

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2020

David Vaculík

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Kinetika růstu krystalů v amorfních tenkých vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **David Vaculík**
Osobní číslo: **C17026**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Téma práce: **Kinetika růstu krystalů v amorfních tenkých vrstvách Ge₂₅Se₇₅**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši týkající se zadaného tématu.
2. Připravte amorfní tenké vrstvy systému Ge₂₅Se₇₅.
3. Proveďte systematickou studii růstu krystalů v připraveném materiálu.
4. Získané výsledky analyzujte a předložte ve formě bakalářské práce.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Barták, Ph.D.**
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2020**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



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

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlášení

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23. 4. 2020

David Vaculík

Poděkování

Na tomto místě bych především chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Jaroslavu Bartákovi, Ph.D., za velkou ochotu a nápomocnost při experimentálním měření, i za poskytnuté materiály, které mi pomohly se sepsáním bakalářské práce.

V neposlední řadě bych rád poděkovat své rodině za psychickou i materiální podporu, a rodinné zázemí po celou dobu studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se bude zabývat studiem kinetiky růstu krystalů v amorfních tenkých vrstvách o složení $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Růst krystalů byl studován pomocí infračervené optické mikroskopie a rentgenové difrakce. Z experimentálních dat byla stanovena aktivační energie růstu krystalů a byl studován vztah mezi rychlostí růstu krystalů a viskozitou.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalkogenidová skla, tenké vrstvy, kinetika růstu krystalů, mikroskopie

TITLE

Crystal growth kinetics in $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ amorphous thin films

ANNOTATION

The purpose of this bachelor thesis is a study of crystal growth kinetics in $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ thin films. Crystal growth was studied using infrared optical microscopy and X-ray diffraction. The activation energy of crystal growth was evaluated from the experimental data, and relation between crystal growth and viscosity was studied.

KEYWORDS

chalcogenide glasses, thin films, crystal growth kinetics, microscopy

OBSAH

ÚVOD	12
1. TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1. SKLO A TENKÉ VRSTVY	13
1.2. CHALKOGENIDOVÁ SKLA	16
1.2.1. Systém Ge-Se	17
1.3. KRYSTALIZACE	20
1.3.1. Kinetika krystalizace	20
1.3.2. Metody studia krystalizace	22
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1. PŘÍPRAVA VZORKŮ	27
2.2. RENTGENOVÁ ANALÝZA	28
2.3. MIKROSKOPIE	29
2.4. MĚŘENÍ VELIKOSTI KRYSTALŮ A RYCHLOSTI RŮSTU	29
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	31
3.1. RENTGENOVÁ ANALÝZA	31
3.2. RŮST KRYSTALŮ V TENKÝCH VRSTVÁCH $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	32
4. ZÁVĚR	37
5. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	38

Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 - Porovnání krystalické (a) a amorfni (b) struktury SiO_2 [2]	14
Obrázek 2 - Závislost změny celkového objemu při chlazení sklotvorné taveniny	15
Obrázek 3 - Vazba mezi tetraedry v systému Ge-Se [5].....	18
Obrázek 4 - Fázový diagram systému Ge-Se [8].....	19
Obrázek 5 - Snímky krystalů vzorku v 1000 nm tenké vrstvě $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (a) vzorek temperován na 263 °C po dobu 33 minut a (b) vzorek temperován na 304 °C po dobu 11 minut.	23
Obrázek 6 - Elektronogramy krystalů ve vzorku (a), (b) $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ temperovaného při 79 °C na 40 min, (c), (d) $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ temperovaného při 75 °C na 40 min. [19].....	24
Obrázek 7 - Grafické vynesení dat z metody DSC s tepelným tokem se zobrazením teplot fázových přechodů. [20]	25
Obrázek 8 - Záznam in-situ měření XRD metodou na dvou vzorcích tenkých vrstev $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [22].....	26
Obrázek 9 - Křemenná ampule s naváženými prvky, objemový vzorek skla a tenká vrstva složení $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	28
Obrázek 10 - Experimentální sestava pro pozorování růstu krystalů	29
Obrázek 11 - Snímky krystalů v tenké vrstvě $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (1000 nm) a graf jejich vyhodnocení při teplotě 304 °C v časech a) 4 min, b) 5 min a c) 6 min.....	30
Obrázek 12 - XRD záznam amorfni a krystalické tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$	31
Obrázek 13 – Porovnání krystalů v tenkých vrstvách (a) 1000 nm a (b) 200nm při teplotě 281 °C a v čase 12 minut	33
Obrázek 14 - Linearizovaná Arrheniova rovnice pro 200 a 1000 nm vzorek.....	33
Obrázek 15 - Závislost $\ln \eta$ na $1000/T$	36
Tabulka 1 - Rychlost růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ o tloušťkách 200 a 1000 nm.	32

Seznam použitých symbolů

a_0	vzdálenost mezi atomy
a, b, c	parametry krystalové mřížky
A_f	předexponenciální faktor Arrheniovy rovnice
d	délka krystalu
D_η	difúzní koeficient
ΔE	změna energie
E_G	aktivační energie růstu krystalů
E_A	celková aktivační energie naměřená metodou DSC
E_N	aktivační energie nukleace
E_η	aktivační energie viskózního toku
ΔG	změna Gibbsovy energie
η	dynamická viskozita
η_0	předexponenciální faktor viskozitní rovnice Arrheniova typu
η_∞	limitní viskozita při teplotě jdoucí k nekonečnu
h	Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)
k_B	Boltzmannova konstanta ($1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$)
l	vzdálenost mezi atomy v krystalové mřížce
λ	vlnová délka záření
π	Ludolfovo číslo (3,14159)
n	parametr růstového mechanismu krystalu
m_{Avr}	kinetický parametr (Avramiho exponent)
m_{visc}	fragilita
Q	teplo

R	molární plynová konstanta (8,314 J/mol*K)
t	čas
T	teplota
T _m	teplota tání
T _c	teplota krystalizace
T _g	teplota skelného přechodu
u	rychlost růstu krystalů
u _{kin}	kinetický koeficient rychlosti růstu krystalů
ϑ	úhel dopadu záření při měření metodou XRD
ξ	parametr exponenciální závislosti rychlosti růstu na viskozitě

Seznam použitých zkratk

OM	optická mikroskopie
EM	elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
IR	infračervené spektrum
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
XRD	rentgenová difrakční analýza

Úvod

Chalkogenidová skla jsou díky svým unikátním fyzikálním vlastnostem, jako je propustnost záření v infračervené oblasti spektra, vysoký index lomu, nebo schopnost snadno krystalizovat, velmi žádanými a zkoumanými materiály, zejména v posledních letech. Pro zdokonalení jejich praktického užití je tedy znalost jejich chování při fázových změnách nezbytná. Velké uplatnění nachází zejména v elektrotechnickém průmyslu, jako jsou optická záznamová média, optická vlákna, lasery, fotoreceptory, a jiné.

Cílem této práce je rozebrat problematiku chalkogenidových skel, určení rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Dále je studium zaměřeno na stanovení aktivační energie růstu a určení parametru exponenciální závislosti kinetického členu rychlosti růstu na viskozitě.

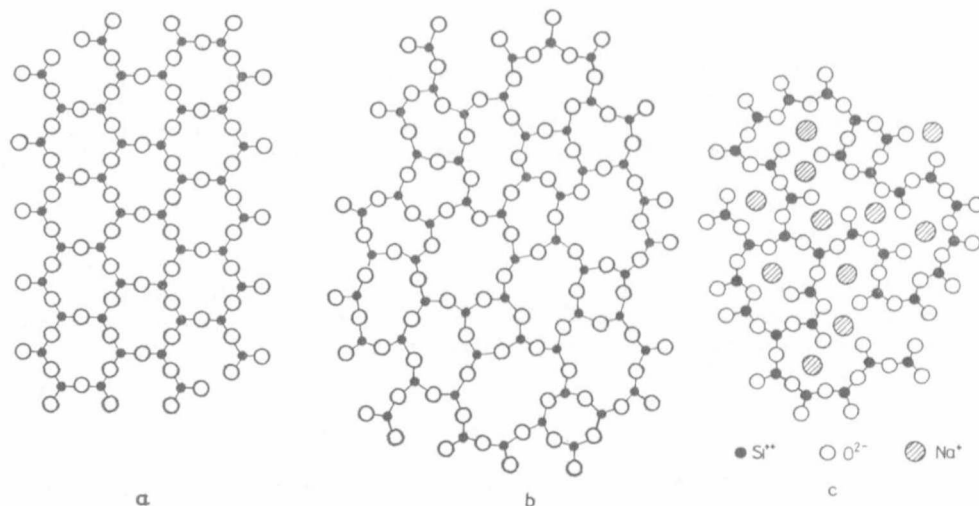
1. Teoretická část

V této části bakalářské práce bude rozebrána problematika skleněných materiálů s konkrétním zaměřením na odvětví chalkogenidových skel, jejich fyzikálních a chemických vlastností a praktického užití. Dále bude věnována pozornost krystalizačnímu procesu, jeho kinetice a experimentálním metodám, které lze využít ke studiu krystalizace.

1.1. Sklo a tenké vrstvy

Pod pojmem sklo si lze představit celou řadu různých materiálů široce využívaných v praxi. Obecně nejznámějším využitím skel je jejich užití v oknech, či nádobách na pití. Nemusí tomu tak být vždy, proto je nutné tento pojem lépe specifikovat, a to na základě vnitřní struktury materiálu. Sklo je takový materiál, který je amorfní a do jisté míry homogenní. Amorfní je proto, že na rozdíl od krystalu mohou být strukturní jednotky ve skle uspořádány pouze na krátkou vzdálenost, jak je to patrné z obrázku 1b, ale na delší vzdálenost se tato struktura jeví jako neuspořádaná. Díky tomu je strukturně téměř dokonale homogenní, protože se zde nemůžeme, jako u krystalických látek, setkat třeba se stykem hranic dvou krystalových zrn, které by mohly tvořit ostré fázové rozhraní o znatelně rozdílných optických či jiných vlastnostech. Takto se setkáváme s izotropní pevnou látkou, která se některými svými vlastnostmi podobá kapalinám. [1]

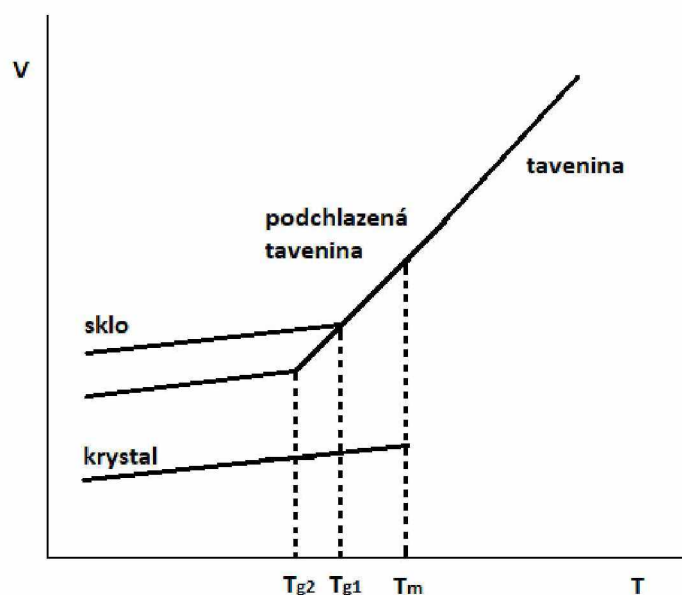
V obrázku 1 je zobrazeno v podobě Zachariasenových dvourozměrných molekul vnitřní strukturu uspořádaného krystalu SiO_2 (a), nahodilého uspořádání křemičitého skla (b) a křemičitého skla s příměsí kladných sodných iontů (c).



