

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE**

**STUDIUM KINETIKY KRYSTALIZACE
V NEKRYSTALICKÝCH SYSTÉMECH**

DISERTAČNÍ PRÁCE

**AUTOR PRÁCE: Ing. Daniel Švadlák
ŠKOLITEL: prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.**

2008

**UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF PHYSICAL CHEMISTRY**

**KINETIC STUDY OF CRYSTALLIZATION OF
NON-CRYSTALLINE SYSTEMS**

DISSERTATION

**AUTHOR: Daniel Švadlák
SUPERVISOR: Jiří Málek**

2008

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25.3.2008

Daniel Švadlák

Na tomto místě bych chtěl poděkovat prof. Ing. Jiřímu Málkovi, DrSc. a Ing. Pavle Pustkové, Ph.D. za rady a připomínky během experimentů a za odborné vedení během mého studia. Dále toto poděkování patří doc. Ing. Ludvíku Benešovi, Ing. Kláře Melánové, Dr. a Ing. Milanu Vlčkovi, CSc. ze Společné laboratoře pevných látek ÚMCH AV ČR a Univerzity Pardubice za rentgenovou difrakční analýzu a elektronovou mikroskopii, bez jejich úsilí a ochoty spolupracovat by tato práce nevznikla.

V neposlední řadě děkuji své rodině za psychickou podporu během mého studia.

Seznam publikovaných prací

Disertační práce je tvořena souborem těchto publikací:

1. D. Švadlák, J. Shánělová, J. Málek, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, T. Mitsuhashi, *Nanocrystallization of anatase in amorphous TiO_2* , *Thermochim. Acta* 414 (2004) 137-143.
2. P. Pustková, D. Švadlák, J. Shánělová, J. Málek, *The non-isothermal crystallization kinetics of Sb_2S_3 in the $(GeS_2)_{0.2}(Sb_2S_3)_{0.8}$ glass*, *Thermochim. Acta* 445 (2006) 116-120.
3. J. Málek, D. Švadlák, T. Mitsuhashi, H. Haneda, *Kinetics of crystal growth of Sb_2S_3 in $(GeS_2)_{0.3}(Sb_2S_3)_{0.7}$ glass*, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 2243-2253.
4. D. Švadlák, P. Pustková, P. Košťál, J. Málek, *Crystal growth kinetics in $(GeS_2)_{0.2}(Sb_2S_3)_{0.8}$ glass*, *Thermochim. Acta* 446 (2006) 121-127.
5. D. Švadlák, Z. Zmrhalová, P. Pustková, J. Málek, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, *Crystallization behavior of $(GeS_2)_{0.1}(Sb_2S_3)_{0.9}$ glass*, *J. Non-Cryst. Solids* (2008), v tisku (NOC 13443).

Souhrn

Hlavním tématem této práce je studium kinetiky růstu krystalů v nekystalických materiálech. Tento růst krystalů můžeme studovat pomocí mikroskopických nebo makroskopických přístupů. Aplikace makroskopického přístupu je ukázána na studiu nanokrystalizace amorfního oxidu titaničitého s využitím termoanalytické metody diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). U tohoto nekystalického systému byly kinetické parametry krystalizačního procesu získány analýzou dat za neizotermních podmínek a na základě těchto parametrů byla úspěšně predikována kinetika krystalizace za izotermních podmínek (**publikace č. 1**).

Kombinace obou přístupů byla úspěšně použita při studiu kinetiky krystalizace růstu krystalů v pseudobinárním chalkogenidovém systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro složení $x = 0,1$ až $0,3$ (**publikace č. 2 až č. 5**). Pro složení $x = 0,4$ a $0,5$ byl aplikován pouze mikroskopický přístup (**přílohy č. 1 až č. 3**). Získané výsledky byly vyhodnoceny a interpretovány v rámci standardních fenomenologických modelů růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina. U dostupných dat bylo provedeno vzájemné propojení výsledků z makroskopických a mikroskopických přístupů daného systému a na základě toho byl hledán fyzikální význam kinetických parametrů získaných analýzou DSC dat, případně byly mezi získanými výsledky hledány jednotlivé korelace.

Summary

The main subject of the introduced PhD thesis is the kinetic study of crystal growth in non-crystalline materials. The kinetics of crystal growth can be explored on the basis of macroscopic or microscopic approaches. Application of the macroscopic approach is presented in the kinetic study of nanocrystallization in amorphous TiO_2 which was measured using the differential scanning calorimetry (DSC). The kinetic parameters of this crystallization process were found for non-isothermal conditions and on the basis of these results the crystallization kinetics under isothermal conditions was successfully predicted (**Paper No. 1**).

Combination of both approaches was successfully applied in the kinetic study of the crystal growth in the $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ system for $x = 0.1, 0.2$ and 0.3 (**Papers No. 2-5**). Purely microscopic approach was applied in the case of $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ glasses with $x = 0.4$ and 0.5 (**Appendices No. 1-3**). The obtained results were interpreted using the standard phenomenological models for description of the crystal growth in undercooled melts. The interconnection and correlations between the macroscopic and microscopic approaches can help to find the physical meaning of the kinetic parameters obtained from the DSC analysis.

Obsah

SEZNAM PUBLIKOVANÝCH PRACÍ	1
SOUHRN	2
SUMMARY	3
OBSAH	4
ÚVOD	5
1 RŮST KRYSTALŮ V PODCHLAZENÉ KAPALINĚ	7
1.1 STANDARDNÍ RŮSTOVÉ MODELÝ	8
1.2 REDUKOVANÁ RYCHLOST RŮSTU KRYSTALŮ	11
2 MIKROSKOPICKÉ SLEDOVÁNÍ RŮSTU KRYSTALŮ VE SKLOTVORNÝCH SYSTÉMECH	13
2.1 SKLOTVORNÉ SYSTÉMY S NÍZKOU HODNOTOU ENTROPIE TÁNÍ.....	14
2.2 SKLOTVORNÉ SYSTÉMY S VYSOKOU HODNOTOU ENTROPIE TÁNÍ	16
3 MAKROSKOPICKÉ SLEDOVÁNÍ RŮSTU KRYSTALŮ VE SKLOTVORNÝCH SYSTÉMECH	25
3.1 KINETICKÉ MODELÝ	26
3.2 KINETICKÁ ANALÝZA	29
4 VZÁJEMNÉ PROPOJENÍ OBOU PŘÍSTUPŮ	33
POUŽITÁ LITERATURA	39
PUBLIKOVANÁ DATA	43
PUBLIKACE Č.1 - D. Švadlák, J. Shánělová, et al. Thermochim. Acta 414 (2004) 137-143.	43
PUBLIKACE Č.2 - P. Pustková, D. Švadlák, et al., Thermochim. Acta 445 (2006) 116-120.	50
PUBLIKACE Č.3 – J. Málek, D. Švadlák, et al., J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2243-2253.....	55
PUBLIKACE Č.4 – D. Švadlák, P. Pustková, et al., Thermochim. Acta 446 (2006) 121-127.....	66
PUBLIKACE Č.5 – D. Švadlák, Z. Zmrhalová, et al., J. Non-Cryst. Solids (2008), v tisku.....	73
PŘÍLOHY (NEPUBLIKOVANÁ DATA)	81
PŘÍLOHA Č.1 - Růst krystalů v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$	81
PŘÍLOHA Č.2 - Růst krystalů v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	83
PŘÍLOHA Č.3 - Kinetická analýza růstu krystalů v $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$	86

Úvod

Krystalizace v nekystalických systémech spočívá v tvorbě zárodků (nukleace) a následném růstu krystalů. Tvorba zárodků krystalické fáze v amorfních materiálech může probíhat homogenním nebo heterogenním způsobem. Na takto vzniklých zárodcích, které dosáhly kritické velikosti, dochází k růstu krystalů. Právě tento růst krystalů v nekystalických (amorfních) materiálech a jeho kinetika je hlavním tématem této práce.

Ke studiu růstu krystalů v nekystalických materiálech existují v literatuře dva typy přístupů. První z nich je založen na přímém mikroskopickém sledování růstu krystalů na základě rozdílných fyzikálních vlastností amorfní a krystalické fáze. K pozorování krystalů se výhradně používají metody optické a elektronové mikroskopie včetně jejich mnohých modifikací. Analyzuje se morfologie a izotropie rostoucích krystalů. Pomocí standardního růstového modelu lze pak blíže klasifikovat rozhraní na němž probíhá růst krystalů. Nevýhodou tohoto přístupu je, že jej nelze použít na všechny materiály (krystalická a amorfní fáze musí mít vhodné optické vlastnosti) a dále jde o postup poměrně pracný a časově náročný.

Dalším často používaným přístupem je makroskopický přístup, který je založen na nepřímém sledování růstu krystalů. Toto nepřímé sledování růstu krystalů může být analyzováno například na základě specifické vlastnosti systému během krystalizačního procesu (teplotních změn během krystalizace, poměru intenzit difrakčních čar částečně a plně krystalického vzorku, popřípadě pomocí změn elektrické vodivosti nebo magnetických vlastností krystalické fáze). Mezi nejčastěji používané patří termoanalytické metody využívající tepelného zbarvení spojeného s růstem krystalů, který může probíhat za izotermních nebo neizotermních podmínek. Nezbytnou součástí makroskopického přístupu je následná kinetická analýza, na základě které určíme kinetické parametry krystalizace jako jsou aktivační energie procesu, kinetický model a jeho parametry.

Tato práce je zaměřena na porovnání výsledků studia růstu krystalů v nekystalických materiálech získaných mikroskopickými a makroskopickými metodami. U oxidického systému TiO_2 byla sledována krystalizace pouze pomocí makroskopického přístupu, protože nebylo možno sledovat růst krystalů přímo mikroskopickými metodami z důvodu malého rozměru nanokrystalické fáze (publikace

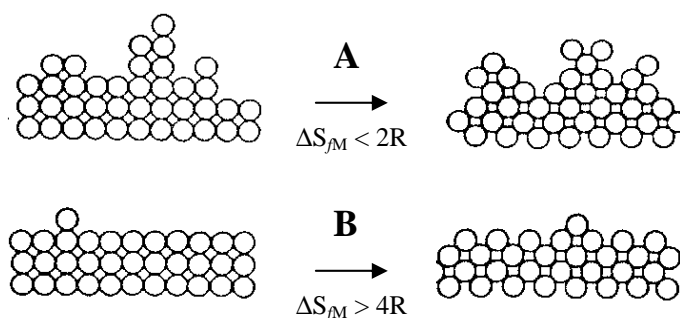
č. 1). U pseudobinárního chalkogenidového systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ byly pro složení $x = 0,1; 0,2$ a $0,3$ uplatněny oba přístupy a výsledky studia kinetiky krystalizace tohoto systému jsou shrnuty v publikacích č. 2 až č. 5. Další doposud nepublikovaná data růstu krystalů pro složení $x = 0,1$ a $0,5$ jsou uvedena v příloze č. 1 až č. 3.

U sklotvorného systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ probíhá růst krystalů na rozhraní krystal-kapalina. K popisu kinetiky růstu krystalů na tomto rozhraní se používá Cahnova a Jacksonova teorie růstu krystalů, která je blíže popsána v následující kapitole.

1 Růst krystalů v podchlazené kapalině

V letech 1960 až 1964 byla Cahnem, Hilligem a Searsem [1,2] vytvořena teorie růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina. Tato teorie je založena na dvou kinetických přístupech (i) *přímého* (kontinuálního) růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina, kterého se účastní všechna místa na rozhraní a (ii) *laterálního* růstu krystalů probíhající pouze na energeticky výhodných místech (dislokacích) v podobě dvoudimenzionálních zárodků nebo šroubovicovitých dislokací. Oba tyto mechanismy jsou funkcí podchlazení systému $\Delta T = T_M - T$, kde T_M je teplota tání systému.

Jackson [3,4] v letech 1967 až 1969 modifikoval původní Cahnovu teorii a vložil do ní statistický model [3,5]. Pomocí tohoto modelu vypočetl změnu volné energie náhodně inkorporovaných molekul na rozhraní krystal-kapalina vzhledem k prázdnému povrchu rozhraní na počátku. Analýzou výsledků dospívá k vyjádření faktoru $\Omega = \Delta S_{fM} \cdot \xi / R$, který zahrnuje entropii tání ΔS_{fM} , část celkové vazebné energie rozhraní ξ a univerzální plynovou konstantu R . Jackson uvádí, že hodnota parametru $\Omega < 2$ reprezentuje morfologicky „nerovný“ (obr.1A) povrch na atomární úrovni alespoň z půlky zaplněného ideálního rozhraní krystal-kapalina. Naproti tomu hodnota $\Omega > 2$ odpovídá zcela zaplněnému povrchu, kde pouze několik molekul chybí k ideálnímu zaplnění rozhraní krystal-kapalina. Toto uspořádání reprezentuje atomárně „rovný“ povrch (obr.1B). Jackson k diferenciaci jednotlivých materiálů používá hodnoty entropie tání ΔS_{fM} a izotropii růstu krystalů. Pro „nerovná“ rozhraní je typická hodnota entropie tání $\Delta S_{fM} < 2R$ a izotropní růst krystalů. Pro tzv. „rovná“ rozhraní je typická vyšší hodnota entropie tání $\Delta S_{fM} > 4R$ a anizotropní růst krystalů (je preferována určitá růstová rovina).



Obr.1: **A** - rozhraní krystal-kapalina morfologicky „nerovná“ na atomární úrovni, **B** - rozhraní krystal-kapalina morfologicky „rovná“ na atomární úrovni [5].

1.1 Standardní růstové modely

Při popisu kinetiky růstu krystalů rozlišuje Jackson [3], na základě diferencí v morfologii rozhraní a rozdílných kinetických přístupů tři standardní růstové modely. *Normální růstový model*, jako zástupce přímých mechanismů růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina a dva růstové modely, jako zástupce laterálních mechanismů růstu krystalů (*šroubovicově dislokační růst* a *povrchově nukleační růst*). Každý z těchto modelů růstu krystalů je odvozen od povahy místa rozhraní, kde dochází k inkorporaci či eliminaci atomárních vrstev v nově vznikajícím krystalu.

Normální růst

Model normálního růstu krystalů [3-6] vychází ze skutečnosti, že rozhraní musí být na atomární úrovni „nerovné“ ($\Delta S_{fM} < 2R$) a musí obsahovat velkou část aktivních míst, kde mohou být atomy přednostně inkorporovány či eliminovány z jakékoliv strany rozhraní krystal-kapalina. Toto rozhraní musí být charakterizováno značným počtem aktivních míst, na kterých může růst probíhat, ale nevyžaduje účast všech přítomných míst na tomto procesu. Počet aktivních míst se výrazně nemění s podchlazením ΔT . Základní kinetická rovnice modelu vychází z Turnbull-Cohenovy rovnice [7]:

$$u = f \cdot \frac{D}{a_0} \cdot [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{R \cdot T})] \approx f \cdot \frac{D}{a_0} \cdot [1 - \exp(-\frac{\Delta H_{fM} \cdot \Delta T}{R \cdot T \cdot T_M})], \quad (1)$$

kde parametr a_0 je šířka rozhraní krystal-kapalina, která je rovna poloměru atomů či jejich seskupení, které se účastní difúze během kontrolovaného růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina, f je počet aktivních míst na tomto rozhraní (pro tento model je hodnota parametru $f = 1$), D je difúzní koeficient transportu hmoty přes rozhraní krystal-kapalina (u většiny sklotvorných systémů je vyjádřen Stokes-Einsteinovým nebo Eyringovým vztahem [7,8]), ΔG je Gibbsova energie krystalizace, kterou pro jednosložkový systém můžeme vyjádřit ve tvaru [7,9,10]:

$$\Delta G = \Delta H_{fM} \cdot \frac{T_M - T}{T_M} - \int_T^{T_M} \Delta c_p dT + T \int_T^{T_M} \frac{\Delta c_p}{T} dT, \quad (2)$$

kde ΔH_{fM} je entalpie tání, Δc_p je rozdíl tepelné kapacity podchlazené kapaliny c_{pl} a krystalu c_{ps} ($\Delta c_p = c_{pl} - c_{ps}$). V literatuře lze nalézt velký počet zjednodušujících

vyjádření ΔG pro rozhraní krystal-kapalina, u kterých jsou do jisté míry zanedbány jednotlivé členy rovnice (2) obsahující Δc_p v závislosti na velikosti podchlazení systému ΔT (Hoffman [11], Battezzati a Garrone [12], Thomson a Spaepen [13]). Mnohdy se všechny členy obsahující Δc_p v rovnici (2) zanedbávají z důvodů neznalosti přesných hodnot tepelných kapacit podchlazené kapaliny nebo krystalu. V tomto případě se pak používá zjednodušený vztah [14]:

$$\Delta G = \Delta H_{fM} \cdot \frac{T_M - T}{T_M} = \Delta H_{fM} \cdot \frac{\Delta T}{T_M}. \quad (3)$$

Toto zjednodušení je platné pouze pro malé hodnoty podchlazení ΔT .

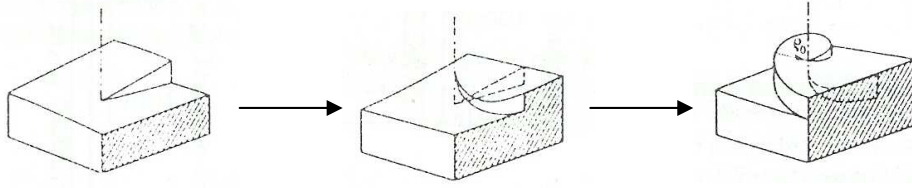
Šroubovicově dislokační růst

Podle modelu šroubovicově dislokačního růstu [3-6,15] probíhá růst krystalu na aktivních místech dislokačních poruch morfologicky „rovných“ rozhraní, které mají podle Jacksonovy teorie hodnoty entropie tání $\Delta S_{fM} > 4R$. Dislokační poruchy růstem nezanikají a podíl těchto aktivních míst na rozhraní je vyjádřen členem f (rovnice (1)). Hodnota tohoto parametru f je na rozdíl od normálního růstového modelu $f \neq 1$.

Za předpokladu, že molekulární transport probíhá jen pomocí molekul na dislokační hraně a to v rozsahu poloměru molekul a_0 můžeme parametr f pro tento model vyjádřit [3-6,15]:

$$f = \frac{a_0 \cdot \Delta G}{4\pi \cdot \sigma \cdot V_M} \cong \frac{\Delta T}{2\pi \cdot T_M}, \quad (4)$$

kde V_M je molární objem krystalické fáze a σ je specifická povrchová energie rozhraní krystal-kapalina. Vyjádření ΔG , pomocí entalpie tání ΔH_{fM} a podchlazení systému ΔT podle rovnice (3), je stejně jako u předešlého modelu platné pouze pro malé hodnoty podchlazení. Pro typickou odchylku od rovnováhy je f v rozsahu 0,001 až 0,01 a jeho hodnota s rostoucím podchlazením vzrůstá. Schéma růstu krystalů podél šroubovicovité dislokace je zobrazeno na obr. 2.



Obr. 2: Různé etapy růstu krystalu podél šroubovicovité dislokace [16].

Pro malé odchylky od rovnováhy model šroubovicově dislokačního růstu předpovídá, že rychlost růstu krystalů se mění s $(\Delta T)^2$.

Povrchově nukleační růst

Podle povrchově nukleačního modelu [3-5,17] růst probíhá na aktivních místech, které mají podobu dvoudimenzionálních růstových míst (zárodků) umístěných na rozhraní krystal-kapalina. U tohoto modelu počet zárodků a jejich vliv na růst závisí značně na rozmístění klastrů na rozhraní krystal-kapalina a na frekvenci tvorby zárodků na tomto rozhraní. Za standardního předpokladu Boltzmannova distribučního rozdělení klastrů může být rychlost růstu vyjádřena [3-5,17]:

$$u = B \cdot \frac{D_u}{a_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi \cdot a_0 \cdot V_M \cdot \sigma_E^2}{3 \cdot k_B \cdot T \cdot \Delta G}\right) \approx B \cdot \frac{D_u}{a_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{C}{T \cdot \Delta T}\right), \quad (5)$$

kde σ_E je specifická povrchová energie nuklea, k_B je Boltzmannova konstanta, V_M je molární objem pevné fáze, B je parametr modelu povrchově nukleačního růstu definovaný pro růst zárodků v dvoudimenzionálním směru rovnicí:

$$B = \frac{(\pi \cdot n_s \cdot a_0^5 / 3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \cdot [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{R \cdot T})]^{2/3} \approx \frac{(\pi \cdot n_s \cdot a_0^5 / 3)^{1/3}}{\Gamma(4/3)} \cdot [1 - \exp(-\frac{\Delta H_{fM} \cdot \Delta T}{R \cdot T_M \cdot T})]^{2/3} \quad (6)$$

Parametr C je závislý na tvaru zárodků a je definován:

$$C = \frac{\pi \cdot a_0 \cdot V_M \cdot T_M \cdot \sigma_E^2}{3 \cdot k_B \cdot \Delta H_{fM}}. \quad (7)$$

U parametru B se v rovnici (6) vyskytuje gamma funkce Γ (Eulerův integrál druhého druhu, $\Gamma(4/3) = 0,8930$) a n_s počet atomů na rozhraní krystal-kapalina vztažený na jednotku plochy. Pokud je doba přechodu klastru přes rozhraní zanedbatelná

vzhledem k času potřebnému k jeho vytvoření, pak můžeme parametr B zjednodušit na vyjádření [17] $B = n_s \cdot a_0 \cdot S$, kde S je plocha příčného řezu rozhraní krystal-kapalina.

Pro oba parametry B a C opět platí, že vyjádření Gibbsovy energie ΔG , pomocí entalpie tání ΔH_{fM} a podchlazení systému ΔT , je platné pouze pro malé hodnoty podchlazení ΔT . Rychlost růstu se dle tohoto modelu mění s podchlazením nelineárně. Povrchově nukleační růst 2D zárodků se může uplatnit, jestliže je rozhraní krystal-kapalina morfologicky „rovnné“ na atomární úrovni a dokonale uspořádané bez přítomnosti defektů ($\Delta S_{fM} > 4R$).

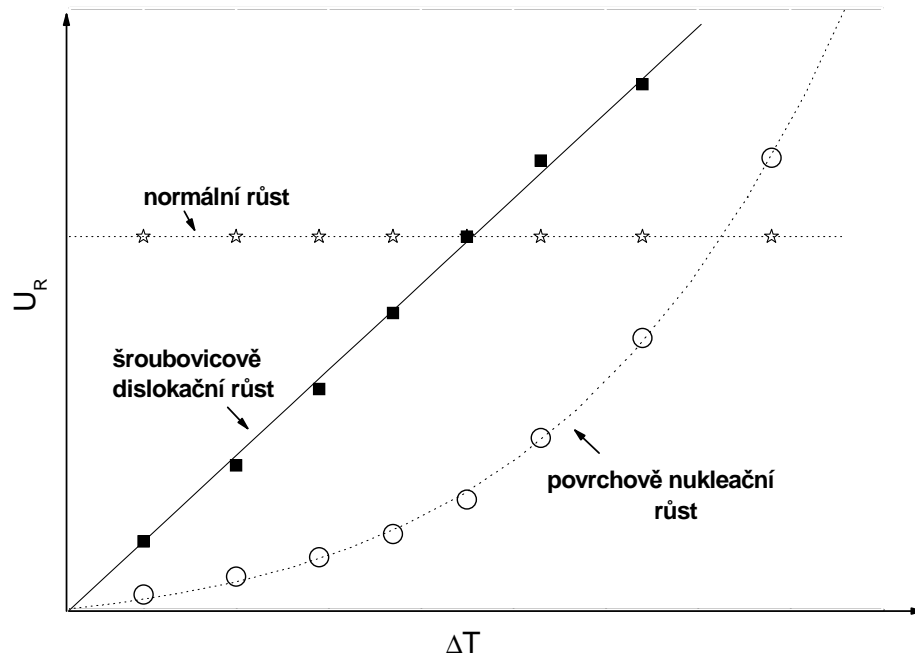
1.2 Redukovaná rychlost růstu krystalů

Ve snaze odlišit mechanismus přímého a laterálního růstu krystalů, doporučuje Cahn závislost $\eta \cdot u / \eta_{TM} \cdot \Delta T$ na ΔT , kde η je dynamická viskozita při teplotě T , η_{TM} je dynamická viskozita při teplotě tání systému T_M , ΔT je podchlazení systému ($T_M - T$) a u je rychlost růstu krystalů při teplotě T . Z tvaru této závislosti lze rozeznat o jaký mechanismus se jedná. Konstantní závislost poukazuje na kontinuální růst a exponenciální závislost na laterální mechanismus růstu krystalů na rozhraní. Jackson [3-5] tuto detekci růstových modelů zdokonaluje a zavádí pojem redukované rychlosti růstu U_R , která je funkcí viskozity podchlazené kapaliny systému η , rychlosti růstu krystalů u a entalpie tání systému ΔH_{fM} [5,18]:

$$U_R = \frac{u \cdot \eta}{[1 - \exp(-\frac{\Delta G}{R \cdot T})]} \approx \frac{u \cdot \eta}{[1 - \exp(-\frac{\Delta H_{fM} \cdot \Delta T}{R \cdot T \cdot T_M})]} \quad (8)$$

Závislost U_R na podchlazení systému ΔT nás informuje, jak se mění počet aktivních míst na rozhraní krystal-kapalina v závislosti na podchlazení a na základě toho můžeme efektivně rozlišit jednotlivé standardní modely růstu. Jak je patrné ze základní rovnice normálního růstového modelu (rovnice (1), $f = 1$) je závislost U_R na ΔT konstantní. Obdobně ze základní rovnice pro šroubovicově dislokační růst (rovnice (1), $f \neq 1$) je tato závislost lineární s kladnou směrnici a nulovým úsekem. Pro povrchově nukleační růst (rovnice (5)) je závislost U_R na ΔT nelineární křivkou s kladným zakřivením procházející počátkem. Průběh redukované rychlosti růstu

krystalů v závislosti na podchlazení je pro všechny tři standardní modely růstu krystalů zobrazen na obr. 3.



Obr. 3: Zobrazení průběhu redukované rychlosti růstu krystalů U_R v závislosti na podchlazení ΔT pro standardní růstové modely [19].

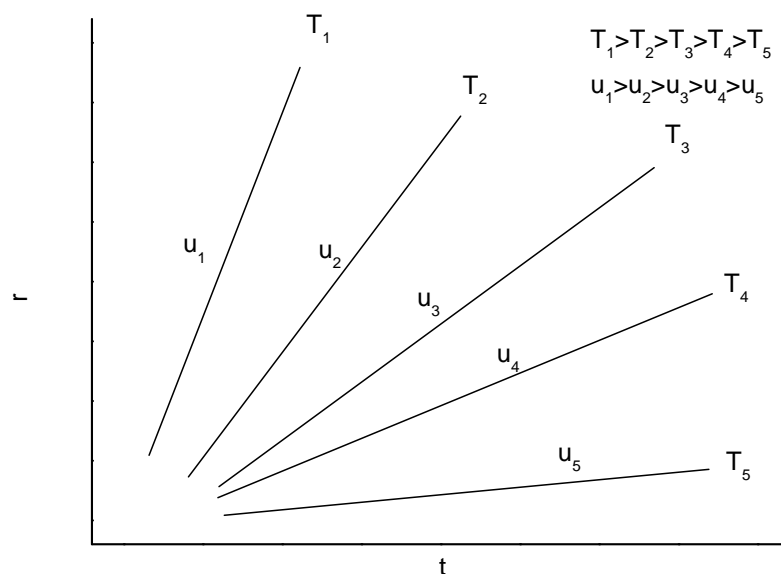
Pomocí redukované rychlosti růstu jsme schopni určit pravděpodobný růstový model na rozhraní krystal-kapalina. Pro určení redukované rychlosti růstu potřebujeme znát hodnoty rychlosti růstu krystalů spolu s hodnotami dynamických viskozit podchlazené kapaliny odpovídající těmto teplotám a Gibbsovu energii systému.

2 Mikroskopické sledování růstu krystalů ve sklotvorných systémech

Jak již bylo řečeno v úvodu, mikroskopické přístupy jsou založeny na přímém sledování růstu krystalů v podchlazené kapalině výhradně pomocí elektronové nebo optické mikroskopie. Na základě rozdílných fyzikálních vlastností amorfni a krystalické fáze můžeme sledovat změnu velikostí krystalů. Rychlost růstu krystalů je pak přímo úměrná směrnicí závislosti změny velikosti krystalu na čase temperace t pro *izotermní měření* (obr. 4). Tuto závislost můžeme vyjádřit lineárním vztahem růstu krystalické fáze r ve zvoleném směru [20-22] pomocí rovnice (9), kde r_0 je velikost zárodku kulovitého tvaru o kritické velikosti r_c :

$$r = \int_0^t u(T) dt = u(T) \cdot t + r_0. \quad (9)$$

Rovnice (9) je platná pouze za předpokladu, že růst krystalů probíhá z náhodně distribuovaných zárodků (platí pro homogenní i nehomogenní tvorbu zárodků) a při úplné separaci procesů tvorby zárodků a růstu krystalů.



Obr. 4: Získání hodnot rychlostí růstu krystalů u izotermního měření při teplotách T_1 až T_5 . Tato rychlost je rovna směrnicí lineární závislosti rozměru krystalu r na čase t .

Jackson ve své práci [3] úspěšně otestoval modifikovanou Cahnovu teorii růstu krystalů na viskozitních a růstových datech některých látek jako jsou kovy (Al, Zn, Sn), polovodiče (Bi, Ga), jednoduché organické látky (salol, glycerin, tri- α -naftylbenzen) a silikátové systémy $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ a $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. Na základě zjištěných růstových a viskozitních dat byla získána závislost redukované rychlosti U_R na podchlazení systému ΔT .

2.1 Sklotvorné systémy s nízkou hodnotou entropie tání

Jackson rozděluje látky podle morfologie rozhraní krystal-kapalina na základě jejich hodnoty entropie tání ΔS_{fM} . Mezi látky s „nerovným“ rozhraním, které mají nízkou hodnotu entropie tání ($\Delta S_{fM} < 2R$), patří převážná většina kovů, některé polokovy a organické látky (viz. tabulka I).

Tabulka I: Látky s entropií tání $\Delta S_{fM} < 2R$.

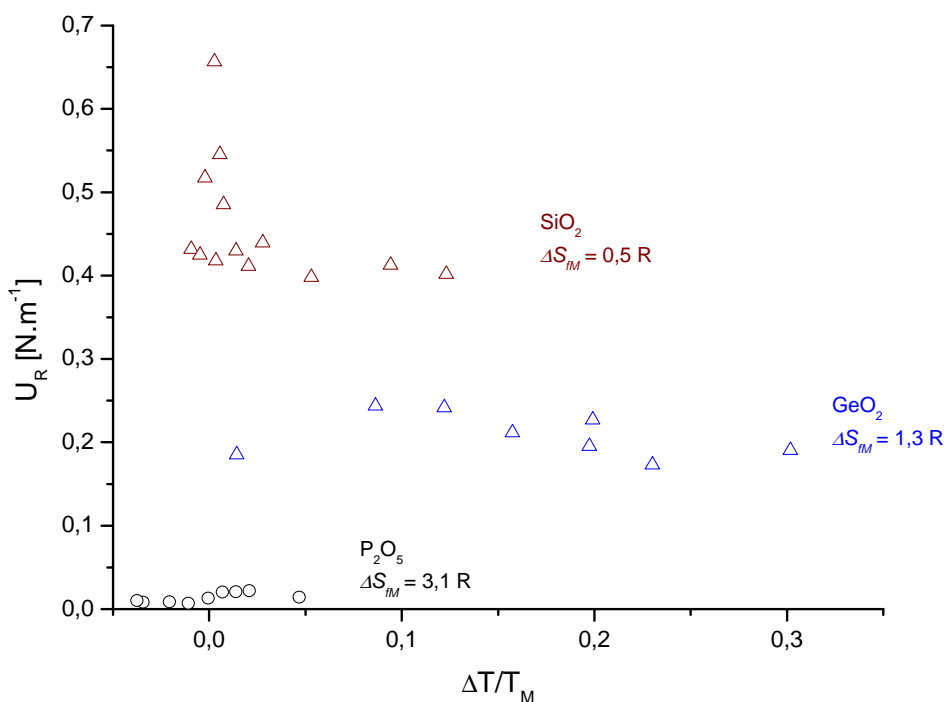
system	$\Delta S_{fM} / R$	System	$\Delta S_{fM} / R$	system	$\Delta S_{fM} / R$
Sklotvorné materiály		Kadmium [31]	1,3	Organické látky	
GeO ₂ [23,24]	1,3	Zinek [31]	1,2	Butylchlorid [34]	< 2
GeS ₂ [25-27]	1,2;1,8	Nikl [31]	1,2	Butylbromid [34]	< 2
SiO ₂ [28-30]	0,4;0,5	Stříbro [31]	1,1	Cyklohexan [34]	< 2
		Kobalt [31]	1,1	Cyklohexanol [34]	< 2
Kovy a polokovy		Zlato [31]	1,1	Methyl alkohol [34]	< 2
Cín [31,32]	1,7	Měď [31]	1,1	Ostatní	
Selen [33]	1,5	Olovo [31,32]	1,0	Chlorid amonný [34]	< 2
Hliník [31]	1,4	Indium [31]	0,9	P ₄ [32]	1,0

Z oxidických skel je zde zařazen SiO₂ a GeO₂, z chalkogenidových skel GeS₂. Jak je uvedeno v publikacích Ainslie [29] a Wagstaffa [28,35] pro SiO₂ a Vergana [24] pro GeO₂, tyto materiály se vyznačují při mikroskopickém sledování tzv. „hrubým“ rozhraním a růst krystalů je silně izotropní (není preferována žádná růstová rovina). Defekty a příměsi mají malý vliv na proces růstu krystalů [24]. Tyto materiály krystalizují přímými mechanismy růstu krystalů a jejich růst je popisován modelem normálního růstu krystalů - závislost redukované rychlosti růstu U_R na podchlazení systému ΔT je konstantní (obr. 5). Na těchto systémech bylo dále prokázáno, především díky dostupnosti dat kinetiky krystalizace a tání systému, že u těchto materiálů

nedochází k žádné významné změně morfologie rozhraní během krystalizace a tání systému [28,35].

V některých případech mají „nerovný“ charakter rozhraní i látky patřící svojí hodnotou ΔS_{fM} do oblasti $2R < \Delta S_{fM} < 4R$, jako je například P_2O_5 ($\Delta S_{fM} = 3,1R$) [36,37]. Z obr. 5 je patrné, že s rostoucí hodnotou entropie tání ΔS_{fM} klesá hodnota redukované rychlosti. Pro názornost byla u obr. 5 místo podchlazení systému použita redukovaná teplota podchlazení $\Delta T/T_M$.

Růst krystalů u sledovaných třech systémů probíhal v rozmezí hodnot 0 až 0,3 $\Delta T/T_M$. Z chalkogenidových systémů zde podle hodnoty entropie tání uváděné literaturou [25-27] patří GeS_2 , ale lze nalézt i hodnotu 4,5R [38]. Pro systém GeS_2 byla nalezena pouze viskozitní data [39], růstová data pro tento systém v literatuře chybí.



Obr. 5: Závislost redukované rychlosti růstu krystalů U_R na redukované teplotě podchlazení $\Delta T/T_M$ pro systémy s entropií tání $\Delta S_{fM} < 2R$. Byla použita růstová a viskozitní data z literatury [28] pro SiO_2 , [24] pro GeO_2 a [36,37] pro P_2O_5 .

2.2 Sklotvorné systémy s vysokou hodnotou entropie tání

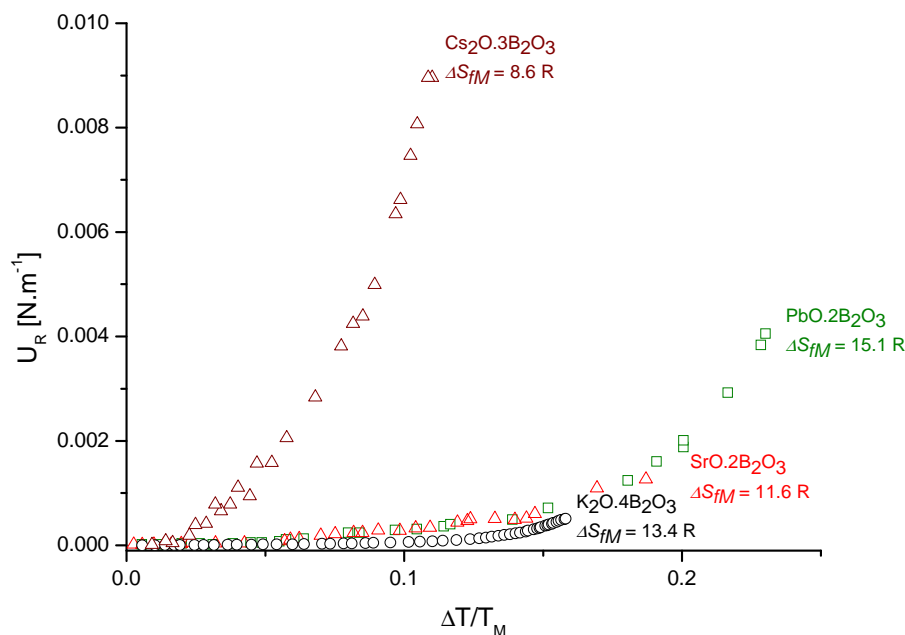
Podle Jacksonovy teorie růstu krystalů jsou další skupinou materiálů látky s vysokou hodnotou entropie tání $\Delta S_{fM} > 4R$, které se vyznačují „hladkým“ rozhraním krystal-kapalina. Mezi tyto materiály patří silikátová a borátová skla, sloučeniny většiny chalkogenidů a některé organické látky (tabulka II). Ze sklotvorných systému byla jako jedna z prvních aplikována Jacksonova teorie na silikátové systémy $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [40,41] a $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [42] a diborátový systém $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ [43,44]. Tyto sklotvorné materiály vykazují „hladké“ rozhraní během krystalizace a „hrubé“ rozhraní v oblasti tání. S tím pak souvisí i změna trendu závislosti rychlosti tání a krystalizace na přehřátí, respektive podchlazení systému, které ve své práci uvádí Meiling [41], kdy zlom je pozorován v oblasti teploty T_M . Hodnoty rychlosti tání systému jsou daleko větší než tomu je u krystalizačního procesu. Růst krystalů je výhradně anizotropní, je preferována určitá růstová rovina. Například pro systém $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ uvádí Eagen [43] růstovou rovinu (001). Růst krystalů je uskutečňován pomocí laterálních mechanismů růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina. Z tohoto důvodu závislost redukované rychlosti růstu U_R na podchlazení systému ΔT roste lineárně nebo nelineárně dle typu laterálního mechanismu (šroubovicově dislokační model nebo povrchově nukleační model) (obr. 3). Například pro systém $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ nebo $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ byl použit Meilingem a Jacksonem šroubovicově dislokační model. Fokin [45,46] ve svých publikacích uvádí, že tento model lze použít pro většinu silikátových systémů. Oproti tomu povrchově nukleační model byl použit De Lucou [43,44] a Nagelem [47] pro diboráty, Marlorem [48] pro triboráty a Leedeckem pro tetraboráty [50] (obr. 6). Povrchově nukleační model je také použit pro některé organické látky patřící mezi látky s „hladkým“ rozhraním (obr. 7).

