

**Univerzita Pardubice**

**Fakulta chemicko-technologická**

Společná laboratoř chemie pevných látek

Ústavu makromolekulární chemie AV ČR a Univerzity Pardubice

**Fyzikálně-chemické vlastnosti některých skel a  
tenkých vrstev systému Ge–As–S**

Disertační práce

**Autor práce: Ing. Miloslav Kincl**

**Školitel: prof. Ing. Ladislav Tichý, DrSc.**

**2009**

**University of Pardubice**

**Faculty of Chemical-Technology**

Joint Laboratory of Solid State Chemistry

Institute of Macromolecular Chemistry of AS CR and University of Pardubice

**Physico-chemical properties of some glasses and  
films in Ge–As–S system**

Dissertation

**Author: Ing. Miloslav Kincl**

**Supervisor: prof. Ing. Ladislav Tichý, DrSc.**

**2009**

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 5.6.2009

Miloslav Kincl

*V první řadě děkuji vedoucímu disertační práce a svému školiteli prof. Ing. Ladislavu Tichému, DrSc za vysoce profesionální přístup, včetně cenných podnětů, nezištné odborné pomoci, i značné trpělivosti věnované mi při studiu a vypracování předkládané práce.*

*Také děkuji kolektivu Společné laboratoře chemie pevných látek za podnětné prostředí a výborné pracovní podmínky, jednotlivým pracovníkům tohoto kolektivu pak navíc děkuji za provedení některých specializovaných měření.*

*Svým blízkým děkuji za podporu.*

## Souhrn

V první části práce byla studována objemová skla  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{S}_{1-2x}$  ( $0,0833 \leq x \leq 0,3$ ). Skla byla připravena rychlým ochlazením ve vodě. S rostoucím  $x$  připravených skel se zvyšuje teplota měknutí, zatímco optická šířka zakázaného pásu se snižuje. U některých sítí nadstechiometrických skel byla zjištěna mikrokrystalická síra a u skel v oblasti, kde  $x > 0,2$ , experiment teploty v gradientu signalizuje přítomnost shluků arzenu. Ramanova a infračervená spektra ukázala relativně složitá strukturní uspořádání skel, zejména v oblasti, kde  $x > 0,182$ , např. byla rozpoznána přítomnost  $\text{As}_4\text{S}_3$  molekulárních entit. Bílým světlem vyvolané foto-tmavnutí ukázalo maximum foto-citlivosti pro složení okolo  $x \approx 0,117$  a  $x \approx 0,225$ . Jako zodpovědné za pozorované foto-tmavnutí byly navrženy stavy v pásu zakázaných energií a stavy spojené s Urbachovou hranou. V druhé části práce byly studovány teplotně a opticky vyvolané nevratné změny optické šířky zakázaného pásu a indexu lomu čtyř Ge–As–S amorfních filmů, připravených vakuovým napařením. Chemické složení, optická šířka zakázaného pásu a index lomu studovaných filmů se současně pohybovaly v mezích od  $\text{Ge}_{0,121}\text{As}_{0,172}\text{S}_{0,707}$ , 2,560 eV a 2,21 do  $\text{Ge}_{0,254}\text{As}_{0,294}\text{S}_{0,452}$ , 1,63 eV a 2,81, v tomto pořadí. Bylo zjištěno, že nejcitlivější vůči foto-expozici je téměř stechiometrický film  $\text{Ge}_{0,153}\text{As}_{0,201}\text{S}_{0,646}$  (modrý posun šířky zakázaného pásu  $\approx 150$  meV), a že sítí podstechiometrický film  $\text{Ge}_{0,254}\text{As}_{0,294}\text{S}_{0,452}$  je při foto-expozici téměř necitlivý, ale jeví nejvyšší tepelně vyvolaný modrý posun šířky zakázaného pásu ( $\approx 250$  meV) a značné tepelně vyvolané snížení indexu lomu ( $2,85 \rightarrow 2,42$ ). Chování filmu  $\text{Ge}_{0,254}\text{As}_{0,294}\text{S}_{0,452}$  je, s použitím předpokladu, že tuhost strukturní sítě je zodpovědná za necitlivost vůči foto-expozici, a předpokladu teplotně vyvolaných změn ve vazebném uspořádání, kvalitativně diskutováno. V třetí části práce byla studována foto-citlivost čtyř Ge–As–S temperovaných filmů a zejména relaxace (samo-tmavnutí) foto-ztmavených stavů  $\text{Ge}_{0,121}\text{As}_{0,172}\text{S}_{0,707}$  a  $\text{Ge}_{0,153}\text{As}_{0,201}\text{S}_{0,646}$  temperovaných filmů. Pro oba filmy byly pozorovány významné rozdíly ve velikosti foto-tmavnutí a v kinetice relaxace foto-ztmaveného stavu. V obou případech relaxace sleduje mocninou exponenciálu, ale poddajnější strukturní síť prvního filmu relaxovala podstatně rychleji. Je navrženo, že tuhost strukturní sítě může významně ovlivňovat velikost foto-tmavnutí a kinetiku relaxace foto-ztmaveného stavu.

