

Nucléation et cristallisation dans un verre de chalcogénure du système As–Ge–Se en présence d'un agent nucléant

D. HEMEDA* ET G. TILLOCA

*Laboratoire de Science des Matériaux Vitreux, UA CNRS No. 1119,
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
34060 Montpellier Cedex, France*

Received July 29, 1987; in revised form November 9, 1987

Le phénomène de nucléation initié par un agent nucléant (HfSe) dans le verre de chalcogénure $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ a été étudié par microscopie électronique. La nucléation se caractérise par une période de latence dont la variation suit la solution analytique proposée par Kaschiev. Plusieurs paramètres ont été évalués: σ , l'énergie interfaciale; A , le facteur pré-exponentiel de l'équation générale de nucléation; ΔG_D , la barrière cinétique de nucléation. Les résultats ont été analysés par la méthode basée sur les données de la viscosité et l'équation générale de nucléation. Une hypothèse sur le mécanisme de la nucléation fondée sur l'action de l'agent nucléant a été envisagée. Les résultats relatifs au phénomène de croissance indiquent que la variation du taux de croissance réduit est analogue à celle de matériaux ayant une entropie de fusion élevée et pour lesquels le mécanisme de croissance est régi par une nucléation de surface. L'énergie d'activation de croissance calculée est différente de la valeur estimée pour le verre non nucléé dans le cas de l'écoulement visqueux. Une hypothèse a été envisagée pour expliquer cet écart. L'évolution avec le temps de traitement thermique de la fraction cristallisée dans les matériaux a été suivie par la technique de diffraction X quantitative. On observe une variation de type sigmoïdale avec une période de latence pour les différentes températures étudiées. La cinétique de cristallisation suit l'équation de Johnson–Mehl–Avrami. La variation du taux de réaction avec la température est décrite par une expression de type Arrhénius. © 1988 Academic Press, Inc.

Nucleation induced by a nucleating agent (HfSe) in the chalcogenide glass $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ has been studied by electron microscopy. Nucleation is characterized by an induction time with a variation in agreement with the analytical solution proposed by D. Kaschiev (*Surf. Sci.* **14**, 209 (1969)). Various parameters such as the interfacial free energy σ , the preexponential factor A of the nucleation equation, and the kinetic barrier for nucleation ΔG_D , have been evaluated. The results have been analyzed by a method based on viscosity data and the general equation of nucleation. A hypothesis about the effect of the nucleating agent on the nucleation process is proposed. The results of the crystal growth process show that the dependence of the reduced growth rate upon undercooling is similar to that of materials having a high entropy of fusion and a growth process controlled by surface nucleation. Estimated activation energy for growth is different from the value calculated in the case of viscous flow for a nonnucleated glass. A hypothesis is proposed to explain this difference.

The crystallized fraction in the materials as a function of the thermal treatment time has been measured by quantitative X-ray diffraction. A sigmoidal-type variation with induction period is observed. The kinetics of crystallization satisfies the Johnson–Mehl–Avrami equation. The reaction rate dependence upon temperature is well described by an Arrhenian behavior. © 1988 Academic Press, Inc.

* Article recouvrant en partie la thèse de Doctorat d'Etat de D. Hemeda—1986, Université de Montpellier, France.

Introduction

Les verres de chalcogénures du système As-Ge-Se transparents dans l'infrarouge dans un domaine important de longueurs d'ondes (2, 5 à 12 μm) sont susceptibles d'être utilisés dans des applications à condition que leurs propriétés thermo-mécaniques soient renforcées.

La dévitrification contrôlée de ces verres provoquée par un agent nucléant conduit à une amélioration sensible de ces propriétés.

Ainsi la vitrocéramisation du verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ en présence des nucléants cadmium (1), cuivre (2), hafnium (3-5) et surtout zirconium (6, 7) entraîne une augmentation sensible de la température d'affaïssement du matériau de 420 à 530°C; la ténacité est multipliée par un facteur 3 et la transmission infrarouge étendue jusqu'à 16 μm avec seulement une perte de 10% dans le domaine 8-16 μm . L'action du nucléant se traduit par la formation dans le matériau d'un squelette microcristallin rigide. Cependant, s'il est possible d'obtenir par ce procédé des vitrocéramiques de chalcogénures ayant des propriétés optiques et thermo-mécaniques améliorées, il importe aussi de connaître la cinétique et le mécanisme de cette transformation afin d'adapter précisément les propriétés aux conditions spécifiques des applications; c'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés dans cette étude au problème de la cinétique de transformation verre-vitrocéramique dans ces matériaux.

Le mécanisme et la cinétique de la cristallisation des verres d'oxydes ont été largement étudiés (8, 9). Cependant peu d'études ont été consacrées aux verres de chalcogénures.

La dévitrification d'un verre par traitement thermique s'effectue suivant un processus en deux étapes: une première étape d'initiation (germination ou nucléation) au cours de laquelle des centres préférentiels ou nucléi sont formés dans la masse du verre; une seconde étape, caractérisée par

la croissance de cristaux à partir des germes précédemment formés.

Le verre de chalcogénure $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ que nous avons retenu pour notre étude, dévitrifie difficilement. Cela peut être en relation avec la position centrale qu'il occupe dans le domaine vitreux existant dans le système As-Ge-Se. Des essais préliminaires pour faire cristalliser ce verre conduisent à un matériau présentant une cristallisation intense et hétérogène. Un tel comportement signifie que les courbes de nucléation et de croissance du verre dans le diagramme représentant la variation de la vitesse (nucléation-croissance) en fonction de la température sont relativement proches et même se recouvrent dans un certain domaine de températures. Les deux phénomènes (nucléation-croissance) intervenant simultanément, la dévitrification est difficile à contrôler. Par ailleurs, il est possible que la nucléation s'amorce à partir de la surface du verre. Pour rendre la cristallisation contrôlable il faut donc que la nucléation se fasse dans tout le volume. Ce résultat a été obtenu en incorporant au verre un constituant convenablement choisi appelé agent nucléant.

I. Nucléation du verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ initiée par le séléniure de hafnium

Les verres de formule générale $x \text{HfSe} - (100 - x) \text{As}_{0,1}\text{Ge}_{0,3}\text{Se}_{0,6}$ avec $x = 0,1$ mole% ont été élaborés par fusion sous vide des différents constituants dans des ampoules de silice vitreuse. Après chauffage pendant 24 heures à 850°C afin d'assurer l'homogénéisation du liquide, les ampoules sont trempées à l'air.

L'examen en microscopie électronique et diffraction X du matériau ainsi élaboré révèle la présence d'un état vitreux.

1. Traitements thermiques de nucléation

Le verre étudié ayant une température de transformation vitreuse voisine de 340°C, les températures suivantes ont été choisies

pour les traitements de nucléation: 340–360–370–380°C avec des temps de traitement allant de 6 à 196 heures pour la température la plus basse. Les échantillons se présentent sous forme de petits cubes de 3 mm de côté. Après le traitement de nucléation, ils subissent un chauffage à 420°C pendant 2 heures dont le but est de faire croître les germes formés afin qu'ils puissent être observables en microscopie électronique.

2. Méthode de détermination du nombre de germes par unité de surface (N_a) et par unité de volume (N_v)

Le nombre de germes par unité de surface (N_a) a été déterminé par comptage à partir de micrographies électroniques relatives à des répliques de fractures d'échantillons ayant subi le traitement thermique de nucléation en deux étapes (nucléation-croissance).

Deux hypothèses ont été envisagées à propos de ce traitement thermique:

(a) Après le premier stade de nucléation, des germes sont formés dans le verre. Parmi ceux-ci, certains vont croître pour former de petits cristaux mais la plupart ne se redissolvent pas pendant le second stade de croissance.

(b) La vitesse de nucléation est négligeable à la température de croissance (420°C). En effet l'observation d'un échantillon traité uniquement à la température de croissance pendant 2 heures ne révèle pas la présence de germes.

La nucléation n'a pas été étudiée au-dessus de 380°C car la vitesse de croissance devenant importante, le comptage individuel des cristaux est difficile. Les temps de traitement de nucléation pour lesquels les cristaux observés sont achevés ont été éliminés afin de réduire les risques d'erreur de comptage.

La figure 1 représente une série de micrographies électroniques relatives à des matériaux traités à 340 et 380°C pendant des temps variables. Le nombre de cristaux

formés augmente avec la température et le temps de traitement.

