

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**Růst krystalů a transportní děje
v amorfních chalcogenidových
materiálech**

Ing. Jaroslav Barták, Ph.D.

HABILITAČNÍ PRÁCE

2025

Prohlašuji:

Práci s názvem „Růst krystalů a transportní děje v amorfních chalkogenidových materiálech“ 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. 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 17.02. 2025

.....

Ing. Jaroslav Barták, Ph.D.

Název

Růst krystalů a transportní děje v amorfních chalcogenidových materiálech

Anotace

Předložená práce se zabývá studiem a popisem růstu krystalů v amorfních chalcogenidových materiálech připravených ve formě objemových skel a napařených tenkých vrstev. Studium je zaměřeno na vzájemný vztah mezi rychlostí růstu krystalů, viskozity a difúzí. Na základě nalezených poznatků jsou navrženy růstové modely a popis transportních jevů v daných systémech. V práci jsou ukázány přímé metody studia viskozity a difúze v površích amorfních materiálů. Souvislost mezi difúzním koeficientem a rychlostí růstu krystalů je pak ukázána na základě jak experimentálně změřených difúzních koeficientů, tak na datech získaných nepřímo.

Klíčová slova: chalcogenidová skla a tenké vrstvy, růst krystalů, viskozita, difúze

Title

Crystal growth and transport processes in amorphous chalcogenide materials

Annotation

This thesis focuses on the study and description of crystal growth in amorphous chalcogenide materials prepared in form of bulks and evaporated thin films. The research is aimed at the relationship between the crystal growth rate, viscosity and diffusion. Based on the obtained findings, growth models and descriptions of transport phenomena in these systems are proposed. The work presents direct methods for studying viscosity and diffusion at the surfaces of amorphous materials. The correlation between the diffusion coefficient and the crystal growth rate is demonstrated using both, experimentally measured diffusion coefficients and indirectly obtained data.

Key words: chalcogenide glasses and thin films, crystal growth, viscosity, diffusion

Obsah

Anotace.....	5
Obsah	7
Úvod	9
Teoretická část	11
1 Chalkogenidová skla a tenké vrstvy.....	11
2 Růst krystalů a transportní jevy.....	13
2.1 Rychlost růstu krystalů v amorfních materiálech.....	13
2.2 Transportní jevy ve sklotvorných systémech	21
2.2.1 Viskozita	22
2.2.2 Samodifúze	23
2.2.2.1 Objemová samodifúze	24
2.2.2.2 Povrchová samodifúze.....	25
Publikační část.....	33
3 Rychlost růstu krystalů a její vztah k viskozitě v chalkogenidových sklotvorných materiálech	33
3.1 Systém $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ a GeS_2	34
3.2 Systém Ge-Sb-Se-(Te)	36
3.3 Systém Se-Te	39
3.4 Shrnutí a závěr	43
4 Transportní jevy v amorfních chalkogenidových materiálech.....	45
4.1 Přímé studium transportních jevů v površích amorfních chalkogenidů	45
4.2 Samodifúze a růstová data	48
4.3 Shrnutí a závěr	51
Závěr.....	53

Použitá literatura	55
Seznam příloh	61

Úvod

Chalkogenidová skla představují významnou skupinu materiálů s rozsáhlým uplatněním v praktických aplikacích. A to zejména díky jejich vysokému indexu lomu a širokému rozsahu optické propustnosti od viditelné až po střední infračervenou oblast. Tyto vlastnosti je předurčují pro aplikace v nočním vidění, medicínské diagnostice a chemické analýze. Vysoká nelinearita chalkogenidových skel je zároveň předurčuje k využití v optickém spínání v telekomunikacích. Chalkogenidová optická vlákna nacházejí uplatnění v oblastech přenosu laserového signálu, termálního zobrazování i generování nelineárního optického záření. Významná je rovněž možnost využití těchto materiálů v záznamových technologiích, kde se uplatňuje přechod mezi amorfni a krystalickou fází daného materiálu a rozdílných optických a elektrických vlastností v amorfni a krystalickém stavu. Rychlá a vratná změna mezi těmito fázemi je klíčová pro paměťová média nové generace.

Různé aplikace vyžadují přípravu chalkogenidových materiálů v odlišných formách – ve formě objemových vzorků, optických vláken či tenkých vrstev. V závislosti na konkrétním využití je nezbytné buď zabránit krystalizaci za účelem získání stabilního skla, nebo naopak řízeně iniciovat přeměnu amorfni fáze na krystalickou, jak je tomu například při výrobě paměťových médií či sklokeramiky. Porozumění procesu krystalizace a jeho přesný popis jsou proto klíčové nejen pro vývoj nových materiálů s optimalizovanými vlastnostmi, ale i pro predikci krystalizačního chování v různých formách vzorků. Srovnání růstu krystalů v objemových vzorcích (včetně povrchové a objemové krystalizace) a v tenkých vrstvách umožňuje lépe porozumět vlivu základních fyzikálních parametrů na krystalizační proces a přispívá k jeho cílenému řízení.

Teoretická část

1 Chalkogenidová skla a tenké vrstvy

Chalkogenidová skla a tenké vrstvy jsou neoxidické amorfnní materiály obsahující atomy síry, selenu či teluru, které mohou tvořit skla samostatně nebo v kombinaci mezi sebou či s jinými prvky (As, Ge, Sb, ...). [1] Tyto materiály lze připravovat v různých formách (objemové vzorky, vlákna, tenké vrstvy), jež jsou potřeba pro danou praktickou aplikaci.

Chalkogenidová objemová skla a tenké vrstvy vykazují odlišnosti v jejich atomárním uspořádání vzhledem ke způsobu jejich přípravy. Objemová skla, jež jsou připravována metodou chlazení taveniny příslušného složení, mají více homogenní a relaxovanou síťovou strukturu díky nižším rychlostem chlazení. Atomární uspořádání v objemových chalkogenidových sklech je řízeno koordinačními omezeními jednotlivých prvků, což vede k relativně dobře definovanému upořádání na krátkou a střední vzdálenost. [1-4]

Oproti objemovým sklům, tenké vrstvy často vykazují neuspořádanější strukturu s vysokou koncentrací defektů. Toto je spojeno s jejich přípravou a také vysokým poměrem povrchu k objemu tenké vrstvy. Struktura a relaxace vzorku silně závisí na postdepoziciční úpravě (především temperaci) vzorků, která umožňuje přeskupení atomů do termodynamicky stabilnějšího stavu. [1, 5, 6] Nejběžnějšími technikami pro přípravu tenkých vrstev chalkogenidových materiálů jsou depozice z par, ať už fyzikální depozice (termické napařování, depozice pulzním laserem, napařování), či chemická depozice z par. [7] Tyto techniky většinou vyžadují poměrně nákladné vybavení na depozici, a ne vždy lze připravit tenkou vrstvu o stejném složení jako je výchozí materiál. Kromě „tradičních“ metod přípravy tenkých vrstev z parní fáze se ukazuje, že příprava tenkých vrstev z roztoků je efektivnější a nákladově přístupnější způsob přípravy chalkogenidových tenkých vrstev. [7-9] Tato metoda zahrnuje rozpuštění chalkogenidových materiálů nebo jejich prekurzorů ve vhodných rozpouštědlech za účelem vytvoření roztoku nebo "inkoustu", který je poté nanesen na substráty

pomocí technik, jako je potahování odstředěním, potahování máčením nebo tisk. Následné tepelné úpravy se aplikují k odstranění zbytkových rozpouštědel a ke zhuštění a krystalizaci filmů. Tento proces přípravy představuje slibnou cestu pro vývoj chalkogenidových tenkých vrstev.

Chalkogenidová objemová skla, tenké vrstvy připravené fyzikální depozicí z par (PVD = physical vapour deposition) nebo přípravou z roztoků nacházejí uplatnění v různých pokročilých technologiích díky svým jedinečným optickým a elektrickým vlastnostem. Objemová skla jsou široce používána v infračervené optice, jako jsou termovizní systémy, čočky a optická vlákna. [1, 10-14] PVD-deponované tenké filmy hrají klíčovou roli v aplikacích využívající změnu fáze (přechod mezi amorfni a krystalickou fází) pro uchovávání dat (CD, DVD,...) a integrovaných fotonických obvodech, kde jejich schopnost podstoupit rychlé a reverzibilní přechody mezi amorfni a krystalickou fází umožňuje vysokorychlostní zpracování dat. [6, 15, 16] Tenké vrstvy připravené z roztoků získaly pozornost pro svou nízkonákladovou, škálovatelnou výrobu ve fotonických a elektronických zařízeních, včetně tištěných senzorů, flexibilní elektroniky a laditelných optických povlaků, což umožňuje aplikace velkoplošných zařízení s přesně řízenými vlastnostmi materiálu. Pokračující vývoj těchto chalkogenidových materiálů přispívá k rozvoji vysoce výkonných optických, elektronických a paměťových technologií. [17-19]

Chalkogenidová objemová skla a tenké vrstvy vykazují odlišné strukturní vlastnosti v důsledku rozdílů v metodách jejich přípravy, což je důležité pro jejich následné využití v praktických aplikacích. Srovnání jejich fyzikálních vlastností a také procesů v nich probíhajících (strukturní relaxace, krystalizace, transportní jevy) je pak nezbytné pro predikci chování daného materiálu za různých podmínek a pro cílenou přípravu materiálů o daných vlastnostech.

2 Růst krystalů a transportní jevy

Tato habilitační práce je zaměřena na studium, popis a predikci růstu krystalů v různých formách (objemové vzorky, tenké vrstvy) amorfních chalkogenidových materiálů. K tomuto popisu je zapotřebí znalosti transportu strukturních jednotek z amorfni matrice na hranici rostoucího krystalu, což lze popsat pomocí teplotní závislosti difúzního koeficientu či viskozity. Následující kapitoly budou tedy věnovány popisu teplotní závislosti rychlosti růstu krystalů v amorfních materiálech a jejímu vztahu k difúzi a viskóznímu toku. Část kapitoly bude také věnována studiu viskozity a difúze v povrchích amorfních objemových vzorků a tenkých vrstvách.

2.1 Rychlost růstu krystalů v amorfních materiálech

Znalost a popis, či predikce rychlostí růstu krystalů v amorfních látkách je důležitou informací pro jejich další zpracování a využití. V některých aplikacích je zapotřebí krystalizaci úplně potlačit a získat tak „dokonalý“ amorfni materiál (většinou optické elementy), v jiných je naopak přechod mezi amorfni a krystalickou fází nedílnou součástí dané aplikace (záznamová média, příprava sklokeramiky). Růstová data, která bývají převážně získána pomocí přímých, mikroskopických, metod, je tedy nutné popsat vhodnými růstovými modely. Obecně lze růstová data popsat závislostí rychlosti růstu krystalů (u) na teplotě (T). V jednoduché formě může být tato závislost vyjádřena jako součin termodynamického ($F(T)$) a kinetického ($u_{kin}(T)$) členu:

$$u(T) = u_{kin}(T) \cdot F(T) \quad (1)$$

Termodynamický člen $F(T)$ popisuje energetickou bariéru přeměny amorfni fáze na krystalickou a lze jej vyjádřit pomocí změny Gibbsovy energie (ΔG) mezi amorfni a krystalickou fází:

$$F(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (2)$$

Kde R je univerzální plynová konstanta. Pro přímý výpočet ΔG je zapotřebí znalosti teplotních závislostí molárních tepelných kapacit krystalické a amorfni fáze. Nicméně, měření tepelných kapacit, zvláště v oblasti podchlazené taveniny (amorfni fáze), jsou velmi obtížná a tato data nejsou pro spoustu sklotvorných materiálů, nejen chalkogenidových, v literatuře dostupná. Proto je ΔG většinou nahrazováno pomocí zjednodušených vztahů využívajících entalpie tání krystalické fáze (ΔH_m^*) a její teploty tání (T_m^*) [20-22]. Nejjednodušším přiblížením popisujícím změnu Gibbsovy energie během krystalizace je model navržený Turnbullem [20], který lze pro krystalizaci látky o stejném složení jako byla původní amorfni matrice vyjádřit:

$$\Delta G^* = \frac{\Delta H_m^*}{T_m^*} \cdot (T_m^* - T) \quad (3)$$

V případě, že rostoucí krystalická fáze má jiné složení než okolní matrice, je zapotřebí do změny Gibbsovy energie také zahrnout aktivitu (a) rostoucího krystalu v dané matrici [23]:

$$\Delta G = \Delta G^* + RT \ln a \quad (4)$$

Za předpokladu, že a nezávisí na teplotě a ΔG je při teplotě liquidu (T_L) rovna nule, získáme kombinací vztahů (3) a (4):

$$\Delta G = \frac{\Delta H_m^*}{T_L} \cdot (T_L - T) \quad (5)$$

Tento vztah lze pak využít pro vyjádření teplotní závislosti změny Gibbsovy energie mezi amorfni a krystalickou fází pro krystaly rostoucí v amorfni matrici jiného složení.

Mimo termodynamického členu ($F(T)$, rovnice (1) a (2)) je při popisu rychlosti růstu krystalů v amorfních materiálech důležité znát také kinetický člen ($u_{kin}(T)$), jež souvisí s transportem strukturních jednotek z amorfní matrice na hranici krystalu, kde se do krystalu zabudovávají a tím umožňují jeho růst. Transport těchto jednotek lze popsat difúzním koeficientem ($D(T)$). Opět je zde však problém s nedostatkem experimentálních dat, které by poskytovaly závislosti difúzních koeficientů na teplotě. Měření a stanovení difúzních koeficientů v amorfních materiálech je poměrně složité, proto se difúzní koeficienty často nahrazují viskozitou (η). Základní vztah mezi viskozitou a difúzí lze vyjádřit pomocí Stokes-Einsteinovy rovnice [24]:

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

Kde k_B je Boltzmannova konstanta a a_0 odpovídá velikosti transportovaných jednotek. D_{η} vyjadřuje difúzní koeficient spočten pomocí viskozitních dat. Analýza růstových dat v různých sklotvorných systémech [23, 25-30] odhalila, že Stokes-Einsteinův vztah mezi viskozitou a difúzí vykazuje určité odchylky. Ediger [25] ve své práci vyjádřil toto odchýlení pomocí parametru ξ nazvaného jako „decoupling“ (= odklon, odchýlení). Hodnoty parametru ξ leží v rozmezí 0-1. Čím více je parametr ξ odlišný od hodnoty 1, tím větší je odklon difúzního koeficientu, či kinetického členu rychlosti růstu, od viskozity, respektive od jejich vzájemného vztahu vyjádřeného Stokes-Einsteinovou rovnicí (rovnice (6)). V případě transportu strukturních jednotek je tedy zapotřebí zahrnout tento parametr do modelování rychlostí růstu krystalů:

$$u_{kin}(T) \propto D(T) \propto \eta^{-\xi}(T) \quad (7)$$

Ediger [25] ve své práci uvádí, že parametr ξ je úměrný fragilitě (m ; indexu strmosti viskozitní závislosti v blízkosti teploty skelného přechodu [31]) daného systému dle vztahu:

$$\xi = 1.1 - 0.005 \cdot m \quad (8)$$

Tento vztah ale nelze aplikovat obecně na jakýkoliv systém, jak bude ukázáno v souhrnu v Publikační části této práce.

