

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Magdaléna Casková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Viskozita a růst krystalů v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

Magdaléna Casková

Bakalářská práce

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Magdaléna Casková**
Osobní číslo: **C16152**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Viskozita a růst krystalů v tenké vrstvě Se₉₅Te₅**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši týkající se zadaného tématu.
2. Připravte amorfní tenké vrstvy systému Se₉₅Te₅.
3. Proveďte systematickou studii růstu krystalů v připraveném materiálu.
4. Získané výsledky analyzujte a předložte ve formě bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Jaroslav Barták, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2019

Prohlášení:

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 1. 7. 2019

Magdaléna Casková

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Jaroslavu Bartákovi, Ph.D., za jeho vstřícnost, cenné rady a poskytnuté materiály, které mi pomohly při vypracovávání bakalářské práce.

Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií za SEM a EDX analýzy za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829 a LM2015082. Dále děkuji projektu CZ.02.2.69/0.0/0.0/16_027/0008008 za finanční podporu využitou k získání viskozitních dat v tenkých vrstvách systému Se-Te.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na studium kinetiky krystalizace v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$. Krystalizace byla studována pomocí optické mikroskopie, rentgenové difrakce a diferenční skenovací kalorimetrie. Dále byl studován vztah mezi viskozitou a růstem krystalů v připravených tenkých vrstvách.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalkogenidová skla, tenké vrstvy, viskozita, růst krystalů, mikroskopie

TITLE

Viscosity and crystal growth in thin films of $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

ANNOTATION

The aim of this bachelor thesis is a study of crystallization kinetics in $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ thin films. Crystallization was studied using optical microscopy, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. The relation between crystal growth and viscosity was studied in the prepared thin films.

KEYWORDS

chalcogenide glasses, thin films, viscosity, crystal growth, microscopy

OBSAH

Úvod.....	9
1 Teoretická část	10
1.1 Sklo a tenké vrstvy	10
1.2 Chalkogenidová skla a tenké vrstvy.....	12
1.2.1 Systém $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$	13
1.3 Viskozita	14
1.4 Růst krystalů.....	15
1.4.1 Metody studia krystalizace	16
1.4.2 Přímé studium rychlosti růstu krystalů	20
2 Experimentální část.....	22
2.1 Příprava vzorků	22
2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie	24
2.3 Mikroskopie	25
2.3.1 Vyhodnocení velikosti krystalů a rychlosti růstu	25
3 Výsledky a diskuze	27
3.1 Viskozita v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	27
3.2 Růst krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	29
3.3 Rychlost růstu krystalů ve vztahu k viskozitě.....	31
4 Závěr	34
5 Použitá literatura	35

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Závislost změny objemu sklotvorné taveniny na teplotě	11
Obrázek 2: Uspořádání atomů a strukturních jednotek v krystalickém (vlevo) a skelném stavu (vpravo) [7]	12
Obrázek 3: Fázový diagram systému Se-Te [15].....	13
Obrázek 4: Elektronogramy krystalů ve vzorku a), b) $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ temperovaného při 79 °C po dobu 40 minut, c), d) $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ temperovaného při 75 °C po dobu 40 minut [26].....	17
Obrázek 5: Příklad neizotermního DSC měření vzorku skla.....	18
Obrázek 6: Příklad TMA měření - závislosti výšky skelného vzorku na teplotě	18
Obrázek 7: In-situ měření XDR během krystalizace v tenké vrstvě $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ [26]	19
Obrázek 8: Ampule s čistými prvky a sklíčko s napařenou tenkou vrstvou $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	22
Obrázek 9: Zařízení pro vakuové napařování tenkých vrstev	23
Obrázek 10: DSC záznam objemového vzorku $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ při rychlosti ohřevu 5 °C/min.....	24
Obrázek 11: Optický mikroskop Olympus vybavený temperačním stolem Linkam.....	25
Obrázek 12: Vyhodnocení rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ při teplotě 75 °C, fotografie byly zachyceny v časech a) 2 min, b) 4 min a c) 6 min, graf závislost velikosti krystalů na čase.	26
Obrázek 13: Průběh roztékání vtažené mřížky o periodě $\lambda = 729$ nm při teplotě 45 °C [32].	27
Obrázek 14: Graf závislosti dekadického logaritmu viskozity na převrácené hodnotě teploty v systému $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	28
Obrázek 15: Závislost přirozeného logaritmu rychlostí růstu krystalů na převrácené hodnotě teploty v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	30
Obrázek 16: Závislost E (kJ/mol) a parametru ξ na složení x v systému $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ [26, 38-40]	31
Obrázek 17: Závislost dekadického logaritmu kinetické rychlosti růstu na dekadickém logaritmu viskozity v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	32
Tabulka 1: Hodnoty parametrů VFT rovnice pro tenké vrstvy (tato práce) a objemové vzorky [19].....	28
Tabulka 2: Rychlost růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$	29
Tabulka 3: Hodnoty koeficientu ζ pro různá složení systému $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ [26,39,40]	33

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

A	předexponenciální faktor VFT rovnice
B	parametr VFT rovnice
d	průměr krystalu
D	difúzní koeficient
E_G	aktivační energie růstu krystalů
Φ	tepelný tok
γ	povrchové napětí
ΔG	změna Gibbsovy energie
η	dynamická viskozita
h	hloubka mřížky vtlačené do vzorku
ΔH_m	entalpie tání
K	rychlostní konstanta
λ	perioda mřížky
π	Ludolfovo číslo (3,1415)
q	rychlost chlazení nebo ohřevu
R	univerzální plynová konstanta (8,314 J/mol·K)
t	čas
T	teplota
T_0	parametr VFT rovnice
T_g	teplota skelné transformace
T_m	teplota tání
ΔT	podchlazení systému ($\Delta T = T_m - T$)
u	rychlost růstu krystalů
u_0	předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice pro rychlost růstu krystalů
u_{kin}	kinetický koeficient rychlosti růstu krystalů
V	objem vzorku
ξ	parametr exponenciální závislosti rychlosti růstu na viskozitě

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
IR	infračervený
SEM	řádovací elektronová mikroskopie
TMA	termomechanická analýza
VFT	Vogel-Fulcher-Tamannův model závislosti viskozity na teplotě
XRD	rentgenová difrakční analýza

ÚVOD

Díky svým specifickým fyzikálním vlastnostem, jako jsou propustnost v infračervené (IR) oblasti spektra, vysoký index lomu, nebo fotosenzitivita, mají chalkogenidová skla široké uplatnění v optice a elektronice. Znalost jejich vlastností, a především krystalizačního chování, je proto zásadní ke zdokonalování těchto aplikací, z nichž nejvýznamnější jsou optická záznamová média, optická vlákna, komponenty pro infračervenou optiku, lasery, fotoreceptory, optické přepínače apod.

Cílem této práce je určení rychlosti růstu krystalů a viskozity v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ a studium jejich vzájemného vztahu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

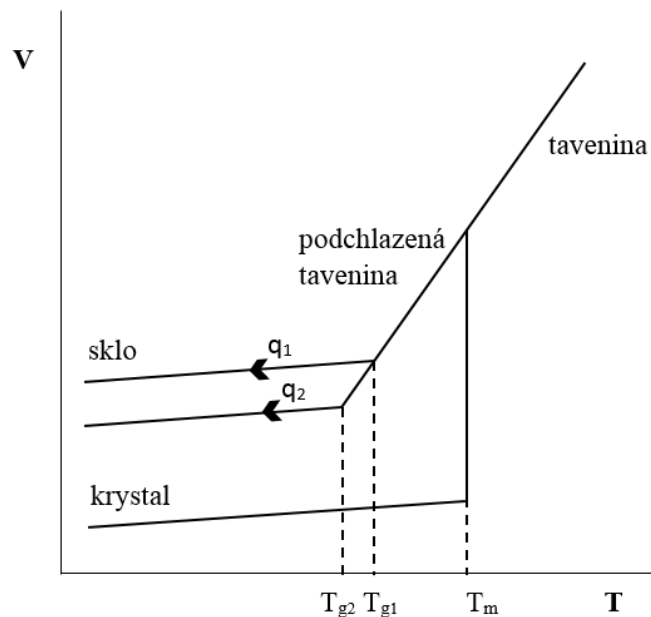
1.1 Sklo a tenké vrstvy

Pojmem sklo je obvykle myšlen amorfni produkt vzniklý spojením anorganických materiálů při teplotě vyšší, než jsou jejich teploty tání a zchlazením rychlostí nedovolující jejich krystalizaci (tj. rychlost chlazení musí být vyšší než rychlost nukleace a růstu krystalů). Často je slovo sklo používáno pro materiály založené na SiO_2 (příp. B_2O_3 , P_2O_5 , Se), ale ve skelném stavu může existovat také spousta dalších materiálů. Při dostatečně vysoké rychlosti chlazení lze skla vytvářet z téměř libovolných materiálů, byla už připravena skla kovová, halogenidová, fosfátová, nitrátová, chalkogenidová, organická a další. [1,2]

Struktura skla je neuspořádaná a existují v ní fluktuace vazebných úhlů a vazebných vzdáleností mezi atomy. Obecně jsou skla metastabilní materiály, to znamená, že tato fáze není rovnovážná, ale zároveň je poměrně stabilní, protože ji od rovnovážného stavu odděluje vysoká energetická bariéra. Technicky lze využít přechodu skla do rovnovážného stavu, nebo do jiných metastabilních stavů, a to jeho krystalizací nebo relaxací do stavu bližšího rovnováze. Tyto procesy mohou být urychleny zahřátím, světlem nebo elektrickým polem. [2]

Vlastností typickou pro skla je teplota skelné transformace (T_g), nad touto teplotou se systém chová jako tavenina a pod ní jako pevná látka, které má objem větší, než by odpovídalo příslušnému krystalu. Hodnota T_g závisí na rychlosti chlazení a stupni relaxace skla a nelze ji tedy brát jako charakteristickou materiálovou konstantu. Nad T_g dochází k přeuspořádání amorfni struktury na krystalickou, čehož lze řízeně využít v různých technologických procesech (příprava sklokeramiky, záznam dat, elektrické spínače, apod.). [2,3]

