

І.М. Ліщинський<sup>1</sup>, І. Кабан<sup>2</sup>, В. Гоєр<sup>2</sup>, В.М. Варварук<sup>1</sup>

## Процес неізотермічної кристалізації в стеклах $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$ ( $x = 0, 5, 15$ ат. %)

<sup>1</sup>Фізико-технічний факультет Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, e-mail: [igorlim@pu.if.ua](mailto:igorlim@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Institute of Physics, Chemnitz University of Technology, D-09107 Chemnitz, Germany

У даній роботі використовуючи методику диференціальної скануючої калориметрії (DSC) досліджено процес кристалізації в халькогенідних стеклах  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %). Визначено енергію активації кристалізації для стекел в залежності від складу, використовуючи методи Аугіса-Беннета, Кісінджера і Матусіта-Сакка. Описано спостереження правила Маєра-Нелделя для неізотермічної кристалізації склоподібних сплавів. Виявлено кореляцію між передекспонентним множителем  $K_0$  константи кристалізації  $K(T)$  й енергією активації кристалізації  $E_C$ , що засвідчує існування компенсації у процесі кристалізації стекел.

**Ключові слова:** халькогенідні стекла, диференціальна скануюча калориметрія, кінетика кристалізації, неізотермічний метод, енергія активації кристалізації, правило Маєра-Нелделя.

Стаття постуила до редакції 05.08.2009; прийнята до друку 15.12.2009.

## Вступ

Останнім часом значну увагу дослідників привертають властивості халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) на основі As, S, Se, Te. Це пов'язано з унікальними властивостями ХСН і плівок на їх основі [1-14], що мають застосування в сучасних технологіях запису, збереження та передачі даних.

Халькогенідні стекла з домішками Ag є привабливими матеріалами для фундаментальних досліджень їх структури і властивостей [8]. Науковий і прикладний інтерес до аморфних халькогенідів на основі As-Te легованих Ag виникає завдяки поєднанню в них напівпровідникових властивостей системи As-Te та іонної провідності домішок Ag. Вони вже застосовуються і є перспективними для застосування в оптиці і оптоелектроніці [8-14]. Низька вільна енергія кристалізації Ag (48 ккал/моль) і властивий деяким легованим халькогенідним стеклам ефект перемикування, пояснює успішність їх застосування у пристроях для оптичного і електричного запису інформації [13, 14]. Принцип дії таких пристроїв ґрунтується на реалізації оборотних фазових переходів „скло $\leftrightarrow$ кристал” під дією зовнішніх низькоенергетичних чинників, таких як світло чи електричний імпульс. В останні роки проводяться інтенсивні дослідження матеріалів для створення

матриць енергонезалежної пам'яті на основі стекел різного складу [3, 15].

Параметри, що описують процеси фазових змін у ХСН, зокрема енергія активації кристалізації, є важливими при визначенні можливостей застосування халькогенідних стекел у пристроях для запису даних на основі переходу „скло $\leftrightarrow$ кристал”, таких як DVD, РМС і т.п. [16].

В даній роботі використовуючи дані DSC, а також різні теоретичні методи визначена енергія активації процесу кристалізації в склоподібних сполуках  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %). Для даних сполук виявлено, також, застосовність правила Маєра-Нелделя (Meyer-Neldel). При цьому спостерігається добра кореляція між передекспонентним множителем і енергією активації кристалізації.

## II. Експериментальні методи

У даній роботі досліджувались аморфні сполуки  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %), отримані при сплавленні відповідних кількостей вихідних матеріалів напівпровідникового ступеня чистоти в кварцових ампулах, екстрагованих до  $10^{-3}$  мм.рт.ст., з витримкою при температурі 1150 К в спеціальних печах. Для забезпечення гомогенності матеріалу проводилося активне перемішування компонентів протягом чотирьох годин при температурі 1000 К.

