекло  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при термообработке значительно выше температуры стеклования  $T_g$  ( $174 \pm 2^\circ\text{C}$ ) кристаллизуется преимущественно с поверхности в изотермических [1] и неизотермических условиях [2], как и многие халькогенидные [3] и оксидные [4] стекла. При легировании стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  оловом [5], свинцом [6], висмутом [7], индием или другими специально подобранными добавками [8, 9] наблюдается объемная кристаллизация полученных стекол при оптимальной термообработке. Небольшие добавки индия способны значительно изменять физико-химические свойства, механизм и скорость кристаллизации халькогенидных стекол [8, 10] и пленок [11].

Влияние малых добавок индия на характер и кинетические параметры кристаллизации стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  изучено недостаточно.

Цель работы – сравнительный анализ кинетики и механизма массовой изотермической кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$  ( $x = 0.01$  и  $0.025$ , что соответствует 0.4 и 1 ат. % In) в интервале температур 200–260°C с использованием данных [8] и дополнительного экспериментального исследования кристаллизации стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , легированного индием.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез монолитных стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  (состав I) и  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$  (состав II) с концентрацией индия, близкой к предельной ( $\sim 1.2$  ат. %), выполняли методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ общей массой 7 г в интервале  $700\text{--}950^\circ\text{C}$  с последующей жесткой закалкой кварцевых ампул с расплавами от  $900^\circ\text{C}$  соответственно в потоке воздуха и в холодной воде. Для контроля стеклообразного состояния и однородности закаленных сплавов использовали инфракрасный микроскоп МИК-1 и металлографический микроскоп МИМ-8. Концентрацию индия в стеклах проверяли методом эмиссионного спектрального анализа с градуировкой по эталонным порошковым смесям и фотометрией аналитической линии  $3258.6 \text{ \AA}$ . Кинетику объемной изотермической кристаллизации стекол, прерываемой закалкой в воздухе, исследовали в форме шлифованных дисков в закрытых боксах. Микротвердость полированных дисков  $H$  измеряли на приборе ПМТ-3, эффективную плотность  $d$  кристаллизующихся стекол определяли при комнатной температуре гидростатическим взвешиванием в толуоле. Дифференциальный термический анализ (ДТА) порошков проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely, а качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА) – на дифрактометре УРС-50ИМ и ДРОН-2 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с никелевым фильтром. Измерение удельной электропроводности  $\sigma$  полупроводниковых сплавов выполняли в изотермических условиях в интервале  $20\text{--}100^\circ\text{C}$  или  $20\text{--}200^\circ\text{C}$  с помощью моста постоянного тока Р4060.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурный интервал кристаллизации стекол выбирали с учетом результатов ДТА для стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  ( $T_g = 172 \pm 2^\circ\text{C}$ ) и  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$  ( $T_g = 178 \pm 2^\circ\text{C}$ ). При нагревании стеклопорошков со скоростью  $1\text{--}11^\circ\text{C}/\text{мин}$  наблюдали экзотермический эффект кристаллизации при  $280\text{--}353^\circ\text{C}$  и эндотермический эффект плавления основной стабильной фазы  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  при  $370\text{--}388^\circ\text{C}$ . На термограммах нагревания стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$  отмечали еще заметный экзотермический эффект кристаллизации при  $262 \pm 5^\circ\text{C}$  (рис. 1). Согласно данным РФА [12], в стеклокристаллических материалах  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$  ( $x \leq 0.3$ ) кристаллической фазой является селенид индия  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [12].

Соединение  $\text{In}_2\text{Se}_3$  – слоистый фоточувствительный, термо- и сегнетоэлектрический материал, применяемый в полупроводниковой электронике и оптоэлектронике [13] и образующий несколько полиморфных модификаций с близким строением и трудно различимых методами рентгенографии и электронографии [14, 15]. Наиболее изучены и востребованы низкотемпературные полуметаллические ромбоэдрическая и гексагональная  $\alpha$ -модификации, переходящие при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  в ромбоэдрическую полупроводниковую  $\beta$ -модификацию ( $200\text{--}520^\circ\text{C}$ ) с уменьшением параметров элементарной ячейки на  $0.8\text{--}1.8\%$ . При охлаждении фаза  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  медленно трансформируется в  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ , а порошки и пленки  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  длительно сохраняются при комнатной температуре [16].

Кристаллические анизотропные структуры  $\alpha$ - и  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  различаются укладкой атомных слоев внутри пятислойных пакетов  $\text{Se-In-Se-In-Se}$  с преимущественно ковалентными прочными связями  $\text{In-Se}$  внутри слоев (длина  $0.251 \text{ нм}$ , энергия  $246 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ , согласно структурно-термодинамическому расчету автора) и весьма слабыми силами Ван дер Ваальса между слоями. Электрические и другие физические свойства кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  существенно различаются [17, 18] из-за дефектной структуры с вакансиями в подрешетке индия и полиморфизма: при фазовом переходе  $\alpha \rightarrow \beta$  часть атомов  $\text{In}$  смещается из октаэдрических пустот в тетраэдрические с сильным (на  $6\text{--}7$  поряд-

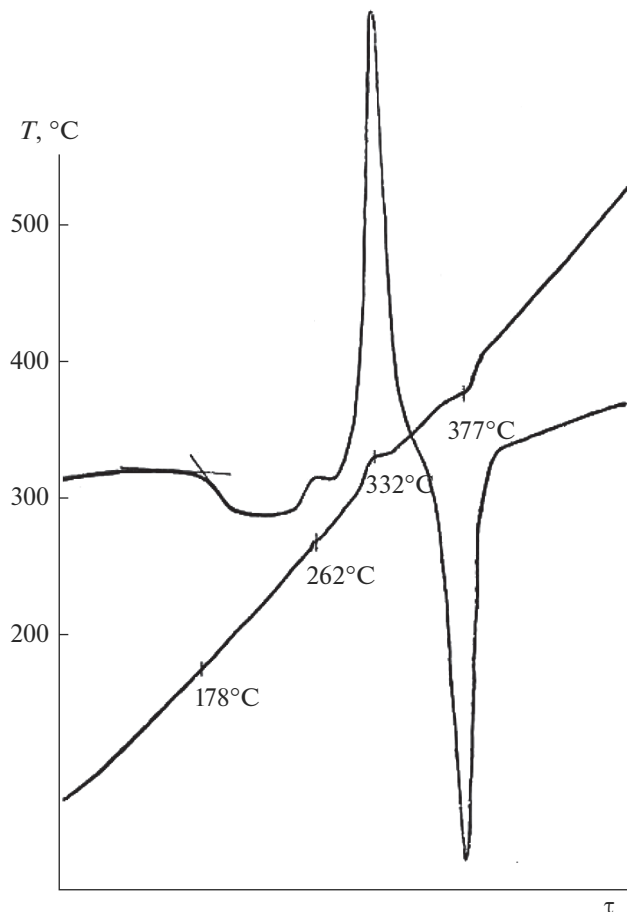


Рис. 1. Кривые кристаллизации и плавления стеклопорошка  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$  при скорости нагревания  $9^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

ков) падением электропроводности и повышением микротвердости ( $45 \rightarrow 80 \text{ кг}/\text{мм}^2$ ). После закалки в воде расплава  $\text{In}_2\text{Se}_3$  получается смесь ромбоэдрического и гексагонального  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  [19].

