

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2024

Eliška Hrubcová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Růst krystalů v tenkých vrstvách Ge-Se

Bakalářská práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Eliška Hrubcová**
Osobní číslo: **C21113**
Studijní program: **B0531A130025 Chemie**
Téma práce: **Růst krystalů v tenkých vrstvách Ge-Se**
Téma práce anglicky: **Crystal growth in Ge-Se thin films**
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši týkající se zadaného tématu.
2. Připravte a charakterizujte vzorky tenkých vrstev Ge-Se připravených termickým napařováním.
3. Změřte rychlosti růstu krystalů v připravených vzorcích.
4. Naměřená data analyzujte a zhodnoťte s využitím současné odborné literatury.
5. Získané výsledky 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: **29. února 2024**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2024**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

doc. Ing. Alena Komersová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 29. února 2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Růst krystalů v tenkých vrstvách Ge-Se 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., 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 3. 6. 2024

Eliška Hrubcová

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, panu Ing. Jaroslavu Bartákovi, Ph.D., za jeho trpělivost, ochotu a nápomocnost v podobě poskytnutých materiálů, cenných poznámek a připomínek, jak při experimentálních měřeních, tak při sepisování této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Simoně Martinkové, Ph.D., za její čas a pomoc při experimentálních měřeních.

Poděkování patří také mé rodině za její materiální a psychickou podporu v průběhu celého studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se věnuje studiu růstu krystalů ve vzorcích chalcogenidových tenkých vrstev o složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$. Krystalizace byla studována zejména infračervenou mikroskopií, dále elektronovou mikroskopií spolu s energiově disperzní spektroskopií a rentgenovou difrakční analýzou. Z experimentálních dat byla určena aktivační energie růstu krystalů a byla porovnána s literaturou.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalcogenidová skla, tenké vrstvy, krystalizace, růst krystalů, mikroskopie

TITLE

Crystal growth in Ge-Se thin films

ANNOTATION

This bachelor's thesis is devoted to the study of crystal growth in $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ chalcogenide thin films. Crystallization was studied mainly by infrared microscopy, electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. From the experimental data, the activation energy of crystal growth was determined and compared with the literature.

KEYWORDS

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

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	9
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ	10
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	11
ÚVOD	12
1. TEORETICKÁ ČÁST	13
1.1. Sklo a tenké vrstvy	13
1.1.1. Tvorba skla	14
1.1.2. Příprava amorfních vrstev	15
1.2. Chalkogenidová skla	17
1.2.1. Systém Ge-Se	18
1.3. Krystalizace	20
1.3.1. Nukleace	20
1.3.2. Růst krystalů	22
1.3.3. Metody studia krystalizace	23
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
2.1. Příprava vzorků	27
2.2. Charakterizace připravených vrstev	28
2.2.1. EDS	28
2.2.2. XRD	29
2.3. Mikroskopická měření	29
2.3.1. Optická mikroskopie	29
2.3.2. Elektronová mikroskopie	30
2.3.3. Měření velikostí krystalů a rychlostí růstu	31
3. VÝSLEDKY A DISKUZE	32
3.1. Rentgenová difrakční analýza	32
3.2. Růst krystalů v tenkých vrstvách Ge ₂₁ Se ₇₉	33
4. ZÁVĚR	38

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 – Struktury krystalického SiO_2 (a), amorfního SiO_2 (b) a sodnokřemičitého skla (c) [3].....	14
Obrázek 2 – Závislost měrného objemu na teplotě pro sklotvornou kapalinu [4].....	15
Obrázek 3 – Aplikace chalkogenidových skel v různých oblastech [9]	18
Obrázek 4 – Porovnání tetragonálního uspořádání GeSe_2 a ortorombického uspořádání GeSe [11, 14].....	19
Obrázek 5 – Změna volné entalpie při nukleaci [20].....	21
Obrázek 6 – Elektrogramy krystalů v tenkých vrstvách systému $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [25]	24
Obrázek 7 – Závislost tepelného toku na teplotě z DSC s vyznačenými teplotami fázových přechodů. Exo efekt je směrem dolů. [27].....	25
Obrázek 8 – Záznam XRD difraktogramů dvou vzorků tenkých vrstev $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [25].....	26
Obrázek 9 – Ampule s naváženými prvky, objemové vzorky skla a tenká vrstva složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$	28
Obrázek 10 – Experimentální sestava mikroskopu pro studium růstu krystalů	30
Obrázek 11 – Vyhodnocení růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$ při teplotě $320\text{ }^\circ\text{C}$ v časech a) 4 min, b) 6 min a c) 8 min, graf závislosti velikosti krystalů na čase	31
Obrázek 12 – XRD difraktogram pro amorfni a krystalický vzorek	32
Obrázek 13 – Přiblížený XRD difraktogram pro amorfni a krystalický vzorek s vyznačenými body vyjadřující linie Ge_4Se_9	33
Obrázek 14 – Ukázka tvarů krystalů a) jehličky, b) ovály, c) hvězdičky	34
Obrázek 15 – Porovnání snímků a) neleptaného vzorku a b) leptaného vzorku	34
Obrázek 16 – Závislost přirozeného logaritmu rychlosti růstu krystalů na převrácené hodnotě teploty v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$	36
Obrázek 17 – Porovnání hodnot aktivačních energií krystalizace a růstu krystalů v systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ [32-35] s nalezenou hodnotou aktivační energie růstu krystalů v tenké vrstvě $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$	37
Tabulka 1 – Rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$	35

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

a_0	velikost jednotek, které se transportují na povrch krystalu
E_G	celková aktivační energie růstu krystalů
ΔG	změna volné entalpie
ΔG^*	volná energie potřebná pro vznik nuklea kritické velikosti
ΔG_D	aktivační energie pro difúzi rozhraním mezi původní fází a zárodkem
ΔG_V	změna volné entalpie vztažená na jednotku objemu
h	Planckova konstanta
I	rychlost nukleace
k	Boltzmannova konstanta
n_V	počet atomů vztažených na jednotku objemu
R	molární plynová konstanta
r	poloměr
r^*	kritický poloměr
σ	povrchová energie
T	termodynamická teplota
T_c	teplota krystalizace
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
u	rychlost růstu krystalů
u_0	předexponenciální faktor
θ	úhel smáčení

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BSE	zpětně odražené elektrony
CVD	chemická depozice par
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EDS	energieově disperzní spektroskopie
ICDD	Mezinárodní centrum pro difrakční data
IR, IČ	infračervená oblast spektra
LCVD	chemická depozice par aktivovaná UV laserovým paprskem
MBE	molekulární epitaxe
PACVD	chemická depozice par aktivovaná plasmou
PDF-2	powder diffraction file
PLD	pulsní laserová depozice
PVD	depozice z parní fáze
SDD	křemíkový driftový detektor
SE	sekundární elektrony
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
UV	ultrafialová oblast spektra
XRD	rentgenová difrakční analýza

ÚVOD

Chalkogenidová skla jsou charakteristická hlavně svými speciálními vlastnostmi, mezi které patří vysoká propustnost infračerveného záření, vysoký index lomu, fotocitlivost a jejich schopnost snadno krystalizovat. Díky těmto vlastnostem se stala chalkogenidová skla v posledních letech oblíbeným materiálem a předmětem zkoumání, kde bylo věnováno studium zejména jejich chování při fázových přeměnách. Využití naleznou především v elektrotechnickém průmyslu jako optická vlákna, záznamová média, lasery, optické senzory a zesilovače.

Cílem této práce je analyzovat problematiku týkající se chalkogenidových skel, určit rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ a stanovit aktivační energii růstu krystalů.

1. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část se bude v prvním úseku věnovat hlavně problematice skla, amorfních materiálů a tenkých vrstev se zaměřením na chalkogenidová skla, konkrétně pak na skla systému Ge-Se. V druhé části bude věnována pozornost studiu krystalizace, a to hlavně popisu jednotlivých procesů, a metodám studia krystalizace.

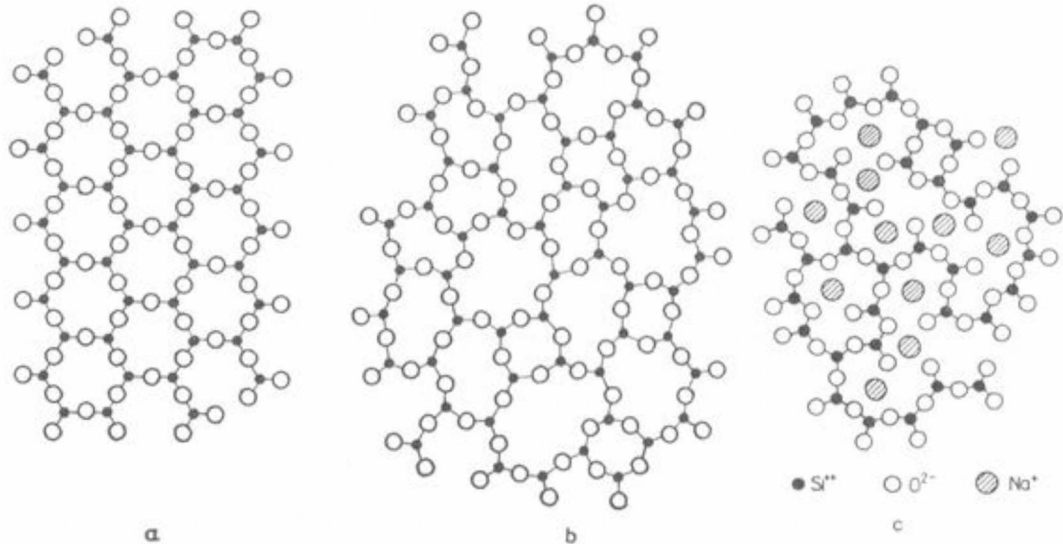
1.1. Sklo a tenké vrstvy

První zmínky o výrobě skla sahají až do několika tisíc let před naším letopočtem, do pozdní doby bronzové, na území od Blízkého východu až po Egypt a Řecko. Původně bylo sklo pouze výsadou bohatých, ale v průběhu několika dalších století došlo k jeho technickému zlepšení a snížení výrobních nákladů, a sklo se tak stalo poměrně levným a dostupným materiálem. Nejdříve bylo sklo využíváno pro výrobu ozdob, nádob a oken, později z něj byly vyráběny například různé druhy optických čoček pro brýle, dalekohledy a mikroskopy. Postupem času se díky rozmachu průmyslu a lepším technologiím dosáhlo rozsáhlých možností studia vlastností skla, a to vedlo k vývoji nových materiálů a výrobků jako jsou například fotovoltaické články, protézy, nosiče pro řízené uvolňování léků, antibakteriální sklo, displeje a optická vlákna. [1]

Přednostmi skelných materiálů jsou zejména skvělé optické vlastnosti a chemická odolnost. Dále se vyznačují například velmi dobrou mechanickou pevností a odolností proti teplotním šokům. Nevýhodou je však jejich křehkost, kterou je ale možno u speciálních skel odstranit tvrzením. Skla lze rozdělit na anorganická, jež jsou velmi hojně zastoupena, a organická. Anorganická skla lze dále rozdělit podle složení, a to na oxidová a neoxidová. Nejčastější složkou oxidových skel jsou síťotvorné oxidy SiO_2 či B_2O_3 . Tyto oxidy jsou často doplněny modifikujícími oxidy, jako jsou CaO , Na_2O , K_2O , Li_2O , PbO , BaO , Al_2O_3 a další, a dle příslušného složení skla je lze dále dělit podle jejich využití. Neoxidová skla se vyrábějí v menší míře než oxidová, ale vyznačují se velmi často nějakými speciálními vlastnostmi. Lze je rozdělit dle složení například na kovová, chalkogenidová a halogenidová. [2]

Sklo patří z hlediska struktury do látek amorfních. Tyto látky mají, na rozdíl od látek krystalických, periodické uspořádání strukturních jednotek pouze na krátkou vzdálenost. Ve větších vzdálenostech se u nich již objevují odchylky od pravidelného uspořádání, které je charakteristické právě pro látky krystalické.