Аморфізація матеріалу відбувалася при охолодженні ампул у крижаній воді або рідкому азоті, в залежності від здатності до переходу в скло. Критерієм аморфності сплавів були: відсутність мікрочлених і неоднорідностей при огляді сколів зразків на мікроскопі, відсутність ліній на дебаєграмах, дифузний характер розсіювання  $x$ -променів. Фазові переходи досліджувалися за допомогою диференційного скануючого калориметра NETZSCH DSC 404 (з точністю  $\pm 1$  K), за відомими методиками [17]. Температурні і енергетичні калібрування калориметра проводилися при розплаві чистих металів In, Sn, Bi, Pb, Al, Cu з відомими точними значеннями температури і ентальпії плавлення. Вимірювання проводилися на зразках масами  $\sim 20$  мг в атмосфері аргону, при змінах температури 40 – 250 °C з чотирма швидкостями нагрівання — 5, 10, 15 і 20 K/хв. Всі експерименти проводилися за майже ідентичних умов. На рис. 1 показано термограми для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %) при швидкості нагрівання 20 K/хв. Тут добре видно екзотермічні піки, що проявляються при температурі кристалізації ( $T_c$ ), та ендотермічні зміни нахилу на термограмах властиві температурам переходу в скло ( $T_g$ ). Подібні дані отримані і для інших швидкостей нагрівання.

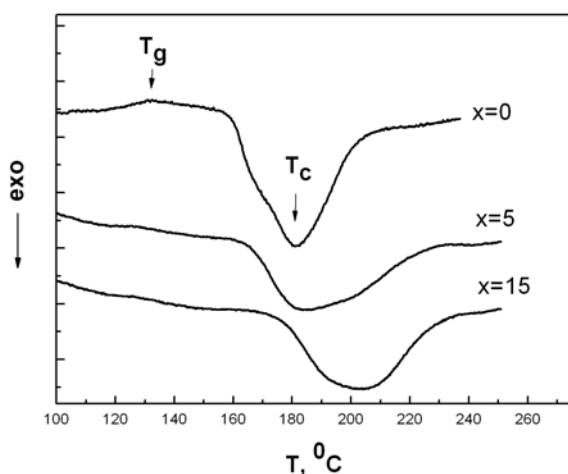


Рис.1. Термограми для сплавів  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$ , отримані при швидкості нагрівання 20 K/хв.

### III. Результати та їх обговорення

Під час ізотермічного перетворення ступінь кристалізації речовини  $\xi$  описується рівнянням Джонсона-Мела-Аврамі (Johnson–Mehl–Avrami, JMA) [18-20]

$$\xi(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n], \quad (1)$$

де  $n$  - параметр, який залежить від типу матеріалу, а  $K$  — константа кристалізації.

Константа  $K$  змінюється з температурою згідно з залежністю Арреніуса

$$K(T) = K_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

де  $E$  — енергія активації процесу,  $K_0$  — передекспонентний множник і  $R$  — універсальна газова стала. Рівняння (2) вказує на те, що кристалізація — теплоактивований процес, і в якості  $E$  може виступати енергія активації кристалізації  $E_C$ . Однією з фундаментальних властивостей активованих процесів, які підкоряються температурній залежності Арреніуса є правило Маєра-Нелделя або ефект компенсації [21]. Це правило спостерігається в широкому діапазоні фізичних явищ, у хімії, електроніці [22-31] і полягає в зміні енергії активації процесу, що оцінюється з лінійної залежності  $\ln K$  від  $1/T$ , при цьому  $K_0$  також змінюється за емпіричним законом:

$$K_0 = K_{00} \exp(E/E_{MN}), \quad (3)$$

де  $K_{00}$  — передекспонентний множник і  $E_{MN}$  — енергія Маєра-Нелделя.

У халькогенідних стеклах правило Маєра-Нелделя проявляється через зміну енергії активації провідності, енергії активації кристалізації, при зміні хімічного складу сплавів, в ряді фотоіндукованих явищ [22-31].