*Кинетика и механизм изотермической объемной кристаллизации стекол  
 $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$  ( $x = 0.01$  и  $0.025$ )*

Кинетическое исследование кристаллизации проводили поэтапно в низкотемпературном интервале с повышенной скоростью объемного зарождения и низкой скоростью роста кристаллов [20] с использованием 2–4 образцов разных плавок при каждой температуре. Наблюдали выделение тонкодисперсной сравнительно высокоомной полупроводниковой фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 10^7\text{--}10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  [18, 19]) на первой ступени и основной высокоомной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$   $p$ -типа ( $\rho_{20^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) на второй ступени. На это указывали результаты измерения электропроводности и РФА закристаллизованных стекол после длительной термообработки при  $260^\circ\text{C}$  в вакуумирован-

**Таблица 1.** Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  при  $200^\circ\text{C}$ 

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3$ , кг/мм <sup>2</sup>	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_G \pm 0.03$ , эВ	$d \pm 0.003$ , г/см <sup>3</sup>	$P_d$	$P_x$	Фазовый состав по данным РФА
			(Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> )						
1	0	145	10.4	3.4	1.62	4.624	0	0	Аморфная фаза
2	170	147	10.4	3.3	1.61	4.624	0	0	Аморфная фаза
3	185	151	10.1	3.2	1.56	4.632	~50		In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> и аморфная фаза
4	200	155	10.0	2.6	1.49	4.639			
5	220	154	9.6	2.9	1.52	4.640	~100	~100(In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> и аморфная фаза
6	258	136	9.3	1.8	1.30	4.648	6		
7	275	144	9.0	1.4	1.22	4.656	10		In <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> и аморфная фаза
8	300	143	8.8	1.6	1.22 <sup>X</sup>	4.666	17		
9	350	146	8.4	1.3	1.13	4.677	24		30(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )
10	373	139	8.3	1.7	1.17 <sup>X</sup>	4.693	35		
11	400	127	8.1	1.7	1.14	4.708	45		77
12	430	117	7.9	2.0	1.16 <sup>X</sup>	4.725	57		
13	455	80	7.6	2.0	1.17 <sup>X</sup>	4.743	69		100(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )
14	480	75	7.4	2.2	1.13	4.762	81		
15	503	72	7.2	2.4	1.12	4.786	97		100(As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )
16	530	66	7.1	2.3	1.10	4.790	100		
17	545	64	7.2	2.4	1.11	4.787			

<sup>X</sup> В интервале 100–200°C.

ных ампулах (межплоскостные расстояния  $d(hkl)$  основных рефлексов, равные 4.71, 3.14, 2.95 и 2.07 Å, близки к приведенным в работе [16] для ромбоэдрического  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  при  $205^\circ\text{C}$ ; для  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  соответственно 4.98, 2.88, 2.84, 1.80, 1.78 Å). Результаты измерения микротвердости и микроскопические наблюдения с увеличением до 1800× свидетельствовали об однородности стеклокристаллических материалов (ситаллов) и высокой дисперсности формирующихся кристаллических фаз. По данным РФА, средний размер кристаллов фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в исследованных ситаллах не превышал 100 нм, согласно определениям по формуле Шерера.

При низкотемпературной медленной кристаллизации стекол состава I наблюдали индукционный период  $\tau_{\text{инд}}$  ( $170 \pm 28$  ч при  $200^\circ\text{C}$ ), в котором практически не изменялись плотность, микротвердость и параметры удельной электропроводности  $E_G$ ,  $\sigma_0$  и  $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$  (табл. 1–3, данные Н.П. Кривенковой и автора) в известном выражении  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_G/2kT)$  для собственной электропроводности полупроводников. При последующем выделении первичной фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с более высокой плотностью ( $5.67$  г/см<sup>3</sup>) постепенно возрастала эффективная плотность (в итоге на ~0.4%) закаленных ситаллов с заметным повышением микротвердости (табл. 1–2, этапы 3–5) и удельной электропроводности (табл. 1–2, этапы 3–5; рис. 2, кривые 1 и 2).

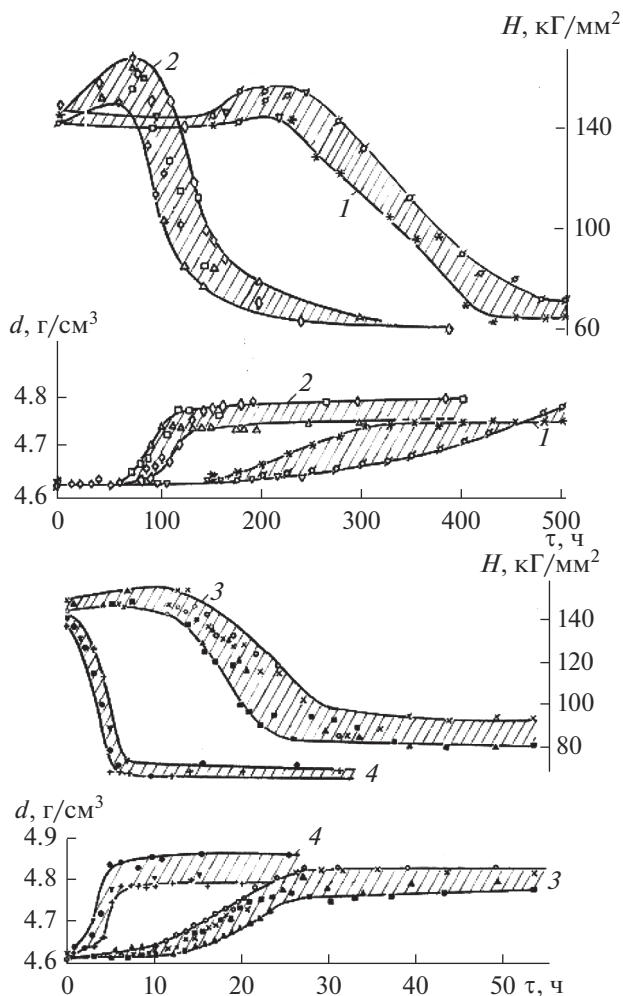
Из-за малого содержания фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  в исследованных стеклах характер изменения плотности и микротвердости (рис. 2) определяется расстекловыванием (devitrification) вторичной основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Выделение кристаллической фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  постепенно повышало эффективную плотность (в итоге на ~3.9 и 3.1% в стеклах соответствен-