Jak znázorňuje obrázek 1, při pomalém chlazení taveniny dojde při teplotě tání (T_m) ke skokové změně objemu a vzniknou krystaly, zatímco při dostatečně rychlém chlazení nemá materiál dostatek času, aby se strukturální jednotky přeuspořádaly do pravidelné krystalové mřížky a tavenina přejde do stavu podchlazené taveniny. S dalším ochlazováním narůstá viskozita, až se při T_g stane tuhým sklem. Z obrázků je také patrné, že změnou rychlosti chlazení ($q_1 > q_2$) dochází k přípravě skla v různých termodynamických stavech, což je charakterizováno posunem T_g . [2]



Obrázek 1: Závislost změny objemu sklotvorné taveniny na teplotě

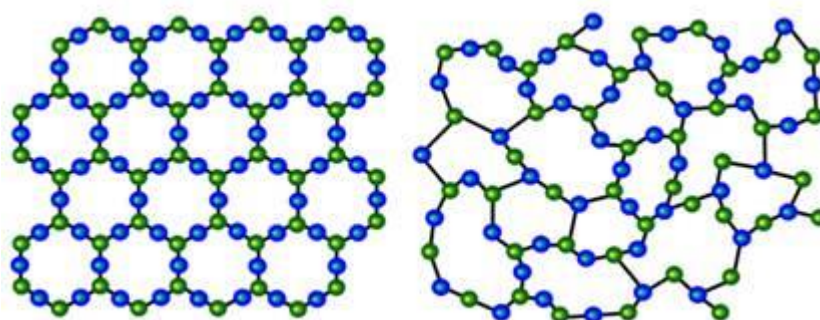
Skelné materiály se připravují dostatečně rychlým chlazením taveniny, případně sušením gelů z roztoku. Další metodou přípravy skel a tenkých vrstev je elektrolytická separace využívající vysoké proudové hustoty. Modifikace velmi podobné kompaktnímu sklu, připravenému z taveniny, lze také získat z amorfních vrstev a materiálů volbou vhodných podmínek přípravy nebo následným žíháním. [3]

Tenké amorfni nebo krystalické vrstvy jsou využívány v technice i průmyslu (ochranné a antireflexní vrstvy, interferenční filtry, optické paměti, elektrické kontakty atd.). Amorfni tenké vrstvy jsou termodynamicky metastabilní a jejich stav bývá ještě méně stabilní než stav skel, ale zahřátím na teplotu blízkou T_g se dosáhne značné relaxace a takové vrstvy se pak svým vlastnostmi blíží sklům. [2]

Příprava tenkých amorfních vrstev se obvykle provádí z plynné fáze. Do té se nanášený materiál dostane zahřátím a odpařením za použití různých metod zahřívání (např. odporovým ohřevem, elektronovým paprskem, laserem), tato metoda umožňuje vytvořit vrstvu o vysoké čistotě. K dalším metodám přípravy se řadí katodové naprašování, využívající napětí několika kV a nízkých tlaků, za kterých se v inertním plynu vytvoří katoda doutnavého výboje, ze které se částice vypařují a dopadají na podložku umístěnou na anodě. Dalšími modifikacemi naprašování je vysoce efektivní magnetronové naprašování a reaktivní naprašování. Při metodě chemické depozice z plynné fáze je substrát za vysoké teploty převeden pomocí chemicky reaktivních plynů na požadovaný materiál za odvodu těkavých vedlejších produktů inertním plynem nebo vakuem. [3-5]

1.2 Chalkogenidová skla a tenké vrstvy

Chalkogenidová skla jsou neoxidické materiály na bázi S, Se a Te. Mezi chalkogenidová skla patří skelné fáze samotných prvků, lze připravit ze selenu a síry, dále skla binární, ternární a vícesložková většinou ve směsi s prvky As, Ge, Sb a Si. [4] Atomy chalkogenidových skel jsou uspořádány na krátkou vzdálenost, což znamená že nejkratší vzdálenosti mezi sousedními atomy jsou téměř stejné jako v krystalu, ale drobným překroucením došlo k narušení uspořádání na dlouhou vzdálenost, příklad uspořádání atomů daného materiálu v krystalu a ve skle je ukázán na obrázku 2. [6]



Obrázek 2: Uspořádání atomů a strukturních jednotek v krystalickém (vlevo) a skelném stavu (vpravo) [7]

Na rozdíl od křemičitých skel mají skla chalkogenidová užší pás zakázaných energií (do 3 eV), díky čemuž se řadí mezi polovodiče [1], dále mají také podstatně nižší teploty skelné transformace a vysoký index lomu. Často jsou nepropustná ve viditelné oblasti, ale propustná v infračervené oblasti spektra [8], dále jsou citlivá na elektromagnetické záření a projevuje se u nich řada fotoindukovaných jevů. [9]

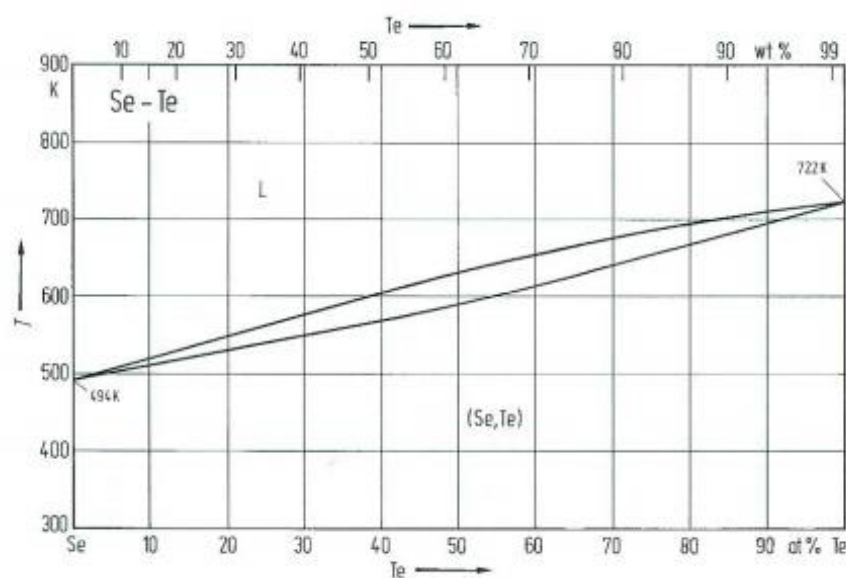
Některé chalkogenidy jsou stabilní v amorfní i krystalické formě, a jsou tak obzvláště využívány jako paměti s fázovou změnou (CD, DVD, flash disky). [1] V praxi se hojně využívá propustnosti chalkogenidových skel v IR oblasti, a to v optických vláknech (pro telekomunikace), optických prepínačích, kopírovacích a termoplastických médiích, optických senzorech a jako čočky nebo tenkovrstvé vlnovody. [10]

1.2.1 Systém $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$

Pro přípravu infračervených skel je zásadní vznik kovalentní polymerní mřížky tvořené prvky s podobnou elektronegativitou. Selen a tellur tvoří díky velké relativní atomové hmotnosti materiály propustné v IR oblasti [11], jejich skla jsou tak dobrými kandidáty pro integrovanou optiku a technické aplikace spojené s detekcí ve střední a vzdálené infračervené oblasti spektra. Tato skla vykazují výbornou senzitivitu k laserovému zapisovači, a tak se používají například jako optická záznamová média, nebo jako fotoreceptory v tiskárnách. [12]

Přestože jsou selen a tellur sousedy v periodické tabulce prvků, ve schopnosti tvořit skelnou fázi se značně liší. Selen tvoří sklo velmi ochotně a díky Van der Waalsovým silám, které ho drží pohromadě se snadněji taví (má nižší bod tání), naproti tomu u telluru převažuje polokovová povaha a tellurová skla tak snadněji krystalizují. [13,14] Binární Se-Te skla mají náhodnou kovalentní strukturu a s obsahem selenu lineárně roste index lomu a velikost zakázaného pásu, zatímco fotosenzitivita spolu s životností roste exponenciálně. [14]

Jak znázorňuje fázový diagram (obr. 3), selen a tellur jsou vzájemně dokonale mísitelné v celém rozsahu koncentrací, a to jak v kapalném, tak i pevném stavu. [15] Ale sklo je možné připravit pouze do obsahu telluru ≈ 40 at%. [14]



Obrázek 3: Fázový diagram systému Se-Te [15]

Krystalizace v systému Se-Te se skládá ze dvou konkurenčních procesů, a to z krystalizace objemové a povrchové. Rychlost růstu krystalů je v tomto systému exponenciálně závislá na teplotě. S rostoucím obsahem telluru se zvyšuje teplota krystalizace této slitiny. [16]

1.3 Viskozita

Viskozita systému ovlivňuje některé transportní jevy, které v něm probíhají. Při transportu hmoty v kapalných a pevných látkách vystupuje viskozita jako brzdná síla difúze. Transport hybnosti, jehož hnací silou je rozdíl rychlostí proudění, je naopak viskozitě přímo úměrný. Dynamická viskozita η určuje míru vnitřního odporu tekutiny vůči toku a je závislá na teplotě a přitažlivých silách mezi částicemi. Příčinou viskozity u kapalin je překonávání mezimolekulárních sil při proudění a je také ovlivněna látkami v nich rozpuštěnými. V technické praxi se můžeme setkat rovněž s kinematickou viskozitou, což je podíl dynamické viskozity a hustoty dané látky. Viskozita výrazně ovlivňuje řadu dějů, například proudění tekutin potrubím, filtraci, čerpání a míchání kapalin, nebo změny tvaru materiálů vlivem mechanického namáhání. [17]

Podle vztahu mezi tečným napětím a koeficientem viskozity lze tekutiny rozdělit na newtonovské, u kterých viskozita nezávisí na tečném napětí a je tedy konstantní při jakémkoliv toku, a neneutronovské kapaliny, jejichž viskozita závisí na tečném napětí, což je zapříčiněno vytvářením či zanikáním struktur molekul v kapalině. Neneutronovské kapaliny se dále dělí podle jejich viskozitního chování při změně intenzity toku na pseudoplastické, plastické, dilatantní, tixotropní a reopexní. [17]

Snad nejzajímavějším rysem podchlazené sklotvorné taveniny je dramatický vzrůst viskozity, při chlazení k teplotě skelné transformace. Tento ostrý nárůst je doprovázen velmi malou změnou v konstrukci systému. [18] Znalost viskozity systému je důležitá jak pro popis krystalizace, tak strukturní relaxace, která představuje velmi pomalý proces přeskupování struktury skla do stavu bližšího rovnováze. Viskozitu však není možné měřit v oblasti teplot, kde probíhá krystalizace, protože by byla data silně ovlivněna tvorbou a růstem krystalů. Odhad viskozitního chování systému v oblasti růstu krystalů se provádí interpolací viskozitních dat získaných z měření v tavenině a podchlazené tavenině při teplotách, kde ještě ke krystalizaci nedochází. [19] Pro tuto interpolaci je vhodný například Vogel-Fulcher-Tammanův (VFT) model uvedený v kapitole 3.1.