Pokud je růst krystalů řízený kinetikou rozhraní krystal-kapalina, pak lze teplotní závislost rychlosti růstu krystalů v podchlazené tavenině popsat pomocí tří základních růstových modelů [32-34]: model kolmého růstu (rovnice (9)), model šroubovicově-dislokačního růstu (rovnice (10)) a model 2D povrchově nukleačního růstu (rovnice (11)).

$$u = \frac{k_B T}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (9)$$

$$u = \frac{\Delta T}{2\pi T_{m(L)}} \cdot \frac{k_B T}{3\pi a_0^2 \eta} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (10)$$

$$u = \frac{C_u}{\eta} \cdot \exp\left(-\frac{B_u}{T\Delta T}\right) \quad (11)$$

Kde parametr C_u souvisí s frekvenčním faktorem transportu hmoty na rozhraní krystal-kapalina, počtem atomů na fázovém rozhraní a velikostí zabudovávaných strukturních jednotek v rostoucím krystalu. Parametr B_u souvisí s molárním objemem krystalické fáze, velikostí strukturních jednotek a specifickou povrchovou energií nuklea. [32, 33]

Všechny uvedené modely byly odvozeny pro růst krystalů z taveniny stejného složení a na základě platnosti Stokes-Einsteinova vztahu mezi viskozitou a difúzí ($\xi = 1$). Nicméně, jak je ukázáno v celé řadě našich prací (např. [23, 28-30, 35-46]) a nejen našich pracích [25-27], v mnoha sklotvorných systémech Stokes-Einsteinův vztah neplatí, zvláště pokud se dostáváme do oblastí vysokého podchlazení v blízkosti teploty skelného přechodu, T_g . S rostoucím podchlazením dochází ke značnému nárůstu viskozity, zvláště u skel s vysokou fragilitou, čímž se viskozitní závislost na teplotě stává dominantním členem v růstových modelech. V tuto chvíli ale transport strukturních jednotek z amorfni matrice na povrch rostoucího krystalu nelze

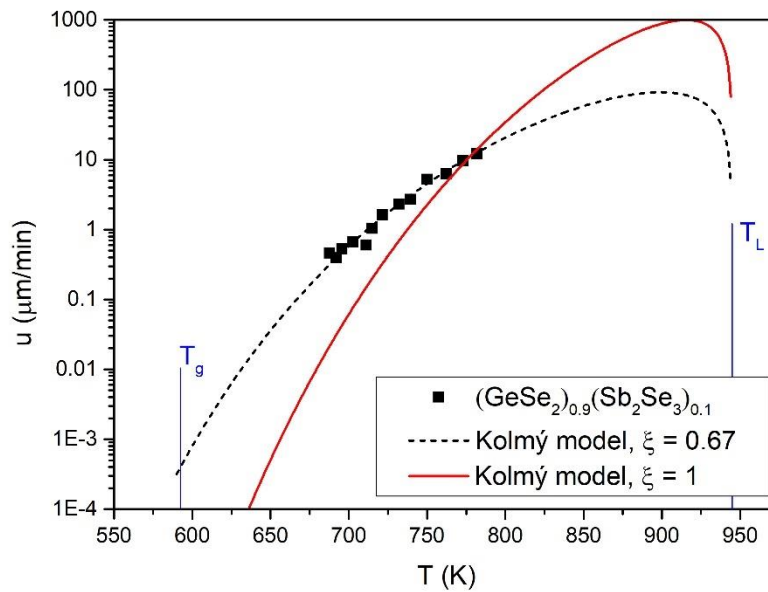
relevantně popsat pomocí viskózního toku. Vzhledem k tomu, že difúzní koeficienty strukturních jednotek zabudovávajících se do rostoucí krystalické fáze nejsou pro valnou většinu sklotvorných systémů známy a Stokes-Einsteinova aproximace neplatí, je zapotřebí modifikovat růstové modely. Jednou z možností je využití Edigerova přístupu [25] definovaného pomocí vztahu (7). Spojením vztahů (7) a (9)-(11), vznikly modifikované růstové modely (vztahy (12)-(14)), jež vhodně popisují růstová data v systémech, kde přestává platit Stokes-Einsteinův vztah. Názorně je aplikace modifikovaného modelu kolmého růstu (vztah (12)) ukázána na Obrázku 1, kde jsou vyobrazena data růstu krystalů GeSe_2 v podchlazené tavenině $(\text{GeSe}_2)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.1}$ [23]. V tomto systému nabývá parametr ξ hodnoty 0.67 ± 0.02 a tudíž dochází ke značnému odklonu od platnosti Stokes-Einsteinova vztahu.

$$u = \frac{k_B T}{3\pi a_0^2 \eta^\xi} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (12)$$

$$u = \frac{\Delta T}{2\pi T_{m(L)}} \cdot \frac{k_B T}{3\pi a_0^2 \eta^\xi} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

$$u = \frac{C_u}{\eta^\xi} \cdot \exp\left(-\frac{B_u}{T\Delta T}\right) \quad (14)$$

Obrázek 1 ukazuje, že využití upravených růstových modelů je vhodné v případech, kdy Stokes-Einsteinův vztah selhává. Navíc určení parametru ξ je relativně jednoduché a je k němu zapotřebí stejných experimentálních a termodynamických dat, která jsou také zapotřebí k výpočtu příslušných růstových modelů.



Obrázek 1 Rychlosti růst krystalů GeSe_2 v podchlazené tavenině $(\text{GeSe}_2)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.1}$ popsané modelem kolmého růstu s využitím parametru ξ , data převzata z [23].

Jiným přístupem, jakým lze popsat a zkoumat odklon od Stokes-Einsteinova vztahu mezi viskozitou a difúzním koeficientem, je přístup Schmelzera a Zanotta [27, 47, 48]. Tito autoři předpokládají, že pro určení správného růstového modelu a „decouplingu“ (kvantitativního vyjádření odklonu od Stokes-Einsteinova vztahu) je zapotřebí nejprve určit tzv. teplotu „decouplingu“ (odchýlení), T_d . Pro tento účel naformulovali parametr odchýlení („decouplingu“) Π_{dec} :

$$\Pi_{dec} = \frac{D}{D_\eta} = \frac{4a_0^2}{f k_B T \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right]} \cdot u \eta \quad (15)$$

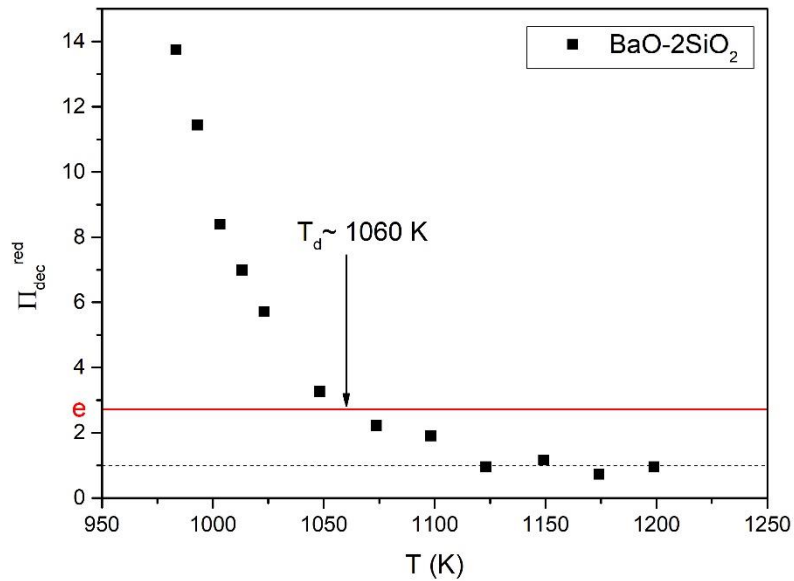
Kde D je skutečný difúzní koeficient, D_η je difúzní koeficient vyjádřený pomocí Stokes-Einsteinova vztahu (rovnice (6)), f je parametr definující použitý růstový model. Exponent u termodynamického členu v hranaté závorce ve jmenovateli ve vztahu (15) klesá s rostoucím podchlazením systému od teploty tání po teplotu skelného přechodu. Schmelzer [27] definoval tzv. referenční teplotu T_{ref} při níž je hodnota výrazu „ $\exp(-\Delta G/RT_{ref})$ “ zanedbatelná vůči hodnotě 1. Pro tuto referenční teplotu zvolil:

$$\frac{\Delta G(T_{ref})}{RT_{ref}} = e = 2.718... \quad (16)$$

Proč byla zvolena zrovna hodnota Eulerova čísla, není z uvedené publikace úplně jasné. Při této referenční teplotě lze dopočítat také referenční hodnotu parametru odchýlení Π_{dec}^{ref} a s její pomocí lze dopočítat hodnotu redukovaného parametru odchýlení Π_{dec}^{red} :

$$\Pi_{dec}^{red} = \frac{\Pi_{dec}(T)}{\Pi_{dec}(T_{ref})} \cong \frac{u(T)\eta(T)}{u(T_{ref})\eta(T_{ref})} \quad (17)$$

Vynesením parametru Π_{dec}^{ref} proti teplotě lze získat klesající křivku, jež limituje k hodnotě = 1. Odklon od hodnoty $\Pi_{dec}^{ref} = 1$ pak indikuje odchylku od Stokes-Einsteinova vztahu. Vzhledem k tomu, že k odchýlení („decoupling“) nedochází v jednom konkrétním bodě (nelze najít ostrý zlom na křivce), je nutné hodnotu teploty odchýlení T_d aproximovat (Obrázek 2). Schmelzer [27] opět pro určení teploty T_d použil hodnoty redukovaného parametru odchýlení $\Pi_{dec}^{ref} = e$, přičemž nebylo nijak blíže specifikováno, proč byla zvolena zrovna hodnota Eulerova čísla. Ukázka určení T_d je zobrazena v Obrázku 2 pro barnato-křemičité sklo (data byla převzata z práce Rodriguese [47]).



Obrázek 2 Závislost redukovaného parametru Π_{dec}^{red} na teplotě pro barnato-křemičité sklo. Data byla převzata z práce Rodriguese [47].

Se znalostí teploty T_d pak lze difúzní koeficient podle Schmelzera vyjádřit:

$$D = D_{\eta} + D_A Y(T) \quad (18)$$

Kde D_{η} je dán vztahem (6) a D_A lze vyjádřit:

$$D_A = D_{A0} \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (19)$$

Kde D_{A0} je předexponenciální člen difúzního koeficientu a E_D je aktivační energie difúze. Funkce $Y(T)$ ze vztahu (18) nabývá v určitém intervalu ΔT_d hodnoty od 0 do 1 a lze ji vyjádřit:

$$Y(T) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{T - T_d}{\Delta T_d}\right) \right] \quad (20)$$

Získaný difúzní koeficient (vztah 18) lze pak dosadit do základního vyjádření růstového modelu (vztah 21, kde parametr f definuje rozložení aktivních míst na povrchu krystalu, kde dochází k zabudovávání strukturních jednotek [32, 34]) a s jeho pomocí proložit získaná růstová data. Nevýhodou tohoto přístupu je, že nám zavádí další parametry, které je nutné zahrnout při výpočtu růstového modelu.

$$u = f \frac{D}{a_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right] \quad (21)$$

Schmelzerův a Zanottův [27, 47, 48] přístup k určení difúzního koeficientu se zdá více komplexní, ale přináší poměrně hodně otázek ohledně jeho odvození a aplikaci. Na druhou stranu Edigerův přístup [25] je relativně jednoduchý a jeho aplikací lze dobře popsat a predikovat růstová data i bez nutnosti výpočtu difúzního koeficientu.

2.2 Transportní jevy ve sklotvorných systémech

Transportní jevy, jako je difúze a viskozita, hrají klíčovou roli při popisu krystalizačního chování v amorfních materiálech, jak bylo ukázáno v předchozí kapitole. Difúze určuje rychlost pohybu (transportu) strukturních jednotek v amorfní matici a je tak zásadní pro pochopení růstu krystalů i jejich tvorbu. Přímé měření difúze strukturních jednotek, které tvoří krystalickou fázi, je ale v amorfních systémech komplikované vzhledem k neuspořádanosti struktury a nízké rychlosti transportu. Z tohoto důvodu se často používá jako náhrada pro popis transportních procesů viskozita. Viskozita je makroskopickou vlastností daného materiálu a úzce souvisí s molekulární mobilitou v daném amorfním materiálu. Navíc lze viskozitu experimentálně změřit mnohem jednodušeji, než je tomu u koeficientů difúze. Z tohoto důvodu budou viskozitě a samo-difúzi věnovány následující kapitoly.

2.2.1 Viskozita

Znalost viskozity sklotvorných materiálů je klíčová pro jejich přípravu, zpracování a využití v praktických aplikacích. Existuje celá řada experimentálních technik, jež lze využít ke studiu viskozitního chování ve sklotvorných systémech. Experimentální metody využívané při studiu viskozity v chalkogenidových materiálech jsou shrnuty v práci Košťála [49].

Nejpoužívanějšími technikami ke studiu dynamické viskozity v podchlazených taveninách sklotvorných materiálů jsou metody penetrační a metoda transverzálního toku. Penetrační metody využívají vtlačování indentorů různých tvarů [50] do daného materiálu. Ze závislosti hloubky penetrace na čase lze pak při dané teplotě stanovit viskozitu. [49-52] Většina těchto měření je prováděna na objemových vzorcích s využitím termomechanické analýzy (TMA). Hloubka penetrace v těchto případech obvykle dosahuje 20 až 200 μm [51]. Při studiu tenkých vrstev, však nelze TMA metody použít. Alternativou je pak využití penetračních metod s aplikací mnohem nižších sil, což má za následek i nižší hloubky penetrace. Takovou metodou může být nanoindentace [50, 53] nebo studium roztékání povrchových struktur [54].

V oblasti taveniny je nejpoužívanější metodou studia viskózního chování metoda oscilujícího kelímku [49, 55, 56]. Touto metodou lze získat hodnoty kinematické viskozity, pro jejíž přepočtení na dynamickou viskozitu je zapotřebí také znalosti hustoty dané taveniny. Vhodnou metodou pro studium dynamické viskozity v těkavých taveninách je kapilární metoda založená na Hagen-Poiseuilleově vztahu [57]. Výhodou této metody je, že velmi malé množství vzorku je vloženo do kapiláry. Vzorek je následně pod velkým tlakem inertního plynu vtlačován do tenké kapiláry. Za určitých podmínek [58] lze zanedbat vliv smáčení kapiláry taveninou a dynamickou viskozitu tak lze určit ze závislosti délky naplněné kapiláry taveninou na čase.

Měření/studium viskozity ve sklotvorných materiálech bývá často obtížné z důvodu vzniku a růstu krystalů v amorfní matici, zvláště v oblasti podchlazené taveniny. U většiny amorfních materiálů tak není možné změřit celkovou teplotní závislost viskozity přes oblast skla, podchlazené taveniny a taveniny. Nicméně, právě v oblasti vzniku a růstu krystalů je zapotřebí znalosti viskozitních dat pro

popis a predikci krystalizačního chování v daných materiálech, jak bylo ukázáno v předchozí kapitole. Viskozity je tedy zapotřebí extrapolovat (v případě znalosti viskozitních dat pouze v oblasti podchlazené taveniny) nebo interpolovat (při znalosti viskozit v podchlazené tavenině a tavenině) pomocí viskozitních modelů. Těchto modelů existuje celá řada – od nejjednoduššího modelu Arrheniova typu (dvouparametrový model) až po modely obsahující až pět parametrů. Tyto nepoužívanější modely jsou přehledně shrnuty v práci Košťála [49]. Chalkogenidové systémy vykazují poměrně silnou závislost viskozity na teplotě a nelze je ve většině případů popsat jednoduchou Arrheniovou závislostí. Nejčastěji využívanými modely jsou pak model VFT (Vogel-Fulcher-Tammann, rovnice (22)) [59-61] a MYEGA (Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan, rovnice (23)) [62]:

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{B_{VFT}}{T - T_0} \quad (22)$$

$$\log \eta = \log \eta_0 + \frac{K_{MYEGA}}{T} \exp\left(\frac{C_{MYEGA}}{T}\right) \quad (23)$$

Kde η_0 je viskozita při nekonečné teplotě, B_{VFT} , T_0 , K_{MYEGA} , C_{MYEGA} jsou parametry příslušných modelů, které nemají hlubší fyzikální smysl, ale lze je vyjádřit pomocí fragility systému a viskozitní teploty skelného přechodu T_{12} (teplota, při níž má daný materiál hodnotu viskozity 10^{12} Pa·s). [62]

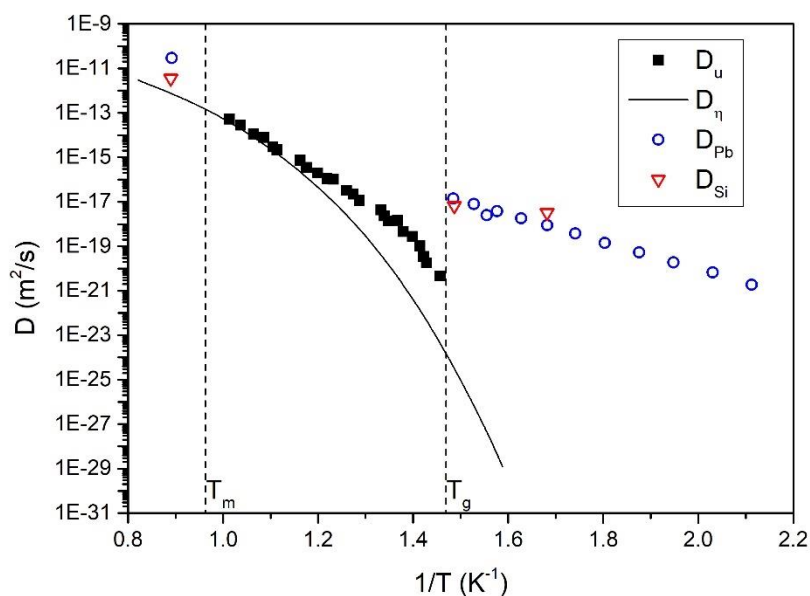
2.2.2 Samodifúze

Samodifúze (difúze vlastních strukturních jednotek tvořících daný materiál) hraje důležitou roli v materiálové vědě. V amorfních materiálech je difúze úzce spojena s viskózním tokem, ale také s procesy jako strukturní relaxace, fázová separace, vznik a růst krystalů. Otázkou ale zůstává, jakým způsobem lze určit difúzní koeficienty strukturních jednotek, jež způsobují tento dynamický proces, případně jak tyto strukturní jednotky charakterizovat. Z tohoto důvodu je velmi

obtížné měření/stanovení difúzního koeficientu pro strukturní jednotky, které se účastní vzniku a růstu krystalů v amorfní matici. Navíc je potřeba také rozlišit, zda k růstu krystalů dochází v objemu vzorku nebo v jeho povrchu.

2.2.2.1 Objemová samodifúze

Nejjednodušším modelem pro určení difúzního koeficientu v amorfních materiálech je Stokes-Einsteinův model, jak již bylo zmíněno výše (rovnice (6)). Tento model popisuje transport kulovité pevné částice (strukturní jednotky) o velikosti a_0 viskózní kapalinou. Výhodou tohoto modelu je, že difúzní koeficient lze vyjádřit pomocí relativně snadno měřitelné viskozity daného systému. Mnoho sklotvorných systémů [23, 25-30, 38, 63, 64] ale vykazuje odchylku od Stokes-Einsteinova vztahu mezi difúzním koeficientem a viskozitou. Důvodem tohoto odklonu může být právě velikost a tvar strukturních jednotek, které se v daném systému přeskupují (pohybují). [65] Molekuly v podchlazené tavenině mohou k sobě přisedat, zvláště při vyšších podchlazeních systému, a následně se pohybovat jako větší uskupení či řetězce, podobně jako tomu je v polymerních materiálech (reptace). [65, 66] Skutečnost, že se při transportu hmoty během krystalizace jedná o pohyb většího strukturního uskupení, byla ukázána v práci Cassara [48]. V této práci byly srovnávány difúzní koeficienty v PbSiO_3 skle určeny z viskozitních dat pomocí Stokes-Einsteinova vztahu (D_η , rovnice (6)), z růstových dat (D_u) a difúzní koeficienty Pb^{2+} a Si^{4+} iontů (D_{Pb} a D_{Si}). Srovnání těchto koeficientů je ukázáno v Obrázku 3. Z dané studie plyne, že Stokes-Einsteinův vztah nelze využít pro popis samodifúze v daném sklotvorném materiálu. Zároveň také změřené difúzní koeficienty Pb^{2+} a Si^{4+} iontů jsou mnohem vyšší než difúzní koeficienty určené z rychlostí růstů krystalů. Z tohoto tedy plyne, že dochází k transportu mnohem větších strukturních uskupení, než jsou samotné ionty tvořící daný materiál. Přesné měření koeficientu samodifúze je tedy prakticky nemožné a je nutné jej určit z modelů růstu krystalů popisujících nalezená experimentální data (rovnice (21)).