Таблица 2. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  при  $220^\circ\text{C}$ 

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3,2$ кг/мм <sup>2</sup>	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$ , эВ	$d \pm 0.002$ , г/см <sup>3</sup>	$P_d$	$P_x$	Фазовый состав по данным РФА
1	0	146	10.5	3.4	1.63	4.625	0	0	Аморфная фаза
2	20	150	10.5	3.4	1.63	4.624	0	0	Аморфная фаза
3	40	160	10.5	3.6	1.65	4.627			
4	75	165	10.3	2.9	1.55	4.632	~50		$\text{In}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
5	90	155	10.1	2.8	1.51	4.640	100	100( $\text{In}_2\text{Se}_3$ )	$\text{In}_2\text{Se}_3$ , $\text{As}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
6	100	152	9.7	2.4	1.43	4.649	5		
7	110	150	9.3	1.6	1.28	4.676	22	17( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	
8	120	143	9.1	1.7 2.5 <sup>x</sup>	1.26 1.36 <sup>x</sup>	4.703	40		
9	130	120	8.6	1.5 2.7 <sup>x</sup>	1.18 1.36 <sup>x</sup>	4.762	76	72	
10	150	98	8.2	1.8 3.3 <sup>x</sup>	1.17 1.38 <sup>x</sup>	4.770	81		
11	170	89	7.7	1.8	1.12	4.797	98		
12	179	76	7.7			4.798	99		
13	191	62	7.7	2.1 3.0	1.14 1.29 <sup>x</sup>	4.800	100	100( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	
14	239	60	7.7	2.2 2.4	1.19 1.32 <sup>x</sup>	4.795			

<sup>x</sup> В интервале  $100-200^\circ\text{C}$ .Таблица 3. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  при  $240^\circ\text{C}$ 

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3,2$ кг/мм <sup>2</sup>	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$ , эВ	$d \pm 0.002$ , г/см <sup>3</sup>	$P_d$	$P_x$	Фазовый состав по данным РФА
1	0	144	10.4	3.4	1.62	4.627	0	0	Аморфная фаза
2	0.5	145	10.4	3.4	1.63	4.628	0	0	Аморфная фаза
3	4.5	150	10.4	3.4	1.61	4.635	~60		
4	6.5	147	10.4	3.4	1.62	4.640	~100	~100( $\text{In}_2\text{Se}_3$ )	$\text{In}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
5	10.7	144	10.5	3.4	1.63	4.657	9	13 ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	$\text{In}_2\text{Se}_3$ , $\text{As}_2\text{Se}_3$ и аморфная фаза
6	12.5	147	10.5	3.2	1.60	4.668	15		
7	13.5	145	10.5	3.4	1.62	4.688	25		
8	14.5	148	10.4	3.6	1.63	4.696	29		
9	16	143	10.5	3.5	1.65	4.709	36	33	
10	17	134	10.5	3.5	1.65	4.720	42		
11	18	129	10.4	3.7	1.65	4.727	46		
12	20	133	10.5	3.5	1.66	4.746	56	52	
13	21.5	125	10.4	3.8	1.66	4.785	76		
14	24	120	10.5	3.8	1.66	4.794	81	77	
15	31	104	10.2	4.2	1.68	4.826	98		
16	39	97	10.0	3.8	1.73	4.827	99		
17	49	95	9.7	4.0	1.61	4.830	100	100( $\text{As}_2\text{Se}_3$ )	
18	54	94	9.5	3.9	1.58	4.829			



**Рис. 2.** Измеренные при 20°C плотность  $d$  и микротвердость  $H$  объемно кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  в зависимости от времени термообработки при 200 (1), 220 (2), 240 (3) и 260°C (4). Образцы разных плавков обозначены различными точками.

но I и II) и значительно понижало микротвердость легированных индием стеклокристаллических материалов, как и при кристаллизации чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

