

**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE**

**SYNTÉZA A VLASTNOSTI  
CHALKOGENIDOVÝCH SKEL  
V SYSTÉMU Ag-As-Se**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**AUTOR PRÁCE: Miroslav Bartoš**

**VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.**

**2007**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY  
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
Ag-As-Se CHALCOGENIDE  
GLASS SYSTEM**

**DIPLOMA THESIS**

**AUTHOR: Miroslav Bartoš**

**SUPERVISOR: prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc.**

**2007**

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 10. 5. 2007

Miroslav Bartoš

Poděkování:

Děkuji prof. Ing. Tomáši Wágnerovi, CSc. za odborné vedení této práce, doc. Ing. Vítězslavovi Zimovi, CSc. za trpělivost a ochotu při měření a vyhodnocování elektrických vlastností studovaných vzorků a Ing. Miloši Krbalovi PhD, Ing. Jiřímu Oravovi a Ing. Štěpánovi Stehlíkovi za všestrannou pomoc. Děkuji také celé mé rodině za hmotnou i nehmotnou podporu v průběhu studia.

# Obsah

1. Souhrn.....	7
Summary.....	8
2. Úvod .....	9
3. Teoretická část.....	10
3.1 Chalkogenidová skla.....	10
3.2 Obecné přípravy chalkogenidových skel .....	11
3.3 Skla systému As – Se.....	12
3.3.1 Sklotvornost $As_2Se_3$ .....	12
3.3.2 Struktura $As_2Se_3$ .....	13
3.3.3 Elektrické vlastnosti $As_2Se_3$ .....	15
3.3.4 Termické vlastnosti $As_2Se_3$ .....	16
3.3.5 Optické vlastnosti $As_2Se_3$ .....	16
3.3.6 Chemická odolnost $As_2Se_3$ .....	17
3.4 Elektrické vlastnosti skel .....	17
3.4.1 Iontová vodivost.....	19
3.4.2 Iontová vodivost v krystalických materiálech.....	19
3.4.3 Difúze iontů ve skle .....	20
3.4.4 Mechanismus transportu iontů .....	21
3.4.5 Rozdělení modelů vysvětlující iontovou vodivost.....	22
3.4.5.1 Model silného elektrolytu.....	22
3.4.5.2 Model slabého elektrolytu .....	24
3.4.5.3 Model defektů.....	26
3.5 Optické vlastnosti.....	28
3.6 Aplikace .....	29
3.6.1 Spínače .....	29
3.6.2 Baterie s elektrolytem v pevném stavu .....	30
3.6.3 Paměti.....	31
3.6.4 Litografie.....	31
3.6.5 Přepisovatelná záznamová média (CD - RW, DVD - RW).....	32
3.6.6 Infračervené optické komponenty .....	32

4. Experimentální část.....	34
4.1 Příprava studovaných materiálů.....	34
4.1.1 Výchozí suroviny .....	34
4.1.2 Čištění křemenných ampulí.....	34
4.1.3 Syntéza vzorků .....	34
4.1.4 Úprava vzorků.....	35
4.1.5 Uchovávání vzorků .....	35
4.2 Experimentální metody a přístroje.....	35
4.2.1 Elektrická vodivost.....	35
4.2.1.1 Impedanční spektroskopie .....	36
4.2.1.2 Elektronová vodivost.....	39
4.2.2 Rentgenová difrakční analýza .....	39
4.2.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	40
4.2.4 Měření Ramanových spekter.....	41
4.2.5 Spektrální elipsometrie.....	42
5. Experimentální výsledky.....	44
5.1. Příprava vzorků.....	44
5.2 Elektrické vlastnosti.....	44
5.3 Rentgenová difrakční analýza.....	55
5.4 Termické vlastnosti – metoda DSC .....	57
5.5 Ramanova spektroskopie .....	59
5.6 Spektrální elipsometrie .....	60
6. Diskuze.....	64
7. Závěr.....	69
8. Literatura.....	71

## 1. Souhrn

Hlavním cílem diplomové práce je studium elektrických, termických, optických vlastností a struktury připravených skel.

V této práci jsou shrnuty výsledky studia objemových vzorků chalkogenidových skel systému  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ , kde  $x = 0 - 25$  at. %. Objemové vzorky byly připraveny s krokem 4 % a do původní řady byly později doplněny vzorky s obsahem stříbra 2, 6, 10, 14 a 25 at. %. Jako výchozí suroviny byly použity prvky s čistotou 5N a syntéza objemových skel byla provedena v evakuovaných křemenných ampulích.

Elektrická vodivost ve střídavém poli byla studována pomocí impedanční spektroskopie. Byly získány závislosti celkové vodivosti (iontové a elektronové) na teplotě. Ty byly vyneseny do Arrheniovských grafů v závislosti  $\ln\sigma T$  vs  $1/T$ . Byly vypočteny hodnoty aktivačních energií elektrické vodivosti (0,45 – 0,85 eV) v závislosti na obsahu stříbra. Hodnota čistě elektronové vodivosti byla získána měřením ve stejnosměrném poli za použití blokujících elektrod. Podíl čistě elektronové vodivosti se pohybuje mezi 50 – 100 % v závislosti na obsahu stříbra v objemovém vzorku.

Amorfní vzorky byly pomocí rentgenové difrakční analýzy určeny v rozsahu 0 – 14 at. %. Vzorky s vyšším obsahem stříbra byly semikrystalické nebo krystalické. Zabudování stříbra do struktury bylo potvrzeno Ramanovou spektroskopií.

Termické vlastnosti byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Získané údaje nám poskytly informace o teplotě skelného přechodu  $T_g$ , teplotě krystalizace  $T_c$  a teplotě tání  $T_m$ .

Závislosti indexu lomu, extinkčního koeficientu a velikosti optické šířky zakázaného pásu byly získány metodou spektrální elipsometrie.

Získané výsledky byly porovnány s již dříve studovanými objemovými vzorky systémů  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$  a  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{100-x}$ .