Nejlépe je tento rozdíl vidět v porovnání plošného znázornění struktur krystalického a amorfního SiO_2 dle Zachariasena a Warrena (Obrázek 1). [3]



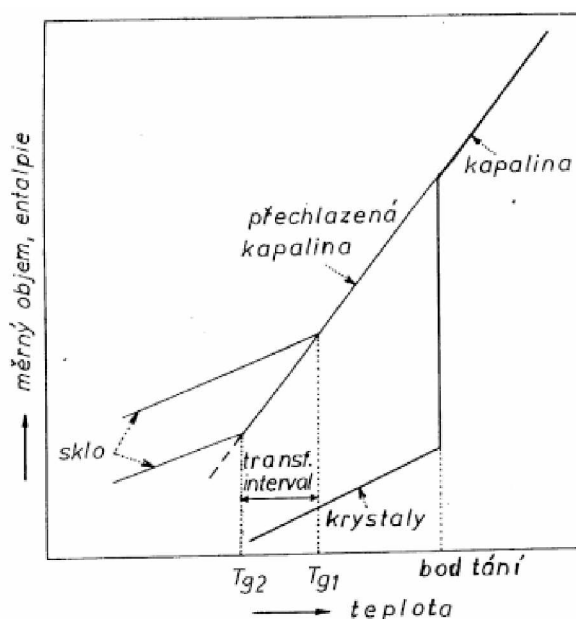
Obrázek 1 – Struktury krystalického SiO_2 (a), amorfního SiO_2 (b) a sodnokřemičitého skla (c) [3]

1.1.1. Tvorba skla

Sklo je charakterizováno jako pevná látka, která vznikla ztuhnutím taveniny bez toho, aby došlo ke krystalizaci. Musí tedy dojít k prudkému ochlazení taveniny, kde rychlost chlazení musí být větší než rychlost nukleace a růstu krystalů. Na Obrázku 2 je znázorněn graf závislosti měrného objemu na teplotě pro sklotvornou taveninu/kapalinu. Je vidět, že pokud se bude vycházet z kapalného stavu a začne se ochlazovat, u většiny běžných látek dojde při teplotě tání ke krystalizaci, čímž se skokově zmenší objem. V případě kapaliny, která je schopna snadno tvořit sklo, nedochází při teplotě tání ke krystalizaci, ale kapalina se v tomto případě chová jako přechlazená kapalina. Oblast přechlazené kapaliny je v metastabilním stavu a s klesající teplotou dochází ke zvyšování viskozity a lineárnímu zmenšování objemu. Při výrazném přechlazení, kdy přesáhne viskozita hodnotu 10^{12} Pa.s, dojde k přechodu látky ze stavu tvárného do stavu mechanicky pevného. Struktura přechlazené kapaliny se nestihne uspořádat, atomy tedy zamrznou v nepravidelně upořádané struktuře a v grafu v dosud lineární závislosti objemu na teplotě dojde ke zlomu. Tato oblast zlomu se nazývá skelný přechod a je

charakterizována teplotou skelného přechodu T_g . Pod T_g dochází ke vzniku skla, kdy se sklo a skelný stav označuje obecně jako termodynamicky nestálý.

Teplota skelného přechodu (T_g) není materiálovou konstantou, závisí totiž na tepelné historii materiálu, respektive na rychlosti ochlazování látky. V případě, že se látka ochlazuje rychle, bude T_{g1} vyšší než v případě, že se bude látka ochlazovat pomalu, kdy bude T_{g2} nižší. Ve chvíli, kdy se ochlazené sklo znovu zahřeje nad T_g , dojde ke zvětšení objemu a sklo se dostane do stavu metastabilní kapaliny. [3]



Obrázek 2 – Závislost měrného objemu na teplotě pro sklotvornou kapalinu [4]

1.1.2. Příprava amorfních vrstev

Amorfni látky lze připravit buď prudkým chlazením taveniny, nebo ve formě tenkých vrstev. Depoziční procesy se dělí na fyzikální a chemické.

Mezi fyzikální procesy patří depozice z parní fáze (PVD), kam se řadí tepelné odpařování a naprašování. Proces tepelného odpařování se může provádět jako vakuová depozice a spočívá v odpaření výchozího materiálu v prostoru vakuové komory a následné kondenzaci par na substrátu. Výchozí materiály jsou odpařovány nejčastěji odporovým ohřevem, či elektronovým paprskem, který se využívá zejména pro materiály s vysokou teplotou tání. Dalším způsobem provedení tepelného odpařování je pulsní laserová depozice (PLD). Při tomto procesu je výchozí materiál ozařován vysoce výkonným pulsním laserem přes křemennou čočku, která slouží ke zvýšení energetické hustoty výkonu laseru na výchozím materiálu, kde

je absorbován. Atomy odpařené/vyražené z povrchu se poté kumulují na povrchu substrátu a dochází ke vzniku tenké vrstvy. Nejspolehlivější možností provedení tepelného odpařování je molekulární epitaxe (MBE). Při tomto procesu se ohřejí substráty v prostředí ultra vysokého vakua na vysokou teplotu, aby došlo k desorpci všech oxidů a nečistot a docílilo se celkového atomárně vyhlazeného povrchu. V dalším kroku se otevře clona před otvorem přehřáté cely a atomy proletí růstovou komorou, kde následně dopadají na substrát a dochází k fyzisorpci, dále dochází k migraci atomů a vytváření epitaxní vrstvy pomocí chemisorpce. [5, 6]

Druhou možností PVD je naprašování, které lze realizovat také více způsoby. Lze ho provést například pomocí stejnosměrné diody, magnetronem či iontovým paprskem. Stejnosměrný diodový systém je složen z dvojice elektrod, kdy jedna je studená katoda a druhá je anoda. Na ploše katody je umístěn kovový terč s výchozím materiálem a na anodě jsou umístěny substráty. Rozprašovací komora je naplněna argonem, který slouží jako rozprašovací plyn. Působením stejnosměrného napětí mezi elektrodami je udržován doutnavý výboj. Ar^+ ionty, které jsou generovány v doutnavém výboji, jsou zároveň urychlovány proti katodě, kde rozprašují terč. To následně vede ke vzniku tenkých vrstev na substrátech. Magnetronové naprašování funguje jako vylepšené klasické naprašování s tím rozdílem, že je před terčem vytvořeno magnetické pole pomocí elektromagnetu. Díky vzniklému magnetickému poli se elektrony v doutnavém výboji pohybují po spirále podél siločar. Touto kombinací elektrického a magnetického pole se zvyšuje rychlost srážky mezi elektrony a molekulami rozprašovacího plynu. To umožňuje snížit tlak rozprašovacího plynu a zároveň magnetické pole zvyšuje hustotu plazmatu, což má za následek zvýšení proudové hustoty v terči, jehož výsledkem je vyšší rychlost naprašování. Při naprašování iontovým paprskem jsou ionty generovány zdrojem iontů ve výbojové komoře a následně je urychlenými ionty bombardován terč umístěný v oddělené naprašovací komoře, kde dochází ke vzniku tenké vrstvy na substrátu.

Chemická depozice par (CVD) je proces, při kterém dojde k odpaření těkavé výchozí látky a následnému rozložení páry na atomy nebo molekuly. Poté dochází k reakci s jinými parami, plyny, či kapalinami na povrchu substrátu a dochází ke vzniku tenké vrstvy. Tento proces má několik modifikací, jako je například PACVD, což je CVD aktivované plasmou, či LCVD, kdy jsou CVD reakce aktivovány ozářením UV laserovým paprskem. [5]

Tenké vrstvy nacházejí široké využití v průmyslu i technice. Tvoří například různé interferenční filtry, ochranné či antireflexní vrstvy, dále elektrické odpory a elektrické kontakty, optické paměti, dielektrické vrstvy, supravodivé vrstvy a spoustu dalších. [7]

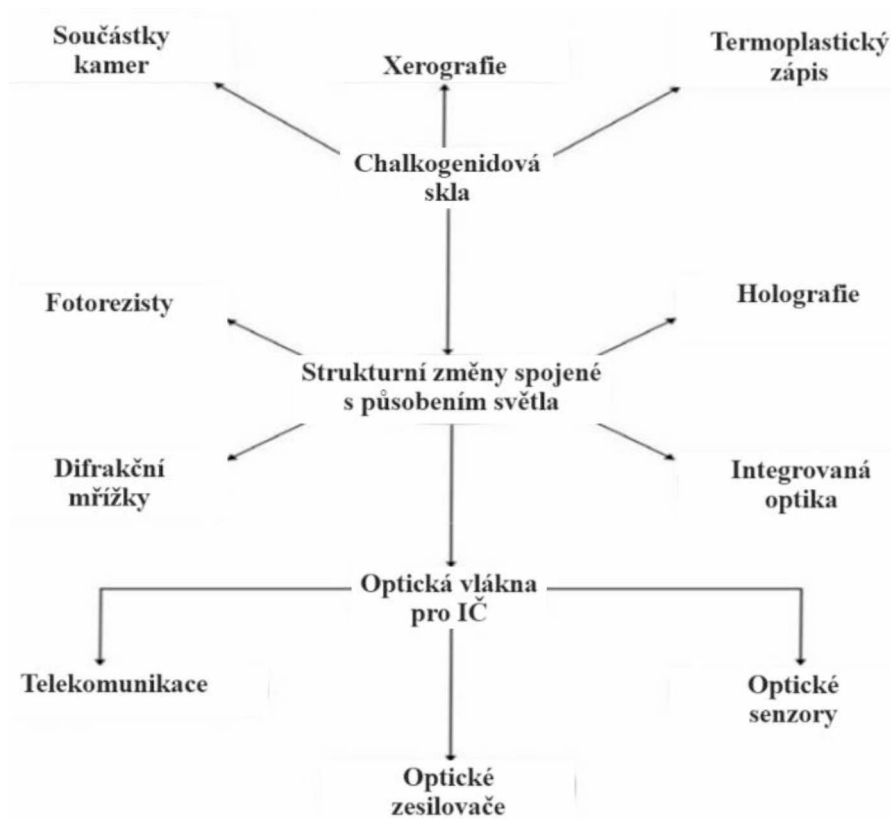
1.2. Chalkogenidová skla

Tato skla se začala objevovat a studovat během minulého století a řadí se mezi neoxidové amorfní materiály. Vychází z chalkogenidových prvků, do kterých patří S, Se a Te. V periodické tabulce je lze nalézt v 16. skupině. Mohou být jak jednoprvková, tak i víceprvková, kdy mohou navíc obsahovat Ga, In, Si, Ge, Sn, As, Sb, Cd, Zn a další. Jako binární směsi jsou nejčastěji studovány Ge-S(Se) a As-S(Se), protože mají velké oblasti sklotvornosti. Dále tvoří skla také ternární sloučeniny například o složení As-Se-Ge, Ge-Se-Te, As-Se-In. Skla lze připravit v podobě různých bloků, vláken, tenkých vrstev i jako vícevrstvé struktury. Jelikož je u chalkogenidových skel energetická mezera valenčního a vazebného pásu v rozmezí 1-3 eV, řadí se mezi amorfní polovodiče a jejich elektrické vlastnosti se pak odvíjí podle zastoupení druhu chalkogenových atomů. Svými vlastnostmi se chalkogenidová skla pohybují na pomezí mezi vlastnostmi organických polymerů a oxidových skel. Podobnost s oxidovými skly mají díky tomu, že se jak chalkogenidy, tak i kyslík nacházejí v 16. skupině. Oxidová skla jsou složena z trojrozměrných sítí a organické polymery se vyznačují jednorozměrnou řetězovitou strukturou, a tudíž nelze chalkogenidová skla zcela zařadit ani do jedné skupiny. [8]