Mezi vhodné metody pro měření viskozit ve skelných systémech, podchlazených taveninách a taveninách můžeme zařadit některé metody využívající termomechanické analýzy, ke sledování změny výšky vzorku v závislosti na teplotě a času, jako je penetrační měření a měření metodou transverzálního toku. K penetračnímu měření se využívá korundového nebo ocelového tělesa

převážně polokulového nebo válcového tvaru, které se určitou silou vtlačuje do povrchu vzorku, a z následného měření změny hloubky penetrace v závislosti na teplotě a čase se určí viskozita měřeného vzorku. Touto metodou je možné měřit viskozity v rozsahu od $10^{7.5}$ do 10^{13} Pa·s. Druhá zmíněná metoda je založena na sledování roztékání válcového vzorku mezi dvěma korundovými deskami a je vhodná pro měření viskozit přibližně od 10^5 do 10^9 Pa·s, v závislosti na kvalitě rozhraní mezi vzorkem a deskou. Kombinace obou uvedených metod umožňuje pokrýt interval viskozity celé měřitelné oblasti podchlazené taveniny a části skelné oblasti. [20]

K měření viskozity v tavenině je možné využít například rotační viskozimetr, ve kterém je vzorek podrobován smyku mezi dvěma definovanými plochami, z nichž jedna vykonává otáčivý pohyb a vyhodnocuje se brzdný účinek vzorku při různých rychlostech otáčení. Přímou měřenou veličinou je v tomto případě úhlová rychlost nebo počet otáček za čas ustáleného pohybu jednoho z válců. Rozsah viskozit měřených pomocí této metody je přibližně 10^{-2} až 10^3 Pa·s. [17] Kinematickou viskozitu v taveninách podobně viskózních, jako v předchozím případě, je možné měřit také pomocí vibračního viskozimetru, ten analyzuje tlumení kmitavého pohybu evakuované ampule se vzorkem upevněné na křemenném vlákně. Torzní vibrace jsou sledovány pomocí laserového paprsku odraženého od zrcátka upevněného na vlákně a snímaného dvěma fotoreceptory. [21,22]

Viskozitní data z těkavých a korozivních chalkogenidových tavenin bývají s výhodou získávána metodou PAMFT (pressure-assisted melt filling technique). Pro její aplikaci je potřeba jen velmi malé množství materiálu, který se umístí do kapiláry z oxidu křemičitého o mikrometrovém vnitřním průměru. Kde je za vysokého tlaku, při teplotách až do $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, měřena závislost zaplněné délky na čase, která poskytuje informace o viskozitě vzorku. Tato metoda se dá také využít pro výrobu až několika centimetrů dlouhých hybridních chalkogenidových vláken. Pomocí PAMFT lze měřit viskozity v rozmezí několika řádů (10^{-2} – 10^3 Pa·s), kdy záleží na vhodné volbě průměru kapiláry a velikosti aplikovaného tlaku. [19]

1.4 Růst krystalů

Chalkogenidy jsou nejčastěji používaným médiem pro ukládání prepisovatelných informací (např.: CD a DVD) založených na fázové přeměně. Amorfni oblasti obklopené krystalickou

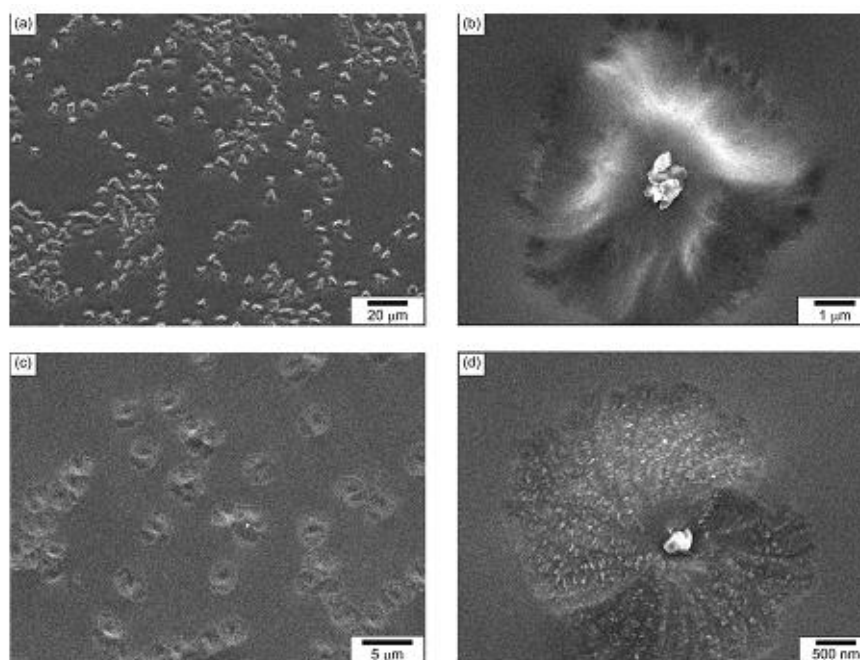
fází představují bity informací. K zápisu těchto informací v podobě amorfních bodů se používá relativně vysoký výkon laseru. Pro mazání (prováděné krystalizací) a čtení informace jsou využívány střední a nízké výkony laseru. Rychlost krystalizace nabývá na významu zejména díky rostoucím nárokům na přenosové rychlosti. Krystalizace je proces omezující rychlost, protože amorfizace je v podstatě mnohem rychlejší proces, který lze v zásadě provádět v rámci femtosekund. [23]

Řízenou krystalizací skel lze také připravit skelně krystalické materiály s velkým počtem drobných krystalů tzv. skelná keramika. Tyto materiály jsou význačné nízkou tepelnou roztažností, dobrou tepelnou vodivostí a vysokou mechanickou pevností. [2]

Znalost a studium kinetiky růstu v amorfních materiálech je tedy významná nejen pro přípravu a zpracování skelných či sklo keramických materiálů, ale je důležitá také pro případné praktické aplikace těchto materiálů.

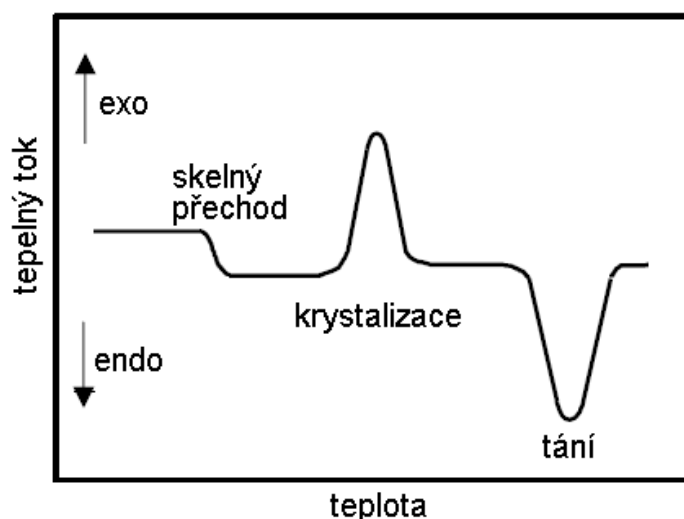
1.4.1 Metody studia krystalizace

Proces růstu krystalů v nekystalických materiálech může být studován přímými metodami pomocí mikroskopie (optická, elektronová, IR, mikroskopie atomárních sil, atd.). Díky rozdílným optickým vlastnostem krystalické a amorfni fáze v podchlazené tavenině, umožňuje mikroskopie sledovat změnu velikosti krystalů, ale také jejich množství, morfologii, dimenzionalitu růstu a skutečnost, zda rostou krystaly na povrchu nebo v objemu vzorku. Například metodou řádkovací elektronové mikroskopie (SEM) je možné z vybuzeného charakteristického rentgenového záření určit i chemické složení. [24,25] Snímky SEM vzorků $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ a $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ jsou pro příklad uvedeny na obrázku 4.



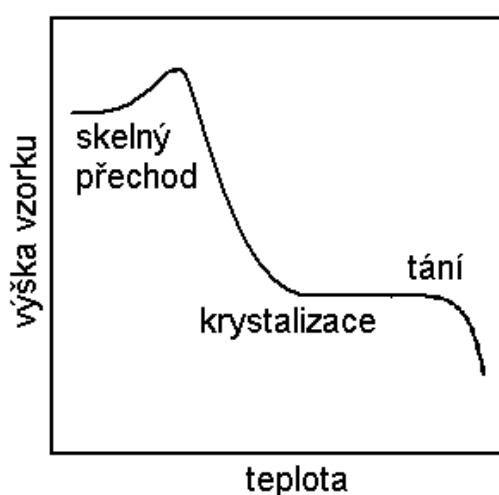
Obrázek 4: Elektronogramy krystalů ve vzorku a), b) $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ temperovaného při $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 40 minut, c), d) $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ temperovaného při $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 40 minut [26]

Studium kinetiky krystalizace umožňují také nepřímé metody sledující veličiny měnící se v závislosti na průběhu krystalizačního procesu. K nejběžnějším nepřímým metodám se řadí například diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) umožňující studium exotermních a endotermních jevů probíhajících ve vzorku. Výhodou této metody je, že k měření stačí malé množství vzorku, díky čemuž je také možné dosahovat velkých rychlostí ohřevu nebo chlazení. Výstupem tohoto měření je teplotní závislost tepelného toku potřebného k vyrovnání teploty vzorku se vzorkem referenčním. V průběhu exotermního děje je tedy potřeba dodávat vzorku méně tepla než vzorku referenčnímu, a naopak při endotermním více. Pokud nedochází k žádnému výrazně tepelně zabarvenému jevu, umožňuje tato metoda určení tepelné kapacity vzorku a její závislosti na teplotě. [25] Příklad DSC křivky skelného materiálu je ukázán na obrázku 5.