Obrázek 1 - Porovnání krystalické (a) a amorfní (b) struktury SiO_2 [2]

Ve světě se nachází mnoho látek s amorfní strukturou, ale ne všechny můžeme nazvat sklem. Obecně se skelný materiál dá připravit prudkým zchlazením taveniny směsi vhodných anorganických i organických látek (převážně SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , MgO , P_2O_5 , ale také indomethacin, ortoterpenyl a další), tak aby nestačil materiál zkrystalizovat. To znamená, že rychlost chlazení musí být vyšší, než rychlost tvorby krystalových zárodků – nukleí, a rychlost růstu těchto zárodků, respektive krystalů. Touto metodou se dá připravit sklo prakticky z jakékoliv taveniny, limitující je pouze rychlost chlazení této taveniny. [3]

Na rychlosti chlazení závisí několik veličin vznikajícího skla. Jednou z těchto veličin je samotná teplota skelného přechodu. Jak je patrné z obrázku 2, znázorňujícím závislosti celkového objemu materiálu na teplotě při chlazení taveniny, sklo vzniklé chlazením vyšší rychlostí má teplotu skelného přechodu T_{g1} , která je vyšší nežli teplota skelného přechodu T_{g2} skla, chlazeného nižší rychlostí chlazení. Další veličinou závisející na rychlosti chlazení je celkový objem skla, tj. součet objemu molekul skla (zabraný objem) a volného objemu mezi molekulami. Protože se ve skle chlazeném nižší rychlostí chlazení stihne vnitřní struktura více uspořádat nežli u rychleji chlazeného skla, můžeme u něj pozorovat nižší celkový objem nežli u druhé varianty, kde vlivem rozvolněné struktury jsou od sebe jednotlivé molekulové segmenty dál. Proto můžeme s různou rychlostí chlazení docílit různého objemu výsledného materiálu. [3]



Obrázek 2 - Závislost změny celkového objemu při chlazení sklotvorné taveniny

V obrázku 2 můžeme také vidět i oblast podchlazené taveniny v oblasti mezi teplotou skelného přechodu (T_g) a teplotou tání (T_m). V této oblasti se systém nachází v metastabilním, termodynamicky nerovnovážném, stavu s přebytkem entropie. Jedná se o stav, kdy se systém nachází již pod teplotou tuhnutí, avšak ještě nedochází k tvorbě pevných zárodků. Stačí však nepatrná interakce s takovou taveninou, jako přidání cizí příměsi nebo příměsi dané pevné látky, nebo stačí jen mechanický impulz, a podchlazená tavenina zatuhne (přejde do krystalického stavu), přičemž přebytečná entropie způsobí lokální nárůst teploty na teplotu tuhnutí. [4]

Ztuhlé amorfní sklo se nachází v metastabilním stavu. Sklo má tedy tendenci přecházet do stabilnějšího, krystalického, stavu. Toho se docílí poskytnutím dostatečného času na přeuspořádání strukturních jednotek do krystalové mřížky. Druhou možností je zahřátí do oblasti podchlazené taveniny, kdy se začnou jednotlivé segmenty přeskupovat a postupně se tvoří krystalová mřížka. Po ochlazení pod tuto oblast mají zkrystalizovaná skla pevně danou strukturu, která nemá tendenci vracet se zpět do amorfni podoby. [3]

Skelné materiály se hojně v praxi používají ve formě tzv. tenkých vrstev. Ty se dají připravit mnoha různými způsoby, které se volí dle čistoty výsledného skla a výrobních nákladů. Jednou z nejvýhodnějších je depozice odpařeného sklotvorného materiálu na studeném povrchu substrátu, kde rychlosti chlazení dosahují hodnot 10^{11} až 10^{12} °C za sekundu. Precipitát se do plynného skupenství může dostat několika způsoby. Nejčastější metodou je termické

odpařování odporovým ohřevem nebo laserovým svazkem, používá se ale i bombardování elektronovým dělem nebo radiofrekvenční ohřev. Tloušťka tenkých vrstev se pohybuje v rámci desítek, někdy i jednotek nanometrů. Takové vrstvy se dají poté v praxi uplatnit jako oděru vzdorné nánosy, antireflexní úpravy skel, nebo tepelné či elektrické izolace (tepelné a elektrické vlastnosti závisí na volbě sklotvorné látky). [5]

1.2. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla patří spolu s oxidickými skly mezi nejběžněji používané skelné materiály s širokým praktickým uplatněním. Jde o neoxidické sklotvorné materiály na bázi chalkogenidového prvku: S, Se nebo Te. Chalkogenidová skla mohou být jedno, dvou, tři i více prvková. Mezi jednoprvková patří skla vytvořená z čistých prvků – S, Se nebo Te. Dvouprvková mohou být tvořena prvkem 14. skupiny (Si, Ge nebo Sn), nebo 15. skupiny (P, As, Sb) vázaným na chalkogenid. Tři a více prvková skla mohou obsahovat ze skupiny chalkogenů pouze jeden prvek, nebo mohou obsahovat chalkogenů i více, jak můžeme vidět na příkladu skla o složení $As_{50}Te_{10}S_{20}Se_{20}$, které obsahuje všechny tři z výše zmíněných chalkogenů. Dle množství a druhu přítomných prvků mohou skla nabývat různých fyzikálních vlastností. [3]

Zatímco oxidická skla mají pás zakázaných energií široký (okolo 10 eV), což z nich dělá téměř dokonalý elektrický izolant, u chalkogenidových skel je pás zakázaných energií užší (1 až 3 eV), což způsobuje, že tyto materiály vykazují chování polovodičů. Mají vysoký index lomu ($n = 2$ až 3) a i když jsou částečně propustná i pro viditelné spektrum záření, jejich praktické využití pramení z propustnosti široké škály infračervené oblasti spektra.

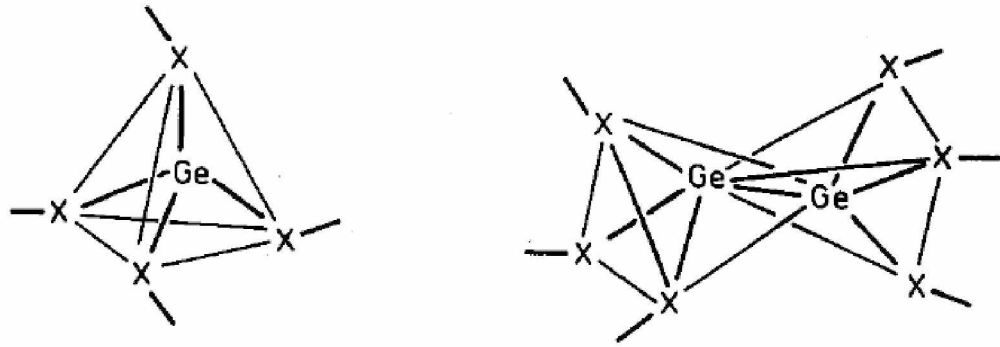
U amorfních chalkogenidových skel se lze také setkat až se sedmi druhy foto-indukovaných jevů, které lze dělit na jevy vybuzené teplem a jevy vybuzené fotonem. První jev, fázová přeměna („*phase change*“), se vyskytuje v chalkogenidových sklech s nízkou teplotou skelného přechodu, často ve sloučeninách telluru, a způsobuje transformaci amorfni do krystalické fáze zahřátím tenké vrstvy světelným paprskem nad teplotu krystalizace. Tato změna může být reverzibilní, a proto v praxi využívaná v metodách zápisu dat na disk. Další jev, fotoindukované ztmavení („*photo-darkening*“), je rudý posuv při nasvícení vzorku, způsobující ztmavení vzorku a zvýšení indexu lomu. Nejčastěji se tento efekt projevuje za

nizkých teplot. Obdobným jevem je tzv. fotoblednutí („Photobleaching“), jež nastává zejména u tenkých vrstev chalkogenidů a vyznačuje se zkrácením absorbované vlnové délky záření. Oba tyto jevy mohou najít své uplatnění v praktických aplikacích jako je vysokorychlostní zápis ve vlnovodech a holografických záznamech. Při jevu zvaném fotorozpouštění dochází u vícevrstvých materiálů k rozpouštění jedné tenké vrstvy do druhé. Například při nasvícení se tenká vrstva stříbra velmi rychle rozpustí v druhé tenké vrstvě AsS_2 . [6] Fotopolymerace je proces, kdy termickým, nebo fotoindukovaným vlivem dojde ke kombinaci dvou nebo více molekul chalkogenidu do větších, komplexnějších molekul. V případě třeba As_2S_3 , kde byl tento jev pozorován, dochází ke vzniku polymeru As_4S_4 . Fotozhuštění se vyskytuje u chalkogenidů s příměsí lanthanu. Při nasvícení UV zářením nastává lokální zhuštění materiálu, což zapříčiní výraznou změnu indexu lomu. Dalšími jevy mohou být i fotooxidace, fotodepozice, fotokonduktivita. [7]

Tato takzvaná speciální skla mají široké praktické využití, zejména v optickém a elektrotechnickém průmyslu. Již od roku 1955 bylo známo polovodičové chování chalkogenidových skel, využitelné pro zaznamenávání elektronických dat, kteréžto technologie se vyvíjejí a zlepšují dodnes. Reverzibilní jev fázové přeměny je hlavním principem moderních prepisovatelných záznamových disků, kde se využívá různé stability krystalické a amorfni struktury materiálu. Z chalkogenidových skel se vyrábí optické prvky, čočky, které propouští jen IR záření, čehož se využívá pro noční vidění nebo termokamery. Vysoký index lomu se zase uplatňuje při přenosu dat na dlouhé vzdálenosti pomocí optických kabelů. [7]