Chalkogenidová skla vynikají hlavně svými speciálními vlastnostmi, jako je vysoká propustnost infračerveného záření, vysoký index lomu, fotocitlivost a další. Je u nich pozorováno minimálně sedm fotoindukovaných jevů, které lze rozdělit do dvou skupin. První skupina zahrnuje jevy, jež se týkají tepla generovaného neradiální rekombinací fotobuzených nosičů a tento jev poté spouští změny ve struktuře atomů. Druhá skupina se týká fotonů a lze je rozdělit na jevy pozorované při osvětlení či pozorované po osvětlení. Nejznámějším zástupcem první skupiny je optická změna fáze, která se objevuje hlavně ve sloučeninách teluru. Při tomto jevu dojde k zahřátí vzorku tenké vrstvy nad krystalizační teplotu pomocí světelného impulsu, čímž strukturní jednotky získají dostatek energie na přeuspořádání z amorfní struktury do krystalické. Do druhé skupiny lze zařadit například vratné fotoztmavnutí. Při tomto procesu světelné záření indukuje červený posun optické absorpční hrany, díky čemuž dojde ke ztmavení vzorku a dojde ke zvýšení indexu lomu. Ztmavnutí lze zvrátit žíháním při teplotě skelného přechodu. Dále lze do druhé skupiny zařadit fotoindukovanou anizotropii. Obecně jsou skla izotropní, avšak v případě, kdy se osvětlí lineárně polarizovaným světlem, může jim přidat určitou anizotropii, jako je například dvojlom či axiální deformace. Za zmínku stojí i photodoping (fotodopace), kdy je dvouvrstvá struktura obsahující vrstvu stříbra a vrstvu AsS₂ osvětlena, a tím dojde k difúzi stříbra do chalkogenidu. K nevratným dějům by se dala zařadit

například fotopolymerizace. Díky těmto změnám dochází i ke změně optických konstant, jako je například index lomu, zakázaný pás či koeficient optické absorpce. [8, 9]

Chalkogenidová skla naleznou využití v infračervené (IR) optice jako IR čočky pro termovizi, optická vlákna, senzory záření, holografická záznamová media a spoustu dalších (Obrázek 3). [9]



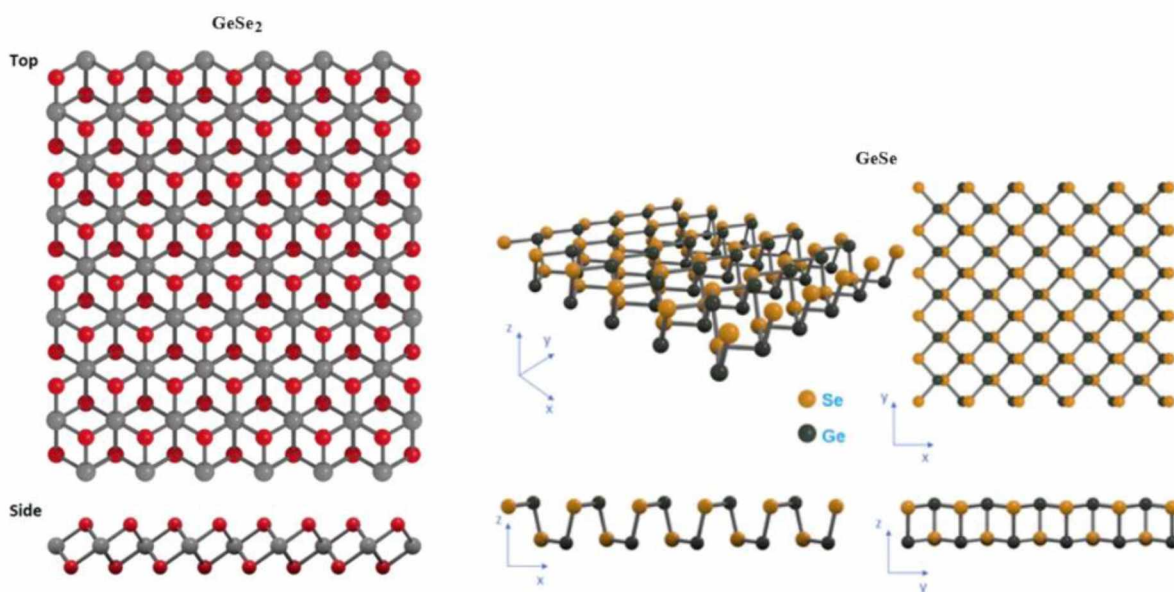
Obrázek 3 – Aplikace chalkogenidových skel v různých oblastech [9]

1.2.1. Systém Ge-Se

Na rozdíl od oxidových skel, u kterých dochází k vazbě pouze mezi odlišnými atomy, jako je vazba kyslík-příslušný kationt, v případě chalkogenidových skel toto pravidlo neplatí. Například v systému Ge-Se existují najednou jak homopolární vazby Ge-Ge či Se-Se, tak i heteropolární vazby Ge-Se. [1] Délky homopolárních vazeb se pohybují v rozmezí 2,33–2,42 Å pro vazby Ge-Ge a v rozmezí 2,30–2,34 Å pro vazby Se-Se a délka heteropolární vazby Ge-Se je 2,40 Å. [10,11] Na atomy germania lze tedy tetraedricky navázat další čtyři atomy selenu, popřípadě germania, a na atomy selenu lze navázat dva další atomy germania, či selenu. Dále dochází u chalkogenidových skel nejen ke sdílení rohů, ale i ke sdílení hran mezi konstrukčními jednotkami. [1]

Binární systém $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ se vyznačuje širokým rozsahem tvorby skla, který je v rozmezí $0 \leq x \leq 0,43$. Vazba vyskytující se v těchto binárních systémech je kovalentní, ale charakter chemické vazby lze změnit úpravou parametrů, jako je teplota, tlak či složení vzorku. [10] Složením vzorku lze také ovlivnit různé vlastnosti daného Ge-Se systému jako je například index lomu, který se zvyšuje s rostoucím obsahem Se v systému. [12]

V každém systému Ge-Se jsou známy dvě hlavní sloučeniny, kterými jsou GeSe_2 a GeSe . Ve stavu taveniny je pak přítomna i metastabilní sloučenina Ge_2Se_3 . [13] Sloučenina GeSe_2 má žlutooranžové zbarvení, její teplota tání je 707°C a hustota krystalické formy je $4,35\text{ g/cm}^3$. GeSe_2 krystalizuje v tetragonálním uspořádání, kde síť tvoří tetraedry GeSe_4 . 2D GeSe_2 nalezne využití například v oblastech týkajících se UV detekce či jako zařízení pro ukládání energie. [11, 13] Sloučenina GeSe má šedočerné zbarvení a její teplota tání je 667°C . Na Obrázku 4 je ukázáno, že GeSe krystalizuje na rozdíl od GeSe_2 v ortorombickém uspořádání. GeSe nalezne využití jako polovodič v oblasti elektroniky a optoelektroniky a je slibným materiálem pro výrobu fotodetektorů, laserů pro blízkou IR oblast, baterií a fotovoltaických zařízení. [14]



Obrázek 4 – Porovnání tetragonálního uspořádání GeSe_2 a ortorombického uspořádání GeSe [11, 14]

Chalkogenidová skla obsahující Ge-Se se využívají hlavně jako optická vlákna, vlnovody, senzory či vláknové lasery a zesilovače. Díky hojnému zastoupení fotoindukovaných jevů jsou možnými kandidáty pro optoelektronické součástky, optické paměti a optická propojení. [15]

1.3. Krystalizace

Jak bylo řečeno výše, sklo vzniká prudkým ochlazením taveniny bez toho, aby došlo ke krystalizaci. Ta je totiž v této fázi procesu nežádoucí a díky ní by došlo k výraznému zhoršení mechanických vlastností skla. Pokud ale dojde k zahřátí již vzniklého skla nad teplotu skelného přechodu T_g , sklo se dostane do metastabilního stavu a může dojít ke vzniku krystalizačních zárodků, tzv. nukleaci, a jejich následnému růstu. Zajímavostí je, že na rozdíl od látek v plynné, či kapalně fázi, kdy dochází k přechodu do metastabilního stavu ochlazením, v případě skla se tohoto stavu docílí právě zmíněným zahřátím. [16]

Tento proces je nazýván řízená krystalizace skel a v jeho průběhu se z neuspořádané amorfní struktury stává uspořádaná struktura krystalická. Díky vhodně zvoleným podmínkám, jako jsou teplota, doba temperace, složení či případný přídavek nukleačního činidla, lze připravit skelně krystalické materiály, které se vyznačují minimální tepelnou roztažností, dobrou tepelnou vodivostí, pevností i vysokou tepelnou odolností. Skelně krystalické materiály mají široké využití. Používají se na výrobu astronomických zrcadel, součástek, nádobí, sklokeramických desek sporáků, domácích spotřebičů, zubních náhrad a pájek. [7, 17]

1.3.1. Nukleace

Nukleace je proces, při kterém dochází k tvorbě krystalizačních zárodků. V amorfních materiálech může probíhat buď homogenním, nebo heterogenním mechanismem. [16]

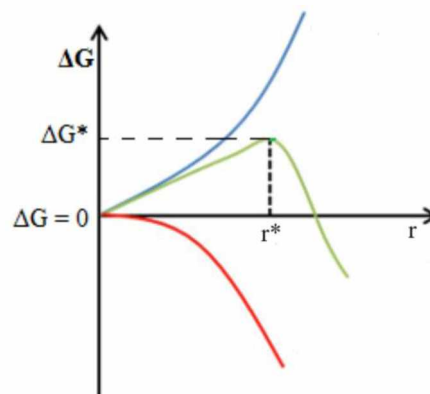
Homogenní nukleace se vyskytuje zcela nahodile v celém objemu vzorku a neuplatňují se zde žádná prioritní místa pro vznik zárodků. Aby proběhla, je zapotřebí mít zcela chemicky, strukturně i energeticky homogenní fázi, bez jakýchkoli poruch. [18] Nejprve se díky molekulárním fluktuacím vytvoří malé shluky. Jejich vznik je doprovázen změnou volné entalpie ΔG . Uvažujeme-li, že jsou shluky kulovitěho tvaru o poměru r , platí pro ΔG :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1)$$

Z Rovnice 1 vyplývá vztah pro změnu volné entalpie ΔG , který je složen ze dvou členů. První z nich je závislý na objemu a vyjadřuje přechod molekul z původní homogenní fáze kapaliny do stabilní nové fáze krystalu. Je dán součinem objemu shluku kulovitěho tvaru ($\frac{4}{3}\pi r^3$) a změnou volné entalpie na jednotku objemu (ΔG_v). Tento člen je zároveň spojen

s poklesem volné entalpie. Druhý člen je závislý na povrchu a vyjadřuje tvorbu nového fázového rozhraní kapalina-krytal. Je dán součinem povrchu shluku ($4\pi r^2$) a povrchovou energií (σ). Tento člen je naopak spojen s růstem volné entalpie.