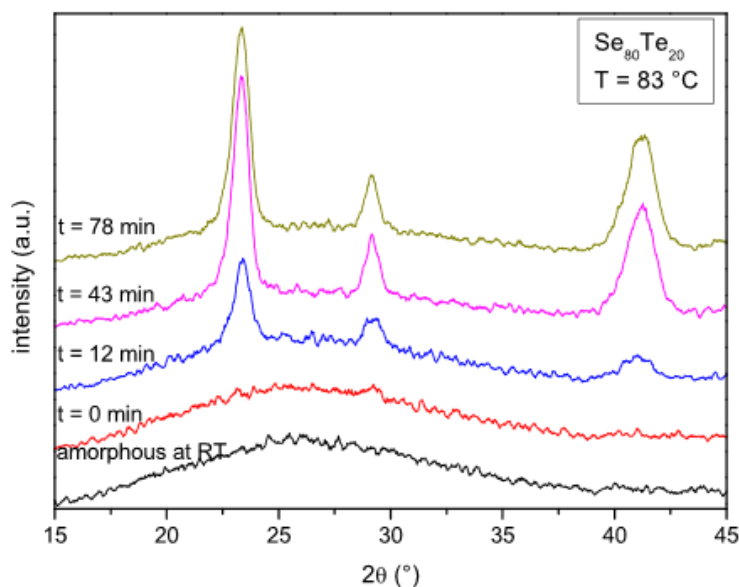
Obrázek 5: Příklad neizotermního DSC měření vzorku skla

Další významnou termoanalytickou technikou je termomechanická analýza (TMA), jejíž pomocí lze studovat nejen počáteční fáze krystalizačního procesu, ale také viskozitní chování a měknutí vzorku. Metoda spočívá ve vyhodnocení deformace (změny výšky) vzorku, namáhaného určitou silou, v závislosti na teplotním režimu. Obrázek 6 představuje typickou křivku TMA. Zahříváním skelného vzorku dochází nejprve k nárůstu jeho výšky vlivem teplotní roztažnosti. Následný zlom je zapříčiněn přechodem do oblasti podchlazené taveniny a s tím spojenou změnou teplotní roztažnosti. S rostoucí teplotou se dále snižuje viskozita, což vede k postupnému měknutí a poklesu výšky vzorku. V oblasti růstu krystalů dochází ke zpomalení poklesu výšky vzorku a pokud bychom v zahřívání vzorku pokračovali, dojde k jeho úplnému roztavení. [24]



Obrázek 6: Příklad TMA měření - závislosti výšky skelného vzorku na teplotě

Zejména pro identifikaci krystalických fází ve vzorku, ale také ke sledování postupu krystalizace v závislosti na tepelném režimu, je často využívána metoda rentgenové difrakční analýzy (XRD), příklad jejího výstupu je uveden na obrázku 7. Identifikace se provádí porovnáním hodnot mezivířných vzdáleností a relativních intenzit čar difrakčního spektra s údaji tabelovanými. Jde-li o známé fáze, dochází k jejich identifikaci bez potíží, lze také detailněji posuzovat mechanismus probíhajících fázových přeměn a sestavením kalibračních křivek metoda umožňuje i kvantitativní stanovení krystalické fáze v polykrystalickém materiálu. [24,25]



Obrázek 7: In-situ měření XDR během krystalizace v tenké vrstvě $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ [26]

Dále se pro stanovení rychlosti krystalizace používá měření elektrické vodivosti, nebo například diferenční termická analýza. [24,25]

1.4.2 Přímé studium rychlosti růstu krystalů

V procesu krystalizace dochází nejprve k tvorbě zárodků nové fáze, jejichž počet a velikost následně roste. Tyto zárodky vznikají buď náhodně v celém objemu látky (homogenní nukleace), nebo jen na některých energeticky výhodných místech – povrch, hranice zrn, dislokace apod. – (heterogenní nukleace). [2]

Po vytvoření stabilního nuklea v mateřské fázi dochází k jeho růstu. Rychlost růstu může být obecně řízena rychlostí odvodu tepla na fázovém rozhraní, rychlostí transportu stavebních jednotek, anebo rychlostí reakce, se kterou jsou stavební jednotky zabudovávány do krystalické mřížky. Teoretický popis rychlosti růstu krystalů je založen na idealizovaných modelech předpokládajících určitý charakter fázového rozhraní a míst, kde jsou atomy (molekuly) ukládány nebo odnímány. [25]

Pro normální růstový model se předpokládá, že atomy (molekuly) mohou být včleněny na kterémkoliv místě povrchu krystalu nebo mohou krystal opustit. K upoutání atomů dochází na značném počtu tzv. aktivních míst, který není závislý na podchlazení, jde tedy o rozhraní hrubé v poměru k rozměrům zabudovávaných atomů (molekul). Další modely růstu vystihují případy, kdy rozhraní fází (krystal-podchlazená tavenina) je hladké a růst krystalů postupuje příčně přes fázové rozhraní připojováním jednotlivých stavebních jednotek, takže jednotlivé plochy krystalu postupně narůstají. Vazebná energie na povrchu krystalu je největší v sousedství jednotek, které již na dané ploše existují, je-li plocha již zaplněna, vyžaduje nové založení plochy vytvoření počátečního centra pro další výstavbu. Toho může být dosaženo i na krystalograficky hladkém povrchu tzv. dvourozměrnou nukleací. Podle tohoto modelu rychlost růstu krystalu bude záviset na frekvenci tvorby a distribuci dvourozměrných nukleí na fázovém rozhraní. Plynulý nárůst krystalů na krystalograficky hladkém povrchu může být také zajištěn spirálovým růstem, pokud na povrchu existuje například šroubová dislokace, jejíž výstupek zajišťuje, že je vytvářena stále neukončená krystalová plocha. [25]

Krystalizace s dostatečně vysokou rychlostí stupně přeměny se uskutečňuje až nad deformační teplotou skla, tj. při viskozitě menší než 10^{11} Pa·s, kdy však také již může dojít k deformaci vzorku vlastní tíhou. Průběh viskozity a doba setrvání vzorku mezi teplotou deformace a krystalizační teplotou určují deformaci vzorku. [25]

Obecně lze rychlost růstu krystalů formulovat jako součin termodynamického členu $f(T)$ a kinetického členu $u_{kin}(T)$. Termodynamický člen je dán následujícím vztahem,

$$f(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (1)$$

kde ΔG je změna Gibbsovy energie mezi amorfním a krystalickým stavem a R je univerzální plynová konstanta. Standardní model dle Frenkella [27], Turnbulla a Fishera [28] předpokládá, že u_{kin} je spojen s procesem přesunu materiálu z kapalně fáze do krystalu, tento proces je obdobný vnitřní difúzi. Při malém podchlazení může být teplotní závislost difúzního koeficientu D poměrně dobře popsána, jako převrácená hodnota viskozity. [29]

Nedávná zjištění naznačují, že se zvyšujícím se podchlazením přestává platit proporcionalita mezi D a η^{-1} . Z tohoto důvodu je třeba přehodnotit standardní modely a přesněji popsat teplotní závislost u_{kin} při větších podchlazeních. K tomu byl zaveden koeficient ξ , který je pro širokou škálu kapalin menší než jedna a úzce souvisí s fragilitou dané kapaliny. Ta závisí na změnách ve vibračních stavech jednotlivých energetických hladin, jejich počtu a rozpětí jejich energií. Závislost kinetického koeficientu růstu krystalů u_{kin} na viskozitě η lze tedy znázornit následovně [29,30]:

$$u_{kin} = D \approx \eta^{-1} \Rightarrow u_{kin} \approx \eta^{-\xi} \quad (2)$$

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části této práce je popsán způsob přípravy tenkých vrstev $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ a experimentální techniky, které byly využity ke studiu růstu krystalů a viskozity.