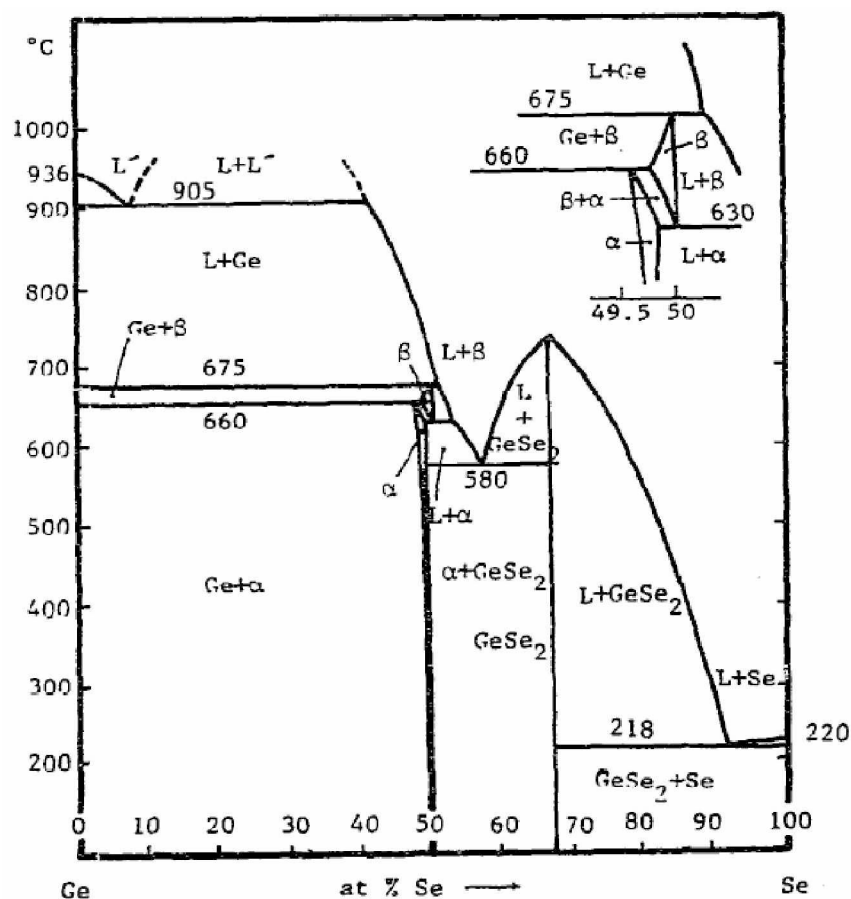
1.2.1. Systém Ge-Se

Stejně jako u oxidických skel tvoří přítomnost Ge, jakožto prvku 14. skupiny, tetraedrální uspořádání, jak je znázorněno vlevo na obrázku 3, s průměrnou délkou vazeb Ge-Se 238 pm. Chalkogenidová skla mají unikátní vlastnost, při které tetraedry navzájem sdílejí rohy, či dokonce hrany. V případě, že je ve skle přebytek Ge, dochází též ke tvorbě vazby Ge-Ge, což prováže centrální atomy tetraedru a vede k substituci centrálního atomu Ge jakožto čtvrté hrany jiného tetraedru, jak lze vidět napravo na obrázku 3. V případě přebytku Se dochází k tvorbě mostu mezi centrálními atomy vazbou Ge-Se-Ge. [3]



Obrázek 3 - Vazba mezi tetraedry v systému Ge-Se [5]

Chalkogenidová skla tvořící systém Ge-Se se liší vlastnostmi podle struktury, kterou tvoří. Sloučenina GeSe_2 je nažloutlé barvy s teplotou tání $740\text{ }^\circ\text{C}$, teplotou skelného přechodu $392\text{ }^\circ\text{C}$ a hustotou v amorfní formě $4,22\text{ g/cm}^3$, což je jen o 4 % méně než hustota krystalické formy. [5] Na rozdíl od systému GeSe_2 se systém GeSe vyznačuje černým lesklým zbarvením a teplotou tání $651\text{ }^\circ\text{C}$. [5] Sloučenina Ge_2Se_3 se nachází pouze ve formě taveniny, jako výsledek tavení ekvimolárního systému GeSe a GeSe_2 , avšak po ztuhnutí nelze Ge_2Se_3 nijak izolovat, a sloučenina se rozpadne zpět na vstupní složky. Při nanášení tenkých vrstev GeSe_2 se látka při odpařování disociuje na molekuly GeSe a Se_2 , avšak při odpařování systému GeSe látka nedisociuje. [5] V obrázku 4 je uveden fázový diagram systému Ge-Se. Z tohoto diagramu je zřejmé, že při 50 hmotnostních % Se vzniká převážně systém GeSe , při zhruba 68 % začíná vznikat GeSe_2 a při vyšších hodnotách hmotnostních procent se v systému vylučuje i samostatný Se. [8]



Obrázek 4 - Fázový diagram systému Ge-Se [8]

V této práci bude věnována pozornost konkrétně systémem $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Tenké vrstvy mají žlutavé zbarvení, které s rostoucí tloušťkou vrstvy přechází do červené. Index lomu pro $5\mu\text{m}$ tenkou vrstvou je roven 2,36 a teplota skelného přechodu je $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9]. Pro své unikátní vlastnosti oproti ostatním systémům, je $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ v praxi využíván jako polovodivý materiál v xerografii a jako médium pro zápis dat díky snadné fázové přeměně. [10]. Viskozitními vlastnostmi tohoto systému se zabývala Zeidler a kol. [11]. Zolanvari a kol. se ve své práci [10] zabývali elektrickou vodivostí objemových vzorků (v podobě pelet, zkomprimovaných z na prášek nadrceného skla) systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ v závislosti na teplotě a na frekvenci střídavého proudu. Teplotní vlastnosti a rychlost krystalizace v systému $\text{Sb}_x\text{Ge}_{25-x}\text{Se}_{75}$ studoval Shaaban a Tomsah [12] metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) v rozmezí obsahu Sb $x = 0$ až 10. Guo a kol. ve své práci studovali vliv žíhací teploty na vzorcích Ge-Se a jejich vlastnosti, týkající se indexu odrazu záření, hrubosti povrchu a pásu zakázaných energií [13]. Latif a kol. se v systému $\text{Ge}_x\text{-Se}_{100-x}$, pro $x = 20, 30, 40$ zabýval tvorbou nanotrubiček na povrchu tenkých vrstev téhož složení. [14].

1.3. Krystalizace

Jak již bylo řečeno výše, chalkogenidová skla se často používají jako nosič pro ukládání dat. Používaný materiál musí být schopný si udržet krystalický nebo amorfni stav, dokud nedojde k vynucené změně stavu. K zápisu dat dochází vytvořením krystalické fáze na předem daných místech na ploše amorfniho skleněného materiálu. K tomu dojde dodáním potřebné elektromagnetické nebo elektrické energie, která se přemění na teplo, které lokálně ohřeje sklo a převede jej do vysoce pohyblivého stavu – tzv. stavu podchlazené taveniny. Následně se látka přeskupí do krystalické fáze, ve které následně ztuhne. Mazání dat je proces opačný, kdy je třeba zkrystalizované části skla převést zpět do fáze amorfni. To probíhá stejným způsobem dodání energie jako v předchozím případě, avšak energie musí být podstatně vyšší, aby se krystalický podíl úplně roztavil a následně mohl zatuhnout v amorfni stavu. Celý tento proces je závislý hlavně na rychlosti chlazení. Pokud je materiál ochlazen rychle, tavenina zatuhne v amorfni stavu, při pomalém chladnutí se přeskupí do krystalové struktury. U chalkogenidových skel dochází ke změně fáze relativně snadno, čímž se zřetelně liší od ostatních sklotvorných materiálů.

Krystalický stav výrazně ovlivňuje optické a elektrické vlastnosti materiálu. Krystalický materiál má velmi úzký pás zakázaných energií, což mu dovoluje vést elektrický proud i při pokojové teplotě. Naopak amorfni materiál má širší pás zakázaných energií, a tím pádem má sníženou schopnost elektrické vodivosti. Rozdílné elektrické a optické vlastnosti amorfniho a krystalického stavu pak umožňují čtení zaznamenaných dat. [7]

1.3.1. Kinetika krystalizace

Pro vznik samotného krystalu je zapotřebí již zmíněných zárodečných center neboli nukleí. Ty vznikají v metastabilní matečné fázi. Do této fáze se v případě krystalizace z kapaliny nebo z plynné fáze dostaneme ochlazením, avšak v případě skla ohřátím nad teplotu skelného přechodu. Tím začnou v celém objemu skelné fáze vznikat krystalové klastry, a to homogenně, což je vznik prvotních shluků atomů, nebo heterogenně, kdy zárodky krystalů vznikají na energeticky výhodnějších místech (povrch cizorodých částic, povrch již existujících krystalů,

dislokace). Vznikající nukleační centra snižují energetickou bariéru samotné nukleace. I když je heterogenní nukleace snazší a pravděpodobnější, za dostatečný čas přejde heterogenní nukleace postupně na homogenní, v důsledku vyplývání volných míst na cizích předmětech. Pro praktické měření se ideálně předpokládá, že zvětšování krystalů bude probíhat zachycováním částic na povrchu krystalu, ne jejich vzájemným spojováním. [15]

Krystalizační proces má ireverzibilní povahu. Rychlost růstu krystalu je dána rozdílem mezi rychlostí přísunu atomů ke vznikajícímu krystalu a rychlostí odebrání atomů z povrchu krystalu do okolí. V rovnovážném stavu, kdy krystal neroste ani se nezmenšuje, se tyto rychlosti rovnají. Rychlost růstu krystalů značně závisí také na teplotě. Je-li systém pod rovnovážnou teplotou, dochází k růstu krystalů, nad rovnovážnou teplotou se krystaly taví. [15, 16]

Krystaly obecně rostou zabudováváním atomů nebo molekul z matečné fáze do povrchu krystalu. Rychlost, kterou se atom nebo molekula přidává na povrch krystalu, nebo odchází z jeho povrchu, závisí na množství volných vazebných míst na povrchu krystalu. Od toho se odvíjí i síla vazby mezi částicemi a povrchem krystalu a ochota částice se vázat na krystal. [15, 16]

Pro přeskupení atomů z amorfni fáze do krystalické je třeba zahřát materiál do oblasti podchlazené taveniny, což odpovídá teplotnímu intervalu $\langle T_g; T_m \rangle$. Čím déle materiál v této oblasti setrvá, tím více atomů se přeskupí do preferovaného krystalického stavu. Vytvoření krystalu může rozdělit jednotnou amorfni fázi, což je doprovázeno difúzí částic mezi jednotlivými amorfni fázemi. Tyto částice se musí pohybovat, aby mohly tvořit vazby s jinými atomy za tvorby krystalu. Rychlost difúze je tedy limitující krok rychlost krystalizace. Čas krystalizace lze zkrátit přidáním nukleačních center. Může nastat i krystalizace bez difúze, pokud je kompozice krystalické a amorfni fáze podobná. V takovém případě dojde pouze k malé změně vazebných úhlů a délek vazeb. [7]

Po fázi nukleace, respektive vytvoření zárodků krystalické fáze, dochází k jejímu intenzivnímu růstu. Rychlost růstu krystalů je závislá na rychlosti zachycování částic na jejich povrchu a udává se jako počet částic, o které se zvětší krystal za jednotku času. Rovnice je dána [17]

$$u = a_0 \frac{k_B}{Th} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)\right] \quad (1)$$

kde a_0 je meziatomová vzdálenost, k_B je Boltzmannova konstanta, h je Planckova konstanta, T je termodynamická teplota a ΔG a ΔE jsou termodynamická a kinetická bariéra růstu krystalů. [17] Pro růst krystalů je také důležitým parametrem aktivační energie růstu neboli konverze

amorfni fáze na krystalickou. Jde o energetickou bariéru, kterou musí atomy překročit, aby mohl započít růst krystalů. K tomu dojde dodáním energie, tj. aktivací atomů, které se poté mohou podílet na růstu krystalu. Celková aktivační energie růstu krystalů (E_G) se dá určit z Arrheniovy rovnice:

$$u = A_f * \exp\left(-\frac{E_G}{RT}\right) \quad (2)$$

kde u je rychlost růstu krystalů, A_f je frekvenční faktor, vyjadřující frekvenci přeskoků atomů z amorfni do krystalické fáze a R je molární plynová konstanta.