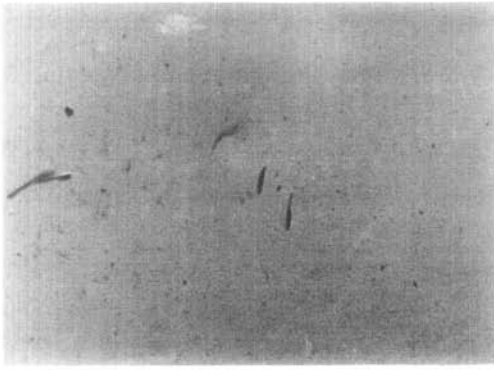
Ces cristaux identifiés par diffraction X correspondent au séléniure de germanium (GeSe_2) et se présentent sous forme d'aiguilles (ellipsoïde aplati). Pour déterminer le nombre de cristaux en volume (N_v), les micrographies électroniques ont été analysées selon la technique utilisée par Dehoff et Rhines (10) relative à une section plane quelconque d'un ellipsoïde aplati. Pour une température déterminée, on suppose que la forme des particules précipitées est constante et que seule la taille varie avec le temps de traitement.

3. Résultats expérimentaux

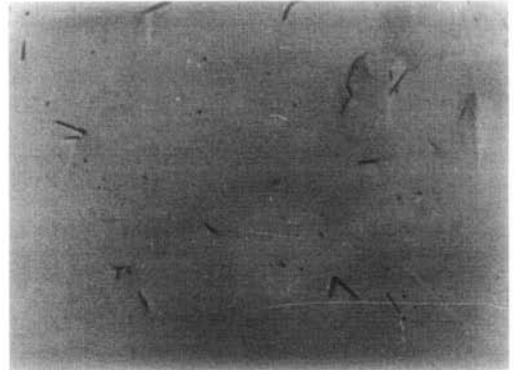
(a) *Période de latence.* Les variations de N_v en fonction du temps pour les températures étudiées sont représentées figure 2(a–d). Une période de latence est observée sur les courbes avant que le taux de nucléation stable soit atteint. Les courbes ne présentent pas de palier pour les longues durées, ce qui peut s'expliquer par le fait que des cristaux formés jouent le rôle de nucléant pour d'autres cristaux.

L'intersection de la partie linéaire des courbes avec l'axe des temps qui est égale à $(\pi^2\tau)/6$ détermine la valeur du temps de latence (τ) qui décroît quand la température croît. La vitesse de nucléation stable (I) est déterminée à partir de la pente de la partie linéaire des courbes. Les valeurs expérimentales obtenues pour le temps de latence indiquent que la nucléation non stationnaire du verre de chalcogénure $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ avec 0,1 mole% HfSe peut être décrite par la solution analytique proposée par Kaschiev (11). La figure 3 représente la variation de N_v/I en fonction de t/τ pour les températures de nucléation choisies ainsi que la courbe théorique. Un assez bon accord est obtenu entre les courbes expérimentales et théoriques. A partir d'une équation de la forme

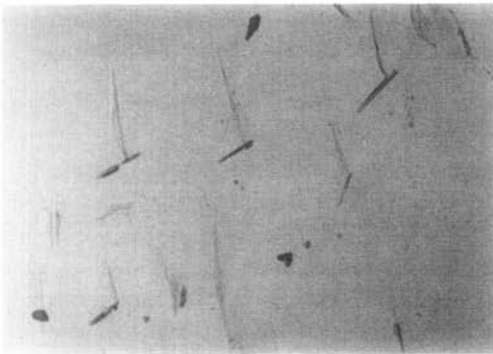
$$\tau = \text{cste} \exp \frac{\Delta G_D}{KT}, \quad (1)$$



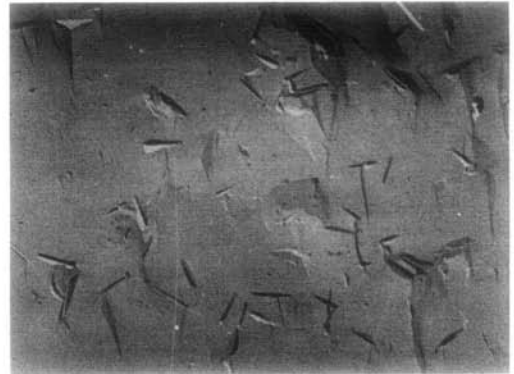
(15h) $G \times 3.10^3$



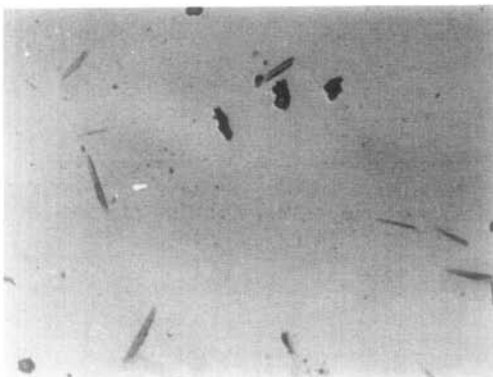
(6h) $G \times 3.10^3$



(30h) $G \times 3.10^3$

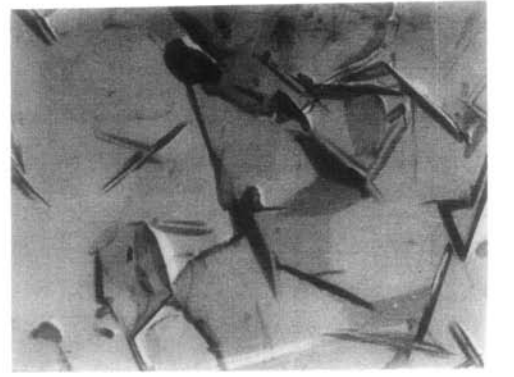


(14h) $G \times 3.10^3$



(70h) $G \times 3.10^3$

a



(32h) $G \times 10^4$

b

FIG. 1. Evolution du nombre de cristaux en fonction de la température et du temps. (a) 340°C: 15, 30, 70 heures; (b) 380°C: 6, 14, 32 heures.

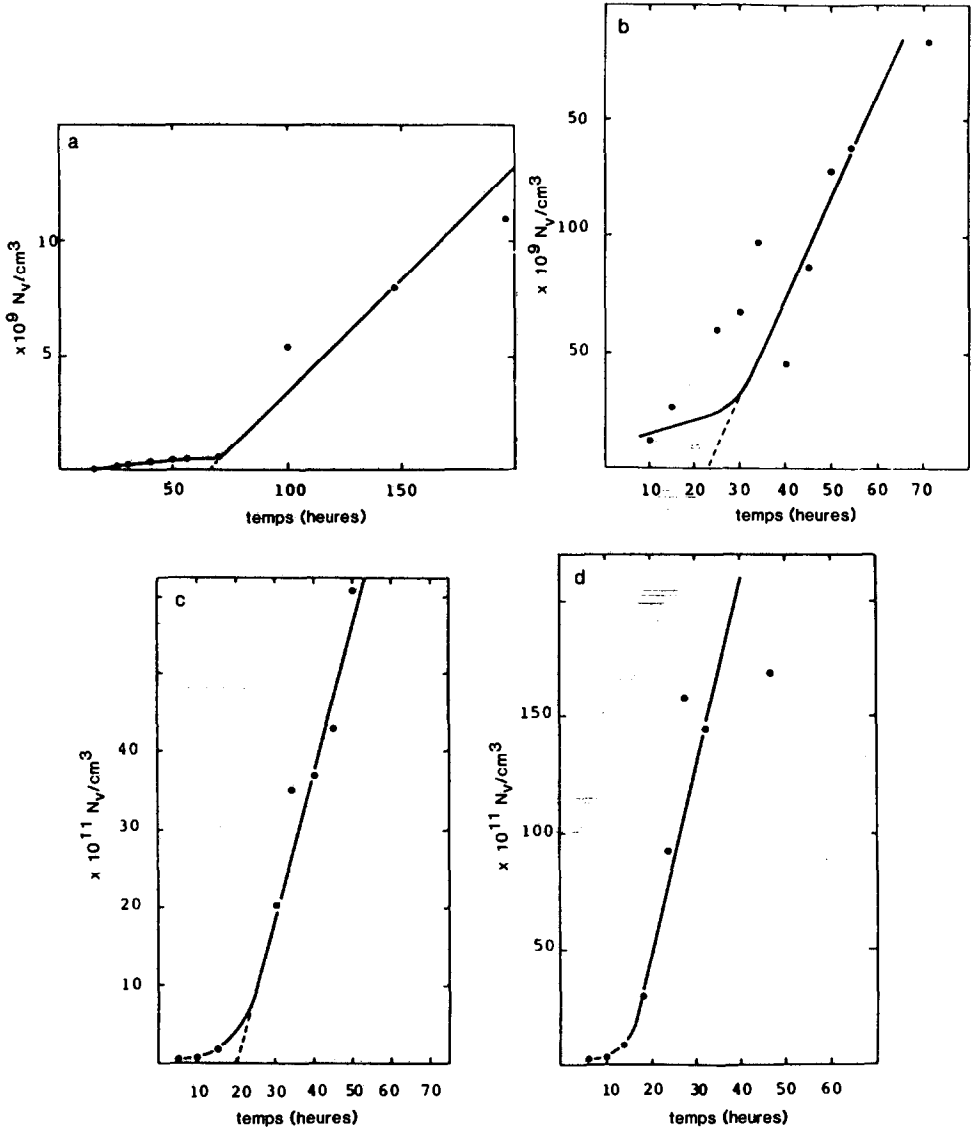


FIG. 2. Variation du nombre de germes par unité de volume N_v en fonction du temps de traitement thermique: (a) 340°C; (b) 360°C; (c) 370°C; (d) 380°C.