Obrázek 3 Závislost difúzních koeficientů na teplotě ve sklotvorném systému PbSiO_3 . Difúzní koeficienty byly určeny z viskozitních dat (D_η) [48] a z rychlostí růstů krystalů [48, 67]. Pro srovnání jsou zde zobrazeny také difúzní koeficienty Pb^{2+} (D_{Pb}) [48, 68, 69] a Si^{4+} (D_{Si}) [68, 69] iontů.

2.2.2.2 Povrchová samodifúze

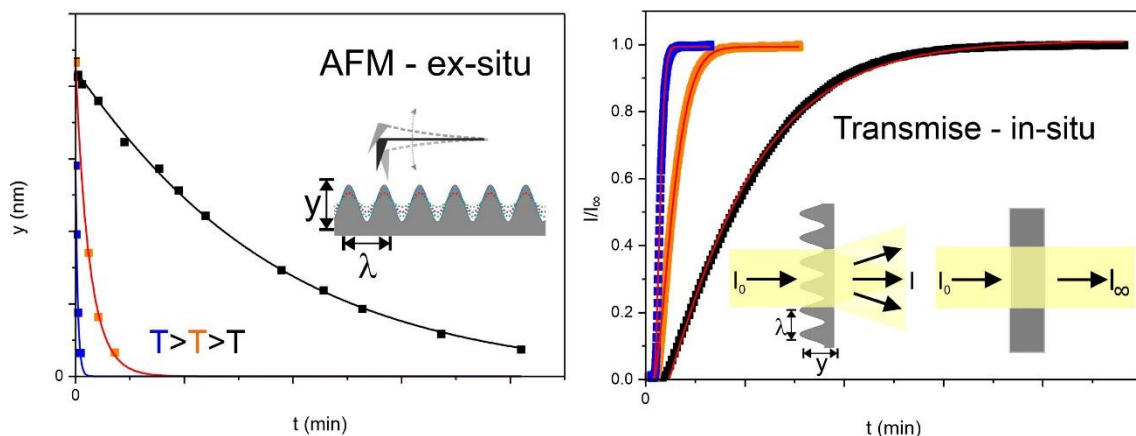
Mnoho amorfních materiálů vykazuje kromě objemové krystalizace také krystalizaci povrchovou. Zároveň existuje spousta amorfních materiálů připravovaných ve formě tenkých vrstev, které jsou využívány v celé řadě praktických aplikací. Studium povrchové mobility je tedy důležité k popisu procesů, které na površích amorfních materiálů probíhají, jako je krystalizace, spékání (sintrování), koroze, či katalýza.

Studiu povrchové samodifúze byla věnována pozornost v posledních letech u polymerních [70-73], molekulárních [74-79] a anorganických [80-85] sklotvorných materiálů. Nejběžněji využívanou metodou je studium roztékání pravidelné mřížky o konstantní periodě λ , která je otisknuta do povrchu amorfního materiálu. Během vyhlazování povrchové mřížky je sledována závislost její amplitudy y na době teploty t . Vyhlazování mřížky lze studovat pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) nebo sledováním intenzity difraktovaného záření na dané mřížce, jak je znázorněno v Obrázku 4. Intenzita difraktovaného

záření je přímo úměrná druhé mocnině amplitudy dané mřížky [71, 74]. Relativní intenzitu prošlého záření mřížkou v přímém směru pak lze vyjádřit jako:

$$\frac{I}{I_{\infty}} \approx 1 - \left(\frac{y}{y_0} \right)^2 \quad (24)$$

Kde I_{∞} je intenzita záření prošlá rovinným vzorkem, y_0 je počáteční amplituda mřížky.



Obrázek 4 Studium roztékání povrchové mřížky pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM, vlevo) a měřením intenzity prošlého záření mřížkou (vpravo) během jejího vyhlazování při třech různých teplotách.

Ze změny amplitudy povrchové mřížky na čase během jejího vyhlazování lze následně určit hodnotu rychlostní konstanty K tohoto procesu (v literatuře bývá také označována jako „decay constant“ = „konstanta rozpadu“) [54]:

$$y = y_0 \exp[-(K \cdot t)^{\beta}] \quad (25)$$

Parametr β je blízký hodnotě 1.

Mullins [54] ukázal ve své práci, že rychlostní konstanta vyhlazování povrchové mřížky o periodě λ v amorfním materiálu se dá vyjádřit pomocí několika procesů – viskózní tok F , odpařování-kondenzace A a A' , objemová difúze C a povrchová difúze B :

$$K = F \frac{2\pi}{\lambda} + A \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 + (A' + C) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^3 + B \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \quad (26)$$

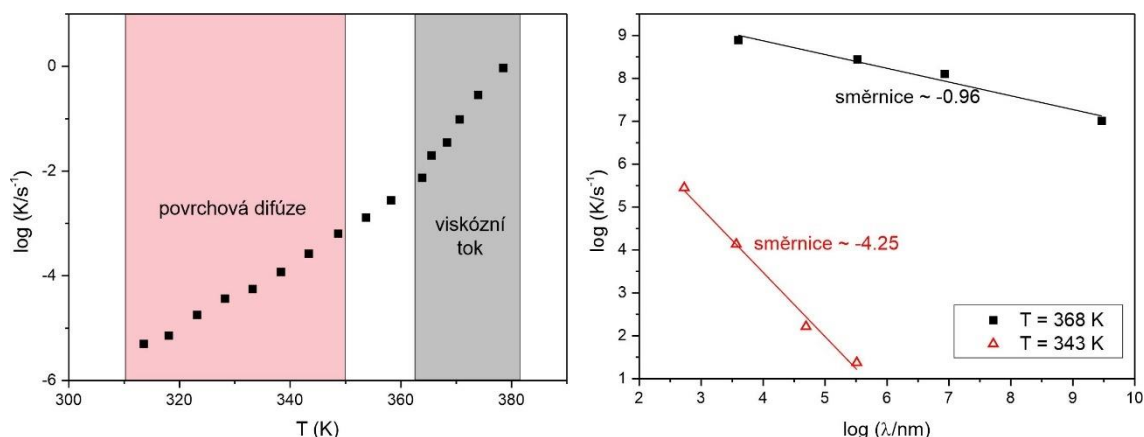
Studium roztékání povrchové mřížky většinou probíhá při teplotách blízkých T_g , kde u řady materiálů lze zanedbat vliv odpařování a kondenzace a také vliv objemové difúze, jež je mnohem pomalejší [29, 30, 70, 71, 74, 78, 84, 86]. Rovnice (26) se pak zjednoduší pouze na členy obsahující viskózní tok a povrchovou difúzi, jež lze vyjádřit [54]:

$$F = \frac{\gamma}{2\eta} \quad (27)$$

$$B = \frac{D_s \gamma \Omega^2 \nu}{k_B T} \quad (28)$$

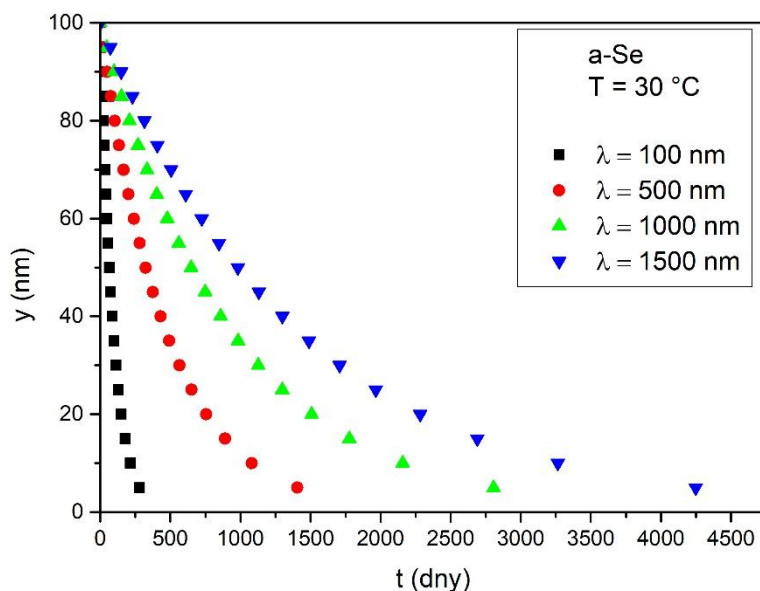
Kde γ je povrchové napětí, D_s je koeficient povrchové difúze, Ω je objem jedné molekuly (lze vyjádřit ze specifického objemu V_s , střední molekulové hmotnosti M a Avogadrovy konstanty N_A ; $\Omega \approx V_s \cdot M / N_A$) a ν je počet povrchových molekul vztahených na jednotku plochy ($\nu \approx \Omega^{-2/3}$).

Pokud rovnice (26) obsahuje pouze členy zahrnující viskózní tok (rovnice (27)) a povrchovou samodifúzi (rovnice (28)), lze na základě analýzy rychlostních konstant roztékání povrchové mřížky ve vztahu k periodě dané mřížky určit, který z těchto dějů je dominantní. Je nutné tedy určit rychlostní konstanty pro roztékání mřížek o různé periodě. Závislosti „log K “ na „log λ “ by pak měla být lineární a směrnice této závislosti vypovídá o tom, zda je dominantní viskózní tok (směrnice je blízká hodnotě -1) nebo povrchová samodifúze (směrnice je blízká -4), jak je ukázáno na Obrázku 5 pro tris-naftylbenzen [77].



Obrázek 5 Závislost rychlostní konstanty roztékání povrchové mřížky o periodě 1000 nm na teplotě pro tris-naftylbenzen (vlevo) a závislost rychlostních konstant na periodě povrchové mřížky – určení převládajícího transportního děje pro dvě různé teploty (vpravo). Data byla převzata z práce Ruana [77].

Ačkoliv studium vyhlazování povrchových mřížek je relativně jednoduché, k určení řídicího procesu (dominantního transportního děje) je zapotřebí změření více profilů o různých periodách, což může být časově náročné, jak je ukázáno v Obrázku 6 pro závislost amplitudy povrchové mřížky o různé periodě vtačené do povrchu amorfního selenu.



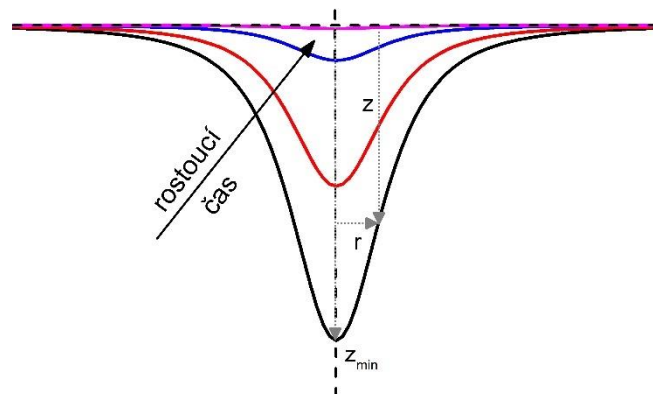
Obrázek 6 Teoreticky vypočtené časové závislosti amplitudy vyhlazující se mřížky v povrchu amorfního selenu při teplotě 30 °C. K výpočtu byly využity rovnice (25)-(28) a potřebná data byla dohledána v příslušné literatuře [85, 87-89].

Jiným přístupem ke studiu povrchové difúze je využití experimentů s nesinusoidálními povrchovými profily. Výhodou této metody je možnost současného sledování několika Fourierových složek. Mullins [54] ukázal, že izolovaný „výstupek“ nebo prohlubeň (díra) lze reprezentovat součtem svých Fourierových složek, které se samostatně rozpadají a jejichž součet pak umožňuje rekonstruovat povrchový profil v pozdějším čase. Povrchový profil výstupku či prohlubně lze popsat jako funkci hloubky profilu z (naznačeno na Obrázku 7) v laterální vzdálenosti r od středu prohlubně/výstupku (naznačeno na Obrázku 7) a času t , po který je daná povrchová struktura temperována. Časový vývoj 2D profilu prohlubně (díry) je znázorněn na Obrázku 7. Takovýto profil izolované díry lze popsat na základě procesu, který řídí transport hmoty, tedy povrchové difúze (rovnice (29)) nebo viskózního toku (rovnice (30)):

$$z(r, t) = \frac{a}{8\pi(Bt)^{1/2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[(-1)^n \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2^{2n}(n!)^2} \left(\frac{r}{(Bt)^{1/4}}\right)^{2n} \right] \quad (29)$$

$$z(r, t) = \frac{a}{2\pi(Ft)^2 \left(1 + \frac{r}{Ft}\right)^{3/2}} \quad (30)$$

Kde a odpovídá počátečnímu objemu díry a koeficienty F a B mají stejné vyjádření, jak je uvedeno v rovnicích (27) a (28).

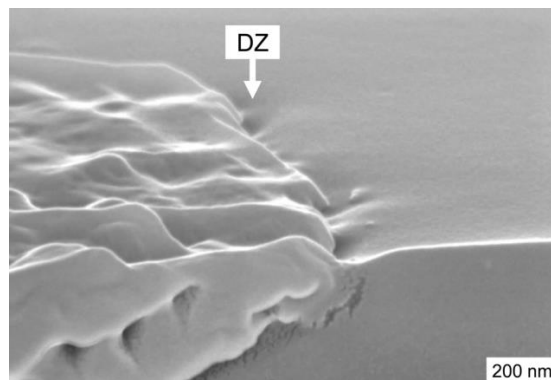


Obrázek 7 Časový vývoj profilu izolované díry vtažené do povrchu amorfního materiálu a temperované při určité teplotě.

Výhodou studia časového vývoje jednoduchého profilu, jako je díra (nutno dodat, že průměry takovýchto děr se pohybují řádově okolo 100 – 300 nm [76, 85]), je možnost určit, zda je zaplňování dané díry řízeno povrchovou difúzí, nebo viskózním tokem. Stačí vynést časovou závislost polohy minima (z_{\min} , naznačeno v Obrázku 7) studovaného profilu na době teploty. V případě, že je zaplňování daného profilu řízeno povrchovou difúzí, pak bychom měli dostat lineární závislost z_{\min}^{-2} na t . Pokud je zaplňování profilu řízeno viskózním tokem, tak lineární závislost bude dána závislostí $z_{\min}^{-1/2}$ na t .

Obdobnou metodou, jako je sledování zaplňování izolované díry, je tak metoda vyhlazování jednoduché rýhy v povrchu amorfního materiálu. Tuto metodu použil ke studiu povrchové difúze Wang [90], který určil hodnotu difúzního koeficientu z časové změny šířky vyhlazující se rýhy.

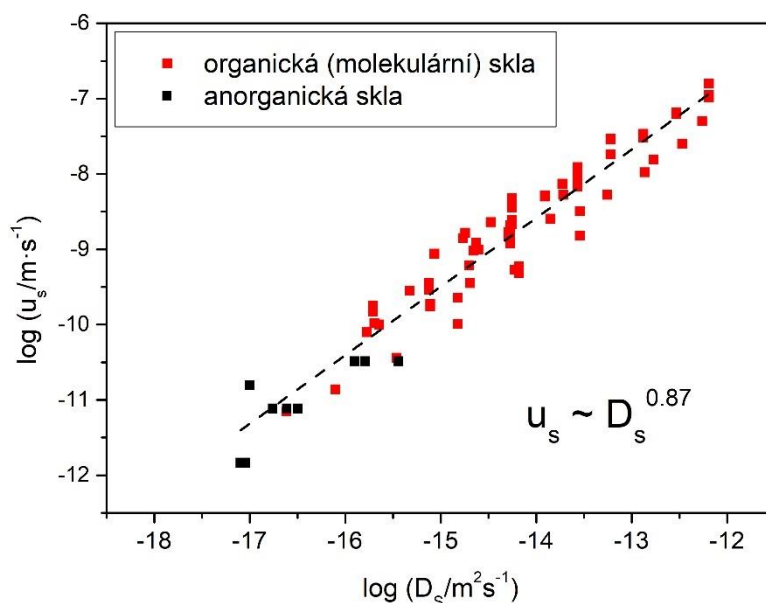
V případě povrchové krystalizace, respektive sledování růstu povrchových krystalů, lze koeficient povrchové difúze určit také z analýzy (respektive modelování) tzv. deplečních/ochuzených oblastí („depletion zone“). Povrchové krystaly vystupují z části nad povrch amorfního materiálu během jejich laterálního růstu [91, 92], čímž dochází k tvorbě malých prohlubní/příkopů na jejich styku s původně rovným amorfním povrchem (= depleční zóna, DZ), jak je ukázáno na Obrázku 8. K popisu depleční zóny je pak zapotřebí znalost rychlosti růstu krystalů a viskózního toku, abychom mohli určit hodnotu koeficientu povrchové difúze [54, 92, 93].



Obrázek 8 Tvorba depleční zóny (DZ) na rozhraní krystalu γ -indometacinu a amorfního indometacinu [92].