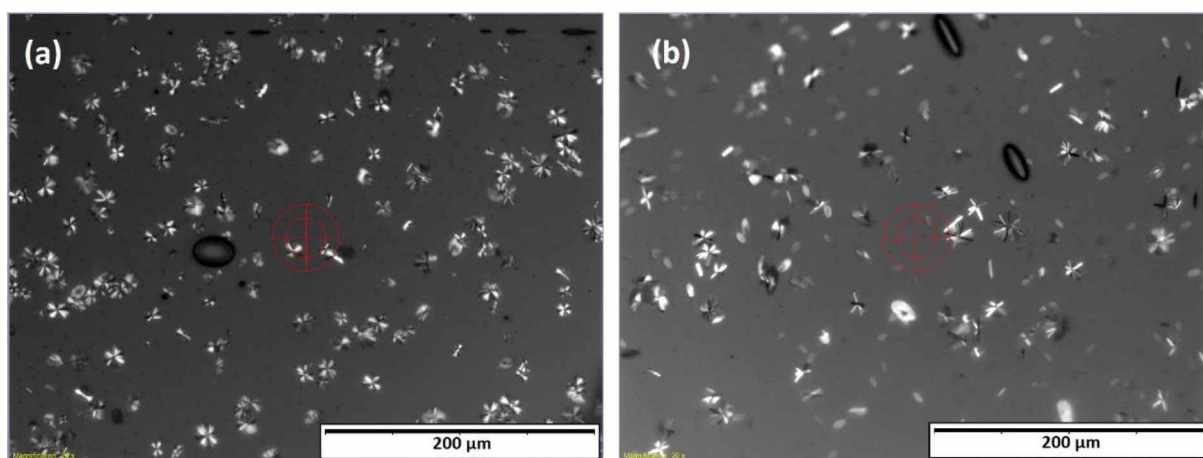
1.3.2. Metody studia krystalizace

Zatímco u krystalizace z roztoku nebo z parní fáze lze snadno zjistit, zda je částice součástí krystalu, u krystalizace z taveniny to tak jednoduché není. Důvodem je velmi podobná hustota roztavené fáze a krystalické fáze, mezi nimiž je jen několikaprocentní rozdíl. Využívá se metod molekulární dynamiky, která dokáže odlišit, zda je částice součástí krystalu, či nikoliv, na základě trajektorie částice. Atomy, které jsou součástí krystalu vibrují na místě, zatímco atomy, které nejsou součástí krystalu náhodně migrují v tavenině. Částice se může náhodně pohybovat v tavenině, potom se může připojit ke krystalu, kde bude vibrovat na místě, a poté se může opět odpojit a zase náhodně cestovat. Doba, kdy částice vibruje na místě je mnohdy dostatečně dlouhá pro rozlišení konkrétních z těchto dvou stavů.

Další možnou metodou je distribuční funkce atomů, která určuje polohu sousedních atomů. Atomy na povrchu krystalu tvoří potenciálovou jámu, do které mohou atomy z taveniny spadnout, chvíli v ní zůstat a poté, když mají dostatek energie, z ní opět vyskočit. Latentní teplo, které tímto vznikne, je úzce spjato s potenciální energií atomu, který padá do potenciálové jámy, nebo z ní vyskakuje. [16]

Tvorba krystalů při krystalizaci skla probíhá takovými rychlostmi, že je lze přímo pozorovat optickými metodami (OM) pomocí UV-Vis mikroskopu, často i infračerveným nebo elektronovým mikroskopem (EM). Další možností studia vlastností skel je pozorování změny objemu z termomechanických měření, měření uvolněného tepla (DSC, DTA) nebo rentgenové metody (XRD).

Díky rozdílným optickým vlastnostem amorfni a krystalické fáze, lze využít metody optické mikroskopie, jež je založena na přímém pozorování změn ve vzorku skla. Tuto metodu můžeme rozdělit dále na dva druhy, podle druhu temperace daného vzorku. Prvním druhem je temperace v režimu ex-situ, kdy je vzorek nejprve temperován při konstantní teplotě po předem zvolený čas v peci a pod mikroskopem se zkoumá až po vyjmutí z pece. Nevýhodou této metody je zdlouhavá manipulace se vzorkem, kdy se vzorek může i poškodit, a také malé množství výstupních dat. Druhá, častěji používaná, metoda in-situ, je založená na propojení mikroskopu s temperačním stolkem, kdy je vzorek zkoumán přímo v průběhu zahřívání. Jednoduchostí této metody je zamezeno zbytečné manipulaci se vzorkem a hrozbě poškození vzorku. Také se touto metodou získá podstatně více výstupních dat. Princip měření je však u obou metod stejný, a to je pozorování a měření změny velikosti rostoucích krystalů, nebo jejich morfologické a strukturní změny v závislosti na čase. V materiálovém výzkumu hraje optická mikroskopie důležitou roli při charakterizaci látek a kontrole jejich kvality. Díky nenáročnému provedení experimentální sestavy lze v případě nutnosti měření kdykoliv přerušit. [17] V obrázku 5 jsou ukázány typické snímky získané při studiu růstu krystalů v amorfních materiálech.

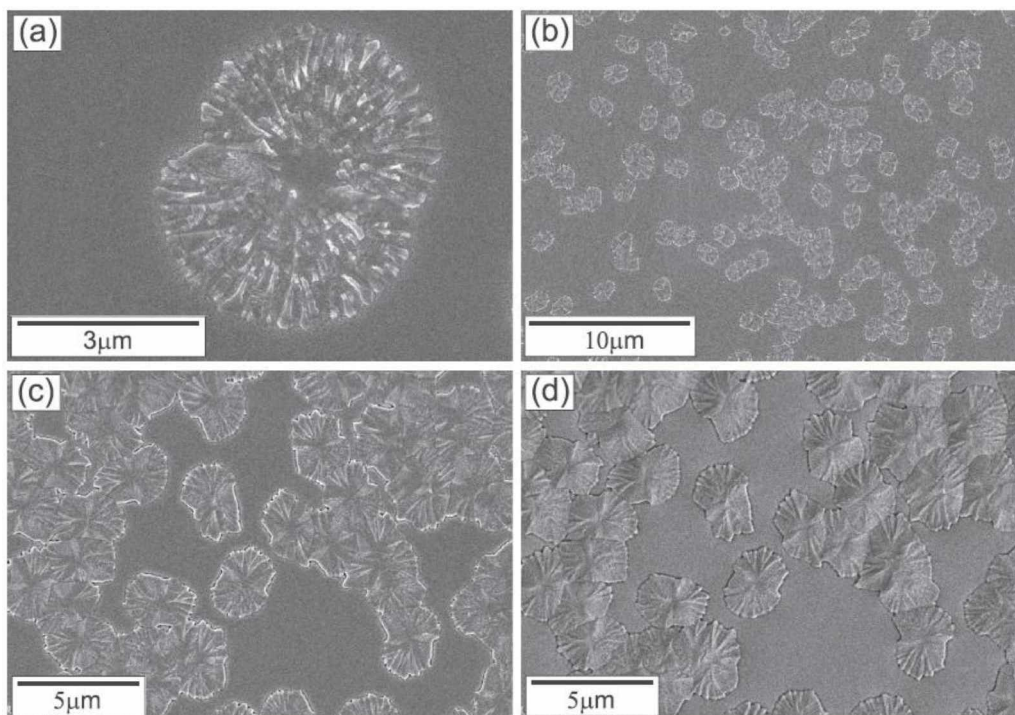


Obrázek 5 - Snímky krystalů vzorku v 1000 nm tenké vrstvě $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (a) vzorek temperován na 263 °C po dobu 33 minut a (b) vzorek temperován na 304 °C po dobu 11 minut.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) je principem podobná běžnému světelnému mikroskopu, s tím rozdílem, že zobrazujícím prostředkem není viditelné světlo, ale elektronové záření ve svazku urychlených elektronů. Ve vakuu jsou emitovány elektrony obvykle žhavenou wolframovou výbojkou, urychleny mezi katodou a anodou a soustředěny kondenzorovou čočkou na vzorek. Při průchodu elektronů vzorkem se tvoří obraz, který je mnohonásobně zvětšen objektivem, a dále se zvětšuje soustavou projekтивů. Výsledný obraz neboli elektronogram, je výsledkem dopadu elektronového záření prošlého vzorkem na fluorescenční

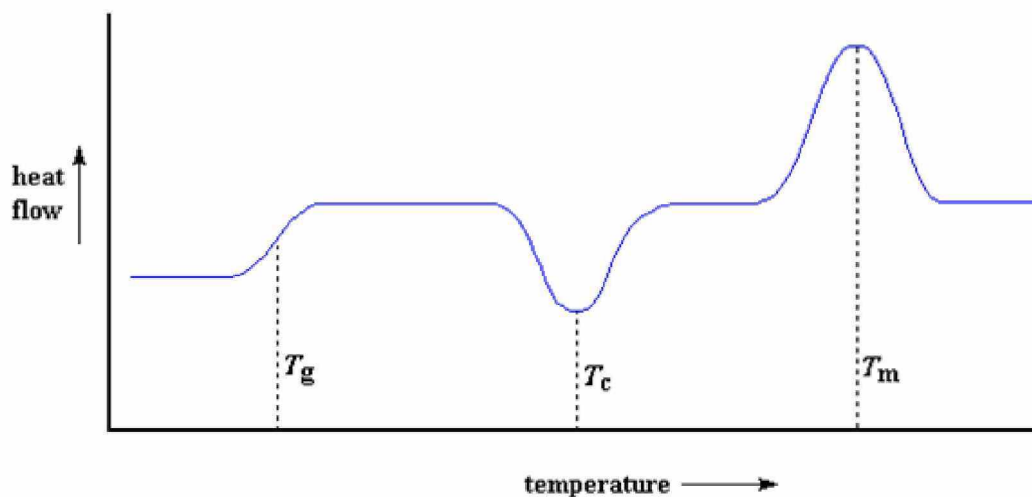
stínítko, které transformuje obraz do lidským okem viditelného stavu. Protože obyčejné čočky nedokáží odchýlit urychlené elektrony z jejich trajektorie, používají se speciální tzv. elektronové čočky, což je v podstatě soustava cívek, budící magnetické, nebo elektrostatické pole. Díky schopnosti zvětšit vzorek 30 000krát ale i 100 000krát, lze touto metodou pozorovat částice o velikosti 0,2 - 2 nm. [18]

Velmi často používanou metodou je také skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM), která využívá stejného principu vybuzení a urychlení elektronů, avšak liší se vyhodnocovací metodou. SEM využívá dvou metod detekce, a to zpětně odražených elektronů nebo sekundárně odražených elektronů. U zpětně odražených elektronů dochází k dopadu urychlených elektronů na vzorek a na elektronové vrstvě povrchových atomů dochází k jejich pružnému odrazu a následné detekci na detektoru. Kromě informace o topografii dávají také informaci o různých fázích (různém složení) na povrchu daného vzorku, jelikož na různých atomech dojde k různému rozptylu primárních elektronů. U sekundárně odražených elektronů dochází k tomu, že primární elektrony předají část své energie elektronům na povrchu nebo v jeho těsné blízkosti, čímž dojde k excitaci a následnému uvolnění sekundárních elektronů z atomů na povrchu vzorku. Tyto elektrony pak lépe vykreslují topografii vzorku. Příklad elektronogramu z metody SEM je zobrazen v obrázku 6.