Na Obrázku 5 je zobrazena závislost ΔG na poloměru zárodku. Modrá křivka zobrazuje člen spojený s povrchem, kde ΔG roste, červená křivka zobrazuje člen spojený s objemem, kde ΔG klesá. Zelená křivka vyjadřuje výslednou ΔG , která probíhá maximem při tzv. kritickém poloměru r^* . [19]



Obrázek 5 – Změna volné entalpie při nukleaci [20]

Kritický poloměr r^* je dán:

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

Ve chvíli, kdy velikost shluků překročí kritický poloměr r^* , vzniknou zárodky (nuklea), které budou následně růst. Pokud se shlukům nepodaří dosáhnout velikosti o kritickém poloměru r^* , nedojde k žádnému dalšímu růstu a shluky zaniknou, protože jsou pod touto hranicí nestabilní. [18, 19]

Spojením Rovnic 1 a 2 vznikne vztah pro ΔG^* (Rovnice 3), platící pro kulová nuklea. ΔG^* představuje energii potřebnou k překonání bariéry nukleace neboli volnou energii potřebnou pro vznik nuklea kritické velikosti. [19]

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (3)$$

Důležitá je i znalost rychlosti nukleace I , kterou lze vyjádřit:

$$I = \frac{n_V kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_D}{kT}\right) \quad (4)$$

Zde n_V vyjadřuje počet atomů vztažených na jednotku objemu, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, h je Planckova konstanta, ΔG^* je volná energie potřebná pro vznik nuklea a ΔG_D je aktivační energie pro difúzi rozhraním mezi původní fází a zárodkem. [3, 19]

Heterogenní nukleace neprobíhá náhodně v celém objemu vzorku, ale vzniká v blízkosti nehomogenit, jako jsou různé poruchy nebo cizí fáze, což mohou být stěny nádoby, cizí částičky, narušení krystalové mřížky či přítomnost nukleačního činidla. [7] Díky přítomnosti těchto nehomogenit je nukleace usnadněna a ΔG^* je v tomto případě nižší než v případě homogenní nukleace. Důležitý je zde úhel smáčení θ , který vyjadřuje, zda je daný povrch nehomogenity vhodný pro tvorbu nukleí. Pokud je úhel smáčení $\theta < 90^\circ$, jsou daná nehomogenní místa považována za aktivní místa, kde může dojít k nukleaci. V případě, že se parametry krystalové mřížky a nukleačního místa alespoň ve dvou směrech neliší o více než 15 %, je heterogenní nukleace velmi účinná a dochází k tzv. epitaxnímu růstu. [18, 19]

1.3.2. Růst krystalů

Po tom, co nuklea dosáhnou kritické velikosti, pokračuje jejich růst zachytáváním dalších atomů/shluků atomů na povrchu a dochází k tvorbě krystalů. Proces růstu krystalů lze, podobně jako u procesu nukleace, charakterizovat rychlostí. Rychlost růstu krystalů u je definována:

$$u = a_0 \frac{k}{Th} \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_V}{kT}\right)\right] \quad (5),$$

kde a_0 charakterizuje velikost jednotek, které se transportují na povrch krystalu, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, h je Planckova konstanta a výrazy ΔG_D a ΔG_V vyjadřují kinetickou a termodynamickou bariéru. Kinetická bariéra je ovlivněna difúzí atomů, které se připojují či odtrhují od rostoucího krystalu. Rychlost růstu u roste s teplotou až do dosažení maxima. Při teplotách nad teplotou maxima růstu nastává pokles hnací síly a zpomalení růstu krystalů, a to v důsledku postupného snižování změny volné energie ΔG mezi fázemi. [16, 18, 19]

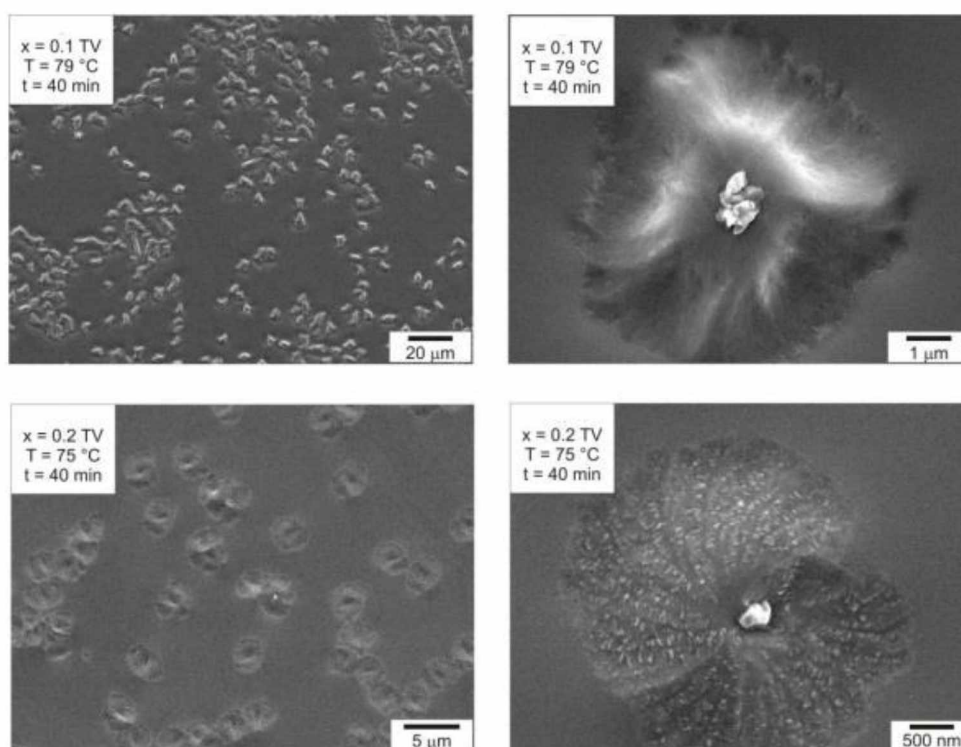
1.3.3. Metody studia krystalizace

Ke studiu přeměny skla na skelně krystalický materiál se používá celá řada experimentálních metod. Díky těmto metodám lze získat důležité informace o průběhu fázových přeměn a také lze z jejich výsledků určit vhodné podmínky pro docílení požadovaných vlastností výsledného produktu. [18]

První metodou, která stojí za zmínku, je optická mikroskopie. Při této metodě lze pomocí mikroskopu přímo sledovat morfologické a strukturní změny vzorku, a to díky rozdílným optickým vlastnostem amorfni a krystalické fáze. Aby bylo možné sledovat přeměnu skla na skelně krystalický materiál, je zapotřebí temperace vzorku. Temperaci vzorku je možné provádět ve dvou režimech. První je režim in-situ, kdy je mikroskop spojen s temperačním stolem, ve kterém je umístěn vzorek a je možné přímo sledovat růst krystalů při konstantní teplotě v závislosti na čase. Výhodou tohoto režimu je jednoduchost provedení, malá pravděpodobnost poškození vzorku a velké množství experimentálních dat. Druhý je režim ex-situ, kde je vzorek nejprve temperován v peci při konstantní teplotě po předem daný čas a teprve poté se na ochlazeném vzorku zkoumají pomocí mikroskopu vzniklé změny. Nevýhodou tohoto režimu je zdlouhavá manipulace se vzorkem, větší pravděpodobnost poškození vzorku a malé množství experimentálních dat. Navzdory rozdílným variantám temperace je princip samotného měření stejný, a tedy jde v obou případech o pozorování a měření změn velikostí krystalů nebo jejich počtu v závislosti na čase. Z experimentálních dat lze pak určit rychlosti růstu krystalů a rychlosti nukleace při daných teplotách, aktivační energie těchto procesů, informace o morfologii krystalů a o místech, kde krystaly vznikají. [16, 21]

Dalšími mikroskopickými metodami jsou transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Princip transmisní elektronové mikroskopie spočívá v kontaktu urychleného elektronového svazku se vzorkem ve vakuu. Elektrony jsou generovány zdrojem elektronů (wolframová katoda, LaB₆ krystal, Schottkyho zdroje, atd.), urychlovány a soustředěny kondenzorovou čočkou na vzorek. Svazek vzorkem prochází a za pomoci soustavy objektivů dochází ke zvětšení obrazu vzorku a vzniku obrazu, tzv. elektrogramu, na fluorescenčním stínítku. [22] Skenovací elektronová mikroskopie je metoda, která je široce používaná pro charakterizaci a analýzu materiálů. Jedná se o nepřímou zobrazovací metodu. Princip spočívá v dopadu úzkého svazku urychlených elektronů na povrch vzorku ve vakuu. Elektrony jsou zde generovány opět zdrojem elektronů a při interakci svazku s povrchem vzorku dochází ke vzniku různých signálů, z nichž základní zobrazovací signály

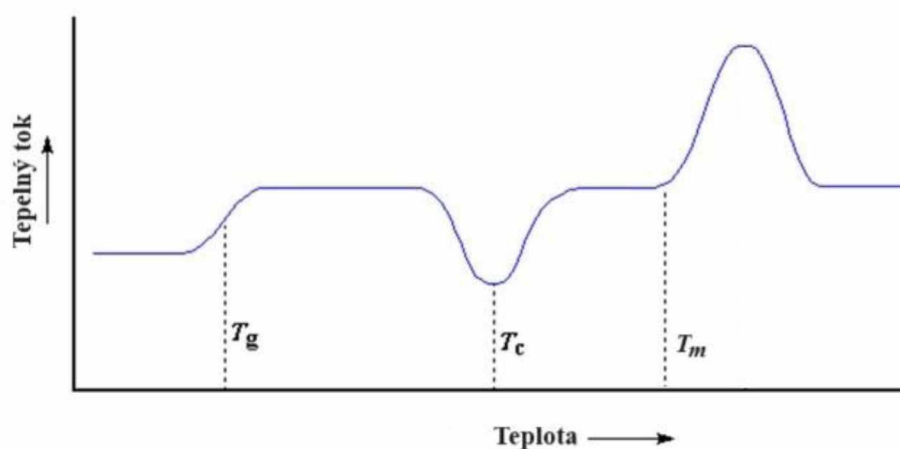
jsou založeny na zpětně odražených elektronech (BSE) a sekundárních elektronech (SE). Zpětně odražené elektrony vystupují z větší hloubky vzorku a udávají informace nejen o topografii vzorku, ale i o jeho složení, zatímco sekundární elektrony jsou uvolněny hlavně z povrchu vzorku a nesou informaci pouze o jeho topografii. [23] Studium vzorků pomocí elektronové mikroskopie lze získat širokou škálu informací jako jsou velikosti a morfologie krystalů, orientace krystalů, dále pak informace o defektech, krystalinitě, povrchové struktuře a složení. [24] Na Obrázku 6 je uveden příklad elektrogramu z metody SEM.



Obrázek 6 – Elektrogramy krystalů v tenkých vrstvách systému $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [25]

V kombinaci s elektronovou mikroskopií lze dále využít například energiově disperzní spektroskopii (EDS), která je další z metod, díky nimž lze provést charakterizaci vzorku. Pomocí této metody je možné identifikovat a kvantifikovat prvky, které jsou přítomné ve vzorku. EDS měří energii a intenzitu rentgenového záření, jež je vyzářeno vzorkem ve chvíli, kdy je vystaven elektronovému svazku. Detekce a měření emitovaného rentgenového záření je prováděna pomocí křemíkového driftového detektoru (SDD), kdy jsou pro každý pixel měření zaznamenány intenzity a energie rentgenového záření. Za pomoci softwaru a spektrální knihovny se pak na základě charakteristických energií identifikují přítomné prvky a podle jejich intenzit se pak určuje jejich množství. [26]

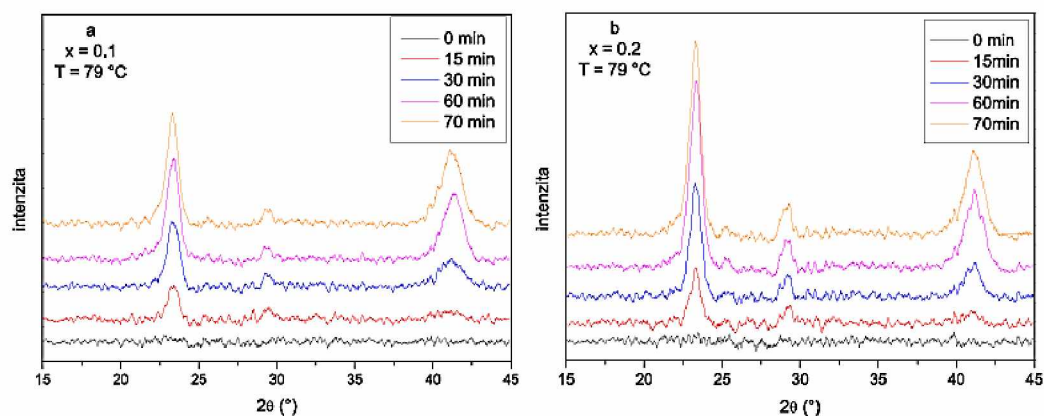
K charakterizaci vzorku je široce používána i diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Při této metodě je měřena změna tepelných vlastností vzorku spolu s teplotou v závislosti na čase. Pomocí této metody lze určit teploty skelných přechodů, krystalizací či jiných fázových přechodů a teploty tání pro celou řadu materiálů. Její princip spočívá v konstantní rychlosti zahřívání, či chlazení dvou nádob, z nichž jedna je prázdná, čili je referenční, a druhá je naplněna vzorkem. Tím, že je jedna nádoba prázdná a druhá obsahuje vzorek, se budou kvůli složení a fázovým změnám ve vzorku lišit tepelné toky do jednotlivých nádob. Na Obrázku 7 je zobrazen typický DSC záznam závislosti tepelného toku na teplotě pro skelný materiál.