avec ΔG_D : barrière cinétique de nucléation
 K : cste de Boltzmann
 T : température,
 relative à la variation de τ avec la température et en traçant le graphe $\log \tau$ en fonction de $1/T$, la barrière cinétique de nucléation a été déterminée par la pente de la droite (figure 4): $\Delta G_D = 33,17 K_{cal}/mole$.

(b) *Vitesse de nucléation stable.* La vitesse de nucléation stable (I) pour chaque température étudiée a été déterminée; la courbe représentant la variation de cette vitesse en fonction de la température (figure 5) à l'allure classique d'une courbe en cloche avec un maximum situé à 370°C.

(c) *Discussion.* Nous avons tenté d'in-

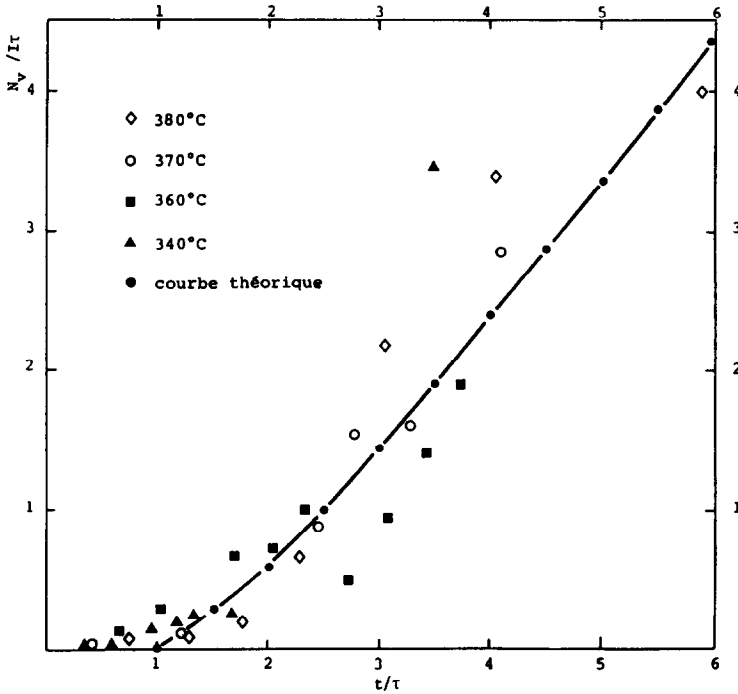


FIG. 3. Variation de $N_v/I\tau$ en fonction de t/τ : comparaison entre les données expérimentales et la courbe théorique pour la nucléation transitoire.

interpréter les résultats de nucléation par la méthode basée sur les données de la viscosité.

D'après la théorie classique de nucléation de Volmer et Weber (12), le nombre de nucléi (I) formés par unité de volume de la matrice par unité de temps dans des conditions constantes est donné par l'équation:

$$I = A \exp - \left(\frac{\Delta G_D + W^*}{KT} \right). \quad (2)$$

A étant un facteur pré-exponentiel, W^* la barrière thermodynamique, ΔG_D la barrière cinétique de nucléation et K la constante de Boltzmann.

En admettant que le processus de diffusion à l'interface entre le liquide et le cristal dans une matrice est comparable à celui de l'écoulement visqueux et en utilisant l'équation de Stokes-Einstein, l'équation (2) peut se mettre sous la forme,

$$I = \frac{A_\eta}{\eta} T \exp \left(\frac{-W^*}{KT} \right), \quad (3)$$

avec η la viscosité du liquide et $A_\eta = KT/(3\pi\lambda D_0)$, λ étant la distance de saut atomique, D_0 une constante $\approx \nu_0$ (fréquence de vibration atomique).

Par ailleurs nous disposons uniquement des valeurs de la viscosité du verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ de Nemilov (13). Or dans notre cas, le verre étant nucléé avec 0,1 mole% HfSe il était important de savoir si ces résultats étaient valables pour notre verre. A partir de ceux-ci et de l'équation de Fulcher, nous avons vérifié que les valeurs de viscosité précédentes étaient applicables au verre dopé par l'agent nucléant à toute température. L'utilisation de l'équation générale de nucléation nécessite l'évaluation de l'énergie libre de formation d'un embryon (ΔG), laquelle est donnée avec

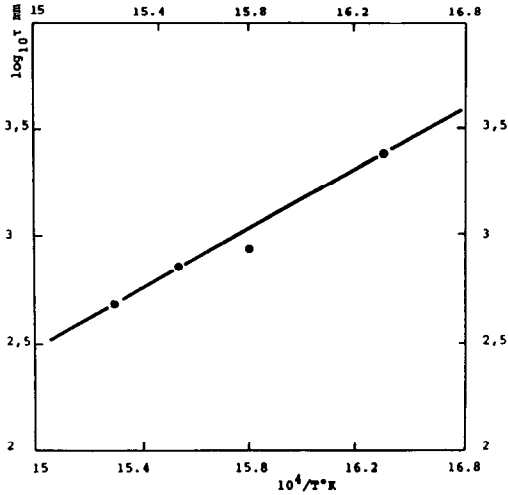


FIG. 4. Variation du temps de latence τ en fonction de la température.

une bonne approximation par l'expression:

$$\Delta G = -\Delta H_f \frac{T_m - T}{T_m} \quad (4)$$

ΔH_f étant la chaleur de fusion par mole à la température de fusion T_m . La valeur de ΔH_f est déterminée à partir du rapport

$$\beta \approx \frac{\Delta H_f}{RT_m} \approx \frac{\Delta S_f}{RT} \quad (5)$$

R étant la constante des gaz parfaits. Ce rapport ayant une valeur voisine de 10 pour les verres complexes (14), nous avons fixé $\beta = 9,5$ pour notre verre. Nous montrerons un peu plus loin dans l'étude de la cristallisation du verre que cette valeur peut être envisagée raisonnablement. A partir de ΔG , la valeur de ΔG_v est obtenue et la variation de $\ln(I_\eta/T)$ en fonction de $1/T\Delta G_v^2$ (figure 6) est une droite dont l'intersection avec l'axe Y permet de tirer $\ln A_\eta$ d'où A_η . En considérant l'équation:

$$A_\eta = \frac{Ah}{3\pi\lambda^3 T} \quad (6)$$

Nous en déduisons $A = 4,14 \times 10^{36} \text{ m}^{-3} \text{ sec}^{-1}$, en prenant $\lambda = V^{1/3} = 11,18 \text{ \AA}$ (V

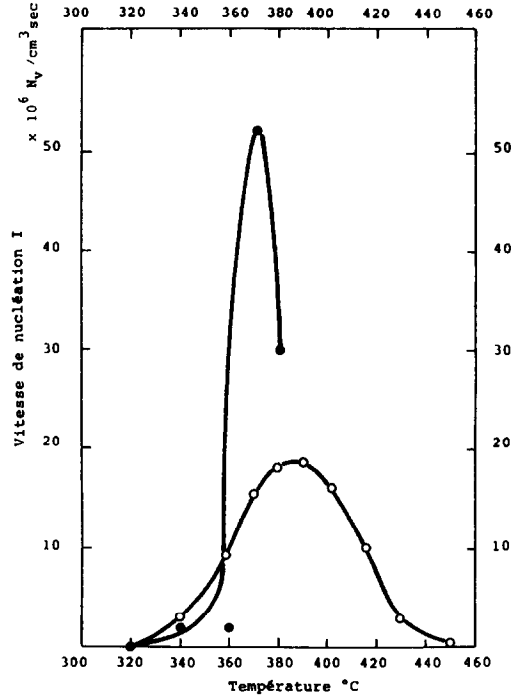


FIG. 5. Variation de la vitesse de nucléation I du verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ en fonction de la température. \circ , Théorique; \bullet , expérimental.