Ve všech těchto případech laterálních mechanismů růstu krystalů se jedná o rozhraní kontrolovaný růst, kdy je závislost izotermního růstu krystalů na čase lineární. Atmosféra použitá při krystalizaci (vzduch, N_2), ani přítomnost vody či vzdušné vlhkosti, nemají vliv na růst krystalů [18,49,51]. Naopak velký vliv na růst krystalů hraje u těchto materiálů přítomnost nečistot a nehomogenit, jejich vliv roste s vyšší hodnotou entropie tání [5].

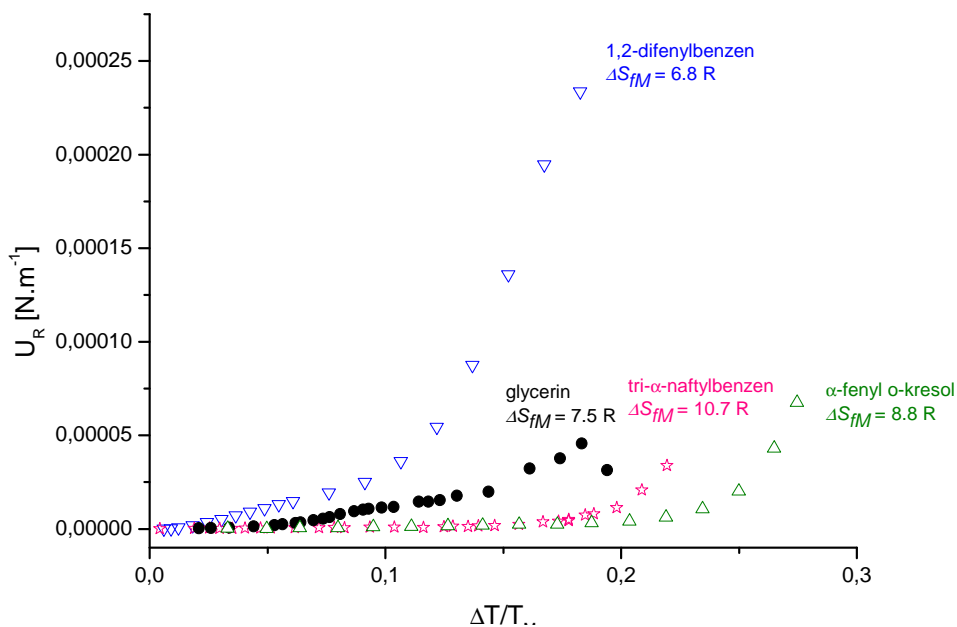
Pokud porovnáme vzájemně hodnoty redukované rychlosti U_R materiálů s „*hladkým*“ a „*hrubým*“ rozhráním, můžeme si povšimnout, že například materiály s „*hrubým*“ rozhráním ($\Delta S_{fM} < 2R$) mají několikanásobně vyšší hodnotu redukované rychlosti růstu U_R (10^2 až 10^3 krát) než materiály s „*hladkým*“ rozhráním ($\Delta S_{fM} > 4R$). U obou skupin materiálů klesá hodnota U_R s rostoucí hodnotou entropie tání (obr. 5 až obr. 7). Redukovaná teplota podchlazení $\Delta T/T_M$ je volena z důvodu možnosti vynesení a porovnání stejného typu látek, protože každá látka má jiný bod tání a měření probíhá v jiném rozsahu podchlazení. Tímto podělením došlo k normalizaci osy x a systémy je možné mezi sebou porovnávat. Jak je patrné, tak pro oba typy látek byl nejčastěji růst krystalů pozorován v rozmezí hodnot redukované teploty podchlazení $\Delta T/T_M = 0 - 0,3$.

Tabulka II: Látky s entropií tání $\Delta S_{fM} \geq 4R$.

system	$\Delta S_{fM} / R$	system	$\Delta S_{fM} / R$	system	$\Delta S_{fM} / R$	system	$\Delta S_{fM} / R$
<i>Silikátová skla</i>		<i>Borátová skla</i>		S ₈ (monoklinická) [32]	4,2	<i>Sloučeniny teluru</i>	
MgO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ [52]	13,4	PbO·2B ₂ O ₃ [5,43,44]	30;15,1			Sb ₂ Te ₃ [55]	13,3
CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ [53]	10,9	K ₂ O·4B ₂ O ₃ [50]	13,4	<i>Sloučeniny selenu</i>		As ₂ Te ₃ [57,60]	8,3;10,4
CaO·MgO·2SiO ₂ [8]	10,0	LiO ₂ ·2B ₂ O ₃ [17,54]	12,2	As ₂ Se ₃ [55,57,59]	7,0;7,6	PbTe [61]	5,8
Na ₂ O·2CaO·SiO ₂ [54]	6,6	SrO·2B ₂ O ₃ [47]	11,6	Sb ₂ Se ₃ [60]	7,4	SnTe [61]	5,0
LiO ₂ ·2SiO ₂ [49,54]	5,6	Cs ₂ O·3B ₂ O ₃ [48]	8,6	GeSe ₂ [26,55]	3,1;5,1	GeTe [61]	4,9
2Na ₂ O·CaO·3SiO ₂ [54]	5,4			PbSe [61]	4,9		
Na ₂ O·2SiO ₂ [18]	4,0	<i>Sloučeniny síry</i>		SnSe [61]	4,6	<i>Organické látky</i>	
K ₂ O·2SiO ₂ [53]	4,2	P ₄ S ₁₀ [55]	8,8	GeSe [26,61]	4,2;3,6	tri- α -naftylbenzen [62]	10,7
CaO·SiO ₂ [54]	4,2	Sb ₂ S ₃ [55,56]	5,9; 6,7	TlSe [33]	4,0	glycerin [3,64]	7,5
		As ₂ S ₃ [55,57]	5,9			1,2-difenylbenzen [5,65]	6,8
		As ₄ S ₄ [58]	5,1			fenylsalicilát [3]	7



Obr. 6: Závislost redukované rychlosti růstu krystalů U_R na redukované teplotě podchlazení $\Delta T/T_M$ pro borátová skla $\Delta S_{fM} > 4R$. Byla použita růstová a viskozitní data z literatury [44] pro $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, [50] pro $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, [47] pro $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ a [48] pro $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$.



Obr. 7: Závislost redukované rychlosti růstu krystalů U_R na redukované teplotě podchlazení $\Delta T/T_M$ pro některé sklotvorné organické látky ($\Delta S_{fM} > 4R$). Byla použita růstová a viskozitní data z literatury [65] pro 1,2-difenybenzen, [64,66] pro glycerin, [62,63] pro tri- α -naftylbenzen a [67] pro α -fenyl o-kresol.

V některých publikacích týkajících se růstu krystalů [3,5,6,9] můžeme najít neshody v určení laterálního mechanismu růstu krystalů na základě závislosti U_R vs. ΔT , které jsou způsobeny různým rozsahem podchlazení systému a různými daty viskozit (obr. 8). Při nedostatečně velkém rozsahu podchlazení se totiž může exponenciální závislost U_R vs. ΔT povrchově nukleačního modelu zdát jako lineární závislost U_R vs. ΔT šroubovicově dislokačního modelu růstu krystalů. K odchylce od linearity totiž dochází až při vyšších hodnotách podchlazení. Na to poukazuje ve své práci Burgnerová a Weinberg [6], kteří se zabývají růstem krystalů ve stechiometrickém $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. Autoři této publikace vycházejí z předem publikovaných dat růstu [42,68-74] a viskozit [68,75-79]. Zjišťují, že šroubovicově dislokační model podává pro malé hodnoty podchlazení shodné výsledky, jako při použití nukleačně růstového modelu. Oproti tomu, ale zjištěné parametry šroubovicově dislokačního modelu postrádají fyzikální význam. Pro velké hodnoty podchlazení lze použít povrchově nukleačního modelu, ale dochází zde k velké odchylce od experimentálních dat vlivem malé odchylky ve viskozitách. K obdobným závěrům dochází i Smith a Weinberg [17] pro systém $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Pro střední hodnoty podchlazení ($\Delta T = 250$ až 400 °C) nelze aplikovat žádný z fenomologických modelů (přechodná oblast). Na závislosti $\ln(u\cdot\eta)$ vs. $1/(T\cdot\Delta T)$ nachází Burgnerová a Weinberg [6] odchylku od linearity obdobně jako v literatuře [50,48,53,62,65,67,80] pro jiné systémy. Tato změna může být spojena se změnou struktury v tavenině, změnou ve tvorbě zárodků, polymerizací nebo spojena se skupinami pentaborátů a triborátů [50]. Burgnerová [6] tuto změnu u systému $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ vysvětluje změnou v morfologii růstu krystalů a sférolitickým růstem krystalů. Závěrem tedy můžeme říci, že v průběhu krystalizačního procesu u některých systémů může docházet ke změně laterálního mechanismu růstu krystalů. Tato změna je patrná na odchylce od lineární závislosti $\ln(u\cdot\eta)$ vs. $1/(T\cdot\Delta T)$ pro povrchově nukleační model. Velkou roli v tomto směru hraje velikost podchlazení a přesnost viskozitních dat, kdy se vzrůstajícím podchlazením je pozorována rostoucí chyba mezi experimentálními a teoretickými daty [6,17].

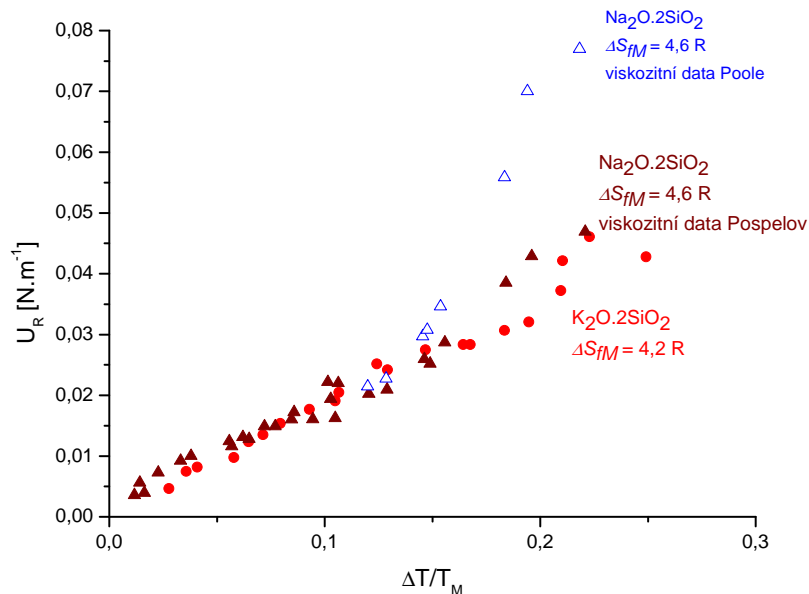
Pro teplotní závislost dynamické viskozity podchlazené kapaliny, kterou je potřeba mít k dispozici pro výpočet redukované rychlosti U_R se v literatuře nejčastěji u sklotvorných systémů vyjadřuje pomocí Vogel-Fulcher-Tammanova modelu. Tento model můžeme zapsat ve tvaru [89-93]:

$$\ln \eta = A_{VFT} + \frac{B_{VFT}}{T - T_0}, \quad (10)$$

kde A_{VFT} , B_{VFT} a T_0 jsou empirické parametry tohoto modelu, T je teplota a η je dynamická viskozita systému. Pokud bychom chtěli aplikovat rovnici VFT, která obsahuje tři parametry, pak je nutné získat hodnoty viskozit v širším teplotním rozsahu. Tuto podmínku je někdy ve sklotvorných materiálech obtížné splnit, jelikož dochází ke krystalizaci skla, při které se podstatně mění hodnota viskozity. Tento problém se řeší měřením ve dvou teplotních oblastech, kde nedochází ke krystalizaci a to při teplotách v oblasti podchlazené kapaliny ($T_g < T < T_M$) a při vysokých teplotách v tavenině ($T > T_M$). Úsek mezi teplotou krystalizace a teplotou tání se na základě VFT rovnice extrapoluje. Pro malý rozsah teplot je možno použít dvouparametrový empirický model nahrazující závislost logaritmu viskozity na reciproké teplotě lineární závislostí. Tento model lze vyjádřit ve tvaru [89,92]:

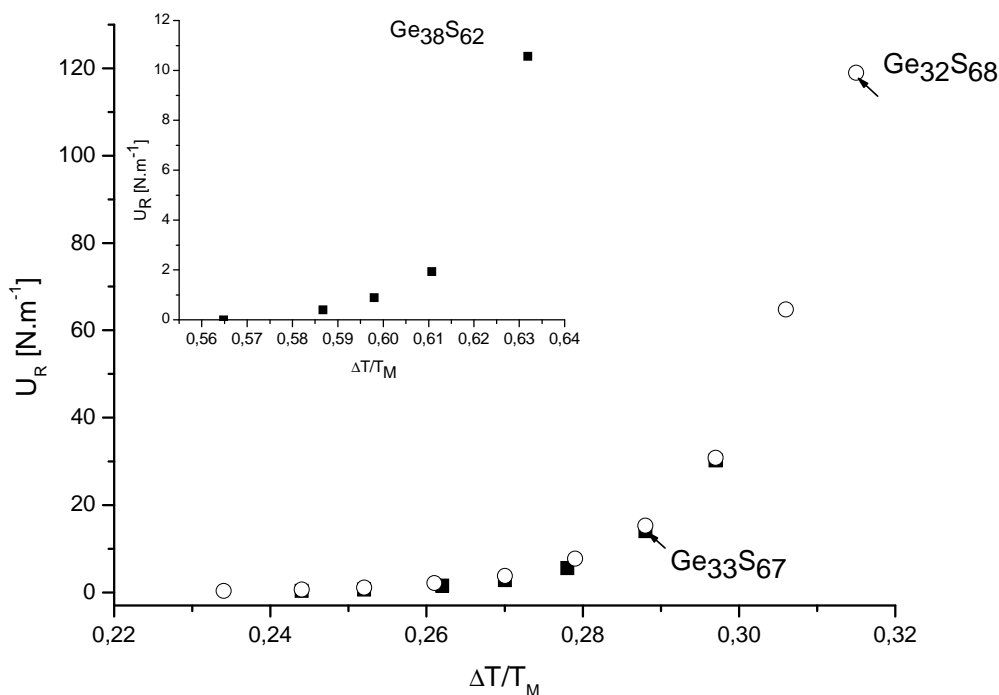
$$\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT), \quad (11)$$

kde E_η je aktivační energie viskózního toku, η_0 je konstanta a R představuje univerzální plynovou konstantu.



Obr. 8: Závislost redukované rychlosti růstu krystalů U_R na redukované teplotě podchlazení $\Delta T/T_M$ pro silikátová skla ($\Delta S_{fM} > 4R$). Byla použita růstová a viskozitní data z literatury [40,81,82] pro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ a [42,81,83] pro $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$. Změnou viskozitních dat pro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ se mění i určení standardního růstového modelu ze šroubovicově dislokačního růstu (lineární závislost) na povrchově nukleační růst (nelineární závislost).

Ze sklotvorných systémů je růst krystalů studován zejména u silikátových a borátových skel. Z chalkogenidových systémů byla růstová a viskozitní data nalezena pouze pro růst krystalů v As_2Se_3 [59], v $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ [27], v $\text{Ge}_{31}\text{S}_{69}$ [84], v $\text{Ge}_{32}\text{S}_{68}$ [84] a v $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ [84]. Ve všech případech se jedná o laterální mechanismus růstu krystalů podle povrchově nukleačního modelu. Vliv stechiometrie podchlazené kapaliny $\text{Ge}_x\text{S}_{1-x}$ na růst krystalů $\alpha\text{-GeS}_2$ je zobrazen na obr. 9.

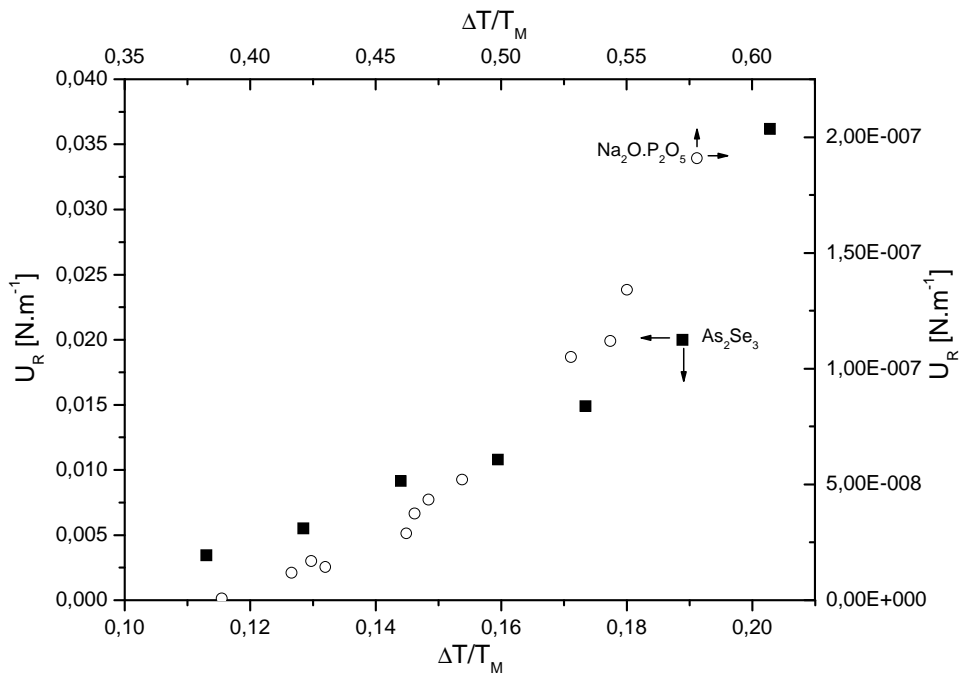


Obr. 9: Závislost redukované rychlosti růstu krystalů U_R na redukované teplotě podchlazení $\Delta T/T_M$ pro $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$, $\text{Ge}_{32}\text{S}_{68}$ a $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$. Byla použita růstová a viskozitní data z literatury [27] pro $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ a [84,85] pro $\text{Ge}_{32}\text{S}_{68}$ a $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$. Změnou složení podchlazené kapaliny systému nedochází ke změně krystalické fáze. Ve všech případech je krystalizující látkou $\alpha\text{-GeS}_2$. Redukovaná rychlost s přidavkem Ge klesá. Růst krystalů se liší i rozsahem podchlazení systému.

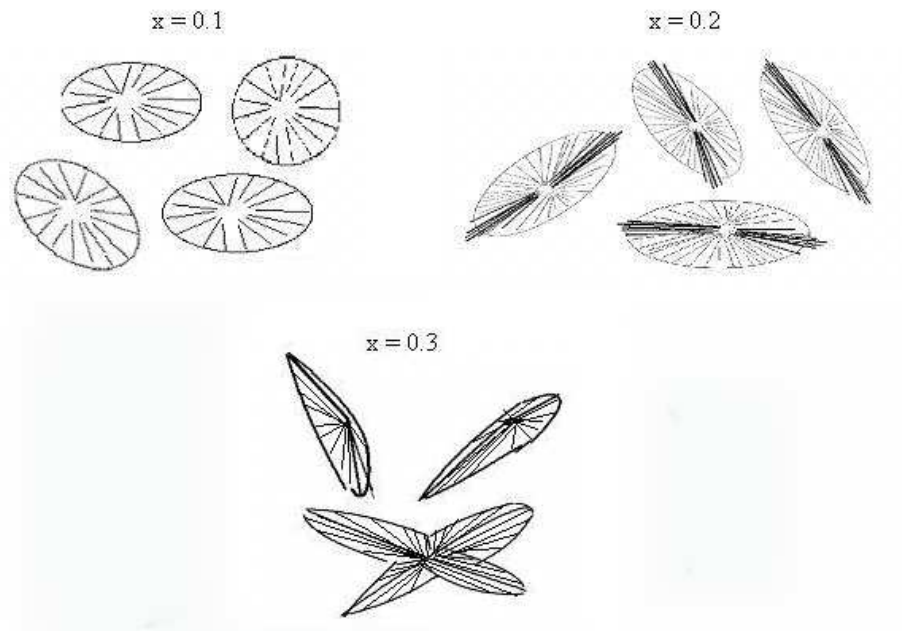
Henderson a Ast [59] na chalkogenidovém systému As_2Se_3 a Gutzov na systému $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ [86] pozorovali sférolitický růst krystalů, který je typický pro polymery [87]. Během sférolitického růstu vznikají typická paprskovitá uspořádání nazývaná „sférolity“. Tento sférolit je tvořen z četných krystalických vláken jednodimenzionální struktury, jejichž laterální rozměry jsou konstantní a opakovaně se větví [87,88]. Preferována osa růstu leží paralelně s paprskovitým směrem. S rostoucí teplotou

krystalizace se textura sférolitů stává hrubější [88] a morfologie jednodimenzionálních paprscitých vláken se mění v závislosti na systému. Krystaly sférolitického typu jsou pozorovány v multikomponentních sklech, v systémech s malým koeficientem difúze a v systémech s pomalou krystalizací. Pro tento růst krystalů nebyl nalezen žádný specifický růstový model. U sférolitického růstu polymerních látek se růstová data analyzují často pomocí klasické teorie růstu, u které je růst kontrolovaný sekundární tvorbou zárodků, využívající vztahy navržené Lauritzenem a Hoffmanem [89,90], ve kterých se vyskytuje parametr sekundární nukleace spolu s energií spojenou s tvorbou sekundárního nuklea o kritické velikosti. Jak je patrné z literatury [59,86] materiály, u kterých byl zaznamenán v literatuře sférolitický růst, se nijak významně neliší tvarem závislosti redukované rychlosti růstu na podchlazení od ostatních systémů. Zkoumané systémy As_2Se_3 a $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ vykazují povrchově nukleační růst.

Obdobně byl sledován sférolitický růst krystalů v pseudobinárním chalkogenidovém systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pro složení $x = 0,1; 0,2$ a $0,3$ (publikace č. 2 až č. 5). Mění se morfologie sférolitů tohoto systému v závislosti na složení je zobrazena na obr. 11. Dochází zde ke změně tvaru sférolitu z oválného tvaru pro složení $x = 0,1$ až po protáhlý jehlicovitý tvar pro složení $x = 0,3$. Pro složení $x = 0,4$ a $0,5$ již sférolitická uskupení nebyla pozorována. Pro tato dvě složení růst krystalů probíhal v podobě separovaných jehlic Sb_2S_3 (viz. příloha č.1 až č. 3).



Obr. 10: Závislost redukované rychlosti růstu krystalů U_R na redukované teplotě podchlazení $\Delta T/T_M$ pro systémy As_2Se_3 a $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, pro které byl v literatuře [59,86] sledován sférolitický růst krystalů. Byla použita růstová a viskozitní data z literatury [59] pro As_2Se_3 a [5] pro $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr. 11: Změna morfologie pozorovaných krystalů Sb_2S_3 pro sklotvorné materiály o složení $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$. Jednotlivé čáry představují základní strukturální jednotku v podobě jehlice či trámečku Sb_2S_3 .

3 Makroskopické sledování růstu krystalů ve sklotvorných systémech

Vedle mikroskopického přístupu, kdy pomocí elektronové nebo optické mikroskopie sledujeme přímo morfologii a izotropii růstu krystalů, lze použít i makroskopického přístupu založeného na nepřímém sledování růstu krystalů pomocí stupně přeměny systému α . Krystalizační děj je pak sledován například pomocí teplotního zabarvení systému během krystalizačního procesu (kalorimetricky) [99-104], pomocí poměru intenzit difrakčních čar částečně a plně krystalického vzorku [94,95] nebo pomocí specifické vlastnosti systému, jako je elektrická vodivost [94,96] nebo magnetizace [97].

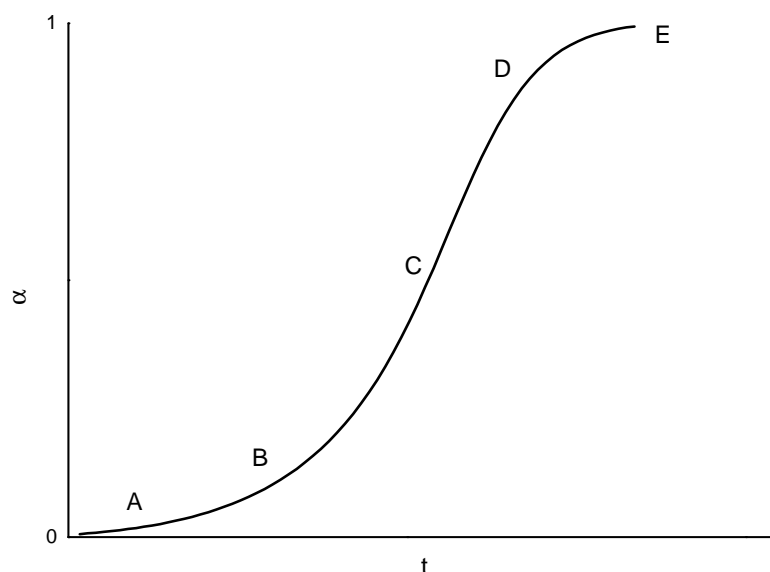
Mezi nejčastěji používané patří termoanalytické metody DTA a DSC, kdy studium kinetiky krystalizačních procesů systému můžeme provádět za izotermních a neizotermních podmínek. Principy obou metod jsou podrobně diskutovány v literatuře [99-104].

Pro makroskopické přístupy sledování růstu zárodků a krystalů je rychlost procesu tvorby zárodků a krystalizace $d\alpha/dt$ sledována v celém rozsahu stupně přeměny $\langle 0, 1 \rangle$. Proces lze rozdělit do několika kroků, které jsou popsány na obr. 12 v závislosti na čase t a stupni přeměny α . Rychlost procesu $d\alpha/dt$ lze vyjádřit ve tvaru součinu dvou funkcí, z nichž jedna je pouze funkcí teploty T a druhá je funkcí stupně přeměny α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (12)$$

Funkce $k(T)$ je rychlostní konstanta a funkce $f(\alpha)$ představuje kinetický model procesu. Rychlostní konstanta $k(T)$ bývá velmi často vyjadřována v Arrheniově tvaru pomocí aktivační energie krystalizačního procesu E_A a předexponenciálního faktoru A (R je univerzální plynová konstanta, T teplota) [98]:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (13)$$



Obr. 12: Popis krystalizačního procesu v závislosti na čase t a stupni přeměny α s jednotlivými kroky [16]: **A** - *indukční perioda*, tvorba stabilních zárodků krystalů; **B** - *urychlovací perioda*, růst krystalů doprovázený popřípadě dalším růstem zárodků; **C** - *oblast lineárního růstu krystalů*, rychlost růstu krystalů dosahuje svého maxima; **D** - *pokračování růstu krystalů*, snižování rychlosti růstu krystalů systému; **E** - *konečná fáze*, růst krystalů je ukončen.

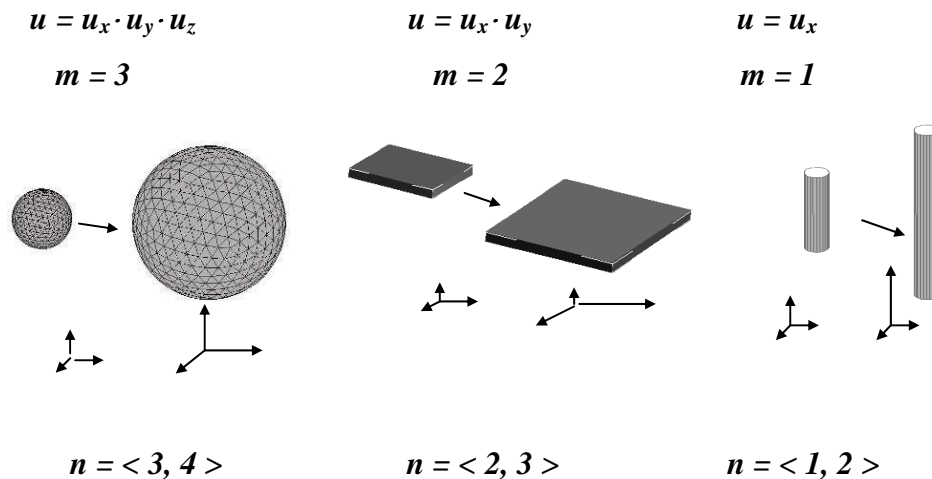
Funkce $f(\alpha)$, tj. kinetický model, může nabývat rozdílných podob s různým počtem kinetických parametrů. Kinetický model je odvozen na základě teoretického popisu probíhajícího krystalizačního děje a jednotlivé nejpoužívanější kinetické modely jsou popsány v následující kapitole.

3.1 Kinetické modely

Mezi nejpoužívanější modely, používané pro popis rozkladů pevných fází, fázové transformace a rekrytalizace, patří nukleačně růstový model, který popsali Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [105]. Základem tohoto modelu je rovnice (14), která vyjadřuje závislost stupně přeměny α vznikající nové krystalické fáze jako funkci času t [105]. Tato rovnice předpokládá, že v reálných systémech mohou děje tvorby zárodků a následného růstu krystalů probíhat současně a že nemusejí být vzájemně zcela separované.

$$\alpha = 1 - e^{-g \int_0^t I \cdot \left(\int_t^t u d\tau \right)^m dt'} \quad (14)$$

K výpočtu α je využito rychlosti nukleace I , rychlosti růstu krystalů u , geometrického faktoru g , který závisí na tvaru rostoucích krystalů, času t , ve kterém je započata tvorba zárodků a parametru m , který závisí na mechanismu růstu a dimenzionalitě krystalů. Parametr m je pro kinetiku krystalizace kontrolovanou rozhraním krystal-kapalina nezávislý na čase a nabývá celých hodnot 1, 2 a 3 pro jedno-, dvou- a třídímní růst. Pro difúzí kontrolovaný růst tento parametr nabývá v závislosti na dimenzionalitě růstu hodnot $1/2$, 1 a $3/2$ a závislost rychlosti růstu krystalů klesá s $t^{1/2}$. U materiálů, kde je rychlost růstu značně anizotropní, je člen $(\int_{t'}^t u d\tau)^m$ v rovnici (14) nahrazen výrazem $\prod_i \int u_i d\tau$, kde u_i je rychlost růstu ve směru i [105]. Rychlost růstu u lze pak vyjádřit jako součin rychlostí růstu krystalů ve směru os kartézské soustavy souřadnic. Třídímní růst krystalů je pak vyjádřen jako součin $u = u_x \cdot u_y \cdot u_z$, dvoudímní růst krystalů jako $u = u_x \cdot u_y$ a jednodímní růst jako $u = u_x$ (obr. 13).



Obr. 13: Typy růstu krystalů pro model JMA (n).

Rovnici (14) můžeme integrovat za izotermních podmínek s rychlostí nukleace I a rychlostí růstu krystalů u nezávislých na čase t [105]:

$$\alpha = 1 - e^{-g' \cdot I \cdot u^m \cdot t^n} = 1 - e^{-(k \cdot t)^n}, \quad (15)$$

kde g' je integrovaná forma faktoru g . Ostatní parametry mají stejný význam jako v rovnici (14). Parametr n je kinetický exponent nukleačně růstového modelu a nabývá hodnot 1 až 4 v závislosti na parametru dimenzionality růstu m (obr. 13) a přítomnosti zárodků v materiálu. Pro připravená skla bez přítomnosti zárodků (tato skla byla

dostatečně rychle zchlazena během přípravy sklotvorného materiálu) platí $n = m + 1$ a pro skla s dostatečně velkým množstvím zárodků přítomných již na počátku měření platí $n = m$ (temperace materiálu po dostatečně dlouhou dobu při teplotě odpovídající maximální rychlosti nukleace). Proces tvorby zárodků lze od růstu krystalů separovat temperací při vhodné teplotě.

Rovnice JMA modelu (15) je často přepisována pomocí celkové reakční rychlosti k a parametru n . Reakční rychlost reakce $d\alpha/dt$, vyjádřenou pomocí rovnice (12), můžeme pak pro tento model přepsat do podoby:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot n \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1-1/n}, \quad (16)$$

kde rychlostní konstanta $k(T)$ bývá nejčastěji vyjádřena v Arrheniově tvaru pomocí rovnice (13). Původně byl tento model odvozen pro izotermní podmínky, ale Henderson [100] a De Bruijn [106] ve svých publikacích dokázali, že platnost rovnice (15) lze aplikovat i za neizotermních podmínek za předpokladu, že i) růst nové fáze je nezávislý na čase (lineární růst) a je funkcí pouze teploty, ii) růst probíhá z náhodně dispergovaných zárodků (platí pro homogenní i nehomogenní tvorbu zárodků).

Vedle kinetických modelů, odvozených na základě fyzikální podstaty krystalizačního děje, se používají i empirické modely, které slouží k popisu složitějších krystalizačních dějů, avšak kinetické parametry těchto modelů postrádají fyzikální význam. Mezi tyto modely patří například dvouparametrový model Šesták-Berggren (autokatalytický model). Původně byl tento model tříparametrový, ale autoři pomocí matematické analýzy ukázali, že k popisu postačují pouze dva parametry M a N . Reakční rychlost, definovaná rovnicí (12), lze pomocí tohoto modelu zapsat ve tvaru [107]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot \alpha^M \cdot (1-\alpha)^N \quad (17)$$

Rychlostní konstanta procesu $k(T)$ bývá opět nejčastěji vyjádřena v Arrheniově tvaru pomocí rovnice (13).

Hledání vhodného kinetického modelu a jeho parametrů z termodynamických dat naměřených za izotermních a neizotermních podmínek je cílem kinetické analýzy.

3.2 Kinetická analýza

Kinetická analýza je rozdělena do několika kroků během nichž určíme důležité kinetické parametry krystalizačního procesu, jako jsou aktivační energie krystalizace, kinetický model a jeho parametry a předexponenciální faktor.

Jako první krok při kinetické analýze určíme aktivační energii krystalizačního procesu. Tento výpočet může být odlišný pro izotermní a neizotermní podmínky experimentu. Jedna z nejpoužívanějších metod pro neizotermní podmínky je Kissingerova metoda podle rovnice (18) [108] a Ozawova metoda pomocí rovnice (19) [109]. Obě metody udávají hodnotu aktivační energie krystalizačního procesu E_A z posunu maxima krystalizačního píku T_p v závislosti na rychlosti ohřevu β .

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + konst. \quad (18)$$

$$\ln \beta = -1.052 \cdot \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + konst. \quad (19)$$

V literatuře můžeme najít celou řadu dalších metod výpočtu aktivační energie krystalizačního procesu za neizotermních podmínek, které vycházejí z vertikální vzdálenosti inflexního bodu náběhové hrany krystalizačního píku od základní linie [110,111] nebo šířky krystalizačního píku v polovině jeho maxima [112-115], popřípadě druhé derivace krystalizačního píku [116].

Stanovení aktivační energie za izotermních podmínek probíhá pomocí izokonverzních metod. Mezi tyto metody patří například Friedmanova metoda izokonverzních řezů [117], Flynn-Wall-Ozawova metoda [118], Kissinger-Akahira-Sunoseova metoda [119] a Li-Tang metoda [120]. Bylo prokázáno, že pokud aktivační energie nezávisí na stupni přeměny [124], pak všechny zmiňované metody vedou ke stejným hodnotám aktivační energie E_A . V literatuře je nejčastěji používaná Friedmanova metoda izokonverzních řezů vyjádřená rovnicí [117]:

$$\ln \Phi_\alpha = \ln[\Delta H \cdot A \cdot f(\alpha)] - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T_\alpha}, \quad (20)$$

kde Φ_α a T_α jsou tepelný tok a teplota termoanalytického záznamu odpovídající stupni přeměny α , A je předexponenciální faktor, ΔH je změna krystalizační entalpie. Výhodou

tohoto postupu je získání informace o závislosti aktivační energie na stupni přeměny. Hodnota aktivační energie E_A se obvykle stanoví jako střední hodnota v intervalu $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$. Pokud je tato závislost E_A na α konstantní, jedná se o jednoduchý krystalizační proces, v opačném případě průběh závislosti ukazuje na komplikovanost děje či souběžnost několika dějů.

Dalším krokem kinetické analýzy je stanovení kinetického modelu a jeho parametrů. Vhodný kinetický model pro popis experimentálních dat může být vybrán na základě tvaru a hodnoty maxima charakteristických funkcí $z(\alpha)$ a $y(\alpha)$, které jsou získány vhodnou transformací experimentálních DSC dat [125,126]. Funkci $z(\alpha)$ lze vyjádřit pro neizotermní měření jako $z(\alpha) \approx \Phi \cdot T^2$ a pro izotermní měření $z(\alpha) \approx \Phi \cdot t$ [125,126]. Z praktického hlediska je funkce $z(\alpha)$ normovaná v intervalu $\langle 0,1 \rangle$, což nám umožňuje snadnější porovnání za různých podmínek měření. Maximum funkce $z(\alpha)_{max}$ je identické se stupněm přeměny, které odpovídá maximální rychlosti procesu a nezávisí na hodnotě aktivační energie. Bez znalosti dalších údajů však není možné stanovit kinetické exponenty modelu. Z tohoto důvodu se zavádí funkce $y(\alpha)$, která je pro izotermní měření přímo úměrná tepelnému toku $y(\alpha) = \Phi$ a pro neizotermní podmínky je závislá na hodnotě aktivační energie krystalizace E_A ve tvaru $y(\alpha) = \Phi \cdot \exp(E_A/RT)$ [125,126]. Z praktického hlediska je i tato funkce $y(\alpha)$ normovaná v intervalu $\langle 0,1 \rangle$. Poloha maxima funkce $y(\alpha)$ je oproti funkci $z(\alpha)$ velmi silně ovlivněna hodnotou aktivační energie. Tvary funkcí $z(\alpha)$ a $y(\alpha)$ jsou charakteristické pro daný kinetický model a mohou být snadno použity jako nástroj při hledání optimálního kinetického modelu. Poloha maxima funkce $y(\alpha)$ a její průběh nám vymezuje vhodné kinetické modely. Tvary funkce $y(\alpha)$ pro jednotlivé modely jsou uvedeny v publikacích [99,127]. Proces krystalizace amorfních materiálů bývá obvykle popsán nukleačně růstovým modelem JMA nebo empirickým modelem Šesták-Berggren. Pro charakteristické funkce JMA modelu platí, že pokud je funkce $y(\alpha)$ lineární a funkce $z(\alpha)$ má hodnotu ve svém maximu v intervalu hodnot $0,62 \leq z(\alpha)_{max} \leq 0,64$, pak je parametr JMA modelu $n = 1$. Pokud je $y(\alpha)$ monotónní a funkce $z(\alpha)$ má hodnotu ve svém maximu $0,62 \leq z(\alpha)_{max} \leq 0,64$, pak je $n < 1$. Pro tento případ lze kinetický parametr JMA modelu vypočítat za izotermních podmínek z Avramiho rovnice (21) [103] a za neizotermních podmínek ze Štavovy rovnice (22) [100,128]. Význam symbolů je stejný jako v rovnici (13).