Obrázek 6 - Elektronogramy krystalů ve vzorku (a), (b) $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ temperovaného při 79 °C na 40 min, (c), (d) $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ temperovaného při 75 °C na 40 min. [19]

Mezi nepřímé metody vhodné ke studiu krystalizace ve sklotvorných materiálech můžeme zařadit diferenciální skenovací kalorimetrii (DSC). Metoda DSC se užívá ke zkoumání tepelných vlastností materiálů, zejména ke zjišťování teploty tání, skelného přechodu a krystalizace. Dělí se na dvě metody: s tepelným tokem a s kompenzací příkonu. Principem DSC s tepelným tokem je zahřívání dvou nádob stejnou rychlostí ohřevu a stejným zdrojem tepla. Jedna nádoba obsahuje měřený vzorek a druhá je prázdná a používá se jako referentní. Rychlost ohřevu je zajištěna počítačem, přičemž tepelný tok se bude v nádobkách lišit, z důvodu složení vzorku a fázových změn v něm probíhajících. Naměřená data se vynášejí do grafu jako tepelný tok v závislosti na teplotě, jak je vidět v obrázku 7. Při DSC s kompenzací příkonu mají měřná i referentní nádoba oddělené tepelné zdroje, přičemž teplota obou nádobek je konstantní a měří se jen změna elektrického příkonu obou tepelných zdrojů. Zatímco u DSC s tepelným tokem je výsledná závislost jako $dT/dt = f(T)$, při DSC s kompenzací příkonu se vynášejí graf závislosti $dQ/dt = f(T)$. Pomocí metody DSC lze s velkou přesností získat údaje o fázových přechodech, jako je teplota skelného přechodu (T_g), teplota krystalizace (T_c) nebo teplota tání materiálu (T_m). Podle tvaru píku T_c lze také určit, že v místě on-setu (počátek píku) započne růst krystalů a v maximu píku dosahuje krystalizace největší rychlosti. Zmíněné fázové přechody se v grafu objeví v podobě píku. Dle směru píku (nahoru nebo dolů) lze také určit, zda se jedná o exotermní nebo endotermní děj. [20]



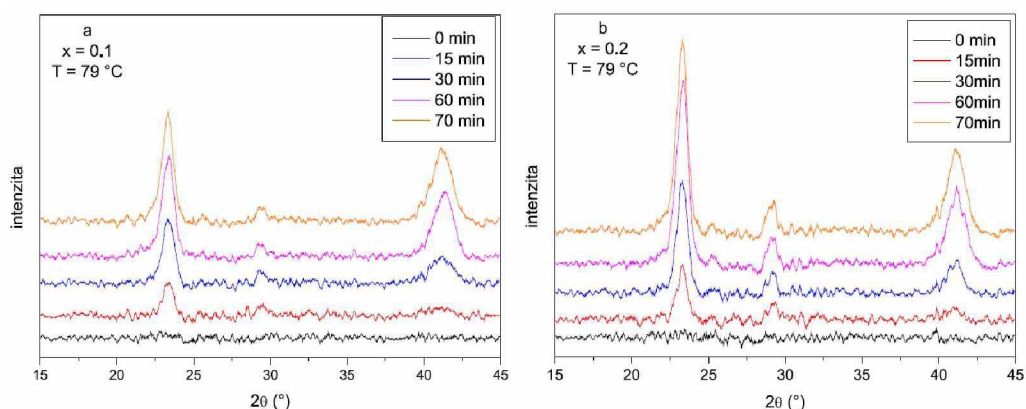
Obrázek 7 - Grafické vynesení dat z metody DSC s tepelným tokem se zobrazením teplot fázových přechodů. [20]

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda, díky které je možno určit strukturu krystalických látek. Tato metoda funguje na základě vybuzení elektronu o vysoké energii na anodě rentgenové výbojky, při jejichž prudkém zbrzdění na katodě vznikne rentgenové záření.

Toto záření je důležité z toho důvodu, že jeho vlnová délka je menší, než je délka vazeb mezi atomy v krystalové mřížce, což způsobí difrakci (ohyb) záření. Díky periodičnosti vzhledu krystalové mřížky dochází k difrakci ve stejném vzoru jako je krystalová struktura látky, z čehož lze určit tvar krystalových buněk. Difrakce záření je dána Braggovou rovnicí, jako

$$2l \sin \vartheta = n\lambda \quad (3)$$

kde l je vzdálenost mezi sousedními atomy v krystalové mřížce, ϑ je úhel dopadu záření a λ je vlnová délka záření. Pokud dojde ke konstruktivní interferenci dvou záření mezi sousedními atomy, na výsledném grafu se přítomnost atomu zobrazí ve formě difrakční linie, případně píku, na charakteristickém místě. Dle plochy píku lze tak určit úroveň množství zkrystalizované fáze skelného vzorku neboli stupeň přeměny amorfni fáze na krystalickou, z čehož se dá určit procentuální zastoupení krystalické fáze v systému v daný čas. Tím lze získat závislost změny stupně krystalizace na teplotě nebo na čase a tu pak proložit vhodným kinetickým modelem, který nám může dát dodatečné informace o tomto procesu a umožní nám modelovat tento proces za jiných podmínek [19, 21]. V obrázku 8 můžeme vidět, jak s rostoucí dobou vystavení vzorku vysokým teplotám roste výška píku, a tím pádem i množství zkrystalizované fáze.



Obrázek 8 - Záznam in-situ měření XRD metodou na dvou vzorcích tenkých vrstev $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [22]

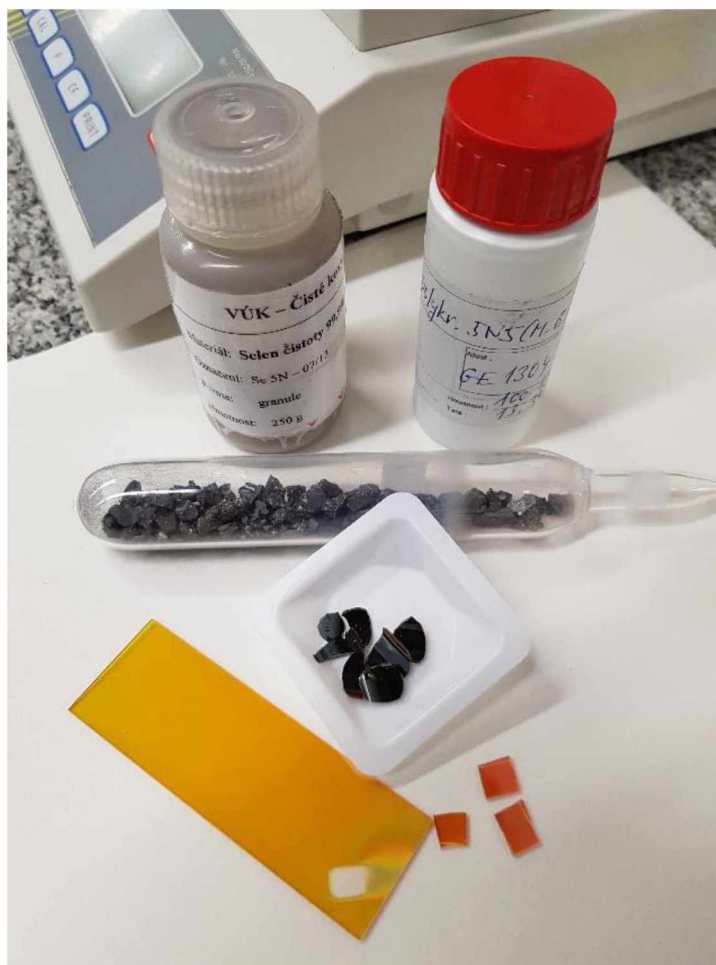
2. Experimentální část

V této části bakalářské práce bude věnována pozornost způsobu přípravy vzorků tenkých vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ a experimentálním metodám použitým ke studiu kinetiky růstu krystalů.

2.1. Příprava vzorků

Vzorky objemových skel $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ byly připraveny z prvků Ge (čistota 99,999 %) a Se (čistota 99,999 %), oboje dodané firmou HiChem, Praha. Navážka prvků, vypočítána podle požadovaného složení (Ge 76,53 hm% a Se 23,47 hm%), byla navážena na analytických vahách, a poté převedena do křemenné ampule, předem vyčištěné v lučavce královské. Na obrázku 9 je vidět již zatavená křemenná ampule obsahující navážku čistých prvků pro přípravu skel $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, plastová váženka s amorfním objemovým vzorkem, mikroskopické sklíčko s napařenou tenkou vrstvou $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ a již nalámané kousky tenkých vrstev, použité dále při měření.

Křemenná ampule byla evakuována na tlak 10^{-3} Pa a zatavena, aby se zamezilo přístupu kyslíku. Syntéza směsi proběhla v horizontální syntézní peci s kýváním (VEZAS s.r.o.) při $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, po 20 hodinách byla teplota snížena na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a po dalších 4 hodinách byla ampule vytažena z pece a ochlazená ve studené vodě. Vzniklá objemová skla byla použita pro přípravu tenkých vrstev metodou vakuového napařování při tlaku $2 \cdot 10^{-4}$ Pa a rychlostí depozice 1-2 nm/s až na konečnou tloušťku 200 a 1000 nm. Rychlost napařování a výsledná tloušťka vrstvy byly sledovány metodou mikrovážení křemenného krystalu (MSV-1843/A MIKI-FFV). Jako substráty byla použita mikroskopická podložní sklíčka, jež rotovala ve smyslu planetární rotace nad odpařovaným vzorkem, aby bylo docíleno homogenní tloušťky vzorku na substrátech.