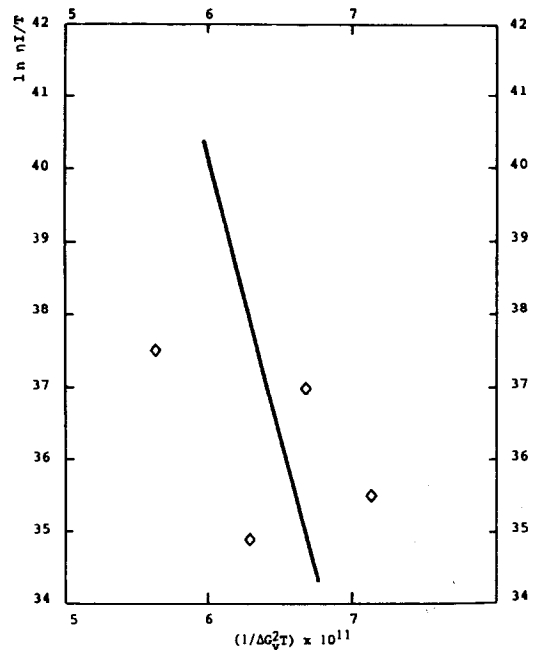


FIG. 6. Variation $\log I_\eta/T$ en fonction de $1/\Delta G_v^2 T$.

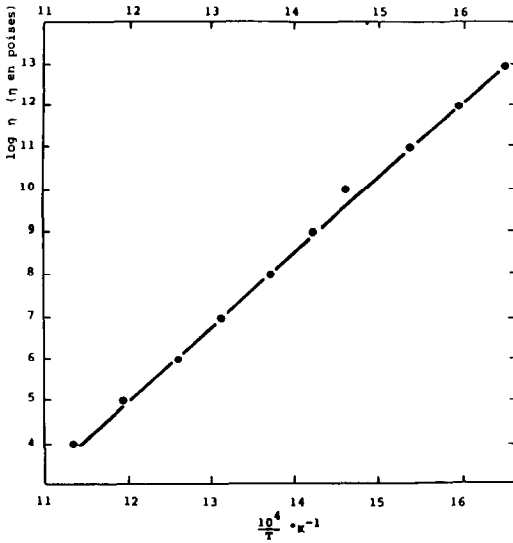


FIG. 7. Variation de la viscosité (\log) du verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ en fonction de $1/T$.

étant le volume unitaire de $GeSe_2$). Une valeur théorique approchée de A a pu être obtenue à partir de l'équation

$$A = N_v(KT/h), \quad (7)$$

N_v étant le nombre de formules unitaires par unité de volume du liquide.

Dans ces conditions: $A = 9,46 \times 10^{39} \text{ m}^{-3} \text{ sec}^{-1}$ en considérant une température moyenne de 362°C .

L'équation

$$A = 2N_v V^{1/3} \left(\frac{KT}{h} \right) \left(\frac{\sigma}{KT} \right)^{1/2} \quad (8)$$

conduit à une valeur théorique plus précise $A = 2,42 \times 10^{40} \text{ m}^{-3} \text{ sec}^{-1}$. Les valeurs de A obtenues par trois méthodes différentes sont du même ordre de grandeur.

Par ailleurs à partir de la pente de la droite de la figure 6, σ , l'énergie interfaciale a été déterminée. La valeur obtenue est de 11 mJ/m^2 .

Les valeurs de A et σ portées dans l'équation (3) permettent de tracer la courbe théorique de nucléation pour le

verre étudié (Figure 5). Les courbes de nucléation théoriques et expérimentales ont la même allure avec un maximum voisin. Par contre, elles présentent un décalage en intensité qui pourrait être dû aux incertitudes sur la valeur du rapport β et sur la validité de l'équation de Stokes-Einstein.

En portant les valeurs de A et σ déterminées par la méthode utilisant les données de viscosité, dans l'équation générale de nucléation, nous avons obtenu pour ΔG_D une valeur de $35,14 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$. Cette valeur est comparable à celle calculée précédemment à partir du temps de latence ($\Delta G_D = 33,17 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$).

La méthode basée sur les données de viscosité et l'équation générale de nucléation, peuvent donc être utilisées pour décrire le phénomène de nucléation dans notre verre.

Remarque. La viscosité (η) d'un verre s'exprime aussi sous la forme d'une équation de type Arrhénius. En supposant une analogie entre le phénomène de viscosité et le processus de transport donnant naissance à un nucléus, la pente du graphe $\log \eta$ en fonction de $1/T$ doit être comparable à celle du graphe $\log \tau$ en fonction de $1/T$. Le graphe $\log \eta$ en fonction de $1/T$ tracé à partir de données de Nemilov (13) pour le verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ est une droite (figure 7) dont la pente conduit à une valeur de ΔG_η de $84 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$, valeur très différente de celle obtenue pour ΔG_D . Cet écart s'explique par la présence du sélénure de hafnium dans le verre étudié; le rôle du nucléant étant d'abaisser la barrière cinétique de nucléation par création de défauts.

4. Mécanisme de la nucléation

Le fait que le germanium, l'arsenic et le sélénium soient des éléments des groupes IV, V et VI de la même période de la classification périodique, détermine le caractère covalent de l'interaction entre leurs atomes. Cela se traduit par une zone étendue de formation de verres dans le système As-Ge-Se pratiquement la plus grande parmi

celles observées dans les systèmes ternaires de chalcogénures étudiés.

Des calculs thermochimiques approchés (15) indiquent que dans le système ternaire As-Ge-Se, le domaine de formation de verres peut être divisé en plusieurs secteurs caractérisés par des proportions variables en unités structurales différentes et par conséquent ayant des propriétés physiques et chimiques distinctes.

Le verre étudié $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ est essentiellement constitué d'unités structurales $GeSe_{4/2}$ (85%) et $AsAs_{3/3}$ (15%) (16). Les unités structurales $GeSe_{4/2}$ sont des tétraèdres groupés en "clusters" répartis uniformément et reliés par des groupements $AsAs_{3/3}$ ou des chaînes As-Se (17). D'après Borisova (15), les verres de chalcogénures du système As-Ge-Se situés au milieu de la zone vitreuse traités entre 200 et 500°C ne cristallisent pas même après deux mois de traitement. La liaison entre l'arsenic et les groupements $GeSe_{4/2}$ est donc forte. Dans le cas du verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ étudié, l'introduction de HfSe comme nucléant entraînerait la rupture de certaines de ces liaisons, ce qui permettrait aux unités structurales $GeSe_{4/2}$ de se regrouper dans la matrice et de provoquer la dévitrification du verre. Si la quantité de HfSe introduite dans le verre croît progressivement, après rupture des liaisons entre les groupements $GeSe_{4/2}$ et l'arsenic, l'excès de HfSe va réagir avec le sélénium pour former $HfSe_2$ comme cela a été observé sur des verres contenant 2 mole% HfSe. Ces hypothèses sur le mécanisme de la nucléation ont été envisagées à la suite de l'étude que nous avons effectuée antérieurement sur la vitrocéramisation de ce verre et à partir d'observations en microscopie électronique ayant conduit aux conclusions suivantes:

1. L'addition de 0,1 mole% HfSe au verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ provoque une nucléation uniforme dans toute la masse vitreuse. En effet, on observe dans les matériaux la

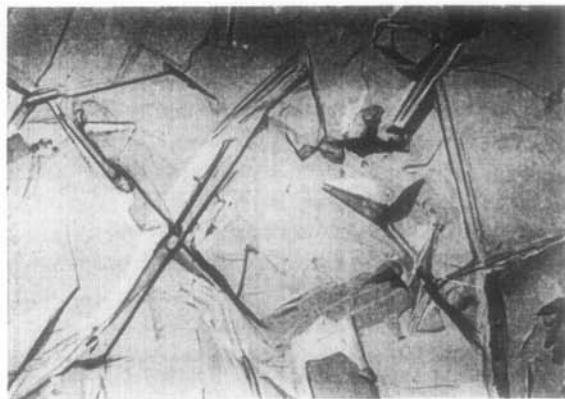
présence de cristaux de $GeSe_2$ bien individualisés distribués dans toute la matrice.