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln k + n \cdot \ln t \quad (21)$$

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = -n \cdot \frac{E_A}{R \cdot T} + konst. \quad (22)$$

Dále pokud hodnota maxima funkce $y(\alpha)_{max}$ leží mezi $0 < y(\alpha)_{max} < \alpha_p$, kde α_p je stupeň přeměny v maximu krystalizačního píku a funkce $z(\alpha)$ má hodnotu ve svém maximu v intervalu $0,62 \leq z(\alpha)_{max} \leq 0,64$, pak je $n > 1$. Parametr n lze pak pro tento případ získat z rovnice [127]:

$$n = \frac{1}{1 + \ln(1 - y(\alpha)_{max})}. \quad (23)$$

Model Šesták-Berggren lze aplikovat pro jakékoliv hodnoty $z(\alpha)$ funkce a pro hodnoty $0 < y(\alpha)_{max} < \alpha_p$. Výpočet kinetických parametrů M a N tohoto modelu je nutno rozdělit do dvou následných kroků. V prvním kroku se určí poměr kinetických parametrů M/N z hodnoty maxima funkce $y(\alpha)_{max}$:

$$\frac{M}{N} = \frac{y(\alpha)_{max}}{1 - y(\alpha)_{max}} \quad (24)$$

V druhém kroku se určí parametr N ze směrnice závislosti [127]:

$$\ln[\Phi \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}] = \ln(\Delta H \cdot A) + N \cdot \ln[\alpha^{\frac{M}{N}} \cdot (1-\alpha)] \quad (25)$$

Tato závislost $\ln[\Phi \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}]$ na $\ln[\alpha^{\frac{M}{N}} \cdot (1-\alpha)]$ se vynáší v intervalu stupně přeměny $0,2 < \alpha < 0,8$.

Pro oba modely platí, že získané hodnoty kinetických parametrů by neměly záviset na rychlosti ohřevu ani na hmotnosti vzorku. Pokud tomu tak není, je studovaný proces pravděpodobně komplikovanější.

Posledním krokem kinetické analýzy je výpočet hodnoty předexponenciálního faktoru. Pro výpočet hodnoty předexponenciálního faktoru A potřebujeme znát hodnotu aktivační energie, kinetický model a jeho kinetické parametry, které určíme dle výše uvedených metod. Postup výpočtu hodnoty předexponenciálního faktoru A je popsán rovnicí [127]:

$$A = -\frac{\beta \cdot \frac{E_A}{RT}}{T \cdot f'(\alpha_p)} \cdot \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (26)$$

kde $f'(\alpha_p)$ je diferenciální tvar kinetického modelu $f(\alpha)$. V literatuře bývá hodnota

předexponenciálního faktoru často určena jako fitovací parametr, aby proložení experimentálních a vypočtených dat bylo co nejpřesnější.

Výsledkem kinetické analýzy makroskopických dat jsou kinetické parametry krystalizačního procesu, jako jsou aktivační energie procesu a kinetický model a jeho parametry. Přestože sledujeme krystalizaci nepřímou, jsme schopni na základě analýzy modelu blíže charakterizovat probíhající růst krystalů. Pokud je krystalizační proces popsán JMA modelem, můžeme na základě jeho hodnoty parametru n usuzovat na dimenzionalitu růstu krystalů (obr. 13). U makroskopických přístupů je však několik faktorů, které významně ovlivňují krystalizační chování systému. Jedním z nich je například tepelná historie materiálu a přítomnost zárodků na počátku experimentu. Hodnota parametru JMA modelu záleží na tom, zda růst krystalů probíhá z konstantního počtu zárodků, pak je parametr roven přímo dimenzionalitě růstu $n = m$ nebo tyto zárodky v materiálu zcela chybí, pak je $n = m + 1$. Bylo zjištěno [129], že hodnota aktivační energie a entalpie krystalizace není závislá na koncentraci zárodků, respektive na teplotě nukleace. Dalším důležitým faktorem pro kinetický popis krystalizačního procesu je velikost částic studovaného amorfního materiálu. Literatura [101,113,129,130] uvádí, že pro silikátový systém $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ se vzrůstající velikostí částic se zvyšuje ostrost krystalizačních píků, což naznačuje změnu povrchové krystalizace v objemovou. Tato skutečnost, ovšem nebyla potvrzena například pro chalkogenidový systém o složení $(\text{GeS}_2)_{0,1}(\text{GeS}_2)_{0,9}$ [131,132]. Je nutno podotknout, že v obou případech má velikost částic vliv na hodnotu aktivační energie, na předexponenciální faktor a hodnotu parametru JMA modelu. V závislosti na velikosti částic jsou typické hodnoty JMA modelu pro povrchovou krystalizaci $n = 1$ a pro objemovou krystalizaci $n = 3$ až 4 pro temperovaný respektive netemperovaný vzorek [129]. Významný vliv má předúprava vzorků pomocí deionizované vody, HCl a HF, kdy dochází ke stimulaci povrchových zárodků. Například pro systém $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [129] se parametr JMA modelu postupně mění z hodnoty $n = 3$ pro deionizovanou vodu na hodnotu $n = 1,6$ pro předpravu vzorku pomocí HF. Toto snížení parametru n naznačuje, že povrchová krystalizace úpravou vzorku získává větší vliv. Naleptáním povrchu vzorku dochází k tvorbě povrchových zárodků. Dalším vlivem může být inkorporace cizorodé látky do taveniny systému, která má za následek stimulaci tvorby zárodků nebo růstu krystalů [101].

4 Vzájemné propojení obou přístupů

Makroskopické přístupy mohou být do značné míry ovlivněny řadou faktorů, proto lze pozorovat vysokou variabilitu publikovaných výsledků. Ovšem oproti mikroskopickým přístupům jsou makroskopické metody u sklotvorných systémů rozšířenější. Prací, které kombinují oba přístupy je velmi málo. Pro chalkogenidové systémy jsou známy dvě práce (i) pro růst krystalů As_2Se_3 v amorfním As_2Se_3 je to práce Hendersona a Asta [59] a (ii) pro růst GeS_2 v $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ je to práce Shánělové a Málka [27]. Obě práce kombinují výsledky mikroskopického sledování růstu krystalů (mikroskopický přístup) s výsledky studia krystalizace pomocí termoanalytických metod DTA a DSC (makroskopický přístup). Pouze na základě výsledků těchto dvou publikací je hledání různých korelací mezi těmito přístupy velmi obtížné.

Ray a Day [129] zavádí parametr $T_p^2 / \Delta T_{FWHM}$, který zohledňuje šířku krystalizačního píku v polovině jeho maxima ΔT_{FWHM} a teplotu T_p odpovídající tomuto maximu. Toto kritérium, vynesené v závislosti na velikosti částic, se používá jako kritérium určující převládající druh krystalizace mezi povrchovou a objemovou krystalizací. Pokud tato závislost roste s velikostí částic, jedná se o růst krystalů v objemu, v opačném případě o povrchový růst krystalů. Tato metoda je odvozena a uplatněna na silikátových sklech a její použití pro chalkogenidy je diskutabilní [131,132].

Další korelace byla hledána mezi homogenní a heterogenní tvorbou zárodků a mezi přímými a laterálními mechanismy růstu krystalů Jacksonovy teorie. Korelace vychází z jednoduchého kritéria, jež publikoval Zanutto [133] a tím je poměr teploty skelné transformace a teploty tání T_g/T_M . Zanutto uvádí, že pokud je hodnota kritéria $T_g/T_M \leq 0,6$, pak maximum tvorby zárodků nastává při teplotě, která je vyšší než T_g a tato skla vykazují objemovou homogenní tvorbu zárodků. Naopak pokud je poměr $T_g/T_M > 0,6$, pak je maximální teplota nukleace nižší než hodnota T_g a tato skla tvoří zárodky heterogenním způsobem. Platnost tohoto empirického pravidla ověřil pro systém silikátových skel Deubener [134] (10 systémů) a Fokin [45,46] (55 systémů). Jak zjistil Fokin [45,46] pro silikátová skla s klesající hodnotou poměru T_g/T_M roste nukleační rychlost systému a je pozorována větší tendence k objemové

tvorbě zárodků. V opačném případě nukleační rychlost klesá a roste vliv povrchové krystalizace. Toto empirické pravidlo bylo později objasněno Brasilem [135] pomocí adiabatické nukleační teorie, kterou můžeme za zjednodušujících podmínek (pro koordinační číslo $Z \equiv \infty$) vyjádřit následující rovnicí [135]:

$$\frac{T_N}{T_M} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\Delta H_{fM} / c_p \cdot T_M}{\exp(\Delta H_{fM} / c_p \cdot T_M) - 1} = \frac{3}{5} \cdot \frac{\Delta S_{fM} / c_p}{\exp(\Delta S_{fM} / c_p) - 1}. \quad (27)$$

Hodnotu kritéria $T_N/T_M = 3/5$ získáme pokud zanedbáme pravý člen rovnice (27), který obsahuje parametry entropie tání ΔH_{fM} a průměrné specifické teplo kapaliny a pevné látky v bodu tání c_p , T_N a T_M jsou teploty nukleace a tání. Tato teorie byla Brasilem [135] úspěšně aplikována na čisté kapalné kovy, oxidy kovů, metalická skla, polymery a chalkogenidy. Pro systémy, které mají hodnotu $T_g > T_N$ je indikována homogenní tvorba zárodků během chlazení, takové materiály jsou klasifikovány jako dobře sklotvorné. Pro systémy s hodnotou $T_g \cong T_N$ je typická homogenní a heterogenní tvorba zárodků během chlazení. Během přípravy těchto skel je potřeba dosáhnout velké rychlosti chlazení a pro systémy s hodnotou parametru $T_g < T_N$ tyto materiály během chlazení tvoří zárodky a krystalizují. Tyto materiály není možno připravit ve sklotvorném stavu (eutektická složení). Není překvapující, že i v tomto kritériu vystupuje entropie tání ΔS_{fM} stejně jako u mikroskopického přístupu. Brasil [135] podrobně analyzoval 18 metalických slitin a 37 chalkogenidových systémů. Téměř všechny chalkogenidy mají poměr $T_g/T_M > 0,6$ [135], takže lze očekávat vyšší neochotu ke sklotvornosti během přípravy a heterogenní způsob tvorby zárodků (tabulka III). Pro materiály s hodnotou $T_g/T_M < 0,6$ jsou typické vyšší nukleační rychlosti a homogenní způsob tvorby zárodků. Pro většinu silikátových skel se hodnota tohoto kritéria pohybuje v rozmezí 0,53 až 0,56 [45,46], což poukazuje na homogenní tvorbu zárodků (tabulka III). To ovšem nesouhlasí se závěry z mikroskopických studií získané pro silikátová skla (tabulka III). Je známo, že růst krystalů ve většině silikátových skel lze popsat laterálním mechanismem růstu krystalů pomocí šroubovicově dislokačního modelu (lineární závislost U_R vs. ΔT) nebo povrchově nukleačního modelu (nelineární závislost U_R vs. ΔT) v závislosti na použitých viskozitních datech. Hodnota poměru T_g/T_M závisí u silikátových skel také na stechiometrii skla, kdy například skla $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ [136,137] s hodnotou kritéria $T_g/T_M > 0,6$ patří mezi systémy s heterogenní tvorbou zárodků, ale například sklo $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ [136] patří s hodnotou tohoto kritéria $T_N/T_M < 0,6$ mezi systémy, které tvoří zárodky homogenním

způsobem (tabulka III). Do skupiny látek s homogenní tvorbou zárodků patří také systém $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, pro který byl pozorován mikroskopickými studii laterální mechanismus růstu krystalů [6]. Dále například pro látky s nízkou entropií tání $\Delta S_{fM} < 2R$ (SiO_2 a GeO_2 [15,24]) je nalezena hodnota $T_g/T_M > 0,6$, což odpovídá heterogenní tvorbě zárodků a z mikroskopických měření je známo, že pro tyto látky je typický model normálního růstu krystalů (konstantní závislost U_R vs. ΔT) (tabulka III). Pro diborátová skla [9] je nalezena hodnota $T_g/T_M > 0,6$, což odpovídá také heterogenní tvorbě zárodků a z mikroskopických měření povrchově nukleačnímu modelu (tabulka III). Mezi další látky s heterogenní tvorbou zárodků patří například fluoridová skla [139,140] a systémy se sférolitickým růstem krystalů, jako jsou například polymery [138] a As_2Se_3 [59] (tabulka III). Mezi systémy, které mají parametr $T_g/T_M < 0,6$ patří většina silikátových systémů [45,46] a metalická skla [143] (tabulka III). Závěrem tedy můžeme říci, že tímto kriteriem nelze rozeznat, zda se jedná o přímý nebo laterální mechanismus růstu krystalů, ale pouze zda v systému pravděpodobně převládá homogenní nebo heterogenní tvorba krystalických zárodků.

Jak je patrné z rovnice (15), lze k^n nahradit výrazem $I \cdot u^m$. Reakční rychlost k v rovnici můžeme vyjádřit v Arrheniově tvaru v podobě rovnice (13). Na základě náhrady k^n za $I \cdot u^m$ lze předpokládat pro menší interval teplot i Arrheniovské chování pro rychlost tvorby zárodků I a rychlosti růstu krystalů u [105]:

$$I(T) = I_0 \cdot e^{-\frac{E_N}{R \cdot T}}, \quad (28)$$

$$u(T) = u_0 \cdot e^{-\frac{E_G}{R \cdot T}}, \quad (29)$$

kde I_0 , u_0 jsou konstanty, E_N a E_G jsou aktivační energie tvorby zárodků a růstu krystalů. Kombinací rovnic (13), (28) a (29) po dosazení do výrazu $k^n = I \cdot u^m$ můžeme vyjádřit celkovou aktivační energii krystalizačního procesu E_A v podobě [105]:

$$E_A \cong \frac{E_N + mE_G}{n}. \quad (30)$$

Pokud je tvorba zárodků s teplotou zanedbatelná ($m = n$), pak je celková aktivační energie krystalizace $E_A \approx E_G$. Obdobný vztah publikoval i Heimandahlem [162,163] pro metalická skla, kdy je nalezena u mnoha systému shoda aktivační energie získané z izotermních a neizotermních dat $E_A = E_{iso} = E_{neiso}$ [22]. Pro vybrané systémy jsou

uvedeny v tabulce IV hodnoty aktivační energie růstu krystalů E_G , viskozitního toku E_η , krystalizace E_A a hodnoty parametru JMA modelu.

Tabulka III: Hodnota kritéria T_g/T_M pro vybrané sklotvorné systémy a mechanismus růstu krystalů zjištěný pomocí mikroskopického přístupu. Systémy jsou rozděleny podle typu tvorby zárodků.

	systém	T_g/T_M	mechanismus růstu
Homogenní nukleace	<i>Silikátová skla</i>		
	$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	0,56 [9,136]	laterální růst [45,46]
	$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	0,50 [136,141,142]	laterální růst [45,46]
	$\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$	0,57 [143]	laterální růst [45,46]
	$\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	0,56 [136]	laterální růst [45,46]
	$3\text{BaO}\cdot 5\text{SiO}_2$	0,56 [144,145]	laterální růst [45,46]
	$2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	0,51 [146]	laterální růst [45,46]
	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$	0,54 [136]	laterální růst [45,46]
Heterogenní nukleace	<i>Silikátová skla</i>		
	SiO_2	0,72 [15]	přímý růst [28]
	$\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	0,58 [3,74,142]	laterální růst [3]
	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	0,63-0,69 [137,141,142]	laterální růst [3]
	$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$	0,69 [136]	laterální růst [45,46]
	$\text{PbO}_2\cdot \text{SiO}_2$	0,64 [53,147,148]	laterální růst [45,46]
	$\text{MgO}\cdot \text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	0,60 [8]	laterální růst [45,46]
	$\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	0,61 [149]	laterální růst [45,46]
	$\text{BaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	0,74 [150]	laterální růst [45,46]
	$\text{SrO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	0,79 [150]	laterální růst [45,46]
	<i>Borosilikátová skla</i>		
	$\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	0,63-0,65 [9,21,151,152]	
	<i>Polymery</i>		
	polystyren	0,73 [138]	sférolitický růst [138]
	polytetrametylfenylsiloxan	0,60 [138]	sférolitický růst [138]
	<i>Organické látky</i>		
	1,2-difenybenzen	0,74 [153]	laterální růst [65]
	glycerin	0,62 [154]	laterální růst [64,66]
	salol	0,69 [155]	laterální růst [3]
	tri- α -naftylbenzen	0,72 [62]	laterální růst [62,63]
	<i>Chalkogenidy</i>		
	GeS_2	0,68 [84,156-158]	
	GeSe_2	0,66 [26,156-158]	
	As_2S_3	0,77 [57,157,158]	
	As_2Se_3	0,67-0,70[57,59,157-159]	laterální růst [59] sférolitický růst
	Sb_2S_3	0,60 [57,158,160]	
	Bi_2Se_3	0,69 [159]	
	$\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$	0,74 [27]	laterální růst [27]
	$\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$	0,68 [84]	laterální růst
	$\text{Ge}_{32}\text{S}_{68}$	0,65 [84]	laterální růst
$\text{Ge}_{31}\text{S}_{69}$	0,64 [84]		
<i>Oxidy kovů</i>			
P_2O_5	0,61-0,64 [36,37]	přímý růst [36,37]	
GeO_2	0,63 [24]	přímý růst [24]	

Tabulka IV: Aktivační energie růstu krystalů E_G , viskozitního toku E_η , krystalizace E_A , entropie tání $\Delta S_{fM}/R$ a hodnoty parametru JMA modelu pro vybrané systémy.

systém	E_G kJ·mol ⁻¹	E_η kJ·mol ⁻¹	E_A kJ·mol ⁻¹	JMA (n) -	$\Delta S_{fM}/R$ -
SiO ₂	560 [35]	510 [168]	-	-	0,4 [28-30]
GeO ₂	226 [24]	267 [24]	230 [164]	1 [164]	1,3 [23,24]
P ₂ O ₅	88.7 [36]	174 [37]	-	-	1,2 [36,37]
Li ₂ O·2SiO ₂	234 [49]	288 [20]	272 [101,164]	1-3,9 [164]	5,6 [49,54]
Na ₂ O·2SiO ₂	203 [41]	260 [137]	213 [137,164]	1 [164]	4,0 [18]
Ge ₃₈ S ₆₂	247 [27]	478 [27]	212-232 [27,39]	4 [27]	1,2 [25-27]
Ge ₃₁ S ₆₉	146 [84]	-	-	-	1,2 [25-27]
Ge ₃₂ S ₆₈	106 [84]	436 [85]	-	-	1,2 [25-27]
Ge ₃₃ S ₆₇	111 [84]	496 [85]	215 [39]	-	1,2 [25-27]
As ₂ Se ₃	154 [59]	261 [59]	125 [59]	4-4,5 [164]	7,0 [55,57,59]

Tabulka V: Souhrn hodnot aktivačních energií získaných z růstových dat (E_G), z viskozitních měření (E_η), z DSC měření za izotermních a neizotermních podmínek (E_A) pro sklotvorný chalkogenidový systém o složení (GeS₂)_x(Sb₂S₃)_{1-x}.

složení	růstová data E_G kJ·mol ⁻¹	viskozitní data E_η kJ·mol ⁻¹	E_A (DSC data)		JMA (n)
			Neizotermní (Kissinger) kJ·mol ⁻¹	Izotermní (izokonverzní metoda) kJ·mol ⁻¹	
x	kJ·mol ⁻¹	kJ·mol ⁻¹	kJ·mol ⁻¹	kJ·mol ⁻¹	
0,1	405	513	253	280	2
0,2	296	438	178	268	2
0,3	288	485	167	242	2
0,4	274	400	-	-	-
0,5	293	423	-	-	-

U systému s nízkou entropií tání $\Delta S_{fM} < 2R$ je tzv. „hrubé“ rozhraní, pro které je typická izotropie růstu krystalů a standardní model normálního růstu krystalů. Tomu ale neodpovídá hodnota parametru JMA modelu $n = 1$ uváděného Brandou [164] pro GeO₂, což by odpovídalo jednodimenzionálnímu růstu nebo povrchové krystalizaci. U těchto materiálů s nízkou entropií tání se na základě izotropie růstu krystalů dají očekávat vyšší hodnoty parametru JMA modelu, protože během růstu krystalů není preferována žádná růstová rovina a tím je dimenzionalita růstu větší. Naopak pro systémy s vysokou entropií tání $\Delta S_{fM} > 4R$ s tzv. „rovným“ rozhraním růst krystalů probíhá laterálním mechanismem a je preferována určitá růstová rovina. Dají se tedy

očekávat nižší hodnoty parametru JMA modelu. Při porovnání výsledků vybraných systémů tato očekávání nejsou splněna. Například pro laterální mechanismus růstu krystalů v systémech As_2Se_3 [59] a $\text{Ge}_{38}\text{S}_{62}$ [27] jsou pozorovány vysoké hodnoty parametru JMA modelu, ale například pro $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ [164], který na základě mikroskopických měření lze popsat také laterálním mechanismem růstu krystalů, je hodnota parametru JMA modelu nízká ($n = 1$). Jak je patrné z tabulky IV, tak kromě systému $\text{Ge}_{33}\text{S}_{67}$ se ve všech případech hodnota aktivační energie růstu krystalů E_G (získané z mikroskopických přístupů) rovná hodnotě aktivační energie krystalizace E_A (získané pomocí makroskopických přístupů), což u zkoumaného chalkogenidového systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ není splněno (tabulka V).

Pro případ $E_G = E_A$ podle rovnice (30) odpovídá hodnota parametru JMA modelu přímo dimenzionalitě růstu ($n = m$). Tuto hypotézu potvrzují i výsledky Brasilovy [135] adiabatické nukleační teorie, která pro chalkogenidové systémy předpovídá přítomnost zárodků již během samotné přípravy skla. Růst krystalů pro tento typ materiálů probíhá z konstantního počtu zárodků, zárodky jsou již přítomny v materiálu na počátku experimentu. Mezi ostatními parametry v tabulce IV a V nebyla nalezena žádná významná korelace.

Použitá literatura

1. J.W. Cahn, *Acta Met.* 8 (1960) 554.
2. J.W. Cahn, W.B. Hillig, G.W. Sears, *Acta. Met.* 12 (1964) 1421.
3. K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt, *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 1.
4. K.A. Jackson, *Advanced in Growth and Perfection of Crystals*, Eds. R.H. Doremus, B.W. Roberts, D. Turnbull, Wiley, New York (1958).
5. D.R. Uhlmann, *Advanced in Nucleation and crystallization in glasses*, Eds., L.L. Hench, S.W. Freiman, *Am. Cer. Soc.*, Columbus (1972) 91.
6. L.L. Burgner, M.C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses* 42 (2001) 184.
7. D. Turnbull, M.H. Cohen, *Crystallization kinetics and glass formation*, *Advanced in Modern Aspects of the Vitreous State*, Eds. J.D. Mackenzie, Butterworth & Co., London (1960) 38.
8. M.L.F. Nascimento, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 8924.
9. G.L. Smith, M.C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses* 32 (1991) 37.
10. M.T. Clavaguera-Mora, N. Clavaguera, *J. Mater. Res.* 4 (1989) 906.
11. J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.* 29 (1958) 1192.
12. L. Battezzati, E. Garonne, *Z. Metallkd.* 75 (1984) 305.
13. C.V. Thompson, F. Spaepen, *Acta Metall.* 27 (1979) 1855.
14. D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 1022.
15. M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 024209.
16. M. Frumar, *Chemie pevných látek I*, Univerzita Pardubice, Pardubice (1992).
17. G.L. Smith, M.C. Weinberg, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 6.
18. G.S. Meiling, D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967) 62.
19. E.T. Tudokan, *Crystal growth in undercooled liquids and glasses*, *Advanced in Physico-chemical Properties of Molten Slags and Glasses*, Metals Society, London (1983) 373.
20. K. Matusita, T. Komatsu, R. Yokota, *J. Mater. Sci.* 19 (1984) 291.
21. N. Koga, J. Šesták, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1753.
22. T. Kemeny, J. Šesták, *Thermochim. Acta* 110 (1987) 11.
23. P.J. Vergano, D.R. Ullmann, *Crystallization of Germanium Dioxide in Reactivity of solids*, New York (1969).
24. P.J. Vergano, D.R. Ullmann, *Phys. Chem. Glasses* 11 (1970) 30.
25. J. Málek, J. Klikorka, *J. Therm. Anal.* 32 (1987) 1883.
26. A. F. Novozhilov, V. P. Zlomanov, *Inorg. Mater.* 13 (1977) 438.
27. J. Šánělová, J. Málek, M. D. Alcada, J. M. Criado, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 557.
28. F.E. Wagstaff, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 650.
29. N.G. Ainslie, J.D. Mackenzie, D. Turnbull, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1718.
30. G. Scherer, P.J. Vergano, D.R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* 11 (1970) 53.
31. S. Stolen, F. Gronvold, *Thermochim. Acta* 327 (1999) 1.
32. R.E. Honig, D.A. Kamer, *RCA Review* 30 (1969) 285.
33. A. Tausend, D. Wobig, *Z. Phys. Chem.* 96 (1975) 199.
34. K.A. Jackson, J.D. Hunt, *Acta. Met.* 13 (1965) 1212.
35. F.E. Wagstaff, K.J. Richards, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 118.
36. R.L. Cormia, J.D. Mackenzie, D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2239.
37. R.L. Cormia, J.D. Mackenzie, D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2245.
38. G.A. Bergman, E.I. Schmuck, *Izv. Akad. Nauk USSR, Met. Gorn. Delo* (1964) 91.

39. J. Málek, L. Tichý, J. Klikorka, *J. Therm. Anal.* 33 (1988) 667.
40. W.D. Scott, J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1961) 181.
41. G.S. Meiling, D. R. Uhlmann, *Phys. Chem. Glasses* 8 (1967) 62.
42. A. Leontjewa, *Acta Physicochim. USSR* 16 (1942) 97.
43. R.J. Eagan, J.P. De Luca, C.G. Bergeron, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 214.
44. J.P. De Luca, R.J. Eagan, C.G. Bergeron, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 322.
45. V.M. Fokin, M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 789.
46. V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J. Schmelzer, *J. Non-Cryst. Solids* 321 (2003) 52.
47. S.R. Nagel, C.G. Bergeron, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 50 (1971) 414.
48. A.J. Marlor, H.S.A. Kumar, C.G. Bergeron, *Phys. Chem. Glasses* 16 (1975) 108.
49. L.L. Burgner, M.C. Weinberg, *J. Non-Cryst. Solids* 279 (2001) 28.
50. C.J. Leedecke, C.G. Bergeron, *J. Cryst. Growth* 32 (1976) 327.
51. G.W. Scherer, D.R. Uhlmann, *J. Cryst. Growth* 29 (1975) 12.
52. N. Diaz-Mora, E.D. Zanotto, R. Neryt, R. Muller, *J. Non-Cryst. Solids* 273 (2000) 81.
53. T.S. Neiman, H. Yinnon, D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 393.
54. L. Granasy, P.F. James, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9810.
55. D. Linke, *Amorphous Semiconductors, Proc. Int. Conf.* (1977) 499.
56. G.K. Johnson, G.N. Papatheodorou, C.E. Johnson, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 745.
57. M.B. Myers, E.J. Felty, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 818.
58. G.B. Street, A. Munir, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3769.
59. D.W. Henderson, D.G. Ast, *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 43.
60. R. Blachnik, A. Schneider, *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971) 227.
61. R. Blachnik, W. Kluge, *Thermochim. Acta* 3 (1972) 317.
62. J.H. Magill, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 3757.
63. D.J. Plazek, J.H. Magill, 34th Annual Meeting of the Society of Rheology (1964).
64. M. Volmer, M. Marder, *Z. Physik. Chem.* 154 (1931) 97.
65. R.J. Greet, *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 195.
66. *Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber Pub. Co., Cleveland (1961).
67. G. Scherer, D. R. Uhlmann, *J. Cryst. Growth* 15 (1972) 1.
68. C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.S. Johnson, P.F. James, *J. Mater. Sci.* 14 (1979) 1159.
69. J. Deubener, R. Brückner, M. Sternitzke, *J. Non-Cryst. Solids* 163 (1993) 1.
70. T. Ogura, R. Hayami, M. Kadota, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 76 (1968) 277.
71. M.F. Barker, T.-H. Wang, P.F. James, *Phys. Chem. Glasses* 29 (1988) 240.
72. E.D. Zanotto, M.L.C. Leite, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 145.
73. M. Ito, T. Sakaino, T. Moriya, *Bull. Tokyo Inst. Tech.* 88 (1968) 127.
74. K. Matusita, M. Tashiro, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 81 (1973) 500.
75. V.M. Fokin, A.M. Kalinina, V.N. Filipovich, *J. Cryst. Growth* 52 (1981) 115.
76. E.D. Zanotto, PhD thesis, University of Sheffield, 1982.
77. K. Matusita, M. Tashiro, *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1973) 471.
78. L.S. Shartsis, S. Spinner, W. Capps, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 155.
79. J. Bockris, J.D. Mackenzie, J.A. Kitchner, *Trans. Faraday Soc.* 55 (1955) 1734.
80. L. Klein, D.R. Uhlmann, *J. Geophys. Res.* 79 (1974) 4869.
81. J.P. Pople, *J. Am. Ceram. Soc.* 32 (1949) 230.
82. B.A. Pospelov, K.S. Evstropov, *Zh. Fiz. Khim.* 15 (1941) 125.
83. L. Shartsis, S. Spinner, W. Capps, *J. Am. Ceram. Soc.* 35 (1952) 155.
84. B. Voigt, M. Wolf, *Monatsh. Chem.* 114 (1983) 1013.
85. J. Málek, J. Shánělová, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 116.
86. I. Gutzow, *Silikattechnik* 20 (1969) 159.
87. H. Tsuji, Y. Tezuka, S. H. Saha, M. Sužuji, S. Itsumo, *Polymer* 46 (2005) 4917.

88. H.D. Keith, F. J. Padden, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2409.
89. J.D. Hoffman, J.I. Lauritzen, E. Passaglia, G.S. Ross, L.J. Frolen, J.J. Weeks, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 231 (1969) 564.
90. J.L. Lauritzen, J.D. Hoffman, *J. Res. NBS* 64 1960 73.
91. H. Scholze, N.J. Kreidl, *Advanced in Glass, Science and Technology*, Eds. D.R. Uhlmann, N.J. Kreidl, Academic Press, New York (1983) 233.
92. J. Zarzycki, *Advanced in Materials Science and Technology*, Eds. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH, New York (1991).
93. J. Greener, *Advanced in Physical Methods of Chemistry*, Eds. B.W. Rossiter, R.C. Baetzold, John Wiley & Sons, New York (1992) 349.
94. S.W. Freiman, L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 382.
95. D.L. Kinser, L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 447.
96. P. Duhaj, D. Barančok, A. Ondrejka, *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976) 411.
97. Y.K. Lee, S.Y. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 992.
98. J. Šesták, *Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Analysis*, Elsevir, Amsterdam (1984).
99. J. Málek, V. Smrčka, *Thermochim. Acta* 186 (1991) 153.
100. D.W. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1979) 301.
101. A. Marotta, A. Buri, F. Branda, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 60 (1981) 354.
102. A. Marotta, A. Buri, F. Branda, *J. Mat. Sci.* 16 (1981) 341.
103. J. Málek, *J. Thermochim. Acta* 355 (2000) 239.
104. J. Málek, *Scientific Papers of Univerzity Pardubice* 50 (1987) 11.
105. H. Yinnon, D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 253.
106. T.J.W. De Bruijn, W.E. De Jong, P.J. Van der Berg, *Thermochim. Acta* 45 (1981) 315.
107. J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* 3 (1971) 1.
108. H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
109. T.J. Ozawa, *J. Thermal. Anal.* 2 (1979) 301.
110. N.P. Bansal, A.J. Bruce, R.H. Doremus, C.T. Moynihan, *J. Non-Cryst. Solids* 70 (1985) 379.
111. G.O. Piloyan, I.D. Rybachikov, O.S. Novikova, *Nature* 212 (1966) 1229.
112. J.A. Augis, J.E. Bennett, *J. Therm. Anal.* 13 (1978) 283.
113. C.S. Ray, W.H. Huang, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 60.
114. C.S. Ray, Q.Z. Yang, W.H. Huang, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 3155.
115. J. Rocherullé, *Mat. Res. Bull.* 35 (2000) 2353.
116. A. Marotta, S. Saiello, F. Branda, A. Buri, *J. Mat. Sci.* 17 (1982) 105.
117. H.L. Friedman, *J. Polym. Sci C6* (1964) 183.
118. J.H. Flynn, L.A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A: Phys. Chem.* 70A (1966) 487.
119. T. Akahira, T. Sunose, *Res. Report Chiba Inst. Technol (Sci. Technol)* 16 (1971) 221.
120. C.R. Li, T.B. Tang, *J. Therm. Anal.* 49 (1997) 1243.
121. S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 36 (1996) 42.
122. S. Vyazovkin, *Comput. Chem.* 22 (2001) 178.
123. P. Budrugaec, J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Málek, L.A. Perez-Maqueda, E. Segal, *Int. J. Chem. Kinet.* 36 (2004) 309.
124. P. Budrugaec, *J. Therm. Anal. Cal.* 68 (2002) 131.
125. J. Málek, *J. Thermal. Anal.* 56 (1999) 763.
126. J. Málek, T. Mitsuhashi, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2103.
127. J. Málek, *Thermochim. Acta* 200 (1992) 257.
128. V. Šatava, *Thermochim. Acta* 2 (1971) 423.
129. C.S. Ray, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 439.

130. A. Marotta, A. Buri, F. Branda, *Thermochim. Acta* 40 (1980) 397.
131. P. Pustková, Z. Zmrhalová, J. Málek, *Thermochim. Acta* 466 (2007) 13.
132. Z. Zmrhalová, Diplomová práce, Univerzita Pardubice (2006).
133. E.D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* 89 (1987) 361.
134. J. Deubener, *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) 195.
135. V.D. Brasil, E. Meyer, *J. Non-Cryst. Solids* 219 (1997) 75.
136. P.F. James: *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 517.
137. F. Branda, A. Buri, A. Marotta, S. Saiello, *Thermochim. Acta* 77 (1984) 13.
138. L. Mandelkern, N.L. Jain, H. Kim, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* 2 (1968) 165.
139. J.L. Adam, *J. Non-Cryst. Solids* 287 (2001) 401.
140. M. Baricco, E. Chierici, L. Battezzati, M. Braglia, G. Dai, J. Kraus, S. Mosso *J. Non-Cryst. Solids* 289 (2001) 144.
141. S. Suzuki, T. Kobayashi, M. Takahashi, M. Imaoka, *Yogyo Kyokai Shi.* 89 (1981) 252.
142. J.E. Shelby, *J. Amer. Ceram. Soc.* 66 (1983) 754.
143. B. Philips, A. Muan, *J. Amer. Ceram. Soc.* 42 (1959) 414.
144. S.W. Freiman, G.Y. Onoda, A.G. Pincus, *J. Amer. Ceram. Soc.* 55 (1972) 354.
145. R.S. Roth, E.M. Levin, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 62 (1959) 193.
146. G.K. Moir, F.P. Glasser, *Phys. Chem. Glasses* 15 (1974) 6.
147. R.F. Geller, A.S. Creamer, E.N. Bunting, *J. Res. NBS* 13 (1934) 237.
148. S.V. Nemilov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat.* 4 (1968) 952.
149. M. Cukiermann, D.R. Uhlmann, *J. Geophys. Res.* 78 (1973) 4920.
150. M.J. Hyatt, N.P. Bansal, *J. Mat. Sci.* 31 (1996) 172.
151. P.F. James, B. Scott, P. Armstrong, *Phys. Chem. Glasses* 19 (1978) 24.
152. S. Kim, J. Kim, Y. Yang, *Solid State Commun.* 122 (2002) 135.
153. M.K. Mapes, F.S. Swallen, M.D. Ediger, APS March Meeting, Los Angeles (2005).
154. P.K. Dixon, R.N. Sydney, D.A. Weitz, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6924.
155. D.L. Sidebottom, C.M. Sorensen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 40 (1989) 461.
156. A.V. Novoselova, *Progr. Solid State Phys.* 7 (1972) 85.
157. A. Feltz, *Advanced in Physics of Disordered Materials*, Eds. D. Adler, H. Fritzche, S.M. Ovshinsky, Plenum, New York (1985) 85.
158. I. Barin, D. Knacke, O. Kubaschewsky, *The Thermochemical Properties of Inorganic Substance*, Springer, Berlin (1977).
159. D.D. Thornburg, R.I. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids* 17 (1975) 2.
160. N. Onodera, H. Suga, S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids* 1 (1969) 331.
161. J. Saida, M. Matsushita, C. Li, A. Inoue, *Philos. Mag. Lett.* 80 (2000) 737.
162. S. Ranganathan, M. von Heimendahl, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2401.
163. M. von Heimendahl, G. Kuglstatler, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2405.
164. F. Branda, *Thermochim. Acta* 203 (1992) 373.
165. J. Šánělová, P. Košťál, J. Málek, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 3952.
166. A. Feltz, *Amorphe und Glasartige Anorganische Festkörper*, Akademie Verlag, Berlin (1983).
167. S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, Longman, New York (1984).
168. G. Hetherington, K.H. Jack, J.C. Kennedy, *Phys. Chem. Glasses* 5 (1964) 130.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Thermochimica Acta 414 (2004) 137–143

thermochimica
actawww.elsevier.com/locate/tca

Nanocrystallization of anatase in amorphous TiO₂

Daniel Švadlák^a, Jana Shánělová^a, Jiří Málek^{a,*}, Luis A. Pérez-Maqueda^b,
José Manuel Criado^b, Takefumi Mitsuhashi^c

^a Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Čs. Legii Sq, 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic

^b Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC-UNSE, Americo Vespucio s/n, Isla de la Cartuja, Sevilla 41010, Spain

^c Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0044, Japan

Received 4 September 2003; received in revised form 12 December 2003; accepted 15 December 2003

Abstract

The kinetics of nanocrystallization in amorphous TiO₂ has been studied in non-isothermal conditions by DSC. It was found that this process could be well described by standard Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JMA) model with kinetic exponent $m \cong 1$. The kinetic parameters were calculated by simultaneous analysis of experimental data taken at different heating rates. These parameters were used as a basis for prediction of crystallization kinetics in isothermal conditions. The agreement between the JMA model prediction and experimental data depends on the method of preparation of amorphous TiO₂.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Amorphous TiO₂; Crystallization; JMA model; Kinetic analysis

1. Introduction

Titania (TiO₂) is a material widely used in the electronics, ceramics and pigment industries. The high photocatalytic activity of titania has been well-documented [1]. It is also well known that such activity of amorphous titania is negligible and that of nanocrystalline anatase is greater rather than the rutile or brookite [2]. Many approaches have been used to obtain a nanocrystalline titania with desired properties. One of the most popular methods is a controlled crystallization of amorphous titania (a-TiO₂) prepared by hydrolysis of alkoxide based sol–gel synthesis or precipitation process.

Exarhos and Aloï [3] studied isothermally the kinetics of the crystallization of a-TiO₂ films using in situ time-resolved Raman spectroscopy. They found that the JMA nucleation-growth model could describe the kinetics of this process. The JMA kinetic exponent extracted from experimental data was found to be $1.4 < m < 2$. Very similar behavior was reported also by Stojanović et al. [4] who found somewhat higher values of the kinetic exponent $2.2 < m < 3$ for crystallization of a-TiO₂ powder in non-isothermal conditions. Nevertheless, Zhang and Ban-

field [5] have found that the JMA model cannot describe the isothermal experimental data of crystal growth of nanocrystalline anatase in a-TiO₂, obtained by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. They applied a kinetic model adopting Smoluchowski coagulation approach as a suitable tool to interpret quantitatively the experimental data. From their analysis it seems that the crystallization of amorphous titania is a complex process comprising several steps such as interface nucleation, crystal growth of anatase and oriented attachment of surrounding anatase particles.