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

Степень завершенности кристаллизации  $\alpha_d$  определяли согласно выражению

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

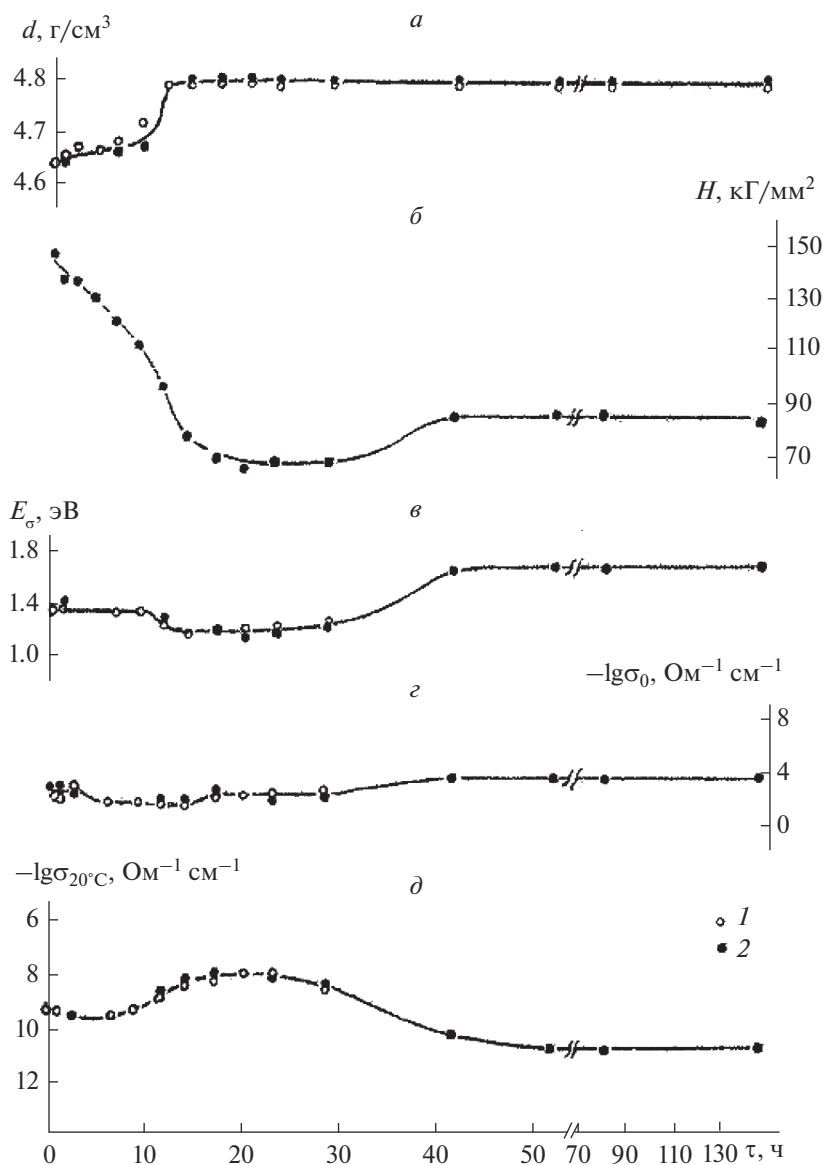


Рис. 3. Изменение измеренных при  $20^\circ\text{C}$  плотности  $d$ , микротвердости  $H$  и параметров удельной электропроводности кристаллизующегося стекла  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$  в зависимости от времени термообработки при  $240^\circ\text{C}$ .

где  $d_0$ ,  $d_\tau$  и  $d_\infty$  — плотность материала соответственно в исходном состоянии, на этапе термообработки  $\tau$  и в конце расстекловывания исследуемой фазы. В табл. 1–3 приведены результаты определения процента кристаллизации  $P_d = 100\alpha_d$  для фаз  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Там же для сравнения представлены результаты выборочного определения процента расстекловывания  $P_x$  основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  по данным количественного РФА (данные Э.Ю. Бессоновой и автора).

Для исключения влияния среднего коэффициента поглощения рентгеновских лучей в образцах на интенсивность аналитического дифракционного максимума приме-

няли в основном метод внутреннего стандарта [21]. При постоянстве массовой доли стандартного вещества  $w_{st}$  в смеси отношение интенсивностей аналитического максимума определяемой фазы и стандарта прямо пропорционально массовой доле определяемой фазы  $w'_x$  в смеси после введения стандарта согласно формуле

$$I_x/I_{st} = Kw'_x, \quad (2)$$

где  $w'_x$  связана с массовой долей этой фазы в образце  $w_x$  простым соотношением  $w'_x = w_x(1 - w_{st})$ . В качестве стандарта использовали измельченный кристаллический германий (25 мас. %) с дифракционным максимумом сравнения, расположенным вблизи аналитического максимума  $As_2Se_3$  (рис. 4). Интенсивность записанных 4–5 раз на приборе ЭПП-09М дифракционных максимумов измеряли по площади интегрированием с помощью планиметра с погрешностью  $\pm 3\%$ . Градуировка проведена по измельченным смесям кристаллических Ge и  $As_2Se_3$  с известными концентрациями. Результаты градуировки и рентгенофазового анализа ситаллов отчасти представлены на рис. 4 и в табл. 4. Найденный методом наименьших квадратов коэффициент пропорциональности  $K$  в формуле (2) равен  $(0.869 \pm 0.038)$ . Значения процента расстекловывания фазы  $As_2Se_3$  по данным определения плотности  $P_d$  удовлетворительно согласуются с рентгеновским процентом  $P_x$  (табл. 1–3) и использованы ниже для определения кинетических параметров кристаллизации.

Изотермы  $\alpha_d(\tau)$  в виде S-образных кривых с перегибом (рис. 5) анализировали на основе уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного нами на ступенчатые изотермические фазовые превращения в следующем виде

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_{кин, n_i}), \quad (3)$$

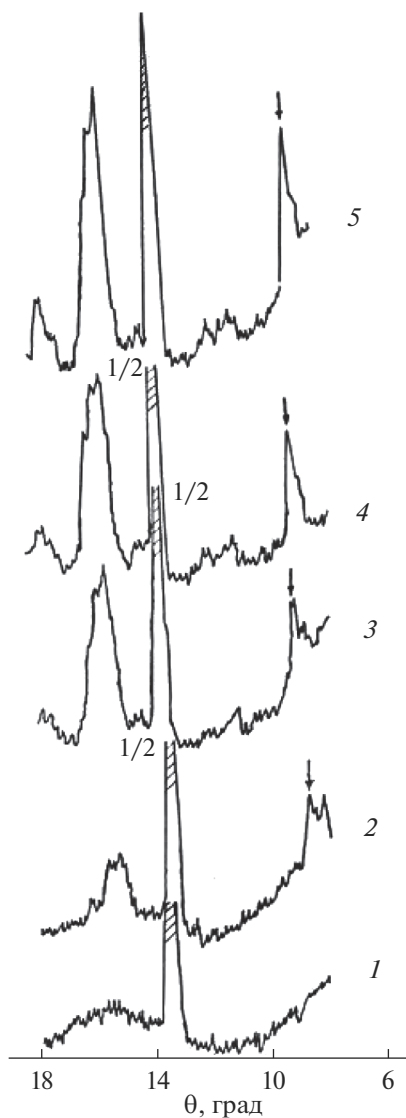
где  $\alpha_i$  – степень завершенности кристаллизации анализируемой  $i$ -фазы;  $n_i, k_i$  – соответственно кинетический параметр и константа валовой скорости кристаллизации  $i$ -фазы;  $\tau_{кин}$  – кинетическое время кристаллизации, определяемое разностью общего времени термообработки  $\tau$  и индукционного периода  $\tau_{инд}$  кристаллизации  $i$ -фазы. Индукционный период превращения не предусмотрен при теоретическом выводе уравнения (3), его величина весьма чувствительна к содержанию индия и термической предыстории образцов (см. рис. 5). Ранее [5–7] нами показано, что наличие индукционного периода на экспериментальных изотермах  $\alpha(\tau)$  приводит к получению завышенных значений параметра  $n$  валовой кристаллизации стекол.