Явища кристалізації можна досліджувати використовуючи ізотермічні і неізотермічні методи. В ізотермічному методі зразок швидко нагрівається до температури кристалізації і довільна змінна фізична величина вимірюється як функція часу. Незручністю цього методу є неможливість миттєвого досягнення потрібної температури. Цього недоліку позбавлений неізотермічний метод, в якому зразок нагрівається з сталою швидкістю  $\alpha$  [32]. Співвідношення між температурою  $T$ , швидкістю нагрівання  $\alpha$  і часом може бути представлено як:

$$T = T_i + \alpha t, \quad (4)$$

де  $T_i$  — початкова температура. Швидкість кристалізації можна отримати диференціюючи по часу вираз (1), зважаючи, що  $K$  є функцією часу через її температурну залежність згідно рівняння Арреніуса:

$$d\xi/dt = n(Kt)^{n-1} [K + (dK/dt)t] (1 - \xi). \quad (5)$$

Похідна від  $K$  по часу отримується з виразів (2) і (4):

$$dK/dt = (dK/dT)(dT/dt) = (\alpha E_C/RT^2)K. \quad (6)$$

Тоді рівняння (5) можна записати як:

$$d\xi/dt = nK^n t^{n-1} [1 + bt] (1 - \xi), \quad (7)$$

де  $b = (\alpha E_C/RT^2)$ .

Ввівши у виразі (7) заміну  $Kt$  на  $u$ , отримаємо:

$$d\xi/dt = n(du/dt)u^{(n-1)} (1 - \xi), \quad (8)$$

де

$$d\xi/dt = u[(1/t) + b]. \quad (9)$$

Другі похідні рівнянь (8) і (9) дають:

$$d^2 \xi / dt^2 = [(du^2/dt^2)u - (du/dt)^2(nu^n - n + 1)] \times nu^{(n-2)}(1 - \xi) = 0, \quad (10)$$

$$du^2/dt^2 = (du/dt) [(1/t) + b] + u[(-1/t^2) + db/dt]. \quad (11)$$

Використовуючи (4) і замінюючи  $db/dt = -(2\alpha/T)b$ , (11) може бути написано як:

$$du^2/dt^2 = u[b^2 + (2bT_i/tT)] \quad (12)$$

Другим доданком у вищезазначеному рівнянні можна знехтувати прийнявши [32], в результаті отримаємо:

$$du^2/dt^2 = b^2 u \quad (13)$$

Підставивши (9), (13) в (11) маємо:

$$nu^n - n + 1 = [bt/(1 + bt)]^2 \quad (14)$$

При  $E/RT \gg 1$ , вираз у правій частині (14) прямує до одиниці, тому  $u \approx 1$ , або:

$$u = Kt = K_0 \exp(-E_C/RT_C) [(T_C - T_i)\alpha] \approx 1. \quad (15)$$

Логарифмуючи (15) з врахуванням того, що  $T_i \ll T_C$ , отримаємо:

$$\ln(\alpha/T_C) = -E_C/R T_C + \ln K_0. \quad (16)$$

Значення  $E_C$  і  $K(T)$  можуть бути визначені з рівняння (16), із залежності  $\ln(\alpha/T_C)$  від  $1/T_C$ .