The aim of this paper is to analyze the applicability of the JMA model for nanocrystallization process in amorphous titania using non-isothermal calorimetric measurements. The kinetic parameters are then calculated by simultaneous analysis of experimental data taken at different heating rates. The prediction capability of the kinetic models is tested by using isothermal crystallization data. The advantage of this approach is a possibility to reveal a complex crystallization behavior frequently found in oxide systems [6,7].

2. Experimental

Amorphous titania was prepared by controlled hydrolysis of titanium isopropoxide Ti[OCH(CH₃)₂]₄, supplied by WAKO Pure Chemical Industries, Ltd., by using two

* Corresponding author. Tel.: +420-466-036-554;
fax: +420-466-036-361.

E-mail address: jiri.malek@upce.cz (J. Málek).

different procedures. A stoichiometric amount of redistilled water was added dropwise to continuously stirred solution of titanium tetraisopropoxide at 25 °C. The precipitated white TiO₂ product was washed several times with redistilled water then filtered and dried at 120 °C for 90 min. The resultant partially dried powder sample was ground in an agate mortar and stored in a desiccator. This powder material has been labeled as sample A. Sample B was prepared by a dropwise adding of titanium tetraisopropoxide to a larger amount of stirred redistilled water at 25 °C. The precipitated powder was then treated in the same way as described above.

The prepared materials were characterized by X-ray diffraction analysis (XRD) using a Siemens Krystaloflex 4 diffractometer equipped with scintillation counter utilizing V-filtered Co radiation (30 kV, 20 mA). The scans were performed in the 2θ range of 7–50° at 0.05° steps for 4 s. The morphology of “as-prepared” and crystallized titania samples was examined by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL model JSM-5500LV microscope. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area was determined by a multiple point method, using a home-made nitrogen adsorption apparatus equipped with a TCD detector.

The behavior of partially dried samples was studied by thermogravimetry in air atmosphere at heating rate 5 K min⁻¹ using a Sartorius balance BP210S coupled with programmed R.M.I. furnace model DX04T. The temperature programmed desorption (TPD) of species adsorbed at the sample surface was measured by a Balzers mass spectrometer OmniStar GSD 300 at 10 K min⁻¹ in helium and also in oxygen atmosphere. The mass spectrometer was tuned to monitor following mass fragments *m/z*: 12 (C), 15 (CH₃-), 16 (O), 18 (H₂O), 27 (CH₃C-), 28 (CO; CH₃CH-), 32 (O₂) and 44 (CO₂).

The differential scanning calorimetry (DSC) measurements of crystallization kinetics under isothermal and non-isothermal conditions were performed by using a Perkin-Elmer Pyris 1 in an atmosphere of dry nitrogen. Samples of about 10 mg were encapsulated in aluminum sample pans. The instrument was previously calibrated with In and Zn standards.

3. Results

Fig. 1 shows a typical DSC and TG curves of both the samples A and B on heating at 5 K min⁻¹ in a dry nitrogen atmosphere. In both cases, there is a broad endothermic effect in 80–210 °C range followed by the exothermic crystallization peak in 360–450 °C range. The endothermic effect can be associated mostly with the removal of water retained in partially dried powder. The corresponding weight loss at the onset of the crystallization peak is about -13.8% for sample A and -10.6% for sample B. The total weight loss at 500 °C is -14.1 and -10.9%, respectively. The TPD measurements confirmed that the endothermic effect corresponds to the water removal and partially also to the

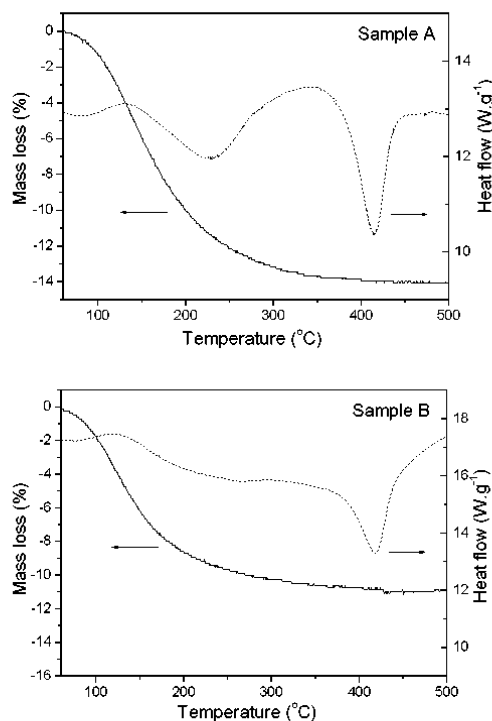


Fig. 1. DSC and TG curves for amorphous TiO₂ (samples A and B).

desorption of organic residues, that are present in the sample, as indicated also by carbon black color of the sample after DSC scan. These organic residues may strongly affect the crystallization behavior and, therefore, it is very important to remove them from the sample. It was found that the sample treatment at 250 °C in oxygen atmosphere for 1 h is sufficient for their successful removal and that the sample still retains its amorphous character. The samples A and B treated in this way were used for all following experiments.

Fig. 2 shows the non-isothermal crystallization data for the samples A and B (points) obtained by DSC measurements at heating rates $\beta = 5, 10, 15$ and 20 K min⁻¹. The crystallization peak maximum temperature T_p shifts with the heating rate for both samples. The value of activation energy E_a corresponding to the crystallization process can be derived by using the Kissinger's method [8] from the slope of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ plot. It was found to be 276 ± 14 kJ mol⁻¹ for sample A and 383 ± 30 kJ mol⁻¹ for sample B.

Direct isothermal measurements of the crystallization kinetics of amorphous oxides prepared by hydrolysis is complicated by the fact that exothermic crystallization process is partially overlapped with the endothermic effect corresponding to the water (or other solvent) retained in these materials. Therefore, in order to obtain a reliable isothermal data the

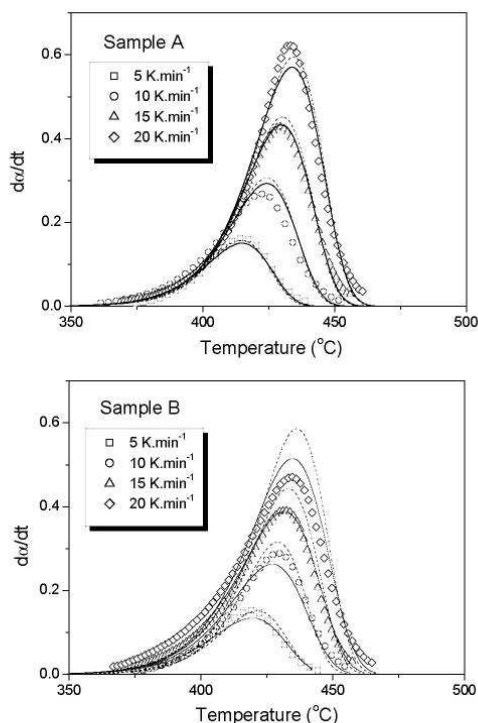


Fig. 2. Crystallization curves for amorphous TiO_2 , recorded at different heating rates. The symbols are experimental DSC data evaluated from Eq. (2). The lines are JMA model predictions calculated by Eq. (5) for the kinetic parameters obtained by combined analysis (solid lines) and NPK method (broken lines). These parameters are given in Tables 3 and 4.

samples were isothermally annealed in the DSC calorimeter at 390°C for various period of time, subsequently quenched to room temperature and then reheated at 10 K min^{-1} . The enthalpy change ΔH_c , corresponding to the area under the exothermal crystallization peaks of these annealed samples, is summarized in Table 1.

Table 1
The crystallization enthalpy of TiO_2 samples annealed at 390°C

t (min)	$-\Delta H_c$ (J g^{-1})	
	Sample A	Sample B
0	133	116
2	105	96
5	79	94
8	—	62
10	63	54
20	52	11
30	26	13
45	9	—
60	0	0

Table 2
BET surface area for amorphous and crystalline samples of TiO_2

Sample	BET surface area ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	
	Amorphous	Crystalline
A	277 ± 5	69 ± 3
B	276 ± 5	121 ± 1

The fraction crystallized during this isothermal annealing was estimated by using the following equation:

$$\alpha_c = \frac{\Delta H_c - \Delta H_c(t=0)}{\Delta H_c} \quad (1)$$

where ΔH_c is the crystallization enthalpy of amorphous sample without any annealing, i.e. $\Delta H_c(t=0)$. This value found for sample A (Table 1) is similar to the crystallization enthalpy for a- TiO_2 reported previously ($135 \pm 15\text{ J g}^{-1}$) [4].

The XRD patterns of as-prepared samples A and B exhibit very broad halo as typical for amorphous material. Clearly distinguished but still rather broad diffraction peaks were observed for fully crystallized TiO_2 samples, indicating a very fine crystallite size of anatase. An average size of these crystals estimated using the Scherrer formula [9], from the corrected half width of (1 0 1) diffraction line, was found to be about 24 nm for sample A and 10 nm for sample B.

Amorphous sample shows typical morphology with well-separated grains of about $0.1\ \mu\text{m}$ in size. A more complex structure consisting of agglomerate grains is seen for the fully crystallized sample. The grains are about 10 times larger than average crystallite size estimated from XRD line broadening. The results of BET multipoint surface area measurements for amorphous and crystalline samples of TiO_2 are summarized in Table 2.

4. Discussion

The analysis of non-isothermal DSC data is based on three assumptions. First, it is assumed that the crystallization rate $d\alpha/dt$ is proportional to the measured heat flow ϕ :

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \frac{\phi}{\Delta H_c} \quad (2)$$

This assumption can be made for small samples and moderate heating rates provided that temperature and heat calibrations have been made properly. As ΔH_c is a constant the crystallization rate can easily be calculated from heat flow versus temperature data. The fraction crystallized α is then obtained by partial integration of these data. Second assumption concerns the kinetic equation. For a solid state processes it can be expressed by a simple differential kinetic equation

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = K(T) \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

where $f(\alpha)$ is an algebraic expression of the kinetic model. These models have been developed for simplified geome-

try of the diffusion process, the reaction interface and its spatial movement or the nucleation-growth processes. The kinetic data for crystallization processes are usually interpreted in terms of the JMA model [10–12], i.e. $f(\alpha) = m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}$, where m is the kinetic exponent which is a function of the mechanism of crystallization process. Third assumption is related to this temperature dependence of the rate constant, expecting that it follows a simple Arrhenius form:

$$K(T) = A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

where R is the gas constant, A_a the pre-exponential factor and E_a the apparent activation energy. The last two parameters should not depend on the temperature and the fractional conversion. Eqs. (3) and (4) then can be rearranged for the JMA model in the following form:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A_a \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/m}. \quad (5)$$

Eq. (5) is most frequently used for the description of calorimetric crystallization data. Its validity in non-isothermal conditions is based on several additional assumptions [13] and, therefore, it should be thoroughly tested before being applied for the description of calorimetric data.

Probably the most popular testing method for isothermal data is based on the linearity of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ plot as a function of logarithm of time. A similar testing method has also been developed for non-isothermal data. It can be shown [14,15], that the dependence of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ as a function of reciprocal temperature should be linear for the JMA model, and the slope of this plot is expressed as

$$\frac{d \ln[-\ln(1-\alpha)]}{d(1/T)} \approx \frac{mE_a}{R}. \quad (6)$$

Fig. 3 shows these plots for the samples A and B at heating rate 10 K min^{-1} . The plots are practically linear in a wide

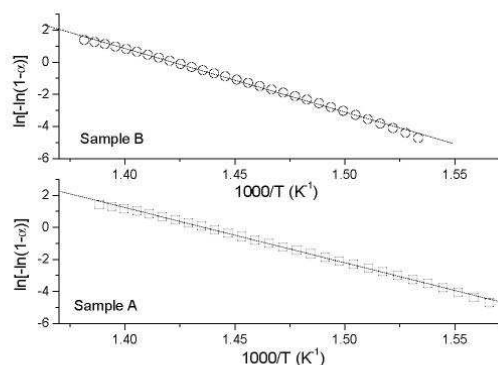


Fig. 3. The double logarithmic plot for non-isothermal crystallization data of the samples A and B measured at heating rate 10 K min^{-1} .

temperature range, which suggests that the JMA model can be applied. The values of the kinetic exponent m estimated from Eq. (6) for the E_a obtained by Kissinger's method were found to be 1.01 ± 0.01 for sample A and 0.93 ± 0.01 for sample B.

An alternative test is based on the function defined as $z(\alpha) = f(\alpha) \int_0^\alpha [1/f(\alpha)] d\alpha$. The fraction crystallized at the maximum of the $z(\alpha)$ function can be obtained from the condition $[dz(\alpha)/d\alpha] = 0$. For the JMA model it should be close to 0.632 [6,7]. It has been shown [16] that the $z(\alpha)$ function can easily be obtained by a simple transformation of experimental data being proportional to the crystallization rate and T^2 :

$$z(\alpha) \propto \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \cdot T^2. \quad (7)$$

Fig. 4 shows the $z(\alpha)$ plots for the samples A and B (points) transformed from experimental data shown in Fig. 2 by using Eq. (7). These plots are normalized within (0, 1) range to facilitate the comparison of different data sets. Overall shape of the $z(\alpha)$ plots seems to be invariant with

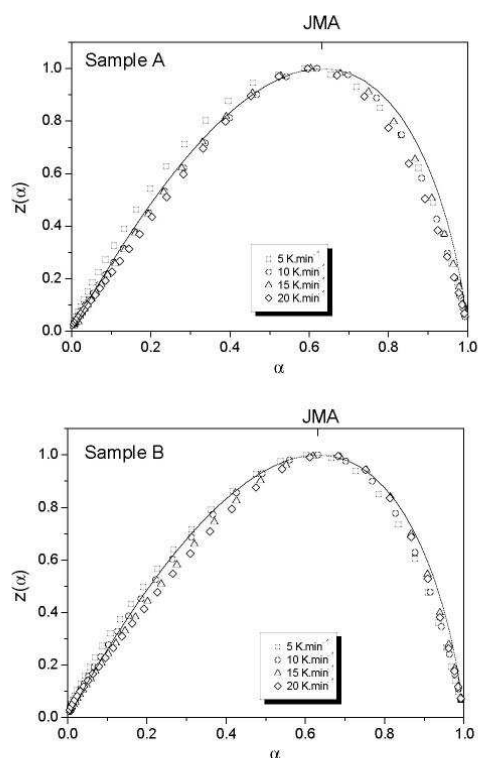


Fig. 4. Experimental data from Fig. 2 transformed by using Eq. (7) and normalized within (0, 1) interval (points). Solid lines correspond to the prediction of the JMA model.

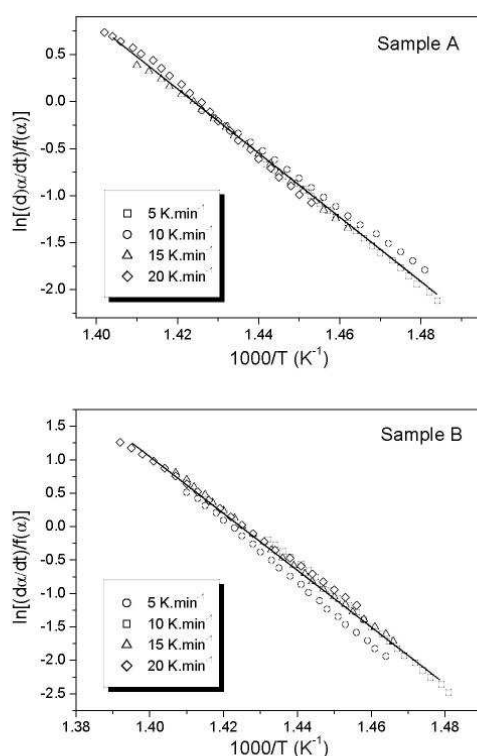


Fig. 5. Combined kinetic analysis of data shown in Fig. 2. Solid line corresponds to the linear regression fit.

respect to heating rate and well corresponds to the theoretically predicted dependence for the JMA model, i.e. $z(\alpha) \propto (1-\alpha)|-\ln(1-\alpha)|$, shown by solid line in Fig. 4. There is a well-defined maximum located at 0.61 ± 0.01 for sample A and 0.64 ± 0.01 for sample B. These values are in a reasonable agreement with the theoretical prediction. It seems, therefore, that this test also confirms the applicability of the JMA model for non-isothermal crystallization of anatase in amorphous TiO_2 .

Recently, a new method of combined kinetic analysis has been introduced [17]. This method allows a simultaneous processing of crystallization data obtained under different experimental conditions and it is based on Eq. (5) rewritten in the following logarithmic form:

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dt}{m(1-\alpha)|-\ln(1-\alpha)|^{-1/m}} \right] = \ln A_a - \left(\frac{E_a}{RT} \right). \quad (8)$$

The plot of the left hand side of Eq. (8) versus the reciprocal of temperature yields a straight line for the correct value of the JMA kinetic exponent. This value is determined in the optimization procedure yielding to the best linear correlation corresponding to Eq. (8). Fig. 5 shows the result

Table 3

The kinetic parameters calculated by the combined kinetic analysis

Sample	m	E_a (kJ mol ⁻¹)	A_a (min ⁻¹)
A	1.19	284 ± 3	$(1.3 \pm 0.6) \times 10^{21}$
B	0.99	356 ± 6	$(3.5 \pm 2) \times 10^{20}$

of this combined kinetic analysis for the samples A and B. The optimization procedure yielded $m = 1.19$ for sample A and $m = 0.99$ for sample B. The slope and intercept of the straight line shown in Fig. 5 correspond to $-E_a/R$ and $\ln A_a$, respectively. These kinetic parameters are summarized in Table 3 for both samples of a- TiO_2 .

One of the key steps in the kinetic analysis is the third assumption concerning the temperature dependence of the rate constant. Such assumption can be tested in so called non-parametric kinetic (NPK) method developed by Serra et al. [18,19]. In this method, the crystallization rate is discretized as a matrix whose rows correspond to different fractional conversion and whose columns correspond to different temperatures. The functions $f(\alpha)$ and $k(T)$ are discretized as column vectors, f and k . The NPK method uses the singular value decomposition method to obtain both these vectors that contain the information about the kinetic model and allow to verify whether Arrhenius-type rate constant is applicable. Fig. 6 shows the elements of vector k plotted in logarithmic form as a function of reciprocal temperature. It is clearly seen that this plot follows Arrhenius-type dependence. The slope and intercept of the straight line shown in Fig. 6 correspond to $-E_a/R$ and $\ln A_a$, respectively. These kinetic parameters are summarized in Table 4 for both samples of a- TiO_2 . The kinetic model can be determined from the plot of vector f as a function of fraction crystallized as shown in Fig. 6. This plot is practically linear in a wide range of α values indicating that the kinetic exponent is close to $m \cong 1$.

The values of kinetic parameters obtained by the NPK method are similar to those obtained by combined kinetic analysis. The kinetic exponent m is close to the value obtained from $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ versus $1/T$ plot. The activation energy agrees within the combined error limits with the Kissinger's method estimation (see Section 3) for both samples A and B. It should be pointed out, however, that these results are about two times higher than the value reported by another authors [3–5]. The kinetic parameters summarized in Tables 3 and 4 can be used to calculate theoretical DSC curves for the JMA model. These theoretical DSC curves are compared with experimental data in Fig. 2. There is a fairly good agreement for sample A and also the difference between the NPK and combined kinetic analysis method are

Table 4

The kinetic parameters calculated by the NPK method

Sample	m	E_a (kJ mol ⁻¹)	A_a (min ⁻¹)
A	1.19	271 ± 4	$(1.4 \pm 1) \times 10^{20}$
B	0.93	359 ± 5	$(4.5 \pm 3) \times 10^{20}$

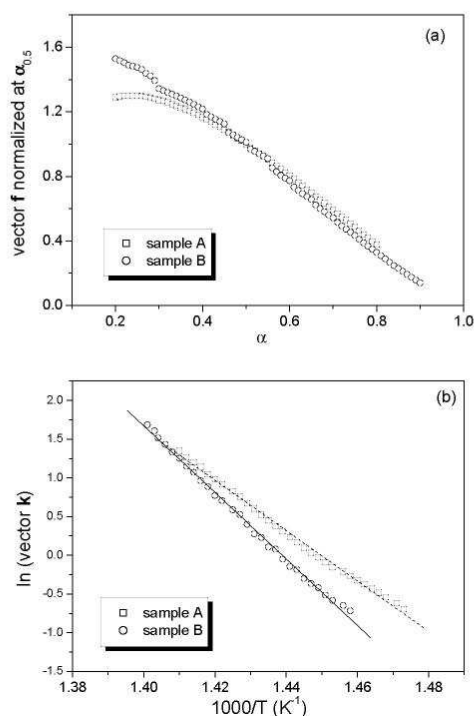


Fig. 6. NPK analysis of data shown in Fig. 2. (a) The elements of the vector f (normalized at $\alpha = 0.5$) plotted as a function of fraction crystallized. (b) The elements of the vector k plotted in logarithmic form as a function of reciprocal temperature.

relatively small. Considerably higher differences are found for sample B indicating that the crystallization process probably has a more complex nature than implicitly assumed in the JMA model.

It is interesting to analyze the fraction crystallized during isothermal annealing estimated by Eq. (1) from data shown in Table 1 (treated at $T = 390$ °C). As mentioned above one of the most popular testing method for isothermal data is based on the linearity of $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ plot as a function of logarithm of time. This plot shown in Fig. 7 reveals that isothermal data can be approximated by a linear dependence. The value of kinetic exponent determined from the slope of this dependence is not so reliable as there is a considerable scatter in experimental data: $m = 0.8 \pm 0.2$ (sample A), $m = 1.0 \pm 0.2$ (sample B). However, taking into account combined error limits, these parameters are in a reasonable agreement with the values obtained from non-isothermal data (see Tables 3 and 4) and they correspond approximately to the first-order process $m \cong 1$. Similar behavior has been observed in the final stage of nanocrystallization of amorphous ZrO_2 [6].

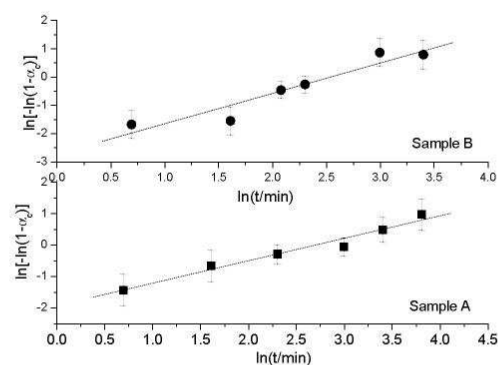


Fig. 7. The double logarithmic plot for isothermal crystallization data of the samples A and B (Table 1).

A convenient test of the kinetic model is based on comparison of independently obtained isothermal data and calculated isothermal curve based on the kinetic parameters extracted from non-isothermal experiments. The isothermal crystallization curve is expressed by the equation obtained by integration of Eq. (5):

$$\alpha_c = 1 - \exp \left\{ - \left[t \cdot A_a \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \right]^m \right\}. \quad (9)$$

Fig. 8 shows isothermal curves calculated for kinetic parameters given in Table 3 (solid lines), Table 4 (broken lines) compared with the experimental values of α_c (points) for the samples A and B. There is a reasonably good agreement between experimental data and the prediction of the JMA model for sample A. Moreover, there is a negligible difference between the prediction based on the kinetic parameters given in Tables 3 and 4. This suggests that the JMA model is capable to describe well the crystallization extent in sample A under both isothermal and non-isothermal conditions (Fig. 8).

However, the same prediction for sample B largely underestimates isothermal data for $\alpha > 0.3$ range. Such differences in isothermal and non-isothermal kinetics in this sample clearly indicate that underlying crystallization mechanism might be complex. It should also be pointed out that the average size of nanocrystals formed during the crystallization process is about two times smaller than that for sample A. Similar factor can be found between the surface area ratio of amorphous and crystalline samples. Sample B also exhibits about 3.2% lower mass loss at the onset of the crystallization process, probably due to lower residual water content. These differences clearly indicate that the method of preparation of $\alpha\text{-TiO}_2$ is essential for the crystallization behavior. The kinetic model is considered to be consistent if it provides a reliable description of both isothermal and non-isothermal data. From this point of view it can be concluded that only sample A can be described consistently by the JMA model.

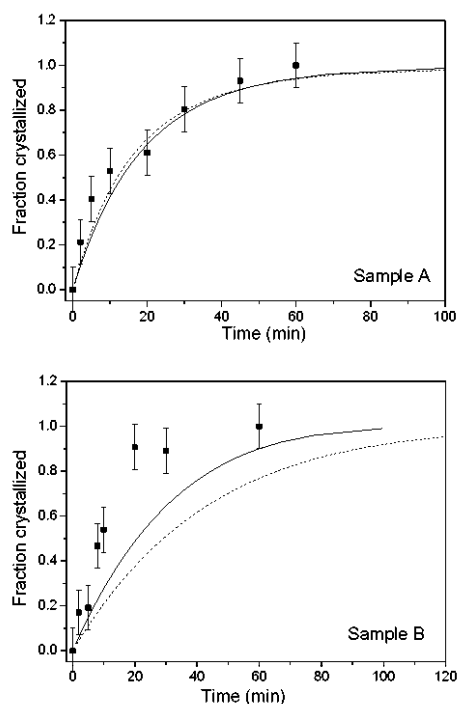


Fig. 8. Time evolution of fraction crystallized of amorphous TiO_2 at 390°C . Points correspond to experimental data (Table 1). The curves are the JMA model prediction calculated by using Eq. (9) for the kinetic parameters given in Table 3 (solid lines) and Table 4 (broken lines).

Acknowledgements

This work was supported by the Cross-over research project on nuclear energy, promoted by MEXT, Japan.

References

- [1] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
- [2] B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3746.
- [3] G.J. Exarhos, M. Aloï, *Thin Sol. Films* 193/194 (1990) 42.
- [4] B.D. Stojanović, Z.V. Marinković, G.O. Branković, E. Fidančevska, *J. Therm. Anal. Cal.* 60 (2000) 595.
- [5] H. Zhang, J.F. Banfield, *Chem. Mater.* 14 (2002) 4145.
- [6] J. Málek, T. Mitsuhashi, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1834.
- [7] J. Málek, T. Mitsuhashi, J.M. Criado, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 1862.
- [8] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [9] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, New York, 1954 (Chapter 9).
- [10] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Trans. Am. Inst. Miner. Eng.* 135 (1939) 419.
- [11] M. Avrami, *J. Phys. Chem.* 8 (1940) 212.
- [12] A.N. Kolmogorov, *Izvestia Akad. Nauk USSR Ser. Math.* 1 (1937) 355.
- [13] D.W. Henderson, *J. Non-Cryst. Sol.* 30 (1979) 301.
- [14] J. Šesták, *Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1984 (Chapters 8 and 9).
- [15] J. Málek, *Thermochim. Acta* 355 (2000) 239.
- [16] J. Málek, *Thermochim. Acta* 267 (1995) 61.
- [17] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, J. Málek, *J. Non-Cryst. Sol.* 320 (2003) 84.
- [18] R. Serra, J. Sempere, R. Nomen, *Thermochim. Acta* 316 (1998) 37.
- [19] R. Serra, J. Sempere, R. Nomen, *J. Therm. Anal. Cal.* 52 (1998) 933.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Thermochimica Acta 445 (2006) 116–120

thermochimica
acta

www.elsevier.com/locate/tca

The non-isothermal crystallization kinetics of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass

P. Pustková^{a,*}, D. Švadlák^b, J. Shánělová^b, J. Málek^b^a Department of Inorganic Technology, University of Pardubice, Sq. Cs. legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic^b Department of Physical Chemistry, University of Pardubice, Sq. Cs. legii 565, 532 10 Pardubice, Czech Republic

Available online 9 September 2005

Abstract

The crystallization of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass was studied under non-isothermal conditions. The influence of the sample form on crystallization was studied using bulk sample and two fractions of powder sample. The crystallization process of the sample in the form of powder was described using autocatalytic model, the crystallization of the bulk sample was described using nucleation-growth model. The parameters of both the models were determined.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Crystallization kinetics; Chalcogenide glass; Nucleation-growth model; Autocatalytic model

1. Introduction

Some papers dealing with the differential scanning calorimeter (DSC) study of the Ge-Sb-S glass can be found in literature. Not only the glass transition area [1] and physical properties [2] are studied but also the crystallization of Ge-Sb-S glass is in the center of interest [3]. Probably the most results were published about the crystallization kinetics of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition. The non-isothermal crystallization of powder was described by autocatalytic model $AC(M, N)$ [4], M and N are parameters of this model. The non-isothermal crystallization of bulk sample was described by nucleation-growth model $JMA(m)$ for the parameter $m=2$ [5] or $m=3$ [6]. The crystallization of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass in the form of bulk under isothermal conditions was described by JMA model with the parameter $m=2$ [7] but the isothermal crystallization of sample in the form of powder can not be described within JMA model [6].

As is seen there is some uncertainty in published description of non-isothermal bulk crystallization

of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass. In this paper, the crystallization of Sb_2S_3 in slightly different composition— $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass is studied under non-isothermal conditions for samples in the form of bulk and powder. The DSC is used for these studies. The measured heat flow Φ can be described by the kinetic equation [8]:

$$\Phi = \Delta H A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

where ΔH is the crystallization enthalpy; A , the pre-exponential factor; E , the apparent activation energy; R , a gas constant and T , the temperature. The function $f(\alpha)$ is an analytical expression of the kinetic model. One of the most widely used kinetic models is theoretical one-parameter nucleation-growth model $JMA(m)$ [8]:

$$f(\alpha) = m(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-(1/m)} \quad (2)$$

where α is the conversion and the kinetic exponent m reflects nucleation rate and crystal morphology. The Eq. (2) was derived for isothermal conditions but Henderson [9] showed that the validity of this model can be extended to non-isothermal conditions under two assumptions - first the growth rate of a new phase is controlled only by temperature and is independent of time and second the nucleation process takes place during the early stages of the transformation and

* Corresponding author. Tel.: +420 466 037 179; fax: +420 466 037 068.
E-mail address: pavla.pustkova@upce.cz (P. Pustková).

become negligible during the crystal growth. The empirical two-parameter autocatalytic model AC(M , N) is also used for description of kinetics processes [8]:

$$f(\alpha) = \alpha^M (1 - \alpha)^N \quad (3)$$

The value of parameter M is limited to (0, 1) interval. Parameters M and N of this model have not clear physical meaning yet.

Very simple way how to test the applicability of commonly used models is calculation of function $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ [6]. In non-isothermal conditions the functions are defined as:

$$y(\alpha) \approx \Phi \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$z(\alpha) \approx \Phi T^2 \quad (5)$$

These functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ are normalized within the (0, 1) range. The value of conversion corresponding to the maximum of $z(\alpha)$ function α_p^∞ is constant (0.632) for JMA model. When the value of conversion corresponding to the maximum of $y(\alpha)$ function α_M is lower than α_p^∞ the studied process can be described by JMA model (when the condition for α_p^∞ is fulfilled) or by AC model [10].

In this work, first the applicability of commonly used models for description of non-isothermal Sb_2S_3 crystallization in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass is tested and then the parameters of these models are calculated.

2. Experimental

The glass $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ was prepared by conventional method from pure elements (5N). Weighted elements in evacuated quartz ampoule were melted and homogenized at 950 °C for 20 h. The melt was quenched in ice-water and the ingot of glass arose. The amorphous nature of prepared glass was confirmed by X-ray diffraction. Two types of samples were prepared from the glass ingot to be able to study the surface influence on crystallization process of Sb_2S_3 in the glass $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$. The bulk samples were in the form of both sides polished thin plates. The crushed glass in the form of powder was divided according to the particle size into two fractions: 250–125 μm and 125–50 μm . The crystallization process was studied under non-isothermal conditions using DSC Pyris 1 (Perkin-Elmer). The instrument was previously calibrated with six standards (Hg, Ga, In, Sn, Pb and Zn) for heating rate extrapolated to 0 K/min. The 10 mg of the powder sample and ca. 30 mg of the bulk sample, respectively, in the standard aluminium sample pans were measured. The non-isothermal experiments were done in the temperature range 50–400 °C with heating rate 5–30 K/min.

In the case of sample in the form of powder the attention must be paid to "ageing of prepared powder" during experimental work. When the bulk is crushed into powder and this powder is used for crystallization experiments after longer time the kinetic behaviour as well as the enthalpy change

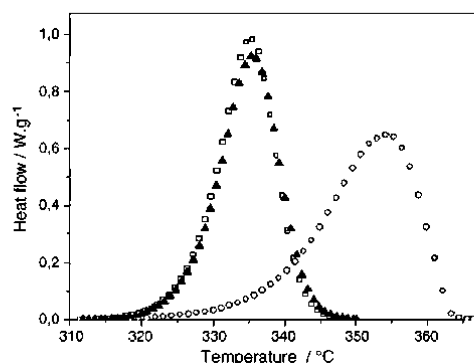


Fig. 1. Non-isothermal crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass in the form of (○) bulk, (▲) powder with 250–125 μm and (□) powder with 125–50 μm particle size for heating rate 10 K/min.

may be different. This usually indicates necessity to prepare freshly crushed powder sample.

3. Results

This work is focused on comparison of bulk and powder non-isothermal crystallization kinetics of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass. Also the difference, if there is any in crystallization behaviour of powders with different particle size is studied.

During the non-isothermal experiments the glass transition was observed and the value of the glass transition temperature was determined in the range 230–243 °C for all studied types of sample for heating rate 5–30 K/min. The temperature range of non-isothermal crystallization effects of bulk sample is 309–393 °C for heating rates 5–30 K/min. The crystallization of both fractions of powdered samples is shifted towards lower temperatures 303–370 °C for used heating rates. Also the shape of crystallization peak of bulk and powdered samples is different. Crystallization peaks of bulk and both powdered fractions for non-isothermal experiment with heating rate 10 K/min are shown in Fig. 1. The crystallization peak of powdered fraction 250–125 μm is shifted a bit toward higher temperature and is lower comparing to fraction 125–50 μm for all used heating rates. The crystallization process of powder sample is shifted toward lower temperature compare to bulk crystallization. This is probably due to non-negligible surface nucleation in the case of powder sample.

4. Discussion

First and the most important step in kinetic analysis of DSC data is to determine the apparent activation energy. In the case of non-isothermal experiments, the temperature cor-

Table 1
Activation energy of crystallization E (kJ/mol) of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass determined using Kissinger, Ozawa and isoconversional method

Sample	Kissinger method	Ozawa method	Isoconversional method
Bulk	178 ± 9	179 ± 8	180 ± 4
Powder 250–125 μm	222 ± 6	221 ± 5	216 ± 7
Powder 125–50 μm	227 ± 1	226 ± 3	227 ± 8

responds to the maximum of crystallization peak T_p is usually used to calculate E according to Kissinger [11] or Ozawa [12]. Isoconversional method, where the value for the same conversion $\ln \Phi_\alpha$ versus $1/T_\alpha$ gives the slope $-E/R$, is applicable for non-isothermal data too [13]. Table 1 shows the values of apparent activation energy of non-isothermal crystallization determined using all three methods mentioned above. The plots corresponding to Ozawa method for all studied samples are shown in Fig. 2. The values of E calculated using all three methods are similar for each type of sample. The value of E of bulk sample is lower than for the samples in the form of powder. There is no significant difference in E between two fractions of powder at least within the error limits presented in Table 1. The values of apparent activation energy of crystallization determined by Ozawa method were used for calculations described below.

The second step consists in determination of the appropriate kinetic model. This can be done by using the function $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ and the values of conversion corresponding to their maximum. The experimental data can be simply transformed into the functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ according to Eqs. (4) and (5). In Table 2, there are values of conversion corresponding to the maximum of $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ function, α_M and α_p^∞ , respectively. The error limit was found to be 0.02 (standard deviation of values for all used heating rates) for non-isothermal crystallization of Sb_2S_3 . As is seen the crystallization experiments of the glass in the form of bulk fulfil the α_p^∞ condition of

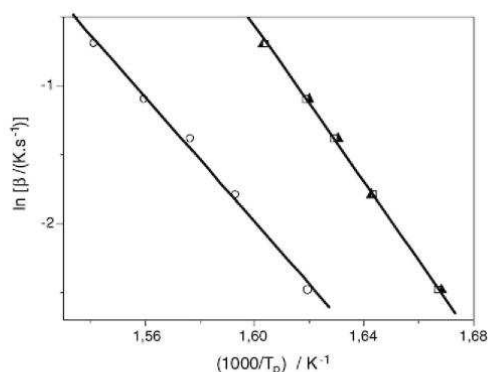


Fig. 2. Determination of activation energy according to the Ozawa method for Sb_2S_3 crystallization in the sample form of (○) bulk, (▲) powder with 250–125 μm and (□) powder with 125–50 μm particle size.

Table 2
Crystallization enthalpy ΔH and conversion α_M and α_p^∞ corresponding to the maximum of function $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ for all types of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass samples studied

Sample	ΔH (J/g)	α_M	α_p^∞
Bulk	-65	0.43	0.63
Powder 250–125 μm	-61	0.44	0.55
Powder 125–50 μm	-61	0.46	0.57

applicability of JMA model. The crystallization process of samples in the form of powder can not be correctly described by JMA model but the AC model can be used instead. The illustration of $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ function for non-isothermal data is in Fig. 3.

The information about crystallization behaviour of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass is in Table 2 completed with the values of crystallization enthalpy of Sb_2S_3 . The error limit of crystallization heat is 1.5 J/g. The crystallization heat of all studied types of sample increases with heating rate (within the error limit). The value of ΔH for bulk sample is higher

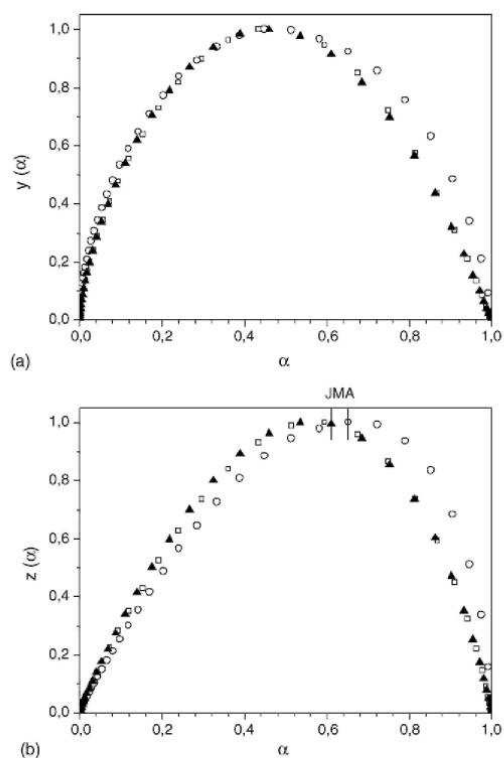


Fig. 3. Normalized $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ function obtained by transformation of non-isothermal data for the crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass (Fig. 1). The form of sample is shown by points: (○) bulk, (▲) powder with 250–125 μm and (□) powder with 125–50 μm particle size. Solid lines show the typical interval of α_p^∞ values for the JMA model (0.63 ± 0.02).

compare to the powder samples because the crystallization process in bulk is observed at higher temperature.