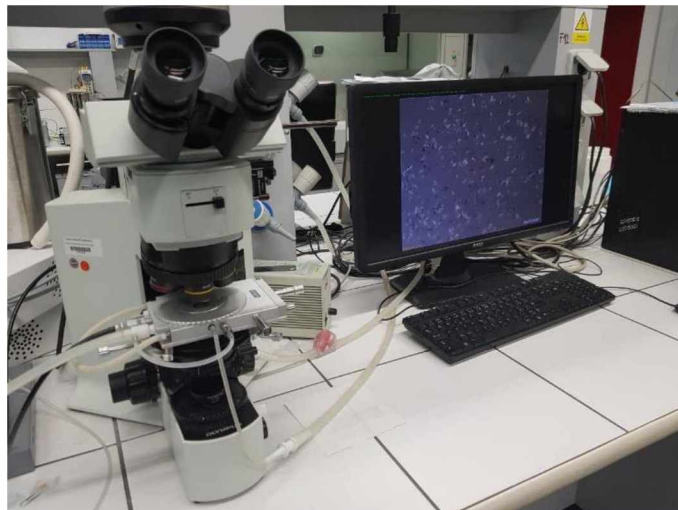
Obrázek 9 - Křemenná ampule s naváženými prvky, objemový vzorek skla a tenká vrstva složení $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

2.2. Rentgenová analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla použita k ověření amorfního charakteru připravených materiálů a k charakterizaci krystalické fáze. Měření byla provedena na difraktometru D8 Advance, Bruker AXS, se zdrojem $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ s urychlovacím napětím 40 kV a žhavicím proudem 30 mA). Měření probíhalo v rozsahu $2\theta = 5^\circ - 90^\circ$ s krokem 0.02° .

2.3. Mikroskopie

Ze vzorků napařených tenkých vrstev nanesených na mikroskopická sklíčka byly připraveny vzorky o přibližné velikosti 0,5 x 0,5 cm (Obrázek 9), které byly dále použity ke studiu růstu krystalů. K samotnému pozorování byl použit mikroskop Olympus BX51 s kamerou XM10 pracující v infračervené (IR) oblasti, s připojeným temperačním stolcem Linkam s možností teploty v rozmezí -100 až 600 °C a teplotní stabilitou 0,1 °C. Vzorky byly pozorovány v režimu průchodu světla vzorkem a snímky byly zaznamenávány a následně vyhodnoceny pomocí programů StreamStart Essential a QuickPHOTO Industrial (Olympus). Na obrázku 10 je vidět experimentální sestava mikroskopu s temperačním stolcem a počítačem pro vyhodnocení snímků.



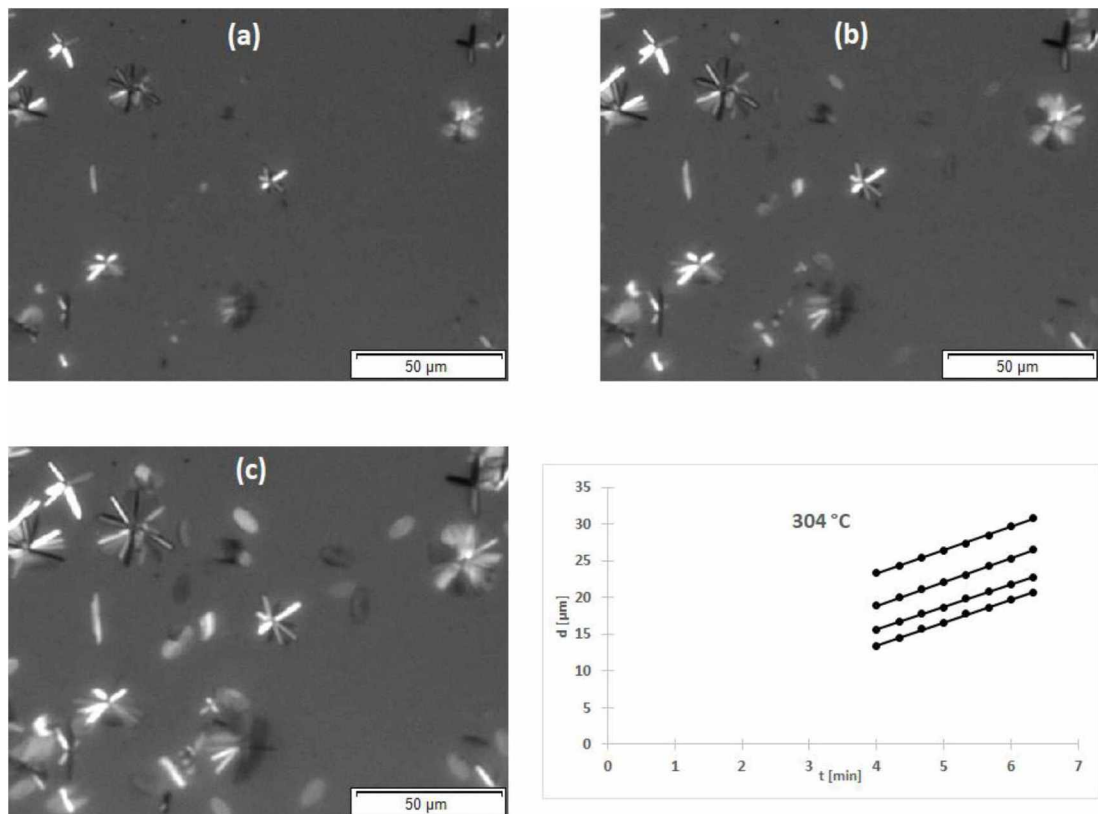
Obrázek 10 - Experimentální sestava pro pozorování růstu krystalů

2.4. Měření velikosti krystalů a rychlosti růstu

Měření růstu krystalů pomocí optického mikroskopu probíhalo izotermně v temperačním stolku (tj. in-situ), nebo teplotě v peci (ex-situ). Při měření metodou ex-situ byly vzorky vloženy do pece, temperované na přesně danou teplotu. Po určité teplotě byly vzorky vyjmuty a sledovány pod mikroskopem, kde byly pořízeny snímky krystalů z různých míst vzorku. Po další teplotě při stejné teplotě a stejné dlouhou dobu byly pod mikroskopem sledovány stejné oblasti, jako při předchozím snímání, a byla pozorována změna délky sledovaných krystalů na

čase. Při měření metodou in-situ byly vzorky vloženy do temperačního stolku. Jednotlivá měření probíhala od 10 do 40 minut a za tu dobu bylo zaznamenáno okolo 20 snímků pro každou teplotu v rozmezí 240–336 °C. Měřeno bylo vždy při aktuální teplotě 8 až 10 osamocených krystalů.

Vyhodnocení velikosti krystalů probíhalo změřením jejich největšího rozměru (d) pomocí kalibrační úsečky v programu StreamStart Essential. Pro každý krystal zvlášť byla vynesena závislost délky krystalu na čase (t) při dané konstantní teplotě (T). Získaná data byla proložena přímkou a z rovnice regrese byla odečtena směrnice, která odpovídá rychlosti růstu krystalů (u). Tyto rychlosti růstu byly pro danou teplotu zprůměrovány a byla vypočtena jejich směrodatná odchylka. Příklad vývoje velikostí krystalů v různých časech při stejné teplotě a následné vyhodnocení je uvedeno na obrázku 11.

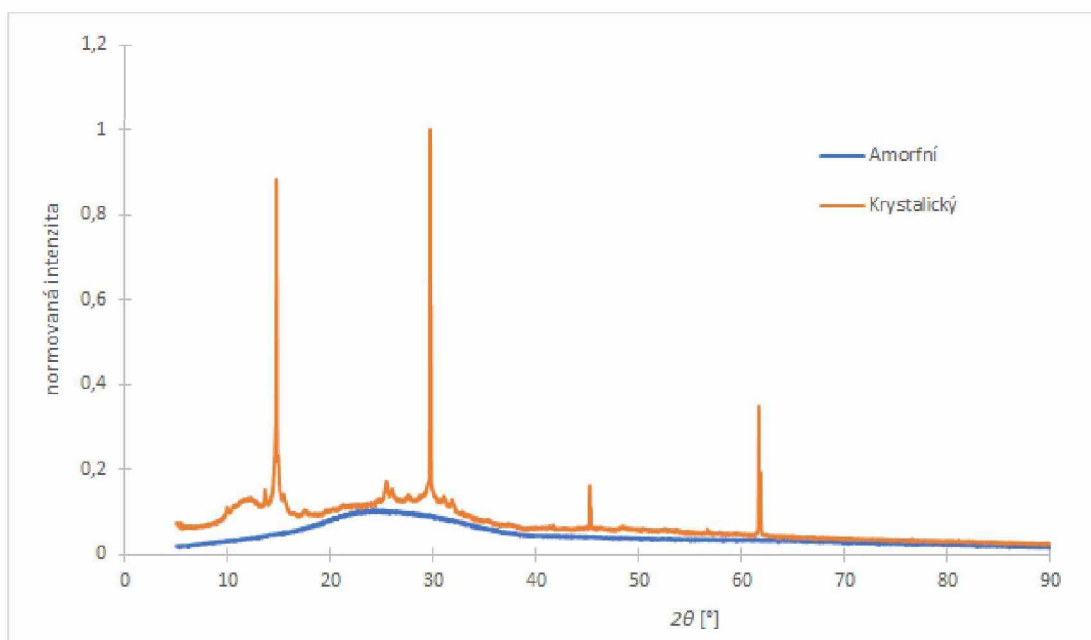


Obrázek 11 - Snímky krystalů v tenké vrstvě Ge₂₅Se₇₅ (1000 nm) a graf jejich vyhodnocení při teplotě 304 °C v časech a) 4 min, b) 5 min a c) 6 min

3. Výsledky a diskuze

3.1. Rentgenová analýza

Rentgenová analýza byla provedena za účelem ověření amorfního charakteru připravených tenkých vrstev a určení krystalické fáze, jejíž růst byl studován. Difraktogramy amorfní a krystalické vrstvy jsou uvedeny v obrázku 12. Pro potlačení přednostní orientace zakrystalizovaných tenkých vrstev, byly krystalické tenké vrstvy seškrábany ze substrátů a analyzovány ve formě seškrábaného prášku.



Obrázek 12 - XRD záznam amorfní a krystalické tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

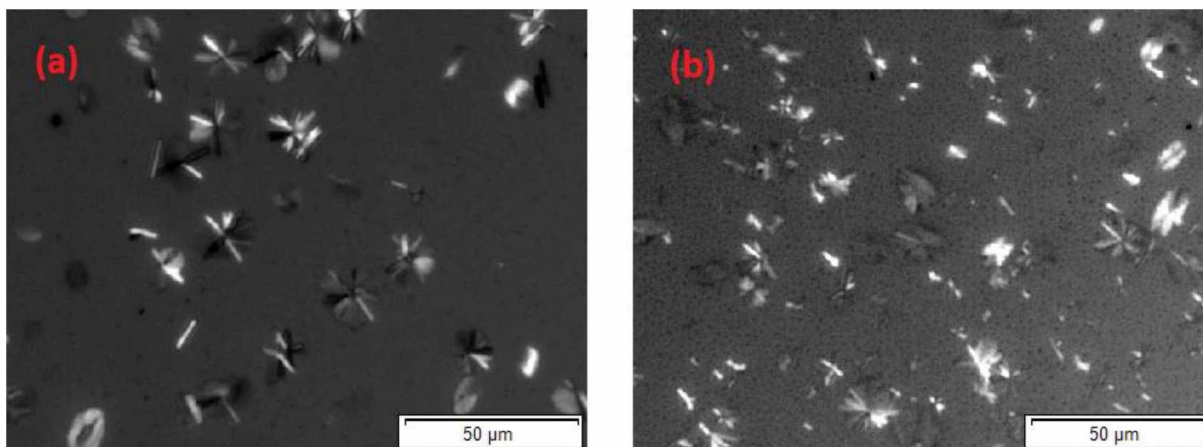
Z analýzy XRD dat vychází, že krystalická fáze nejvíce odpovídá sloučenině Ge_4Se_9 (neboli $\approx\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$) s orthorombickou krystalovou mřížkou s mřížkovými parametry $a = 17,805 \text{ \AA}$, $b = 7,002 \text{ \AA}$ a $c = 12,071 \text{ \AA}$.