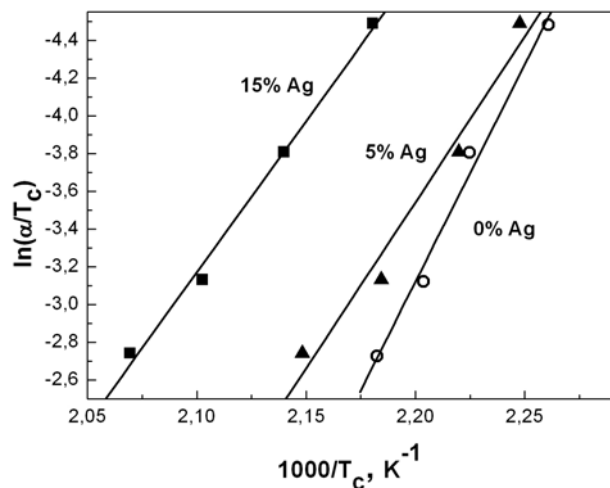
Рівняння (16) отримане авторами роботи [32] з використанням класичної ЯМА-моделі [18-20], і відоме як рівняння Аугіса-Беннета (Augis і Bennett). Роботи різних авторів [33-36] свідчать, що значення  $E_C$ , отримані з рівняння (16), узгоджуються з значеннями  $E_C$ , отриманими використовуючи формули Кісінджера (Kissinger) [37] і Матусіта-Сакка (Matusita-Sakka) [38, 39]. В цього методу є додаткова перевага, а саме точка перетину залежності  $\ln(\alpha/T_C)$  від  $1/T_C$  з віссю ординат дає значення передекспонентного множника  $K_0$ , яке добре узгоджується з значенням, що отримано безпосередньо з рівняння (2) при використанні ізотермічного методу [26, 40].

Значення температур кристалізації для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %) приведені в

табл. 1. Побудована залежність  $\ln(\alpha/T_C)$  від  $1/T_C$  зображена на рис. 2. Значення енергії активації кристалізації  $E_C$  і константа  $K_0$  отримані з апроксимації експериментальних результатів методом найменших квадратів і приведені в табл. 2, квадрати коефіцієнта кореляції ( $R^2$ ) також представлені в таблицях. Видно, що  $K_0$  і  $E_C$  залежать від вмісту срібла. Залежність  $\ln K_0$  від  $E_C$ , виходячи з рівняння (3), повинна апроксимуватися прямою (рис. 3). Звідси з добрим коефіцієнтом кореляції обчислено  $K_{00}$  і  $E_{MN}$ , значення яких, відповідно,  $5,37 \cdot 10^4 \text{ хв}^{-1}$ ,  $3,46 \text{ кДж/моль}$ . Використовуючи  $K_{00}$  і  $E_{MN}$ , обчислено також  $K_0$ , що добре співвідноситься з даними апроксимації (табл. 2). Узгодженість між експериментальними і розрахунковими значеннями передекспонентного множника  $K_0$  підтверджує застосовність правила Маєра-Недделя для кристалізації стекел  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %). Зміна енергії активації кристалізації  $E_C$  компенсується зміною величини передекспонентного множника  $K_0$ , ця компенсація може бути отримана аналітично, як це зроблено авторами роботи [41].

**Таблиця 1**  
Температури кристалізації стекел  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  при різних швидкостях нагрівання

x	Швидкість нагрівання, K/хв			
	5	10	20	30
0	169,3	176,5	180,8	185,2
5	171,9	177,5	184,8	192,5
15	185,6	194,3	202,6	210,2



**Рис. 2.** Залежність  $\ln(\alpha/T_C)$  від  $1000/T_C$  для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  (модель Аугіса-Беннета).

Таблиця 2

Енергії активації переходу в скло та константи кристалізації для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  згідно моделі Аугіса-Беннетта

$x$	$E_C$ , кДж/моль	$K_0$ , хв <sup>-1</sup>	$K_{00}$ , хв <sup>-1</sup>	$K_0=K_{00}exp(E_C/RT_C)$	$R^2$
0	191±17	4,26·10 <sup>20</sup>	5,37·10 <sup>-4</sup>	4,76·10 <sup>20</sup>	0,988
5	146±18	1,79·10 <sup>15</sup>	5,37·10 <sup>-4</sup>	1,09·10 <sup>15</sup>	0,972
15	133±8	1,73·10 <sup>13</sup>	5,37·10 <sup>-4</sup>	2,55·10 <sup>13</sup>	0,994

