

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra obecné a anorganické chemie

**Studium vlastností tenkých vrstev
systému Ge–Sb–S–Se**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor práce: Bc. Eliška Slavíková

Vedoucí práce: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

2017

UNIVERSITY OF PADUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Department of General and Inorganic Chemistry

**Study of thin layers properties in
Ge–Sb–S–Se system**

THESIS

Author: Bc. Eliška Slavíková

Supervisor: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Eliška Slavíková**
Osobní číslo: **C15546**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Studium vlastností tenkých vrstev systému Ge-Sb-S-Se**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši o fyzikálně chemických vlastnostech chalkogenidových skel systémů Ge-Sb-S, Ge-Sb-Se a Ge-Sb-S-Se.
2. Pomocí vakuového napařování připravte tenké vrstvy vybraných složení skel systému $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_x\text{Se}_{70-x}$.
3. Studujte vliv teploty a expozice VIS zářením na složení, strukturu a optické vlastnosti studovaných tenkých vrstev.
4. Výsledky zhodnoňte a diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle literární rešerše vyplývající ze zadaného tématu.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.
Centrum materiálů a nanotechnologií

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2017**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2017**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Cernosek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2017

Prohlašuji:

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

Byla jsem seznámena 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne

Bc. Eliška Slavíková

Touto cestou bych ráda poděkovala panu prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za zadání zajímavého tématu diplomové práce a poskytnuté cenné rady při jejím vypracování. Dále děkuji Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D., Ing. Janu Bůžkovi a Ing. Stanislavu Šlangovi za pomoc při experimentálním zpracování mé práce.

A především bych chtěla poděkovat rodičům, kteří mi umožnili studovat na této škole a byli mi vždy oporou a svým přátelům za morální podporu a rozptýlení.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a studiem fyzikálně-chemických vlastností tenkých vrstev chalcogenidových skel systému $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{70-x}\text{Se}_x$, kde $x = 0, 10, 20, 30$ a 40 . Tenké vrstvy byly připraveny z objemových vzorků skel metodou vakuového napařování. Byly studovány optické vlastnosti a struktura objemových skel a tenkých vrstev a jejich změny vyvolané expozicí tenkých vrstev polychromatickým zářením halogenové lampy a jejich teplotací pod teplotu skelného přechodu.

Klíčová slova

Chalcogenidová skla, tenké vrstvy, optické vlastnosti, Ramanova spektroskopie

Annotation

This diploma thesis deals with preparation and study of physico-chemical properties of chalcogenide glasses and thin amorphous films of $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{10}\text{S}_{70-x}\text{Se}_x$ system, where $x = 0, 10, 20, 30$ and 40). Thin layers were prepared by thermal evaporation. Optical properties and structure of bulk glasses and thin films were studied and their changes induced by exposure of thin films with polychromatic light of halogen lamp and by annealing under the temperature of glass transition were discussed.

Keywords

Chalcogenide glasses, thin films, optical properties, Raman spectroscopy

OBSAH

ÚVOD.....	12
1. TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1. KRYSTALICKÉ A AMORFNÍ PEVNÉ LÁTKY	13
1.2. KLASIFIKACE NEKRYSTALICKÝCH LÁTEK	13
1.2.1. Sklo	14
1.2.2. Amorfni tenké vrstvy.....	15
1.3. CHALKOGENIDOVÁ SKLA	18
1.3.1. Vlastnosti chalkogenidových skel	21
1.3.1.1. Pásová struktura chalkogenidových skel.....	22
1.3.1.2. Optické vlastnosti	23
1.3.1.2.1. Odrazivost a index lomu	24
1.3.1.2.2. Absorpce záření.....	26
1.3.1.2.3. Propustnost světla (transmise)	29
1.3.2. Fotoindukované jevy.....	30
1.3.3. Teorie sklotvornosti chalkogenidových skel	31
1.4. SYSTÉM GE–SB–S–SE	32
1.4.1. Systém Ge–Sb–S.....	33
1.4.2. Systém Ge–Sb–Se	34
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
2.1. VZORKY CHALKOGENIDOVÝCH SKEL	36
2.2. PŘÍPRAVA PODLOŽNÍCH SKEL	36
2.3. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV	36
2.4. MĚŘENÍ TLOUŠŤKY TENKÝCH VRSTEV	36
2.5. EXPOZICE VZORKŮ	37
2.6. TEMPERACE VZORKŮ	37
2.7. MĚŘENÍ OPTICKÉ PROPUSTNOSTI TENKÝCH VRSTEV	37
2.8. STUDIUM STRUKTURY VZORKŮ METODOU RAMANOVY SPEKTROSKOPIE ...	37
2.9. STUDIUM SLOŽENÍ VZORKŮ – EDX MIKROANALÝZA	38
2.10. VÝPOČET TLOUŠŤKY PŘIPRAVENÝCH TENKÝCH VRSTEV	38
2.11. ANALÝZA DTA.....	38