3.2. Růst krystalů v tenkých vrstvách Ge₂₅Se₇₅

Jak bylo zmíněno v experimentální části, velikosti krystalů byly sledovány izotermně v závislosti na čase pomocí IR mikroskopu v tenkých vrstvách Ge₂₅Se₇₅ o dvou různých tloušťkách 200 a 1000 nm. V obrázku 13 jsou porovnány snímky krystalů rostoucích ve 200 a 1000 nm tenké vrstvě. Získané rychlosti růstu krystalů při jednotlivých teplotách jsou zaznamenány v tabulce 1, včetně směrodatných odchylek, které se pohybují od 0,4 do 17 %. Samotná závislost rychlosti růstu na teplotě je vynesena v obrázku 14, z níž je patrné, že rychlost růstu krystalů není ovlivněna tloušťkou připravené tenké vrstvy, jak bylo obdobně ukázáno také v práci Bartáka [21] pro růst krystalů v tenkých vrstvách různých tlouštěk amorfního selenu.

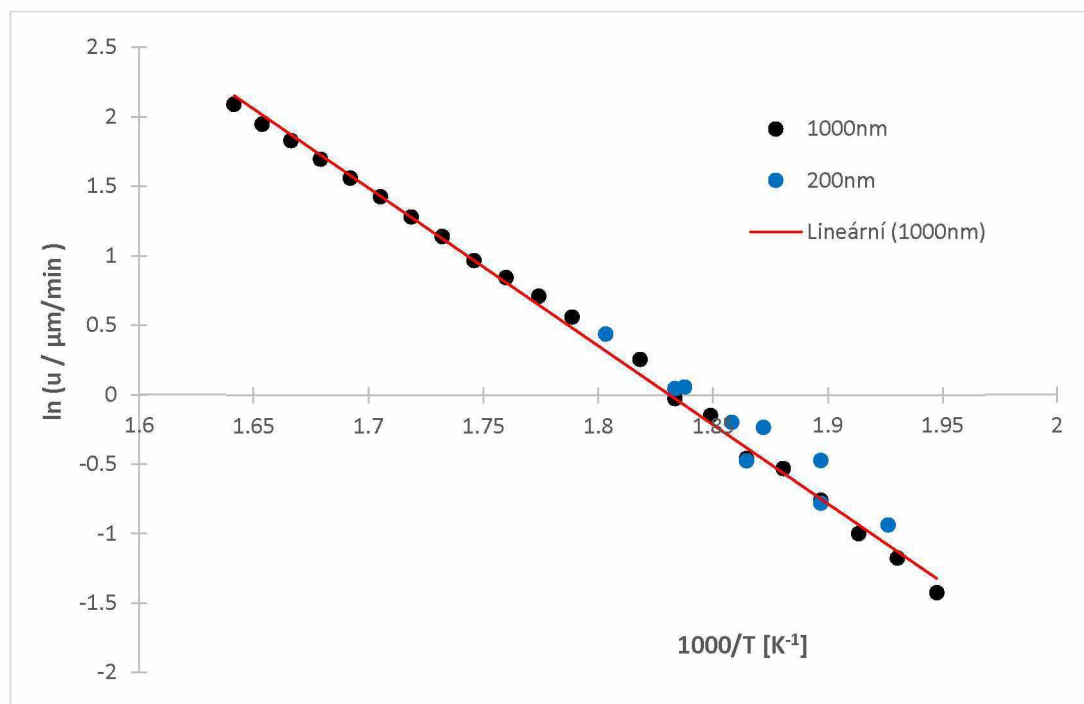
Tabulka 1 - Rychlost růstu krystalů v tenkých vrstvách Ge₂₅Se₇₅ o tloušťkách 200 a 1000 nm.

T [°C]	u [μm/min] (1000nm)	T [°C]	u [μm/min] (200nm)
240	0,243 ± 0,0039	246	0,395 ± 0,0470
245	0,311 ± 0,0084	254	0,627 ± 0,1055
249	0,371 ± 0,0121	254	0,461 ± 0,0155
254	0,471 ± 0,0209	261	0,790 ± 0,0789
259	0,592 ± 0,0341	263	0,626 ± 0,0111
263	0,636 ± 0,0209	265	0,825 ± 0,0849
268	0,866 ± 0,0152	271	1,064 ± 0,1497
272	0,978 ± 0,0309	272	1,050 ± 0,0408
277	1,295 ± 0,0477	281	1,554 ± 0,0765
281	1,556 ± 0,0350		
286	1,756 ± 0,0845		
290	2,043 ± 0,0363		
295	2,332 ± 0,0440		
300	2,638 ± 0,0676		
304	3,132 ± 0,0700		
309	3,612 ± 0,0770		
313	4,171 ± 0,1037		
318	4,767 ± 0,0605		
322	5,469 ± 0,1215		
327	6,250 ± 0,0988		
331	7,029 ± 0,1473		
336	8,100 ± 0,1696		



Obrázek 13 – Porovnání krystalů v tenkých vrstvách (a) 1000 nm a (b) 200nm při teplotě 281 °C a v čase 12 minut

Rychlost růstu krystalů v závislosti na teplotě lze v úzkém teplotním intervalu popsat Arrheniovou rovnicí (3). Za předpokladu, že je E_G nezávislá na teplotě, měla by být závislost $\ln u$ vs. $1/T$ lineární v celém studovaném rozsahu teplot. V obrázku 14 je tato závislost ukázána včetně proložení experimentálních dat přímkou.



Obrázek 14 - Linearizovaná Arrheniova rovnice pro 200 a 1000 nm vzorek

Z rovnice přímky prokládající vynesené body byla zjištěna aktivační energie růstu krystalů $E_G = 94,36$ kJ/mol se směrodatnou odchylkou 1,18 kJ/mol. Tuto hodnotu lze porovnat s celkovou aktivační energií $E_A = 229$ kJ/mol, kterou při studiu krystalizace v práškových

vzorcích pomocí DSC stanovili Shaaban a Tomsah [12]. Hodnota E_A v sobě ukrývá jak aktivační energii růstu krystalů (E_G) tak aktivační energii nukleace (E_N). Vztah mezi těmito energiemi lze vyjádřit jako [23]

$$E_A \approx \frac{E_N + n \cdot E_G}{m_{Avr}} \quad (4)$$

kde $n = \langle 1, 2, 3 \rangle$ je parametr, závisící na růstovém mechanismu a rozměrech krystalu a $m_{Avr} = \langle 1, 4 \rangle$ je kinetický exponent (tzv. Avramiho exponent), vyjadřující nukleační rychlost a morfologii krystalů. Rozdílnost hodnot námi naměřené aktivační energie růstu (E_G) a z DSC naměřené celkové aktivační energie (E_A) by mohla nasvědčovat tomu, že v námi měřeném teplotním intervalu dochází zároveň k růstu krystalů ale stále ještě i k nukleaci. Vzhledem k tomu, že během měření nebyly na snímcích pozorovány přibývající nuklea krystalů, lze tuto možnost vyloučit. Pravděpodobnějším důvodem bude spíše to, že náš vzorek byl ve formě tenké vrstvy a vzorek, měřen pomocí DSC ve formě práškového vzorku o neznámé hrubosti, tudíž v aktivační energii se může také promítnout vliv povrchové a objemové krystalizace. Dalším možným důvodem je nelineární závislost aktivační energie na teplotě v širokém teplotním rozsahu, jak bylo ukázáno v práci Bartáka [24]. Námi studované vzorky byly měřeny v úzkém intervalu teplot 240-336 °C, kdežto Shaaban a Tomsah měřili ve značně odlišném intervalu teplot, a to 408-444 °C. Tento teplotní posun také přispívá k odlišnostem ve stanovených aktivačních energiích.

Pokud zobecníme rovnici rychlosti růstu krystalů (1) na následující tvar

$$u(T) = f(T) * u_{kin}(T) \quad (5)$$

kde $f(T)$ je termodynamický člen, který lze vyjádřit jako $f(T) = 1 - \exp(\Delta G / RT)$ a u_{kin} je člen kinetický, který vyjadřuje, jakým způsobem jsou strukturní jednotky dopravovány na fázové rozhraní mezi krystalickou a amorfní fází. Člen u_{kin} lze vyjádřit pomocí difúzního koeficientu, který ale není pro většinu skelných systémů znám, protože ho nelze přímo měřit, nebo jen velmi obtížně. Difúzní koeficient lze nahradit pomocí dynamické viskozity s využitím Stokes-Einsteinovy rovnice [15]

$$D_\eta = \frac{k_B T}{3\pi a_0 \eta} \quad (6)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, η je dynamická viskozita a a_0 je poloměr atomů, účastnících se difúze. Kinetický člen u_{kin} lze tedy nahradit převrácenou hodnotou dynamické viskozity

$$u_{kin} \approx \eta^{-1} \quad (7)$$

Toto pravidlo však neplatí pro většinu chalkogenidových skel, zvláště pak pro jejich tenké vrstvy [22, 25]. Proto se zavádí parametr ξ , který vyjadřuje, jak moc dochází k odklonu od Stokes-Einsteinova zákona. [26]

$$u_{kin} \approx \eta^{-\xi} \quad (8)$$

Tento parametr se dá dále využít ke zkoumání a úpravě kinetických modelů růstu krystalů v daném systému, a proto je důležité jeho získání a popis v různých systémech. Jelikož pro systém $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ není známa ΔG mezi amorfni a krystalickou fází, aby s její pomocí a s pomocí rovnice (5) byla dopočtena hodnota členu u_{kin} , nemůžeme pro určení parametru ξ použít rovnici (8). Nicméně Málek a Svoboda ve své práci [27] ukázali, že parametr ξ lze vyjádřit také jako podíl aktivační energie růstu krystalů (E_G) a aktivační energie viskózního toku (E_η)