Nevýhodou výše uvedených metod studia povrchové samodifúze jsou samotná vyjádření členů popisujících transport strukturních jednotek související s viskózním tokem (rovnice (27)) a povrchovou difúzí (rovnice (28)). V těchto členech totiž vystupuje také hodnota povrchového napětí, což je parametr, který je pro spousta amorfních systémů neznámý.

Pro popis povrchových jevů v amorfních látkách je také důležitý vztah mezi koeficienty povrchové difúze a rychlostmi růstu povrchových krystalů. Toto srovnání je ukázáno v práci Huanga [74]. Řada molekulárních sklotvorných materiálů [70, 74, 92, 94], ale také anorganických sklotvorných systémů [80, 85, 95] ukazují, že povrchová rychlost růstu krystalů u_s souvisí s koeficientem povrchové difúze D_s podle vztahu: $u_s \approx D_s^{0.87}$ (Obrázek 9). Toto je poměrně důležité, jelikož se ukazuje, že je tento vztah univerzální napříč různými sklotvornými systémy bez ohledu na jejich strukturu. [85]



Obrázek 9 Závislosti povrchové rychlosti růstu krystalů u_s na koeficientu povrchové difúze D_s pro organické [70, 74, 92, 94] a anorganické [80, 85, 95] sklotvorné systémy.

Publikační část

Práce, jež budou shrnuty v této části se zabývají studiem růstu krystalů, viskozity a samodifúze v chalkogenidových materiálech. Celkem je zde shrnuto 17 prací zaměřujících se na danou problematiku. Tyto práce byly rozděleny do dvou tematických celků:

- První část bude věnována studiu a srovnání růstu krystalů v objemových vzorcích a tenkých vrstvách. Bude zde rozebrán popis růstových dat v těchto materiálech a vzájemný vztah mezi rychlostí růstu krystalů a viskozitou. **Publikace 1-14**
- Druhá část bude zaměřena na studium transportních jevů v povrchích amorfních chalkogenidových materiálů a jejich vztahu k tvorbě a růstu krystalů. **Publikace 15-17**

3 Rychlost růstu krystalů a její vztah k viskozitě v chalkogenidových sklotvorných materiálech

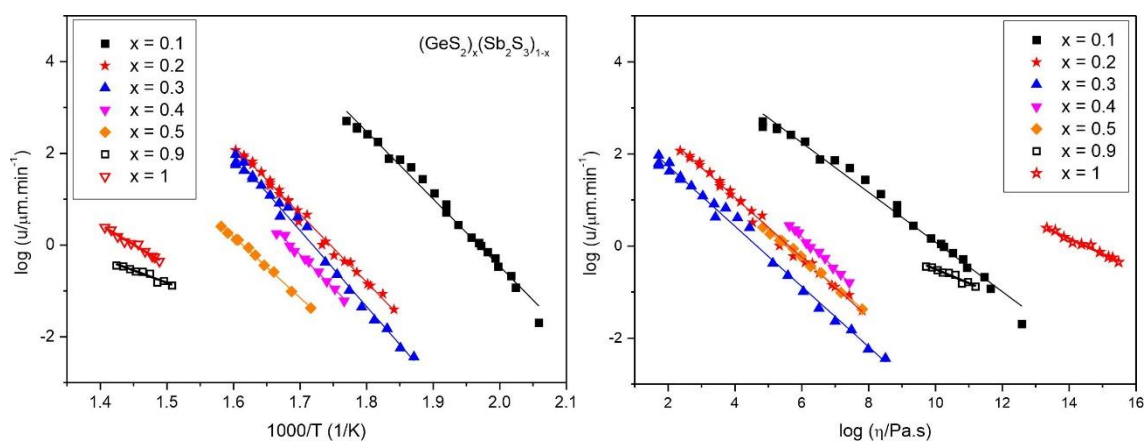
Studium růstu krystalů v amorfních chalkogenidových objemových sklech a tenkých vrstvách je klíčové pro pochopení jejich strukturálních vlastností a následné využití v praktických aplikacích v optoelektronice, paměťových zařízeních a infračervené optice. V rámci této práce byly analyzovány tři hlavní materiálové systémy:

- $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ a GeS_2 (**Publikace 1-4**)
- Ge-Sb-Se-(Te) (**Publikace 5-9**)
- Se-Te (**Publikace 10-15**)

Při studiu těchto systémů bylo využito různých experimentálních přístupů, přičemž hlavní důraz byl kladen na vztah mezi rychlostí růstu krystalů a viskozitou podchlazené taveniny.

3.1 Systém $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ a GeS_2

V napařených tenkých vrstvách pseudobinárního systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ byl studován růst krystalů Sb_2S_3 (**Publikace 1 a 2**) a nukleace a růst krystalů GeS_2 (**Publikace 3**). Růst krystalů GeS_2 byl také sledován v napařené tenké vrstvě GeS_2 (**Publikace 4**). Růstová data byla studována pomocí optické mikroskopie v tenkých vrstvách připravených termickým napařováním. V Obrázku 10 jsou ukázána růstová data naměřená v tomto systému. Je patrné, že růst krystalů byl studován v širokém rozmezí teplot a také v případě růstu krystalů Sb_2S_3 v rozsahu rychlostí přesahující čtyři řády.



Obrázek 10 Teplotní závislost rychlostí růstu v tenkých vrstvách systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ (vlevo). Vpravo je pak ukázána závislost rychlosti růstu krystalů na viskozitě daného systému. Plné body odpovídají růstu krystalů Sb_2S_3 , prázdné body odpovídají růstu krystalů GeS_2 .

Ve všech uvedených studiích (**Publikace 1-4**) docházelo k lineárnímu nárůstu velikostí krystalů s časem při izotermní temperaturaci, což ukazuje na kinetiku růstu krystalů řízenou rozhraním krystal-kapalina (podchlazená tavenina). V takovém případě lze závislost rychlosti růstu krystalů na teplotě popsat jedním ze tří základních růstových modelů (kapitola 2.1). Pro určení vhodného růstového modelu byly doplněny také informace o parametrech tání (T_m a ΔH_m) rostoucí krystalické fáze (pro Sb_2S_3 [96] a pro GeS_2 [97]). Nedílnou součástí klasických růstových modelů je také znalost teplotní závislosti viskozity v daném systému. Viskozitní data v podchlazených taveninách systému $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ [98] a GeS_2 [99] byly nalezeny v literatuře. Zde je nutno podotknout, že ve všech případech bylo předpokládáno, že viskozitní chování je

shodné jak v objemových vzorcích, tak v napařených amorfních vrstvách. Tento předpoklad nebyl v té době nijak ověřen, nicméně v kapitole 4 bude ukázáno, že viskozitní chování v tenkých vrstvách amorfních chalkogenidů je opravdu srovnatelné s chováním v podchlazených taveninách objemových vzorků.

S využitím viskozitních a termodynamických dat bylo následně možné proložit naměřená růstová data pomocí 2D povrchově nukleačního modelu (rovnice (11)) a to, jak pro růst krystalů Sb_2S_3 v tenkých vrstvách $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ (**Publikace 1 a 2**), tak pro růst krystalů GeS_2 v tenkých vrstvách $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ (**Publikace 3**) a tenkých vrstvách GeS_2 (**Publikace 4**).

Analýza vztahu mezi viskozitou a rychlostí růstu (Obrázek 10) také prokázala, že dochází ve všech studovaných systémech k výraznému odchýlení od Stokes-Einsteinova vztahu (rovnice (6)). Lineární závislosti logaritmu rychlostí růstů na logaritmu viskozity pak dávají hodnoty Edigerova koeficientu ξ (rovnice (7)) [25], jež udává míru odchýlení od Stokes-Einsteinova vztahu. Růst krystalů Sb_2S_3 vykazuje hodnoty koeficientu ξ v rozmezí 0.54 až 0.70 (**Publikace 2**). V případě růstu krystalů GeS_2 je koeficient ξ mnohem nižší, 0.30 pro růst v tenké vrstvě $(\text{GeS}_2)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.1}$ a 0.36 pro růst v tenkých vrstvách GeS_2 (**Publikace 4**).

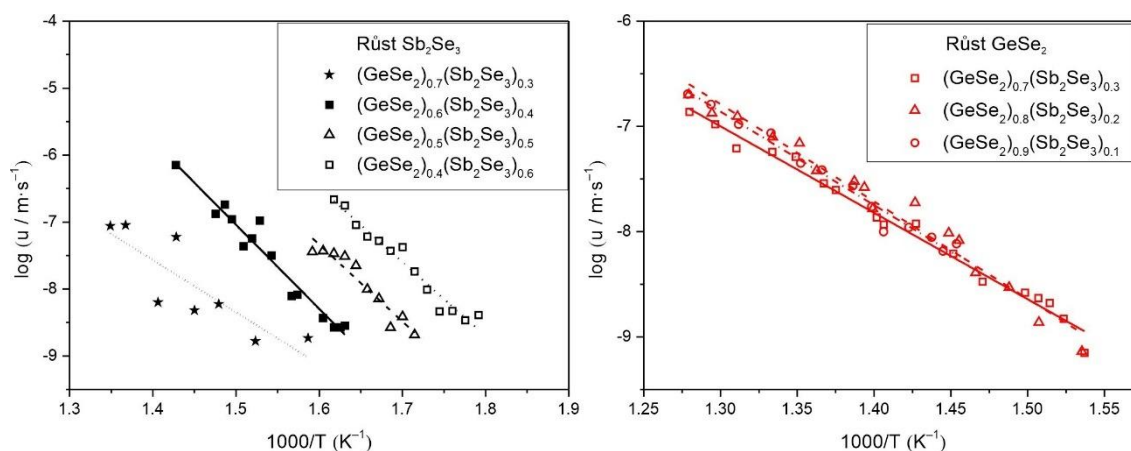
V tenké vrstvě $(\text{GeS}_2)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.1}$ byl navíc studován proces nukleace krystalů GeS_2 (**Publikace 3**). Nukleace byla studována pomocí optické mikroskopie s využitím dvoustupňové metody (vzorek byl temperován při nižší teplotě nukleace a následně vytemperován na vyšší teplotu růstu, kde nuklea narostla do větších pozorovatelných rozměrů). Z počtu nukleí na čase temperace byly následně vyhodnoceny rychlosti nukleace a jejich závislost byla popsána pomocí klasické nukleační teorie [100]. V daném materiálu bylo tedy možné porovnat nukleaci probíhající v teplotním intervalu 300 – 400 °C a rychlost růstu krystalů GeS_2 probíhající v intervalu 325 – 575 °C.

3.2 Systém Ge-Sb-Se-(Te)

V pseudobinárním systému $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ ($x = 0.4 - 0.9$) byl studován růst krystalů v objemových vzorcích pomocí infračervené mikroskopie (**Publikace 5 a 6**). Podobně jako v sirném analogu tohoto systému, docházelo k růstu dvou typů krystalů Sb_2Se_3 (pro $x = 0.4 - 0.7$) a GeSe_2 (pro složení $x = 0.7 - 0.9$).

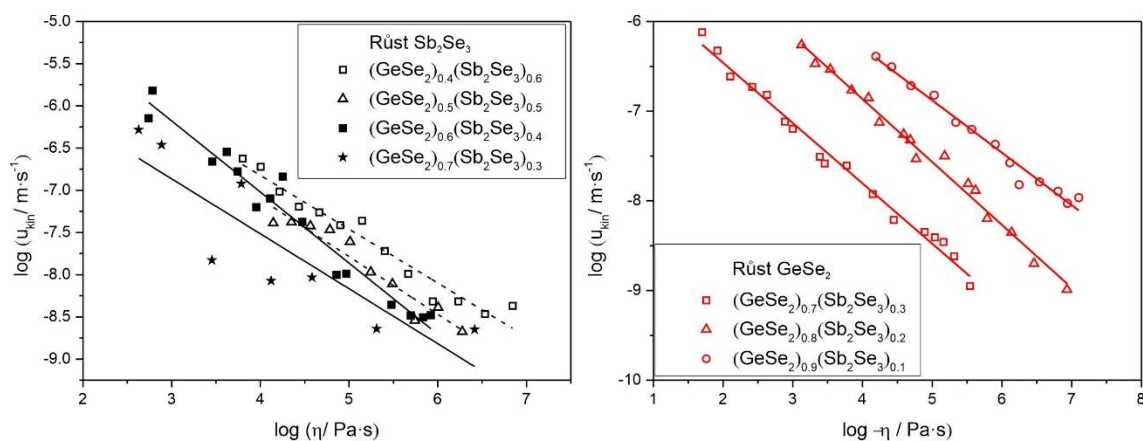
Ve vzorcích $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ ($x = 0.4$ a 0.5) docházelo pouze k růstu Sb_2Se_3 krystalů (**Publikace 5**). Tyto krystaly rostly jak v objemu vzorků, tak na jejich površích. Z analýzy růstových dat bylo zjištěno, že laterální růst krystalů na povrchu objemových vzorků je pomalejší než růst krystalů v jeho objemu, což je zajímavé, jelikož v mnoha případech sklotvorných materiálů bývá povrchový růst rychlejší než ten objemový. S rostoucím obsahem GeSe_2 ($x = 0.6$) došlo k potlačení růstu objemových krystalů Sb_2Se_3 a krystaly rostly na jeho povrchu ve formě tenkých vláken, které následně prorůstaly vzorek ve všech směrech (**Publikace 6**). Ve vzorcích s obsahem 70 mol% GeSe_2 docházelo ke společnému růstu krystalů Sb_2Se_3 a GeSe_2 . Ve složeních $x = 0.8$ a 0.9 pak docházelo pouze k růstu krystalů GeSe_2 . Krystaly GeSe_2 vznikaly převážně na povrchu objemových vzorků, nicméně menší počet zárodků vznikal také uvnitř vzorků. Ale na rozdíl od krystalů Sb_2Se_3 , jež vykazovaly odlišné rychlosti růstu na povrchu a v objemu vzorku, krystaly GeSe_2 rostly shodnou rychlostí jak v povrchu, tak uvnitř objemových vzorků (**Publikace 6**). Zajímavostí je, jak je ukázáno na Obrázku 11, že zatímco růst krystalů Sb_2Se_3 se posouval do vyšších teplot s rostoucím obsahem GeSe_2 ve vzorcích $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ (s rostoucím x), rychlost růstu krystalů GeSe_2 nebyla ovlivněna složením vzorku. Toto chování bylo vysvětleno na základě termodynamické hnací síly (ΔG) a transportní bariéry vyjádřené pomocí viskozity (η). V případě růstu krystalů Sb_2Se_3 s rostoucím obsahem GeSe_2 ve vzorcích dochází k poklesu ΔG a nárůstu η . Oba tyto jevy negativně ovlivňují růst krystalů, čímž dochází ke snižování rychlosti růstu krystalů Sb_2Se_3 při dané teplotě se složením amorfnní matrice (s rostoucím x). Naopak u krystalů GeSe_2 dochází k nárůstu termodynamické hnací síly a zároveň ke zvýšení viskozity s rostoucím obsahem GeSe_2 ve vzorcích. Tyto jevy jdou proti sobě a s největší pravděpodobností se navzájem kompenzují, což

způsobí, že se rychlosti růstu krystalů GeSe_2 nemění se složením amorfni matrice.



Obrázek 11 Závislost rychlostí růstu krystalů Sb_2Se_3 (vlevo) a GeSe_2 (vpravo) v objemových vzorcích $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$

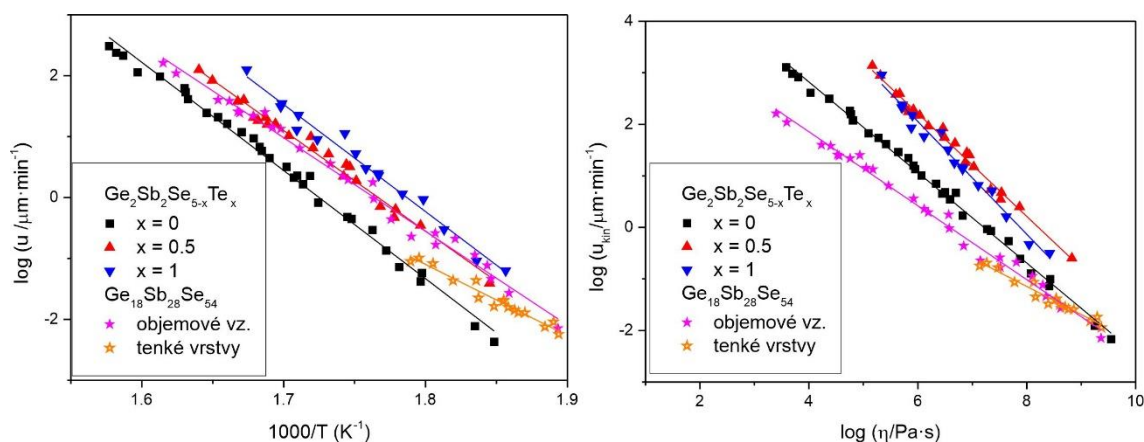
S využitím termodynamických dat [101, 102] a viskozitních dat [103, 104] byly opět navrženy růstové modely popisující a předpovídající růstové chování ve studovaných vzorcích. Nejprve byl ale analyzován vztah mezi viskozitou a rychlostí růstu krystalů (Obrázek 12). Bylo zjištěno, že ve všech případech dochází k poměrně velkému odklonu od Stokes-Einsteinova vztahu. Koeficienty ξ dosahovaly hodnot 0.64-0.87 pro růst krystalů Sb_2Se_3 a 0.58-0.70 pro růst krystalů GeSe_2 . Ve všech případech musel být následně parametr ξ použit pro úpravu růstových modelů, aby bylo možné popsat a predikovat růstová data v tomto systému.