3. VÝSLEDKY A DISKUZE	39
3.1. DTA ANALÝZA	40
3.2. STUDIUM STRUKTURY RAMANOVOU SPEKTROSKOPÍ.....	41
3.3. EDX MIKROANALÝZA.....	49
3.4. FOTOINDUKOVANÉ ZMĚNY OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ	52
4. ZÁVĚR	58
5. POUŽITÁ LITERATURA.....	61

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Závislost měrného objemu na teplotě pro kapalinu, krystaly a sklo [3] .	15
Obr. 2: Vypařovací prvky [5]	17
Obr. 3: Schéma napařovacího zařízení [5]	18
Obr. 4: Závislost transmitance (optické propustnosti) na složení skel v infračervené oblasti [10]	19
Obr. 5: Průběh VA charakteristiky prahového spínacího jevu [9]	20
Obr. 6: Průběh VA charakteristiky u paměťového spínacího jevu [9].....	21
Obr. 7: Závislost hustoty stavů (N(E)) na energii (E) [14]	23
Obr. 8: Interakce elektromagnetického záření a skla [1]	24
Obr. 9: Lom světla na rozhraní dvou prostředí (a) lom ke kolmici (b) lom od kolmice [15]	25
Obr. 10: Rozdělení KAH dle Taucze [16]	27
Obr. 11: Modelové transmisní spektrum tenké vrstvy na substrátu [19]	29
Obr. 12: Konfigurační diagram pro lokalizované stavy dle Tanakova modelu [21]	31
Obr. 13: Oblast sklotvornosti systému Ge–Sb–S (– – – rychlé ochlazování, —— pomalé ochlazování) [9].....	33
Obr. 14: Fázový diagram systému Sb_2Se_3 –GeSe ₂ (a) a Sb_2Se_3 –GeSe (b) a závislost hustoty d na složení [20]	34
Obr. 15: Oblast sklotvornosti systému Ge – Sb – Se (1-vodní zakalení, 2,3-ochlazování vzduchem, 4-pomalé chazení) [9]	35
Obr. 16: Napařovací Mo lodička (celkový pohled z boku a pohled svrchu s odklopeným horním víčkem).....	39
Obr. 17: DTA křivka objemového vzorku o složení $Ge_{20}Sb_{10}S_{30}Se_{40}$. T_g byla stanovena jako hodnota „H“ na křivce DTA.	40
Obr. 18: Strukturní jednotka $Ge_2Se_{8/2}$ [37]	42
Obr. 19: Ramanova spektra výchozích objemových vzorků skel	43

Obr. 20: Ramanova spektra čerstvě napařených tenkých vrstev spolu se spektry objemových vzorků.....	46
Obr. 21: Ramanovo spektrum čerstvě napařených a exponovaných tenkých vrstev	48
Obr. 22: Ramanova spektra vzorků temperovaných 1 h při 200 °C v neoxidické atmosféře argonu	49
Obr. 23: Spektrální závislost optické propustnosti tenké vrstvy (čerstvě napařené- vir, exponované-exp a temperované-temp) Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₇₀	52
Obr. 24: Spektrální závislost optické propustnosti tenké vrstvy o složení Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₇₀ a Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₀ Se ₁₀ v oblasti KAH pro různé doby expozice	53
Obr. 25: Závislost změny hodnot E _g ^{opt} různě upravených tenkých vrstev v závislosti na obsahu selenu.....	54
Obr. 26: Kinetika fotoindukovaných změn E _g ^{opt} pro složení Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₇₀ a Ge ₂₀ Sb ₁₀ S ₆₀ Se ₁₀	55
Obr. 27: Kompoziční závislost indexu lomu n (λ = 1064 nm) různě upravených tenkých vrstev v závislosti na obsahu Se.....	56