$$\xi = \frac{d \log(u)}{d \log(\eta)} \equiv \frac{E_G}{E_\eta} \quad (9)$$

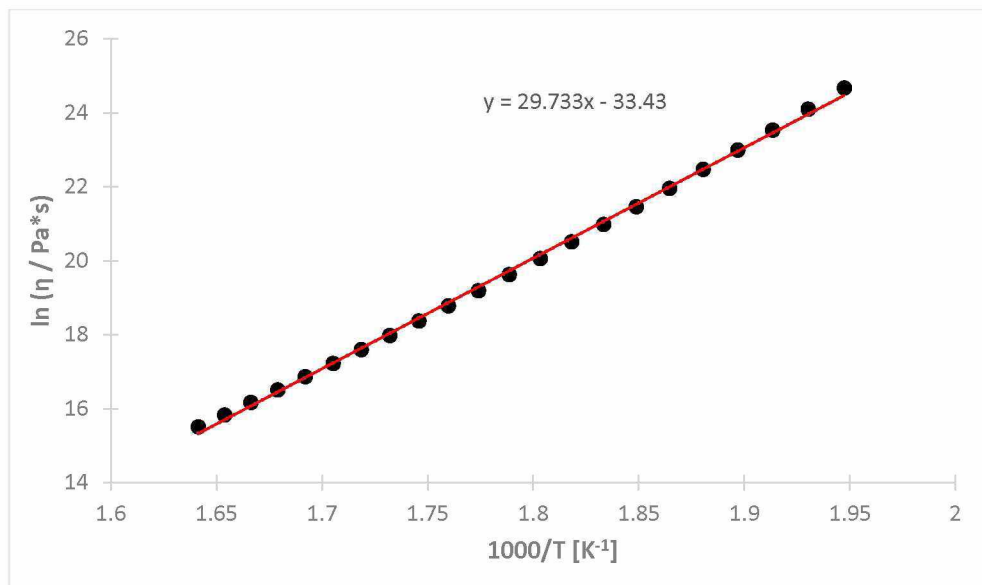
Pro výpočet aktivační energie viskózního toku (E_η) lze v úzkém teplotním intervalu využít rovnice Arrheniova typu

$$\eta = \eta_0 * \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (10)$$

Pro získání hodnot viskozit při teplotách, při nichž byl studován růst krystalů, lze využít rovnice z článku Zeidlera a kol. [11]

$$\log \eta (T) = \log \eta_\infty + (12 - \log \eta_\infty) \frac{T_g}{T} * \exp \left[\left(\frac{m_{visc}}{12 - \log \eta_\infty} - 1 \right) \left(\frac{T_g}{T} - 1 \right) \right] \quad (11)$$

kde η_∞ je limitní viskozita při teplotě jdoucí k nekonečnu, T_g je teplota skelného přechodu, jehož hodnota byla použita rovna 219 °C a m_{visc} je index fragility, jehož hodnota byla použita $m_{visc} = 32$. Hodnota $\log(\eta_\infty)$ byla použita rovna -2,93. Po dosazení viskozit a teplot do zlogaritmovaného tvaru rovnice (10) byla vynesena její lineární závislost v obrázku 15, z jejíž směrnice byla odečtena hodnota aktivační energie viskózního toku $E_\eta = 247,2$ kJ/mol.



Obrázek 15 - Závislost $\ln \eta$ na $1000/T$

Pomocí aktivační energie růstu krystalů (E_G) a aktivační energie viskozity (E_η) byl podle rovnice (9) vypočten parametr $\xi = 0,38$.

Ediger ve své práci [26] uvádí, že parametr ξ závisí také na fragilitě (křehkosti) daného materiálu, jako $\xi \approx 1,1 - 0,005m_{\text{visc}}$. Fragilita, která je zde vyjádřena jako m_{visc} , udává, zda materiál patří do skupiny tzv. silných sklotvorných tavenin, vyznačujících se kovalentními vazbami v prostorově zesítené struktuře, nebo do skupiny tzv. křehkých sklotvorných tavenin, které jsou tvořeny molekulami, spojenými van der Waalsovými silami [28]. Použijeme-li Edigerovu závislost pro výpočet parametru ξ z fragility objemového vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ z článku Zeidlera a kol. [11] ($m_{\text{visc}} = 32$), dostaneme hodnotu parametru $\xi = 0,94$. Tato hodnota se od naší hodnoty parametru $\xi = 0,38$ ztelně liší. Závislost parametru ξ na fragilitě tedy nelze zobecnit pro každý sklotvorný materiál. Ke stejnému závěru se došlo i v různých typech zkoumaných materiálů chalkogenidových skel a tenkých vrstev. [19, 29]

4. Závěr

V této bakalářské práci byl studován růst krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$, aktivační energie růstu krystalů a hodnota parametru exponenciální závislosti rychlosti růstu na viskozitě. Výsledky této práce lze shrnout do následujících bodů:

- Rychlosti růstu krystalů byly měřeny na tenkých vrstvách vzorků o tloušťkách 200 a 1000 nm pomocí IR optické mikroskopie za různých teplot. Vyhodnocení rychlostí růstu a jejich zaznamenání bylo provedeno pomocí počítače. Krystaly rostly odděleně a nepřekrývaly se, což usnadňovalo vyhodnocení. Rychlosti růstu byly vyhodnoceny z lineární závislosti velikosti krystalů na době temperace. Nebyl pozorován žádný výrazný rozdíl mezi rychlostmi růstů ve studovaných vrstvách 200 a 1000 nm
- Z naměřených rychlostí růstu krystalů byla zjištěna aktivační energie růstu krystalů. Její hodnota pro tenkou vrstvu vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ byla stanovena na 94,36 kJ/mol se směrodatnou odchylkou 1,18 kJ/mol. Tato hodnota byla dále porovnána s aktivační energií celkového nukleačně-růstového procesu práškového vzorku stejného složení studovaného pomocí DSC.
- Pomocí literárních dat byla spočítána viskozitní data studovaného materiálu ve stejném teplotním intervalu, jako byly studovány růsty krystalů. Z hodnot viskozit byla zjištěna aktivační energie viskózního toku ve stejném teplotním intervalu, kde byly měřeny růsty krystalů. Její hodnota je rovna 247,2 kJ/mol. Z této aktivační energie a aktivační energie růstu krystalů byla stanovena hodnota exponenciálního parametru ξ , která je rovna 0,38, jež značí značný odklon od Stokes-Einsteinova vztahu mezi difúzí a viskozitou v daném systému. Dále byla ověřována platnost Edigerova vztahu, jež udává závislost parametru ξ na fragilitě. Ve zkoumaném materiálu se hodnota parametru ξ určeného z fragility ($\xi = 0,94$) značně liší od experimentálně stanovené hodnoty ($\xi = 0,38$), což značí, že Edigerův vztah nelze zobecnit na jakýkoliv sklotvorný materiál.

5. Seznam použité literatury

- [1] FRUMAR, Miloslav. *Chemie pevných látek I: (úvod)*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. Učební texty vysokých škol.
- [2] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů*. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988.
- [3] RAO, Kalya J. *Structural chemistry of glasses*. New York: Elsevier, 2002. ISBN 0080439586.
- [4] REICHL, Jaroslav. *Encyklopedie Fyziky*. 28. října 2012 [cit. 2020-04-14]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/649-tuhnuti#>
- [5] FELTZ, Adalbert. *Amorphous inorganic materials and glasses*. New York: VCH, c1993. ISBN 1560812125.
- [6] MEHTA, Neeraj. (2006). Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 65. 777-786.
- [7] SIMPSON, Robert E. *Chalcogenide thin film materials for next generation data storage*. 2008. Dizertační práce. University of Southampton, Faculty of Engineering, Science and Mathematics.
- [8] BORDAS, Stéphane, a M Teresa CLAVAGUERA-MORA. Phase diagram of the ternary system Ge-Sb-Se. *Thermochimica acta*. 1982, 161-182.
- [9] KLOCEK, Paul. *Handbook of infrared optical materials*. New York: M. Dekker, c1991. Optical engineering (Marcel Dekker, Inc.), v. 30. ISBN 0824784685.
- [10] ZOLANVARI, Abdolali, Navdeep GOYAL a S. K. TRIPATHI. *Electrical properties of a-Ge_xSe_{100-x}*. *Pramana*. 2004, **63**(3), 617-625.
- [11] ZEIDLER, Anita, Philip S. SALMON, Dean A. J. WHITTAKER, Keiron J. PIZZEY a Alex C. HANNON. Topological Ordering and Viscosity in the Glass-Forming Ge–Se System: The Search for a Structural or Dynamical Signature of the Intermediate Phase. *Frontiers in Materials*. 2017, **4**.

- [12] SHAABAN, Essam R. a Ibrahim B. I. TOMSAH. The effect of Sb content on glass-forming ability, the thermal stability, and crystallization of Ge–Se chalcogenide glass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011, **105**(1), 191-198.
- [13] GUO, Panpan, Chengdong LI, Wei HUANG, Wei ZHANG, Peiqing ZHANG a Tiefeng XU. Thermal annealing of Ge-Se thin films and its influence on waveguide performance. *Optical Materials Express*. 2020, **10**(1).
- [14] LATIF, Muhammad R., Dmitri A. TENNE a Maria MITKOVA. Nanotube structures: material characterization and structural analysis of Ge–Se thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019, **30**(3), 2470-2478.
- [15] GUTZOW, Ivan S. a Jörn W.P. SCHMELZER, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer, Berlin Heidelberg, 2013.
- [16] JACKSON, Kenneth A. *Kinetic Processes*. Chichester: Wiley, 2004. ISBN 9783527306947.
- [17] *Škola růstu krystalů ...: sborník přednášek*. Praha: Maxdorf, 2000. ISBN 80-901748-8-4.
- [18] ŠUBRTOVÁ, Danuše. *Transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie*. 2012. Lékařská fakulta v Hradci Králové.
- [19] MARTINKOVÁ, Simona, Jaroslav BARTÁK, Jiri MÁLEK a Hiroyo SEGAWA. Crystal growth in Se 70 Te 30 thin films followed by SEM and in situ XRD. *Journal of Applied Physics*. 2016, **120**(14).
- [20] PODIVÍNSKÁ, Martina a Simon JANTAČ. *Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů: Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)*. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [21] BARTÁK, Jaroslav, Diego VALDÉS, Jiří MÁLEK, Veronika PODZEMNÁ, Stanislav SLANG a Karel PÁLKA. Comparison of Lateral Crystal Growth in Selenium Thin Films and Surface of Bulk Samples. *Crystal Growth & Design*. 2018, **18**(7), 4103-4110.
- [22] BARTÁK, Jaroslav. *Kinetika krystalizace v podchlazených chalcogenidových systémech*. 2014. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.

- [23] YINNON, H. a Donald R.UHLMANN, Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1983, **54**.
- [24] BARTÁK, Jaroslav, Simona MARTINKOVÁ a Jiří MÁLEK. Crystal Growth Kinetics in Se–Te Bulk Glasses. *Crystal Growth & Design*. 2015, **15**(9), 4287-4295.
- [25] MARTINKOVÁ, Simona. *Nucleation and crystal growth in chalcogenide amorphous materials*. 2018. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [26] EDIGER, Mark D., Peter HARROWELL a Lian YU. Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity. *The Journal of Chemical Physics*. 2008, **128**(3).
- [27] MÁLEK, Jiří a Roman SVOBODA. Kinetic Processes in Amorphous Materials Revealed by Thermal Analysis: Application to Glassy Selenium. *Molecules*. 2019, **24**(15).
- [28] KOŠTÁL, Petr, Jana SHÁNĚLOVÁ a Jiří MÁLEK. Viscosity of chalcogenide glass-formers. *International Materials Reviews*. 2020, **65**(2), 63-101.
- [29] PODZEMNÁ, Veronika, Jaroslav BARTÁK a Jiří MÁLEK. Crystal growth kinetics in GeS₂ amorphous thin films. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, **118**(2), 775-781.