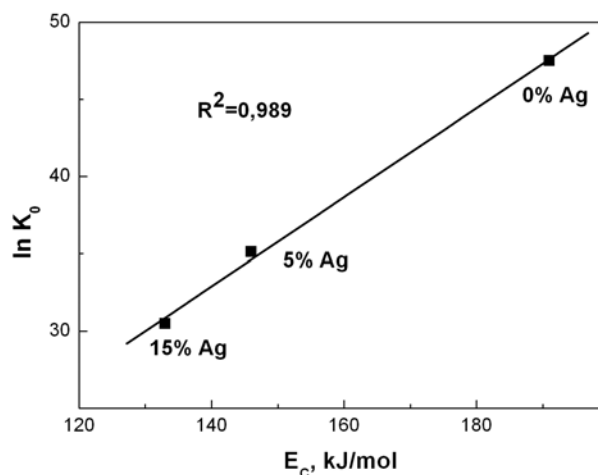


Рис. 3. Залежність  $\ln K_0$  від  $E_C$  для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %).

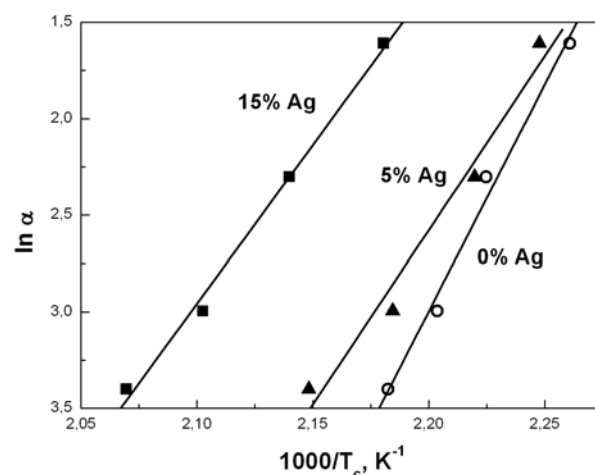


Рис. 5. Залежність  $\ln(\alpha)$  від  $1000/T_C$  для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  (модель Матусіта-Сакка).

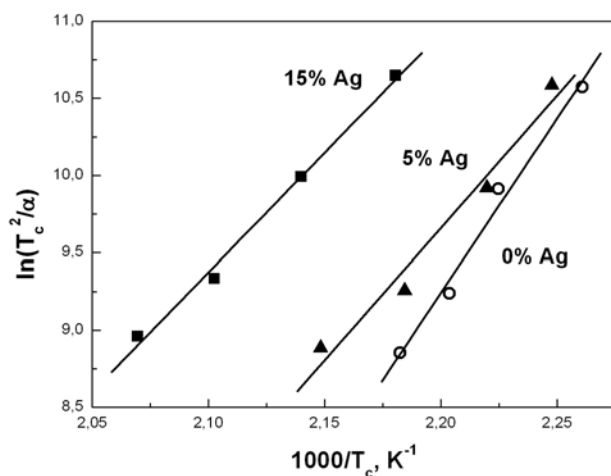


Рис. 4. Залежність  $\ln(T_C^2/\alpha)$  від  $1000/T_C$  для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  (модель Кісінджера).

Кристалізацію аморфних сплавів, використовуючи ту ж ЖМА-модель, можна описати дещо іншими методами [37-39]. Згідно роботи Кісінджера [37] швидкість нагрівання і температура кристалізації та енергія активації цього процесу, описуються залежністю:

$$\ln(T_C^2/\alpha) = E_C/RT_C + const \quad (17)$$

Експериментальні результати і їх апроксимація згідно цієї залежності наведені на рис. 4; за результатами апроксимації визначено енергію активації кристалізації (табл. 3) для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %). У роботах

Матусіта і Сакка [38, 39] отримано іншу залежність, модифіковану авторами [42]:

$$\ln \alpha = -E_C/RT_C + const \quad (18)$$

Проведена згідно рівняння (18) апроксимація експериментальних даних (рис. 5), дає значення енергії активації кристалізації, відображені в табл. 4. Значення енергії активації кристалізації, отримані з рівнянь (16-18) добре узгоджуються між собою.