Obrázek 7 – Závislost tepelného toku na teplotě z DSC s vyznačenými teplotami fázových přechodů. Exo efekt je směrem dolů. [27]

V grafu lze vidět několik klíčových bodů. Budeme-li vzorek ohřívát, nejprve materiál vzorku neprochází žádnou změnou a tepelný tok je konstantní, a tedy nezávislý na teplotě. Poté dochází ke skelnému přechodu, kdy je vidět pozvolný nárůst tepelného toku, což je spojeno se změnou tepelné kapacity vzorku. V grafu je skelný přechod zobrazen inflexním bodem T_g , který udává teplotu skelného přechodu. Dále se stává tepelný tok zase konstantním, dokud nedojde ke krystalizaci. Krystalizace se, v tomto případě, projeví záporným píkem, v jehož minimu bod T_c udává teplotu maxima krystalizačního píku. Protože se jedná o exotermní reakci, dojde ke snížení dodávaného tepla do systému. Následně dojde opět k ustálení tepelného toku až do doby, kdy nastane tání materiálu. Tání se projeví naopak kladným píkem, kde je v jeho počátku bod T_m , který udává teplotu tání. Jelikož je tání endotermický proces, dochází k absorpci tepla vzorkem a přeměně této energie na tání. Díky měření metodou DSC lze tedy určit tepelnou kapacitu vzorku v závislosti na teplotě a entalpii krystalizace a tání vzorku. Ze znalosti celkové entalpie krystalizace a průběhu krystalizačního píku lze stanovit jeho krystalinitu. [27]

V případě, kdy je žádoucí provést identifikaci a studium krystalických fází, se uplatňuje zejména rentgenová difrakční analýza (XRD). Rentgenová difrakční analýza je nedestruktivní metoda, která je založena na difrakci rentgenového záření, jehož vlnová délka je ekvivalentní vzdálenostem mezi atomy v krystalové mřížce. XRD systém je složen ze tří základních částí, kterými jsou zdroj rentgenového záření, goniometr a detektor rentgenového záření. Zdrojem rentgenového záření je rentgenka. Z té je generováno rentgenové záření a následně je filtrováno pomocí folií, či monochromátoru a je směřováno na vzorek. Rentgenové paprsky dopadají na vzorek, který je umístěn na goniometru a dochází k následnému rozptylu záření na atomech vzorku. Konstruktivní interferencí mezi rozptýlenými paprsky poté dochází k difrakci. Detektor pak zaznamenává intenzitu difraktovaného paprsku při různých úhlech dopadu rentgenového záření. Výsledkem je rentgenový difraktogram, který zobrazuje na charakteristických místech různě vysoké píky, z jejichž pozic a poměrů lze následně určit, o jakou krystalickou fázi se jedná a také hodnoty mřížkových parametrů či velikostí krystalitů. [28] Na Obrázku 8 jsou zachyceny difraktogramy vzorků tenkých vrstev $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$, které zobrazují, jak s rostoucím časem temperace vznikají v původně amorfním vzorku krystaly. Na základě vznikající krystalické fáze se tvoří difrakční linie a s množstvím krystalické fáze narůstá jejich intenzita. Z poměru intenzit difrakčních linií lze pak určit množství krystalické fáze ve vzorku.



Obrázek 8 – Záznam XRD difraktogramů dvou vzorků tenkých vrstev $\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ [25]

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Hlavní náplní experimentální části této práce je způsob přípravy vzorků tenkých vrstev systému $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ a následné studium růstu krystalů pomocí příslušných experimentálních metod.

2.1. Příprava vzorků

Vzorky objemových skel $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ byly připraveny přímou syntézou z čistých prvků Ge a Se (HiChem, čistota 99,999 %). Prvky byly naváženy na analytických vahách podle vypočítaného požadovaného složení (Ge 18,70 hm% a Se 81,30 hm%) do křemenné ampule, která byla před použitím vyčištěna lučavkou královskou, propláchnuta redestilovanou vodou a vysušena v sušárně. Aby se odstranil kyslík, jehož přítomnost je při reakci nežádoucí, byla ampule s navázkou nejprve evakuována na tlak 10^{-3} Pa a následně zatavena. Dále byla ampule vložena do laboratorní syntézní pece s horizontálním kýváním (VEZAS s.r.o.), kde proběhla syntéza směsi. V peci byla udržována po dobu 20 hodin teplota $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a po uplynulé době byla teplota snížena na $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, kde byla ampule držena další 4 hodiny. Na konci syntézy byla ampule vyjmuta z pece a byla prudce ochlazená ve studené vodě. Vzniklé objemové vzorky skla byly dále použity na přípravu tenkých vrstev.

Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování. Vzorky byly umístěny do molybdenové lodičky, která byla upevněna mezi dvě elektrody zajišťující ohřev vzorku při napařování. Napařování bylo provedeno na předem vyčištěná a odmaštěná mikroskopická sklíčka, která rotovala ve smyslu „planetární rotace“ v prostoru nad lodičkou, aby bylo docíleno homogenní tloušťky vzorku. Celý proces probíhal při tlaku $2 \cdot 10^{-3}$ Pa s rychlostí depozice 1–2 nm/s, kdy byla pomocí mikrovážení křemenného krystalu sledována rychlost napařování a tloušťka vrstvy až do požadované tloušťky vrstvy 1000 nm.

Na Obrázku 9 je zobrazena zatavená ampule s navázkou čistých prvků, dále vzorky objemových skel a mikroskopické sklíčko s napařenou tenkou vrstvou spolu s jejími nalámanými kousky, které byly podrobeny měření.



Obrázek 9 – Ampule s naváženými prvky, objemové vzorky skla a tenká vrstva složení $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$

2.2. Charakterizace připravených vrstev

Připravené tenké vrstvy byly podrobeny analýzám pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS) a rentgenové difrakce (XRD).

2.2.1 EDS

Metodou EDS bylo ověřeno správné složení připravených tenkých vrstev. K charakterizaci bylo využito EDS detektoru XFlash 660H (Bruker co.) umístěného v SEM mikroskopu TM4000 (Hitachi co.). Analýza byla provedena s použitým urychlovacím napětím 15 kV. Analýza byla provedena v několika místech připravených amorfních vrstev. Výsledné složení připravených vrstev bylo $21,4 \pm 0,4$ at% Ge a $78,6 \pm 0,4$ at% Se – vzhledem k mírnému posunu složení budou ve zbytku práce vzorky označovány jako $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$.

2.2.2 XRD

Metoda XRD byla použita k ověření amorfního charakteru připravených tenkých vrstev a k charakterizaci krystalické fáze. K měření byl použit difraktometr MiniFlex, Rigaku, vybavený zdrojem 600 W rentgenky ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ s urychlovacím napětím 40 kV a žhavicím proudem 15 mA). Měření proběhlo v rozsahu $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ s krokem $0,01^\circ$ rychlostí $30^\circ/\text{min}$. Vzorky na XRD analýzu byly připraveny nařezáním napařených vrstev na podložní sklíčko o velikosti cca $2,5 \times 2,5 \text{ cm}$. Vzorek pro určení krystalické fáze byl plně zakrystalizován. Následně byl využit držák vzorků pro měření tenkých vrstev.

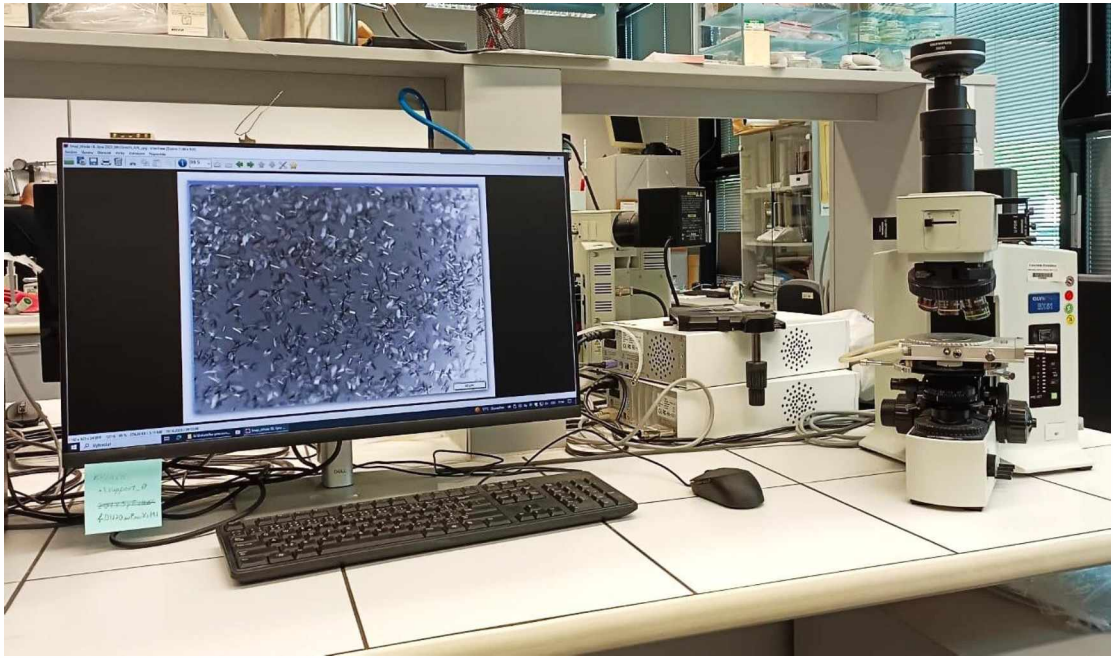
2.3. Mikroskopická měření

Ve vzorcích tenkých vrstev o složení $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$ byl pomocí optické a elektronové mikroskopie sledován růst krystalů. Nejprve byly vzorky po určitý čas temperovány při zvolené teplotě a poté byla provedena samotná charakterizace pomocí mikroskopických měření.

2.3.1. Optická mikroskopie

Mikroskopická sklíčka s nanesenými tenkými vrstvami byla nařezána na menší vzorky o přibližných rozměrech $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ a následně byla použita ke studiu růstu krystalů pomocí IR mikroskopie. K pozorování byl použit optický mikroskop Olympus BX51 s kamerou XM10, ke kterému byl připojen temperační stolek Linkam, jehož rozsah temperace je v rozmezí -100 až 600°C a teplotní stabilita je $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Temperované vzorky byly pozorovány v režimu průchodu světla vzorkem a snímky byly pomocí propojení mikroskopu s počítačem zaznamenávány díky programům StreamStart Essential a QuickPHOTO Industrial.

Obrázek 10 zobrazuje experimentální sestavu potřebnou pro měření růstu krystalů, která obsahuje počítač propojený s mikroskopem s připojeným temperačním stolem.