Obrázek 12 Závislost kinetické části rychlostí růstu krystalů Sb_2Se_3 (vlevo) a GeSe_2 (vpravo) na viskozitě v systému $(\text{GeSe}_2)_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}$

Kromě pseudobinárního systému $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ byl navíc studován růst krystalů a viskozita v objemových vzorcích $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_{5-x}\text{Te}_x$ (pro $x = 0, 0.5$ a 1 ; **Publikace 7 a 8**) a objemových vzorcích a tenkých vrstvách $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{54}$ (**Publikace 9**). V těchto systémech rostly směsné krystaly Ge-Sb-Se na povrchu objemových vzorků. Krystaly tvořily polokoule, které rostly stejnou rychlostí jak v laterálním směru povrchu, tak směrem dovnitř vzorku. Po určité době vytvořily povrchové krystaly souvislou povrchovou vrstvu, které dále rostla směrem dovnitř objemového vzorku. V případě tenkých vrstev $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{56}$ byl růst krystalů vzhledem k omezení vlivem tloušťky tenké vrstvy sledován pouze v laterálním směru. V těchto materiálech nebyly dříve studovány viskozity ani termické vlastnosti, bylo tedy nutné tyto informace nashromáždit v rámci uvedených publikací. Vzhledem ke komplexnímu tání v systému Ge-Sb-Se-(Te) nebylo možné určit enthalpie tání pro vznikající krystalické fáze, proto bylo k výpočtům spojeným s popisem kinetiky růstu krystalů využito znalosti enthalpie krystalizace. Teplotní závislost viskozity ve studovaných systémech byla popsána pomocí MYEGA rovnice (rovnice (23)).

Obrázek 13 ukazuje rychlosti růstu krystalů v objemových vzorcích a tenkých vrstvách systémů Ge-Sb-Se-(Te). S přidavkem telluru do systému $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_{5-x}\text{Te}_x$ dochází ke zvýšení rychlostí růstů. U systému $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{56}$ je patrné, že rychlost růstů v napařených tenkých vrstvách je pomalejší než v objemových vzorcích.



Obrázek 13 Teplotní závislost rychlostí růstu v tenkých vrstvách systému Ge-Sb-Se-(Te) (vlevo). Vpravo je ukázána závislost rychlosti růstu krystalů na viskozitě daného systému.

Kombinací růstových dat, viskozity a termodynamických dat bylo následně zjištěno, že v objemových vzorcích koeficient ξ nabývá hodnot 0.90 – 1.09. Tyto hodnoty poukazují na to, že ve studovaných objemových vzorcích systému Ge-Sb-Se-(Te) platí Stokes-Einsteinův vztah v celém rozsahu teplot, kde byly studovány růsty krystalů a rychlosti růstu mohly být popsány klasickými modely růstu. V případě tenké vrstvy $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{54}$ ale dochází k poměrně velkému odklonu od Stokes-Einsteinova vyjádření mezi kinetickou částí rychlosti růstu (U_{kin}) a viskozitou s hodnotou parametru $\xi = 0.62$. V tomto případě bylo pro potřeby popisu teplotní závislosti rychlosti růstu nutno použít upravené růstové modely.

3.3 Systém Se-Te

Posledním, ale významným, studovaným systémem je systém $\text{Se}_x\text{Te}_{100-x}$ ($x = 0 - 30$). Systém Se-Te představuje dokonale mísitelný systém čistého selenu a telluru [105], kde jsou atomy v řetězcích selenu náhodně nahrazovány atomy telluru [106].

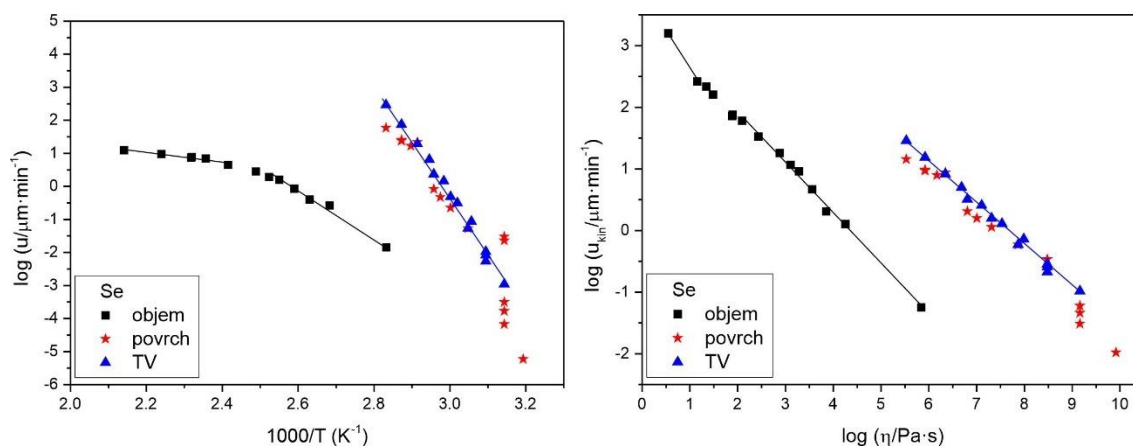
V systému Se-Te byly studovány rychlosti růstu krystalů v objemových vzorcích, a to jak v objemu, tak i jeho povrchu, a v napařených tenkých vrstvách pomocí přímých i nepřímých experimentálních technik (**Publikace 10 – 14**).

V amorfním selenu byly provedeny rozsáhlé studie růstu krystalů v objemových vzorcích (**Publikace 10**). Růsty byly doplněny o data z literatury [107, 108], čímž byla pokryta celá oblast podchlazené taveniny od teploty skelného přechodu po teplotu tání. Z experimentů bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou dochází ke změně morfologie rostoucích krystalů. Růsty krystalů v objemových vzorcích byly následně doplněny studií růstu krystalů v povrchu objemových vzorků a v napařených tenkých vrstvách (**Publikace 11**). Z výsledků je patrné, že rychlosti růstu krystalů v povrchu objemových vzorků jsou vyšší než v jeho objemu a jsou blízké rychlostem růstu změřeným v napařených tenkých vrstvách (Obrázek 14). Rychlejší růst v povrchu je pravděpodobně způsoben vyšší mobilitou povrchových strukturních jednotek, což je poměrně běžný fenomén v molekulárních sklech [94]. V napařených tenkých vrstvách amorfního selenu byl také studován vliv tloušťky napařené vrstvy na rychlost růstu krystalů

(**Publikace 11**), rychlosti růstu byly blízké a nebyl nalezen významný vliv tloušťky vrstvy na rychlost růstu.

Růstová data byla následně zkombinována s viskozitními daty [87]. Opět se předpokládalo, že viskozity v tenkých vrstvách jsou shodné s viskozitami v objemových vzorcích, což bylo podpořeno literaturou [109]. Pro růst krystalů v objemových vzorcích bylo zjištěno, že vlivem změny morfologie rostoucích krystalů, dochází ke změně koeficientu ξ , který je blízký hodnotě 1 v oblastech růstu jednotlivých krystalických typů a v přechodové oblasti klesá na hodnotu 0.66 (Obrázek 14). Tato analýza poukazuje na platnost Stokes-Einsteinova vztahu. Vzhledem k měnící se struktuře krystalů, která vedla také ke změně růstového modelu z šroubovicově-dislokačního růstu na kolmý růst, byl navržen nový kombinovaný model, který dokáže popsat růst krystalů v objemu amorfního selenu.

Analýzou růstových dat v tenkých vrstvách a povrchu amorfního selenu bylo zjištěno, že koeficient ξ nabývá hodnoty 0.67. Tento koeficient byl následně využit pro úpravu růstového modelu, jímž byla experimentální růstová data popsána (**Publikace 11**).



Obrázek 14 Závislost rychlostí růstu krystalů v objemu a na povrchu objemových vzorků a v napařených tenkých vrstvách (TV) amorfního selenu na teplotě (vlevo) a na viskozitě (vpravo).

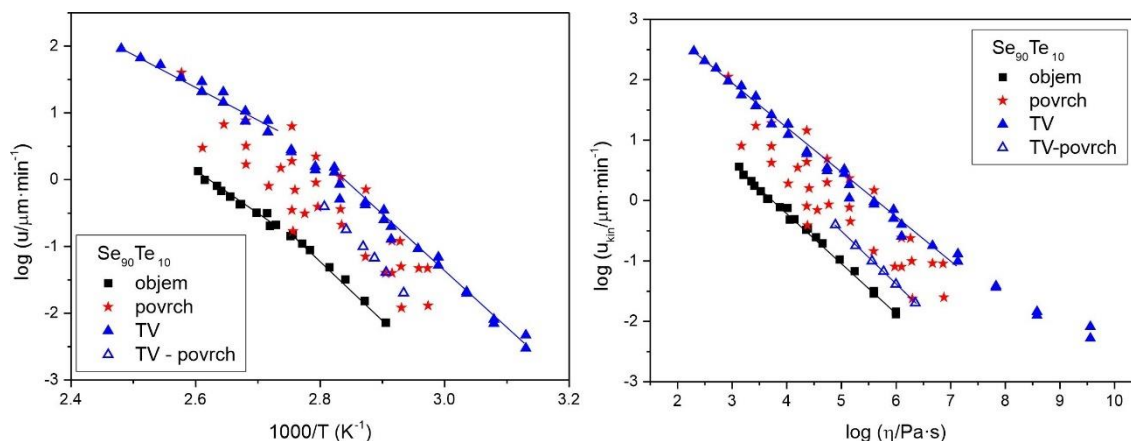
Růstová data v objemových vzorcích systému $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ byla studována podobným způsobem, jako v amorfním selenu (**Publikace 12**). Růsty krystalů v objemu vykazovaly podobnou závislost na viskozitě, jako v případě amorfního selenu, kdy koeficienty $\xi = 0.8-1.05$ dosahovaly hodnot blízkých hodnotě 1.

V tenkých vrstvách $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ ($x = 10$ a 20 ; **Publikace 13**) byl růst krystalů studován pomocí elektronové mikroskopie a rentgenové difrakční analýzy. Růsty krystalů byly v tomto případě studovány ve velmi úzkém teplotním intervalu (67 - 83 °C), což poskytlo poměrně malý soubor dat k analýze. Růstová data byla proložena šroubovicově dislokačním modelem za předpokladu platnosti Stokes-Einsteinova vztahu. Pozdější analýza ukázala [110], že koeficient ξ dosahuje hodnot 0.8 - 0.88 .

Poměrně velké rozšíření studia kinetiky růstu krystalů v systému Se-Te bylo provedeno v systému $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ (**Publikace 14**). Tato práce rozšířila předchozí studie o růst krystalů v povrchu objemových vzorků a v napařených tenkých vrstvách deponovaných na různé substráty. Teplotní interval studia růstu krystalů v tenkých vrstvách byl navíc značně rozšířen oproti předchozí studii, a to až do oblasti pod teplotou skelného přechodu. Srovnání rychlostí růstu v tomto systému je ukázáno v Obrázku 15. Vzhledem k tomu, že nebyl pozorován vliv substrátu na rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách, jsou všechna tato data vynesena dohromady pro lepší přehlednost. Z obrázku je patrné, že rychlost růstu v povrchu objemových vzorků i v napařených tenkých vrstvách je vyšší než v objemu objemových vzorků, což souvisí s vyšší mobilitou/difúzí povrchových jednotek. Pokud se zaměříme na povrchový růst krystalů v objemových vzorcích, je zde evidentní, že růstová data jsou poměrně hodně rozptýlena, a to v celém rozsahu od rychlostí růstu pozorovaných v objemových vzorcích, tak po rychlosti růstu v tenkých vrstvách. Tento rozptyl růstových dat je vysvětlen zakřivením povrchu jednotlivých vzorků a pravděpodobným rozdílným rozložením vnitřního napětí ve vzorcích.

Srovnání růstových dat v tenkých vrstvách sledovaných v této práci (**Publikace 14**) a v práci předchozí (**Publikace 13**, v Obrázku 15 označeny jako TV-povrch) je patrný velký rozdíl v rychlostech růstu. Rozdíl v rychlostech růstu krystalů je vysvětlen místem vzniku těchto krystalů – krystaly mohou vznikat na rozhraní tenká vrstva-substrát nebo na volném povrchu tenké vrstvy (TV-povrch). V případě studia růstu krystalů pomocí elektronové mikroskopie byl studován pouze volný povrch daných vzorků (**Publikace 13**), v případě využití infračervené mikroskopie bylo ale možné sledovat i krystaly na rozhraní tenká vrstva-substrát (**Publikace 14**), kterých vznikalo více a rostly rychleji, což je také důvod, proč

předchozí studie poskytla růstová data jen ve velmi omezeném teplotním intervalu. Rozdílnost rychlostí růstu krystalů na rozhraní substrát-tenká vrstva a na volném povrchu tenké vrstvy je pak opět přisuzována rozdílným vnitřním stresům ve vzorku.

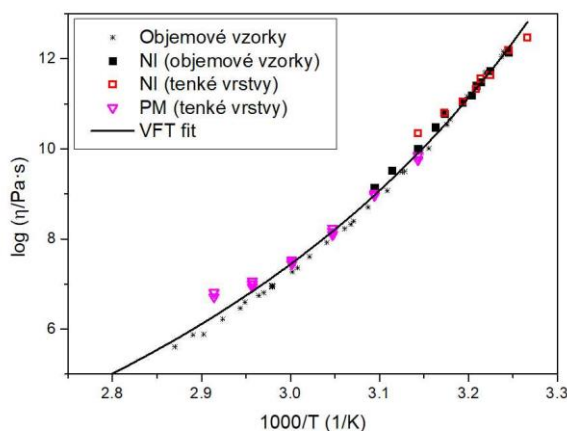


Obrázek 15 Závislost rychlostí růstu krystalů v objemu a na povrchu objemových vzorků a v napařených tenkých vrstvách (TV) $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ na teplotě (vlevo) a na viskozitě (vpravo).

Růstová data v systému $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ byla následně analyzována stejným způsobem, jak bylo popsáno v přechozích systémech (Obrázek 15 vpravo). Parametr ξ v určený pro růst povrchových krystalů v objemových vzorcích dosahuje hodnoty 0.73 a je blízký hodnotě tohoto parametru pro růst krystalů v tenkých vrstvách, které vznikají na rozhraní tenká vrstva-substrát, jež dosahuje hodnoty 0.71. Tyto hodnoty již vykazují relativně značný odklon od Stokes-Einsteinova vztahu a bylo nutné jimi upravit také prokládající růstové modely.

U tohoto konkrétního systému je třeba podotknout, že viskozity v tenkých vrstvách byly skutečně změřeny a byl tedy ověřen předpoklad, že viskozita v tenkých vrstvách je stejná jako viskozita v objemových vzorcích. Tohoto ověření bylo docíleno pomocí nanoindentace a pomocí studia roztékání sinusoidní mřížky na povrchu amorfních vzorků. Ze změřených rychlostních konstant roztékání povrchových mřížek o různých periodách bylo zjištěno, že tento proces je řízen viskózním tokem a byly doloženy hodnoty viskozit. Srovnáním viskozitních dat z nanoindentace, která byla provedena pro ověření také na objemových vzorcích, a dat z roztékání povrchových mřížek bylo zjištěno,

že viskozitní data naměřena v tenkých vrstvách odpovídají datům z objemových vzorků [111], jak je ukázáno v Obrázku 16.



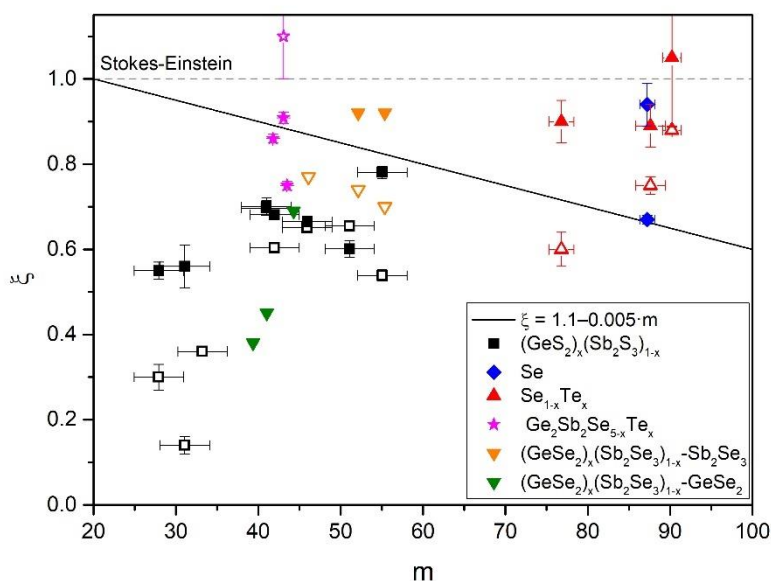
Obrázek 16 Srovnání viskozitních dat změřených v tenkých vrstvách Se₉₀Te₁₀ pomocí nanoindentace (NI) a roztékání povrchových mřížek (PM) s viskozitami změřenými v objemových vzorcích pomocí klasických termoanalytických metod [111].

3.4 Shrnutí a závěr

Studie zmíněné v předchozích kapitolách ukázaly, že růst krystalů v amorfních chalkogenidových materiálech je komplexní proces ovlivněný teplotou, složením, morfologií vzorku a viskozitou podchlazené taveniny.