2.1 Příprava vzorků

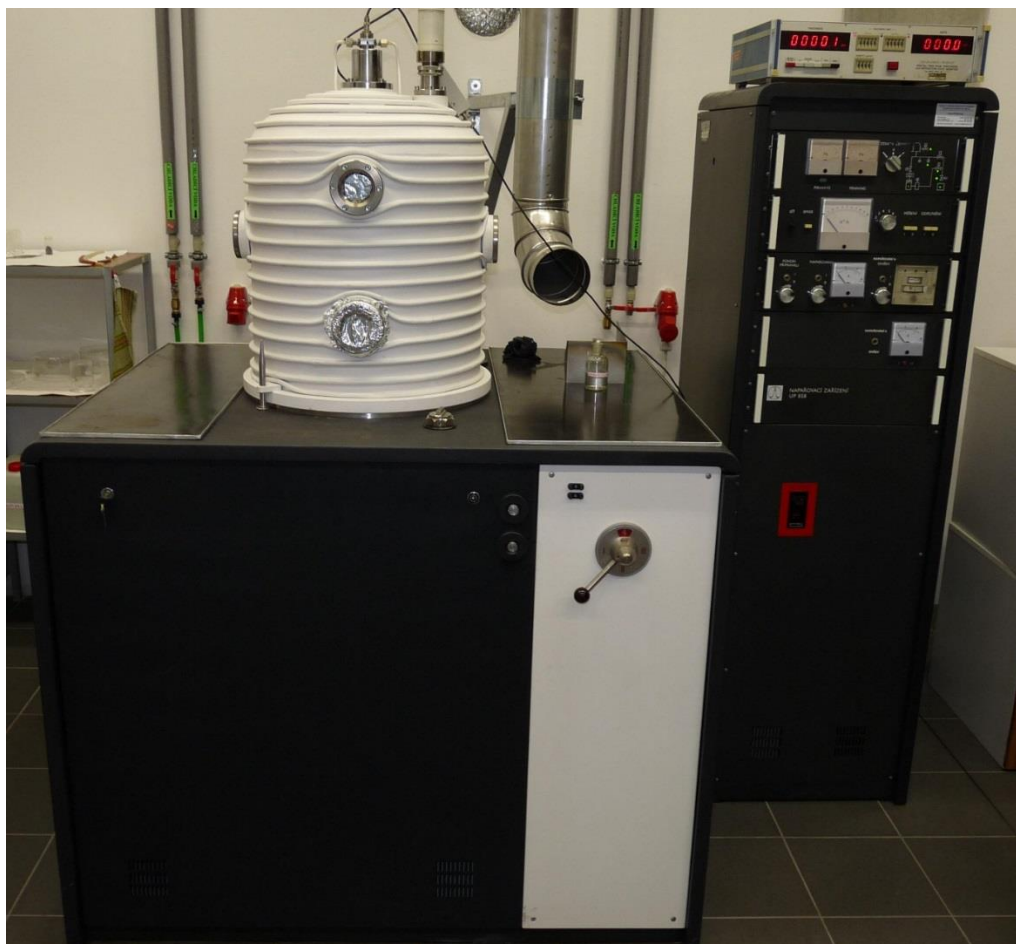
Vzorky tenkých vrstev byly připraveny z prvků Se a Te (HiChem, o čistotě 99,999 %). Vypočítaná navážka, odpovídající požadovanému složení (92,2 hm% Se, 7,8 hm% Te), byla na analytických vahách navážena do čisté křemenné ampule. Na obrázku 8 je zobrazena již zatavená ampule s naváženými prvky a výsledné mikroskopické sklíčko s napařenou tenkou vrstvou zkoumaného binárního systému $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$.



Obrázek 8: Ampule s čistými prvky a sklíčko s napařenou tenkou vrstvou $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

Ampule s naváženými prvky byla evakuována (10^{-3} Pa) a zatavena, následně vložena do pece s horizontálním kýváním (VEZAS s.r.o), kde probíhalo tavení a homogenizace při $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu cca 24 h. Následně bylo rychlým zchlazením taveniny připraveno sklo. Toto sklo bylo využito k přípravě tenkých vrstev metodou vakuového napařování – sklo se vložilo

do molybdenové lodičky, ze které se za vysoké teploty a vakua napařilo, v zařízení zobrazeném na obrázku 9, na čistá mikroskopická sklička rotující v prostoru nad lodičkou. Rychlost napařování byla udržována v rozmezí 1–2 nm/s. Tloušťka napařené vrstvy se v průběhu napařování sledovala metodou mikrovážení a výsledná vrstva měla tloušťku přibližně 1 μm .

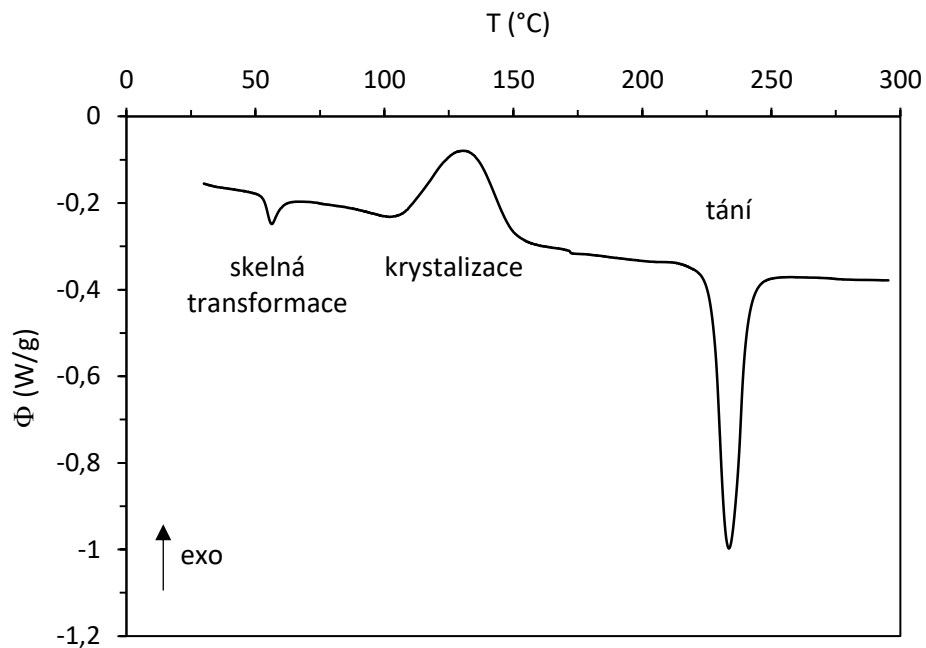


Obrázek 9: Zařízení pro vakuové napařování tenkých vrstev

Amorfní charakter připravených vrstev byl ověřen pomocí rentgenové difrakční analýzy (difraktometr D8 Advance, Bruker AXS, se zdrojem $\text{CuK}\alpha$ - $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, urychlovací napětí 40 kV, žhavicí proud 30 mA). Výsledné složení připravených amorfních vrstev bylo ověřeno v SEM mikroskopu (LYRA 3, Tescan) vybaveného EDX (energy dispersive X-ray) analýzou (Aztec X-Max 20, Oxford Instruments, 5 kV). Výsledné složení tenkých vrstev se lišilo o méně než 1 at% jednotlivých prvků od teoretického složení $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, což odpovídá chybě měření.

2.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

DSC měření bylo použito ke studiu teploty a entalpie tání vzorku $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$. Měření bylo provedeno na přístroji DSC SensysEvo s 3D senzorem (Setaram co.). Úlomek amorfního objemového vzorku byl zahříván od pokojové teploty do teploty $300\text{ }^\circ\text{C}$. DSC křivka amorfního vzorku je uvedena na obrázku 10. Z počátku endotermního píku byla vyhodnocena teplota tání a dále také entalpie tání.



Obrázek 10: DSC záznam objemového vzorku $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ při rychlosti ohřevu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

2.3 Mikroskopie

Z mikroskopických sklíček s napařenou tenkou vrstvou byly připraveny vzorky o rozměrech přibližně 0,5 x 0,5 cm, na kterých byl studován růst krystalů pomocí IR mikroskopie. K pozorování růstu krystalů byl použit optický mikroskop Olympus BX51 s IR kamerou XM10, vybavený temperačním stolkem Linkam, zobrazený na obrázku 11. Připravené vzorky byly sledovány v režimu průchodu světla a snímky obrazovky byly v průběhu měření pořizovány pomocí programu QuickPHOTO Industrial.

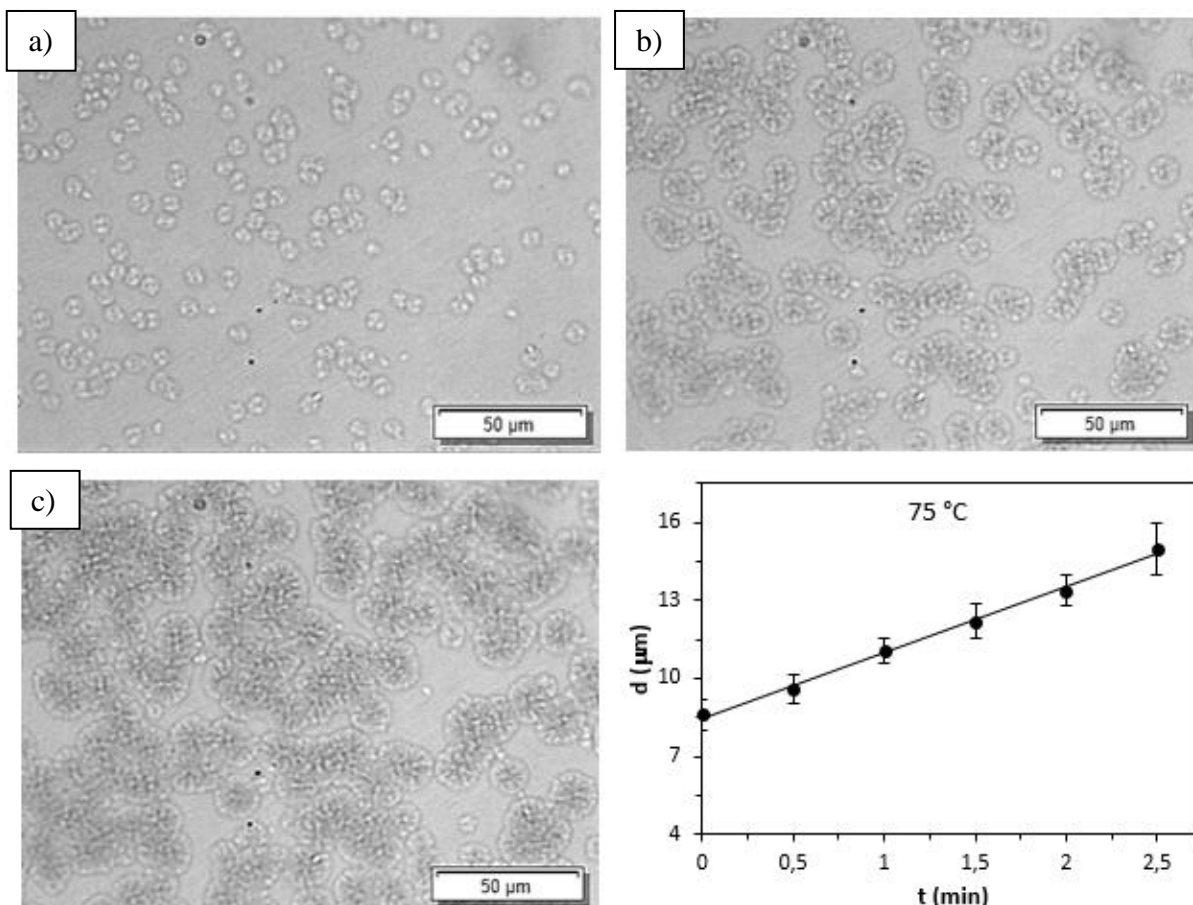


Obrázek 11: Optický mikroskop Olympus vybavený temperačním stolkem Linkam

2.3.1 Vyhodnocení velikosti krystalů a rychlosti růstu

Izotermní růst krystalů byl sledován na vzorku zahřátém v temperačním stolku na požadovanou teplotu. V každém snímku, pro každou teplotu bylo vyhodnocováno 5-8 snímků s různou dobou temperace, byly změřeny velikosti patnácti až dvaceti krystalů, které nebyly v kontaktu s dalšími krystaly. Velikost krystalů byla vyhodnocována měřením jejich průměrů (d), kalibrovaných na délku kalibrační úsečky, v programu Stream Essential Desktop 1.6.1 od firmy