## Summary

The aim of this diploma thesis is a study of electrical, thermal, optical and structure properties of undoped and silver doped chalcogenide bulk glasses. The studied composition of bulk chalcogenide glass was  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{Se}_{0.67})_{100-x}$  where  $x = 0 - 25$  at. % of Ag. Silver was added into the bulk glasses in 4 at. % steps. The original silver content was extended and furthermore the glasses with silver content 2, 6, 10, 14 and 25 at. % were studied. The bulk glasses were synthesized in silica ampoules from 5N pure elements.

Electrical transport properties were studied by an alternating current (AC) – impedance spectroscopy and direct current (DC) conductivity measurements. The activation energies of AC conductivity (ionic and electric) were read as a slope of Arrhenius linear plot of  $\ln\sigma T$  vs  $1/T$ . The plot of activation energies (0.45 – 0.85 eV) in dependence of silver content was finally done. The value of pure electrical conductivity was obtained by DC conductivity measurements using blocking electrodes. The contribution of pure electrical conductivity was 50 – 100 % according to silver content in the bulk glass.

X-ray diffraction analysis approved the amorphous state of glasses in the range of 0 – 14 at. % of Ag. With increasing silver content the glasses tend to be semi- or fully crystalline. The Raman spectroscopy revealed structure changes with adding of silver into the glasses.

The differential scanning calorimetry allowed us to measure thermal properties i.e. glass transition temperature  $T_g$ , crystallization  $T_c$  and melting temperature  $T_m$ .

Optical properties and optical parameters index of refraction, extinction coefficient and optical band gap energy were calculated from spectral ellipsometry measurements.

The results of this study were compared with previous studied bulk glasses  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}$  and  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.335}\text{Se}_{0.335})_{100-x}$ .



## 2. Úvod

První publikace týkající se neoxidových skel byla vydána již v roce 1870, s intenzivním studiem chalkogenidových skel se však začalo až v 50. letech minulého století. I v současnosti je jejich studium aktuální a přináší nové poznatky pro budoucí aplikace. Jejich studiem se zabývá i Katedra obecné a anorganické chemie na Fakultě chemicko–technologické v Pardubicích. Z technického hlediska jsou mnohem mladší než skla na bázi oxidu křemičitého. Důvod je v obtížnosti jejich přípravy. Chalkogenidová skla se obvykle připravují v evakuovaných křemenných ampulích přímou syntézou z vysoce čistých prvků při teplotách do 1000 °C. V porovnání s oxidovými skly mají obecně horší tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti, vyšší index lomu, dlouhovlnnou absorpční hranu posunutou do infračervené oblasti a rozdílné jsou i elektrické vlastnosti. Jejich vodivost může být mnohonásobně zvýšena dotací prvky s vysokou vodivostí jako jsou stříbro a měď. Velká pozornost je věnována i světlem indukovaným změnám vlastností těchto materiálů, hojně v současnosti využívaných k záznamu informací.

Tato diplomová práce je zaměřena na studium objemových vzorků skel o složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ , kde  $x$  se pohybuje v intervalu 0 – 25 at. %. U připravených skel s různým obsahem stříbra byly zkoumány elektrické vlastnosti – elektronová a iontová vodivost, optické vlastnosti – index lomu, extinkční koeficient a velikost optické šířky zakázaného pásu, termické vlastnosti – teplota skelné transformace, krystalizace a tání. Tyto údaje jsou doplněny informacemi o struktuře.

Získané údaje o fyzikálně-chemických vlastnostech mohou přispět k objasnění struktury či mechanismů a zákonitostí vodivosti, jejich souvislostí se strukturou a rozšířit tak oblast použití těchto materiálů v praxi.

## 3. Teoretická část

### 3.1 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou sloučeniny, které obsahují jeden nebo více prvků z VI. skupiny periodické tabulky tzv. chalkogenů (S, Se, Te). Zároveň nesmí obsahovat kyslík, přestože patří v periodické tabulce prvků do stejné skupiny. Mohou být jednosložková (a-S, a-Se), binární či ternární. Často se kombinují s prvky IV. a V. skupiny ( $\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeSe}_2$ , Ge-S-Se, Ge-As-S, Ge-Te-Sb-S apod.).

Rozdíl v elektronegativitách jednotlivých prvků není příliš velký a proto mají vazby v těchto sklech převážně kovalentní charakter. Pásový model chalkogenidových skel je tvořen překryvem elektronů ve vazebných (valenční pás) a protivazebných (vodivostní pás) orbitalech, přičemž svrchní část valenčního pásu je tvořena tzv. lone pairs elektrony – nevazebnými elektrony z p-orbitalů. Elektrické vlastnosti jsou řízeny typem chalkogenidového atomu a modifikovány neuspořádaností struktury [1].

Chalkogenidová skla jsou obecně považována za polovodičové materiály. Šířka jejich zakázaného pásu se pohybuje okolo 2 eV. V případě  $\text{SiO}_2$  je šířka zakázaného pásu asi 10 eV a to řadí  $\text{SiO}_2$  mezi izolanty [2]. Šířka zakázaného pásu klesá v řadě  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$  v důsledku rostoucího kovového charakteru prvků a je obdobná jak u krystalu odpovídajícího složení. Obecně mají skla nižší elektrickou vodivost než krystaly o stejném složení, neboť pohyblivost nositelů proudů je snížena v důsledku přítomnosti lokalizovaných stavů, které se vyskytují v zakázaném pásu, a neuspořádanosti struktury. Volnými nositeli proudů v chalkogenidových sklech jsou díry. Pokud je chalkogenidové sklo dotováno prvky jako stříbro nebo měď, dochází k prudkému zvýšení vodivosti, ale oblast sklotvornosti se snižuje. Vodivost je pro nižší koncentrace dopantu kombinací elektronové a iontové, s rostoucí koncentrací převládá vodivost iontová.