Hlavním tématem této kapitoly byl vzájemný vztah mezi rychlostí růstu krystalů a viskozitou. Podle klasických růstových modelů [32, 34] lze transport strukturních jednotek z amorfni matrice na rozhraní krystal-podchlazená tavenina, kde se zabudovávají a způsobují tak růst krystalu, popsat pomocí Stokes-Einsteinova vztahu mezi difúzním koeficientem a viskozitou ($D \approx \eta^{-1}$) [24]. Jak bylo ukázáno v předchozích kapitolách, tento vztah není obecně platný a ve spoustě případů růstu krystalů v amorfních materiálech neplatí (**Publikace 1-14**). Ediger [25] ve své práci ukázal, že odklon od Stokes-Einsteinova vztahu může být kvantifikován pomocí parametru ξ ($D \approx \eta^{-\xi}$). S využitím dat z řady anorganických a organických sklotvorných materiálů navrhl Ediger závislost parametru ξ na fragilitě m sklotvorného systému ($\xi = 1.1 - 0.005 \cdot m$; rovnice (8)). S využitím všech uvedených dat v předchozích kapitolách, lze tuto teorii

otestovat také pro studované chalkogenidové systémy (Obrázek 17). Systém Ge-Sb-S byl ještě doplněn o data z objemových vzorků [110]. Jak je patrné z Obrázku 17, Edigerův vztah parametru ξ na fragilitě daného sklotvorného systému nelze zobecnit pro všechny sklotvorné systémy. V případě chalkogenidových objemových skel a tenkých vrstev, trend závislosti parametru ξ na fragilitě m se zdá být zcela opačný a zároveň nelze říct, že by byl lineární. Z tohoto důvodu je nezbytné analyzovat každý systém samostatně.



Obrázek 17 Závislost parametru ξ na fragilitě m daného sklotvorného systému. Plné symboly odpovídají objemovým vzorkům, prázdné symboly odpovídají tenkým vrstvám.

Využití parametru ξ je pak důležité při popisu a predikci rychlostí růstu krystalů v amorfních systémech. Jak bylo uvedeno výše, klasické růstové modely předpokládají vyjádření koeficientu transportu strukturních jednotek (difúzního koeficientu), které způsobují růst krystalů, pomocí inverzní hodnoty viskozity. V mnoha případech ale nelze tento klasický způsob vyjádření růstových modelů použít pro řádný popis teplotní závislosti rychlosti růstu krystalů v daném systému. Jak je ukázáno v okomentovaných přílohách, vliv viskozity, respektive její příspěvek k transportu hmoty v daném amorfním systému, je nutné korigovat pomocí parametru ξ , což bylo poprvé ukázáno v uvedených pracích.

Tyto poznatky mohou přispět k lepšímu pochopení mechanismů krystalizace chalkogenidových skel a jejich potenciálnímu využití pro cílenou optimalizaci těchto materiálů v praktických aplikacích.

4 Transportní jevy v amorfních chalkogenidových materiálech

V předchozí kapitole bylo ukázáno, že v celé řadě amorfních chalkogenidových materiálů nelze jednoduše popsat transport strukturních jednotek během krystalizace pomocí viskozity. Zároveň bylo ukázáno, že chování v objemu a povrchu vzorku může být rozdílné, stejně jako chování u vzorků připravených různými metodami.

Tato kapitola bude se zaměřuje na popis a určení difúzních koeficientů v chalkogenidových amorfních materiálech a také na stanovení viskozity v povrchích tenkých vrstev a objemových vzorků. Kapitola proto bude rozdělena na dvě části:

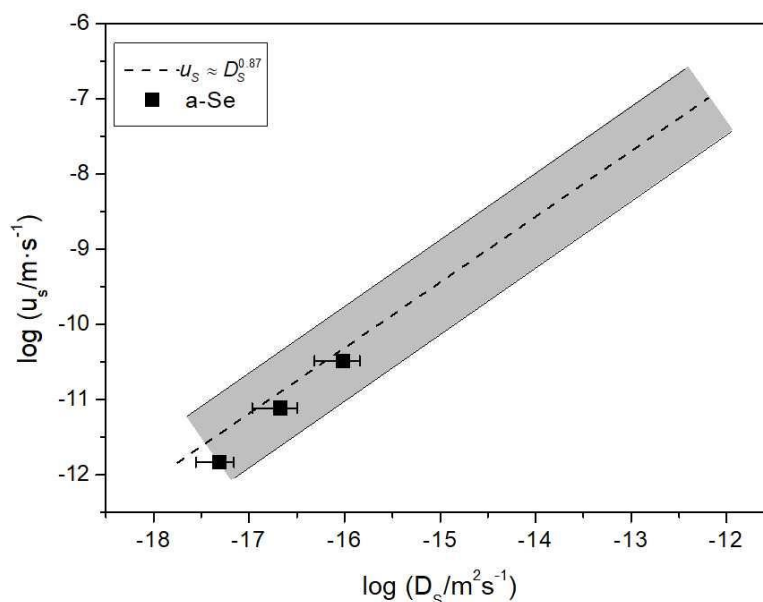
- Přímé určení transportních jevů v amorfních chalkogenidových materiálech (**Publikace 14-16**)
- Souvislost mezi samodifúzí a růstovými daty (**Publikace 14, 15, 17**)

4.1 Přímé studium transportních jevů v povrchích amorfních chalkogenidů

V kapitole 2.2.2.2 jsou uvedeny způsoby studia mobility strukturních jednotek na povrchích amorfních materiálů. Tyto metody využívají sledování rychlosti zaplňování (vyhlazování) povrchových struktur vlivem viskózního toku a povrchové samodifúze. Těchto metod bylo využito při studiu koeficientu povrchové samodifúze v amorfním selenu (**Publikace 15**) a viskozit v tenkých vrstvách $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ (**Publikace 14**) a $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ (**Publikace 16**).

V amorfním selenu byl studován proces roztékání povrchových struktur za účelem stanovení koeficientu povrchové samodifúze. Bylo studováno roztékání

periodických mřížek (**nepublikovaná data**) a nanoděr (**Publikace 15**) v povrchu objemových vzorků amorfního selenu. Sledování roztékání povrchových periodických mřížek při teplotách blízkých teplotě skelného přechodu v amorfním selenu ($T_g \approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$) bylo velmi zdlouhavé (naznačeno v kapitole 2.2.2.2, Obrázek 6). Při vyšších teplotách pak převládal proces řízený viskózním tokem, proto nebylo v těchto experimentech pokračováno. Alternativou pro získání informací o hodnotách povrchové samodifúze v amorfním selenu bylo studium zaplňování povrchových „nanoděr“ (**Publikace 15**). Roztékání těchto profilů bylo studováno v rozmezí teplot 25-40 $^\circ\text{C}$. Analýzou časového vývoje profilu dané díry bylo následně zjištěno, že zaplňování nanoděr je při teplotách pod 35 $^\circ\text{C}$ řízeno právě povrchovou difúzí, zatímco při vyšších teplotách je proces řízen viskózním tokem. Poprvé tak byly stanoveny difúzní koeficienty v amorfním chalkogenidovém skle. Tyto koeficienty byly následně porovnány s rychlostmi růstu povrchových krystalů (**Publikace 11**). Bylo ukázáno, že závislost rychlosti růstu povrchových krystalů (u_s) na koeficientu povrchové samodifúze (D_s) odpovídá stejné závislosti, jako byla pozorována u molekulárních skel [74]: $u_s \approx D_s^{0.87}$ (Obrázek 18). Toto zjištění představuje poměrně důležitou informaci a naznačuje obecnou platnost výše zmíněné závislosti.



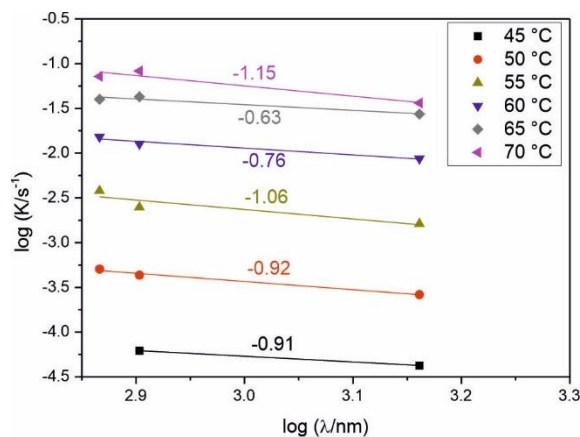
Obrázek 18 Závislost rychlostí růstu povrchových krystalů (u_s) na koeficientu povrchové samodifúze (D_s) v amorfním selenu. Šedá oblast vyznačuje rozptyl dat v molekulárních systémech, jež byly popsány závislostí $u_s \approx D_s^{0.87}$ [74].

Ve vzorcích tenkých vrstev $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ a $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ a povrchu objemových vzorků $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ bylo studováno roztékání sinusoidálních mřížek. Ve vzorcích $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ (**Publikace 15**) bylo roztékání (vyhlazování) povrchové mřížky studováno pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Mřížka o jedné periodě (729 nm) byla vtlačena do povrchu tenkých vrstev a objemových vzorků a roztékání bylo studováno v teplotním intervalu 30-50 °C, kde experimentální časy vyhlazování se pohybovaly v rozsahu od 50 dní až po 40 minut, což je poměrně časově náročné. Na základě analýzy členů rychlostní konstanty (rovnice (26)) bylo zjištěno, že roztékání (vyhlazování) povrchové mřížky ve vzorcích $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ je řízeno viskózním tokem. S využitím hodnot povrchového napětí pro čistý selen (za předpokladu, že $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ je složením blízké čistému selenu) byly následně dopočteny hodnoty viskozit v blízkosti povrchu jak pro objemový vzorek, tak pro napařené tenké vrstvy. Tyto získané hodnoty byly srovnatelné s viskozitou změřenou v objemových vzorcích pomocí makroskopických technik, což již bylo výše ukázáno také pro systém $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ (Obrázek 16).

V systému $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ (**Publikace 14**) bylo roztékání povrchové mřížky studováno pouze v tenkých vrstvách. V tomto případě bylo využito více mřížek o různých periodách (735 nm, 800 nm a 1450 nm) a samotné roztékání bylo studováno pomocí měření poklesu intenzity prošlého záření mřížkou (pokles byl způsoben difrakcí záření na mřížce). Výhodou tohoto uspořádání bylo, že vyhlazování mřížek lze studovat in-situ a díky tomu lze studovat i rychlý proces trvající jednotky minut. Studium mřížek o různých periodách bylo možné ze závislosti zjištěné rychlostní konstanty (K) roztékání mřížky na její periodě (λ) určit, který transportní jev je řídicím procesem vyhlazování dané povrchové struktury (Obrázek 19). Lineární závislost $\log K$ na $\log \lambda$ se směrnicí blízkou hodnotě -1 ukazuje, že daný proces je řízen viskózním tokem a z rychlostní konstanty pak lze určit hodnota viskozity. Získané hodnoty viskozit byly navíc ještě nezávisle ověřeny pomocí nanoindentace (Obrázek 16). Ačkoliv jsou k výpočtu viskozity z rychlostní konstanty potřebné také hodnoty povrchového napětí, tak výhodou této metody oproti nanoindentaci je, že je pro tenké vrstvy aplikovatelná až k hodnotám viskozit přibližně $10^{6.7}$ Pa·s (v daném systému),

zatímco nanoindentace pro danou vrstvu je vhodná pouze do hodnot přibližně $10^{9.1}$ Pa·s.

Bohužel v systému Se-Te se nám nepodařilo nastavit takové podmínky, aby bylo možné určit také hodnotu koeficientu povrchové samodifúze.



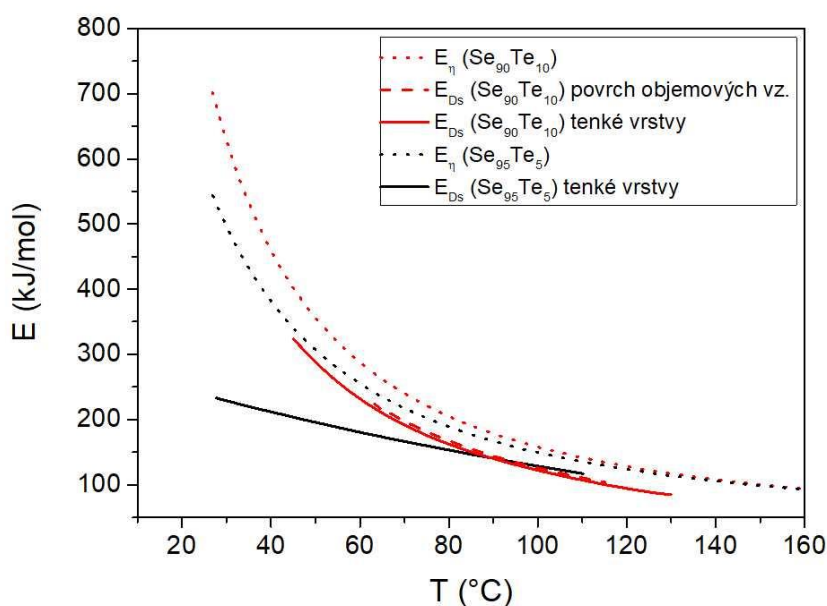
Obrázek 19 Závislost rychlostní konstanty (K) roztékání povrchové mřížky na periodě (λ) dané mřížky v tenkých vrstvách $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ při různých teplotách.

4.2 Samodifúze a růstová data

V přechozích kapitolách bylo ukázáno, že růst krystalů v amorfních chalkogenidových materiálech je poměrně složitým procesem a transport strukturních jednotek z amorfní matrice k rostoucímu krystalu nelze jednoduše popsat pomocí viskozity daného systému. Zároveň bylo ukázáno přímé určení koeficientu povrchové difúze v amorfních materiálech. Toto měření je experimentálně a časově poměrně náročné vzhledem k nízkým hodnotám difúzních koeficientů.

V objemových vzorcích a tenkých vrstvách $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ (**Publikace 14**) a $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ (**Publikace 16**) byl studován růst krystalů v oblasti podchlazené taveniny. Zde je nutné zdůraznit, že v tenkých vrstvách $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ byl růst sledován i mírně pod T_g , nicméně ve vrstvách $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ byla oblast pod T_g poměrně široká. V obou studovaných složeních byl po srovnání růstových dat s viskozitními nalezen koeficient ξ , jež byl blízký 1 pro růsty v objemu objemových vzorků, ale pro růsty v povrchu ($\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$, **Publikace 14**) a tenkých vrstvách

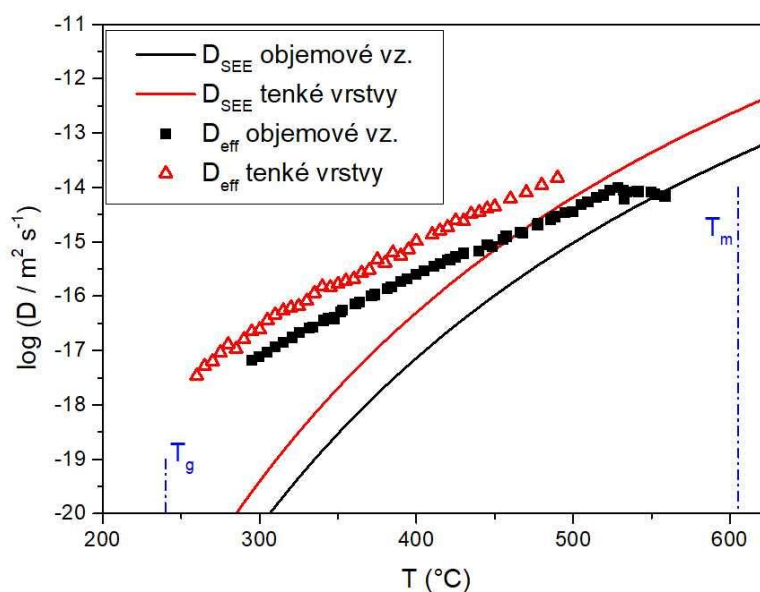
(**Publikace 14 a 16**) nabýval parametr ξ hodnot 0.71 – 0.75, což značí jistý odklon viskozity a samodifúze od Stokes-Einsteinova vztahu. Sledováním růstu až pod T_g (**Publikace 16**) dochází k dalšímu snížení parametru ξ až na hodnotu 0.52. Tato odchylka byla přisouzena vyšší mobilitě povrchových molekul, než jak ji určuje Stokes-Einsteinův vztah. Tato vyšší mobilita také naznačuje, že aktivační energie transportu strukturních jednotek způsobená povrchovou samodifúzí je mnohem nižší než aktivační energie transportu strukturních jednotek způsobeným viskózním tokem. U obou složení ($\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ a $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$) byl uveden předpoklad, že platí vztah $u_s \approx D_s^{0.87}$ mezi rychlostí růstu v povrchu a koeficientem povrchové samodifúze. Na tomto základě byly dopočteny a srovnány hodnoty aktivačních energií povrchové samodifúze a doplněny o aktivační energie viskózního toku v příslušných systémech (Obrázek 20). Nižší hodnoty aktivačních energií samodifúze pak naznačují, že tento děj je řídicím krokem transportu strukturních jednotek v blízkosti povrchu daných amorfních materiálů, což pak vede k nalezeným nízkým hodnotám parametru ξ .



Obrázek 20 Závislost aktivační energie viskózního toku (E_η) a povrchové samodifúze (E_{Ds}) na teplotě v systémech $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ a $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$.