4.1. Application of autocatalytic model AC(M , N)

The crystallization process of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass in the form of powder can be described using empirical AC(M , N) model. The parameters of this model can be determined in a simple way. The conversion corresponds to the maximum of $\gamma(\alpha)$ function can be used to calculate the quotient of parameters M and N [14]:

$$\frac{M}{N} = \frac{\alpha_M}{1 - \alpha_M} \quad (6)$$

When the activation energy of crystallization is known and the quotient of parameters M and N is calculated according the previous equation all parameters can be determined from the dependence [14]:

$$\ln \left[\Phi \exp \left(\frac{E}{RT} \right) \right] = \ln(\Delta H A) + N \ln [\alpha^{M/N} (1 - \alpha)] \quad (7)$$

This equation is valid in the interval $0.2 < \alpha < 0.8$. The parameter N is determined directly from the slope of this dependence and then the parameter M using Eq. (6). Also the pre-exponential factor A can be calculated from the section of the dependence (7) because the ΔH value is known (Table 2). In Table 3 are summarized the values of parameters of AC model and the pre-exponential factor describing the non-isothermal crystallization kinetics of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass. The AC model describes the crystallization in both fractions of powdered sample under non-isothermal conditions very well. The comparison of experimental data and calculated lines is illustrated in Fig. 4 for powder sample with 250–125 μm particle size. Within the error limits the values of parameter M and N are the same for both the powder fractions. Nevertheless, in the case of parameters describing the 125–50 μm powder the error limits are higher. The possible interpretation of this higher error limits is that the powder of size 125–50 μm is slightly “inhomogeneous” from the crystallization kinetics point of view. The parameters of AC model for bulk sample are given in Table 3 for illustration purpose only. The crystallization of bulk sample will be discussed in the next section. The parameter M and N of AC model are almost two times higher for the powder samples comparing to bulk, the different value of A is partly influenced by difference in ΔH for bulk and powder samples.

Table 3
Parameters of AC(M , N) model describing the Sb_2S_3 crystallization in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass

Sample	M	N	$\ln(A/s)$
Powder 125–50 μm	0.85 ± 0.11	1.02 ± 0.11	42.0 ± 0.1
Powder 250–125 μm	0.79 ± 0.04	1.00 ± 0.02	40.9 ± 0.1
Bulk	0.45 ± 0.03	0.58 ± 0.03	30.5 ± 0.1

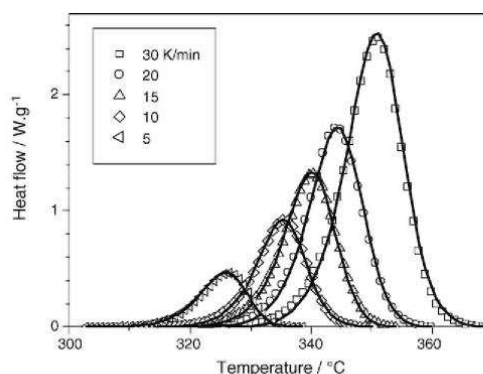


Fig. 4. Non-isothermal crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ powder sample with 250–125 μm particle size for different heating rates compared with the calculated dependences (line) using AC model and parameters given in Table 3.

4.2. Application of nucleation-growth model JMA (m)

The JMA model can be used to describe the crystallization behaviour of the bulk sample of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ composition. There are two ways how to determine the parameter m of JMA model. The value of conversion α_M corresponding to the maximum of $\gamma(\alpha)$ function can be used [15] and the parameter m is calculated as $m = [1 + \ln(1 - \alpha_M)]^{-1}$. Using the α_M value for bulk sample given in Table 2 the parameter of JMA model is 2.3 ± 0.2 . That is not so far from $m \cong 2$ (within the limits of experimental errors). The comparison of experimental data and the calculated temperature dependence of heat flow using JMA model with $m = 2$ and the best fit value of A is in Fig. 5. It is seen that the calculated lines do not correspond very well with the experimental data.

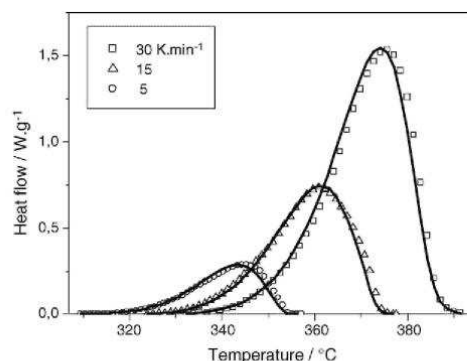


Fig. 5. Non-isothermal crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ bulk for different heating rates compared with the calculated dependences (line) for JMA model with $m = 2$ and $\ln(A/s) = 47.2$.

Double logarithm function of conversion can be used to determine the parameter of JMA model too [8]:

$$\frac{d \ln [-\ln(1-\alpha)]}{d(1/T)} \cong \frac{mE}{R} \quad (8)$$

The linear dependence of this equation is often used as a method to test the applicability of the JMA model. The double logarithm function is not very sensitive and the linear dependence can be observed even if the conditions of JMA model applicability are not fulfilled. The parameter m determined according to the Eq. (8) for Sb_2S_3 crystallization in bulk sample is 2.8 ± 0.2 . Based on this method of calculation the parameter of JMA model can be used as $m \cong 3$. The comparison of calculated lines for $m=3$ with the experimental data gives similar result as in Fig. 5 for $m=2$.

Using both the methods of parameter m determination the same uncertainty for $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ composition can be observed as in the non-isothermal crystallization of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass [5,6]. The isothermal crystallization of Sb_2S_3 in bulk sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass can be described using JMA model with $m=2$ [7]. The same result was obtained for isothermal crystallization of bulk sample of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass [16]. In both these compositions the non-isothermal crystallization can be also described using JMA model, but the parameter m is between 2 and 3. This range of parameter m and difference with respect to the isothermal crystallization mean that the crystallization under non-isothermal condition is more complicated process compared to isothermal crystallization.

5. Conclusions

The crystallization of Sb_2S_3 in the $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass was studied under non-isothermal conditions. The influence of surface activated nucleation on crystallization kinetics was studied using two types of sample - bulk and powder divided into two fractions according to the particle size. The activation energy of crystallization determined using Kissinger, Ozawa and isoconversional method is the same for all these methods for each type of studied samples. The value

of E for bulk sample is lower than for the powder sample, there is no significant difference in E for studied fractions of the powder. The appropriate model describing the crystallization process was chosen on the bases of $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ functions. The crystallization of the powder fractions is described using autocatalytic model, the determined parameters M and N are not very different for both the fractions. The non-isothermal crystallization in bulk sample is described using JMA model with the parameter m between 2 and 3. This uncertainty in parameter m determination reflects complicated character of crystallization process under non-isothermal conditions.

Acknowledgements

This work was supported by the project MSM0021627501 from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic.

References

- [1] T. Asami, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai, *J. Non-Cryst. Solids* 226 (1998) 92–98.
- [2] H. Tichá, L. Tichý, N. Ryšavá, A. Tríska, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985) 37–46.
- [3] X. Zhang, M.A. Hongli, J. Lucas, *J. Non-Cryst. Solids* 337 (2004) 130–135.
- [4] J. Málek, E. Černošková, R. Švejka, J. Šesták, G. Van der Plaats, *Thermochim. Acta* 280/281 (1996) 353–361.
- [5] N. Ryšavá, L. Tichý, Č. Bárta, A. Tríska, H. Tichá, *Phys. Status Solidi* 87 (1985) K13–K17.
- [6] J. Málek, *Thermochim. Acta* 355 (2000) 239–253.
- [7] N. Rysavá, T. Spasov, L. Tichý, *J. Therm. Anal.* 32 (1987) 1015–1021.
- [8] J. Šesták, *Thermophysical Properties of Solids, Their Measurements and Theoretical Analysis*. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [9] D.W. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1979) 301–315.
- [10] J. Málek, *Thermochim. Acta* 200 (1992) 257–269.
- [11] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.
- [12] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* 2 (1970) 301–324.
- [13] H.L. Friedman, *J. Polym. Sci. C6* (1964) 183–195.
- [14] J. Málek, *Sci. Papers Univ. Pardubice* 2 (1996) 177–208.
- [15] J. Málek, *Thermochim. Acta* 138 (1989) 337–346.
- [16] Unpublished results.



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 2243–2253

JOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jnoncrsol

Kinetics of crystal growth of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass

Jiří Málek^{a,*}, Daniel Švadlák^a, Takefumi Mitsuhashi^b, Hajime Haneda^b

^a Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Cs. Legii 565, Pardubice 532 10, Czech Republic

^b Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

Received 28 July 2005; received in revised form 26 November 2005

Available online 4 May 2006

Abstract

The crystal growth kinetics of antimony sulfide in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass has been studied by DSC and microscopy. The linear crystal growth kinetics has been observed in the temperature range $271 \leq T \leq 310$ °C ($E_G = 288 \pm 7$ kJ mol⁻¹). In fact the crystal growth takes place in the volume of highly viscous ($4 \times 10^7 > \eta > 3 \times 10^4$ Pa s), supercooled melt. The applicability of standard growth models has been assessed. From the reduced growth rate plot (i.e., growth rate corrected for viscosity) as a function of supercooling we find that the most probable mechanism is interface controlled 2D nucleated growth. The non-isothermal DSC data, corresponding to the bulk sample, can be described by the Johnson–Mehl–Avrami equation that provides a reasonable description of crystallization behavior also for partially crystallized samples. However, further analysis of DSC data reveals that this equation cannot be applied for the powder sample even in isothermal conditions.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.05.Kf; 81.10.Jt; 68.55.Ac

Keywords: Crystal growth; Chalcogenides; Optical microscopy; Scanning electron microscopy; Viscosity

1. Introduction

Antimony trisulfide (stibnite) with an orthorhombic crystalline structure is a highly anisotropic narrow band-gap semiconductor with a layered structure that belongs to the orthorhombic system with space group D_{2h} . It consists of infinite ribbon-like Sb_4S_6 polymers, which are parallel to the c -axis. It is an important material in view of its photosensitivity and thermoelectric properties. It has been regarded for solar energy conversion because its photosensitivity [1]. Photo-thermal recording experiments in Sb_2S_3 thin films indicate possible use for the WORM optical storage application [2].

In recent years, the crystallization of Sb_2S_3 has been intensively studied especially for the possibility to prepare materials with specifically designed morphologies such as submicrometer-sized rod bundles, nanorods, dendrite-like

microcrystals, microspheres or nanowires. Several preparative routes adopting organic precursors or additives were used for this purpose, such as thermolysis of organometallic compounds [3], sonochemical method [4], solvothermal synthesis [5,6]. Dendritic growth of Sb_2S_3 has been observed through the crystallization of amorphous colloidal microspheres, that have been obtained without assistance of organic substances [7].

As far as we know, the crystal growth mechanism or the crystallization kinetics of Sb_2S_3 in all above-mentioned cases remains unknown at present. However, there are several attempts to study crystallization kinetics of Sb_2S_3 in chalcogenide glasses. The analysis of crystallization kinetic of antimony trisulfide in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass has been reported in several papers [8–13]. These studies are based mainly on the analysis of DSC data. The aim of this work is a microscopic study of the crystal growth kinetics of Sb_2S_3 in the highly supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition. Using the data obtained in this study combined with DSC data [13] and viscosity data [14,15]

* Corresponding author. Tel.: +420 466 036 554; fax: +420 466 036 361.
E-mail address: jiri.malek@upce.cz (J. Málek).

we discuss the applicability of classical phenomenological theory.

2. Experimental

The $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass was prepared by synthesis from pure elements (5N purity). A mixture of these elements (7 g total weight) was placed in quartz ampoule (inner diameter 13 mm, length 80 mm). The ampoule was then evacuated to a pressure of 10^{-4} Pa for 6 h, sealed and then placed in a rotary furnace. After heat treatment and homogenization at 950 °C for 20 h, the ampoule was rapidly cooled in ice water. The amorphous nature of quenched glass was examined by X-ray diffraction analysis (XRD), optical and scanning electron microscopy (SEM). The glass transition temperature, T_g , was determined to be about 249 °C at heating rate 10 K min^{-1} . This value agrees reasonably well with those reported previously by Tichá et al. (252 °C) [16] and Asami et al. (252 °C) [17].

The crystallization behavior in non-isothermal conditions was studied by using a Perkin-Elmer differential scanning calorimeter DSC-7 in an atmosphere of dry nitrogen (40 ml min^{-1}). Samples of about 10 mg were encapsulated in standard aluminum sample pans. Freshly prepared bulk fragments and powder samples (particle size about $100 \mu\text{m}$) of primary material were used. The instrument was previously calibrated with In, Pb and Zn standards. Non-isothermal DSC were obtained with selected heating rates in the range $2\text{--}20 \text{ K min}^{-1}$. Isothermal measurements were performed by using a Perkin-Elmer Pyris-1 DSC calorimeter in atmosphere of dry nitrogen. The instrument was calibrated with In and Zn standards. Aluminum volatile sample pans were used for these measurements. The samples were brought from the room temperature to the temperature selected for isothermal crystallization by fast heating at the rate of 150 K min^{-1} .

Optical measurement of crystal growth was performed by using Olympus BX60 microscope on thin samples of primary material (about 1.5 mm in thickness) polished to optical quality. These samples were previously heat-treated in a computer-controlled furnace at selected temperatures for various times (central hot zone constant to within $\pm 0.5 \text{ °C}$) at temperatures 271–310 °C. This temperature interval represents an optimum choice because outside the crystal growth rate is either too high or too slow to be observed by microscopy. The optical gap of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ bulk glass is about $E_g^{\text{opt}} \approx 2.04 \text{ eV}$ [16] and, therefore, our samples were not optically transparent. However, because of sizable difference in reflectivity between the crystalline and the amorphous phases it was possible to observe crystal growth kinetics in reflected light for a relatively wide temperature range. All heat-treated samples were extensively examined, and the sizes of the well-developed crystals grown in the bulk material were measured and recorded.

XRD analysis of amorphous and crystallized sample was performed using a Rigaku X-ray diffractometer RINT

2000 equipped with horizontal goniometer and scintillation counter, utilizing Ni-Filtered CuK_α radiation (40 kV, 30 mA). The scans were taken over scattering angles, 2θ from 5° to 100° at the low scanning speed of $0.6^\circ/\text{min}$. The composition of partially crystallized samples was analyzed using energy dispersive electron microanalyser KEVEX coupled with the scanning electron microscope (SEM).

3. Results

3.1. Optical measurements of crystal growth

We have found that the crystallization process starts predominantly within the bulk of annealed glass and the crystals grow from randomly distributed nuclei (see Fig. 1(a)). More exactly the crystal growth takes place in the volume of supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition as all annealing temperatures are well above the glass transition temperature. The morphology of growing crystals is dependent both on temperature and time. At lower temperatures (271–287 °C) the crystals were predom-

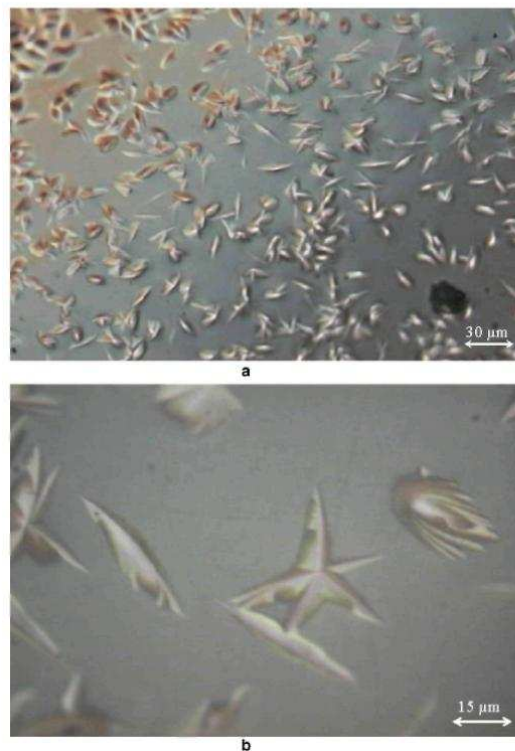


Fig. 1. Photographs of partially crystallized sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass after annealing at 271 °C for 180 min (200 \times) (a) and at 287.5 °C for 96 min (500 \times) (b).

inantly needle-shaped twins with slightly curved side. However, there were also more opened structures with considerably lower aspect ratio. Some of these crystals exhibit star-like branching as shown in Fig. 1(b), especially at longer annealing time or higher temperatures. In a closer inspection seems to be evident that these opened structures are composed with an asymmetric radiating array of crystalline fibers. This is illustrated in Fig. 2 where SEM photograph of completely crystallized sample is shown. These aggregates somewhat resemble spherulitic growth habit [18], though radial growth does not proceed uniformly in all directions giving rise to star-like aggregates. Therefore, these experimental findings suggest that crystallites follow one-dimensional (needle-like) growth at early stages of development (i.e., at low temperatures and rather short time).

The length of the needle-like crystals (i.e., the length of crystallite long axis or diameter of aggregate crystalline structures) was measured by optical microscopy as a function of time at temperatures in the range 271–310 °C. The result is shown in Fig. 3. Each experimental point and corresponding error bar is a result of at least 10–20 measurements of various crystalline objects found in the sample under particular experimental conditions. It is seen that the length of the crystallites increases linearly with time at each temperature. This type of behavior is typical for crystal growth controlled by interface kinetics. Full lines shown in Fig. 3 correspond to a least-squares fit to these data; the slopes and corresponding errors yielding the growth rates (and their standard deviations). These results are summarized in Table 1.

When data in Table 1 along with more experimental results are plotted on a logarithmic scale as a function of reciprocal temperature, an Arrhenius behavior is observed in whole range of temperatures. This is shown in Fig. 4. The optical microscopy data are in a good agreement with

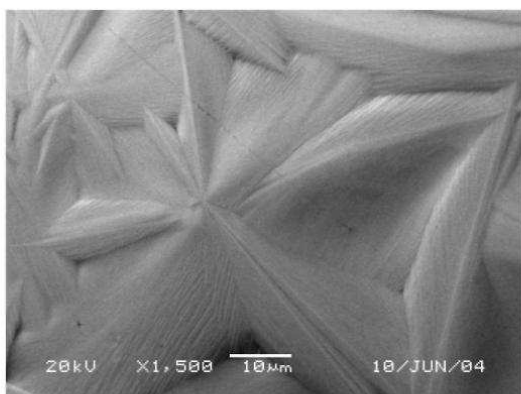


Fig. 2. SEM photograph of completely crystallized $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass showing fibrous structure of star-like crystals formed at longer annealing times.

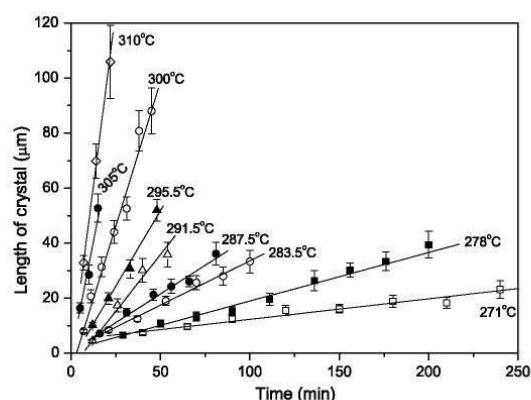


Fig. 3. Time dependence of the length of Sb_2S_3 crystals grown in deeply supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition.

Table 1
The crystal growth rate in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ supercooled melt

T (°C)	u ($\mu\text{m min}^{-1}$)
271.0	0.075 ± 0.008
278.0	0.18 ± 0.01
283.5	0.31 ± 0.03
287.5	0.42 ± 0.03
291.5	0.83 ± 0.08
295.5	1.10 ± 0.09
300.0	2.1 ± 0.1
305.0	3.3 ± 0.5
310.0	5.1 ± 0.7

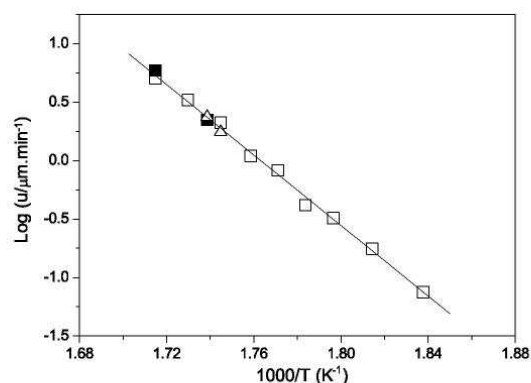


Fig. 4. Arrhenius plot of the crystal growth rate of Sb_2S_3 crystals measured by optical microscopy (\square , \triangle) and SEM (\blacksquare). The solid line correspond to the least-square fit to experimental data.

the growth rate measurement by SEM. The activation energy of crystal growth obtained from a least-squares fit to these data was found to be $E_G = 288 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2. DSC measurement of crystallization kinetics

Non-isothermal DSC curves corresponding to crystallization of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ powder and bulk glass are shown in Fig. 5 (points). The exothermal crystallization peak is observed well above the T_g for all heating rates. Therefore the crystals grow in the highly supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition. As expected for such a thermal activated crystallization process, the crystallization peak maximum temperature T_p shifts with the heating rate, β . The value of effective activation energy E corresponding to the overall crystallization process can be obtained from the Kissinger plot [19] of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$. The straight lines are noted, and their slopes give $E = 246 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the powder sample and $E = 167 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the bulk sample.

It is assumed that measured heat flow, ϕ , is proportional to the overall crystallization rate:

$$\phi = \Delta H_c(d\alpha/dt). \quad (1)$$

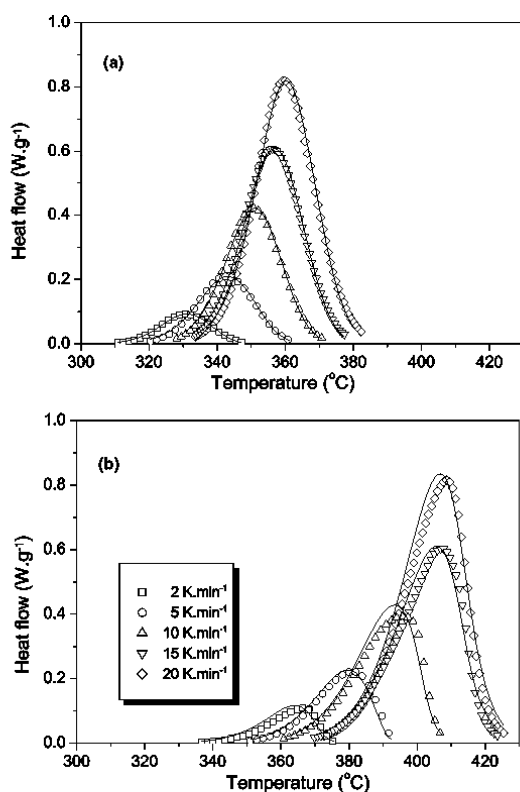


Fig. 5. Non-isothermal DSC curves for crystallization of powder (a) and bulk (b) sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass (points). The solid lines were calculated by Eq. (11) for the SB and JMA equation and the kinetic parameters given in text.

This assumption can be made for small samples and for moderate heating rates provided that temperature and calorimetric calibrations have been made properly. The proportionality constant ΔH_c equals to the enthalpy change during the crystallization process and α is the fraction transformed at temperature T . The crystallization enthalpy corresponding to the area under exothermic peaks was found to be $-52 \pm 1 \text{ J g}^{-1}$ for the powder sample and $-56 \pm 1 \text{ J g}^{-1}$ for the bulk sample. As the enthalpy change is constant the crystallization rate $d\alpha/dt$ can easily be calculated from heat flow data. The fraction transformed is then obtained by partial integration of $\phi(T)$ curves.

Several partially crystallized samples were prepared by annealing of as prepared glassy material for 1 h at selected temperatures. Fig. 6 shows crystallization exotherm of these annealed samples (subsequent non-isothermal DSC scan at 10 K min^{-1}) and unannealed bulk sample. It is seen that the maximum of the crystallization peak is shifted to lower temperatures with increasing annealing temperature. Another important fact following from this figure is that the symmetry of the DSC crystallization peak also changes with annealing temperature. These experimental findings will be discussed later.

The fraction crystallized after annealing can be estimated from the crystallization enthalpy difference of annealed sample (ΔH_{an}) and unannealed sample (ΔH_c), i.e., $\alpha_{\text{an}} = (\Delta H_c - \Delta H_{\text{an}})/\Delta H_c$. The results are summarized in Table 2 for both the powder and the bulk sample.

Fig. 7 shows isothermal DSC data for crystallization of powder sample at temperatures $320 \text{ }^\circ\text{C}$, $330 \text{ }^\circ\text{C}$ and $340 \text{ }^\circ\text{C}$ (points). These temperatures represent an optimum condition for isothermal measurement. At higher temperatures the crystallization response is too fast. Consequently, some part of experimental data may be truncated due to non-negligible time constant of the DSC instrument. Lower

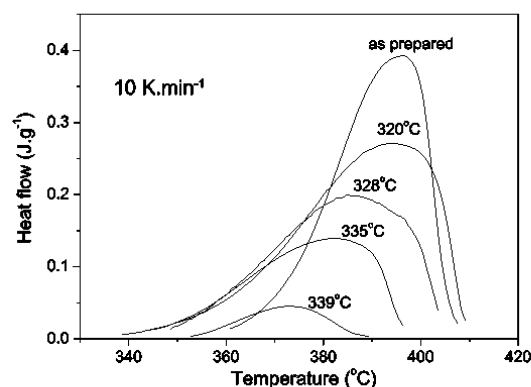


Fig. 6. DSC curves of as prepared bulk sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass and partially crystallized samples annealed 1 h at temperatures indicated next to the curves.

Table 2
The fraction crystallized for samples annealed at selected temperatures for 1 h

Bulk		Powder	
T (°C)	$\%_{an}$	T (°C)	$\%_{an}$
320	0.138	300	0.184
325	0.280	303	0.349
327	0.267	305	0.513
328	0.373	310	0.697
330	0.461	315	0.828
335	0.589		
337	0.705		
339	0.914		
340	0.923		

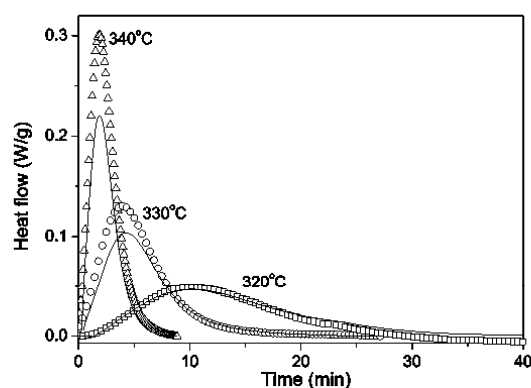


Fig. 7. Isothermal DSC curves for crystallization of powder sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass (points). Solid lines were calculated by Eq. (11) for the SB equation and the kinetic parameters given in text.

temperatures bring another difficulty as the signal to noise ratio negatively affects the accuracy of the measurement. The enthalpy change associated with this crystallization was found to be $\Delta H_c = -50 \pm 2 \text{ J g}^{-1}$. This value is in a reasonable agreement (at least within combined uncertainties) with the result obtained from non-isothermal measurement.

3.3. X-ray diffraction analysis

Fig. 8 shows a typical XRD pattern of as-prepared amorphous $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass as well as fully crystallized material after DSC experiments. As-prepared glass exhibits a broad halo characteristic of an amorphous specimen. All the diffraction lines of fully crystallized sample after DSC scan are very close to those for the reported data for Sb_2S_3 (stibnite, JCPDS Card No. 42-1393). No characteristic peaks of crystalline impurities, such as Sb_2O_3 , GeS_2 or GeS are found in the diffraction pattern.

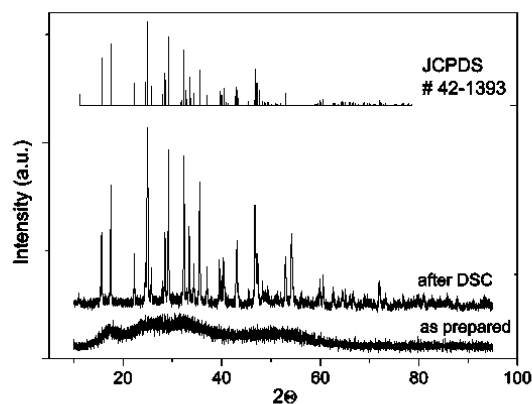


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of as prepared and crystallized $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass. The bar diagram corresponds to the JCPDS file of crystalline Sb_2S_3 (stibnite).

4. Discussion

4.1. Analysis of crystal growth data

As has been anticipated above (Section 3.1), the growth of Sb_2S_3 crystals in a supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition seems to be controlled by crystal–liquid interface kinetics. There are three basic phenomenological models suitable for the description of such processes: (i) normal growth, (ii) screw dislocation growth and (iii) 2D surface nucleated growth [20]. For molecularly complex liquids it can be assumed that reorientation of the molecule or breaking bonds between atoms at the crystal–melt interface must precede the incorporation of the molecule into the crystal. This reorientation and bond breaking in fact controls the crystal growth rate u . It should involve similar molecular motions to those involved in transport in melt. Usual assumption is that the temperature dependence of the interface process can be represented by supercooled melt viscosity η through the Stokes–Einstein relation. Jackson et al. [21] has shown that the operative growth mechanism can then be assessed from the reduced growth rate U_R given by the following equation:

$$U_R = \frac{u\eta}{1 - \exp(-\Delta S_f \Delta T / RT)}, \quad (2)$$

where T is the temperature at which the crystal growth rate u and the viscosity η is measured, ΔT is supercooling with respect to the melting point ($\Delta T = T_m - T$) and ΔS_f is the entropy of fusion of crystalline phase. The plot of the reduced growth rate versus ΔT gives information directly about the fraction of preferred growth sites at the interface. Therefore, for normal growth the U_R versus ΔT should be a horizontal line, for screw dislocation growth, where the interface site factor is linearly temperature dependent, this plot is expected to be a straight line of positive slope passing through the origin. In contrast, for 2D surface

nucleated growth U_R versus ΔT plot should be in form of a curve of increasing positive slope passing through the origin.

To replot our experimental data in this way the value of entropy of fusion and melting point for Sb_2S_3 are needed. Myers and Felty [22] reported $\Delta S_f/R = 7.0 \pm 0.5$ and $T_m = 549 \pm 4$ °C. These values were obtained by differential thermal analysis. Johnson et al. [23] quoted somewhat lower different value of $\Delta S_f/R = 5.94 \pm 0.03$ and $T_m = 550$ °C that were obtained by a drop-calorimetric measurement. These values seem to be more precise and, therefore, they were used in our calculation. Fig. 9 shows the reduced growth rate plot calculated by using our growth rate data (Table 1) and viscosity data reported for $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ melts [14,15]. The positive curvature of this plot suggests 2D surface nucleated growth. In this case, the growth rate can be expressed as [20]

$$u = \frac{C}{\eta} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta T}\right), \quad (3)$$

where B and C are constants.

According to Eq. (3) the $\ln(u\eta)$ versus $(T\Delta T)^{-1}$ plot should be a straight line with negative slope. This plot is shown in Fig. 10. It is seen that predicted linear dependence is confirmed for crystal growth of Sb_2S_3 in the whole range of temperatures. The parameters $B = (5.0 \pm 0.2) \times 10^6$ K² and $\ln(C/N \text{ m}^{-1}) = 30 \pm 2$, corresponding to the slope and intercept of these lines were obtained by using a least-squares fit. The parameter B is given by [20]

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma_E^2}{3k\Delta S_f}, \quad (4)$$

where λ is a molecular diameter, V_m is the molar volume. The quantity σ_E is the edge surface free energy of nucleus that should be equivalent to the crystal melt surface tension [24], provided there is no marked change in surface structure associated with deformation. Assuming

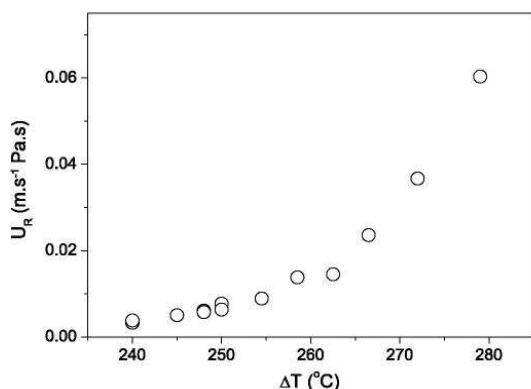


Fig. 9. Reduced growth rate versus supercooling for crystallization of Sb_2S_3 in highly supercooled $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ melt.

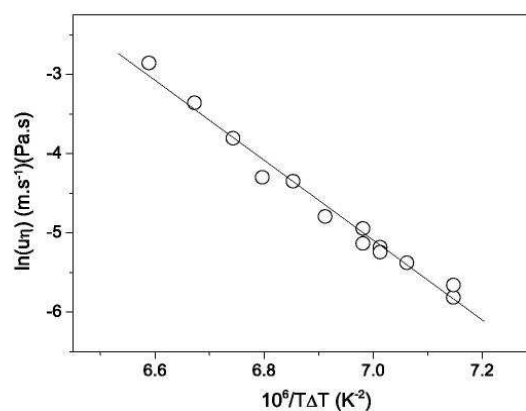


Fig. 10. Plot of logarithm (growth rate \times viscosity) versus $1/T\Delta T$ for crystallization of Sb_2S_3 in supercooled melt $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ of composition. The solid line corresponds to the least-square fit to experimental data.

that $V_m = 7.35 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ and $\lambda \simeq (6V_{\text{cell}}/\pi Z)^{1/3} = 6.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ [25] we can estimate from Eq. (4) the edge surface free energy. This value was found to be $\sigma_E \simeq 0.27 \text{ J m}^{-2}$. Corresponding molar edge free surface energy is $\sigma_{EM} = \sigma_E(N_A V_m^2)^{1/3}$ [26]. When the resulting value is compared with the molar heat of fusion we obtain $\sigma_{EM}/\Delta H_f \simeq 0.98$. Nucleation experiments using droplets indicate $\sigma_{EM}/\Delta H_f$ values 0.4–0.5 for metals and about 0.3 typical for most non-metals [27,28]. Therefore, our estimated value appears to be more than three times larger. It might indicate that Stokes Einstein relation implicitly assumed in Eq. (3) does not necessarily hold in deeply supercooled melts as has recently been shown for some small molecule systems [29].

Fig. 11 combines the experimental growth rate data, the curves calculated by using Eq. (3) for parameters obtained from the $\ln(u\eta)$ versus $(T\Delta T)^{-1}$ plot, and the viscosity data taken from Refs. [14,15]. It is seen that optimum condition for optical observation of Sb_2S_3 crystal growth in supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition is for viscosity range: $4.6 < \log(\eta/\text{Pa s}) < 7.7$. Upon quantitative analysis in terms of 2D surface nucleation model it was found that even at a large supercooling the calculated growth rates are in a reasonable agreement with experimental data. The maximum growth rate is predicted around 355 °C. This temperature matches with non-isothermal DSC measurement of crystallization kinetics that will be discussed in the following section.

4.2. Analysis of DSC data

With very few exceptions the analysis of DSC data found in the literature has been performed in terms of the formal theory of transformation kinetics developed by Johnson and Mehl [30], Avrami [31] and Kolmogorov

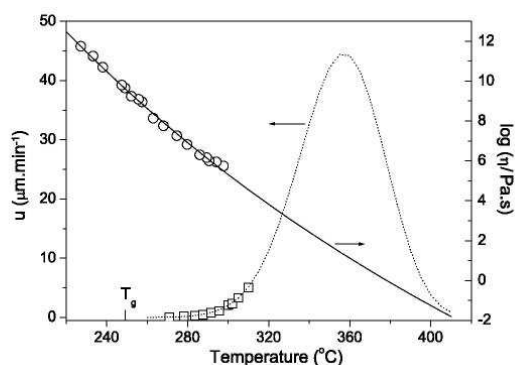


Fig. 11. Temperature dependence of crystal growth rate and viscosity in supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition. Broken line was calculated by Eq. (3). Solid line corresponds to extrapolated viscosity data [14,15].

[32]. According to this theory the fraction transformed x can then be written as a function of time t in the following form:

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n]. \quad (5)$$

Here n reflects nucleation rate and growth morphology, and K is a function of temperature that depends on both nucleation rate and growth rate. Usually, it is assumed that its temperature dependence can be expressed as

$$K = A \cdot \exp(-E/RT), \quad (6)$$

where R is the gas constant, A is the pre-exponential factor and E is the effective activation energy that should not depend on the temperature and the fraction transformed. This assumption involves that both nucleation frequency and growth rate vary in an Arrhenian way with temperature. Under such circumstances the effective activation energy in Eq. (6) can be expressed as [33]

$$E \approx \frac{E_N + mE_G}{n}, \quad (7)$$

where E_N and E_G are the activation energies for nucleation and growth. The parameter m depends on the growth mechanism and dimensionality of crystals. For interface controlled growth m assumes the values, 1, 2 and 3 for one-, two-, and three-dimensional growth, respectively. The rate equation (JMA equation) can be obtained by differentiation of Eq. (5) with respect to time

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = K \cdot n(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/n}. \quad (8)$$

It is very important to emphasize that Eqs. (5)–(8) have been derived strictly under *isothermal conditions*. However, Henderson [34] has shown that the validity of these equations can be extended to non-isothermal conditions under two assumptions. The first assumption is that the growth rate of a new phase is controlled only by temperature

and it is independent of time (linear growth kinetics). The second assumption further limits the applicability of JMA equation to homogeneous nucleation or heterogeneous nucleation at randomly dispersed second phase particles. It has been confirmed (Section 3.1) that for the crystal growth of Sb_2S_3 in supercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ composition follows a linear kinetics. Moreover, the crystals apparently grow from randomly distributed nuclei in the volume of supercooled melt. It seems, therefore that the Henderson's assumptions are fulfilled for this crystallization process, at least for the crystallization of bulk sample at lower temperatures. This hypothesis now will be tested for DSC data shown in Figs. 5 and 7.

Probably the most popular method to test the applicability of the JMA model in isothermal conditions is an inspection of linearity of the Avrami plot. From logarithmic form of Eq. (5) follows that the slope of the $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$ plot equals to the kinetic exponent, n . Apparently linear plots are found for isothermal data corresponding to powder sample. The kinetic exponent obtained from the slope is $n \approx 3$. A similar testing method has been developed also for non-isothermal data [35]. In this case, a plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ as a function of $1/T$ should be linear and its slope equals to $-nE/R$. These plots are linear for the bulk sample. The kinetic exponent obtained from the slope was found to be $n = 3.0 \pm 0.2$ (assuming that $E \approx 167 \text{ kJ mol}^{-1}$ as given in Section 3.2). On the other hand, clearly non-linear plots are obtained for the powder sample. This seems to be in contradiction with previous finding for isothermal data corresponding to the powder sample. Nevertheless, it should be taken into account that a double logarithmic function is not so sensitive to subtle changes to its argument. Therefore, one can expect that these plots may be linear even in the case that JMA equation cannot be applied. Consequently, this testing method can lead to erroneous conclusions.