2. L'examen en microscopie électronique d'un verre contenant 4 mole% HfSe révèle la présence de cristaux allongés de $HfSe_2$. Autour de chaque cristal on observe la présence d'une zone appauvrie, distincte du reste de la matrice et dont l'un des constituants (sélénium) aurait été drainé par le nucléant HfSe pour former $HfSe_2$. Il n'y a pas de cristaux de $GeSe_2$ qui croissent à partir des cristaux de $HfSe_2$ et il n'est donc pas possible de mesurer un angle de mouillage entre les deux types de cristaux. Le séléniure de Hafnium introduit dans le verre ne joue donc pas le rôle de support pour les cristaux de $GeSe_2$.

Ces observations nous conduisent à penser que dans la nucléation du verre de chalcogénure $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ par le séléniure de hafnium, l'agent nucléant introduit en faible quantité agit sur la structure du verre.

II. Étude du phénomène de croissance

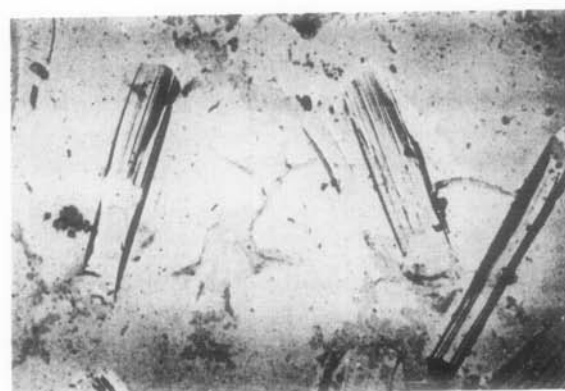
Les échantillons sous forme de petits cubes de 5 mm de côté subissent des traitements thermiques à des températures comprises entre 400 et 594°C, pendant des temps déterminés, dans des ampoules de pyrex sous vide. Des répliques de carbone sont ensuite effectuées sur des fractures fraîches des échantillons ainsi traités pour examen en microscopie électronique en transmission. Les cristaux de $GeSe_2$ qui se développent lors de la cristallisation du verre (figure 8) ont une forme aciculaire. La longueur des aiguilles a été choisie comme paramètre pour suivre le phénomène de croissance et leur mesure réalisée à l'aide d'une table à digitaliser a été effectuée sur les plus grandes d'entre elles. Les cristaux ont une morphologie facettée et leur forme en aiguille implique que la croissance se fait dans deux directions. La figure 9 représente la variation de la longueur des cristaux en fonction du temps pour les différentes tem-



Grossissement x 5.10^3 (a)



Grossissement x 2.10^3 (b)



Grossissement x 2.10^3 (c)

FIG. 8. Micrographies électroniques du verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ + 0,1 mole% HfSe traité à: (a) 450°C (10 heures); (b) 500°C (8 heures); (c) 594°C (9 heures).

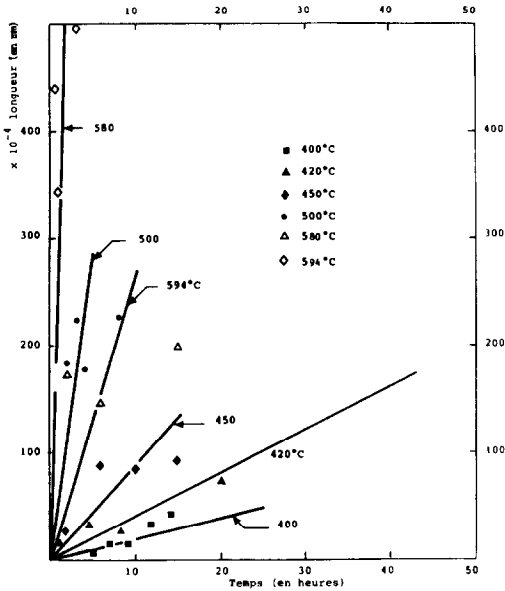


FIG. 9. Variation de la longueur des cristaux en fonction du temps pour les différentes températures étudiées.

températures étudiées. On observe une variation pratiquement linéaire de la longueur des cristaux en fonction du temps de traitement thermique.

1. Taux de croissance

Le taux de croissance (U) pour chaque température est déterminé par la pente des droites du graphe précédent. Les variations du taux de croissance en fonction de la température ou de la surfusion ont une allure de courbe en "cloche" (figure 10). Pour les petites surfusions, la courbe est limitée par la température de fusion et pour les grandes surfusions, par la viscosité. Le taux de croissance augmente avec la diminution de ΔT , passe par un maximum à 580°C, puis décroît à nouveau. L'allure de cette variation résulte de la compétition entre la force d'avancement de la cristallisation, qui croît avec l'augmentation de la surfusion et la mobilité des molécules, qui diminue. Les paramètres importants pour décrire la

cinétique de croissance d'un verre sont d'une part, l'entropie de fusion ΔS_f et d'autre part, la viscosité dans le domaine de surfusion. Pour le verre de chalcogénure $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$, bien que nous disposions des valeurs de la viscosité dans le domaine de températures (333-609°C) publiées par Nemilov (13), il n'existe aucune valeur de ΔS_f . Néanmoins à partir de la valeur du rapport β (équation (5)) précédemment fixée à 9,5 nous avons pu obtenir pour ce verre dont la température de fusion est de 625°C, une valeur de ΔS_f .

2. Analyse des résultats de croissance

Le taux de croissance réduit défini par l'équation

$$U_R = \left[\frac{U\eta}{1 - \exp\left(\frac{-\Delta H_f \Delta T}{RT T_m}\right)} \right] \quad (9)$$

a été déterminé pour le verre nucléé avec 0,1 mole% HfSe à partir des données de

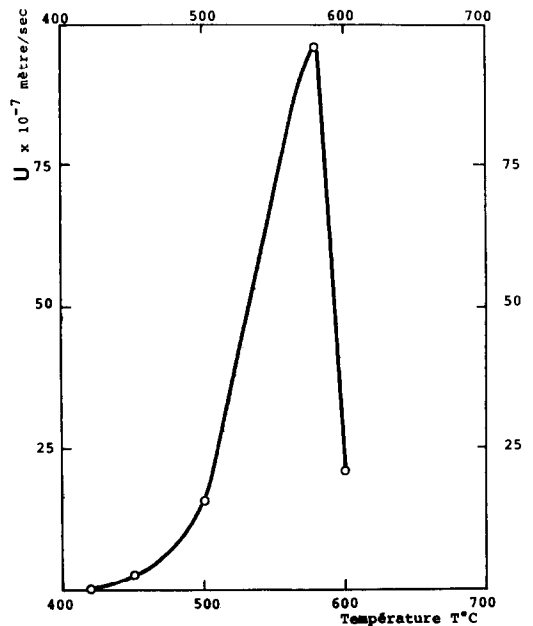


FIG. 10. Variation du taux de croissance en fonction de la température.

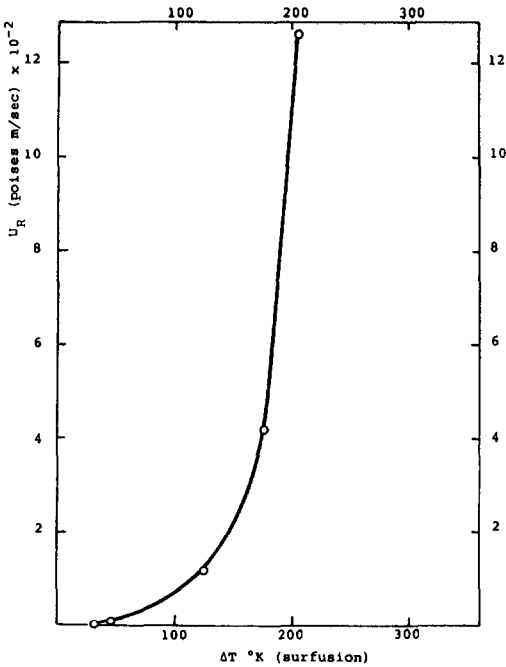


FIG. 11. Variation du taux de croissance réduit en fonction de la surfusion.