Таблиця 3

Енергії активації переходу в скло для сполук на основі  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  згідно моделі Кісінджера

$x$	$E_C$ , кДж/моль	$R^2$
0	187±15	0,994
5	142±18	0,971
15	128±7	0,987

Таблиця 4

Енергії активації переходу в скло для сполук  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  згідно моделі Матусіта-Сакка

$x$	$E_C$ , кДж/моль	$R^2$
0	195±15	0,988
5	150±17	0,974
15	137±7	0,994

## Висновки

В роботі проведено дослідження сплавів  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  ат. %) використовуючи метод диференціальної скануючої калориметрії (DSC). Визначено енергію активації процесу кристалізації із застосуванням модифікацій неізотермічних методів: Аугіса-Беннетта, Кісінджера, Матусіта-Сакка.

У даних халькогенідних стеклах для процесу кристалізації виконується правило Маєра-Нелделя для енергії активації кристалізації і передекспонентного множника в рівнянні Арреніуса.

Робота виконана за часткової підтримки Німецької служби академічних обмінів (DAAD).

**Ліщинський І.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету ім. В.Стефаніка;  
**Кабан І.** – Dr., research scientist at the department of X-ray and Neutron Diffractometry, Chemnitz University of Technology;  
**Гоєр В.** – Prof. Dr., head of department of X-ray and Neutron Diffractometry, Chemnitz University of Technology;  
**Варварук В.М.** – аспірант кафедри теоретичної і експериментальної фізики Прикарпатського національного університету ім. В.Стефаніка.

- [1] A.V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga and T. Uruga // *Nature Materials*, **3** 703 (2004).
- [2] Z.U. Borisova. *Glassy semiconductors*, Plenum, New York, (1981).
- [3] M.H.R. Lankhorst, B.W. Ketelaars, S.M.M. and Wolters R.A.M. *Nature Materials*, **4**, 347, (2005).
- [4] M. Tatsumisago // *Solid State Ionics*, **175**, 13-18 (2004).
- [5] A. Kovalskiy, H. Jain, J. Neilson, M. Vlcek, C.M. Waits, W. Churaman, M. Dubey // *J. Phys. Chem. Solids*, **68** 920-925 (2007).
- [6] M.N. Kozicki, M. Mitkova // *J. Non-Cryst. Solids*, 352 567-577 (2006).
- [7] Y. Mourzina, T. Yoshinobu, J. Schubert, H. Lüth, H. Iwasaki, M. J. Schönning // *Sens. Actuators B: Chemicals* **B80** 136-140 (2001).
- [8] Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, А.В. Стронский. *Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение*. 284 с. (2007).
- [9] A. V. Kolobov, S. R. Elliott // *Adv. Phys.*, **40**, 625 (1991).
- [10] M. Mitkova, Z. Boncheva-Mladenova // *J. Non-Cryst. Solids*, **90**, 589 (1987).
- [11] M. N. Kozicki, S. W. Hsia, A. E. Owen, P. J. S. Ewen // *J. Non-Cryst. Solids*, **137-138**, 1341 (1991).
- [12] T. Kowaguchi, S. Maruno, S. R. Elliott // *J. Non-Cryst. Solids*, **211**, 187 (1997).
- [13] N. Yoshida, M. Itioh, K. Tanaka // *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 749 (1996).
- [14] N. Yamada, *MRS Bull.* **21**, 48 (1996).
- [15] A.L. Lacaita // *Sol. St. Electron.*, **50**, 24 (2006).
- [16] N. Rysava, T. Spasov and L. Tichy // *J. Thermal Anal.*, **32** (1987) 1015.
- [17] M.J. Richardson. The Application of Differential Scanning Calorimetry to the Measurement of Specific Heat, in: *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods*. Edited by K.D. Maglic, A. Cezairliyan, V.E. Peletsky. Plenum Press, New York and London, pp. 519-545, (1995).
- [18] W. A. Johnson, R. F. Mehl // *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, **135**, 416 (1939).
- [19] M. Avrami // *J. Phys. Chem.* **7**, 1103 (1939).
- [20] M. Avrami // *J. Phys. Chem.* **8**, 212 (1940).
- [21] W. Meyer, H. Neldel // *Z. Tech. Phys.*, **18**, 588 (1937).
- [22] M.M. El-Nahass, H.M. Abd El-Khalek, H.M. El-Mallah, and F.S. Abu-Samaha // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **45**, 10301 (2009)
- [23] A. Abd-El Mongy // *Egypt. J. Sol.* **24**, 207 (2001).
- [24] Y. L. A. Ei-Kady // *Physica B*, **305**, 259 (2001).
- [25] N. Mehta, A. Kumar // *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 5347 (2008).
- [26] N. Mehta, D. Kumar, A. Kumar // *J. Phys. Studies*, **8**, 238 (2005).
- [27] S. Singh, R. K. Shukla, A. Kumar // *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 1577 (2005).
- [28] D. Kumar, S. Kumar // *J. J. Appl. Phys.*, **43**, 901 (2004).
- [29] D. Kumar, S. Kumar // *Bull. Mater. Sci.*, **27**, 101 (2004).
- [30] D. Kumar, S. Kumar // *Vacuum*, **74**, 113 (2004).
- [31] D. Kumar, S. Kumar // *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **6**, 777 (2004).
- [32] J. A. Augis, J. E. Bennett, *J. Them. Anal.* **13**, 283 (1978).
- [33] M. Abu El-Oyoum // *J. Phys. D*, **33**, 2211 (2000).