A more reliable test is based on the $z(x)$ function that can easily be obtained by a simple transformation of DSC data. This function can be defined in isothermal conditions [13],

$$z(x) = \phi \cdot t, \quad (9)$$

as well as in non-isothermal conditions [13,36]

$$z(x) = \phi \cdot T^2. \quad (10)$$

It can easily be shown [13,36] that the $z(x)$ function is proportional to $(1-x)[- \ln(1-x)]$ for the JMA equation and, therefore, its maximum should be at $z_x = 0.63 \pm 0.02$. This value is a characteristic 'fingerprint' of the JMA model, and it can be used as a simple test of the JMA equation. Fig. 12 shows the normalized $z(x)$ plot for isothermal data corresponding to powder sample (plotted as points) along with the JMA prediction. The maximum of this plot is found at $z_x = 0.45 \pm 0.04$. It is without any doubt that the JMA equation cannot be applied in this case. Therefore, the conclusion based only on the double logarithmic plot would be erroneous. Fig. 13 shows normalized $z(x)$

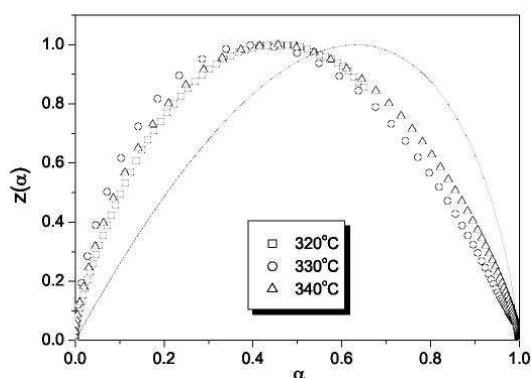


Fig. 12. Normalized $z(x)$ function for isothermal crystallization of powder sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass. Points correspond to DSC data shown in Fig. 7 transformed by Eq. (9). Solid line is a prediction for the JMA equation.

plot for the non-isothermal DSC data (see Fig. 5). Again, it is seen that the JMA equation cannot be applied for crystallization of powder sample ($x_c = 0.51 \pm 0.01$). However, the data for bulk sample practically correspond to the JMA equation ($x_c = 0.67 \pm 0.03$). This seems to be consistent with the conclusion drawn from the double logarithmic plot and also with previously reported results [8–13].

A general kinetic equation suitable for a description of DSC data can be obtained by combining Eqs. (1), (6) and (8):

$$\phi = \Delta H_c A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(x), \quad (11)$$

where $f(x) = n(1-x)[-\ln(1-x)]^{1-1/n}$ for the JMA equation. Fig. 5(b) shows DSC curves for the bulk sample, calculated by Eq. (11) for $E = 167 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 2$, and $\ln(A/s^{-1}) = 29.9 \pm 0.2$ (solid lines). There is a reasonable agreement with experimental DSC data for the bulk sample especially at lower scanning rates. Nevertheless, the kinetic exponent differs from the value estimated from the double logarithmic plot ($n = 3$). This discrepancy will be addressed later. As anticipated above, the JMA equation cannot be used for the description of crystallization behavior of powder sample. The shift of the $z(x)$ plot maximum to lower values of fraction crystallized ($x_c \ll 0.63$) indicates a more complex and accelerated crystallization process. Such behavior is usually described by means of a two parameter Šesták–Berggren (SB) function [37], i.e., $f(x) = x^M(1-x)^N$. The kinetic exponents M and N are parameters that define relative contribution of acceleratory and deceleratory part of the crystallization process [38]. These parameters are rather empirical constants, and too much physical significance should not be attached to their numerical values [13]. Fig. 5(a) shows non-isothermal DSC curves for the powder sample calculated for SB function and following parameters: $E = 246 \text{ kJ mol}^{-1}$, $M = 0.44 \pm 0.04$, $N = 1.11 \pm 0.07$ and $\ln(A/s^{-1}) = 41.8 \pm 0.1$. The agreement

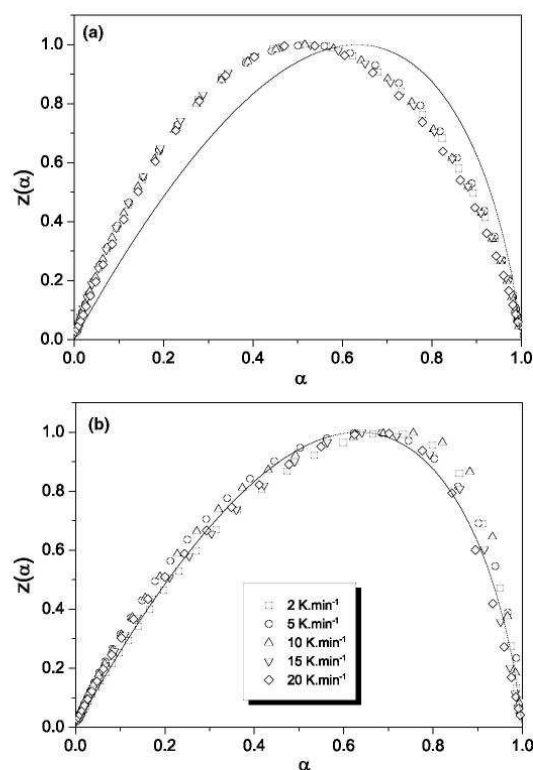


Fig. 13. Normalized $z(x)$ function for non-isothermal crystallization of powder (a) and bulk (b) sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass. Points correspond to DSC data shown in Fig. 5 transformed by Eq. (10). Solid line is a prediction for the JMA equation.

with DSC data is better than for JMA function shown in Fig. 5(b). However, if the same set of kinetic parameters is used to calculate isothermal DSC curve a significant discrepancies are observed, in particular at higher temperatures. This is shown in Fig. 7.

The reliability of the kinetic equation and calculated kinetic parameters can be effectively tested analyzing the crystallization behavior of partially crystalline samples. By integration of Eq. (11) under isothermal conditions the following equation is obtained:

$$\int_0^x \frac{dx}{f(x)} = A \cdot t \cdot \exp(-E/RT). \quad (12)$$

The integral in Eq. (12) is equal to $[-\ln(1-x)]^{1/n}$ for the JMA $f(x)$ function. However, it has to be calculated numerically for the SB function. Solid lines in Fig. 14 were calculated by Eq. (12) for the same sets of kinetic parameters shown above, corresponding to JMA and SB equations, respectively. Points correspond to DSC data of partially crystallized samples reported in Table 2. There is quite good agreement between DSC data for the bulk sample

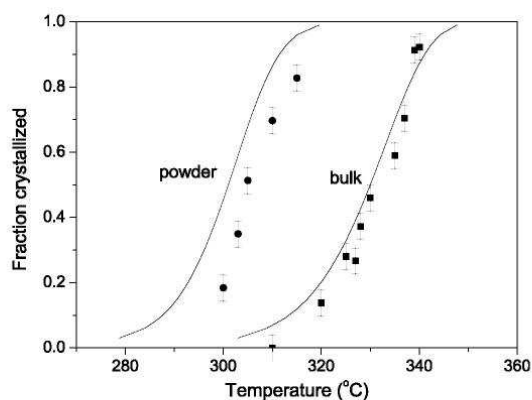


Fig. 14. Fraction crystallized as a function of temperature for annealed samples given in Table 2 (points). Solid lines were calculated by Eq. (12) for the JMA and SB equation and the kinetic parameters given in text.

and the calculated curves for the JMA equation. Nevertheless, the prediction of SB equation fails to describe DSC data for the powder sample. The SB equation provides a reasonable description for non-isothermal data in this particular case. However, an extrapolation to isothermal conditions leads to overestimation of the fraction crystallized.

Eq. (11) can be rewritten in a somewhat different form [13]

$$y(x) = \phi \cdot \exp(E/RT) = \Delta H_c A \cdot f(x), \quad (13)$$

where the term $\Delta H_c A$ is constant. Therefore, the $y(x)$ plot, easily obtained by a simple transformation of DSC data, is proportional to the $f(x)$ function. Fig. 15 shows the normalized $y(x)$ plot (points) for the non-isothermal data of as prepared and partially crystallized bulk sample illustrated in Fig. 6. Broken and solid lines correspond to the $f(x)$ function for the JMA equation (calculated for $n = 3, 2$ and 1.5), normalized to the same scale. Obviously, the value of kinetic exponent estimated from the double logarithmic plot ($n = 3$) cannot provide a good description of experimental data corresponding to as prepared sample. It seems, that the $f(x)$ function for $n = 2$ provides considerably better fit to the experimental data, at least for $x \leq 0.6$. There is a clear deviation from JMA prediction for higher x . Ryšavá et al. reported the same value ($n \approx 2$) for the crystallization of a bulk of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass in non-isothermal [8] and isothermal [10] conditions. Nevertheless, the $y(x)$ plot shifts further for a partially crystallized sample. In this case, the kinetic exponent of 1.5 seems to be most appropriate. Again, there is a deviation from predicted $f(x)$ function for $x > 0.7$. Therefore, one can expect that the crystallization process has a more complex nature and its real mechanism can hardly be elucidated from DSC data. A decrease of kinetic exponent n is also indicated by a marked change of DSC peak shape for partially crystallized sample (see Section 3.2). However,

the $y(x)$ plot reveals this difference more clearly. It is probable that observed decrease of the kinetic exponent is due to more pronounced shielding effects of growing crystals. In fact, long narrow crystallites (such as Sb_2S_3 needles) serves as more effective blockers. As a consequence the kinetic exponent will decrease with extent of transformation as has been shown by Weinberg and Birnie [39] by numerical simulations.

The effective activation energy can be obtained from logarithmic form of Eq. (11). The term $\Delta H_c A \cdot f(x)$ is expected to be constant for a constant value of the fraction crystallized. Therefore, the $\ln \phi_x$ versus $1/T_x$ plot should give a straight line whose slope is proportional to the effective activation energy at a given value of x [40]. This simple method can be applied to both isothermal and non-isothermal data sets taken at several temperatures or heating rates. One would expect that the effective activation energy is constant during the crystallization process and, therefore, this plot should be practically independent on the fraction crystallized. However, this expected behavior was confirmed in $0.1 \leq x \leq 0.7$ range only. The average value of effective activation energy within this interval was found to be $E = 166 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the bulk sample and $E = 238 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the powder sample (non-isothermal data). Within the combined error limits these values also agree with the result of the Kissinger peak shift method (see Section 3.1). Ryšavá et al. reported very similar value of effective activation energy (160 kJ mol^{-1}) for non-isothermal crystallization [8] and slightly lower value (150 kJ mol^{-1}) for isothermal crystallization [10] of the same bulk sample. A similar value of E has also been reported by Málek [13] ($163 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$). This kinetic parameter will be discussed in a more detail in the following section.

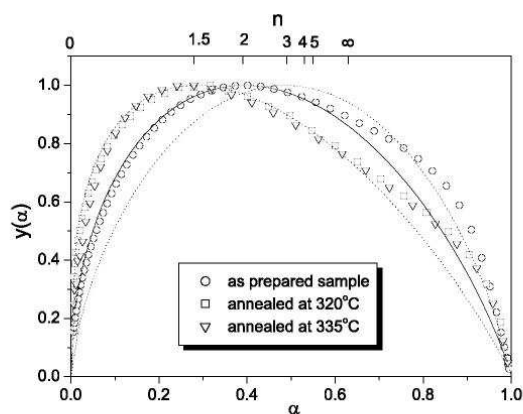


Fig. 15. Normalized $y(x)$ function for non-isothermal crystallization of as prepared and annealed bulk sample of $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass. Points correspond to DSC data shown in Fig. 6 transformed by Eq. (13). Lines correspond to the JMA equation for $n = 2$ (solid line) and $n = 1.5, 3$ (broken lines).

4.3. Comparison of crystal growth and DSC data

It has been found that experimentally observed growth of Sb_2S_3 crystals in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ starts from nuclei randomly distributed in the volume of the bulk specimen. The time dependence of crystal growth correspond to the linear behavior typical for interface controlled kinetics. Under these assumptions the JMA equation should be valid even in non-isothermal conditions [34].

Microscopic observations suggest that the completely crystallized sample is being formed by crystalline aggregates of about $100\ \mu\text{m}$ in size, showing no indication for a secondary nucleation. Therefore, one can assume that the nucleation and crystal growth processes are well separated and that the exothermic heat flow corresponds practically to the macroscopic crystal growth kinetics. It makes possible to neglect a complicated temperature dependence of nucleation frequency and then from Eq. (7) follows that $E \simeq mE_G/n$. We have shown that Sb_2S_3 crystals follow one-dimensional growth. Consequently, m assumes the value 1. Therefore, assuming $E_G = 288\ \text{kJ mol}^{-1}$ (Section 3.1) and $1.5 < n < 2$ (Section 4.2), it is found that $144 < E < 192\ \text{kJ mol}^{-1}$. The effective activation energy for the crystallization of the bulk sample obtained from DSC data matches within this range ($166 \pm 11\ \text{kJ mol}^{-1}$).

On the other hand, the crystallization kinetics seems to be more complex for the powder sample. The crystallization exotherm is shifted to considerably lower temperatures indicating possible increase of surface nuclei density. Macroscopic crystal growth then exhibits strongly accelerating kinetics and, consequently, the JMA equation cannot be applied. However, the DSC data can be described by two-parameter SB equation. This equation provides reasonably good description in non-isothermal conditions. However, it fails to estimate the fraction crystallized in isothermal conditions.

The activation energy of crystal growth represents about 60% of the activation energy of viscous flow in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ supercooled melt ($E_\eta = 485 \pm 8\ \text{kJ mol}^{-1}$) [14,15]. A similar result was reported for crystallization of As_2Se_3 in the supercooled melt of the same composition [41]. Recently, this behavior has also been found for crystallization of GeS_2 in the supercooled melt of $\text{Ge}_{0.38}\text{S}_{0.62}$ composition [42].

5. Conclusions

The crystal growth kinetics of antimony sulfide in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass has been studied by DSC and microscopy. One dimensional crystal growth has been observed in the temperature range $271 \leq T \leq 310\ ^\circ\text{C}$. The crystal growth takes place at randomly distributed nuclei in the volume of highly viscous supercooled melt ($4 \times 10^7 > \eta > 3 \times 10^4\ \text{Pa s}$). It has been confirmed that the crystal length increases linearly with time. This is indicative of interface controlled crystal growth kinetics. The activa-

tion energy of linear crystal growth was found to be $E_G = 288 \pm 7\ \text{kJ mol}^{-1}$.

The reduced growth rate plot (i.e., the growth rate corrected for mobility) versus supercooling suggests that the most probable mechanism is interface controlled 2D nucleated growth. Estimated value of the edge surface energy of nucleus was found to be considerably higher than typical for non-metals. It might indicate that Stoke Einstein relation does not hold in deeply supercooled melt. However, the 2D kinetic model provides a reasonable prediction of temperature dependent crystallization rate.

The non-isothermal DSC data, corresponding to the bulk sample, can be described by the JMA equation ($n \simeq 2$) that also provides a reasonable description of crystallization extent for annealed samples. This is indicative for negligible nucleation frequency during macroscopic crystal growth (i.e., the condition of site saturation). More complex crystallization behavior is observed for powder sample both in isothermal and non-isothermal conditions. In this case, the JMA equation cannot be used.

Acknowledgement

This work was supported by the Grant Agency of the Czech Republic under Project No. 104/04/0072. The authors are indebted to the Joint Laboratory of Solid State Chemistry (Acad. Sci. Czech Rep.) for providing microscopy facilities.

References

- [1] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 385.
- [2] P. Arun, A.G. Vedeshwar, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4029.
- [3] C. An, K. Tang, Q. Yang, Y. Qian, Inorg. Chem. 42 (2003) 8081.
- [4] H. Wang, Y.N. Lu, J.J. Zhu, H.Y. Chen, Inorg. Chem. 42 (2003) 6404.
- [5] H. Hu, Z. Lin, B. Yang, M. Mo, Q. Li, W. Yu, Y. Quian, J. Cryst. Growth (2004) 375.
- [6] H. Hu, M. Mo, B. Yang, X. Zhang, Q. Li, W. Yu, Y. Quian, J. Cryst. Growth (2003) 106.
- [7] X. Cao, Y. Xie, L. Li, J. Solid State Chem. 177 (2004) 202.
- [8] N. Ryšavá, L. Tichý, Č. Barta, A. Tríska, H. Tichá, Phys. Stat. Sol. (a) 87 (1985) K13.
- [9] N. Ryšavá, T. Spasov, L. Tichý, J. Therm. Anal. 32 (1987) 1015.
- [10] N. Ryšavá, Č. Barta, L. Tichý, J. Mat. Sci. Lett. 8 (1989) 91.
- [11] J. Málek, V. Smrčka, Thermochim. Acta 186 (1991) 153.
- [12] J. Málek, E. Černošková, R. Švejka, J. Šesták, G. Van der Plaats, Thermochim. Acta 280&281 (1996) 353.
- [13] J. Málek, Thermochim. Acta 355 (2000) 239.
- [14] J. Šánělová, PhD thesis, University of Pardubice, 2000.
- [15] J. Šánělová, P. Košťál, J. Málek, J. Non-Cryst. Solids, submitted for publication.
- [16] H. Tichá, L. Tichý, N. Ryšavá, A. Tríska, J. Non-Cryst. Solids 74 (1985) 37.
- [17] T. Asami, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai, J. Non-Cryst. Solids 226 (1998) 92.
- [18] H.D. Keith, F.J. Padden, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2409.
- [19] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702.
- [20] D.R. Uhlmann, in: L.L. Hench, S.W. Freiman (Eds.), Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, American Ceramic Soc, Columbus, 1972.
- [21] K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt, J. Cryst. Growth 1 (1967) 1.
- [22] M.B. Myers, E.J. Felty, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 818.

- [23] G.K. Johnson, G.N. Papatheodorou, C.E. Johnson, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 745.
- [24] D.P. Woodruff, *The Solid–Liquid Interface*, Cambridge University, 1973.
- [25] P. Bayliss, W. Nowacki, *Z. Kristall* 135 (1972) 308.
- [26] D. Turnbull, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 1022.
- [27] T.S. Neiman, H. Yinnon, D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 393.
- [28] P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids* 73 (1985) 517.
- [29] K.L. Ngai, J.H. Magill, D.J. Plazek, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 1887.
- [30] W.A. Johnson, R.F. Mehl, *Tran. Am. Inst. Miner. Eng.* 135 (1939) 419.
- [31] M. Avrami, *J. Phys. Chem.* 8 (1940) 212.
- [32] A.N. Kolmogorov, *Izv. Akad. Nauk USSR Ser. Math.* 1 (1937) 355.
- [33] H. Yinnon, D.R. Uhlmann, *J. Non-Cryst. Solids* 54 (1983) 253.
- [34] D.W. Henderson, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1979) 301.
- [35] J. Šesták, *Thermophysical Properties of Solids. Their Measurements and Theoretical Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1984 (Chapters 8 and 9) p. 172.
- [36] J. Málek, *Thermochim. Acta* 200 (1992) 257.
- [37] J. Šesták, G. Berggren, *Thermochim. Acta* 3 (1971) 1.
- [38] J. Málek, T. Mitsuhashi, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, *Mater. Res.* 14 (1999) 1834.
- [39] M.C. Weinberg, D.P. Birnie, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 290.
- [40] H.L. Friedman, *J. Polym. Sci. Part C* 6 (1964) 183.
- [41] D.W. Henderson, D.G. Ast, *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 43.
- [42] J. Šhánělová, J. Málek, M.D. Alcalá, J.M. Criado, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 557.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Thermochemica Acta 446 (2006) 121–127

thermochemica
actawww.elsevier.com/locate/tca

Crystal growth kinetics in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass

Daniel Švadlák^{a,*}, Pavla Pustková^b, Petr Košťál^a, Jiří Málek^a^a Department of Physical Chemistry, University of Pardubice, Cs. Legii 565, Pardubice 53210, Czech Republic^b Department of Inorganic Technology, University of Pardubice, Cs. Legii 565, Pardubice 53210, Czech Republic

Abstract

The crystal growth kinetics of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass has been studied by DSC and optical microscopy. The linear growth kinetics of Sb_2S_3 has been observed in the temperature range $525 \text{ K} \leq T \leq 556 \text{ K}$ ($E_G = 295 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$). From the reduced growth rate plot (i.e., growth rate corrected for viscosity) as a function of supercooling it has been found that the most probable mechanism is interface controlled 2D nucleated growth. The DSC data, corresponding to the bulk sample under isothermal and non-isothermal, can be described by the Johnson–Mehl–Avrami equation for the kinetic exponent $m \cong 2$.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Crystal growth; Crystallization kinetics; Growth rate; Viscosity; Chalcogenide glass; Nucleation-growth model

1. Introduction

Antimony trisulphide (stibnite) is an important semiconductor in view of its photosensitive and thermoelectric properties [1]. It is used in television cameras, microwave devices and various optoelectronic devices [2,3]. Sb_2S_3 thin films can also be used for write-once-read-manytimes (WORM) type optical storage applications [4].

In this paper we attempt to show a direct connection between our measurements of crystals growth (studied by optical microscopy) and viscosity and DSC data of crystallization kinetics in glassy $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ published recently [5]. Only through viscous flow of undercooled melts it seems to be effective to completely describe crystallization behavior likewise was described in papers by Málek et al. [6,7].

2. Experimental

The bulk glassy samples were prepared by direct synthesis from germanium, antimony (purity 99.999%) and three times distilled sulphur in evacuated fused silica ampoules (inside diameter 16 mm and length 140 mm). Total charge was 12 g. The ampoule was evacuated to a pressure 10^{-3} Pa for 30 min and sealed. Then it was placed in a rocking furnace. After synthesis and homogenization (20 h, $T = 1223 \text{ K}$) the melt was quenched

in ice water. The amorphous character was confirmed by X-ray diffraction (XRD). Optical microscopy was used to verify homogeneity of prepared materials.

The samples were prepared as a bulk specimen polished to optical quality. They were about $3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ in size and 1.5 mm thick. These prepared samples were heated in a computer-controlled furnace at selected temperatures (525–556 K) for various times. The dominantly growing proportion of the observed crystals was studied by optical microscopy. The optical microscope Olympus BX60 with reflect light mode was used. The sizable difference in reflectivity between the amorphous glassy matrix and the crystalline phase enables the observation of crystal growth.

The calorimetric experiments were performed by a Perkin-Elmer differential scanning calorimeter Pyris 1 (calibrated with standards Hg, Ga, In, Sn, Pb and Zn). The bulk samples (about 30 mg) of the studied glass were prepared in the form of thin plates both-side polished to optical quality. They were measured in the standard aluminum sample pans. All measurements were done under dry nitrogen atmosphere. The crystallization behavior was studied under isothermal (589–601 K) and non-isothermal conditions (323–673 K, heating rates 5–30 K min^{-1}). Heating rate 200 K min^{-1} was used to heat samples to temperature selected for isothermal crystallization measurements.

XRD analysis of amorphous and crystallized sample was performed using a Bruker AXS X-ray diffractometer D8 Advance equipped by scintillation counter, utilizing $\text{Cu K}\alpha$ radiation (40 kV, 30 mA). The scans were taken over the scattering angles 2θ from 5 to 65° at the scanning speed of $0.12^\circ \text{ min}^{-1}$.

* Corresponding author.

E-mail address: daniel.svadlak@upce.cz (D. Švadlák).

The samples were analyzed by an electron scanning microscope JEOL JSM-5500LV and by electron-dispersive X-ray analyzer IXRF Systems (detector GRESHAM Sirius 10). The accelerating voltage of the primary electron beam was 20 kV. The quantitative analysis was performed by using the standards purchased from C.M. Taylor Corporation, USA.

Viscous behavior of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt in the range of 10^7 – 10^{13} Pa s was studied by penetration viscosimetry using the thermomechanical analyzer TMA CX03R (R.M.I., Czech Republic). The power in the range of 10–500 mN was applied on the hemispherical indenter which was penetrated into the sample under isothermal conditions. Duration of these isothermal measurements was between 0.5 and 50 h (corresponds to 549 and 483 K). Other details of the used method and instrument are described elsewhere [8].

3. Results

3.1. DSC measurements of crystallization kinetics

This part of paper deals with crystallization kinetics of Sb_2S_3 measured by DSC method in glassy $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ bulk. The crystallization behavior was observed under non-isothermal and isothermal conditions. In the temperature range 323–673 K was determined the glass transition temperature T_g (about 510 K at heating rate 10 K min^{-1}) and one exothermal crystallization peak. This exothermal peak was found in temperature range 582–666 K for non-isothermal conditions at heating rates 5–30 K min^{-1} (Fig. 1) and in temperature range 589–601 K for isothermal conditions (Fig. 2). These isothermal temperatures represent an optimum condition for isothermal measurement. At higher temperatures the crystallization response is too fast and due to significant time constant of the DSC instrument some part of experimental data may be lost. Lower temperatures bring another difficulty because the signal-to-noise ratio

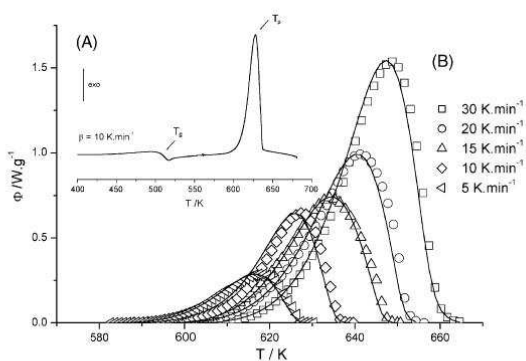


Fig. 1. (A) Typical non-isothermal DSC curve over all the temperature range of bulk sample $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ for heating rate 10 K min^{-1} (T_g is the glass transition temperature, T_p is the temperature of the maximum of crystallization peak). (B) Non-isothermal DSC curves for crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ bulk sample for different heating rates (points). The solid lines were calculated using Eqs. (5) and (6) for $E = 180 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m = 2$ and $\ln(A/s^{-1}) = 30.0 \pm 0.1$.

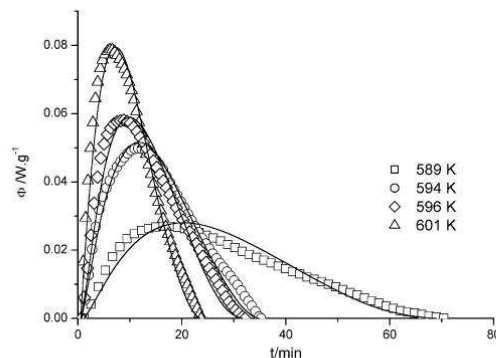


Fig. 2. Isothermal DSC curves for crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ bulk samples (points). The solid lines were calculated using Eqs. (5) and (6) for $E = 268 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m = 2$ and $\ln(A/s^{-1}) = 47.2 \pm 0.1$.

negatively affects the accuracy of the measurement. The crystallization enthalpy corresponding to the area under exothermic peaks was found to be $-65 \pm 2 \text{ J g}^{-1}$ for non-isothermal conditions and $-60 \pm 1 \text{ J g}^{-1}$ for isothermal conditions.

The samples were analyzed by X-ray diffraction (Fig. 3) before and after DSC measurements. The crystallization product was identified as the orthorhombic form of Sb_2S_3 (stibnite).

Next important kinetic parameter is the apparent activation energy. From data measured under non-isothermal conditions

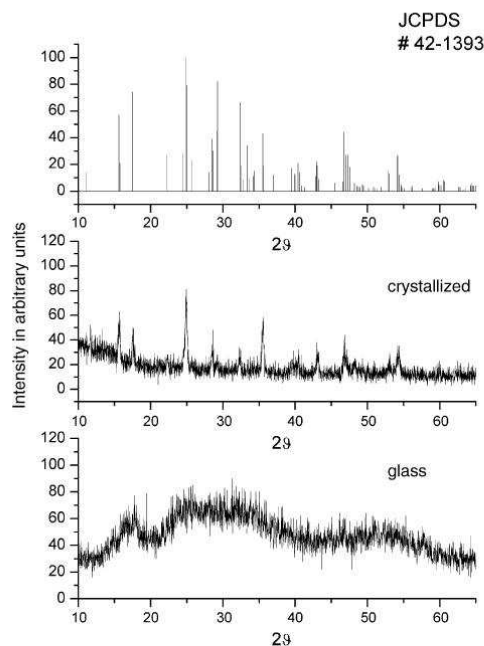


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of prepared glass and crystallized material. The bar diagram corresponds to the JCPDS file of crystalline Sb_2S_3 (stibnite).

we calculated the value of this activation energy using Kissinger method [9]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \text{const} - \frac{E}{R} \times \left(\frac{1}{T_p}\right) \quad (1)$$

where β is the heating rate, T_p is the temperature of the maximum of crystallization peak, E is the apparent activation energy. Dependence of $\ln(\beta/T_p^2)$ on $1/T_p$ is the straight line with slope $180 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$.

The other method for non-isothermal conditions is isoconversional method [10]. This method can be used in equivalent form also for isothermal conditions.

$$\ln \Phi_\alpha = \ln[(\Delta H \times A \times f(\alpha))] - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_\alpha} \quad (2)$$

where Φ is the heat flow, ΔH is the crystallization enthalpy, A is the pre-exponential factor, $f(\alpha)$ is the analytical expression of the kinetic model, α is the conversion ratio and E is the apparent activation energy.

The plots of $\ln \Phi_\alpha$ versus $1/T_\alpha$ with straight lines for different values of α were obtained. From these slopes were calculated the values of apparent activation energy. The average value of this energy calculated in the range $0.2 \leq \alpha \leq 0.6$ is $268 \pm 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ for isothermal conditions and $180 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ for non-isothermal conditions.

3.2. Viscosity measurements of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$

The viscous behavior of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ was studied by penetration viscometry in the range of 10^7 – 10^{13} Pa s. Obtained temperature dependence of viscosity is shown in Fig. 4. We calculated the apparent activation energy E_η of viscous flow from Arrhenius plot (3):

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_\eta}{RT} \quad (3)$$

where T is the temperature, η is the measured viscosity and η_0 is a constant. This activation energy E_η is $439 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ and temperature corresponding to viscosity 10^{12} Pa s is 494 K.

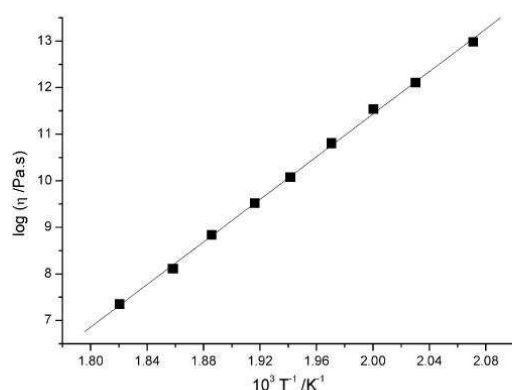


Fig. 4. Temperature dependence of viscosity of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ under-cooled melt.

3.3. Optical measurements of crystal growth in bulk $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ composition

Only one type of crystal morphology within the bulk was observed by optical microscopy during our measurements. The X-ray diffraction confirmed that the crystalline phase corresponds to orthorhombic Sb_2S_3 (stibnite). The morphology of growing crystals was not dependent on temperature and time in the range of 525–556 K. We found that the crystallization starts predominantly from randomly distributed nuclei (Fig. 5a). The oval crystals were predominately observed (Fig. 5b). The lengths of oval crystals were plotted as time dependence at temperature range of 525–556 K (Fig. 6). Every experimental point and corresponding error was obtained as a mean from at least 10 different crystal objects. Time dependences of crystal's lengths are linear for all measurements. This type of behavior is typical for crystal growth controlled by interface kinetics. The crystal growth rates corresponding to the slope of these dependences are summarized in Table 1. The logarithm of crystal growth u versus reciprocal temperature $1/T$ is shown in Fig. 7. The full lines correspond to the least-square fit of these data. The activation energy of crystal growth $E_G = 295 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ was obtained from the slope of

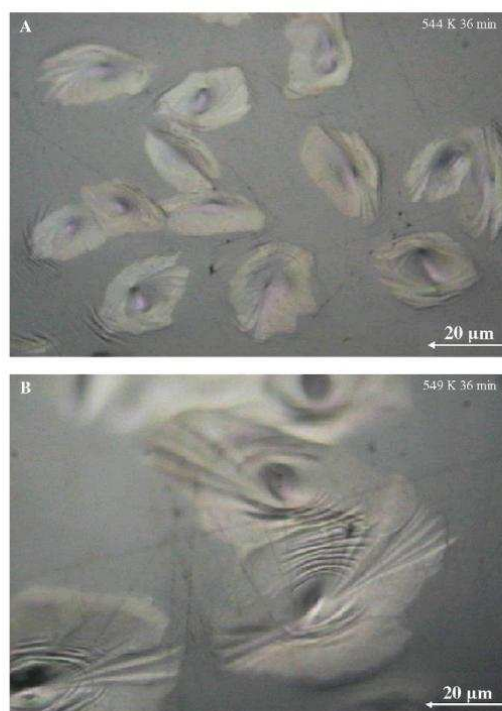


Fig. 5. Randomly distributed crystals of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ sample (A) and detail of dominant form of crystals in partially crystallized $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ sample (B). Photographs were made in reverse light mode of optical microscopy.

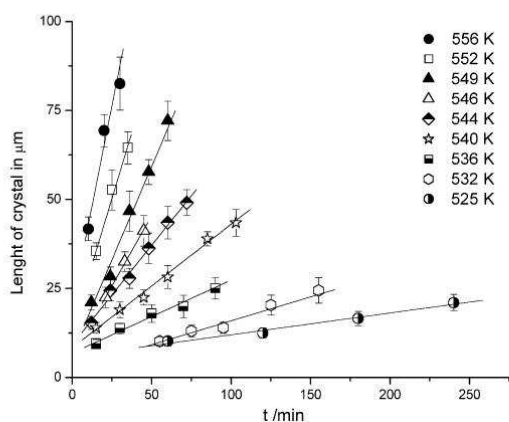


Fig. 6. Time dependence of the length of Sb_2S_3 crystals grown in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt.

Table 1
The crystal growth rate of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt

Temperature (K)	Growth rate ($\mu\text{m min}^{-1}$)
556	2.25
552	1.48
549	1.05
546	0.79
544	0.56
540	0.35
536	0.20
532	0.13
525	0.06

this plot, premising the Arrhenius behavior (4).

$$u(T) = A_G \times e^{-\frac{E_G}{RT}} \quad (4)$$

where T is the temperature, u is the crystal growth rate, A_G is the pre-exponential factor from growth data and E_G is the apparent activation energy of the crystal growth.

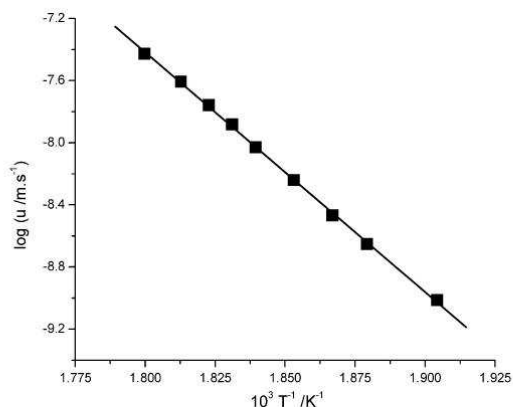


Fig. 7. Arrhenius plot of the crystal growth rate measured by optical microscopy. The line corresponds to the least-square fit of these data.

3.4. X-ray diffraction analysis

Fig. 3 shows typical XRD pattern of amorphous $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ glass and fully crystallized material. All diffraction peaks can be assigned to the orthorhombic unit cell of Sb_2S_3 (stibnite). No characteristic peaks of other impurities (GeS , GeS_2) were found. All peaks were assigned by using the JCPDS Card 42-1393.

4. Discussion

The measured heat flow Φ can be described by kinetic equation [11]:

$$\Phi = \Delta H \times A \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \times f(\alpha) \quad (5)$$

where ΔH is the crystallization enthalpy, A is the pre-exponential factor and E is the apparent activation energy. The function $f(\alpha)$ is an analytical expression of the kinetic model. One the most widely used kinetic model is Johnson–Mehl–Avrami nucleation-growth model JMA (m) [11]:

$$f(\alpha) = m \times (1 - \alpha) \times [-\ln(1 - \alpha)]^{1-1/m} \quad (6)$$

where α is the conversion and m is the kinetic exponent which reflects nucleation rate and crystal morphology.

Determination of kinetic model is based on the $z(\alpha)$ and $y(\alpha)$ functions. These functions can be easily obtained by a simple transformation of DSC data. They can be defined under non-isothermal conditions [10]:

$$y(\alpha) = \Phi \times \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

$$z(\alpha) = \Phi \times T^2 \quad (8)$$

and under isothermal conditions [10]:

$$y(\alpha) = \Phi \quad (9)$$

$$z(\alpha) = \Phi \times t \quad (10)$$

The $z(\alpha)$ and $y(\alpha)$ functions normalized within range (0; 1) under non-isothermal conditions for bulk samples are shown in Fig. 8 (assuming that $E \cong 180 \text{ kJ mol}^{-1}$). The maxima of these dependences were found at $\alpha_z(\text{max}) = 0.63 \pm 0.03$ and $\alpha_y(\text{max}) = 0.43 \pm 0.02$. Under isothermal conditions are shown $z(\alpha)$ and $y(\alpha)$ normalized functions in Fig. 9. The maxima of these dependences were found at $\alpha_z(\text{max}) = 0.63 \pm 0.01$ and $\alpha_y(\text{max}) = 0.34 \pm 0.03$. Characteristic value of maximum of $z(\alpha)$ function for JMA(m) kinetic model is 0.632 [10]. The crystallization process of Sb_2S_3 in the bulk form of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ can be described by JMA model under non-isothermal and isothermal conditions. This model has been used in subsequent analysis. The value of parameter m was calculated from equation [12]:

$$m = [1 + \ln(1 - \alpha_y(\text{max}))]^{-1} \quad (11)$$

The value of parameter m is 2.3 ± 0.2 under non-isothermal conditions and 1.7 ± 0.2 under isothermal conditions.

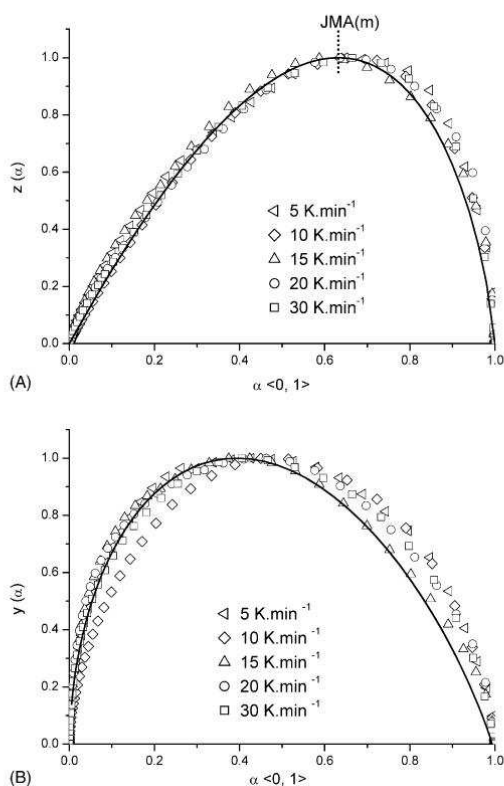


Fig. 8. Normalized $z(\alpha)$ and $y(\alpha)$ function for non-isothermal crystallization of bulk samples of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt. Points correspond to DSC data transformed using Eq. (7) and (8). Solid line is a prediction of JMA equation for $m=2$.

For next kinetic analysis was used Johnson–Mehl–Avrami model with average parameter $m=2$. Fig. 1 (solid lines) shows non-isothermal DSC curves, calculated by Eq. (5) for $E=180 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m=2$ and $\ln(A/s^{-1})=30.0 \pm 0.1$. In Fig. 2 (solid lines) are shown isothermal DSC curves, calculated by Eq. (5) for $E=268 \text{ kJ mol}^{-1}$, $m=2$ and $\ln(A/s^{-1})=47.2 \pm 0.1$. The pre-exponential factor was variable and other parameters were constant.