Chalkogenidová skla jsou propustná v infračervené oblasti. Krátkovlnná absorpční hrana se posouvá k delším vlnovým délkám s rostoucí atomovou hmotností chalkogenu. Kromě několika výjimek jako jsou  $\text{GeS}_2$  a  $\text{As}_2\text{S}_3$ , absorbují chalkogenidová skla viditelné světlo v celém rozsahu, následkem čehož se jeví jejich barva jako černá popřípadě červená. Lesklý vzhled je způsoben vysokou reflektivitou [3].

Díky svým specifickým fyzikálně – chemickým vlastnostem našla chalkogenidová skla široké uplatnění v technické praxi. Jedno z nejvýznamnějších uplatnění je v optice. V podobě objemových vzorků se využívají jako součásti optických zařízení pro snímání v infračervené oblasti. V podobě tenkých vrstev, se znalostmi o světlem indukovaných jevech, využíváme všichni chalkogenidová skla v podobě různých médií jako jsou třeba DVD disky. Mezi další důležité aplikace patří holografie. Dotovaná chalkogenidová skla se využívají v oblasti pevných elektrolytů.

### 3.2 Obecné přípravy chalkogenidových skel

Základním předpokladem nejen této, ale každé metody přípravy amorfních materiálů je dostatečně vysoká rychlost chlazení, aby se zabránilo krystalizaci a růstu krystalů. Krystaly jsou termodynamicky stabilnější a proto pokud to podmínky umožní, vzniknou na úkor amorfní fáze. Rychlost krystalizace podchlazené kapaliny závisí na rychlosti nukleace a přechodu částic přes nově vzniklé fázové rozhraní kapalina-pevná látka. Rychlost krystalizace je silně závislá na teplotě podchlazení a viskozitě. Čím vyšší podchlazení, tím snazší je krystalizace, ale se snižující teplotou se zvyšuje viskozita a pohyblivost částic prudce klesá. To souhlasí s praxí, kdy materiál, který tvoří snadno amorfni strukturu má v kapalném stavu při teplotách pod  $T_m$  vysokou viskozitu.

Nejstarší, avšak stále používanou, metodou přípravy objemových skel je přímá syntéza z prvků. Prvky o vysoké čistotě se naváží do křemenné ampule, ta se evakuuje na tlak až  $10^{-6}$  Torrů, zataví a dá do pece. Pro lepší homogenizaci taveniny se používá rotační a nebo kývací pec. Při dostatečně vysoké teplotě prvky roztají a zreagují. Ampuli je možné po vytažení nechat chladnout pomalu na vzduchu, nebo mnohem rychleji okamžitým ponořením do vody či chladícího roztoku. Takto je možné dosáhnout rychlosti chlazení v rozmezí  $10^{-2} - 10^3 \text{ K.s}^{-1}$ . Touto metodou se běžně připravují objemové vzorky o hmotnosti 1 – 10 g. Vzorky o vyšší hmotnosti je možné touto metodou také připravit, ale je nutné si uvědomit, že tak velký objem se již nemůže ochladit v jediném okamžiku celý a dochází ke zpoždění. Proto je rychlost chlazení uvnitř vzorku objemového skla mnohem nižší než rychlost chlazení u stěn ampule. Následkem toho je připravený materiál na povrchu amorfni a uvnitř krystalický. Důležité parametry pro metodu přímé syntézy z prvků jsou teplota, při níž probíhá syntéza, rychlost chlazení, množství vzorku a tloušťka stěn ampule.

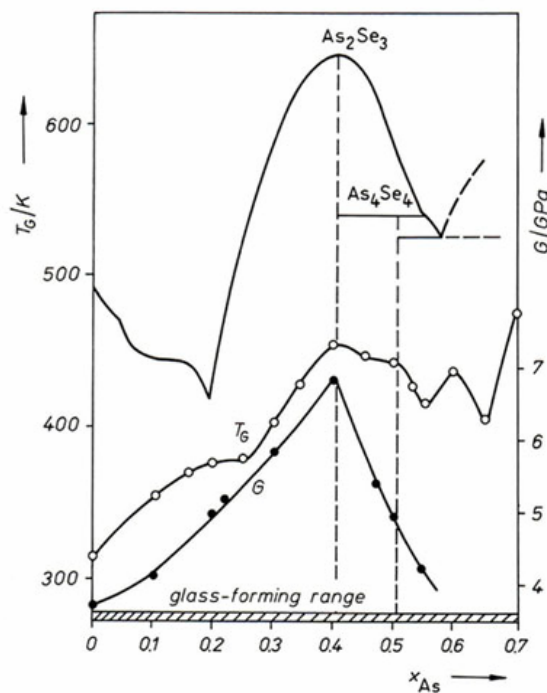
Vzorky obsahující kov vyžadují často rychlosti chlazení mnohem vyšší a to až  $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ . Proto byly vyvinuty techniky, které umožňují takovou rychlost dosáhnout. Těmito technikami je však možné připravit pouze tenké vrstvy. Nejpoužívanějšími technikami jsou napařování, naprašování či pulzní laserová depozice, kde se vzorek pomocí dodané energie převede na atomy, či fragmenty, které se pak deponují na připravený substrát, nebo metoda spin-coating, kdy se na substrát nanese žádaný materiál v podobě roztoku, který se pak rotací substrátu rozprostře.

### **3.3 Skla systému As – Se**

#### **3.3.1 Sklotvornost $\text{As}_2\text{Se}_3$**

Při použití vysoce čistých prvků a navážce 10 – 50 g, je možné v křemenné ampuli a při použití chlazení vzduchem získat sklo až do obsahu 70 % arsenu. Oproti systému As–S je možné skla systému As–Se zakrystalovat vhodnou teplotou. V rozsahu koncentrací 15 – 23 at. arsenu % je možné krystalizaci iniciovat pouhým zvýšením tlaku [4].

Oblast sklotvornosti systému  $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$  je oproti  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  posunuta k většímu obsahu arsenu. Je možné připravit skla od elementárního selenu až po vzorky obsahující 70 at. % arsenu. Fázový diagram spolu s teplotou skelné transformace v závislosti na složení v oblasti sklotvornosti a s údaji o modulu pružnosti ve smyku G je na obr. 3.1. [5].