viscosité et de la valeur de ΔH_f , calculée par l'équation (5). La figure 11 représente la variation de U_R en fonction de la surfusion (ΔT). Par ailleurs U_R étant relié à la fraction de sites de croissance sur l'interface, il en résulte que celle-ci augmente avec la surfusion. Cette variation est analogue à celle de certains matériaux dont l'entropie de fusion est élevée (18); en effet la courbe U_R en fonction de ΔT ayant une courbure positive, le mécanisme de croissance est régi par une nucléation de surface et le taux de croissance est donné par l'équation:

$$U = A\nu \exp(-B/T\Delta T). \quad (10)$$

A et B étant des constantes et ν un facteur de fréquence de transport à travers l'interface cristal-liquide. En considérant la dépendance du processus de transport des atomes à travers l'interface en fonction de la température analogue à celle observée

dans l'écoulement visqueux, le facteur de fréquence ν est donné

$$\nu = \frac{b}{\eta}, \quad (11)$$

avec η la viscosité et b un facteur évalué à partir de l'expression dérivée de la relation de Stokes-Einstein:

$$b = \frac{10 KT}{3\pi\lambda^3}. \quad (12)$$

A partir des équations (10) et (11), la variation de $\log U_\eta$ en fonction de $1/T\Delta T$ (figure 12) est une droite avec une pente négative égale à B et l'intersection avec l'axe des ordonnées donne la valeur de A . Ce type de variation correspond au cas prévu par les modèles où intervient un mécanisme de nucléation par la surface.

Les valeurs de A et B portées dans les équations (9) et (10), nous ont permis de calculer le taux de croissance U_R théorique dans le domaine de températures de croissance (figure 13). La comparaison des va-

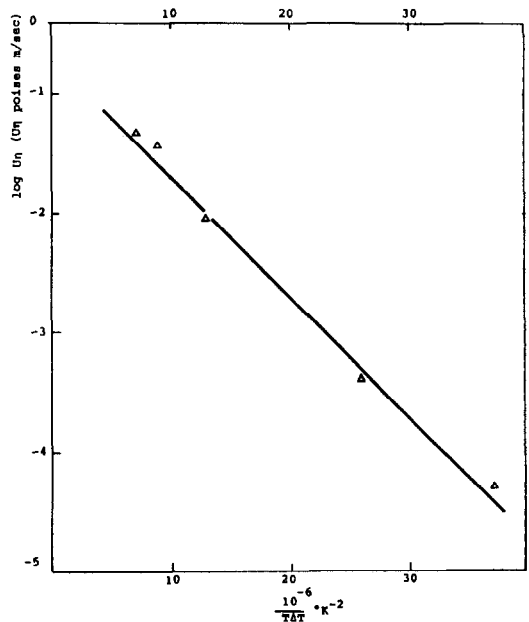


FIG. 12. Variation du produit (log taux croissance · viscosité) en fonction de $1/T\Delta T$.

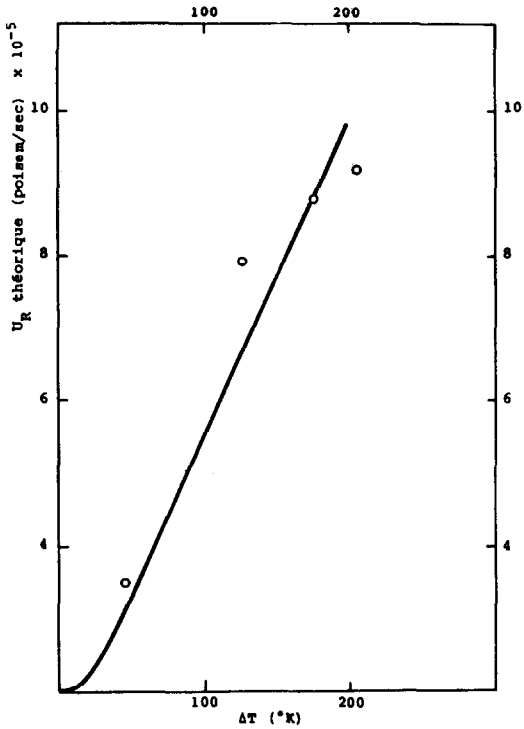


FIG. 13. Variation du taux de croissance réduit théorique en fonction de la surfusion (ΔT).

leurs expérimentales et théoriques des taux de croissance U_R montre que ces dernières sont plus faibles que les valeurs expérimentales. Bien que l'allure des courbes soit comparable, l'utilisation de l'équation de Stokes-Einstein entraîne des écarts entre les valeurs calculées et expérimentales dans le domaine de croissance.

Des essais de simulation par ordinateur (19) de la croissance cristalline suggèrent que le graphe U_η en fonction de ΔT est fonction de l'entropie de fusion des matériaux. La courbe correspondante au verre considéré se place à l'intérieur d'un faisceau de courbes relatives à des matériaux dont les entropies de fusion sont comprises entre 6,2 et 10,7 R (figure 14). L'hypothèse que nous avons envisagée selon laquelle l'entropie de fusion du verre étudié serait voisine de 9,5 R est donc raisonnable.

3. Energie d'activation de croissance

La figure 15 représente la variation de la vitesse de croissance ($\log U$) en fonction de

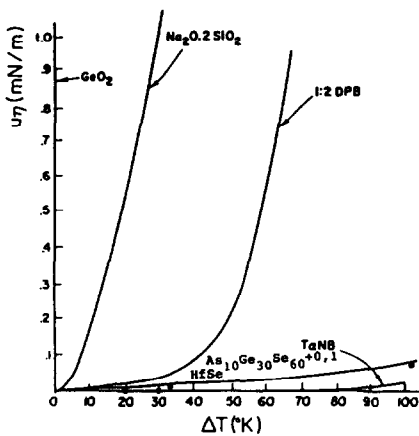


FIG. 14. Variation du produit (taux de croissance \cdot viscosité) en fonction de la surfusion pour GeO_2 ($\Delta S_f/R = 1,3$); $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\Delta S_f/R = 4$); 1,2 diphenylbenzene ($\Delta S_f/R = 6,2$); tri- α naphthylbenzene ($\Delta S_f/R = 10,7$) (23) et verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60} + 0,1$ mole% HfSe ($\Delta S_f/R = 9,5$).

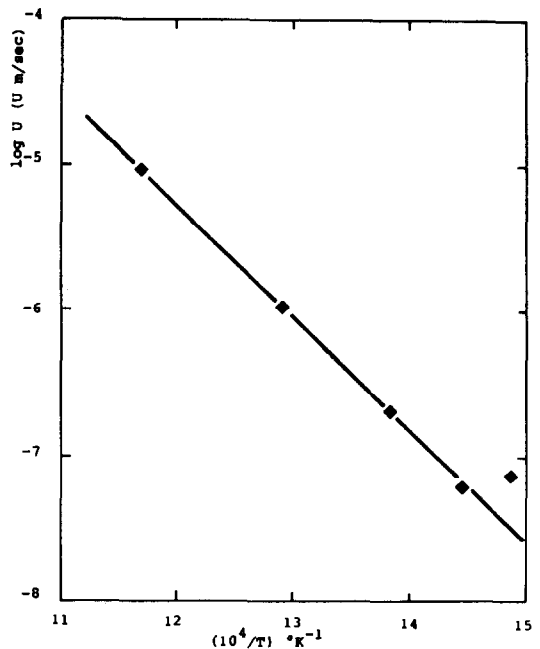


FIG. 15. Variation de la vitesse de croissance ($\log U$) en fonction de $1/T$.

la température ($1/T$). Cette variation est décrite par une équation de type Arrhénius $U = U_0 \exp(-\Delta h_g/RT)$. La pente de la droite définit la valeur de l'énergie d'activation de croissance ($\Delta h_g = 37 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$). Cette valeur de Δh_g est différente de celle estimée pour le verre sans nucléant dans le cas de l'écoulement visqueux ($84 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$) dans le même domaine de température. En fait, dans le cas du verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ sans nucléant l'énergie d'activation pour l'écoulement visqueux va servir à :

(1) Couper les liaisons entre As et Se; d'après Ast *et al.* (20), l'énergie de liaison entre ces atomes est de $36,9 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$.

(2) Assurer l'acheminement des atomes vers l'interface.

Dans le cas du verre nucléé, nous admettons que les liaisons As-Se sont coupées par le séléniure de hafnium introduit; l'énergie d'activation correspondante à l'écoulement visqueux aura donc uniquement à assurer le déplacement des atomes vers l'interface et sa valeur, diminuée de l'énergie de rupture de liaisons fournie par le nucléant, ne sera donc pas trop éloignée de celle obtenue pour Δh_g . Par ailleurs, Eichhorn et Frischat (21) dans une étude sur l'autodiffusion du Se^{75} , As^{73} et Ge^{71} observé que le coefficient d'autodiffusion ne varie pas d'un verre à l'autre dans le système As-Ge-Se.