Olympus. Z naměřených velikostí byla určena průměrná hodnota velikosti krystalů v daný čas (t) za dané teploty (T) a její směrodatná odchylka. Průměrné velikosti krystalů byly v závislosti na čase vyneseny do grafu a směrnice této lineární závislosti udává rychlost růstu krystalů. Snímky krystalů a vyhodnocení rychlosti jejich růstu v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ při $75\text{ }^\circ\text{C}$ je vyobrazeno na obrázku 12.



Obrázek 12: Vyhodnocení rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ při teplotě $75\text{ }^\circ\text{C}$, fotografie byly zachyceny v časech a) 2 min, b) 4 min a c) 6 min, graf závislost velikosti krystalů na čase.

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Viskozita v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

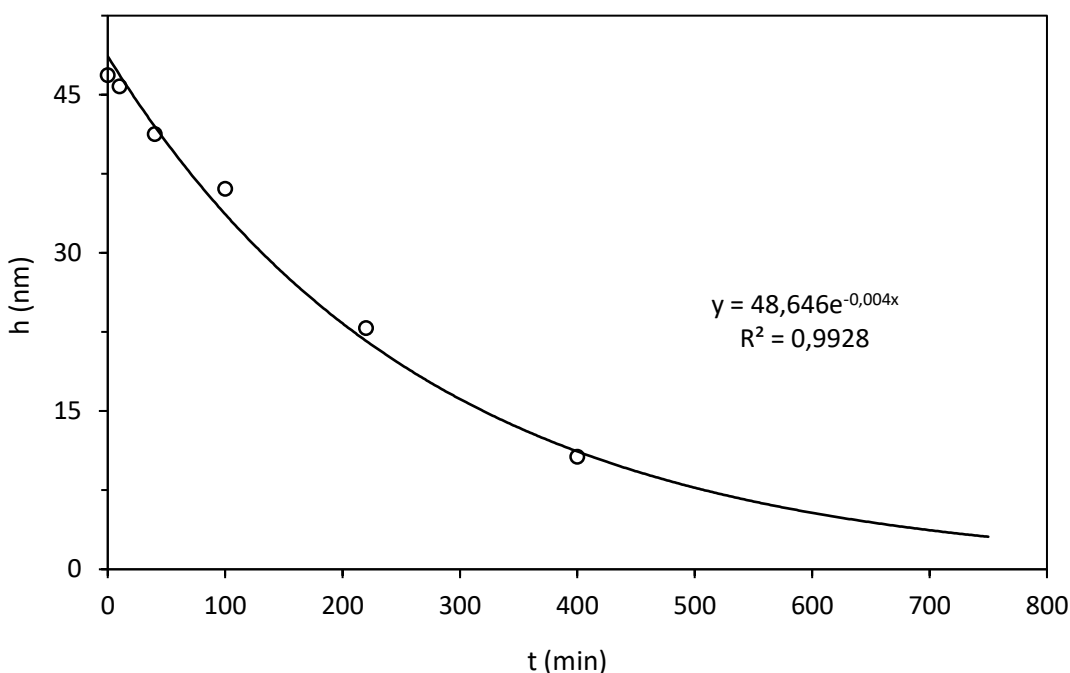
Znalost viskozitního chování ve sklotvorných materiálech a tenkých vrstvách je důležitá nejen pro zpracování těchto materiálů, ale také pro popis procesů, které v těchto materiálech probíhají, a to především procesu nukleace a růstu krystalů.

Viskozitu v tenkých vrstvách lze určit na základě znalosti rychlostní konstanty izotermního roztékání priodické mřížky, o známé amplitudě (h) a periodě (λ), vtačené do povrchu zkoumaného vzorku. [31] Průběh tohoto roztékání je znázorněn na obrázku 13. Změnu amplitudy mřížky (h) na čase (t) lze popsat následujícím vztahem, ze kterého získáme hodnotu rychlostní konstanty (K) roztékání:

$$h = h_0 \cdot \exp(-K \cdot t) \quad (3)$$

Hodnotu viskozity (η) pak získáme za pomoci dat o povrchovém napětí (γ) systému, zjištěné rychlostní konstantě (K) a periodě mřížky (λ) ze vztahu [31]:

$$K = \frac{\gamma}{2\eta} \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4)$$



Obrázek 13: Průběh roztékání vtačené mřížky o periodě $\lambda = 729$ nm při teplotě 45 °C [32]

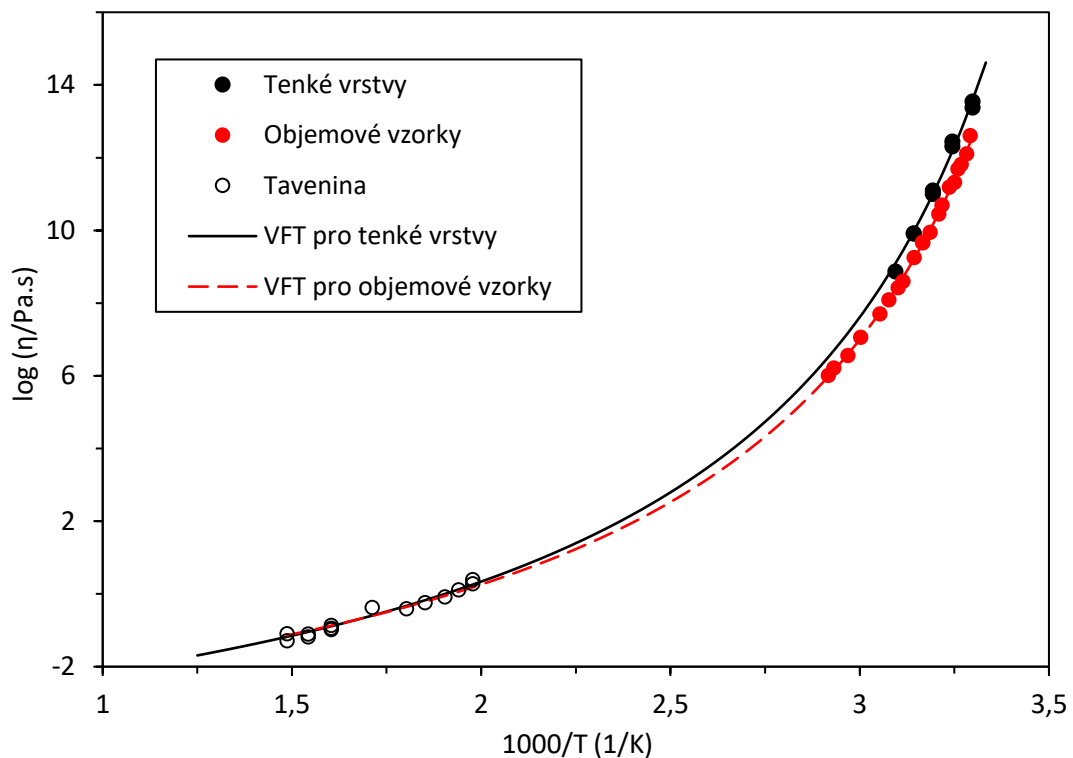
Roztékání v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ (obr. 13) bylo měřeno Bartákem [32] a z rychlostních konstant byly s pomocí znalosti teplotní závislosti povrchového napětí [33] určeny viskozity v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$, které jsou uvedeny v obrázku 14. Tato data byla zkombinována s viskozitními daty z tavenin [19] a proložena Vogel-Fulcher-Tammanovým (VFT) modelem [34-36]:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (5)$$

kde A , B a T_0 jsou parametry VFT rovnice a jejich hodnoty pro jsou uvedeny v tabulce 1 jak pro objemové vzorky, tak pro tenké vrstvy.

Tabulka 1: Hodnoty parametrů VFT rovnice pro tenké vrstvy (tato práce) a objemové vzorky [19]

	Tenká vrstva	Objemový vzorek
A	$-3,54 \pm 0,1$	$-3,18 \pm 0,06$
B (K)	990 ± 36	866 ± 17
T_0 (K)	$246,3 \pm 1,9$	$248,2 \pm 1,0$



Obrázek 14: Graf závislosti dekadického logaritmu viskozity na převrácené hodnotě teploty v systému $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

V obrázku 14 jsou srovnána viskozitní data tenkých vrstev a objemových vzorků systému $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ naměřených Bartákem. [32] V objemových vzorcích, se viskozita, v blízkosti teploty skelné transformace systému, jeví být nižší. S rostoucí teplotou se hodnoty viskozit v tenké vrstvě a objemových vzorcích přibližují, z čehož lze usuzovat, že viskozitní chování v tenkých vrstvách a objemových vzorcích $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ je si poměrně blízké, jako tomu je například v amorfním selenu [37].