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Vliv pracovního tlaku na střední volnou dráhu plynných částic [5]	17
Tab. 2: Hodnoty T _g pro všechna studovaná složení systému Ge ₂₀ Sb ₁₀ S _{70-x} Se _x ...	40
Tab. 3: Složení získané metodou EDX pro jednotlivé objemové vzorky	50
Tab. 4: Složení získané metodou EDX pro jednotlivé čerstvě napařené tenké vrstvy.....	50
Tab. 5: Složení získané metodou EDX pro jednotlivé exponované vzorky. Podmínky expozice v kap. 2.5	51
Tab. 6: Složení získané metodou EDX pro jednotlivé temperované vzorky. Podmínky temperace uvedeny v kap. 2.6.....	51

5. POUŽITÁ LITERATURA

- [1] D. LEŽAL a P. MACKO, *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988.
- [2] B. KRATOCHVÍL, B. BEDNÁŘ a V. FLEMR, *Nové materiály*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-708-0098-4.
- [3] J. HLAVÁČ, *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.v. Praha: SNTL, 1981.
- [4] M. B. VOLF, *Chemie skla*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1978.
- [5] L. ECKERTO VÁ, *Fyzika tenkých vrstev*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1973.
- [6] J. MACÁK, M. PAZDEROVÁ, I. JIŘÍČEK, P. MALÝ, K. OLYŠAR, L. CVRČEK a J. VOŠTA, *Korozní vlastnosti fyzikálně nanášených tenkých vrstev*. Chem. Listy. 2007, 101, 713–721.
- [7] ČVUT [online].
Dostupné z: http://fyzika.fs.cvut.cz/subjects/fzmt/lectures/FZMT_7.pdf
- [8] VŠCHT Praha [online]. Dostupné z: https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010359/03_Fyzikalni_+metody_nanaseni_tenkych_vrstev.pdf?redirected
- [9] M. A. POPESCU, *Non-Crystalline Chalcogenides*. Springer Netherlands, 2006. Solid-State Science and Technology Library. ISBN 9780306471292.
- [10] I. D. AGGARWAL a J. S. SANGHERA, *Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL*. J. Optoelectron. Adv. Mater. 2002, 4(3), 665–678.
- [11] D. ADLER, S. R. OVSHINSKY, B. SCHWARTZ a M. SILVER, *Disordered Materials: Science and Technology* [online]. Springer US, 2012. Institute for Amorphous Studies Series. ISBN 9781468487459.
- [12] N. F. MOTT a E. A. DAVIS, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, 1971. International series of monographs on physics.

- [13] M. H. COHEN, H. FRITZSCHE a S. R. OVSHINSKY, *Simple Band Model for Amorphous Semiconducting Alloys*. Phys. Rev. Lett. [online]. 1969, 22(20), 1065–1068. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.22.1065
- [14] K. J. RAO, *Structural chemistry of glasses*. 1st ed. New York: Elsevier, 2002. ISBN 00-804-3958-6.
- [15] Scri Group [online]. Dostupné z: <http://www.scrigroup.com/limba/lituaniana/271/Diagnozuojamojo-objekto-paskir83331.php>
- [16] J. TAUC, *Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors*. Materials Research Bulletin [online]. 1970, 5(8), 721–729. ISSN 00255408. Dostupné z: doi:10.1016/0025-5408(70)90112-1
- [17] J. TAUC, *Amorphous and Liquid Semiconductors* [online]. Springer US, 2012. ISBN 9781461587057.
- [18] P. MOŠNER, *Přednášky z předmětu Skelné materiály*. Univerzita Pardubice, 2017.
- [19] R. SWANEPOEL, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. Journal of Physics E: Scientific Instruments [online]. 1983, 16(12), 1214. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3735/16/i=12/a=023>
- [20] Z. U. BORISOVA, *Glassy semiconductors*. Plenum Press, 1981. ISBN 9780306406096.
- [21] K. TANAKA, *Reversible photostructural change: Mechanisms, properties and applications*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 1980, 35–36, 1023–1034. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(80)90335-X
- [22] L. PETIT, N. CARLIE, K. RICHARDSON, Y. GUO, A. SCHULTE, B. CAMPBELL, B. FERREIRA a S. MARTIN. *Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system $Ge_{0.23}Sb_{0.07}S_{0.70-x}Se_x$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids [online]. 2005, 66(10), 1788–1794. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpcs.2005.08.090
- [23] M. D. BARÓ, N. CLAVAGUERA, S. SURIÑACH, Č. BARTA, N. RYŠAVÁ a A. TRÍSKA, *DSC study of some Ge-Sb-S glasses*. Journal of Materials Science