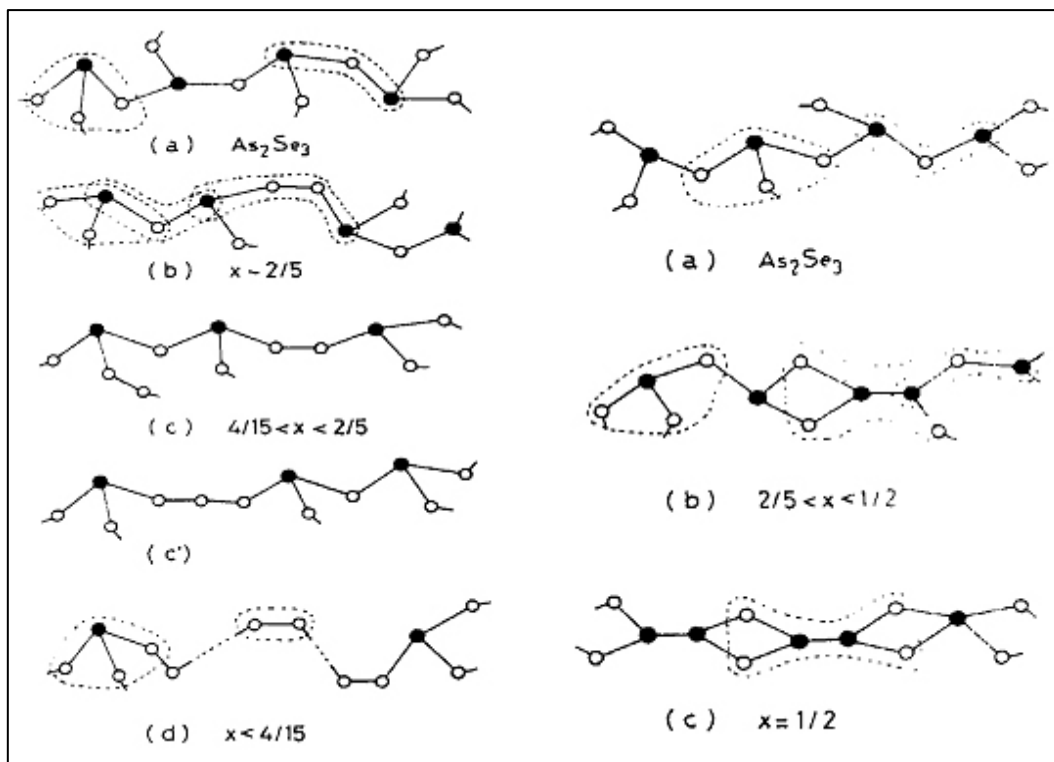


Obrázek 3.1. Fázový diagram s vyznačenou oblastí sklotvornosti systému  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  a závislosti teploty skelné transformace  $T_g$  a modulu pružnosti ve smyku  $G$  na molárním zlomku  $x$  [5].

### 3.3.2 Struktura $\text{As}_2\text{Se}_3$

Měření rentgenové a neutronové difrakce ukázala, že struktura skel v systému As-Se  $x < 0,4$  je velmi podobná systému As-S při stejném složení [6]. Objemová skla a tavenina  $\text{As}_2\text{Se}_3$  mají téměř stejnou radiální distribuční křivku [7]. Prvnímu maximu odpovídá uspořádání na krátkou vzdálenost při 243 pm, což je blízko průměrné hodnoty délky vazby As-Se v krystalickém  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Této oblasti odpovídá experimentálně nalezené průměrné koordinační číslo 2,4, které souhlasí s očekávanou, teoreticky vypočtenou hodnotou  $(0,4 \times 3 + 0,6 \times 2)$ . [5].

Základní strukturální jednotky skel v systému  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  v závislosti na změně obsahu arsenu a selenu ukazuje obr. 3.2.



Obrázek 3.2. Strukturální změny v oblasti bohaté na selen (nalevo) a v arsenem bohaté oblasti (napravo) (tmavý bod je As, světlý Se) [8].

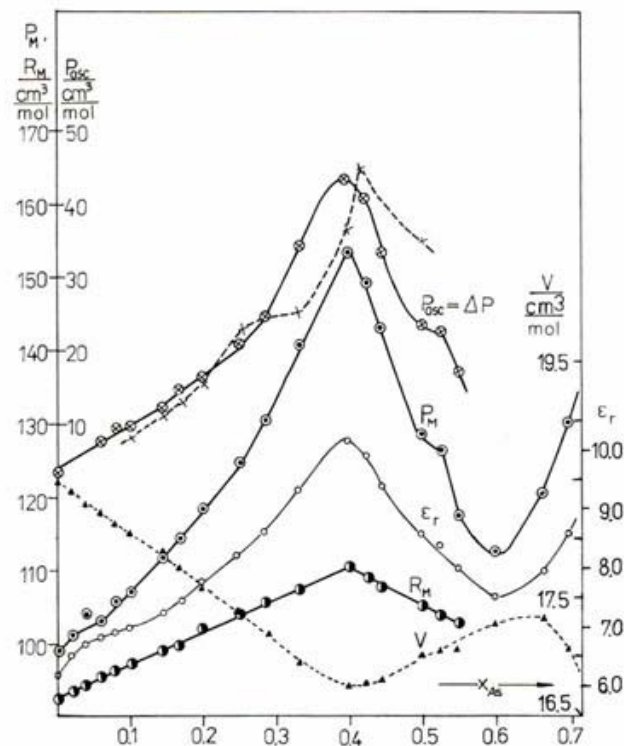
Nejvíce prostudovanou sloučeninou je stechiometrický  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . V krystalickém  $\text{As}_2\text{Se}_3$  je stejně jako v amorfním základní strukturální jednotkou,  $\text{AsSe}_3$  pyramida obr. 3.2. Struktura krystalického  $\text{As}_2\text{Se}_3$  se skládá z vrstev. Každý arsen má pět valenčních elektronů. Tři poskytne do vazeb s nejbližšími atomy selenu a zbylé dva jsou ve formě nevázaného elektronového páru. Selen má valenčních elektronů šest. Dva v s a čtyři v p-orbitalech. Dva z p-orbitalu poskytne do vazby a zbylé dva tvoří tzv. „lone pairs“ [9]. Zaplněný s-orbital se vazby neúčastní.