## Klíčová slova

Nekrystalické chalkogenidy; Skla Ge–As–S; Amorfní chalkogenidové filmy; Diferenční skenovací kalorimetrie; Infračervená spektroskopie; Ramanova spektroskopie; Vazebné uspořádání; Optické vlastnosti; Index lomu; Optická šířka zakázaného pásu; Monochromatické světlo; Foto-indukované změny; Foto-tmavnutí; Kinetika relaxace.

## Summary

Bulk glasses  $\text{Ge}_x\text{As}_x\text{S}_{1-2x}$  ( $0.0833 \leq x \leq 0.3$ ) were studied in the first part of this work. The glasses were prepared by quenching in water. The softening temperature of prepared glasses increases while the optical gap decreases with an increase in  $x$ . Microcrystalline sulfur was identified in some sulfur over-stoichiometric glasses and presence of arsenic clusters was indicated in glasses in the region where  $x > 0.2$  by the gradient annealing experiment. Raman and infrared spectra show relatively complicated structural arrangement of the glasses namely in the region where  $x > 0.182$ , e.g. the presence of  $\text{As}_4\text{S}_3$  molecular entities was identified. Photo-darkening induced by white light indicates maximum in photo-sensitivity for the compositions at around  $x \approx 0.117$  and  $x \approx 0.225$ . Gap states and the states related to Urbach edge were suggested to be responsible for observed photo-darkening. Thermally and optically induced irreversible changes in the optical gap and refractive index for four Ge–As–S amorphous films prepared by thermal evaporation were studied in the second part of this work. The chemical composition, optical gap and refractive index of studied films were ranged simultaneously from  $\text{Ge}_{0.121}\text{As}_{0.172}\text{S}_{0.707}$ , 2.560 eV and 2.21 to  $\text{Ge}_{0.254}\text{As}_{0.294}\text{S}_{0.452}$ , 1.63 eV and 2.81, respectively. It was found that the most sensitive composition to photo-exposition is nearly stoichiometric film  $\text{Ge}_{0.153}\text{As}_{0.201}\text{S}_{0.646}$  (blue shift  $\approx 150$  meV) and that sulfur under-stoichiometric film  $\text{Ge}_{0.254}\text{As}_{0.294}\text{S}_{0.452}$  is practically insensitive to photo-exposition but this one shows the highest thermally induced blue shift of the gap ( $\approx 250$  meV) and considerable thermally induced decrease in refractive index ( $2.85 \rightarrow 2.42$ ). The behaviour of  $\text{Ge}_{0.254}\text{As}_{0.294}\text{S}_{0.452}$  film is qualitatively discussed assuming that network rigidity is responsible for insensitivity to illumination and assuming thermally induced changes in bonding arrangement. Photo-sensitivity for four Ge–As–S annealed films and especially relaxation (self-bleaching) of photo-darkened state of  $\text{Ge}_{0.121}\text{As}_{0.172}\text{S}_{0.707}$ , and  $\text{Ge}_{0.153}\text{As}_{0.201}\text{S}_{0.646}$  annealed films were studied in the third part of this work. Considerable differences in magnitude of photo-darkening and in kinetics of relaxation of photo-darkened state were observed for both of the films. In both cases, the relaxation follows stretched exponential, but more flexible network of former film relaxed significantly faster. It is suggested that the network rigidity may significantly influence the magnitude of photo-darkening and the rate of relaxation of photo-darkened state.

## Keywords

Non-crystalline chalcogenides; Ge–As–S glasses; Amorphous chalcogenide films; Differential scanning calorimetry; Infrared spectroscopy; Raman spectroscopy; Bonding arrangement; Optical properties; Refractive index; Optical band gap; Monochromatic light; Photo-induced changes; Photo-darkening; Relaxation kinetics.