It has been anticipated above that optical measurements reveal features typical for crystal growth controlled by interface kinetics. In this case there are three basic phenomenological models suitable for description of crystal growth in undercooled melt [13]:

- normal growth;
- screw dislocation growth;
- 2D surface nucleated growth.

For molecularly complex liquids can be assumed that reorientation of the molecules or breaking bonds between atoms must precede the incorporation of the molecule into the crys-

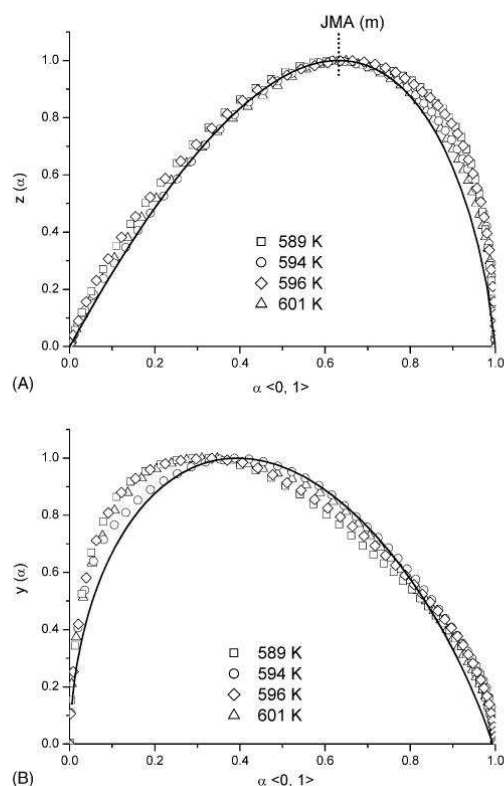


Fig. 9. Normalized $z(\alpha)$ and $y(\alpha)$ function for isothermal crystallization of bulk samples of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled. Points correspond to DSC data transformed using Eq. (9) and (10). Solid line is a prediction of JMA equation for $m=2$.

tal. This reorientation and bond breaking in fact controls the crystal growth rate u . The usual assumption is that the temperature dependence of the interface process can be described by undercooled melt viscosity η using the Stokes–Einstein relation [13,14]. Jackson et al. [15] has emphasized the importance of a bulk thermodynamic property (as the entropy of fusion ΔS_f) on the crystallization processes and on the nature of crystal–liquid interface in undercooled melts. The operative growth mechanism can be then assessed from the reduced growth rate U_R given by the following equation [13]:

$$U_R = \frac{u \times \eta}{1 - \exp(-\Delta S_f \times \Delta T / RT)} \quad (12)$$

where T is the temperature at which the crystal growth rate u are measured and the viscosity η are extrapolated, ΔT is undercooling with respect to the melting point ($\Delta T = T_m - T$) and ΔS_f is the entropy of fusion of crystalline phase.

The temperature dependence of U_R gives information directly about the growth sites at the interface. In terms of the standard kinetic models, U_R versus ΔT relation for normal growth would be a horizontal line, for screw dislocation growth a line of

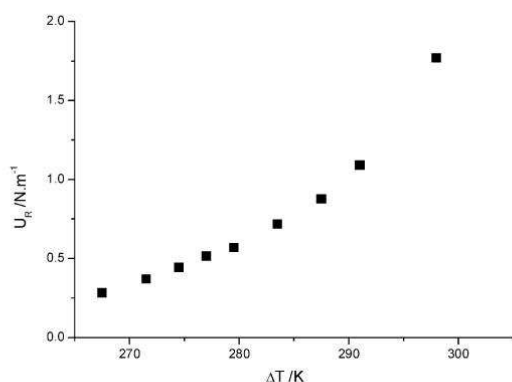


Fig. 10. Reduced growth rate vs. undercooling for crystallization of Sb_2S_3 in undercooled $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ melt.

positive slope passing through the origin, and for surface nucleation growth a curve passing through the origin which would exhibit positive curvature. In our calculations we used the value of entropy of fusion $\Delta S_f = 49.39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and melting point of Sb_2S_3 $T_m = 823 \text{ K}$ [16]. Fig. 10 shows the reduced growth rate calculated from experimental growth rate (Table 1) and viscosity data (Fig. 4). The positive curvature of this plot denotes 2D surface nucleated growth. In this case, the growth rate can be expressed as

$$u = \frac{C}{\eta} \exp\left(-\frac{B}{T \times \Delta T}\right) \quad (13)$$

where B and C are constants [13].

Fig. 11 shows the dependence of $\ln(u \times \eta)$ on $(T \times \Delta T)^{-1}$ obtained from our experimental data (points). Solid line corresponds to the least-square fit of these data. It is apparent that the predicted linear dependence is confirmed for crystal growth of Sb_2S_3 in whole temperature range. We obtained parameters $B = (5.3 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ K}^2$ and $\ln(C/N \text{ m}^{-1}) = 34.1 \pm 1.2$.

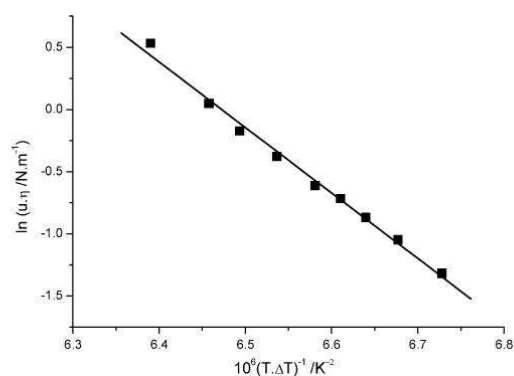


Fig. 11. Plot of logarithm (growth rate \times viscosity) vs. $(T \times \Delta T)^{-1}$ for crystallization of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt. The solid line corresponds to the least-square fit of experimental data.

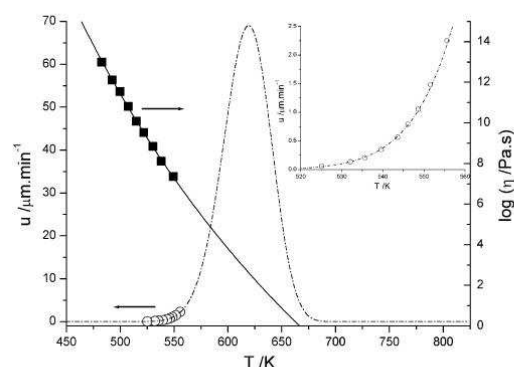


Fig. 12. Temperature dependence of crystal growth rate and viscosity in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt. The dash dotted line corresponds to the calculated data by Eq. (13). Solid line corresponds to extrapolated viscosity data.

In Fig. 12 are plotted the viscosity data ($7 < \log(\eta/\text{Pa s}) < 13$), the experimental growth rate data (Table 1) and data calculated by using parameters B and C obtained from the $\ln(u \times \eta)$ versus $(T \times \Delta T)^{-1}$ plot (dash dotted line). The optimal conditions for optical observation of Sb_2S_3 crystal growth in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt were for viscosity: $6.9 < \log(\eta/\text{Pa s}) < 9.2$. The maximum of crystal growth was approximately estimated around 619 K. From Fig. 12 is apparent that the calculated growth rates are relatively in reasonably good agreement with experimental data at a large range of undercooling, although we extrapolate the viscous data.

The observed growth of Sb_2S_3 crystal in undercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ composition by optical microscopy takes place at lower temperature than was detected by DSC method under isothermal conditions. We calculated the crystal growth rates will be about $30 \mu\text{m min}^{-1}$ at 589 K and about $50 \mu\text{m min}^{-1}$ at 601 K. These values of crystal growth for isothermal conditions are too fast and out of observed limits by optical microscopy in our case. The average apparent activation energy for isothermal conditions obtained by isoconversional method is $268 \pm 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $180 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ for non-isothermal conditions. The activation energy calculated by Kissinger method for non-isothermal conditions is $180 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$. The activation energy obtained from optical measurements is $E_G = 295 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. This value is in the error limits close to activation energy calculated by isoconversional method at isothermal conditions. The activation energies determined by using Kissinger and isoconversional method for non-isothermal conditions are close in the error limits too. The maximum of crystal growth was approximately estimated around 619 K with crystal growth rate $69 \mu\text{m min}^{-1}$. The activation energy obtained for viscosity measurements is $E_\eta = 439 \pm 9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Temperature corresponds to viscosity 10^{12} Pa s is 494 K and the temperature glass transition from DSC is about 510 K.

The activation energy of crystal growth represents about 2/3 of the activation energy of viscous flow. A similar result was found for crystallization in $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ undercooled

melt [6]. The ratio $E_G/E_\eta \cong 1/2$ was found for crystallization in another chalcogenide systems [7,17].

5. Conclusions

The crystal growth kinetics of Sb_2S_3 in $(\text{GeS}_2)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.8}$ undercooled melt has been studied by DSC and optical microscopy. Following conclusions can be formulated.

At the studied range 323–673 K was detected one exothermic peak corresponding to crystallization of Sb_2S_3 (stibnite). The crystallization behavior was described by the Johnson–Mehl–Avrami model with parameter $m = 2$ under non-isothermal and isothermal conditions.

Two-dimensional crystal growth was observed by optical microscopy at the temperature range of $525 \text{ K} \leq T \leq 556 \text{ K}$. The activation energy of linear crystal growth is $295 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Only the orthorhombic Sb_2S_3 crystals were observed.

The interface controlled 2D nucleated growth was determined from the plot of reduced growth rate versus undercooling. The optimal conditions for optical observation of Sb_2S_3 crystal growth are for viscosity: $6.9 < \log(\eta/\text{Pa s}) < 9.2$. The maximum of crystal growth was approximately estimated around 619 K.

Acknowledgments

This work has been supported by the Grant Agency of the Czech Republic under project No. 104/04/0072 and by the Ministry of Education Youth and Sports of the Czech Republic under project LC 523. The authors are indebted to the Joint Laboratory

of Solid State Chemistry of the University of Pardubice and the Institute of Macromolecular Chemistry Academy of Sciences of the Czech Republic for providing microscopy facilities.

References

- [1] J.D. Desai, C.D. Lokhande, *J. Non-Cryst. Solids* 181 (1995) 70.
- [2] A.M. Salem, M.S. Selim, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001) 12.
- [3] K.Y. Rajpure, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1079.
- [4] P. Arun, A.G. Vedeshwar, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 4029.
- [5] P. Pustková, D. Švadlák, J. Šhánělová, J. Málek, *Thermochim. Acta* (2006), in press.
- [6] J. Málek, D. Švadlák, T. Mitsuhashi, H. Haneda, *J. Non-Cryst. Solids*, (2006), in press.
- [7] J. Šhánělová, J. Málek, M.D. Alcalá, J.M. Criado, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 557.
- [8] J. Málek, J. Šhánělová, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 116.
- [9] H.E. Kissinger, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702.
- [10] J. Málek, *Thermochim. Acta* 355 (2000) 239.
- [11] J. Šesták, *Thermophysical properties of solids*, in: *Their Measurements and Theoretical Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [12] J. Málek, *Thermochim. Acta* 138 (1989) 337.
- [13] D.R. Uhlmann, in: L.L. Hench, S.W. Freiman (Eds.), *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, American Ceramic Soc., Columbus, 1972.
- [14] M.L.F. Nascimento, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 8924.
- [15] K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt, *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 1.
- [16] G.K. Johnson, G.N. Papatheodorou, C.E. Johnson, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 745.
- [17] D.W. Henderson, D.G. Ast, *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 43.

Available online at www.sciencedirect.comJOURNAL OF
NON-CRYSTALLINE SOLIDS

Journal of Non-Crystalline Solids xxx (2008) xxx–xxx

www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Crystallization behavior of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass

Daniel Švadlák^{a,*}, Zuzana Zmrhalová^a, Pavla Pustková^a, Jirí Málek^a,
Luis A. Pérez-Maqueda^b, José M. Criado^b

^a Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Čs. Legií 565, Pardubice 532 10, Czech Republic

^b Institute of Materials Science, C.S.I.C., University of Sevilla, c/Américo Vespucio, s/n, Sevilla 41 010, Spain

Received 2 October 2007; received in revised form 12 January 2008

Abstract

The crystal growth kinetics of antimony trisulfide in $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass has been studied by microscopy and DSC. The linear crystal growth kinetics has been confirmed in the temperature range $492 \leq T \leq 515$ K ($E_G = 405 \pm 7$ kJ mol⁻¹). The applicability of standard growth models has been assessed. From the crystal growth rate corrected for viscosity plotted as a function of undercooling it has been found that the most probable mechanism is interface controlled 2D nucleated growth. The non-isothermal DSC data, corresponding to the bulk sample, can be described by the Johnson–Mehl–Avrami equation.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Crystal growth; Nucleation; Optical microscopy; Calorimetry

1. Introduction

Antimony trisulfide (stibnite) is a highly anisotropic narrow band-gap semiconductor that has been intensively studied for its interesting physical properties. It has been regarded for solar energy conversion because its photosensitivity [1] and also due to its photo-thermal recording possibilities [2]. In recent years, the preparation of specifically designed crystalline morphologies of Sb_2S_3 has been intensively studied [3–6].

The crystallization kinetics of antimony trisulfide in $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ glasses ($x = 0.3$ and 0.2) has been reported recently [7,8]. These studies combine standard analysis of DSC data of overall crystallization process, the microscopic study of the crystal growth kinetics and viscosity behavior of undercooled melts of the pseudobinary system of GeS_2 – Sb_2S_3 composition. The aim of this work is a similar study for $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass.

2. Experimental

The $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass was prepared by synthesis from pure elements (5 N purity). A mixture of these elements (12 g total weight) was placed in a quartz ampoule (inner diameter 16 mm, length 140 mm). The ampoule was then evacuated to a pressure of 10^{-3} Pa for 0.5 h, sealed and then placed in a rotary furnace. After heat treatment and homogenization at 1223 K for 20 h, the ampoule was rapidly cooled in ice water. The amorphous nature of quenched glass was examined by X-ray diffraction analysis (XRD), optical and scanning electron microscopy (SEM).

Freshly prepared bulk specimens of primary material (about 3×4 mm in size and 1.5–2 mm thick) polished to optical quality were used. These samples were annealed in a computer-controlled furnace at selected temperatures for various times (central hot zone constant to within ± 0.2 K). Optical measurement of crystal growth was performed by using Olympus BX60 microscope in reflected light mode. The sizable difference in reflectivity between the amorphous glass and the crystalline phase enables direct observation of crystal growth. All heat treated samples were extensively examined, and the sizes of the well-

* Corresponding author. Tel.: +420 466 036 550; fax: +420 466 036 361.
E-mail address: svadlak@centrum.cz (D. Švadlák).

57 developed crystals grown in the bulk glassy material were
58 measured and recorded.

59 The calorimetric experiments were performed by using a
60 Perkin–Elmer Pyris 1 differential scanning calorimeter cou-
61 pled with 2P intracooler and calibrated with Hg, Ga, In,
62 Sn, Pb and Zn standards. The bulk samples of the studied
63 glass were prepared in the form of thin plates (about
64 0.8 mm thick) both-side polished to optical quality. They
65 were measured in standard aluminum sample pans under
66 atmosphere of dry nitrogen (flow rate about 20 ml min⁻¹).
67 The crystallization behavior was studied under non-iso-
68 thermal conditions. The samples were brought from the
69 room temperature to the temperature 373 K and then
70 heated by heating rates 2–20 K min⁻¹ up to 653 K. The
71 calorimetric glass transition temperature, T_g , was deter-
72 mined to be about 504 K at heating rate 10 K min⁻¹. This
73 value is in a reasonable agreement with those reported pre-
74 viously by Asami et al. (505 K) [9].

75 XRD analysis of amorphous and crystallized sample was
76 performed using a Bruker AXS diffractometer D8 Advance
77 equipped with horizontal goniometer and scintillation
78 counter, utilizing CuK α radiation (40 kV, 30 mA). The
79 scans were taken over scattering angles, 2θ from 5° to 65°
80 at the low scanning speed of 0.12° min⁻¹. The samples were
81 analyzed by an electron scanning microscope JEOL JSM-
82 5500LV and by X-ray analyzer IXRF Systems (detector
83 GRESHAM Sirius 10). The accelerating voltage of primary
84 electron beam was 20 kV. The quantitative analysis was
85 performed by using the standards purchased from C.M.
86 Taylor Corporation, USA. Selected area electron diffraction
87 (SAED) and high resolution transmission electron
88 microscopy (HRTEM) were carried out on a JEOL model
89 JEM 3010 transmission electron microscope. The sample
90 (about 50 μ m in size) was ultrasonically dispersed in ethanol
91 and transferred to a carbon-coated copper grid.

92 3. Results

93 3.1. Optical measurements of crystal growth

94 It has been confirmed that the crystallization process
95 starts predominantly within the bulk of annealed glass

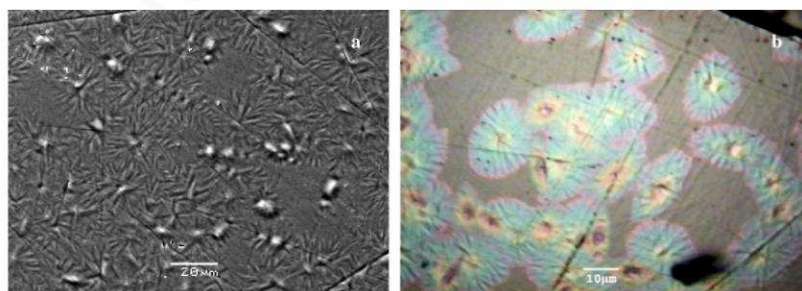


Fig. 1. SEM (a) and optical microphotograph (500 \times) and (b) showing crystals of Sb $_2$ S $_3$ in (GeS $_2$) $_{0.1}$ (Sb $_2$ S $_3$) $_{0.9}$ sample after annealing at 499 K for 67 min.

96 and the Sb $_2$ S $_3$ crystals grow in the volume of undercooled
97 melt of (GeS $_2$) $_{0.1}$ (Sb $_2$ S $_3$) $_{0.9}$ composition. The morphology
98 of growing crystals does not change significantly with tem-
99 perature and time. The oval crystalline aggregates some-
100 what resemble spherulitic growth habitat [10] composed
101 with an asymmetric radiating array of crystalline fibers.
102 This is illustrated in Fig. 1(a) where SEM photograph of
103 completely crystallized sample is shown. Optical micropho-
104 tograph (Fig. 1(b)) reveal oval envelope of crystalline fiber
105 aggregates. The length of these crystalline structures (i.e.,
106 the longer axis of oval crystalline aggregates) was measured
107 by optical microscopy as a function of time at temperatures
108 in the range 492–515 K. The result is shown in Fig. 2.
109 Every experimental point and corresponding error bar is
110 a result of at least 10 measurements of various crystalline
111 objects found in the sample under particular experimental
112 conditions. It is seen that the length of the crystallites
113 increases linearly with time at each temperature. This type
114 of behavior is typical for crystal growth controlled by inter-
115 face kinetics. Solid lines shown in Fig. 2 correspond to a
116 least-squares fit to these data; the slopes and corresponding
117 errors yielding the growth rates (and their standard deviations)
118

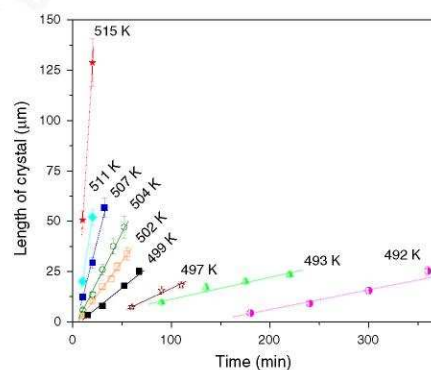


Fig. 2. Time dependence of the length of Sb $_2$ S $_3$ crystals grown in deeply undercooled melt of (GeS $_2$) $_{0.1}$ (Sb $_2$ S $_3$) $_{0.9}$ composition.

Table 1
The crystal growth rate in $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ undercooled melt

T (K)	u ($\mu\text{m min}^{-1}$)
492	0.10 ± 0.01
493	0.11 ± 0.01
497	0.23 ± 0.04
499	0.39 ± 0.02
502	0.67 ± 0.03
504	0.96 ± 0.07
507	1.90 ± 0.18
511	3.2^a
515	7.8^a

^a In this particular case, the crystal growth rate was determined from two data points only.

119 along with more experimental results are plotted on a log-
120 arithmic scale as a function of reciprocal temperature in
121 Fig. 3. As evident, an Arrhenius behavior is observed in
122 whole range of temperatures. The activation energy of crystal
123 growth obtained from a least-squares fit to these data
124 was found to be $E_G = 405 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

125 3.2. Calorimetric measurement of crystallization kinetics

126 The inset of Fig. 4 shows a typical DSC curve of
127 $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ bulk glass. There is a non-negligible
128 change of heat capacity during the crystallization process.
129 Therefore a non-linear (polynomial) baseline has to be sub-
130 tracted to calculate normalized heat flow data. These data
131 corresponding to crystallization at heating rates 2–
132 20 K min^{-1} are shown in Fig. 4 (points). Selected range
133 of heating rates represents an optimum condition for
134 non-isothermal measurement. At higher rates the crystalli-
135 zation response is too fast. Consequently, some part of
136 experimental data may be distorted due to non-negligible
137 time constant of the DSC instrument. Lower temperatures
138 bring another difficulty as the signal to noise ratio nega-
139 tively affects the accuracy of the measurement.

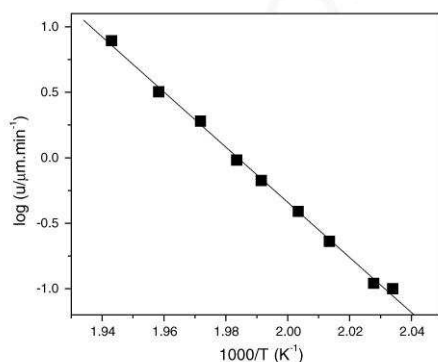


Fig. 3. Arrhenius plot of the crystal growth rate of Sb_2S_3 measured by optical microscopy. The line corresponds to the least-square fit of these data.

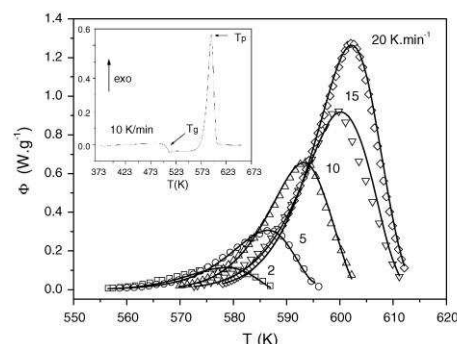


Fig. 4. DSC curves for crystallization of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ bulk glass (points). The solid lines were calculated by Eq. (10) for the JMA equation and kinetic parameters given in text.

The exothermal crystallization peak is observed well
above the T_g for all heating rates. Therefore, the crystals
grow in the highly undercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$
composition. The value of effective activation energy E cor-
responding to the overall crystallization process can be
obtained from the Kissinger plot [11] of $\ln(\beta/T_p^2)$ versus
 $1/T_p$. The straight line is noted, and its slope gives value
 $E = 254 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$.

It is assumed that measured heat flow, ϕ , is proportional
to the overall crystallization rate

$$\phi = \Delta H_c(dx/dt). \quad (1)$$

This assumption can be made for small samples and for
moderate heating rates provided that temperature and
calorimetric calibrations have been made properly. The
proportionality constant ΔH_c equals to the enthalpy
change during the crystallization process and α is the frac-
tion transformed at temperature T . The crystallization
enthalpy corresponding to the area under exothermic peaks
was found to be $-61 \pm 2 \text{ J g}^{-1}$. As the enthalpy change is
constant the crystallization rate dx/dt can easily be calcu-
lated from heat flow data. The fraction transformed is then
obtained by partial integration of $\phi(T)$ curves.

3.3. X-ray diffraction analysis

Fig. 5 shows a typical XRD pattern of as-prepared
glass as well as fully crystallized material after DSC exper-
iments. As-prepared glass exhibits a broad halo characteris-
tic of an amorphous specimen. All the diffraction lines of
fully crystallized sample after DSC scan can be indexed as
those for the reported data for orthorhombic antimony trisulfide
(Stibnite, JCPDS Card No. 42-1393) [12].

3.4. High resolution TEM

High resolution transmission electron microscopy per-
formed on a crystallized $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ sample

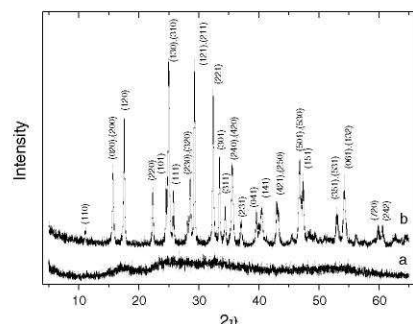


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of as prepared (a) and fully crystallized (b) $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass. Numbers correspond to (hkl) symbols for orthorhombic stibnite [12].

176 revealed the existence of crystalline domains with various
177 crystallite orientation and interplanar distance. Fig. 6(a)
178 shows overlapping of two crystallites. One is oriented along
179 $[002]$ direction as evident from SAED pattern shown in
180 Fig. 6(b). The other crystallite is parallel to (211) planes
181 of orthorhombic stibnite ($d = 0.305$ nm).

182 4. Discussion

183 4.1. Analysis of crystal growth data

184 As has been anticipated above (Section 3.1), the growth
185 of Sb_2S_3 crystals in a undercooled melt of
186 $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ composition seems to be controlled by
187 crystal-liquid interface kinetics. There are three basic phen-
188 omenological models suitable for the description of such
189 processes: (i) normal growth, (ii) screw dislocation growth
190 and (iii) 2D surface nucleated growth [13]. For molecularly

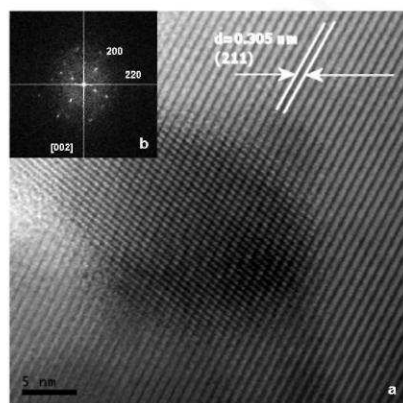


Fig. 6. HRTEM (a) and SAED (b) pictures of fully crystallized $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass.

191 complex liquids it can be assumed that reorientation of the
192 molecule or breaking bonds between atoms at the crystal-
193 melt interface must precede the incorporation of the mole-
194 cule into the crystal. This reorientation and bond breaking
195 in fact controls the crystal growth rate u . It should involve
196 similar molecular motions to those involved in transport in
197 melt. Usual assumption is that the temperature dependence
198 of the interface process can be represented by undercooled
199 melt viscosity η through the Stokes-Einstein relation. Jack-
200 son et al. [14] has shown that the operative growth mecha-
201 nism can then be assessed from the reduced growth rate U_R
202 given by the following equation:

$$203 U_R = \frac{u\eta}{1 - \exp(-\Delta S_f \Delta T / RT)}, \quad (2)$$

204 where T is the temperature at which the crystal growth rate
205 u and the viscosity η is measured, ΔT is undercooling with
206 respect to the melting point ($\Delta T = T_m - T$) and ΔS_f is the
207 entropy of fusion of crystalline phase. The plot of the re-
208 duced growth rate versus ΔT gives information directly
209 about the fraction of preferred growth sites at the interface.
210 Therefore, for normal growth the U_R versus ΔT should be
211 a horizontal line, for screw dislocation growth, where the
212 interface site factor is linearly temperature dependent, this
213 plot is expected to be a straight line of positive slope pass-
214 ing through the origin. In contrast, for 2D surface nucleated
215 growth U_R versus ΔT plot should be in form of a
216 curve of increasing positive slope passing through the
217 origin.

218 To replot our experimental data in this way the value of
219 entropy of fusion and melting point for Sb_2S_3 reported by
220 Johnson et al. [15] have been taken ($\Delta S_f/R = 5.94 \pm 0.03$,
221 $T_m = 823$ K). Fig. 7 shows the plot of U_R versus ΔT calcu-
222 lated by using our growth rate data (Table 1) and viscosity
223 data reported for $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ melts [16]. A positive
224 curvature of this plot suggests 2D surface nucleated
225 growth. In this case, the growth rate can be expressed as
226 [13]
227
228

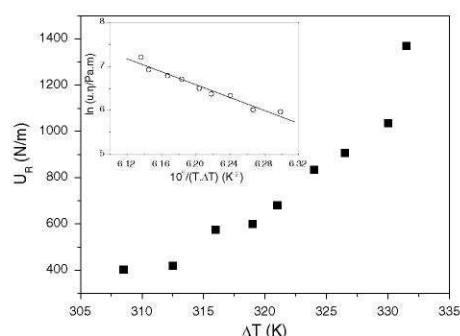


Fig. 7. Reduced growth rate versus undercooling. Inset shows plot of logarithm (growth rate \times viscosity) versus $1/T\Delta T$. The solid line corresponds to the least-square fit to experimental data.

$$u = \frac{C}{\eta} \exp\left(-\frac{B}{T\Delta T}\right), \quad (3)$$

where B and C are constants.

According to Eq. (3) the $\ln(u\eta)$ versus $(T\Delta T)^{-1}$ plot should be a straight line with negative slope. This plot is shown in the inset of Fig. 7. It is seen that predicted linear dependence is confirmed for crystal growth of Sb_2S_3 in the whole range of temperatures. The parameters $B = (7.3 \pm 0.6) \times 10^6 \text{ K}^2$ and $\ln(C/N \text{ m}^{-1}) = 52 \pm 4$, corresponding to the slope and intercept of these lines were obtained by using a least-squares fit. The parameter B is given by [13]

$$B = \frac{\pi\lambda V_m \sigma_E^2}{3K\Delta S_f}, \quad (4)$$

where λ is a molecular diameter, V_m is the molar volume. The quantity σ_E is the edge surface free energy of nucleus that should be equivalent to the crystal-melt surface tension [17], provided there is no marked change in surface structure associated with deformation. Assuming that $V_m = 7.35 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ and $\lambda \approx (6V_{\text{cell}}/\pi Z)^{1/3} = 6.15 \times 10^{-10} \text{ m}$ [12] we can estimate from Eq. (4) the edge surface free energy. This value was found to be $\sigma_E = 0.33 \text{ J m}^{-2}$. Corresponding molar edge free surface energy is $\sigma_{EM} = \sigma_E(N_A V_m^2)^{1/3}$ [18]. When the resulting value is compared with the molar heat of fusion we obtain $\sigma_{EM}/\Delta H_f \approx 1.18$. Nucleation experiments using droplets indicate $\sigma_{EM}/\Delta H_f$ values 0.4–0.5 for metals and about 0.3 typical for most non-metals [19,20]. Therefore, our estimated value appears to be nearly four times larger. It might indicate that Stokes–Einstein relation implicitly assumed in Eq. (3) does not necessarily hold in deeply undercooled melts as has recently been shown for some small molecule systems [21].

Fig. 8 combines the experimental growth rate data, the curves calculated by using Eq. (3) for parameters obtained from the $\ln(u\eta)$ versus $(T\Delta T)^{-1}$ plot, and the viscosity data taken from Ref. [16]. It is seen that optimum condition for

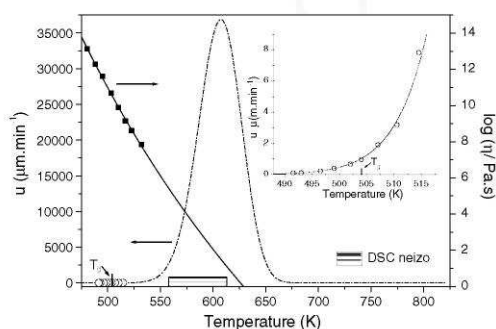


Fig. 8. Temperature dependence of crystal growth rate and viscosity in $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ undercooled melt. The dash dotted line correspond to calculated data by Eq. (3). Solid line corresponds to extrapolated viscosity data.

optical observation of Sb_2S_3 crystal growth in undercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ composition is for viscosity range: $9.5 < \log(\eta/\text{Pa s}) < 11.9$. Upon quantitative analysis in terms of 2D surface nucleation model it was found that even at a large undercooling the calculated growth rates are in a reasonable agreement with experimental data. It is interesting that non-zero crystal growth rate can be measured even below calorimetric T_g . Extrapolated maximum growth rate is predicted around 607 K. This temperature matches with the crystallization range found by DSC measurement that will be discussed in the following section.

4.2. Analysis of DSC data

With very few exceptions the analysis of DSC data found in literature has been performed in terms of the formal theory of transformation kinetics developed by Johnson and Mehl [22], Avrami [23] and Kolmogorov [24]. According to this theory the fraction transformed x can be written as a function of time t in the following form:

$$x = 1 - \exp[-(Kt)^n]. \quad (5)$$

Here n reflects nucleation rate and growth morphology, and K is a function of temperature that depends on both nucleation rate and growth rate. Usually, it is assumed that its temperature dependence can be expressed as

$$K = A \cdot \exp(-E/RT), \quad (6)$$

where R is the gas constant, A is the pre-exponential factor and E is the effective activation energy, that should not depend on the temperature and the fraction transformed. This assumption involves that both nucleation frequency and growth rate vary in an Arrhenian way with temperature. Under such circumstances the effective activation energy in Eq. (6) can be expressed as [25]

$$E \approx \frac{E_N + mE_G}{n}, \quad (7)$$

where E_N is the activation energies for nucleation and m depends on the growth mechanism and dimensionality of crystals. For interface controlled growth m assumes the values, 1, 2 and 3 for one-, two-, and three-dimensional growth, respectively. The rate equation (JMA equation) can be obtained by differentiation of Eq. (5) with respect to time

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = K \cdot n(1-x)[- \ln(1-x)]^{1-1/n}. \quad (8)$$

It is very important to emphasize that Eqs. (5)–(8), have been derived strictly under *isothermal conditions*. Henderson [26] has shown that the validity of these equations can be extended to non-isothermal conditions under two assumptions: (i) the growth rate of a new phase is controlled only by temperature and it is independent of time, i.e. linear growth kinetics, (ii) homogeneous nucleation or heterogeneous nucleation at randomly dispersed second phase particles takes place. It has been confirmed (Section

3.1) that in an undercooled melt of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ composition the crystal growth of Sb_2S_3 follows a linear kinetics. Moreover, the crystals apparently grow from randomly distributed nuclei in the volume of undercooled melt. It seems, therefore that the Henderson's assumptions are fulfilled for this crystallization process, at least for the crystallization of bulk sample at lower temperatures. This hypothesis now will be tested for DSC data reported in Section 3.2.

A convenient testing method is based on the $z(x)$ function that can be obtained by transformation of non-isothermal DSC data. This function can be defined as follows [27,28]:

$$Z(x) = \phi \cdot T^2. \quad (9)$$

The $z(x)$ function is proportional to $(1-x)[-\ln(1-x)]$ for the JMA equation [27] and, therefore, its maximum should be at $x_z \approx 0.63$. This value is a characteristic 'fingerprint' of the JMA model, and it can be used as a simple test of the JMA equation. Fig. 9 shows the normalized $z(x)$ plot for non-isothermal data (plotted as points) along with the JMA prediction. The maximum of this plot is found at $x_z = 0.62 \pm 0.04$ which is close to the value predicted for the JMA model. Therefore, it seems that this model can be applied for the description of DSC crystallization data.

A general kinetic equation suitable for a description of DSC data can be obtained by combining Eqs. (1), (6), and (8)

$$\phi = \Delta H_c A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(x). \quad (10)$$

For the JMA equation the kinetic function can be written as $f(x) = n(1-x)[-\ln(1-x)]^{1-1/n}$. Fig. 4 shows DSC curves for the bulk sample, calculated by Eq. (10) for $E = 254 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 2$, and $\ln(A/s) = 47.2 \pm 0.2$ (solid lines). There is a reasonable agreement with experimental DSC data for the bulk sample especially at lower scanning rates.

The effective activation energy can be obtained from logarithmic form of Eq. (10). The term $\Delta H_c A \cdot f(x)$ is expected to be constant for a fixed value of the fraction crystallized. Therefore, the $\ln \phi_x$ versus $1/T_x$ plot should give a straight line whose slope is proportional to the effective activation energy at a given value of x . One would expect that the effective activation energy is constant during the crystallization process and, therefore, the plot E versus x determined in this way should be practically independent on the fraction crystallized. However, this expected behavior was confirmed in $0.3 \leq x \leq 0.7$ range only (Fig. 10). The average value of effective activation energy within this interval was found to be $E = 270 \pm 17 \text{ kJ mol}^{-1}$ for the bulk sample. Within the combined error limits this value also agrees with the result of the Kissinger peak shift method (see Section 3.2).

Eq. (10) can be rewritten in a somewhat different form [13]

$$Y(x) = \phi \cdot \exp(E/RT) = \Delta H_c A \cdot f(x), \quad (11)$$

where the term $\Delta H_c A$ is constant. Therefore, the $Y(x)$ plot, obtained by a simple transformation of DSC data, is proportional to the $f(x)$ function. Fig. 11 shows the normalized $y(x)$ plot (points) for the DSC data illustrated in Fig. 6 and $E = 254 \text{ kJ mol}^{-1}$. Broken and solid lines correspond to the $f(x)$ function calculated for kinetic exponent $n = 1.5$ and $n = 2$, respectively. The experimental data range within those limits which mean likely change of kinetic exponent during the crystallization process. That becomes less apparent for higher heating rates ($\beta \geq 15 \text{ K min}^{-1}$). It is probable that observed decrease of the kinetic exponent is due to more pronounced shielding effects of growing crystals. In fact, long narrow crystallites (such as Sb_2S_3 needles) serve as more effective blockers as has been pointed out by Weinberg and Birnie [29].

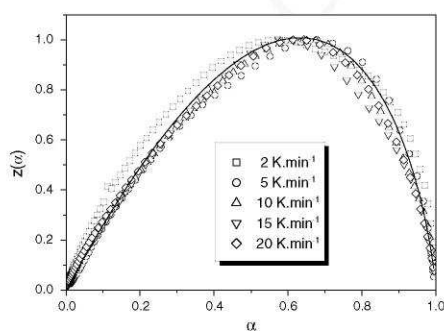


Fig. 9. Normalized $z(x)$ function for non-isothermal crystallization of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ bulk glass. Points correspond to DSC data shown in Fig. 4 transformed by Eq. (9). Solid line is a prediction for JMA model.

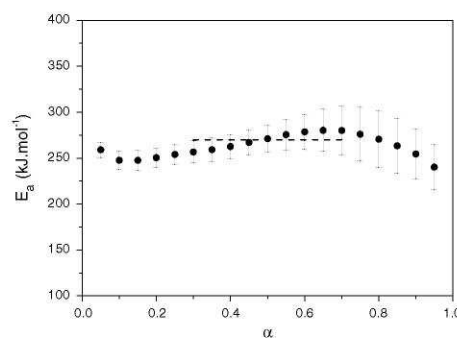


Fig. 10. The effective activation energy as a function of fraction crystallized calculated from DSC data shown in Fig. 4. Broken line correspond to an average value of E calculated in the $0.3 \leq x \leq 0.7$ range.