Výsledkem jsou tři silné kovalentní vazby mezi atomem arsenu a třemi atomy selenu s maximálním podílem iontové vazby 6 %. Jednotlivé vrstvy  $\text{As}_2\text{Se}_3$  jsou navzájem spojeny Van der Waalsovými vazbami s minoritní kovalentní složkou. Minimální vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami je 47,85 nm [10].

### 3.3.3 Elektrické vlastnosti $\text{As}_2\text{Se}_3$

Aktivační energie elektrické vodivosti  $\text{As}_2\text{Se}_3$  je 1,05 eV, respektive 0,9 eV při teplotách nad a pod 200 °C. Jedna z těchto aktivačních energií odpovídá polovině šířky vodivostního zakázaného pásu [11]. Za pokojové teploty má vodivost čistého amorfního  $\text{As}_2\text{Se}_3$  hodnotu  $3 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Pohyblivost nositelů proudů je při této teplotě řádově  $10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . S rostoucím obsahem arsenu roste i hodnota vodivostního zakázaného pásu až na hodnotu 1,73 eV (při teplotě 27 °C) pro skelný  $\text{As}_2\text{Se}_3$ . Další přidavek arsenu vede k dalšímu zvětšení šířky vodivostního zakázaného pásu [12]. Krystalický  $\text{As}_2\text{Se}_3$  má šířku zakázaného pásu 2,0 eV [13].

Jak je vidět na obr. 3.3., jsou dielektrická konstanta, molární objem i molární polarizace funkcí molárního zlomku arsenu.



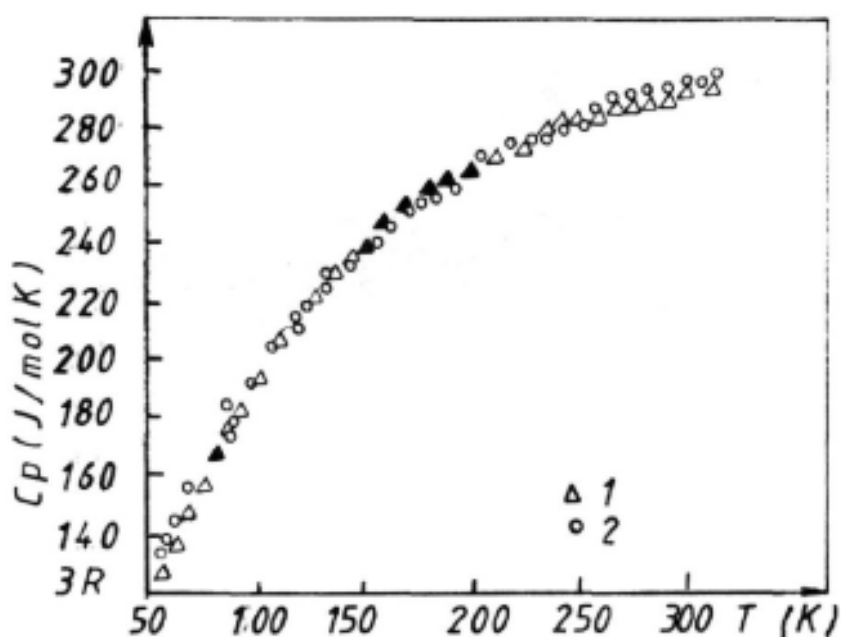
Obrázek 3.3. Dielektrická konstanta  $\epsilon_r$ , molární objem  $V$ , molární polarizace  $P_M$  v závislosti na obsahu arsenu systému  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ [5].

Dielektrická konstanta  $\text{As}_2\text{Se}_3$  je při pokojové teplotě a frekvenci 50 Hz  $10,2 \pm 0,1$  [5, 14].

### 3.3.4 Termické vlastnosti $\text{As}_2\text{Se}_3$

Teplota měknutí objemového vzorku získána z měření DTA je  $180\text{ }^\circ\text{C}$  a teplota tání  $202\text{ }^\circ\text{C}$ . Teplota krystalizace byla pomocí teplotně závislé RTG difrakce stanovena na  $180 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  [15].

Z grafu závislosti měrného tepla na teplotě, který je uveden na obr. 3.4., vyplývá, že hodnoty pro skelnou i krystalickou fázi se prakticky shodují ve velkém rozmezí teplot.



Obrázek 3.4. Experimentální hodnoty měrného tepla  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , 1 – krystalický, 2 - amorfní [14].

Entropie tání chalkogenidových skel roste v řadě  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ . To souvisí se slábnutím vazeb během tání. Pro taveninu je charakteristická vysoká disociace a neuspořádanost. Viskozita taveniny v bodě tání a zároveň sklotvornost klesá v řadě  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ .

Analýza přehřátých par nad taveninami ukázala, že zatímco je  $\text{As}_2\text{S}_3$  stabilní nad teplotou tání,  $\text{As}_2\text{Se}_3$  a  $\text{As}_2\text{Te}_3$  jsou významně disociovány [14].



### 3.3.5 Optické vlastnosti $\text{As}_2\text{Se}_3$

Optická šířka zakázaného pásu systému  $\text{As}_7\text{Se}_3$  je 1,70 eV, zatímco u systému  $\text{As}_2\text{Se}_3$  je to 1,76 eV [16]. Index lomu systému  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$  je uveden v tab. III.I.

Tabulka III.I. Závislost indexu lomu na obsahu arsenu v systému  $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ [14].

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	1
$n_o$	2,43	2,49	2,57	2,66	2,73	2,66	2,61	3,35

Podle Lyubina a kolektivu má index lomu tenké vrstvy  $\text{As}_2\text{Se}_3$  pro vlnovou délku 600 nm hodnotu 2,27 [17].