L'énergie d'activation de diffusion pour le sélénium dans le verre $\text{As}_{30}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}$ étant égale à $Q = 16,67 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$, pour former GeSe_2 , une énergie de l'ordre de $33 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$ sera donc nécessaire c'est à dire une valeur voisine de celle obtenue.

III. Détermination du taux de cristallisation

1. Mesures quantitatives par diffraction X

L'évaluation de la cristallisation dans les matériaux en fonction d'une part de la température et d'autre part du temps de traite-

ment thermique a été effectuée par la méthode quantitative de diffraction des rayons X.

Les échantillons de verre d'environ 2 g (ayant la forme d'un cube de 5 mm de côté) sont traités thermiquement dans une ampoule de pyrex sous vide dans un domaine de températures compris entre 400 et 594°C pendant des temps allant de 0 à 240 heures.

A la fin de chaque traitement thermique, l'échantillon est trempé à l'air. Les spectres de diffraction X de ces matériaux révèlent la présence unique de la phase cristalline GeSe_2 . L'évaluation du taux de cristallinité est réalisée à partir de l'intensité de la raie la plus intense du spectre (020), qui par ailleurs se trouve bien isolée. Cette intensité est mesurée par comptage entre deux valeurs angulaires de 2θ ($10^\circ < 2\theta < 20^\circ$) situées de part et d'autre du pic de diffraction. La valeur du fond continu est soustraite par extrapolation de l'intensité de la raie. Plusieurs traitements thermiques effectués sur le verre en faisant varier la température et le temps font apparaître que la cristallisation maximale est atteinte après un traitement de 3 heures à 544°C (intensité maximale soit 100% pour la raie (020) du spectre de diffraction X). Les taux de cristallisation des autres verres traités thermiquement sont déterminés par rapport à cette intensité maximale.

2. Résultats expérimentaux et discussion

(a) *Evolution de la fraction cristallisée dans les verres en fonction du temps et de la température de traitement thermique.* La figure 16 représente une série de courbes relatives à la variation du taux de cristallisation en fonction du temps pour différents traitements thermiques appliqués au verre étudié.

Les courbes ont une allure sigmoïdale, avec pour certaines une période de latence d'autant plus grande que la température de traitement thermique est faible. La fraction transformée y croît avec le temps de traite-

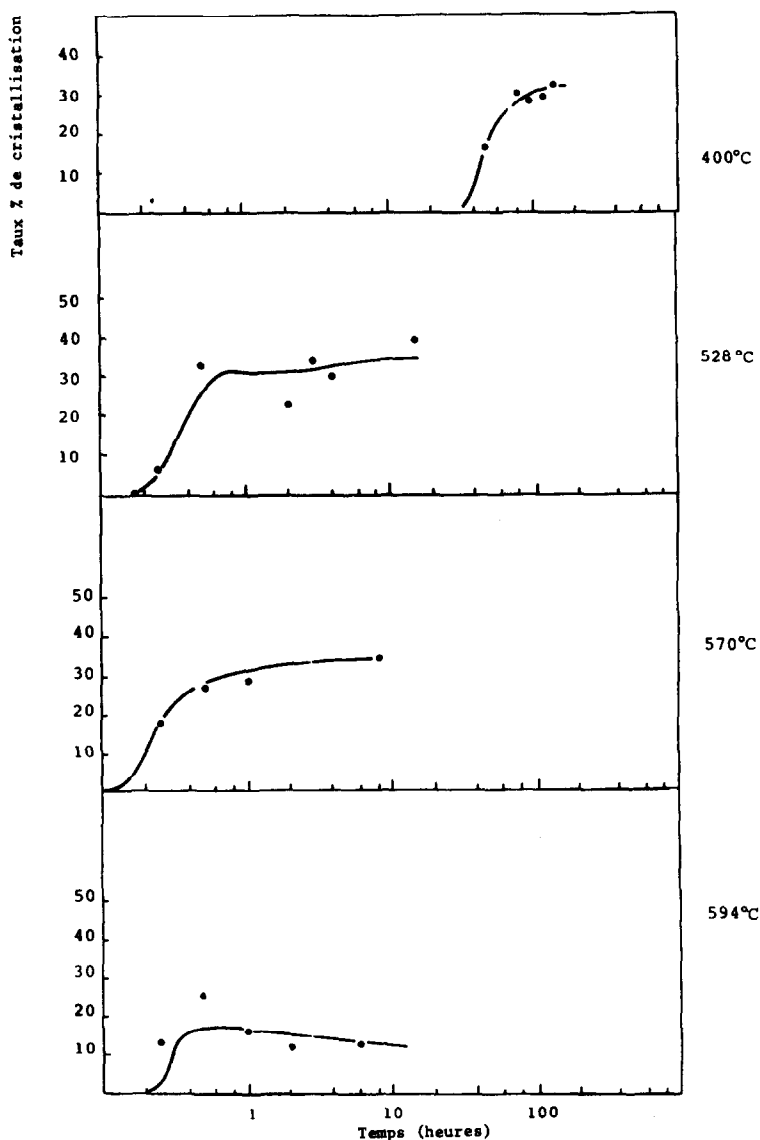


FIG. 16. Variation du taux de cristallisation du verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60} + 0,1 \text{ mole\% HfSe}$ en fonction du temps pour différentes températures.

ment, puis devient constante. Cette quantité y est aussi une fonction croissante de la température, ainsi la fraction cristallisée $y = 20\%$ est atteinte après 55 heures de traitement à 400°C et seulement après 17 minutes à 570°C .

(b) Relation avec l'équation de Johnson-Mehl-Avrami. La cinétique de cristallisa-

tion englobant les processus de nucléation et de croissance, nous avons tenté d'interpréter nos résultats expérimentaux à partir de l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (J.M.A.) L'utilisation de cette équation suppose que:

—la transformation cristalline s'effectue dans des conditions isothermes;

TABLEAU I

Températures (°C):	400	420	450	500	514	528	544	550	564	570
n J.M.A.	0,7773	0,5947	0,8337	1,0940	1,8031	3,7155	1,9693	0,6296	0,5790	0,4646
k J.M.A.	$1,73 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$4,01 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$4,79 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-3}$	$9,16 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$9,08 \times 10^{-6}$

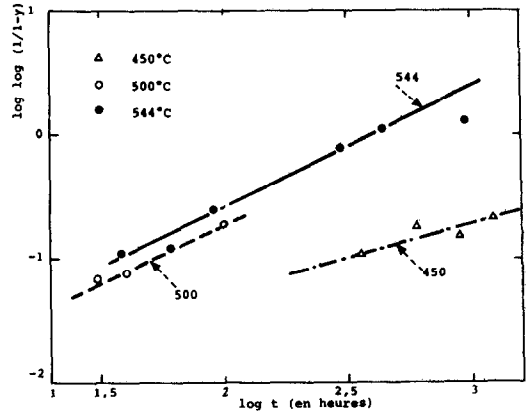


FIG. 17. Variation de la fraction cristallisée en fonction du temps (équation de Johnson-Mehl-Avrami) pour différentes températures.

- la nucléation est aléatoire;
- le taux de croissance est constant pendant la transformation cristalline.

Les trois conditions sont satisfaites lors du traitement thermique du verre. La figure 17 représente les variations de $\log \log (1/(1-y))$ en fonction de $\log t$ pour le verre $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ avec 0,1 mole% HfSe, traité à différentes températures. Les droites obtenues par la méthode des moindres carrés montrent que la cristallisation suit l'équation de J.M.A. A partir de la pente de ces droites, nous avons calculé n (indice d'Avrami) et leur intersection avec l'axe des temps détermine le taux de réaction K . En reportant les valeurs de n et K dans l'équation de J.M.A. nous avons calculé le taux de cristallisation théorique. Sur la figure 18 sont représentées les courbes théorique et expérimentale du taux de cristallisation en fonction du temps pour la température de 544°C. Les deux courbes obtenues sont assez voisines.