Obrázek 10 – Experimentální sestava mikroskopu pro studium růstu krystalů

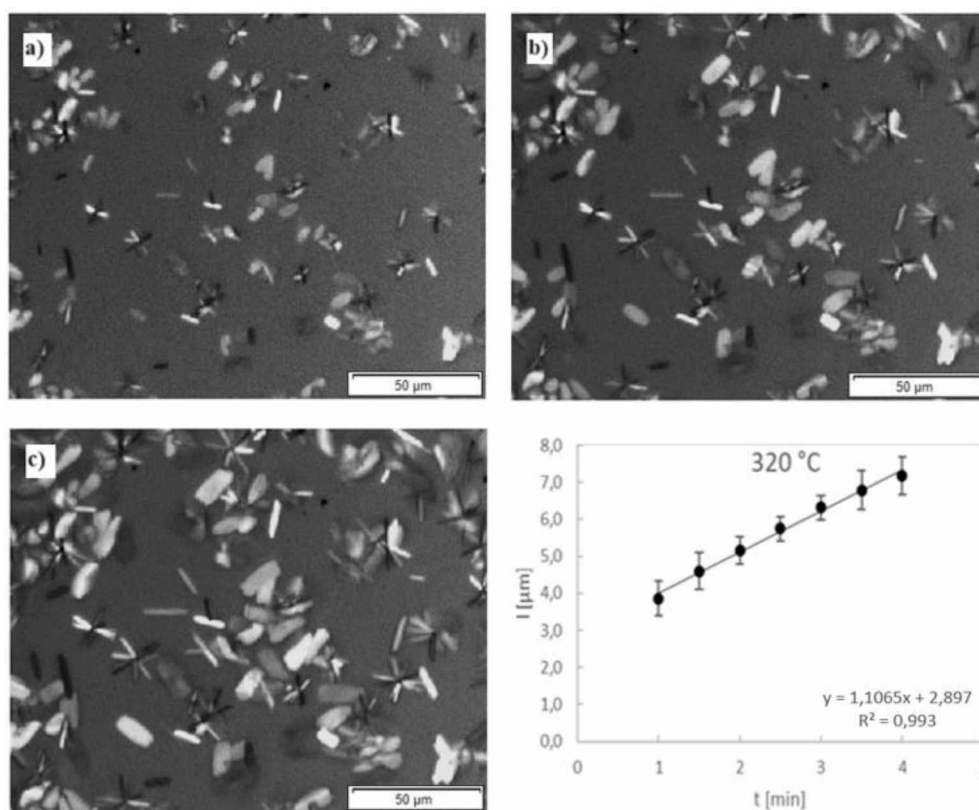
Měření růstu krystalů bylo provedeno izotermně v temperačním stolku připojenému k mikroskopu. Vzorek byl vložen do temperačního stolku, který byl vyhříván rychlostí $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Po dosažení požadované teploty bylo zahájeno měření. Vzorek byl snímán po dobu 5–70 minut na obrazovce počítače a v průběhu byla zaznamenávána série snímků po zvolených intervalech (nejvýše však 1 minuta). Toto měření bylo provedeno pro několik vzorků a teplot v rozsahu $275\text{--}365\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy se pro každou teplotu provádělo měření alespoň dvakrát.

2.3.2. Elektronová mikroskopie

Některé vybrané vzorky byly zčásti zakrystalovány, či zakrystalovány a leptány roztokem NaOH, nebo z nich byla lepící páskou odloupena tenká vrstva a následně byly pozorovány elektronovým mikroskopem, aby bylo docíleno lepšího pochopení způsobu tvorby krystalů a jejich tvaru v amorfní fázi. Ke studiu byl použit skenovací elektronový mikroskop TM4000 (Hitachi co.) vybavený wolframovým vláknem jako zdrojem urychlených elektronů a detektorem zpětně odražených elektronů (BSE) a sekundárních elektronů (SE). Měření byla provedena při urychlovacím napětí 15 kV ve středním vakuu s použitím BSE detektoru.

2.3.3. Měření velikostí krystalů a rychlostí růstu

V každé sérii snímků získaných z mikroskopických měření a náležící dané teplotě bylo zvoleno 6–7 snímků, kdy byly na každém z nich změřeny největší rozměry krystalů u 15–25 různých osamocených krystalů. Velikost krystalů byla vyhodnocena pomocí kalibrační úsečky v programech Stream Essential Desktop 1.6.1, Digimizer a CMEIAS. Z naměřených velikostí byla stanovena průměrná hodnota velikostí krystalů v daném čase při zvolené teplotě. Průměrné hodnoty velikostí byly následně vyneseny v závislosti na čase do grafu a byly proloženy přímkou. Ze směrnice z rovnice regresní přímky byla odečtena rychlost růstu krystalů a byla určena její směrodatná odchylka. Na Obrázku 11 jsou ukázány snímky růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$ při teplotě $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ v časech 4, 6 a 8 minut spolu s grafem, který náleží vyhodnocení rychlosti růstu pro zmíněnou teplotu.



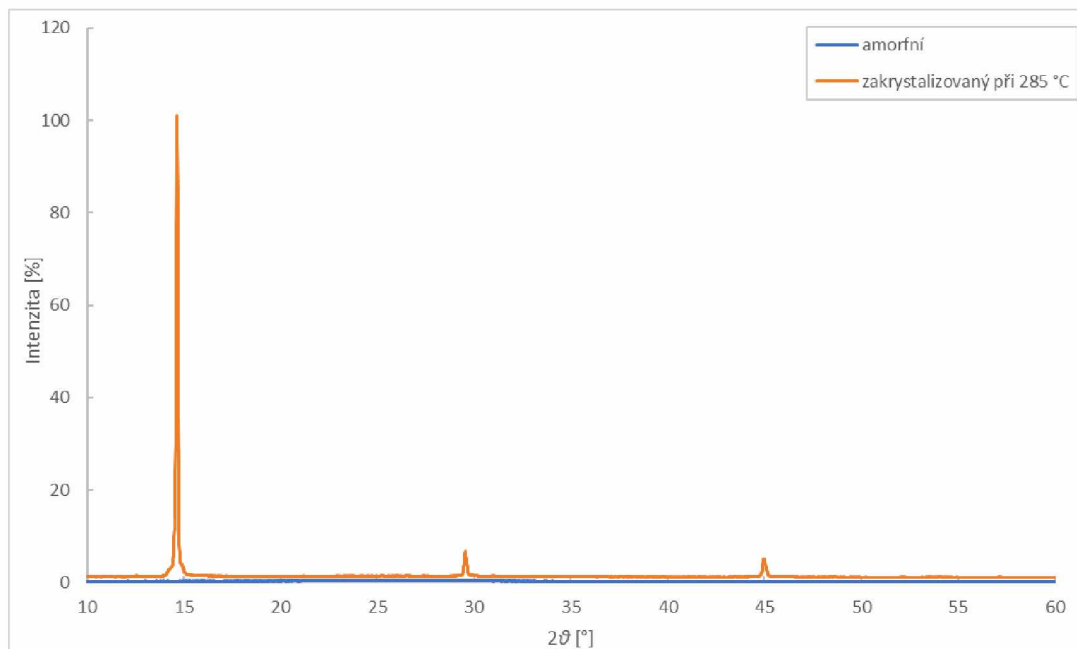
Obrázek 11 – Vyhodnocení růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$ při teplotě $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ v časech a) 4 min, b) 6 min a c) 8 min, graf závislosti velikosti krystalů na čase

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

V experimentální části byla věnována pozornost studiu růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$, jež byly studovány několika metodami, kterými byly elektronová mikroskopie, energiově disperzní spektroskopie, rentgenová difrakční analýza a optická mikroskopie.

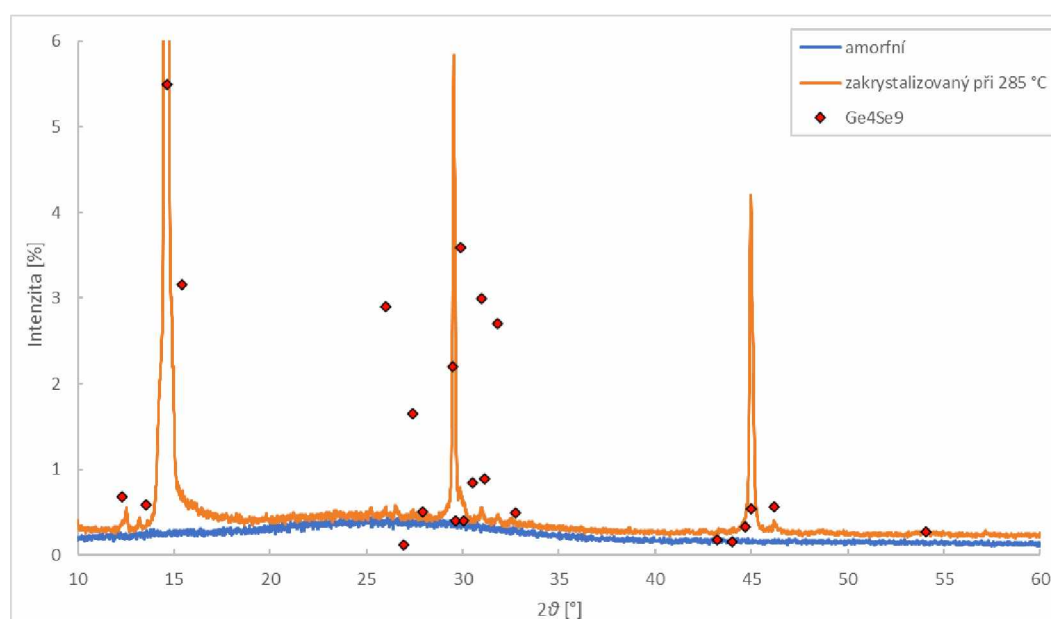
3.1. Rentgenová difrakční analýza

Metoda XRD byla využita k ověření amorfního charakteru připravených vrstev a charakterizaci krystalické fáze. Studovány byly dva vzorky, z nichž jeden byl amorfní a druhý byl zakrystalizovaný při teplotě 285 °C po dobu tří hodin. Naměřená data byla nanormalizována na intenzitu nejvyššího píku a difraktogramy pro oba vzorky jsou uvedeny na Obrázku 12. Z Obrázku 12 vyplývá, že amorfní vzorek neobsahuje žádné difrakční linie, naopak zakrystalizovaný vzorek ukazuje pouze tři velmi intenzivní linie, které jsou způsobeny přednostní orientací krystalů v tenké vrstvě.