### 3.3.6 Chemická odolnost $\text{As}_2\text{Se}_3$

$\text{As}_2\text{Se}_3$  dobře odolává agresivnímu prostředí. Je stabilní za přítomnosti vzdušné vlhkosti, ale již méně stabilní v alkalickém prostředí. Rychlost rozkladu  $\text{As}_2\text{Se}_3$  v alkalickém prostředí je určena látkovou výměnou na povrchu a závisí na vlastnostech roztoku. Stabilita skla závisí na charakteru chemické vazby a roste ve směru  $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$  [18].

## 3.4 Elektrické vlastnosti skel

Vysoký stupeň neuspořádanosti skel je spojován s velkým množstvím poruch a vytváří tak vhodné podmínky pro tepelně aktivovanou vodivost. Přeskoky jednovalentních kationtů významně snižují odpor prakticky nevodivých sklotvorných systémů. Oxidy alkalických kovů nebo alkalické chalkogenidy rozrušují v chalkogenidových sklech strukturní síť, což napomáhá iontové vodivosti, pro skla tak charakteristické [19].

Kvůli silným Coulombickým interakcím mobilních kationtů se záporným nábojem aniontů zabudovaných do struktury je pohyblivost vícevalentních kationtů snížena. Vodivost těchto iontů je o několik řádů nižší než u jednovalentních. Díky těmto poznatkům lze připravit skla s extrémně vysokým odporem.

Z nevodivých skel typu izolantu se dají připravit elektronově vodivá skla dvěma hlavními metodami. První způsob je přidání oxidů přechodných kovů do matrice skla, čímž dojde k vytvoření nových energetických hladin uvnitř zakázaného pásu.

Druhý způsob představuje snížení velikosti šířky zakázaného pásu přidáním prvků s nízkou vazebnou energií a s vyšší polaritou vazeb. Ty přispívají nejen v oxidových, ale i v chalkogenidových sklech ke zvýšení elektronové vodivosti. Takovými prvky jsou hlavně polovodičové prvky IV. a V. skupiny a jejich amorfní modifikace.

Pro skla s extrémně vysokým obsahem kovu je typické, že zakázaný pás zmizí úplně a mechanismus vodivosti pak připomíná elektronovou vodivost v kovech [20].

Chalkogenidová skla jsou obecně považována za amorfní polovodiče. Šířka jejich zakázaného pásu se pohybuje v rozmezí 1 – 2,5 eV. Šířka zakázaného pásu klesá v řadě S→Se→Te v důsledku rostoucího kovového charakteru prvků a je obdobná jako u krystalu odpovídajícího složení. Obecně skla mají nižší elektrickou vodivost než krystaly o stejném složení, neboť pohyblivost nositelů náboje je snížena v důsledku výskytu lokalizovaných stavů, které se vyskytují v zakázaném pásu a neuspořádanosti struktury. Majoritními volnými nositeli proudu v chalkogenidových sklech jsou díry.

Stejně jako jiné materiály i elektrické vlastnosti skel podléhají platnosti Ohmova zákona. Jedna z hlavních vlastností je měrná elektrická vodivost  $\sigma$ . Můžeme ji interpretovat jako výsledek součinu koncentrace volných nositelů proudů  $n$ , náboje těmito nositeli přenášeného  $e$  a mobility těchto nositelů  $\mu$

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (3.1)$$

V případě nekovových materiálů se pak teplotní závislost řídí Arrheniovým vztahem v celém rozsahu teplot. Rasch a Hinrichsen pak tuto skutečnost vyjádřili jako empirickou rovnici

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right) \quad (3.2)$$

kde  $\sigma$  je vodivost při jiné než standardní teplotě,  $\sigma_0$  vodivost při standardních podmínkách a  $E_\sigma$  je aktivační energie.

Tvar rovnice je důsledkem exponenciální závislosti výskytu nositelů náboje – elektronů a děr – na teplotě. Jinou alternativou hlavního mechanismu přesunu náboje jsou přeskoky nositelů mezi lokalizovanými centry, z čehož vyplývá, že počet nositelů

je považován téměř za konstantní, zatímco mobilita je teplotně závislá. Typ nositele – elektrony, díry, ionty – souvisí se složením a strukturou amorfni látky.

Časová závislost velikosti transportovaného náboje v amorfních látkách závisí na vnějším elektrickém poli. To může být dvojího typu – stejnosměrné a střídavé. Hodnota proudu se při použití stejnosměrného pole časem ustálí na konstantní hodnotě. Elektronová či děrová vodivost se s časem nemění, ale pohyblivé ionty se nakonec shluknou u jedné elektrody a dále k vodivosti nepřispívají. Proto příspěvek iontové vodivosti klesá, až zmizí docela. Měření ve střídavém poli dovoluje měnit podmínky měření napříč širokým rozsahem frekvencí. Již byly publikovány výsledky měření v rozsahu od  $10^{-6}$  do  $10^{16}$  Hz [20].

### 3.4.1 Iontová vodivost

Iontová vodivost ve sklech byla objevena v 19. století. Od té doby bylo dosaženo významného pokroku v teoretickém pochopení i v praktických aplikacích skelných iontově vodivých systémů. Nicméně mechanismus iontové vodivosti neuspořádaných pevných látek je nutné studovat nejen s využitím tradičních makroskopických metod (měření elektrické vodivosti ve stejnosměrném a střídavém poli, sledování difúze a transportu iontů), ale je nutné využít i techniky ke studiu struktury. V dnešní době jsou pro pokusné účely jako dopanty pro zajištění iontové vodivosti chalkogenidových skel nejvíce užívanými prvky stříbro a měď. Možnost zabudovat do skla řádově až desítky procent nám dává možnost změny vodivosti až o 5 řádů, v důsledku čehož se mění hodnoty transportu kationtů o více než 10 řádů [21].