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées les valeurs de n et de K pour les températures étudiées. Dans le domaine de températures (400–450°C) l'indice

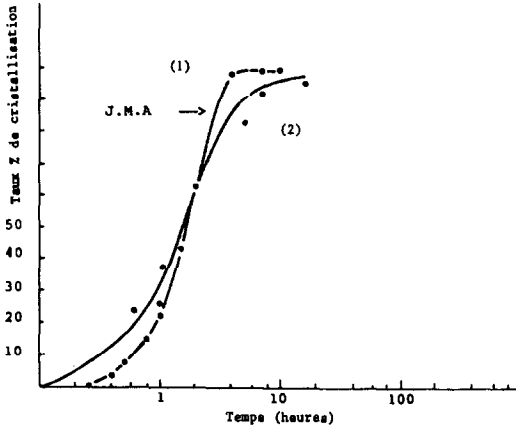


FIG. 18. Variation du taux de cristallisation en fonction du temps pour $T = 544^{\circ}\text{C}$: 1, courbe théorique; 2, courbe expérimentale.

d'Avrami moyen est inférieur à l'unité (0,74).

Dans le domaine compris entre 500 et 528°C , l'indice d'Avrami croît avec la température. La variation de n avec la température pourrait signifier que les taux de nucléation, de croissance et la morphologie de croissance ne sont pas constants en fonction du temps dans ce domaine de température; or nous avons montré que le taux de croissance est constant avec le temps dans le domaine ($400-594^{\circ}\text{C}$) et que le processus de croissance est contrôlé par l'interface. Il en résulte que la variation de n avec la température doit être attribuée uniquement à la variation du taux de nucléation avec le temps.

A partir de 544°C la valeur de n décroît avec la température. Par ailleurs, la variation de K avec la température est décrite par une expression de type Arrhénius. Pour le verre étudié cette variation est de même type et le graphe $\log K$ en fonction de $1/T$ (figure 19) est une droite dont la pente détermine l'énergie d'activation globale apparente de cristallisation:

$$(E = 68 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}).$$

Cette énergie d'activation pouvant être exprimée selon (22) par l'équation:

$$E \approx \frac{2\Delta h_g + \Delta h_n}{n}, \quad (13)$$

avec Δh_g : énergie d'activation de croissance

Δh_n : énergie d'activation de nucléation

et le facteur 2 correspondant à une croissance à deux dimensions.

En considérant une valeur moyenne de n égale à 1,47 et en reportant les valeurs de Δh_n et Δh_g déterminées précédemment dans cette équation, on obtient une valeur de $E = 78 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$ proche de la valeur calculée pour l'énergie d'activation globale de cristallisation.

La cinétique de cristallisation du verre $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ nucléé avec 0,1 mole% HfSe suit donc l'équation de J.M.A.

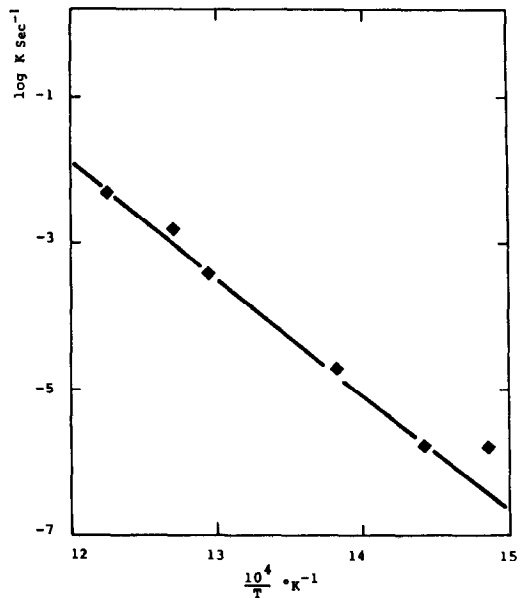


FIG. 19. Variation du taux de réaction en fonction de $1/T$.

Conclusion

L'étude du phénomène de nucléation dans le verre de chalcogénure $\text{As}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ nucléée avec 0,1 mole% HfSe fait ressortir les points suivants:

—La nucléation se caractérise par une période de latence.

—La variation du temps de latence suit la solution analytique proposée par Kashiev.

—Le calcul de l'énergie interfaciale conduit à la valeur de $\sigma = 11 \text{ mJ/m}^2$.

—Le facteur pré-exponentiel A dans l'équation générale de nucléation a été déterminé expérimentalement:

$$A = 4,14 \times 10^{36} \text{ m}^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

—La valeur calculée de la barrière cinétique de nucléation $\Delta G_D = 33 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$ est plus faible que celle obtenue à partir de la viscosité exprimée sous la forme d'une équation de type Arrhénius, ce qui peut s'expliquer par l'action de l'agent nucléant HfSe .

—Le phénomène de nucléation peut être décrit par la méthode basée sur les données de la viscosité et l'équation générale de nucléation.

—Une hypothèse sur le mécanisme de la nucléation a été envisagée. La présence dans le verre de l'agent nucléant peut provoquer la rupture de certaines liaisons dans la structure ce qui à pour effet de libérer les unités stœchiométriques constituantes ($\text{GeSe}_{4/2}$) et permettre leur regroupement pour former) à en lever des microcristaux de GeSe_2 .

—L'étude du phénomène de croissance révèle que celle-ci est régie par une nucléation de surface. La morphologie des cristaux formés (GeSe_2) est facettée.

—L'énergie d'activation de croissance (ΔH_g) est de $37 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$.

—La fraction cristallisée varie avec le temps de traitement thermique de façon

sigmoïdale pour chaque température étudiée.

—La cinétique de cristallisation suit l'équation de Johnson-Mehl-Avrami. L'énergie d'activation globale de transformation cristalline déterminée expérimentalement est de $68 \text{ K}_{\text{cal}}/\text{mole}$.

Bibliographie

1. G. TILLOCA ET J. ZARZYCKI, *Verres Refract.* **35**(6), 983 (1981).
2. C. REVELLAT, Thèse Docteur-Ingénieur Physique des Matériaux, Montpellier (1981).
3. D. HEMEDA ET G. TILLOCA, *J. Phys. Colloq. C 9* (supplément au No. 12), T 43243 (1982).
4. D. HEMEDA ET G. TILLOCA, *Proc. SPIE*, **400**, 44 (1983).
5. G. TILLOCA, C. REVELLAT, J. CHENG, D. HEMEDA ET J. ZARZYCKI, "NATO Advanced Workshop: Strength of Inorganic Glass," p. 525, Plenum, New York (1985).
6. J. CHENG, G. TILLOCA, ET J. ZARZYCKI, *J. Mater. Sci.* **16**, 2531 (1981).
7. J. CHENG, G. TILLOCA, ET J. ZARZYCKI, *J. Non-Cryst. Solids* **52**, 249 (1982).
8. P. F. JAMES, *Phys. Chem. Glasses* **15**(4), 95 (1974).
9. E. G. ROWLAND ET P. F. JAMES, *Phys. Chem. Glasses* **20**(1), 1 et 9 (1979).
10. R. T. DEHOFF ET F. N. RHINES, *Trans. Met. Soc. AIME* **221**, 975 (1961).
11. D. KASHIEV, *Surf. Sci.* **14**, 209 (1969).
12. M. VOLMER ET A. WEBER, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1925).
13. S. V. NEMILOV ET Z. H. PRIKE KHIM, **37**(8), 1699 (1964).
14. J. ZARZYCKI, "Les verres et l'état vitreux," Masson, Paris (1982).
15. Z. V. BORISOVA, "Glassy Semiconductors," p. 261, Plenum, New York (1981).
16. B. D. MICHEL ET G. H. FRISCHAT, *J. Amer. Ceram. Soc.* **64**(11), C-150 (1981).
17. N. DE LA ROSA-FOX, L. ESQUIVIAS, P. VILLARES, ET R. JIMENEZ-GARAY, *Phys. Rev. B* **33**(4), 4094 (1986).
18. D. R. UHLMANN, "Crystal Growth in Glass-Forming Systems: Nucleation and Crystallization in Glasses" (J. H. Simmons, D. R. Uhlmann, and G. H. Beall, Eds.), Vol. 4, p. 80 (1982).

19. R. W. HOPPER ET D. R. ULMANN, *J. Cryst. Growth* **19**, 177 (1983).
20. G. D. AST, M. H. BRODSKY, ET K. J. GUTFELD, "IBM Technical Disclosure Bulletin," Vol. 14, p. 3133 (1972).
21. U. EICHORN ET G. H. FRISCHAT, *J. Non-Cryst. Solids* **30**, 211 (1978).
22. H. YINNON ET D. R. ULMANN, *J. Non-Cryst. Solids* **54**, 253 (1983).
23. K. A. JACKSON, *J. Cryst. Growth* **24/25**, 130 (1974).