Obrázek 12 – XRD difraktogram pro amorfní a krystalický vzorek

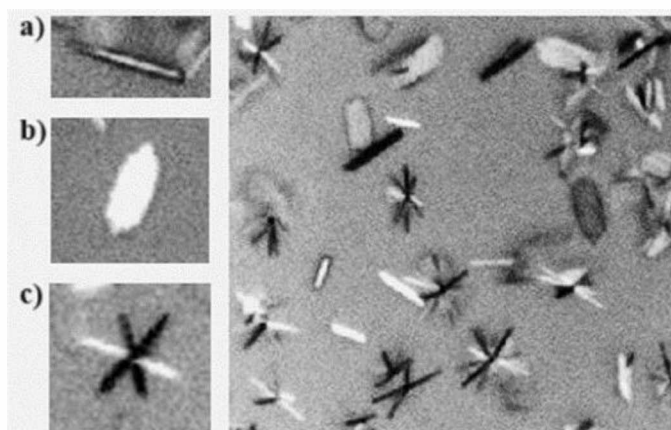
Aby lépe vynikly další difrakční linie, byl XRD záznam z Obrázku 12 přiblížen a je zobrazen na Obrázku 13. Z Obrázku 13 je patrné, že další objevené difrakční linie odpovídají krystalické fázi Ge_4Se_9 z PDF-2 databáze z Mezinárodního centra pro difrakční data (ICDD) s číslem karty 01-070-7665. Na Obrázku 13 jsou vybrané linie krystalického Ge_4Se_9 , respektive jejich pozice a relativní intenzita, zobrazeny pomocí bodů. Strukturu pozorovaných krystalů popsal ve své práci Stolen [29], kdy krystalická fáze Ge_4Se_9 je tvořena tetraedry GeSe_4 , které jsou přídavkem selenu v této struktuře propojeny párovou vazbou Se_2 , na rozdíl od monoklinické struktury GeSe_2 , kde tetraedry GeSe_4 jsou propojeny přes sdílenou hranu tetraedru. Struktura Ge_4Se_9 byla potvrzena při tvorbě krystalické fáze ve vzorcích Ge-Se při teplotách do 350 °C. [30, 31]



Obrázek 13 – Přiblížený XRD difraktogram pro amorfní a krystalický vzorek s vyznačenými body vyjadřující linie Ge_4Se_9

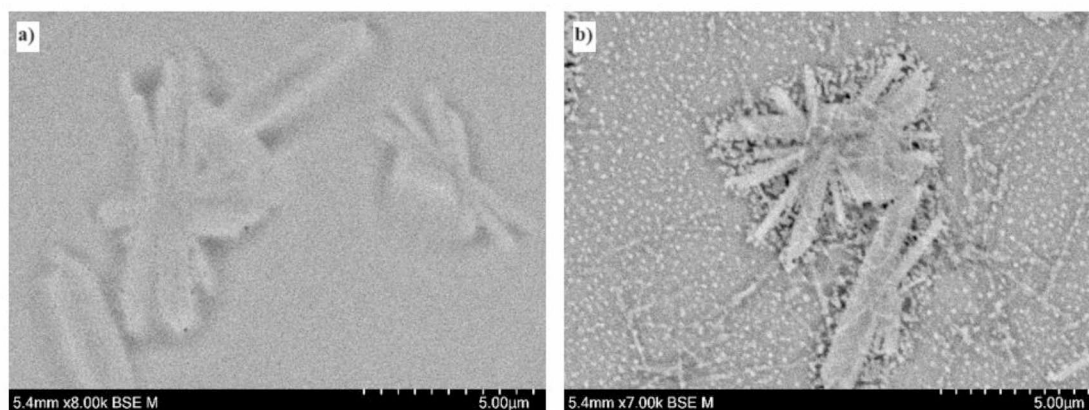
3.2. Růst krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$

Zkoumáním pomocí mikroskopu, a to jak optického, tak elektronového, bylo zjištěno, že v tenkých vrstvách rostly krystaly ve třech vizuálně odlišitelných tvarech. Nejvíce převládaly dlouhé úzké krystaly, které připomínaly jehličky, dále zde byly zastoupeny krystaly širší, jež měly skoro až oválný tvar, a jako poslední bylo možné pozorovat i krystaly připomínající jednoduché hvězdičky. Všechny tyto krystaly se tvořily ve vzorcích současně v celém studovaném teplotním intervalu. Jednotlivé tvary jsou ukázány na Obrázku 14.



Obrázek 14 – Ukázka tvarů krystalů a) jehličky, b) ovály, c) hvězdičky

Dále bylo zjištěno, že krystaly rostou pod povrchem tenké vrstvy, což bylo určeno na základě porovnání neleptaného a leptaného vzorku tenké vrstvy, který byl pozorován pomocí SEM. Na Obrázku 15 jsou zobrazeny snímky neleptaného a leptaného vzorku částečně zakrytované tenké vrstvy. Je zde vidět, že na neleptaném vzorku je mnohem hůře vidět struktura krystalu než na vzorku leptaném. Na základě porovnání obou snímků lze tedy říci, že po odstranění povrchu tenké amorfnní vrstvy leptáním roztokem NaOH je vidět struktura krystalu mnohem lépe a z toho lze tedy vyvodit výše zmíněné tvrzení, že krystaly rostou pod povrchem tenké vrstvy.



Obrázek 15 – Porovnání snímků a) neleptaného vzorku a b) leptaného vzorku

Jak již bylo zmíněno v experimentální části, růst krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$ byl sledován izotermně při zvolených teplotách v intervalu $275\text{--}365\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí IR mikroskopu. Díky připojení mikroskopu s počítačem byly ke zvoleným teplotám zaznamenány série snímků, na nichž byly poté měřeny velikosti krystalů. Z naměřených velikostí byla stanovena průměrná hodnota velikostí krystalů za daný čas při zvolené teplotě

a tyto hodnoty byly vyneseny jako lineární závislost do grafu. Z jednotlivých grafů byly poté odečteny rychlosti růstu krystalů a byly určeny jejich směrodatné odchylky. Výsledné rychlosti růstu spolu s jejich odchylkami, které se pohybují v rozmezí 1,7–20 %, jsou zaznamenány v Tabulce 1.

Tabulka 1 – Rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách Ge₂₁Se₇₉

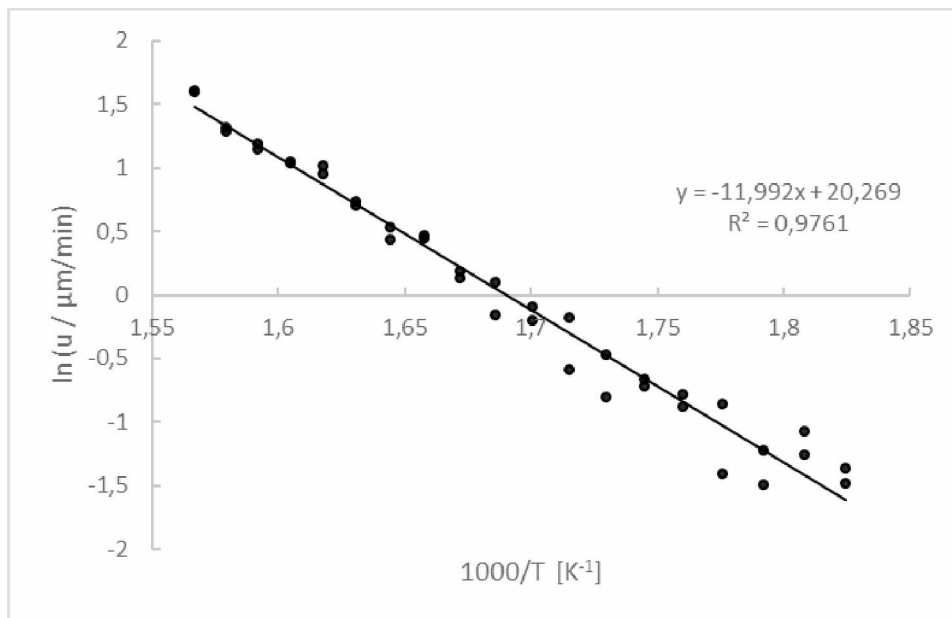
T [°C]	u [μm/min]	T [°C]	u [μm/min]
275	0,228 ± 0,018	325	1,20 ± 0,03
275	0,255 ± 0,017	325	1,15 ± 0,04
280	0,29 ± 0,02	330	1,56 ± 0,03
280	0,341 ± 0,019	330	1,59 ± 0,04
285	0,23 ± 0,03	335	1,54 ± 0,05
285	0,29 ± 0,02	335	1,70 ± 0,05
290	0,42 ± 0,03	340	2,03 ± 0,04
290	0,245 ± 0,019	340	2,10 ± 0,08
295	0,46 ± 0,04	345	2,58 ± 0,08
295	0,41 ± 0,03	345	2,76 ± 0,04
300	0,52 ± 0,02	350	2,85 ± 0,10
300	0,49 ± 0,06	350	2,84 ± 0,07
305	0,63 ± 0,05	355	3,16 ± 0,20
305	0,45 ± 0,04	355	3,31 ± 0,06
310	0,56 ± 0,04	360	3,76 ± 0,16
310	0,84 ± 0,06	360	3,61 ± 0,06
315	0,82 ± 0,03	365	4,93 ± 0,16
315	0,91 ± 0,03	365	4,99 ± 0,14
320	1,11 ± 0,04		
320	0,86 ± 0,03		

Závislost rychlosti růstu krystalů na teplotě je možné v úzkém teplotním intervalu vyjádřit Arrheniovou rovnicí:

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

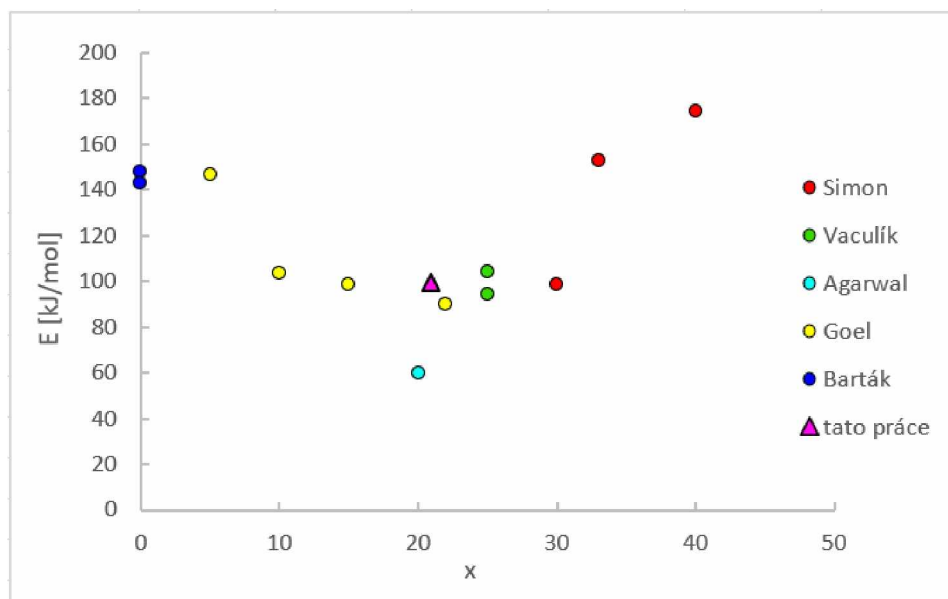
kde je u rychlost růstu krystalů, u_0 předexponenciální faktor, E_G je zdánlivá aktivační energie růstu krystalů a R je molární plynová konstanta. Pokud bude bráno v potaz, že je E_G nezávislá na teplotě, měla by v celém studovaném rozsahu teplot platit lineární závislost $\ln u$ vs. $1/T$. Tato závislost je zobrazena na Obrázku 16 a lze říci, že až na drobné odchylky zmíněná lineární

závislost platí. Na Obrázku 16 je také zobrazena rovnice regresní přímky, z níž byla určena aktivační energie růstu krystalů ve studovaném systému, která měla hodnotu 99,70 kJ/mol se směrodatnou odchylkou 0,04 kJ/mol.



Obrázek 16 – Závislost přirozeného logaritmu rychlostí růstu krystalů na převrácené hodnotě teploty v tenkých vrstvách Ge₂₁Se₇₉

Zjištěná hodnota aktivační energie byla porovnána s několika dalšími hodnotami z literatury, kde se studiem krystalizace zabýval například Simon [32], který pomocí Kissingerovy metody určil aktivační energie pro složení Ge₃₀Se₇₀ (98,7 kJ/mol), Ge₃₃Se₆₇ (152,6 kJ/mol) a Ge₄₀Se₆₀ (174,5 kJ/mol). Dále byla hodnota porovnána s prací Vaculíka [33], který určil aktivační energie ze závislosti ln *u* vs. 1/*T* pro složení Ge₂₅Se₇₅ (94,36 kJ/mol a 104,4 kJ/mol). Stejnou metodu použil i Agarwal [34] pro složení Ge₂₀Se₈₀ (59,82 kJ/mol), Goel [35] pro složení Ge₅Se₉₅ (146,66 kJ/mol), Ge₁₀Se₉₀ (103,24 kJ/mol), Ge₁₅Se₈₅ (98,41 kJ/mol), Ge₂₂Se₇₈ (89,73 kJ/mol) a Barták [36] pro čistý Se (143 kJ/mol a 148 kJ/mol). Všechny hodnoty jsou znázorněny graficky na Obrázku 17 a lze z nich vyvodit, že stanovená hodnota 99,70 kJ/mol odpovídá trendu v systému Ge_{*x*}Se_{100-*x*}.