Stejnoseměrné elektrické napětí je možné měřit pomocí nepolarizovatelných elektrod stejně jako u roztoků, tavenin solí nebo amalgamů. Potenciálové bariéry na hranicích vrstev jsou překonány při použití dostatečně vysokého napětí. Měření je též možné provést s platinovými elektrodami, při použití nižší proudové hustoty. Možné obohacování nebo ochuzování v důsledku přesunu iontů pak při prvním přiblížení může být zanedbáno. Je však nutné počítat s tím, že materiál s velmi nízkou vodivostí potřebuje k dosažení rovnováhy velmi dlouhý čas a to i v řádu dní a proto je preferováno měření s využitím střídavého pole. Tímto měřením jsme schopni získat reálnou a imaginární část dielektrické konstanty a vodivost bez příspěvku iontové složky [22].

### 3.4.2 Iontová vodivost v krystalických materiálech

Iontová vodivost je dobře známá v pevných krystalických iontových látkách [23, 24], kde kation nebo anion (někdy oba) mohou za jistých okolností vést elektrický proud. Mechanismy umožňující iontovou vodivost jsou dva – bodová porucha a roztavená podmřížka.

V prvním případě je pohyb iontů vyvoláván tepelně aktivovanou tvorbou dvojic defektů. Buď Schottkyho typu (vakance po kationtu nebo aniontu, např.: v alkalických halogenidech ) nebo Frenkelova typu (vakance iontu nebo ion v intersticiální poloze např. v halogenidech stříbra). Vodivost je v tomto případě tepelně aktivována.

V druhém případě počet iontů jednoho typu převyšuje počet dostupných míst v jeho podmřížce (distribuce iontu je proto vysoce neuspořádaná) a následkem toho velké množství iontů vede proud s nižší aktivační energií než v prvním případě.

Mechanismus transportu iontů ve sklech není zatím úplně objasněn. Hlavním důvodem je neuspořádanost struktury skla. [25].

### 3.4.3 Difúze iontů ve skle

Ve sklech se mohou pohybovat kationty i anionty. Jednovalentní kation má k difúzi největší předpoklady. Nejmenší ion  $\text{Li}^+$  a nejlépe deformovatelný ion  $\text{Ag}^+$  mají nejlepší iontovou vodivost ze všech. Nejlepší z FIC (fast ion conducting) skel mohou mít iontovou vodivost srovnatelnou s krystalickými supra-iontovými vodiči. Zatím největší zjištěné vodivosti ve sklech bylo dosaženo jejich dopováním ionty  $\text{Ag}^+$  nebo  $\text{Li}^+$ , jejichž jodidy jsou v krystalickém stavu samy o sobě supra-iontovými vodiči. Přídavek např.  $\text{AgI}$  vede k velkému zvýšení vodivosti. Vodivost původních skel není příliš vysoká, ale po přidání velkého množství  $\text{AgI}$  dosahuje hodnot okolo  $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ . Ačkoliv jsou tato skla fotocitlivá, nejsou hydrokopičká a jsou snadno zpracovatelná. Vysoká iontová vodivost je pravděpodobně způsobena vysokou koncentrací velmi pohyblivých kationtů a přítomností velkých, snadno polarizovatelných aniontů jako  $\Gamma^-$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{Se}^{-2}$ . Sklovité FIC materiály mají několik výhod oproti jejich krystalickým analogům. Vedení elektrického proudu je v amorfních materiálech izotropní, kdežto v mnoha krystalových iontových vodičích (např.:  $\text{Na} - \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) se iontové vedení uskutečňuje přednostně v přesně stanovených směrech krystalové mřížky.

Složení skla a amorfních látek se může také měnit v širokém rozsahu, čímž umožňuje systematické ovládání některých fyzikálních vlastností.

Pro teploty pod skelným přechodem  $T_g$  se iontová vodivost všech skel také řídí Arrheniovým zákonem (rovnice 3.2).

Kdežto pro  $T > T_g$  je pozorováno nearrheniovské chování a teplotní závislost je pak dána vztahem typu Vogel - Tammann - Fulcher [26].

### 3.4.4 Mechanismus transportu iontů

Iontová vodivost jako taková může být popsána vztahem

$$\sigma = nq\mu \quad (3.3)$$

kde  $n$  je koncentrace pohyblivých iontů nesoucích náboj  $q$  a  $\mu$  je pohyblivost těchto iontů. Jednoduchý výraz pro vodivost může být získán za předpokladu, že pohyb iontů v poli nastane tepelnou aktivací a projeví se přeskoky mezi sousedními místy ve struktuře. Působením elektrického pole se sníží energie jednoho místa o ekvivalentní množství  $qEa$ , kde  $a$  je vzdálenost obou míst. Pak se pravděpodobnost iontových přeskoků ve směru pole zvyšuje a množství iontů pohybujících ve směru pole (vztaženo na objem) pak je

$$\phi = \frac{nqaEv_0}{6k_B T} \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \quad (3.4)$$

kde  $W$  je aktivační energie pohyblivosti, tj. energetická bariéra mezi dvěma místy,  $v_0$  je předexponenciální faktor ve vyjádření rychlosti přeskoků (v podstatě se jedná o vibrační frekvenci iontu chyceném v potenciálové jámě), za předpokladu že  $qEa \ll k_B T$ . Proudová hustota je  $j = qa\Phi$ , a iontová vodivost je pak dána vztahem  $\sigma = j/E$  Z toho vyplývá

$$\sigma = \frac{nq^2 a^2 v_0}{6k_B T} \exp\left(\frac{-W}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

Tento vzorec předpokládá lineární závislost  $\ln(\sigma T)$  vs.  $T$ . Koncentrace iontových nosičů může sama o sobě být aktivována tepelně

$$n = n_0 \exp(-E_c / k_B T) \quad (3.6)$$

A tedy aktivační energie stejnosměrné vodivosti je obecně dána vztahem

$$E_\sigma = W + E_c \quad (3.7)$$

To by znamenalo, že aktivační energie  $E_c$  a  $W$  jsou ve skutečnosti entalpie a odpovídající entropické členy, spojené s jednotlivými procesy, jsou zahrnuty v předexponenciálních faktorech  $n_0$  a  $\nu_0$ .