Poslední publikace zmíněná v této práci se zabývá vzájemným vztahem mezi viskozitou, růstem krystalů a samodifúzí v amorfním systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (**Publikace 17**). V této rozsáhlé práci byla studována viskozita, růst krystalů a

jejich struktura a termické vlastnosti v objemových vzorcích a také v napařených tenkých vrstvách. Z růstových dat bylo zjištěno, že během krystalizace dochází ke změně struktury krystalické fáze, což ale nemělo zásadní vliv na kinetiku růstu krystalů. Krystaly v objemových vzorcích rostly uvnitř vzorku a žádné povrchové krystaly nebyly v daných vzorcích pozorovány. Podobným způsobem vznikaly také krystaly v tenkých vrstvách, kde se tvořily pod volným povrchem amorfni vrstvy. Analýzou růstových dat bylo zjištěno, že v obou případech růstu krystalů dochází k poměrně velkému odklonu od Stokes-Einsteinova vztahu s hodnotou parametru ξ rovnou 0.55 pro růst krystalů v objemových vzorcích a 0.51 pro růst krystalů v tenkých vrstvách. Toto zjištění vede k předpokladu, že samodifúzi strukturních jednotek nelze jednoduše vyjádřit pomocí reciproké viskozity. Dalším zkoumáním růstových dat byly určeny pravděpodobné velikosti strukturních jednotek, jež se zabudovávají na rozhraní podchlazená tavenina-krystal, a tím způsobují růst vzniklých krystalů. S využitím znalosti velikostí zabudovávaných strukturních jednotek a znalosti růstového modelu bylo možné dopočítat hodnotu efektivního koeficientu samodifúze těchto jednotek přímo z růstových dat (Obrázek 21). Srovnáním efektivních difúzních koeficientů s difúzními koeficienty spočteným z viskozitních dat pomocí Stokes-Einsteinova vztahu ukazuje, že k odklonu od Stokes-Einsteinova vztahu dochází téměř v celém rozsahu podchlazené taveniny. Srovnáním efektivních difúzních koeficientů s rychlostmi růstu krystalů pak lze získat podobný mocniný vztah jako v případě molekulárních skel: $u \approx D^{0.91}$ pro růst v objemových vzorcích a $u \approx D^{0.86}$ pro růst v tenkých vrstvách.



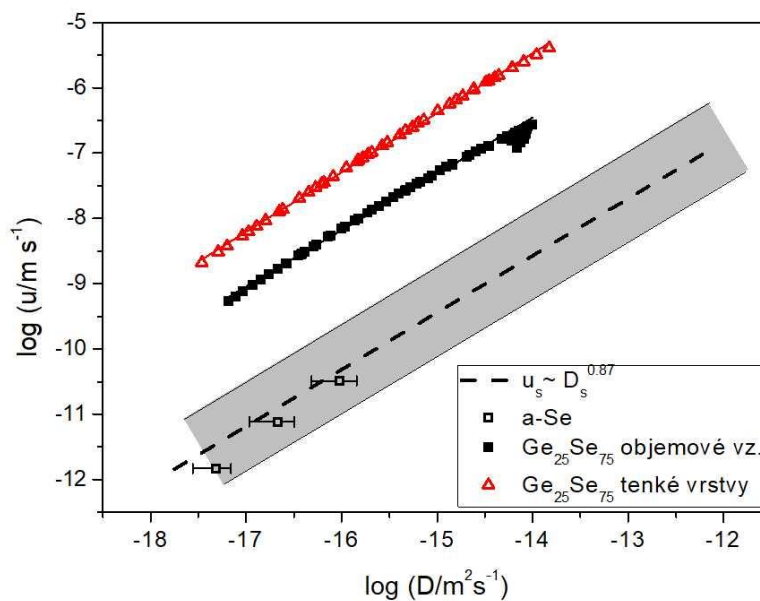
Obrázek 20 Teplotní závislost efektivního difúzního koeficientu (D_{eff}) určeného přímo z růstových dat a difúzního koeficientu (D_{h}) určeného z viskozitních dat pomocí Stokes-Einsteinova vztahu v objemových vzorcích a tenkých vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$.

4.3 Shrnutí a závěr

V této části byly přestaveny možnosti přímého studia povrchové difúze v amorfních materiálech, které byly využity k určení koeficientů povrchové difúze chalkogenidových sklotvorných systémech. Tyto experimentální metody jsou však díky nízkým difúzním koeficientům v amorfních materiálech poměrně časově náročné. Nicméně, z naměřených dat v amorfním selenu bylo zjištěno, že vztah mezi koeficientem povrchové difúze a rychlostí růstu povrchových krystalů je podobný jako tomu bylo zjištěno v molekulárních sklotvorných systémech (Obrázek 21).

Alternativním způsobem k nalezení difúzních koeficientů je pak analýza růstových dat s využitím viskozit daného systému a se znalostí růstového modelu. Difúzní koeficienty pak lze dopočítat z rychlostí růstu krystalů, jak tomu bylo ukázáno v systému $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$. Analýzou těchto dat pak bylo zjištěno, že efektivní difúzní koeficienty popisující transport strukturních jednotek na povrch rostoucích krystalů jsou spojeny shodnou závislostí s rychlostmi růstu krystalů,

jak tomu bylo nalezeno v molekulárních systémech, což by mohlo poukazovat na obecně platnou závislost.



Obrázek 21 Srovnání rychlostí růstu krystalů s difúzními koeficienty v amorfních chalkogenidových materiálech. Šedá oblast vyznačuje rozptyl dat v molekulárních systémech, jež byly popsány závislostí $u_s \approx D_s^{0.87}$ [74].

Závěr

Tato práce se zabývá podrobným studiem růstu krystalů a transportních jevů v amorfních chalkogenidových materiálech. Práce shrnuje publikace vycházející z experimentálních dat a zaměřené na studium růstu krystalů a fyzikálních vlastností ve vybraných chalkogenidových sklotvorných systémech. Zároveň se studie zabývají vzorky, jež byly připraveny v různých formách – objemové vzorky skel a vzorky tenkých vrstev připravených termickým vakuovým napařováním. Srovnání kinetiky růstu krystalů a fyzikálních vlastností různě připravených vzorků může mít dopad na přípravu a zpracování daných materiálů pro konkrétní praktické aplikace.

Studium a popis rychlostí růstu se neobejde bez znalosti transportních jevů v daném materiálu. V zahrnutých publikacích je ukázáno, jakým způsobem byly doplněny techniky studia viskozitního chování v amorfních chalkogenidových materiálech, především v tenkých vrstvách. Toto doplnění bylo zásadní, jelikož viskozitní data z této oblasti v literatuře chybí. Zároveň byly v chalkogenidových amorfních materiálech testovány experimentální techniky, jež jsou využívány pro studium povrchové samodifúze v amorfních materiálech (převážně molekulárních a v poslední době také kovových sklech). Byly nalezeny koeficienty povrchové samodifúze v amorfní selenu, což bylo uvedeno poprvé pro chalkogenidové systémy.

Kombinací růstových dat, viskozity a difúzních koeficientů a jejich analýzou napříč různými systémy a typy vzorků byly hledány souvislosti mezi rychlostmi růstu krystalů, viskozitou a difuzivitou. Tyto souvislosti byly využity k testování a ověření současně známých a používaných teorií popisu růstu krystalů v amorfních materiálech. Nové poznatky zjištěné v uvedených publikacích přispívají k lepšímu pochopení mechanismů růstu krystalů v chalkogenidových sklech. Zároveň jsou v těchto publikacích navrženy modely, které reflektují vzájemný vztah mezi viskozitou a rychlostí růstu krystalů ve sklotvorných materiálech.

Je zřejmé, že nalezené poznatky zcela nepokrývají problematiku krystalizace a transportních jevů v amorfních materiálech, svým dílem ale k tomuto pochopení přispívají. Tato problematika bude dále rozvíjena v budoucím výzkumu, jež se zaměří na prohloubení získaných znalostí a také na další typy/formy připravených vzorků, kterými jsou převážně tenké vrstvy připravené z roztoku. Tyto materiály slibují efektivnější a nákladově přístupnější způsob přípravy chalkogenidových tenkých vrstev, čímž si získaly pozornost ve fotonických a elektronických zařízeních, včetně tištěných senzorů, flexibilní elektroniky a laditelných optických povlaků.

Použitá literatura

- [1] J.L. Adam, X. Zhang, Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications, Elsevier Science 2014.
- [2] A.R. Hilton, S. Kemp, Chalcogenide Glasses for Infrared Optics, 1st Edition ed., McGraw-Hill Education, New York, 2010.
- [3] A. Zakery, S.R. Elliott, Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review, *J. Non-Cryst. Solids* 330(1) (2003) 1-12.
- [4] A. Zakery, S. Elliott, Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and Their Applications, *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications: , Springer Series in Optical Sciences, Volume 135. ISBN 978-3-540-71066-0. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007 135 (2007).*
- [5] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini, Phase Change Materials and Their Application to Nonvolatile Memories, *Chem. Rev.* 110(1) (2010) 240-267.
- [6] S. Raoux, M. Wuttig, Phase Change Materials: Science and Applications, Springer US 2010.
- [7] S. Tripathi, B. Kumar, D.K. Dwivedi, Chalcogenide glasses: Thin film deposition techniques and applications in the field of electronics, 2018 5th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (UPCON), 2018, pp. 1-4.
- [8] Y. Zha, M. Waldmann, C.B. Arnold, A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components, *Opt. Mater. Express* 3(9) (2013) 1259-1272.
- [9] H. Khan, P.K. Dwivedi, S. Islam, M. Husain, M. Zulfeqar, Solution processing of chalcogenide glasses: A facile path towards functional integration, *Opt. Mat.* 119 (2021) 111332.
- [10] B. Bureau, C. Boussard, S. Cui, R. Chahal, M.L. Anne, V. Nazabal, O. Sire, O. Loreal, P. Lucas, V. Monbet, J.L. Doualan, P. Camy, H. Tariel, F. Charpentier, L. Quetel, J.L. Adam, J. Lucas, Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing, *Opt. Eng.* 53(2) (2014) 027101.
- [11] B. Bureau, C. Boussard-Plèdel, V. Nazabal, J.-L. Adam, J. Lucas, Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing: State of the art, future strategies, *Advanced Photonics, Optical Society of America, Barcelona, 2014, p. SeTh1C.1.*
- [12] B. Bureau, X.H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H.-I. Ma, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D. Le Coq, M.R. Riley, J.H. Simmons, Recent advances in chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 345-346 (2004) 276-283.
- [13] P. Lucas, G.J. Coleman, C. Cantoni, S.B. Jiang, T. Luo, B. Bureau, C. Boussard-Plèdel, J. Troles, Z.Y. Yang, Chalcogenide Glass Sensors for Bio-molecule Detection, in: I. Gannot (Ed.), *Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications Xvii, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2017.*
- [14] X.H. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, Glasses for seeing beyond visible, *Chem.-Eur. J.* 14(2) (2008) 432-442.
- [15] M. Wuttig, N. Yamada, Phase-change materials for rewritable data storage, *Nat. Mater.* 6(12) (2007) 1004-1004.
- [16] W. Zhang, R. Mazzarello, M. Wuttig, E. Ma, Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing, *Nature Reviews Materials* 4(3) (2019) 150-168.
- [17] P. Sachan, R. Singh, P.K. Dwivedi, A. Sharma, Infrared microlenses and gratings of chalcogenide: confined self-organization in solution processed thin liquid films, *RSC Adv.* 8(49) (2018) 27946-27955.
- [18] J.W. Turnley, R. Agrawal, Solution processed metal chalcogenide semiconductors for inorganic thin film photovoltaics, *Chem. Comm.* 60(40) (2024) 5245-5269.
- [19] M.A. Santana Andrade Junior, L.H. Mascaro, H.L. Sousa Dos Santos, M. Dos Santos Araujo, A. Corrado Salomão, Solution-Processed Chalcogenide Photovoltaic Thin Films, in: A.E. Ares (Ed.), *Thin Films, IntechOpen, Rijeka, 2021.*
- [20] D. Turnbull, Formation of crystal nuclei in liquid metals, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 1022-1028.
- [21] J.D. Hoffman, Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes, *J. Chem. Phys.* 29(5) (1958) 1192-1193.
- [22] C.V. Thompson, F. Spaepen, Approximation of the free-energy change on crystallization, *Acta Metall.* 27(12) (1979) 1855-1859.
- [23] J. Bartak, D. Valdes, S. Martinkova, J. Shanelova, P. Kostal, Competitive growth of Sb_2Se_3 and $GeSe_2$ crystals in pseudobinary $(GeSe_2)_x(Sb_2Se_3)_{1-x}$ glass-forming materials, *J. Non-Cryst. Solids* 607 (2023) 1-10.

- [24] I.S. Gutzow, J.W.P. Schmelzer, *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*, Springer Berlin Heidelberg 2013.
- [25] M.D. Ediger, P. Harrowell, L. Yu, Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity, *J. Chem. Phys.* 128(3) (2008) 1-6.
- [26] M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, Does viscosity describe the kinetic barrier for crystal growth from the liquidus to the glass transition?, *J. Chem. Phys.* 133(17) (2010) 1-10.
- [27] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, C. Schick, E.D. Zanotto, Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth, *J. Non-Cryst. Solids* 429 (2015) 45-53.
- [28] D. Valdés, S. Martinková, J. Málek, J. Barták, Crystal growth in Ge-Sb-Se glass and its relation to viscosity and surface diffusion, *J. Non-Cryst. Solids* 566 (2021) 1-9.
- [29] S. Martinková, D. Valdés, S. Slang, K. Pálka, J. Barták, Relationship between crystal growth and surface/volume mobilities in $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ bulk glasses and thin films, *Acta Mater.* 213 (2021) 1-9.
- [30] S. Martinková, M. Včeláková, D. Vaculík, P. Pilný, M. Kurka, J. Barták, Near-surface viscosity and complex crystal growth behavior in $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ thin films and bulk surface, *Mater. Chem. Phys.* 316 (2024) 1-13.
- [31] C.A. Angell, Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems, *J. Non-Cryst. Solids* 131-133 (1991) 13-31.
- [32] D.R. Uhlmann, Crystal growth in glass forming system, in: L.L. Hench, S.W. Freiman (Eds.), *Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*, American Ceramics Society, Ohio, 1972, pp. 91-115.
- [33] R.J. Kirkpatrick, Crystal Growth from the Melt: A Review, *Am. Mineral.* 60 (1975) 798-814.
- [34] K.A. Jackson, D.R. Uhlmann, J.D. Hunt, On the nature of crystal growth from the melt, *J. Cryst. Growth* 1 (1967) 1-36.
- [35] J. Barták, J. Málek, P. Košťál, H. Segawa, Y. Yamabe-Mitarai, Crystallization behavior in $\text{Se}_{90}\text{Te}_{10}$ and $\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$ thin films, *J. Appl. Phys.* 115(12) (2014) 1-7.
- [36] V. Podzemná, J. Barták, J. Málek, Crystal growth kinetics in GeS_2 amorphous thin films, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118(2) (2014) 775-781.
- [37] J. Barták, V. Podzemná, J. Málek, G. Eising, B.J. Kooi, Crystal growth in $(\text{GeS}_2)_x(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}$ thin films, *J. Non-Cryst. Solids* 410 (2015) 7-13.
- [38] J. Barták, S. Martinková, J. Málek, Crystal growth kinetics in Se-Te bulk glasses, *Cryst. Growth Des.* 15(9) (2015) 4287-4295.
- [39] J. Barták, P. Košťál, V. Podzemná, J. Shánělová, J. Málek, Crystal growth kinetics and viscous behavior in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ undercooled melt, *J. Phys. Chem. B* 120(32) (2016) 7998-8006.
- [40] J. Málek, J. Barták, J. Shánělová, Spherulitic crystal growth velocity in selenium supercooled liquid, *Cryst. Growth Des.* 16(10) (2016) 5811-5821.
- [41] S. Martinková, J. Barták, J. Málek, H. Segawa, Crystal growth in $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ thin films followed by SEM and in situ XRD, *J. Appl. Phys.* 120(14) (2016) 145301.
- [42] S. Martinková, J. Barták, P. Košťál, J. Málek, H. Segawa, Extended study on crystal growth and viscosity in Ge-Sb-Se bulk glasses and thin films, *J. Phys. Chem. B* 121(33) (2017) 7978-7986.
- [43] J. Barták, D. Valdés, J. Málek, V. Podzemná, S. Slang, K. Pálka, Comparison of lateral crystal growth in selenium thin films and surface of bulk samples, *Cryst. Growth Des.* 18(7) (2018) 4103-4110.
- [44] S. Martinková, J. Shánělová, J. Barták, J. Málek, Transient Nucleation in Ge-Sb-S Thin Films, *Cryst. Growth Des.* 18(8) (2018) 4562-4570.
- [45] J. Barták, P. Košťál, J. Málek, Analysis of crystal growth and viscosity in Ge-Sb-Se-Te undercooled melts, *J. Non-Cryst. Solids* 505 (2019) 1-8.
- [46] J. Barták, D. Vaculík, M. Včeláková, S. Martinková, T. Wieduwilt, M.A. Schmidt, M. Kurka, S. Slang, K. Pálka, P. Kostál, P. Belina, P. Honcová, J. Málek, Beyond the surface: Interconnection of viscosity, crystal growth, and diffusion in $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ glass-former, *J. Phys. Chem. B* 128(41) (2024) 10286-10296.
- [47] A.M. Rodrigues, D.R. Cassar, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, Crystal growth and viscous flow in barium disilicate glass, *J. Non-Cryst. Solids* 479 (2018) 55-61.
- [48] D.R. Cassar, A.M. Rodrigues, M.L.F. Nascimento, E.D. Zanotto, The diffusion coefficient controlling crystal growth in a silicate glass-former, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 9(3) (2018) 373-382.
- [49] P. Košťál, J. Shánělová, J. Málek, Viscosity of chalcogenide glass-formers, *Int. Mater. Rev.* 65(2) (2020) 63-101.
- [50] F.Q. Yang, J.C.M. Li, Newtonian viscosity measured by impression test, *J. Non-Cryst. Solids* 212(2-3) (1997) 126-135.