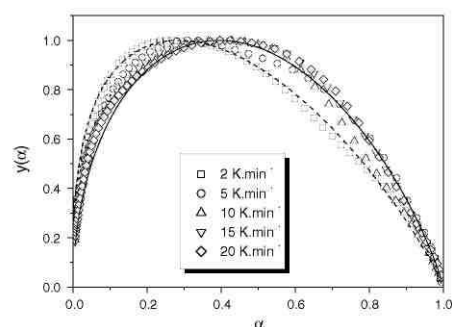


Fig. 11. Normalized $y(\alpha)$ function for non-isothermal crystallization of $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ bulk glass. Points correspond to DSC data shown in Fig. 4 transformed by Eq. (10) for $E = 254 \text{ kJ mol}^{-1}$. Lines correspond to the JMA equation for $n = 2$ (solid line) and $n = 1.5$ (broken line).

397 4.3. Comparison of crystal growth and DSC data

398 It has been found that experimentally observed growth
399 of Sb_2S_3 crystals in $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ starts from nuclei
400 randomly distributed in the volume of the bulk specimen.
401 The time dependence of crystal growth corresponds to
402 the linear behavior typical for interface controlled kinetics.
403 Under these assumptions the JMA equation should be
404 valid in non-isothermal conditions [26].

405 Microscopic observations suggest that the crystallized
406 sample is being formed by crystalline aggregates of about
407 $24 \mu\text{m}$ in size, showing no indication for a secondary nucleation.
408 Therefore, one can assume that the nucleation and
409 crystal growth processes are well separated and that the
410 exothermic heat flow corresponds practically to the macro-
411 scopic crystal growth kinetics. It makes possible to neglect
412 a complicated temperature dependence of nucleation fre-
413 quency and then from Eq. (7) follows that $E \approx mE_G/n$.
414 SEM microscopic observation reveals that spherulite type
415 aggregates are composed with Sb_2S_3 needle crystals that
416 follow one-dimensional growth, i.e. $m = 1$. Therefore,
417 assuming $E_G = 405 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Section 3.1) and $1.5 < n < 2$
418 (Section 4.2), it is found that $203 < E < 270 \text{ kJ mol}^{-1}$. This
419 range is comparable with the variation of effective activa-
420 tion energy with fraction crystallized as found by isoen-
421 versional method (see Fig. 10).

422 The activation energy of crystal growth represents about
423 79% of the activation energy of viscous flow in
424 $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ undercooled melt
425 ($E_{\eta} = 513 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$) [16]. A lower ratio (about 59%)
426 has been reported for crystallization of glassy As_2Se_3 [30]
427 and $(\text{GeS}_2)_{0.3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.7}$ glass [7].

428 5. Conclusions

429 The crystal growth kinetics of antimony trisulfide in
430 $(\text{GeS}_2)_{0.1}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.9}$ glass has been studied by DSC and

microscopy. The crystal growth has been observed in the
431 temperature range $492 \leq T \leq 515 \text{ K}$, taking place at ran-
432 domly distributed nuclei in the volume of highly viscous
433 undercooled melt ($8 \times 10^{11} > \eta > 3 \times 10^9 \text{ Pa s}$). It has been
434 confirmed that the crystal length increases linearly with
435 time. This is indicative of interface controlled crystal
436 growth kinetics. The activation energy of linear crystal
437 growth was found to be $E_G = 405 \pm 7 \text{ kJ mol}^{-1}$.
438

439 The reduced growth rate plot (i.e., the growth rate cor-
440 rected for mobility) versus undercooling suggests that the
441 most probable mechanism is interface controlled 2D nu-
442 cleated growth. Estimated value of the edge surface energy of
443 nucleus was found to be considerably higher than typical
444 for non-metals. However, the 2D kinetic model provides
445 a reasonable prediction of temperature dependent crystalliza-
446 tion rate.

447 The non-isothermal DSC data, corresponding to the
448 bulk sample, can be described by the JMA equation
449 ($n \approx 2$). This is indicative for negligible nucleation fre-
450 quency during macroscopic crystal growth (i.e., the condi-
451 tion of site saturation). Thus it is not surprising that the
452 effective activation energy is comparable to activation
453 energy of crystal growth corrected for crystal growth
454 morphology.

Acknowledgments

455 This work was supported by the Ministry of Education
456 Youth and Sports of the Czech Republic under project
457 MSM 0021627501. The SEM and optical microscopy facili-
458 ties were kindly provided by the Joint Laboratory of Solid
459 State Chemistry (Academy of Sciences of the Czech
460 Republic, ASCR). The authors are indebted to Dr S.
461 Bakardjieva from the Institute of Inorganic Chemistry
462 (ASCR) for TEM measurements.
463

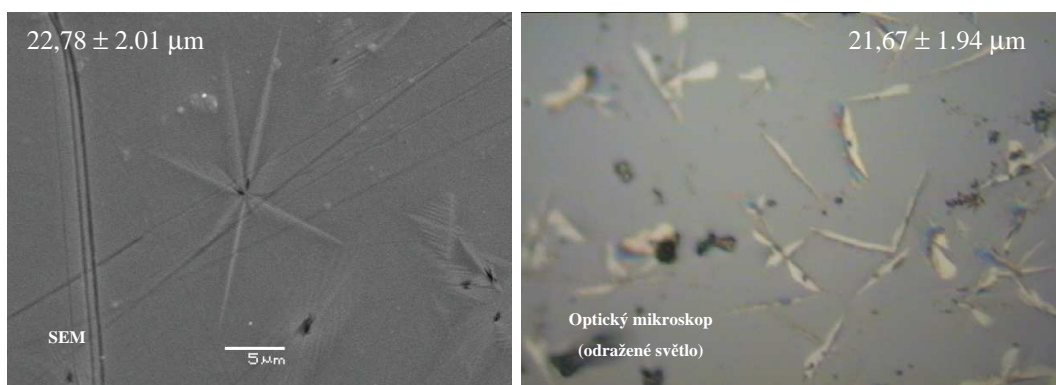
References

- 464
- [1] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 385. 465
 - [2] P. Arun, A.G. Vedeshwar, J. Appl. Phys. 79 (1996) 4029. 466
 - [3] H. Wang, Y.N. Lu, J.J. Zhu, H.Y. Chen, Inorg. Chem. 42 (2003) 467
6404. 468
 - [4] C. An, K. Tang, Q. Yang, Y. Qian, Inorg. Chem. 42 (2003) 8081. 469
 - [5] H. Hu, Z. Lin, B. Yang, M. Mo, Q. Li, W. Yu, Y. Quian, J. Cryst. 470
Growth 262 (2004) 375. 471
 - [6] X. Cao, Y. Xie, L. Li, J. Solid State Chem. 177 (2004) 202. 472
 - [7] J. Málek, D. Švadlák, T. Mitsuhashi, H. Haneda, J. Non-Cryst. 473
Solids 352 (2006) 2243. 474
 - [8] D. Švadlák, P. Pustková, P. Košťál, J. Málek, Thermochim. Acta 446 475
(2006) 121. 476
 - [9] T. Asami, K. Matsuishi, S. Onari, T. Arai, J. Non-Cryst. Solids 226 477
(1998) 92. 478
 - [10] H.D. Keith, F.J. Padden, J. Appl. Phys. 34 (1963) 2409. 479
 - [11] H.E. Kissinger, Anal. Chem. 29 (1957) 1702. 480
 - [12] P. Bayliss, W. Nowacki, Z. Kristallogr. 135 (1972) 308. 481
 - [13] D.R. Uhlmann, in: L.L. Hench, S.W. Freiman (Eds.), Advances in 482
Nucleation and Crystallization in Glasses, American Ceramic Society, 483
Columbus, 1972. 484
 - [14] K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt, J. Cryst. Growth 1 (1967) 485
1. 486

- | | | | |
|-----|--|---|-----|
| 487 | [15] G.K. Johnson, G.N. Papatheodorou, C.E. Johnson, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 13 (1981) 745. | [22] W.A. Johnson, R.F. Mehl, <i>Trans. Am. Inst. Miner. Eng.</i> 135 (1939) 419. | 498 |
| 488 | | [23] M. Avrami, <i>J. Phys. Chem.</i> 8 (1940) 212. | 499 |
| 489 | [16] J. Šhánčlová, P. Košíál, J. Málek, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 352 (2006) 3952. | [24] A.N. Kolmogorov, <i>Izv. Akad. Nauk. USSR, Ser. Math.</i> 1 (1937) 355. | 500 |
| 490 | | [25] H. Yinnon, D.R. Uhlmann, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 54 (1983) 253. | 501 |
| 491 | [17] D.P. Woodruff, <i>The Solid-Liquid Interface</i> , Cambridge University, 1973. | [26] D.W. Henderson, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 30 (1979) 301. | 502 |
| 492 | | [27] J. Málek, <i>Thermochim. Acta</i> 355 (2000) 239. | 503 |
| 493 | [18] D. Turnbull, <i>J. Appl. Phys.</i> 21 (1950) 1022. | [28] J. Málek, <i>Thermochim. Acta</i> 200 (1992) 257. | 504 |
| 494 | [19] T.S. Neiman, H. Yinnon, D.R. Uhlmann, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 48 (1982) 393. | [29] M.C. Weinberg, D.P. Birnie, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 202 (1996) 290. | 505 |
| 495 | | [30] D.W. Henderson, D.G. Ast, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 64 (1984) 43. | 506 |
| 496 | [20] P.F. James, <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 73 (1985) 517. | | 507 |
| 497 | [21] K.L. Ngai, J.H. Magill, D.J. Plazek, <i>J. Chem. Phys.</i> 112 (2000) 1887. | | 508 |

1 Růst krystalů v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$

Krystaly rostoucí v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ netvoří složitý krystalový motiv, ale jsou již zcela jehlicovitého tvaru (obr. 14). V porovnání s předchozími systémy s nižším obsahem GeS_2 je šířka jednotlivých jehlic daleko menší. Tvorba krystalických motivů tohoto složení je četnější než u předešlých složení a je sledován zvýšený výskyt jehlicovitých uspořádání. Změna délky jehličky na čase byla pozorována optickým mikroskopem na vzorcích temperovaných v rozmezí teplot 293 °C až 327,5 °C. Všechny tyto závislosti změny délky krystalického motivu na čase byly lineárního charakteru (obr. 15). Jednotlivé rychlosti růstu krystalů jsou uvedeny v tabulce VI. Krystalická fáze Sb_2S_3 byla potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (RDA).

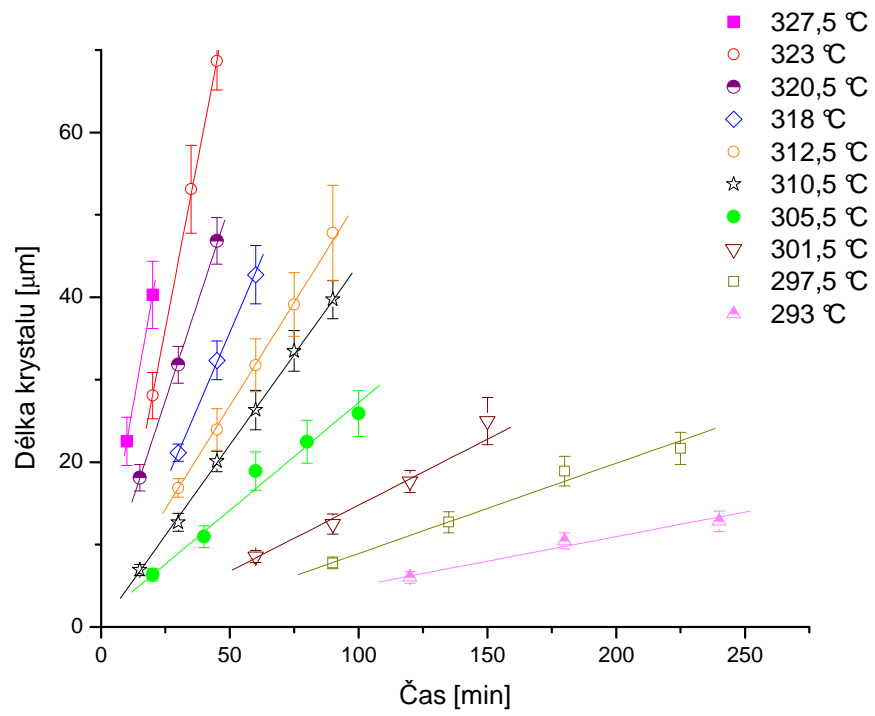


Obr. 14: Obrázky pořízené pomocí SEM (režim sekundárních elektronů) a optického mikroskopu na destičce temperované při teplotě 297,5 °C po dobu 225 minut o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$.

Tabulka VI: Hodnoty rychlostí lineárního růstu krystalů Sb_2S_3 v závislosti na teplotě podchlazené kapaliny o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$.

teplota [°C]	rychlost růstu [$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]
293	0,06 ± 0,01
297,5	0,11 ± 0,01
301,5	0,16 ± 0,02
305,5	0,26 ± 0,03
310,5	0,44 ± 0,02
312,5	0,50 ± 0,06
318	0,73 ± 0,02
320,5	0,95 ± 0,10
323	1,63 ± 0,18
327,5	1,78 *

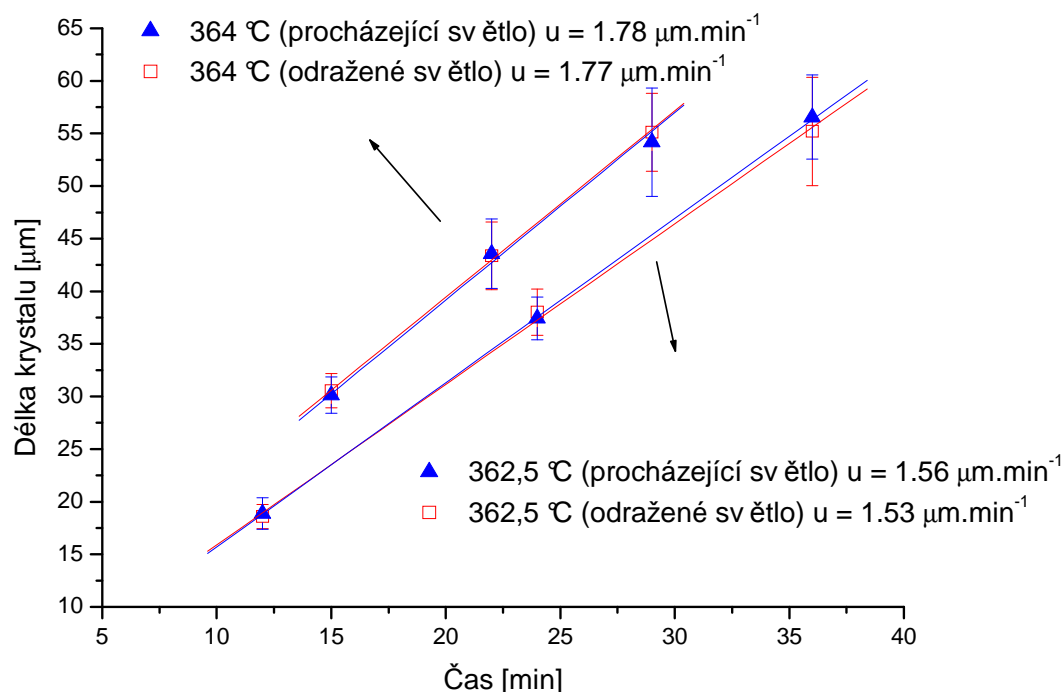
*rychlost růstu krystalů stanovena pouze ze dvou temperančních časů



Obr. 15: Závislost délky krystalů Sb_2S_3 na čase temperance v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ pro teploty 293 °C až 327,5 °C.

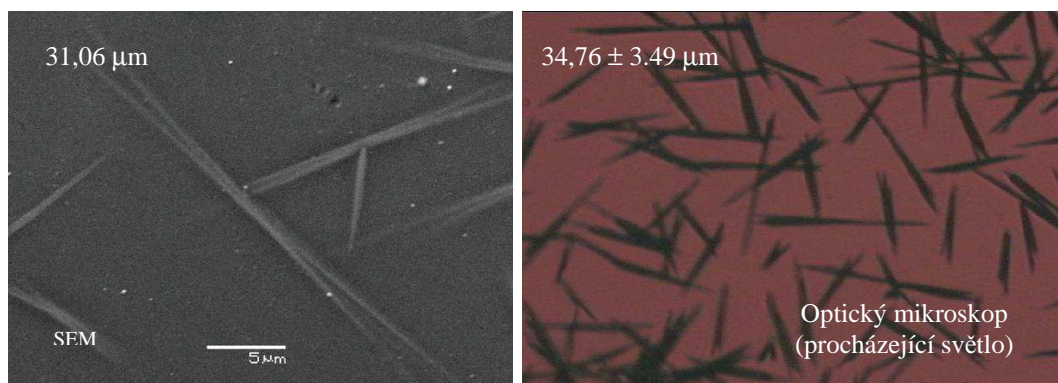
2 Růst krystalů v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

U tohoto složení bylo pozorování provedeno v procházejícím světle. Shodnost odečtu délek krystalů v procházejícím a odraženém světle bylo provedeno na vzorcích temperovaných pro teploty 362,5 °C a 364 °C (obr. 16). V obou případech byla pozorována převážná tvorba dvou jehlic a hvězdicovitých uspořádání (obr. 17). Délky jehliček byly odečítány do doby, dokud mohly volně růst a nedotýkaly se ostatních. Pokud bylo ve vzorku převážné množství již se dotýkajících nebo prorostlých krystalických motivů, bylo měření ukončeno. Změna délky krystalických motivů na čase byla pozorována optickým mikroskopem na vzorcích temperovaných v rozmezí teplot 331,5 °C až 364 °C (obr. 18). Jednotlivé rychlosti růstu krystalů jsou uvedeny v tabulce VII. Krystalická fáze Sb_2S_3 byla potvrzena pomocí rentgenové difrakční analýzy (RDA). U více krystalických vzorků docházelo k vzájemnému prorůstání jehlic, což je patrné i z uváděných snímků.



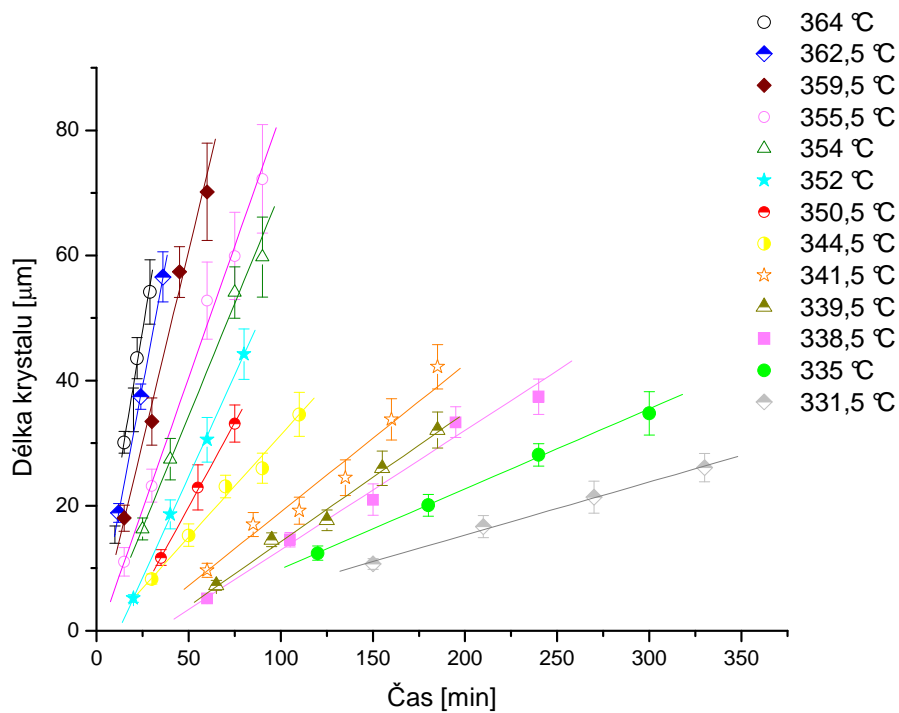
Obr. 16: Závislost délky krystalů Sb_2S_3 na čase temperance v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ pro teploty 362,5 °C a 365 °C pro procházející a odražené světlo optického mikroskopu.

Obr. 17: Obrázky pořízené pomocí SEM (režim sekundárních elektronů) a optického mikroskopu (procházející světlo) na destičce temperované při teplotě 335,5 °C po dobu 175 minut o složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$.



Tabulka VII: Hodnoty rychlostí lineárního růstu krystalů v závislosti na teplotě podchlazené kapaliny o složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$. Použitý režim optického mikroskopu je vyznačen.

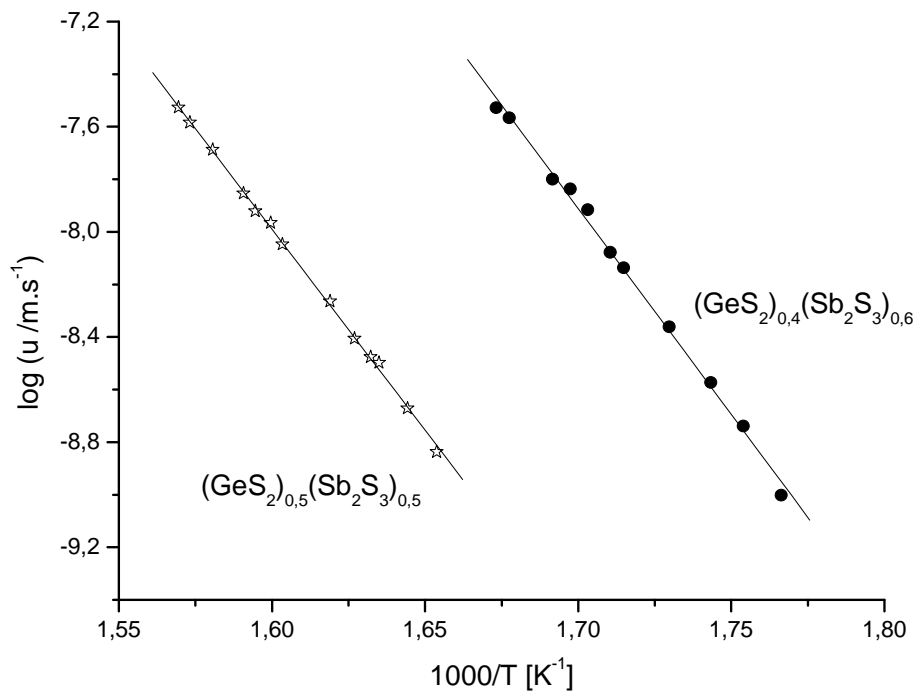
(procházející světlo)		(odražené světlo)	
Teplota [°C]	Rychlost růstu [$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]	Teplota [°C]	Rychlost růstu [$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]
331,5	$0,09 \pm 0,004$	362,5	$1,58 \pm 0,16$
335	$0,13 \pm 0,01$	365	$1,77 \pm 0,04$
338,5	$0,19 \pm 0,01$		
339,5	$0,20 \pm 0,01$		
341,5	$0,24 \pm 0,02$		
344,5	$0,33 \pm 0,02$		
350,5	$0,54 \pm 0,02$		
352	$0,65 \pm 0,01$		
354	$0,72 \pm 0,07$		
355,5	$0,84 \pm 0,08$		
359,5	$1,23 \pm 0,12$		
362,5	$1,56 \pm 0,15$		
364	$1,78 \pm 0,18$		



Obr. 18: Závislost délky krystalů Sb_2S_3 na čase teploty pro izotermní měření v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ pro teploty 331,5 °C až 364 °C.

3 Kinetická analýza růstu krystalů v podchlazené kapalině o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$

Pro systémy o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ byla provedena analýza dat růstu krystalů v podchlazené kapalině. Prvním krokem této analýzy je získání aktivační energie růstu krystalů E_G , která je významným kinetickým parametrem. Teplotní chování rychlosti růstu krystalů na rozhraní krystal-podchlazená kapalina, můžeme popsat za předpokladu Arrheniovského chování v podobě rovnice (29). Ze závislosti $\log(u)$ na $1/T$ můžeme získat hodnotu aktivační energie růstu krystalů E_G . Tato závislost je znázorněna pro obě složení na obr. 19. Ani u jednoho složení nedochází k odchýlení od lineárního průběhu, což potvrzuje platnost rovnice (29).



Obr. 19: Závislost logaritmu rychlosti růstu krystalů u na teplotě T pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$. Hodnota aktivačních energií E_G získané ze směrnice lineární závislosti je $274 \pm 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $293 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$.

K dalšímu popisu rozhraní krystal-podchlazená kapalina lze použít redukované rychlosti růstu U_R definované vztahem (8). Z průběhu této redukované rychlosti

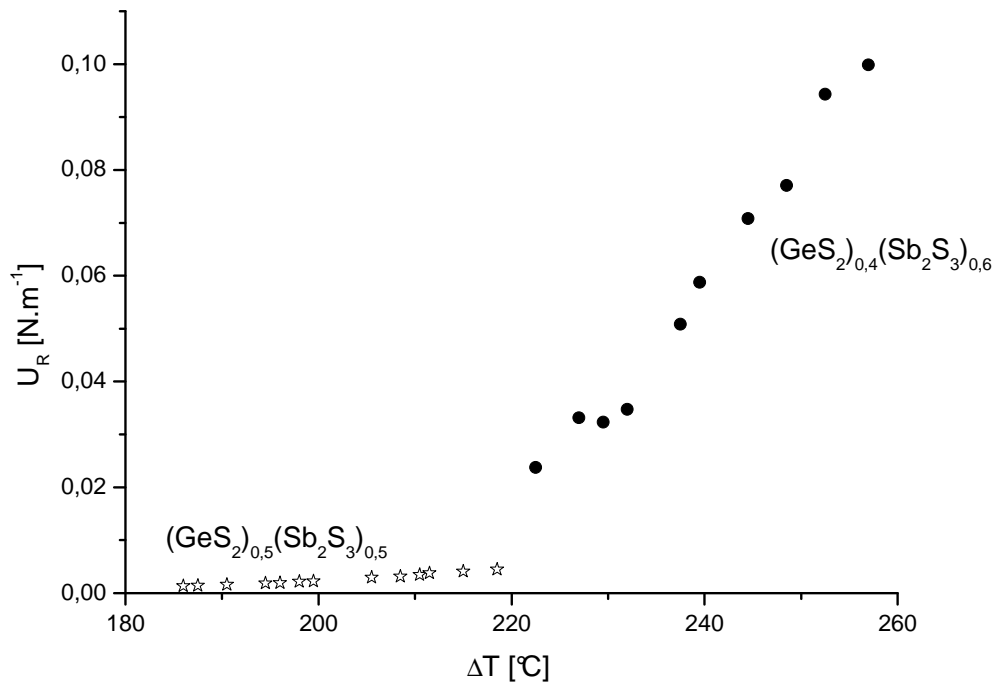
na podchlazení systému ΔT jsme schopni určit standardní růstový model. K výpočtu redukované rychlosti růstu jsou potřeba hodnoty viskozit podchlazené kapaliny pro teploty, při kterých byla sledována rychlost růstu krystalů. Hodnoty viskozit skel $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ publikované Shánělovou a Košťálem [165] byly určeny při nižších teplotách, než provedené sledování růstu krystalů. Proto hodnoty dynamické viskozity podchlazené kapaliny byly získány extrapolací $\log \eta$ vs. $1/T$ lineární závislosti podle vztahu (11). Dále pro výpočet hodnoty redukované rychlosti růstu U_R potřebujeme znát hodnotu teploty tání Sb_2S_3 a entropii tání Sb_2S_3 . Johnson [56] stanovil obě potřebné hodnoty $T_M = 550$ °C, $\Delta S_{fM} = 49,38$ J·mol⁻¹·K⁻¹.

Ze závislosti redukované rychlosti růstu U_R na podchlazení ΔT získáme informaci o počtu aktivních míst na rozhraní krystal-kapalina v závislosti na teplotě. Z této závislosti můžeme předurčit růstový model a následně určit jeho parametry. Průběh redukované rychlosti růstu na podchlazení ΔT je pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$ zobrazen na obr. 20. Lineární závislost redukované rychlosti růstu U_R na podchlazení ΔT poukazuje dle Ulhmanna [5] na šroubovitě dislokační model definovaný rovnicí (1) a parametrem f vyjádřeným pomocí rovnice (4). Při proložení dat tímto modelem se hodnota f parametru pohybovala v rozmezí 0,043 až 0,050 pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a 0,035 až 0,045 pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$. Byla nalezena velká diference mezi experimentálními a vypočtenými daty. Na základě předchozích analýz složení s menším obsahem GeS_2 byl na tyto systémy aplikován povrchově nukleační růstový model vyjádřený rovnicí (5) s parametry B a C .

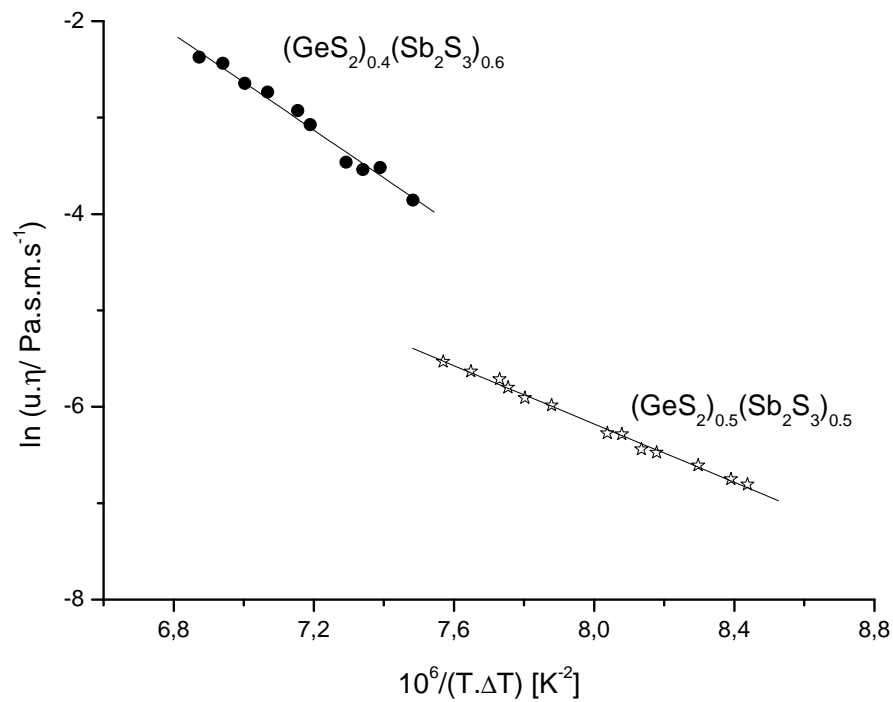
Hodnoty parametrů B a C povrchově nukleačního modelu byly získány z lineární závislosti $\ln(u \cdot \eta)$ na $1/(T \cdot \Delta T)$ (obr. 21). Tyto parametry jsou pro jednotlivá složení uvedeny v tabulce VIII. Dle vztahu (5) můžeme z takto získaných parametrů B a C získat teoretické křivky rychlosti růstu krystalů a porovnat je s naměřenými daty. V tomto případě je již shoda experimentálních a vypočtených dat pro obě složení velmi dobrá, jak můžeme vidět na obr. 22 a obr. 23. Pro názornost je součástí těchto obrázků i teplotní závislost viskozit publikované Shánělovou a Košťálem [165].

Tabulka VIII: Hodnoty parametrů B a C povrchově nukleačního růstového modelu získané pro skla o složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$.

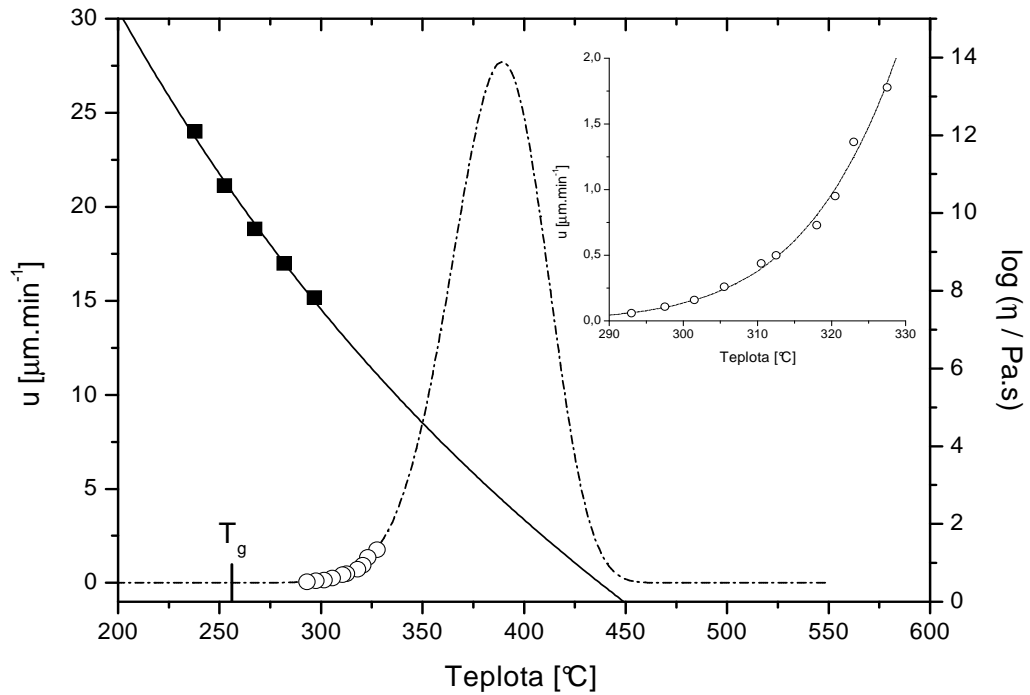
složení x	C x10 ⁶ [K ²]	ln B [N·m ⁻¹]	R
0,4	2,5 ± 0,1	14,7 ± 0,8	0,9920
0,5	1,5 ± 0,1	5,9 ± 0,3	0,9973



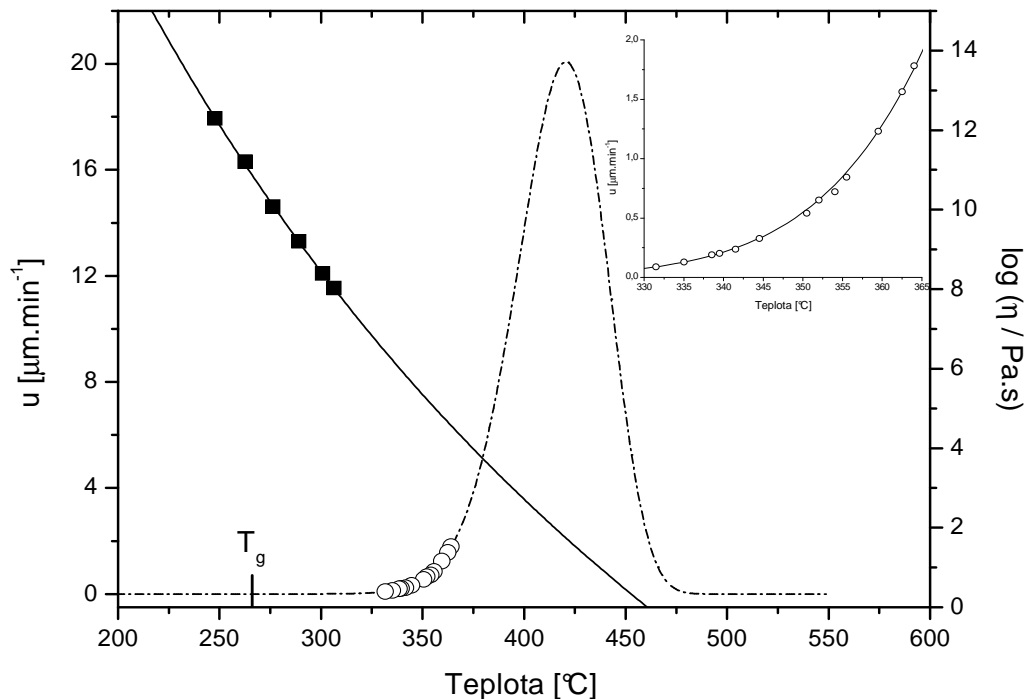
Obr. 20: Závislost redukované rychlosti růstu U_R na podchlazení ΔT pro vzorky o složení $(\text{GeS}_2)_{0.4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.6}$ a $(\text{GeS}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.5}$.



Obr. 21: Závislost $\ln(u \cdot \eta)$ vs. $1/(T \cdot \Delta T)$ pro povrchově nukleační model. Hodnoty směrnic (parametr C) a úseků (parametr B) lineárního průběhu (plná čára) jsou pro jednotlivá složení uvedeny v tabulce VIII.



Obr. 22: Teplotní závislost rychlosti růstu krystalů a viskozity pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,4}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,6}$. Teoretický průběh pro model povrchově nukleačního růstového modelu s parametry uvedené v tabulce VIII je zobrazen čerchovanou čarou. Extrapolace viskozit dle vztahu (11) je zobrazena plnou čarou.



Obr. 23: Teplotní závislost rychlosti růstu krystalů a viskozity pro složení $(\text{GeS}_2)_{0,5}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,5}$. Teoretický průběh pro model povrchově nukleačního růstového modelu s parametry uvedené v tabulce VIII je zobrazen čerchovanou čarou. Extrapolace viskozit dle vztahu (11) je zobrazena plnou čarou.

Závěrem můžeme říci, že přestože jsme použili pro extrapolaci viskozity na reciproké hodnotě teploty lineární závislost (rovnice(11)) dosáhli jsme při proložení růstových dat uspokojivých výsledků. Vyjádření teplotní závislosti viskozity pomocí jiných modelů, například Adama a Gibse [166,167], nebylo možné vzhledem k nepřesnému stanovení hodnoty tepelné kapacity připravených skel. Další možnou alternativou pro vyjádření teplotní závislosti viskozity je použít tříparametrový model Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (rovnice (10)) [89-93]. Model VFT je vhodný pro širší rozsah měřených viskozit, v opačném případě selhává a přechází v dvouparametrové vyjádření v podobě rovnice (11), což je pozorováno i pro oba zkoumané systémy.

Pokoušeli jsme se vyhodnotit data s použitím aktuálních dat teploty tání T_M odečtených přímo z DSC křivek pro jednotlivá složení, neboť v předešlých publikacích je brána teplota tání čistého Sb_2S_3 bez ohledu na složení skelné matrice. I v tomto případě závislosti redukované rychlosti U_R na podchlazení ΔT poukazují také na šroubovicově dislokační model, ale při aplikaci tohoto modelu (ani povrchově nuklečního modelu) nebylo výsledné proložení dat tolik přesné, jako uváděné výsledky s teplotou tání Sb_2S_3 550 °C.

Závěrem můžeme říci, že kinetika růstu krystalů na rozhraní krystal-kapalina pro chalkogenidový systém o složení $(GeS_2)_{0,4}(Sb_2S_3)_{0,6}$ a $(GeS_2)_{0,5}(Sb_2S_3)_{0,5}$ lze popsat povrchově nuklečním modelem i přestože závislost redukované rychlosti růstu U_R na podchlazení systému ΔT poukazuje na šroubovicově dislokační model. Tento model byl použit i pro tři předchozí složení s menším obsahem GeS_2 .

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Studium kinetiky krystalizace v nekrystalických systémech
Autor práce	Ing. Daniel Švadlák
Obor	Fyzikální chemie
Rok obhajoby	2008
Vedoucí práce	prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.
Anotace	Tato práce se zabývá studiem kinetiky krystalizace Sb_2S_3 v pseudobinárním chalkogenidovém systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ pomocí mikroskopických a makroskopických přístupů.
Klíčová slova	systém Ge-Sb-S, růst krystalů v podchlazené kapalině, kinetika krystalizace, standardní růstové modely, optická a elektronová mikroskopie, DSC