При двойном логарифмировании уравнения (3) получаем выражение

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg(k/2.3) + n \lg \tau_{кин}, \quad (4)$$

которому соответствует прямая линия в координатах  $\lg[-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg \tau_{кин})$ . По таким изотермам (см. рис. 6) для каждого образца отдельно методом наименьших квадратов определены с надежностью 95% кинетические параметры  $n$  и  $-\lg k$  выделения основной кристаллической фазы  $As_2Se_3$  в стеклах I и II и после усреднения по образцам представлены в 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. Морфология роста в виде тонких длинных пластинок (plate-like) характерна для монокристаллов  $As_2Se_3$  и растущих индивидуальных кристаллов в стекле  $As_2Se_3$ . Вероятно, наноразмерные ассоциаты тригональных структурных единиц  $InSe_{3/2}$  в стеклах I и II обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение слоистых кристаллов  $\beta-In_2Se_3$ , в которых атомы In образуют с атомами Se три прочные короткие и три более слабые и длинные ионно-ковалентные связи In–Se (степень ионности по Полингу  $\sim 18\%$ ).





**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы сплавов  $AsSe_{1.5}In_{0.01}$  в стеклообразном состоянии (1) и после расстекловывания при  $240^\circ C$  фазы  $As_2Se_3$  на 15 (2), 56 (3), 81 (4) и 100% (5) по данным измерения плотности. Для съемки в  $CuK\alpha$  излучении использованы смеси измельченных сплавов и поликристаллического Ge (25 мас. %). Дифракционный максимум германия для сравнения при  $\theta = 13.40^\circ$  отмечен штриховкой, аналитический максимум  $As_2Se_3$  при  $\theta = 8.70^\circ$  указан стрелкой.

Изотермическое выделение первичной фазы  $In_2Se_3$  в стеклах с 0.4 и 1 ат. % In ускоряет кристаллизацию основной фазы  $As_2Se_3$ , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $As_2Se_3$  при  $240^\circ C$  соответственно в  $\sim 2$  и 4 раза скрытый период образования фазы  $As_2Se_3$  и в  $\sim 4$  и 6 раз кинетический период полупревращения  $\tau_{0.5, \text{кин}}$  (табл. 5). Возможно, это связано с высокой дисперсностью первичной фазы  $In_2Se_3$ , за-

**Таблица 4.** Данные количественного РФА кристаллизации фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стекле  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$  при  $240^\circ\text{C}$ 

мас. % $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$	Градуировочные смеси		Анализируемые смеси			
	Интенсивности дифракционных максимумов, $\text{см}^2$		$I(\text{As}_2\text{Se}_3)/I(\text{Ge})$	$I_{\text{As}_2\text{Se}_3}(\theta = 8.70^\circ)$	$I_{\text{Ge}}(\theta = 13.40^\circ)$	$I(\text{As}_2\text{Se}_3)/I(\text{Ge})$
	$I_{\text{As}_2\text{Se}_3}(\theta = 8.70^\circ)$	$I_{\text{Ge}}(\theta = 13.40^\circ)$				
33.3	8.1	31.2	$0.25 \pm 0.02$	1.4	16.2	$0.088 \pm 0.019$
	8.4	32.1		1.6	14.0	
	8.1	31.9		1.3	17.6	
	7.5	32.3		1.4	15.9	
50	$I_{\text{cp.}} = 8.0 \pm 0.4$ $I_{\text{cp.}} = 31.9 \pm 0.3$		$0.42 \pm 0.04$	$I_{\text{cp.}} = 1.4 \pm 0.2$ $I_{\text{cp.}} = 15.9 \pm 0.9$		$0.34 \pm 0.03$
	9.6	24.9		5.0	13.8	
	11.1	24.7		4.8	14.7	
	9.7	24.4		4.4	14.8	
	10.4	22.7		4.5	13.0	
	11.8	28.8		$I_{\text{cp.}} = 4.8 \pm 0.2$ $I_{\text{cp.}} = 14.1 \pm 0.7$		
75	$I_{\text{cp.}} = 10.5 \pm 0.7$ $I_{\text{cp.}} = 25.1 \pm 1.5$		$0.68 \pm 0.05$	7.1	11.8	$0.50 \pm 0.04$
	8.5	12.1		6.5	12.4	
	7.5	11.5		6.4	15.2	
	8.9	13.0		6.3	12.9	
	8.2	12.0		$I_{\text{cp.}} = 6.6 \pm 0.3$ $I_{\text{cp.}} = 13.1 \pm 0.7$		
	$I_{\text{cp.}} = 8.3 \pm 0.4$ $I_{\text{cp.}} = 12.2 \pm 0.4$					

**Таблица 5.** Кинетические параметры объемной изотермической кристаллизации фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  из стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$ 

Стекло	$\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$				$\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$
	$T \pm 1^\circ\text{C}$	200	220	240	260
$n$	$2.18 \pm 0.04$	$2.08 \pm 0.02$	$2.10 \pm 0.07$	$2.09 \pm 0.05$	$2.1 \pm 0.2$
$-\lg k$	$13.05 \pm 0.05$	$11.25 \pm 0.24$	$10.16 \pm 0.18$	$8.51 \pm 0.19$	$9.78 \pm 0.25$
$-n^{-1} \lg k$	5.99	5.46	4.84	4.09	4.66
$\lg \tau_{\text{инд}}$	$5.79 \pm 0.08$	$5.40 \pm 0.07$	$4.40 \pm 0.04$	$3.95 \pm 0.06$	$4.03 \pm 0.15$
$\lg \tau_{0.5, \text{кин}} \pm 0.09$	5.83	5.30	4.68	3.89	4.46

метным сходством слоистых структур, близостью термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР)  $\sim 1.9 \times 10^{-5}$  и  $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  кристаллов соответственно  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [16] и  $\text{As}_2\text{Se}_3$  [19]. Изотермическая кристаллизация в стеклах I и II тонкодисперсной первичной фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  инициировала гетерогенное объемное зарождение вторичной основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  с уменьшением термодинамического  $\Delta G^*$  или кинетического барьера зарождения  $\Delta G_a^*$  [3, 20] по сравнению с чистым стеклом  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