- [34] A. Y. Abdel-Latif // *Physica B*, 348, 348 (2002).
- [35] A.A. Abu- Sehly // *Physica B*, 325, 372 (2003).
- [36] N. Mehta, M. Zulfequar, A. Kumar // *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **6**, 441 (2004).
- [37] H.E. Kissinger // *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- [38] K. Matusita, S. Sakka // *Phys. Chem. Glasses* **20**, 81 (1979).
- [39] K. Matusita, S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 59, 159 (1981).
- [40] K.T. Liu, J.G. Duh // *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 3159 (2008).
- [41] N. Koga, J. Sestak // *Thermochimica Acta*, 182, 201 (1991).
- [42] N. Metha, A. Kumar // *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **23**, 2, 401(2006).
- [43] J.N. Zemel. Recent developments in epitaxial IV-VI films // *J. Luminescence*, **7**, pp 524-541 (1973).

I. Lishchynskyy<sup>1</sup>, I. Kaban<sup>2</sup>, W. Hoyer<sup>2</sup>, V. Varvaruk<sup>1</sup>

## **Non-Isothermal Crystallization of $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$ ( $x = 0, 5, 15$ at. %) Glasses**

<sup>1</sup>*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: [igorlim@pu.if.ua](mailto:igorlim@pu.if.ua)*

<sup>2</sup>*Institute of Physics, Chemnitz University of Technology,  
D-09107 Chemnitz, Germany*

In the present work, crystallization of glassy  $(As_{0.4}Te_{0.6})_{100-x}Ag_x$  ( $x = 0, 5, 15$  at. %) alloys has been studied with differential scanning calorimetry (DSC). The activation energy of crystallization ( $E_C$ ) has been determined by using approaches of Augis–Bennett, Kissinger, and Matusita–Sakka. The Meyer–Neldel rule for non-isothermal crystallization has been found to be fulfilled. A relation between the pre-exponential factor  $K_0$  of the crystallization rate and the activation energy of crystallization  $E_C$  in the present has been obtained. This indicates the presence of compensation effect for the non-isothermal crystallization process in the glasses studied.

**Key words:** chalcogenide glasses, differential scanning calorimetry, crystallization kinetics, activation energy of crystallization, Meyer–Neldel rule.