- [51] P. Košťál, T. Hofírek, J. Málek, Viscosity measurement by thermomechanical analyzer, *J. Non-Cryst. Solids* 480 (2018) 118-122.
- [52] S.M. Cox, *J. Sci. Instrum.* 20 (1943) 113-114.
- [53] F.Q. Yang, J.C.M. Li, Viscosity of selenium measured by impression test, *J. Non-Cryst. Solids* 212(2-3) (1997) 136-142.
- [54] W.W. Mullins, Flattening of a nearly plane solid surface due to capillarity, *J. Appl. Phys.* 30(1) (1959) 77-83.
- [55] O.E. Meyer, Ein Verfahren zur Bestimmung der inneren Reibung von Flüssigkeiten, *Ann. Phys.* 279(5) (1891) 1-14.
- [56] S. Gruner, W. Hoyer, A statistical approach to estimate the experimental uncertainty of viscosity data obtained by the oscillating cup technique, *J. Alloys Compd.* 480(2) (2009) 629-633.
- [57] E.W. Washburn, The dynamics of capillary flow, *Phys. Rev.* 17(3) (1921) 273-283.
- [58] J. Bartak, P. Kostal, D. Valdes, J. Malek, T. Wieduwilt, J. Kobelke, M.A. Schmidt, Analysis of viscosity data in As_2Se_3 , Se and $\text{Se}_{95}\text{Te}_5$ chalcogenide melts using the pressure assisted melt filling technique, *J. Non-Cryst. Solids* 511 (2019) 100-108.
- [59] H. Vogel, Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten, *Phys. Z.* 22 (1921) 645-646.
- [60] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8(6) (1925) 339-355.
- [61] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156(1) (1926) 245-257.
- [62] J.C. Mauro, Y.Z. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, D.C. Allan, Viscosity of glass-forming liquids, *P. Natl. Acad. Sci. USA* 106(47) (2009) 19780-19784.
- [63] N.S. Yuritsyn, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, Distinct crystal growth on the surface and in the interior of $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ glass, *J. Non-Cryst. Solids* 498 (2018) 42-48.
- [64] K.L. Ngai, J.H. Magill, D.J. Plazek, Flow, diffusion and crystallization of supercooled liquids: Revisited, *J. Chem. Phys.* 112(4) (2000) 1887-1892.
- [65] J.A. Hodgdon, F.H. Stillinger, Stokes-Einstein violation in glass-forming liquids, *Phys. Rev. E* 48(1) (1993) 207-213.
- [66] J.C. Mauro, *Materials Kinetics: Transport and Rate Phenomena*, Elsevier 2020.
- [67] T.S. Neiman, H. Yinnon, D.R. Uhlmann, Crystallization kinetics of lead metasilicate, *J. Non-Cryst. Solids* 48(2) (1982) 393-403.
- [68] R. Lindner, W. Hassenteufel, Y. Kotera, Diffusion of radioactive lead in lead metasilicate glass, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt) (N.S.)* Vol: 23 (1960) Medium: X; Size: Pages: 408-14.
- [69] B. Langanke, H. Schmalzried, Ionic transport in PbO-SiO_2 melts (I). Tracerdiffusion and chemical interdiffusion, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83(1) (1979) 59-64.
- [70] W. Zhang, C.W. Brian, L. Yu, Fast surface diffusion of amorphous o-Terphenyl and its competition with viscous flow in surface evolution, *J. Phys. Chem. B* 119(15) (2015) 5071-5078.
- [71] W. Zhang, L. Yu, Surface diffusion of polymer glasses, *Macromolecules* 49(2) (2016) 731-735.
- [72] Y. Chai, T. Salez, J.D. McGraw, M. Benzaquen, K. Dalnoki-Veress, E. Raphael, J.A. Forrest, A direct quantitative measure of surface mobility in a glassy polymer, *Science* 343(6174) (2014) 994-999.
- [73] Z. Fakhraei, J.A. Forrest, Measuring the surface dynamics of glassy polymers, *Science* 319(5863) (2008) 600-604.
- [74] C.B. Huang, S.G. Ruan, T. Cai, L. Yu, Fast surface diffusion and crystallization of amorphous griseofulvin, *J. Phys. Chem. B* 121(40) (2017) 9463-9468.
- [75] Y.H. Li, W. Zhang, C. Bishop, C.B. Huang, M.D. Ediger, L. Yu, Surface diffusion in glasses of rod-like molecules posaconazole and itraconazole: effect of interfacial molecular alignment and bulk penetration, *Soft Mater.* 16(21) (2020) 5062-5070.
- [76] S. Ruan, Surface mobility of organic glasses probed by nano-particles and nano-holes, University of Wisconsin-Madison, Madison, Wisconsin, USA, 2017, p. 103.
- [77] S. Ruan, W. Zhang, Y. Sun, M.D. Ediger, L. Yu, Surface diffusion and surface crystal growth of tris-naphthyl benzene glasses, *J. Chem. Phys.* 145(6) (2016) 064503-1-6.
- [78] L. Yu, Surface mobility of molecular glasses and its importance in physical stability, *Adv. Drug Deliver. Rev.* 100 (2016) 3-9.
- [79] L. Zhu, C.W. Brian, S.F. Swallen, P.T. Straus, M.D. Ediger, L. Yu, Surface self-diffusion of an organic glass, *Phys. Rev. Lett.* 106(25) (2011) 1-4.
- [80] J.M. Sallese, A. Ils, D. Bouvet, P. Fazan, C. Merritt, Modeling of the depletion of the amorphous-silicon surface during hemispherical grained silicon formation, *J. Appl. Phys.* 88(10) (2000) 5751-5755.

- [81] A.S. Dalton, Y.V. Kondratenko, E.G. Seebauer, Diffusion mechanisms on amorphous silicon surfaces, *Chem. Eng. Sci.* 65(6) (2010) 2172-2176.
- [82] D. Llera-Hurlburt, A.S. Dalton, E.G. Seebauer, Temperature-dependent surface diffusion parameters on amorphous materials, *Surf. Sci.* 504(1-3) (2002) 244-252.
- [83] C.R. Cao, Y.M. Lu, H.Y. Bai, W.H. Wang, High surface mobility and fast surface enhanced crystallization of metallic glass, *App.I Phys. Lett.* 107(14) (2015) 1-4.
- [84] C.R. Cao, L. Yu, J.H. Perepezko, Surface dynamics measurement on a gold based metallic glass, *App.I Phys. Lett.* 116(23) (2020) 1-4.
- [85] J. Barták, J. Málek, K. Bagchi, M.D. Ediger, Y. Li, L. Yu, Surface mobility in amorphous selenium and comparison with organic molecular glasses, *J. Chem. Phys.* 154(7) (2021) 074703.
- [86] S. Molnar, R. Bohdan, V. Takats, Y. Kaganovskii, S. Kokenyesi, Viscosity of As₂₀Se₈₀ amorphous chalcogenide films, *Mater. Lett.* 228 (2018) 384-386.
- [87] P. Košťál, J. Málek, Viscosity of selenium melt, *J. Non-Cryst. Solids* 356(50-51) (2010) 2803-2806.
- [88] L.-H. Lee, Solid surface tensions of amorphous and crystalline selenium, *J. Non-Cryst. Solids* 6(3) (1971) 213-220.
- [89] J.I. Berg, R. Simha, Pressure-volume-temperature relations in liquid and glassy selenium, *J. Non-Cryst. Solids* 22(1) (1976) 1-22.
- [90] Z. Wang, J.H. Perepezko, Surface diffusion on a palladium-based metallic glass, *App.I Phys. Lett.* 124(9) (2024) 1-5.
- [91] Y. Sun, L. Zhu, K.L. Kearns, M.D. Ediger, L. Yu, Glasses crystallize rapidly at free surfaces by growing crystals upward, *P. Natl. Acad. Sci. USA* 108(15) (2011) 5990-5995.
- [92] M. Hasebe, D. Musumeci, L. Yu, Fast surface crystallization of molecular glasses: Creation of depletion zones by surface diffusion and crystallization flux, *J. Phys. Chem. B* 119(7) (2015) 3304-3311.
- [93] F.Y. Génin, W.W. Mullins, P. Wynblatt, The effect of stress on grain boundary grooving, *Acta Metall. Mater.* 41(12) (1993) 3541-3547.
- [94] M. Hasebe, D. Musumeci, C.T. Powell, T. Cai, E. Gunn, L. Zhu, L. Yu, Fast surface crystal growth on molecular glasses and its termination by the onset of fluidity, *J. Phys. Chem. B* 118(27) (2014) 7638-7646.
- [95] A. Sakai, T. Tatsumi, K. Ishida, Growth kinetics of Si hemispherical grains on clean amorphous-Si surfaces, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(6) (1993) 2950-2953.
- [96] G.K. Johnson, G.N. Papatheodorou, C.E. Johnson, The enthalpies of formation of SbF₅(l) and Sb₂S₃(c) and the high-temperature thermodynamic functions of Sb₂S₃(c) and Sb₂S₃(l), *J. Chem. Thermodyn.* 13(8) (1981) 745-754.
- [97] J. Málek, T. Mitsuhashi, N. Ohashi, Y. Taniguchi, H. Kawaji, T. Atake, Heat capacity and thermodynamic properties of germanium disulfide at temperatures from 2 to 1240 K, *J. Chem. Thermodyn.* 43(3) (2011) 405-409.
- [98] J. Šhánělová, P. Košťál, J. Málek, Viscosity of (GeS₂)_x(Sb₂S₃)_{1-x} supercooled melts, *J. Non-Cryst. Solids* 352(36-37) (2006) 3952-3955.
- [99] J. Malek, J. Shanelova, Viscosity of germanium sulfide melts, *J. Non-Cryst. Solids* 243(2-3) (1999) 116-122.
- [100] K.F. Kelton, A.L. Greer, *Nucleation in Condensed Matter: Applications in Materials and Biology*, Elsevier Science 2010.
- [101] A.C. Glatz, K.E. Cordo, High-temperature enthalpy studies of bismuth trisulfide and antimony triselenide, *J. Phys. Chem.* 70(11) (1966) 3757-3760.
- [102] N. Clavaguera, M.T. Clavaguera-More, J. Onrubia, Thermodynamic prediction of the formation of chalcogenide glasses, *Journal of Material Science* 20(11) (1985) 3917-3925.
- [103] P. Košťál, J. Barták, T. Wieduwilt, M.A. Schmidt, J. Málek, Viscosity and fragility of selected glass-forming chalcogenides, *J. Non-Cryst. Solids* 575 (2022) 121205.
- [104] P. Košťál, J. Málek, Viscosity of (GeSe₂)_x(Sb₂Se₃)_{1-x} undercooled melts, *J. Non-Cryst. Solids* 353(29) (2007) 2803-2806.
- [105] W. Gierlotka, W.H. Wu, The reoptimization of the binary Se-Te system, *Int. J. Mater. Res.* 103(6) (2012) 698-701.
- [106] G. Ghosh, R.C. Sharma, D.T. Li, Y.A. Chang, The Se-Te (Selenium-Tellurium) system, *JPE* 15(2) (1994) 213-224.
- [107] J. Bisault, G. Ryschenkow, G. Faivre, Spherulitic branching in the crystallization of liquid selenium, *J. Cryst. Growth* 110(4) (1991) 889-909.
- [108] G. Ryschenkow, G. Faivre, Bulk crystallization of liquid selenium - primary nucleation, growth kinetics and modes of crystallization, *J. Cryst. Growth* 87(2-3) (1988) 221-235.

Použitá literatura

- [109] R.B. Stephens, Viscosity and structural relaxation rate of evaporated amorphous selenium, *J. Appl. Phys.* 49(12) (1978) 5855-5864.
- [110] J. Bartak, Kinetika krystalizace v podchlazených chalkogenidových systémech, Katedra fyzikální chemie, Univerzita Pardubice, 2014, p. 201.
- [111] P. Košťál, J. Málek, Viscosity of Se–Te glass-forming system, *Pure Appl. Chem.* 87(3) (2015) 239-247.

Seznam příloh

- Publikace 1** **65-70**
J. Barták*, J. Málek
Crystal growth kinetics of Sb₂S₃ in Ge-Sb-S amorphous thin films
 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 110 (2012), 275 – 280;
 Q2 (WoS-JCI, thermodynamics, 2017)
- Publikace 2** **71-77**
J. Barták*, V. Podzemná, J. Málek, G. Eising, B.J. Kooi
Crystal growth in (GeS₂)_x(Sb₂S₃)_{1-x} thin films
 Journal Non-Crystalline Solids 410 (2015), 7 – 13;
 Q1 (WoS-JCI, materials sci., ceramics, 2017)
- Publikace 3** **79-85**
 S.K. Pillai*, V. Podzemná, J. Barták, J. Málek
Nucleation and growth in amorphous (GeS₂)_{0.9}(Sb₂S₃)_{0.1} thin films
 Journal of Crystal Growth 382 (2013), 87 – 93;
 Q2 (WoS-JCI, materials sci., multidisciplinary, 2017)
- Publikace 4** **87-93**
 V. Podzemná, J. Barták, J. Málek
Crystal growth in GeS₂ thin films
 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 118 (2014), 775 – 781;
 Q2 (WoS-JCI, thermodynamics, 2017)
- Publikace 5** **95-103**
 D. Valdés, S. Martinková, J. Málek, J. Barták*
Crystal growth in Ge-Sb-Se glass and its relation to viscosity and surface diffusion
 Journal of Non-Crystalline Solids 566 (2021) 120865-1-9;
 Q1 (WoS-JCI, materials sci., ceramics, 2021)
- Publikace 6** **105-114**
J. Barták*, D. Valdés, S. Martinková, J. Shánělová, P. Košťál
Competitive growth of Sb₂Se₃ and GeSe₂ crystals in pseudobinary (GeSe₂)_x(Sb₂Se₃)_{1-x} glass-forming materials
 Journal of Non-Crystalline Solids 607 (2023) 122229-1-10;
 Q1 (WoS-JCI, materials sci., ceramics, 2023)
- Publikace 7** **115-123**
J. Barták*, P. Košťál, V. Podzemná, J. Shánělová, J. Málek
Crystal growth kinetics and viscous behavior in Ge₂Sb₂Se₅ undercooled melt
 Journal of Physical Chemistry B 120 (2016), 7998 – 8006;
 Q2 (WoS-JCI, chemistry, physical, 2017)

Publikace 8**125-132**

J. Barták*, P. Košťál, J. Málek

Analysis of crystal growth and viscosity in Ge-Sb-Se-Te undercooled melts

Journal of Non-Crystalline Solids 505 (2019), 1-8;

Q1 (WoS-JCI, materials sci., ceramics, 2019)

Publikace 9**133-141**

S. Martinková, J. Barták*, P. Košťál, J. Málek, H. Segawa

Extended study on crystal growth and viscosity in Ge-Sb-Se bulk glasses and thin films

Journal of Physical Chemistry B 121 (2017), 7978 – 7986;

Q2 (WoS-JCI, chemistry, physical, 2017)

Publikace 10**143-153**

J. Málek, J. Barták*, J. Shánělová

Spherulitic crystal growth velocity in selenium supercooled liquid

Crystal Growth and Design 16 (2016), 5811 – 5821;

Q1 (WoS-JCI, materials sci., multidisciplinary, 2017)

Publikace 11**155-162**

J. Barták*, D. Valdés, J. Málek, V. Podzemná, S. Slang, K. Pálka

Comparison of lateral crystal growth in selenium thin films and surface of bulk samples

Crystal Growth and Design 18 (2018), 4103-4110;

Q1 (WoS-JCI, materials sci., multidisciplinary, 2018)

Publikace 12**163-171**

J. Barták*, S. Martinková, J. Málek

Crystal growth kinetics in Se-Te bulk glasses

Crystal growth and Design 15 (2015), 4287 – 4295;

Q1 (WoS-JCI, materials sci., multidisciplinary, 2017)

Publikace 13**173-179**

J. Barták*, J. Málek, P. Košťál, H. Segawa, Y. Yamabe-Mitarai

Crystallization behavior in $Se_{90}Te_{10}$ and $Se_{80}Te_{20}$ thin films

Journal Applied Physics 115 (2014), 123506-1 – 123506-7;

Q2 (WoS-JCI, physics, applied, 2017)

Publikace 14**181-193**

S. Martinková, M. Včeláková, D. Vaculík, P. Pilný, M. Kurka, J. Barták*

Near-surface viscosity and complex crystal growth behavior in $Se_{90}Te_{10}$ thin films and bulk surface

Materials Chemistry and Physics 316 (2024) 129018-1-13;

Q2 (WoS-JCI, materials sci., multidisciplinary, 2023)

Publikace 15**195-200**

J. Barták*, J. Málek, K. Bagchi, M.D. Ediger, Y. Li, L. Yu

Surface mobility in amorphous selenium and comparison with organic molecular glasses

Journal of Chemical Physics 154 (2021), 074703-1-6;

Q2 (WoS-JCI, chemistry, physical, 2021)

Publikace 16

201-209

S. Martinková, D. Valdés, S. Slang, K. Pálka, J. Barták*

Relationship between crystal growth and surface/volume mobilities in $Se_{95}Te_5$ bulk glasses and thin films

Acta Materialia 213 (2021), 116953-1-9;

Q1 (WoS-JCI, materials sci., multidisciplinary, 2021)

Publikace 17

211-221

J. Barták*, D. Vaculík, M. Vceláková, S. Martinková, T. Wieduwilt, M.A. Schmidt, M. Kurka, S. Slang, K. Palka, P. Košťál, P. Belina, P. Honcová, J. Málek

Beyond the surface: Interconnection of viscosity, crystal growth, and diffusion in $Ge_{25}Se_{75}$ glass-former

Journal of Physical Chemistry B 128 (2024) 10286-10296;

Q3 (WoS-JCI, chemistry, physical, 2023)