Obrázek 17 – Porovnání hodnot aktivačních energií krystalizace a růstu krystalů v systému $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ [32-35] s nalezenou hodnotou aktivační energie růstu krystalů v tenké vrstvě $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$

4. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se věnuje studiu růstu krystalů v tenkých vrstvách $\text{Ge}_{21}\text{Se}_{79}$ a určení aktivační energie růstu krystalů. Výsledky této práce jsou shrnuty v následujících bodech:

- Metodou XRD byl ověřen amorfni charakter připravených tenkých vrstev. Dále bylo zjištěno, že rostoucí krystaly odpovídají krystalické fázi Ge_4Se_9 .
- Pomocí SEM s EDS detektorem byla studována morfologie krystalů a bylo ověřeno složení připravených tenkých vrstev, které bylo $21,4 \pm 0,4$ at% Ge a $78,6 \pm 0,4$ at% Se.
- IR mikroskopií byl při zvolených teplotách sledován růst krystalů v tenkých vrstvách. Z lineární závislosti velikosti krystalů na čase při dané teplotě byla vyhodnocena rychlost růstu krystalů.
- Z naměřených rychlostí růstu krystalů byla ze závislosti $\ln u$ vs. $1/T$ stanovena zdánlivá aktivační energie růstu krystalů. Její hodnota byla $99,70$ kJ/mol a byla porovnána s dalšími aktivačními energiemi v literatuře.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RICHT, Pascal, CONRADT, Reinhard; TAKADA, Akira a DYON, Joël (ed.). *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture, Volume 1*. Online. New Jersey: John Wiley, 2021. ISBN 978-1-118-79942-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpEGSTHCV1/toc> [cit. 2024-03-06].
- [2] KRATOCHVÍL, Bohumil; ŠVORČÍK, Václav a VOJTĚCH, Dalibor. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [3] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.
- [4] MATOUŠEK, Josef. *Anorganické nekovové materiály*. Online. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. Dostupné z: <https://lam.vscht.cz/files/uzel/0020621/Skripta-Matousek-1992.pdf?redirected> [cit. 2024-03-19].
- [5] WASA, Kiyotaka; KITABATAKE, Makoto a ADACHI, Hideaki. *Thin Film Materials Technology - Sputtering of Compound Materials*. Online. New York: William Andrew Publishing, 2004. ISBN 978-0-8155-1483-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTFMTSCM6/thin-film-materials-technology/thin-film-materials-technology> [cit. 2024-03-06].
- [6] HULICIUS, Eduard. *Vybrané polovodičové nanotechnologie a nanostruktury*. Praha: České vysoké učení technické. Dostupné z: <https://portal.cvut.cz/wp-content/uploads/2017/04/HP2005-12.pdf> [cit. 2024-03-06]
- [7] FRUMAR, Miloslav. *Chemie pevných látek I: (úvod)*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [8] KARASU, Bekir, Tuğçegül İDİNAK, Eda ERKOL a Ali Ozan YANAR. Chalcogenide Glasses. *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi* [online]. 2019, 428-457, ISSN 2148-3736. Dostupné z: <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/814158> [cit. 2024-03-12].
- [9] MEHTA, Neeraj. Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review. Online. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 2006, s. 777-786. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282581826_Applications_of_chalcogenide_glasses_in_electronics_and_optoelectronics_A_review [cit. 2024-03-12].
- [10] SALMON, Philip S. Structure of liquids and glasses in the Ge–Se binary system. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, s. 2959-2974. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.152> [cit. 2024-03-25].
- [11] VIDOVA, Linda. *Germanium Diselenide (GeSe₂) Powder and Crystals*. Online. Ossila enabling science. Dostupné z: https://www.ossila.com/products/germanium-diselenide-powder-and-crystals?_pos=2&_sid=37488c5c3&_ss=r [cit. 2024-03-26].

- [12] ORAVA, J., T. KOHOUTEK, T. WAGNER, Ml. VLCEK, L. BENES, B. FRUMAROVA a M. FRUMAR. Optical and structural properties of Ge–Se bulk glasses and Ag–Ge–Se thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2009, s. 1951-1954. ISSN 0022-3093. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022309309004049> [cit. 2024-03-26]
- [13] BLETSKAN, D. Glass formation in binary and ternary chalcogenide systems. Online. *Chalcogenide Letters*. 2006, s. 81-119. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/258439154_Glass_formation_in_binary_and_ternary_chalcogenide_systems [cit. 2024-03-26].
- [14] VIDOVA, Linda. *Germanium Selenide (GeSe) Powder and Crystal*. Online. Ossila enabling science. Dostupné z: <https://www.ossila.com/products/germanium-selenide> [cit. 2024-03-26].
- [15] SANTOS, Luís F.; GANJOO, Ashtosh; JAIN, Himanshu a ALMEIDA, Rui M. Optical and spectroscopic characterization of germanium selenide glass films. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009, s. 1984-1988. ISSN 0022-3093. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2009.04.057> [cit. 2024-03-12].
- [16] NITSCH, Karel. Experimentální metody studia krystalizace. Online. In: *Škola růstu krystalů*. Praha: Fyzikální ústav AV ČR, 2006, s. 31-40. Dostupné z: https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2006_31Nitsch.pdf [cit. 2024-04-04].
- [17] GOLDSTEIN, Adrian; KRELL, Andreas a BURSHTAIN, Zeev. 3.1.4 Glass-Ceramics Fabrication by Controlled Glass Crystallization. Online. In: *Transparent Ceramics - Materials, Engineering, and Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2020, s. 98-105. ISBN 978-1-119-42949-4. Dostupné z: https://app.knovel.com/kn/resources/kpTCMEA004/toc?b-q=Ceramics%20Engineering%3A%20Aspects%20Specific%20to%20Those%20Transparent&include_synonyms=no [cit. 2024-04-04].
- [18] STRNAD, Zdeněk. *Skelně krystalické materiály*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [19] BAINO, Francesco a KARGOZAR, Saeid. 1. Glass Crystallization and Glass-Ceramics - An Overview. Online. In: *Bioactive Glasses and Glass-Ceramics - Fundamentals and Applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley, 2022, s. 1-15. ISBN 978-1-119-72451-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt013EN0S7/bioactive-glasses-glass/introduction> [cit. 2024-04-04].
- [20] RAGASOVÁ, Ina. *Krystalizace v podchlazeném vodném roztoku sacharózy*. Online, Diplomová práce, vedoucí Ing. Jana Shánělová, PhD. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2012. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/46233> [cit. 2024-04-04].

- [21] VACULÍK, David. *Kinetika růstu krystalů v amorfních tenkých vrstvách Ge₂₅Se₇₅*. Bakalářská práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2020.
- [22] ŠUBRTOVÁ, Danuše. *Transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie*. Online. Hradec Králové: Univerzita Karlova, 2012. Dostupné z: <https://www.lfhk.cuni.cz/Fakulta/Organizacni-struktura/Domaci-stranky/Ustav-histologie-a-embryologie/Vyzkum/Transmisni-elektronovy-mikroskop/Publikace-Transmisni-elektronova-mikroskopie.aspx/> [cit. 2024-04-06].
- [23] KOSTELANSKÁ, Klára a GAJDZIOK, Jan. *Elektronová mikroskopie pro předmět „Instrumentální analytické metody ve farmaceutické technologii“*. Online. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno, 2017. Dostupné z: https://www.vfu.cz/files/3130_69_kostelanska_studijni-material_prakticke-cviceni_iva.pdf [cit. 2024-04-06].
- [24] ZHOU, Wuzong a GREER, Heather F. What Can Electron Microscopy Tell Us Beyond Crystal Structures? Online. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016, s. 941-950. Dostupné z: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ejic.201501342> [cit. 2024-05-05].
- [25] BARTÁK, Jaroslav. *Kinetika krystalizace v podchlazených chalkogenidových systémech*. Online, Disertační práce, vedoucí Jiří Málek. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/56486> [cit. 2024-04-06].
- [26] *What is EDS/EDX? Introducing Energy Dispersive Spectroscopy*. Online. Bruker. Dostupné z: <https://www.bruker.com/en/landingpages/bna/technology/what-is-eds.html> [cit. 2024-04-06].
- [27] PODIVÍNSKÁ, Martina a JANTAČ, Simon. *Diferenciální skenovací kalorimetrie – [DSC]*. Online. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2020. Dostupné z: <https://nano.vscht.cz/wp-content/uploads/navody/charakterizace/DSC.pdf> [cit. 2024-04-06].
- [28] PANDEY, Akhilesh; DALAL, Sandeep; DUTTA, Shankar a DIXIT, Ambesh. Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. Online. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021, s. 1341–1368. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/348176970_Structural_characterization_of_polycrystalline_thin_films_by_X-ray_diffraction_techniques [cit. 2024-04-06].
- [29] FJELLVÅG, Helmer; KONGSHAUG, Kjell Ove a STØLEN, Svein. Crystal structure of Ge₄Se₉: a new germanium selenide with Se₂ pairs breaking the edge-sharing GeSe₄ tetrahedra in GeSe₂. Online. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, s. 1043-1045. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B009794M> [cit. 2024-05-28].
- [30] STØLEN, S.; JOHNSEN, H. B.; BØE, C. S.; GRANDE, T. a KARLSEN, O. B. Stable and Metastable Phase Equilibria in the GeSe₂-Se System. Online. *Journal of Phase Equilibria*. 1999, s. 17-28. Dostupné z: <https://doi.org/10.1361/105497199770335901> [cit. 2024-05-28].

- [31] AZOULAY, R.; THIBIERGE, H. a BRENAC, A. Devitrification characteristics of $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glasses. Online. *Journal of Non-crystalline Solids*. 1975, s. 33-53. Dostupné z: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:93354183> [cit. 2024-05-28].
- [32] AHMED SIMON, AA.; BADAMCHI, B.; SUBBARAMAN, H.; SAKAGUCHI, Y. a MITKOVA, M. Phase change in Ge–Se chalcogenide glasses and its implications on optical temperature-sensing devices. Online. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020, s. 11211-11226. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/341770658_Phase_change_in_Ge-Se_chalcogenide_glasses_and_its_implications_on_optical_temperature-sensing_devices [cit. 2024-05-28].
- [33] VACULÍK, David. *Viskozita a růst krystalů v amorfních vzorcích chalkogenidového skla $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$* . Online, Diplomová práce, vedoucí Jaroslav Barták. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2022. Dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/80085> [cit. 2024-05-28].
- [34] AGARWAL, P.; GOEL, S.; TRIPATHI, S. K. a KUMAR, A. Crystallization kinetics in glassy $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{In}$ alloys. Online. *Journal of materials science*. 1991, s. 4924-4930. Dostupné z: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/BF00549872.pdf> [cit. 2024-05-28].
- [35] GOEL, S.; TRIPATHI, S. K. a KUMAR, A. Crystallization kinetics in glassy $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Online. *Journal de Physique Archives*. 1990, s. 333-338. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/RPHYSAP:01990002504033300> [cit. 2024-05-28].
- [36] BARTÁK, J.; VALDÉS, D.; MÁLEK, J.; PODZEMNÁ, V.; SLANG, S. et al. Comparison of Lateral Crystal Growth in Selenium Thin Films and Surface of Bulk Samples. Online. *Crystal Growth & Design*. 2018, s. 4103-4110. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00505> [cit. 2024-05-28].