- [online]. 1991, 26(13), 3680–3684. ISSN 1573-4803. Dostupné z: doi:10.1007/BF00557163
- [24] V. F. KOKORINA a Y. A. YEGOROVA (KISLITSKAYA), *Glass-Formation and Physico-Chemical Properties of Glasses in the System Sb–Ge–Se*. Zh. Prikl. Khym. 1968, 41(1200).
- [25] Z. U. BORISOVA a A. V. PASIN, *Investigation of the Vitreous System Antimony-Germanium-Selenium*. Khimija Tvyordogo Tyela. 1965, 98.
- [26] R.W. HAISTY a H. KREBS, *Electrical conductivity of melts and their ability to form glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 1969, 1(5), 399–426. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(69)90022-2
- [27] M. J. BRAU, R. E. JOHNSON a R. J. PATTERSON, *Ge-Sb-Se Glasses Compositions* [online]. 26. prosinec 1967. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US3360649>
- [28] E. BAUDET, C. CARDINAUD, A. GIRARD, E. RINNERT, K. MICHEL, B. BUREAU a V. NAZABAL, *Structural analysis of RF sputtered Ge-Sb-Se thin films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopies*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 2016, 444, 64–72. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.017
- [29] L. PETIT, N. CARLIE, F. ADAMIETZ, M. COUZI, V. RODRIGUEZ a K. C. RICHARDSON, *Correlation between physical, optical and structural properties of sulfide glasses in the system Ge–Sb–S*. Materials Chemistry and Physics [online]. 2006, 97(1), 64–70. ISSN 02540584. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2005.07.056
- [30] Ch. LIN, H. TAO, Z. WANG, B. WANG, H. ZANG, X. ZHENG a X. ZHAO, *Defect configurations in Ge–S chalcogenide glasses studied by Raman scattering and positron annihilation technique*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 2009, 355(7), 438–440. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.004
- [31] J. D. MUSGRAVES, N. CARLIE, J. HU, L. PETIT, A. AGARWAL, L.C. KIMERLING a K. A. RICHARDSON, *Comparison of the optical, thermal and*

structural properties of Ge–Sb–S thin films deposited using thermal evaporation and pulsed laser deposition techniques. Acta Materialia [online]. 2011, 59(12), 5032–5039. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2011.04.060

[32] L. KOUDELKA, M. FRUMAR a M. PISÁRČIK, *Raman spectra of Ge–Sb–S system glasses in the S-rich region*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 1980, 41(2), 171–178. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(80)90162-3

[33] K. MURASE, *Vibrational Excitations in Glasses — C. RAMAN SCATTERING*. Insulating and Semiconducting Glasses [online]. 2000, pp. 415-463. Dostupné z: doi:10.1142/9789812813619_0011

[34] I. PETHES, R. CHAHAL, V. NAZABAL, C. PRESTIPINO, A. TRAPANANTI, C. PANTALEI, B. BEUNEU, B. BUREAU a P. JÓVÁRI, *Short range order in Ge-Ga-Se glasses*. Journal of Alloys and Compounds [online]. 2015, 651, 578–584. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.08.039

[35] Image of Ge₂Se_{8/2} [online]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2012/DT/c2dt30960b/c2dt30960b-f1.gif>

[36] K. TANAKA a M. YAMAGUCHI, *Resonant Raman scattering in GeS₂*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 1998, 227, 757–760. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(98)00184-7

[37] O. MATSUDA, K. INOUE a K. MURASE, *Resonant Raman study on crystalline GeSe₂ in relation to amorphous states*. Solid State Communications [online]. 1990, 75(4), 303–308. ISSN 00381098. Dostupné z: doi:10.1016/0038-1098(90)90901-M

[38] Periodictable.com [online]. Dostupné z: <http://periodictable.com/Properties/A/AtomicRadius.v.html>

[39] S. H. WEMPLE a M. DIDOMENICO, *Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials*. Phys. Rev. B [online]. 1971, 3(4), 1338–1351. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.3.1338

- [40] A. B. SEDDON, *Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications*. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 1995, 184, 44–50. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(94)00686-5