3.2 Růst krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

Jak již bylo zmíněno v experimentální části, velikosti krystalů byly sledovány při daných teplotách v různých časech pomocí IR mikroskopie. Z lineárních závislostí průměrů krystalů na čase temperace byly získány rychlosti růstů při jednotlivých teplotách, které jsou včetně směrodatných odchylek, pohybujících se od 3 do 14,5 %, zaznamenány v tabulce 2.

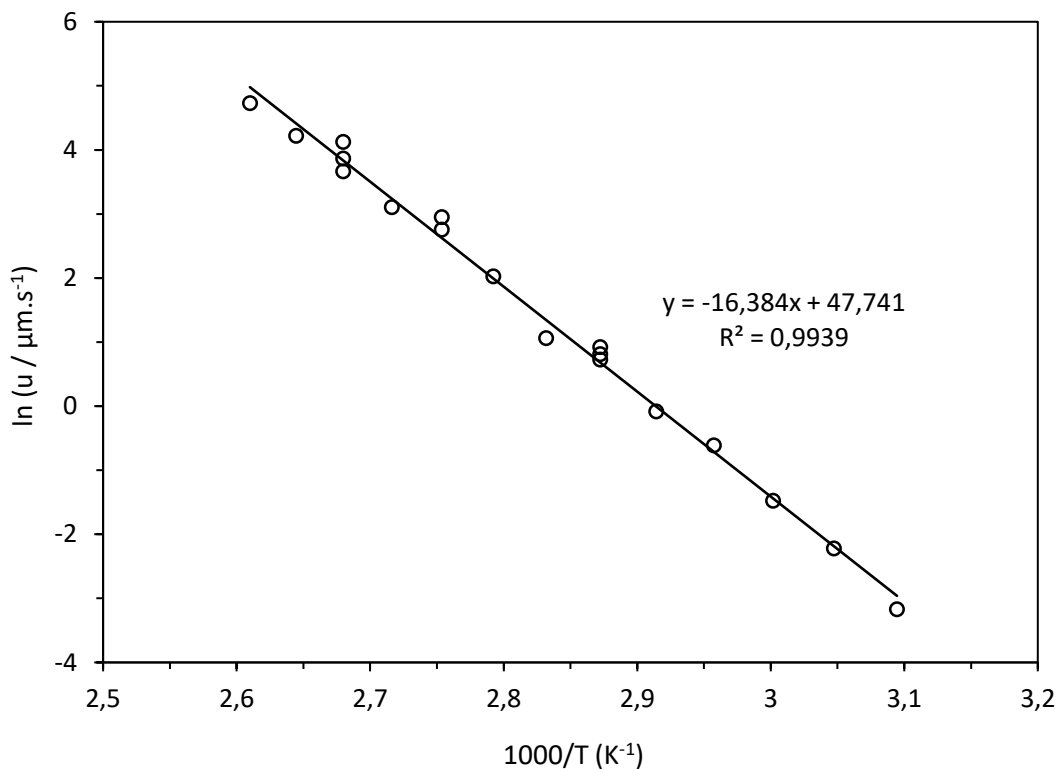
Tabulka 2: Rychlost růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

T (°C)	u ($\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)
50	$0,0422 \pm 0,0031$
55	$0,109 \pm 0,006$
60	$0,229 \pm 0,010$
65	$0,545 \pm 0,035$
70	$0,923 \pm 0,027$
75	$2,07 \pm 0,17$
75	$2,53 \pm 0,08$
75	$2,26 \pm 0,15$
80	$2,89 \pm 0,23$
85	$7,61 \pm 0,41$
90	$15,8 \pm 1,2$
90	$19,2 \pm 2,8$
95	$22,4 \pm 1,5$
100	$39,2 \pm 3,0$
100	$47,9 \pm 1,5$
100	$62,1 \pm 2,9$
105	$68,2 \pm 3,5$
110	114 ± 16

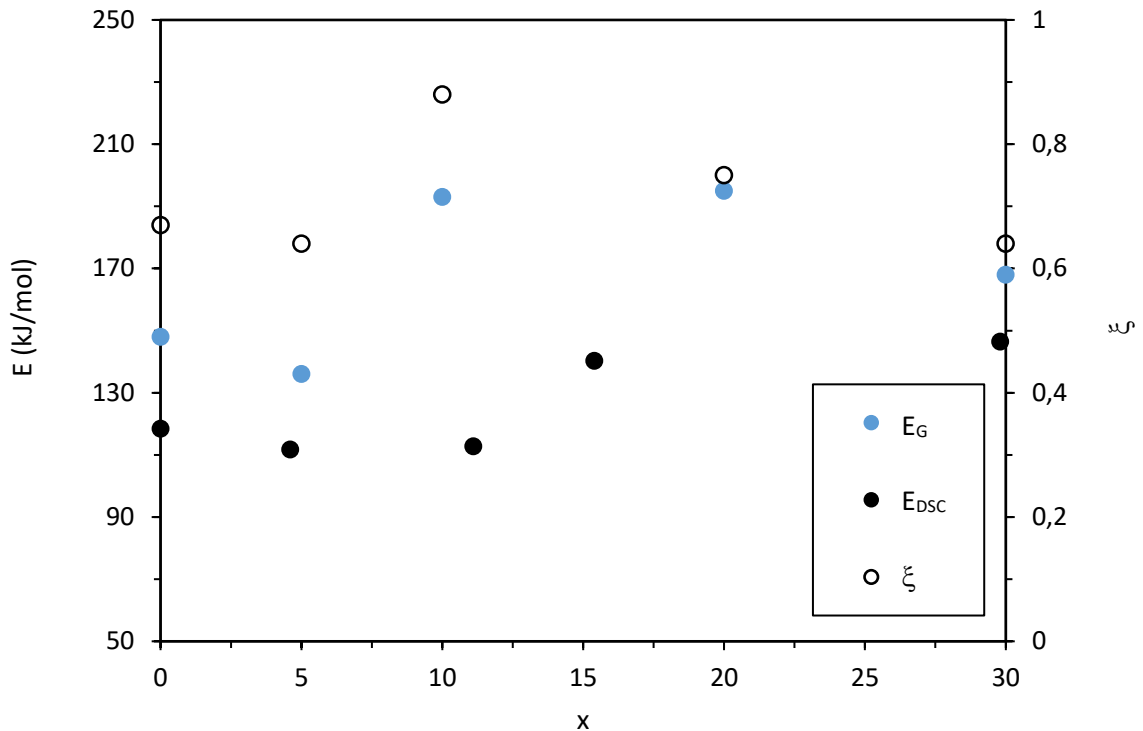
Teplotní chování rychlosti růstu krystalů (u) je možné v úzkém teplotním intervalu popsat Arrheniovou rovnicí:

$$u = u_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \quad (6)$$

kde u_0 je předexponenciální faktor, E_G je aktivační energie růstu krystalů a R je univerzální plynová konstanta. Z linearizovaného tvaru rovnice 6, který je vynesena na obrázku 15, lze určit aktivační energii růstu krystalů v systému ($E_G = 136 \pm 3$ kJ/mol), ta je uvedena v porovnání s aktivačními energiemi dalších složení systému Se-Te v obrázku 16. Zjištěná hodnota odpovídá hodnotám nalezeným v literatuře. Z obrázku 16 je patrné, že vývoj E_G na obsahu Te v systému Se-Te nemá jasný trend – přidavkem malého množství Te do čistého Se (do 5 at.%) dochází nejprve k mírnému poklesu aktivačních energií růstů krystalů. Dalším přidavkem dochází k nárůstu E_G (do cca 10 at%) a jeho dalším zvyšování (nad 30 at%) opět dojde k jejímu poklesu. Obdobný trend mají také aktivační energie celkového krystalizačního procesu získané z DSC měření (E_{DSC}) a publikované Svobodou. [38]



Obrázek 15: Závislost přirozeného logaritmu rychlostí růstu krystalů na převrácené hodnotě teploty v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$



Obrázek 16: Závislost E (kJ/mol) a parametru ξ na složení x v systému $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ [26, 38-40]

3.3 Rychlost růstu krystalů ve vztahu k viskozitě

Rychlost růstu krystalů lze formulovat jako součin termodynamického členu $f(T)$, který je dán vztahem 1, a kinetického koeficientu růstu krystalů $u_{kin}(T)$, jehož závislost na viskozitě popisuje vztah 2.

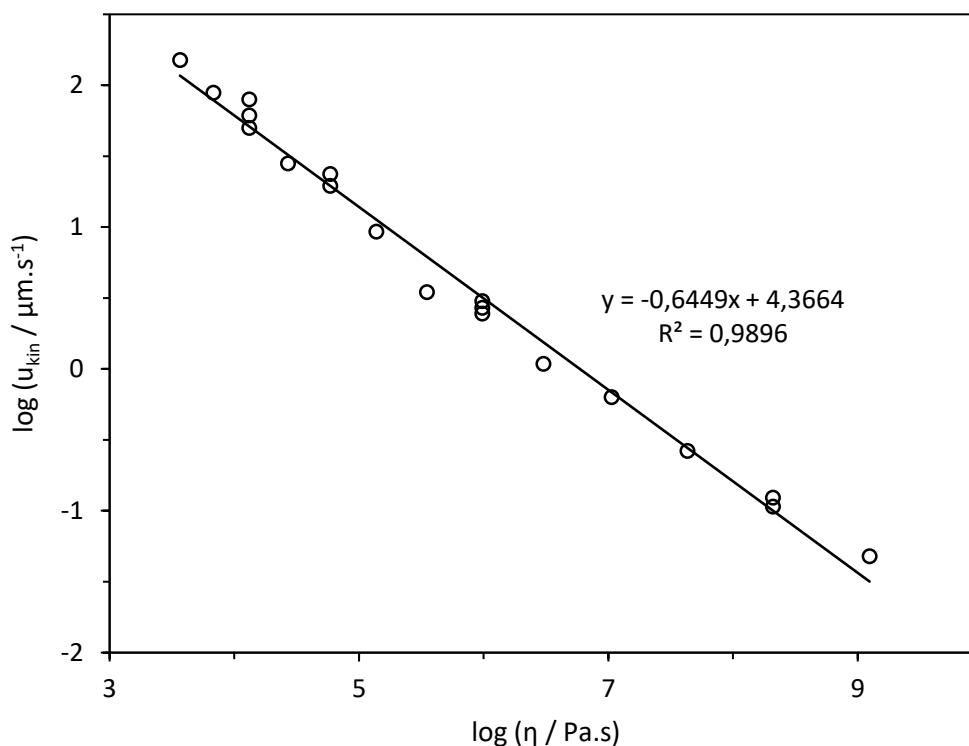
u_{kin} lze vyjádřit z rychlosti růstu krystalů:

$$u_{kin} = \frac{u}{1 - \exp\left(\frac{-\Delta H_m \cdot \Delta T}{R \cdot T \cdot T_m}\right)} \quad (7)$$

kde ΔG v termodynamickém členu (rov. 1) je nahrazeno pomocí podchlazení systému ΔT ($\Delta T = T_m - T$) a enthalpie tání ΔH_m , jež byla určena z DSC dat. Dále u je rychlost růstu krystalů, T_m je teplota tání a R je univerzální plynová konstanta.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.4.2, předpokládá se, že u_{kin} , podobně jako difúzní koeficient, odpovídá při mírném podchlazení převrácené hodnotě viskozity. Se zvyšujícím se podchlazením systému však tato úměra platit přestává. Z linearizované závislosti kinetické

složky rychlosti růstu krystalů na viskozitě (obr. 17) byla určena velikost odklonu od teoretického předpokladu zmíněného výše. Velikost parametru ζ , který by v ideálním případě měl být roven jedné, byla rovna přibližně 0,64, což naznačuje značný odklon od ideálního chování.



Obrázek 17: Závislost dekadického logaritmu kinetické rychlosti růstu na dekadickém logaritmu viskozity v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$

Srovnání hodnoty parametru ζ stanoveného v této práci s hodnotami nalezenými v literatuře je zaznamenáno v tabulce 3 a také v obrázku 16, zjištěná hodnota opět nevykazuje žádný výrazný trend v závislosti na molárním složení v systému Se-Te, nicméně jeho průběh je shodný s průběhem aktivačních energií růstu v tomto systému.

Tabulka 3: Hodnoty koeficientu ζ pro různá složení systému $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ [26,39,40]

x	ζ
0	0,67
5	0,64
10	0,88
20	0,75
30	0,64

Parametr ζ udává odklon od ideálního chování, kdy lze difúzní koeficient nahradit převrácenou hodnotou viskozity. Znalost parametru ζ je potřebná pro přesnější popis rychlosti růstu na teplotě pomocí standardních kinetických modelů a vztahu mezi rychlostí růstu, viskozitou a difuzivitou.

4 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl studován růst krystalů a viskozita v tenké vrstvě $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$. Hlavní výsledky této práce lze shrnout do následujících bodů:

- Pomocí optické mikroskopie byly určeny rychlosti růstu krystalů při různých teplotách, z nich byla vyhodnocena aktivační energie růstu krystalů, která představuje energetickou bariéru vůči růstu krystalické fáze v amorfním vzorku. Její hodnota pro tenkou vrstvu $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ byla stanovena na 136 kJ/mol.
- Viskozita tenké vrstvy $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ v blízkosti teploty skelného přechodu byla zjištěna z experimentálních dat roztékání mřížky vtlačené do jejího povrchu. Získané hodnoty byly o málo vyšší než viskozity objemových vzorků a s rostoucí teplotou se dále přibližovaly. Viskozitní chování systému $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ v oblasti růstu krystalů bylo stanoveno interpolací viskozitních dat naměřených v tenkých vrstvách a tavenině pomocí modelu VFT.
- Ze zjištěných rychlostí růstu a termodynamického koeficientu byl stanoven kinetický koeficient rychlosti růstu krystalů, který je úměrný dynamické viskozitě umocněné na zápornou hodnotu parametru ξ . Hodnota tohoto parametru (0,64) byla získána jako směrnice linearizované závislosti u_{kin} na viskozitě a udává odklon od ideálního chování systému při větším podchlazení. Stanovené hodnoty ξ a E_G , při porovnání s daty nalezenými v literatuře pro podobná složení, nevykazovaly jasný trend, ale jejich závislost na složení byla velmi podobná.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] SIMPSON, R. E. *Chalcogenide thin film materials for next generation data storage*. University of Southampton (2008), Optoelectronic Research Centre, Doctoral Thesis.
- [2] FRUMAR, M. *Chemie pevných látek*. Pardubice: VŠCHT, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [3] FELTZ, A. *Amorphous inorganic materials and glasses*. New York: VCH Publishers, c1993. ISBN 1-56081-212-5.
- [4] KIRSCH, R. *Kovy ve sklářství*. Praha: Informatorium, 1992. ISBN 80-85427-13-3.
- [5] OTT, M. *Naprašování a napařování vodivých vrstev*. Praha, 2018. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [6] METHA, N. Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2006, **65**, 777-786.
- [7] NIKLASSON, G. A. Disordered materials: Crystalline vs. Amorphous. In: *Budapest Neutron Centre* [online]. Dostupné z: <https://www.bnc.hu/?q=node/24>
- [8] KRATOCHVÍL, B., V. Švorčík a D. Vojtěch. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- [9] ZAKERY A. a S.R.Elliott. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review, Shiraz University, *Journal of Non-Crystalline Solids* **330** (2003) 1–12
- [10] SEDDON, A. B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications, University of Sheffield, *Journal of Non-Crystalline Solids* **184** (1995) 44-50
- [11] BUREAU, B. Forming Glasses from Se and Te. *Molecules*. 2009, **2009**(14), 4337-4350.
- [12] KHAN, Z. H., et al. Electrical and optical properties of a- $\text{Se}_x\text{Te}_{100-x}$ thin films. *Optics & Laser Technology*, 2012, **44**(1), 6-11
- [13] SHUO, C., et al. From Selenium – to Tellurium-Based Glass Optical Fibers for Infrared Spectroscopies. *Molecules*. 2013, **2013**(18), 5373-5388.
- [14] MENDOZA-GALVAN, A., et al. Structural, optical and electrical characterization of amorphous $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ thin film alloys. *Microelectronic Engineering*. 2000, **2000**(51–52), 677–687.
- [15] GHOSH, G., et al. The Se-Te (Selenium-Tellurium) system. *Journal of Phase Equilibria*, **15**(2), 1994, p. 213-224.
- [16] MARTINKOVÁ, S. *Růst krystalů v podchlazených taveninách systému Se-Te*. Univerzita Pardubice (2014), Diplomová práce, Fakulta chemicko-technologická, Katedra fyzikální chemie.
- [17] ČIČMANEC, et al. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.

- [18] MAURO, J., C., et al., Viscosity of glass-forming liquids, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, **106**(47) 19780–19784
- [19] BARTÁK, J., et al., Analysis of viscosity data in As_2Se_3 , Se and $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ chalcogenide melts using the pressure assisted melt filling technique, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019(**511**): p. 100-108
- [20] KOŠTÁL, P. a J. Málek. Viscosity of Se–Te glass-forming system. *Pure and Applied Chemistry*. 2015, **87**(3), 239-247.
- [21] TVER'YANOVICH, A. S. a A. V. Burnin. A viscosity measuring technique for chalcogenide melts. *Glass Physics and Chemistry*. 1993, **19**(6), 452-455.
- [22] WEBER, H, et al. Correlating ultrafast calorimetry, viscosity, and structural measurements in liquid GeTe and Ge 15 Te 85. *Physical Review Materials*. 2018, **2**(9).
- [23] KOOI, B. J. a J. T. M. De Hosson. On the crystallization of thin films composed of $\text{Sb}_{3.6}\text{Te}$ with Ge for rewritable data storage, *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**(9), 4714-4721.
- [24] ŠULCOVÁ, P. a L. Beneš. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2002. ISBN 80-7194-420-3.
- [25] STRNAD, Z. *Skelně krystalické materiály*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [26] BARTÁK, J., et al., Crystallization behavior in $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ and $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ thin films, *Journal of Applied Physics* **115**, 123506 (2014)
- [27] FRENKEL, J., Note on a relation between the speed of crystallization and viscosity, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **1**(1932) 498-500
- [28] TURNBULL, D. a J. C. Fisher, Rate of nucleation in condensed systems, *The Journal of Chemical Physics*. **17**(1949) 71-3
- [29] EDIGER, M. D., P. Harrowell a Y. Lian. Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity, *The Journal of Chemical Physics*. **128**, 034709 (2008)
- [30] SASTRY, S. The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids. *Nature*. 2001, **409**(6817), 164-167
- [31] MOLNAR, S., et al., Viscosity of $\text{As}_{20}\text{Se}_{80}$ amorphous chalcogenide films, *Materials Letters* **228** (2018) 384–386
- [32] BARTÁK, J., Nepublikovaná data
- [33] RIALLAND, J. F., J.C. Perron a J. Robert, Densities and surface tensions of $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ melts, *Physics Letters*, 1979(**6**): p. 467-469
- [34] VOGEL, H., Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, 1921. **22**: p. 645-646.

- [35] FULCHER, G.S., Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 1925. **8**(6): p. 339-355.
- [36] TAMMANN, G. a W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1926. **156**(1): p. 245-257.
- [37] STEPHENS, R. B. Viscosity and structural relaxation rate of evaporated amorphous selenium. *Journal of Applied Physics* 1978, **49**, 5855–5864
- [38] SVOBODA, R et al. Crystallization kinetics of Se–Te thin films. *Thin Solid Films* **571** (2014) 121–126.
- [39] BARTÁK, J., et al., Comparison of lateral crystal growth in selenium thin films and surface of bulk samples, *Crystal Growth & Design*. 2018, **18**: p. 4103-4110
- [40] MARTINKOVÁ, S. Crystal growth in Se₇₀Te₃₀ thin films followed by SEM and in situ XRD, *Journal of Applied Physics* **120**, 145301 (2016)