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

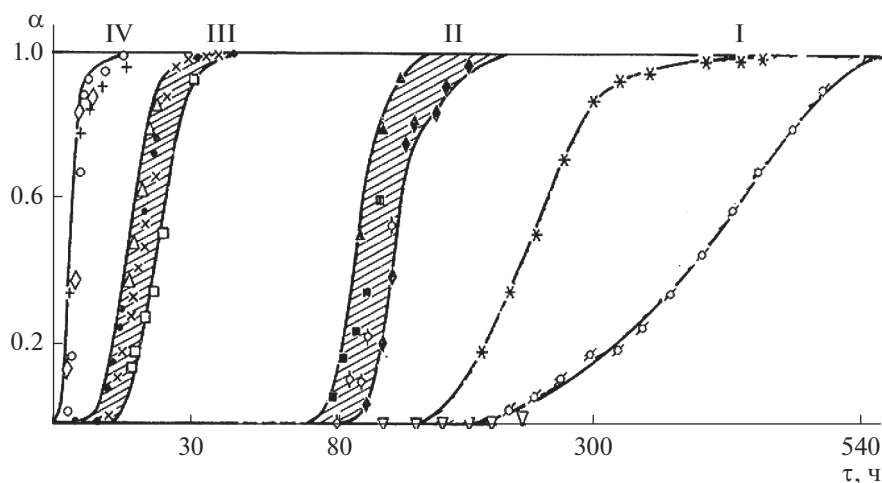


Рис. 5. Изотермы степени завершения  $\alpha(0.01 P_d)$  объемной кристаллизации основной фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1.5}In_{0.01}$  при 200 (I), 220 (II), 240 (III) и 260°C (IV). Различные обозначения точек соответствуют образцам разных плавок.

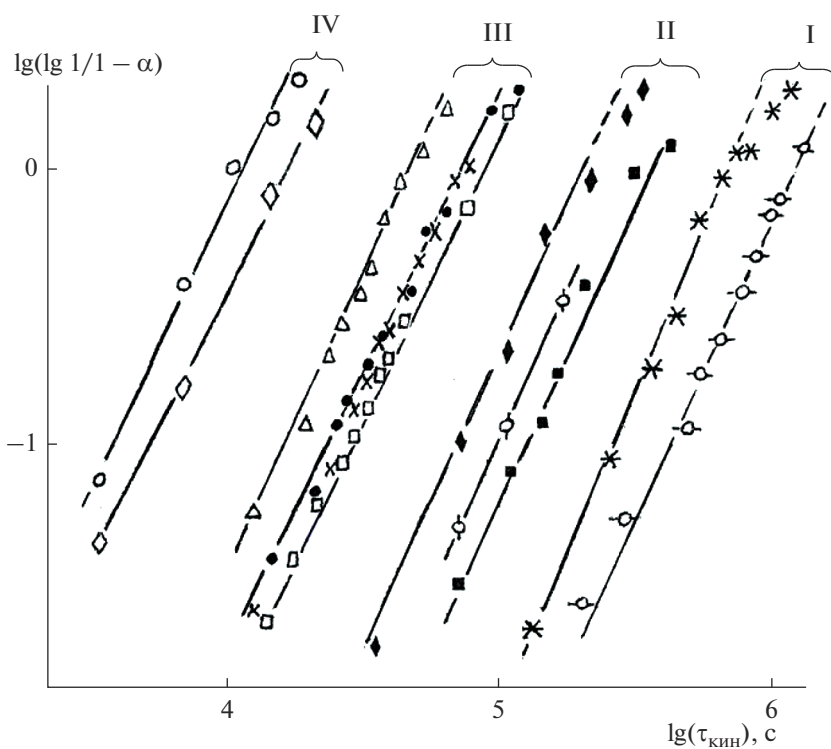


Рис. 6. Кинетические кривые изотермической объемной кристаллизации вторичной основной фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1.5}In_{0.01}$  при 200 (I), 220 (II), 240 (III) и 260°C (IV). Анализ изотерм  $\alpha(\tau)$  на рис. 5 с использованием уравнения (3) и метода наименьших квадратов.

$$I = I_0 \exp\left(-E'_a/RT\right), \quad (5)$$

$$u = u_0 \exp\left(-E''_a/RT\right), \quad (6)$$

где  $I_0$  и  $u_0$  – предэкспоненциальные множители, слабо зависящие от температуры,  $R$  – газовая константа,  $E'_a$  и  $E''_a$  – экспериментальные энергии (энтальпии) активации соответственно зарождения и роста кристаллов при больших переохлаждениях. При наличии зависимости кинетического параметра  $n$  в уравнении (3), 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

$$n^{-1} \ln k = n^{-1} \ln A - E_a/RT, \quad (7)$$

где  $A = gI_0u_0^{n-1}$ ,  $g$  – геометрический фактор роста зародышей,  $E_a$  – эффективная энергия активации валовой кристаллизации.

Методом наименьших квадратов из зависимостей  $n^{-1} \lg k(T^{-1})$  и  $\lg \tau_{\text{инд}}(T^{-1})$  по данным табл. 5 определены эффективная энергия активации  $E_a$  ( $152 \pm 9$  кДж/моль) массовой объемной кристаллизации фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стекле I в интервале температур 200–260°C и энтальпия активации  $E'_a$  зарождения ( $\alpha \sim 0$ ) кристаллов этой фазы, равная  $157 \pm 7$  кДж/моль и существенно меньшая соответствующей величины ( $170 \pm 9$  кДж/моль [6]) при кристаллизации чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

Так как эффективная величина энергии активации  $E_a$  в изокинетической области температур (параметр  $n$  в уравнении (3) постоянен) равна  $[E'_a + (n-1)E''_a]/n$ , то при известных величинах  $E_a$  и  $E'_a$  можно определить энергию активации линейного роста кристаллов  $E''_a$  ( $148 \pm 7$  кДж/моль для основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в стекле I с 0.4 ат. % In).

Полученная величина  $E''_a$  удовлетворительно согласуется со средним значением энергии активации ( $146 \pm 6$  кДж/моль) на этапах преимущественного роста ( $\alpha \geq 0.5$ ) кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  в этом стекле (табл. 6), найденным методом сечения кинетических кривых (рис. 6, 7) при постоянных значениях степени кристаллизации  $\alpha$ .

Оценим изменение концентрации центров кристаллизации при легировании стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  0.4 и 1 ат. % In. В соответствии с найденными значениями кинетического параметра  $n$  (табл. 5) в уравнении (3) при гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов  $\text{As}_2\text{Se}_3$  константа валовой скорости кристаллизации описывается известной формулой

$$k = \pi l N u^2, \quad (8)$$

где  $l$  – толщина растущей пластинки кристалла ( $\sim 10^{-7}$  см для  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ),  $N$  – объемная концентрация готовых центров кристаллизации.

Оценка концентрации готовых центров  $N$  по формуле (8) с использованием данных  $k$  (табл. 5) при  $n = 2$  дает значения  $\sim 2 \times 10^{10}$  и  $4 \times 10^{10}$  см $^{-3}$  для объемной гетерогенной кристаллизации фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на второй ступени при 240°C соответственно в стеклах I и II (при допущении постоянства в этих стеклах величины  $u = 2 \times 10^{-7}$  см  $\cdot$  с $^{-1}$ , согласно нашим данным измерения в стекле  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 240°C). Для гетерогенной изотермической кристаллизации чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 240°C концентрация центров  $N$  равна  $\sim 2 \times 10^8$  см $^{-3}$ , а рассчитанная ранее [7] по скорости гомогенного зарождения и индукционному периоду – на три порядка меньше. Следовательно, можно пренебречь

**Таблица 6.** Эффективная энергия активации ( $E$ ) 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 $\alpha$	Стекло $As_2Se_3$ [6]	Стекло $AsSe_{1.5}In_{0.01}$
	$E_a$ , кДж/моль	
~0	170 ± 9	157 ± 7
0.25	144 ± 9	148 ± 7
0.50	140 ± 7	145 ± 6
0.75	143 ± 8	146 ± 7
0.95	143 ± 8	145 ± 6

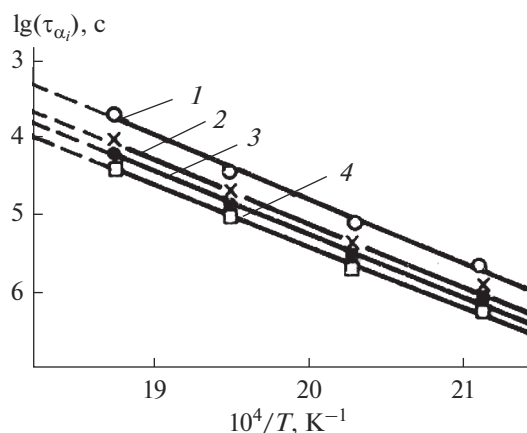
вкладом гомогенного зарождения (<0.02% при 240°C) кристаллов  $As_2Se_3$  в концентрацию готовых центров  $N$  в формуле (8).

Анализ известных формул для скорости стационарной нуклеации применительно к пластинчатым кристаллам  $As_2Se_3$  в стеклах  $AsSe_{1.5}In_x$  показывает, что при снижении термодинамического барьера зарождения кристаллов  $\Delta G^*$  на 10% скорость гетерогенного зарождения на нанокристаллах  $In_2Se_3$  превысит скорость гомогенного зарождения кристаллов  $As_2Se_3$  примерно на 2 порядка. Это вполне возможно, как установлено автором [22] прямыми измерениями скорости стационарного зарождения кристаллов диоксида лития на наночастицах Ag и в объеме чистого стекла  $Li_2O \cdot 2SiO_2$ .

*Влияние температуры и концентрации индия на характер кристаллизации и параметры электропроводности полупроводниковых ситаллов  $AsSe_{1.5}In_x$  ( $x \leq 0.025$ )*

При постепенном легировании стекла  $As_2Se_3$  индием до 1.17 ат. % плотность повышается на 1.8%, микротвердость возрастает на 11%, удельная электропроводность при 20°C постепенно повышается на 2 порядка, а энергия активации электропроводности  $E_G$  уменьшается на 0.2 эВ [12].

Добавки индия 0.4 и 1 ат. % к стеклу  $As_2Se_3$  повышают кристаллизационную способность и изменяют характер массовой изотермической кристаллизации с поверх-



**Рис. 7.** Влияние температуры на индукционный период ( $I$ ) и время завершения кристаллизации фазы  $As_2Se_3$  из стекла  $AsSe_{1.5}In_{0.01}$  на 25 (2), 50 (3) и 95% (4).

ностно-объемной [1, 6] на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов. Характер изменения параметров электропроводности при изотермической кристаллизации стекол  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$  зависит от температуры и концентрации индия.

На этапах выделения первичной слабо проводящей фазы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с малой объемной долей  $v$  ( $\leq 0.07$ ) параметры собственной удельной электропроводности  $E_\sigma$ ,  $\sigma_0$  и  $\sigma_{20^\circ\text{C}}$  стекол I и II, кристаллизующихся при 260 и 240°C, практически не изменяются (табл. 3, этапы 2–4 и рис. 3,  $\tau \leq 10$  ч) и определяются высокоомной стеклообразной фазой, блокирующей нано- и микрокристаллы селенида индия. Параметры электропроводности ситаллов I с 0.4 ат. % In, формирующихся в низкотемпературном интервале (при 200 и 220°C), имеют промежуточные значения между соответствующими параметрами мало чувствительного к примесям полупроводника  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  (ширина запрещенной зоны  $E_g = 1.27\text{--}1.38$  эВ [15],  $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}} \approx -8$  [18]) и остаточной стеклообразной фазы  $\text{AsSe}_{1.48}$  ( $E_\sigma = 1.78$  эВ,  $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}} = -12.1$ ), см. табл. 1, 2 (этапы 3–6). Эти микрогетерогенные двухфазные системы не являются матричными и близки к статистическим смесям, эффективная удельная электропроводность  $\sigma$  которых при постоянной температуре удовлетворительно рассчитывается по нашей формуле

$$\sigma = \sigma_1 v_1 + \sigma_2 v_2, \quad (9)$$

где  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $v_1$ ,  $v_2$  – соответственно удельная электропроводность и объемная доля остаточной стеклообразной фазы  $\text{AsSe}_{1.48}$  ( $v_1 = 0.96$ ) с нарушенной связностью и не связанных между собой нано- и микрокристаллов  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  ( $v_2 = 0.04$ ). Рассчитанная эффективная величина  $-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$  равна 9.4, экспериментальные значения равны 9.3 и 9.7 на этапе 6 (табл. 1 и 2), 9.5 (рис. 3,  $\tau = 9$  ч).

Длительное расстекловывание основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при низкотемпературной кристаллизации стекол I и II сопровождалось вторичными диффузионными процессами агрегации и срастания кристалликов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с постепенным созданием их связности, понижением дисперсности и микротвердости. При этом параметры проводимости ситаллов (табл. 1, 2, этапы 5–14 и рис. 3,  $\tau = 10\text{--}20$  ч), приближались к соответствующим параметрам удельной электропроводности полупроводника  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ .

При последующей термообработке полупроводниковых ситаллов II с 1 ат. % In (20–150 ч при 240°C) происходили вторичные процессы агрегации и создания связности основной высокоомной фазы  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  (энергия активации  $E_\sigma \approx 2.0$  эВ) с увеличением параметра  $E_\sigma$  на 0.5 эВ и понижением проводимости при 20°C на три порядка (рис. 3, кривые *в*, *д*).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавки индия 0.4 и 1 ат. % к стеклу  $\text{As}_2\text{Se}_3$  изменяют характер массовой изотермической кристаллизации в интервале 200–260°C с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов ( $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 10^{-11}\text{--}10^{-7}$  Ом<sup>1</sup> · см<sup>1</sup>).

Изотермическое выделение первичной фазы  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$  в стеклах  $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$  ( $x = 0.01$  и 0.025) ускоряет кристаллизацию основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  при 240°C соответственно в ~2 и 4 раза скрытый период образования основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  и в ~4 и 6 раз кинетический период полупревращения.

Ускоряющее влияние добавок индия на изотермическую кристаллизацию стекла  $\text{As}_2\text{Se}_3$  вызвано в основном снижением термодинамического барьера и энтальпии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов основной фазы  $\text{As}_2\text{Se}_3$  на зародившихся преимущественно гомогенно слоистых кристаллах  $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ .

Эффективная удельная электропроводность ситаллов с 0.4 ат. % In на этапах выделения первичной фазы селенида индия в низкотемпературном интервале (200–220°C) является промежуточной по величине между соответствующими параметрами полупроводника  $\beta$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и остаточной стеклообразной фазы AsSe<sub>1.48</sub> и удовлетворительно рассчитывается по величинам удельной электропроводности и объемной доли составляющих фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьников Е.В. Исследование кинетики кристаллизации стеклообразного As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Сб. Химия твердого тела. Л.: ЛГУ, 1965. С. 187–198.
2. Svoboda R.A., Malek J. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Glass studied by DSC // Thermochem. Data. 2014. V. 579. № 1. P. 56–63.
3. Школьников Е.В. О взаимосвязи структурно-химических особенностей и кинетических параметров кристаллизации стекла // Стеклообразное состояние. Тр. VII Всес. Совещ. Л.: Наука, 1983. С. 131–135.
4. Калинина А.М., Фокин В.М., Юрицын Н.С., Сычева Г.А. Объемная и поверхностная кристаллизация силикатных стекол // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 8. С. 990–995.
5. Школьников Е.В. Кинетика и механизм объемной изотермической кристаллизации стекол As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>Sn<sub>x</sub> (x ≤ 0.55) // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1218–1224.
6. Школьников Е.В. Кинетика и механизм изотермической кристаллизации полупроводниковых стекол AsSe<sub>1.5</sub>Pb<sub>x</sub> (x = 0.025, 0.13) // Известия ЛТА. 2020. Вып. 231. С. 222–237.
7. Школьников Е.В. Влияние добавок висмута на кинетику и механизм кристаллизации стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 150–16328.
8. Школьников Е.В. О механизме структурно-химических превращений при расстекловывании халькогенидных полупроводников // Структура и свойства некристаллических полупроводников. Труды Шестой Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам, Ленинград, СССР. 18–24 ноября 1975 г. Л.: Наука, 1976. С. 78–82.
9. Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М., Вейсова С.М. Кинетика растворения и объемная кристаллизация халькогенидных стекол на основе As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и AsSe // Успехи современного естествознания. 2016. № 8. С. 9–14.
10. Kotkata M.F., Monsour Sh.A. Crystallization process analysis for Se<sub>0.95</sub>In<sub>0.05</sub> and Se<sub>0.90</sub>In<sub>0.10</sub> chalcogenide glasses using the contemporary isoconversional models // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. V. 103. № 3. P. 957–965.
11. Muhaj T.A., Alan S.S.A., Ari A.M. The Effect of doped indium on the electrical and optical properties of (Se<sub>0.7</sub>Te<sub>0.3</sub>)<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub> thin films // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2015. V. 5. № 4. P. 140–149.
12. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: изд. Ленингр. ун-та, 1972. 247 с.
13. Qin-Liang Li, Chang-Hai Liu, Yu-Ting Nie, Wen-Hua Chen, Xu Gao, Xu-Hui Sun, Sui-Dong Wang. Phototransistor based on single In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanosheets // Nanoscale. 2014. V. 6. № 23. P. 14538–14542.
14. Lutz H.D., Fischer M., Baldus H.-P., Blachnik R. Zur Polymorphie des In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // J. Less Common Metals. 1988. V. 143. № 1–2. P. 83–92.
15. Li W., Sabino F.P., de Lima F.C., Wang T., Miwa R.H.A., Janotti A. Large disparity between optical and fundamental band gaps in layered In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 165134–1–165134–7.
16. Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plenkovic B., Celustka B.A., Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides // J. Applied Crystallography. 1979. V. 12. № 4. P. 416–420.
17. Заслонкин А.В., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Электрические свойства In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> слоистых кристаллов, легированных кадмием, йодом и медью // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 12. С. 1415–1418.
18. Боднарь И.В., Ильчук Г.А., Петрусь Р.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Сергинов М. Электрические свойства монокристаллов In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и фоточувствительность барьеров Шоттки Al/In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Физ. и техн. полупроводников. 2009. Т. 43. № 9. С. 1179–1182.
19. Абрикосов Н.Г., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
20. Школьников Е.В. Полуэмпирический расчет кривых Таммана для кристаллизации стекол As<sub>2</sub>X<sub>3</sub> и TlAsX<sub>2</sub>(X=S, Se, Te) // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 3. С. 282–288.
21. Школьников Е.В., Руми М.А., Мюллер Р.Л. Рентгеновское исследование кристаллизации полупроводниковых стекол AsSe<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub> // Физ. твердого тела. 1964. Т. 6. № 3. С. 798–800.
22. Sycheva G.A. Crystal growth and nucleation in glasses in the lithium silicate system // J. Crystallization Process and Technology. 2016. V. 6. № 10. P. 29–55.