### 3.4.5 Rozdělení modelů vysvětlujících iontovou vodivost

Byla navržena celá řada modelů k vysvětlení různých aspektů iontové vodivosti ve sklech, zvláště chování stejnosměrné DC (DC – direct current) vodivosti s aktivační energií  $E_\sigma$  [27]. Pro jednoduchost můžeme dělit tyto teorie do tří kategorií:

- 1) Model silného elektrolytu – předpokládá, že efektivní hustota nositelů  $n$  ve vztahu (3.3) nezávisí na koncentraci iontů nebo na teplotě. Vztah pro pohyblivost  $\mu$  je pak dán jako funkce těchto dvou parametrů.
- 2) Model slabého elektrolytu – předpokládá se naopak nezávislost  $\mu$  na koncentraci a na teplotě, kdežto  $n$  závisí silně na koncentraci i na teplotě.
- 3) Model defektů – využívá studia krystalových iontových vodičů a klade důraz na jednotlivá místa ve struktuře, které se zúčastňují difúzního procesu.

Ačkoliv se jedná o různé modely, jsou mezi nimi určité podobnosti.

#### 3.4.5.1 Model silného elektrolytu

Model silného elektrolytu je také označován jako *Anderson - Stuartův* model [28]. V něm je aktivační energie pro stejnosměrnou vodivost  $E_\sigma$  (nebo pro difúzní koeficient) vyhodnocena v rámci specifického mikroskopického pohledu. Předpokládá se, že kation přeskakuje z obsazeného místa v sousedství záporného iontu, jako je např. nemůstkový atom kyslíku (NBO = non – bridging oxygen) do volného místa blízko dalšího NBO přechodem skrz místo, kde je můstkový atom (BO = bridging oxygen) (viz. obr. 3.5.).

Anderson a Stuart navrhli, že  $E_\sigma$  se skládá ze dvou částí, tj. elektrostatické energie vazby  $E_b$  (spojené s odstraněním kationtu z NBO polohy) a  $E_s$ , energie, která je spojená s pohyblivostí na větší vzdálenosti. Pak  $E_\sigma$  může být zapsána jako  $E_\sigma = E_b + E_s$  nebo

$$E_\sigma = \frac{\alpha Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0} - \frac{2Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (l/2)} + \frac{\pi G l}{2} (r_+ - r_d)^2 \quad (3.8)$$

kde  $Z_+$  a  $Z_-$  jsou náboje kationtu a NBO,  $r_d$  je průchodový poloměr mezi atomy BO,  $G$  je modul pružnosti ve smyku,  $\epsilon$  je dielektrická konstanta prostředí a  $l$  je skoková délka daná vztahem

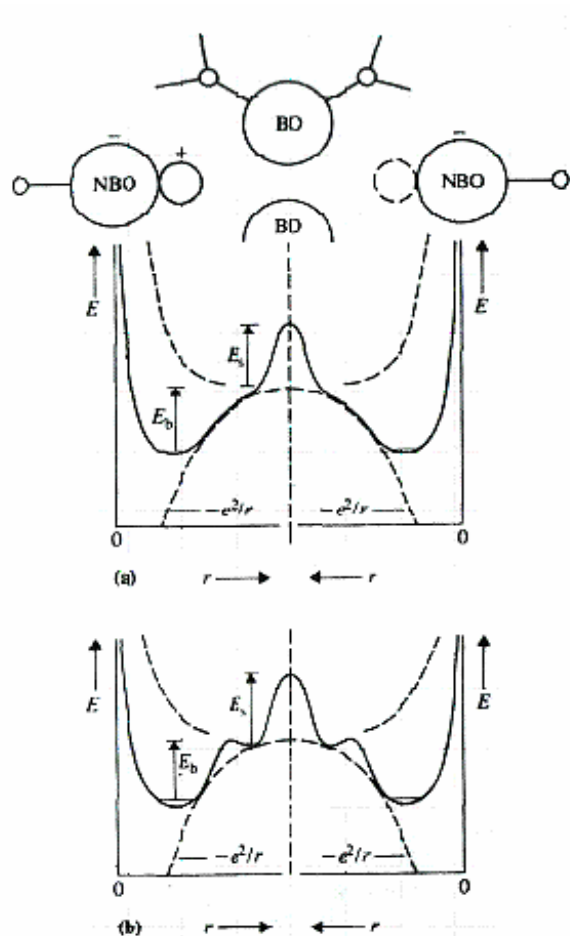
$$l = R - 2r_0 \quad (3.9)$$

kde  $r_0 = (r_+ + r_-)$ , součet poloměrů kationtů a NBO,  $R$  je vnitřní vzdálenost mezi sousedními NBO centry. První část vztahu (3.8) popisující  $E_\sigma$  představuje energii potřebnou k přemístění kationtu z NBO polohy do nekonečné vzdálenosti, zmenšenou o druhou část, což je přitažlivý elektrostatický potenciál kationtu v půli cesty mezi dvěma NBO místy. Součet těchto dvou vztahů se pak rovná elektrostatické energii vazby kladného kationtu v prostoru. Třetí část vztahu (3.8) je deformační energie [29] válcovité jámy (o délce  $l$ ) z poloměru  $r_d$  do  $r_+$ , a reprezentuje napětí spojené s pohybem iontů mezi dvěma místy. Energetické diagramy [30] Anderson - Stuartova modelu jsou znázorněny v konfiguračně - koordinačním modelu na obr. 3.5.

Přeskoková vzdálenost  $l$  ve vztahu (3.9) má ve sklech široký rozsah hodnot a linearitu logaritmické závislosti  $\sigma_{DC}$  na převrácené hodnotě teploty nalezené pro iontově vodivá skla, což naznačuje že jednotlivé hodnoty  $l$  určují pro jednotlivá složení hodnoty  $E_\sigma$ . Elliott [31] doplnil, že pro stejnosměrnou vodivost je dobré volit za  $l$  kritický perkolační poloměr  $r_p$ , který je v trojrozměrném prostoru dán vztahem [32]

$$r_p = \left( 2,7x \frac{3}{4\pi m} \right)^{1/3} \quad (3.10)$$

kde  $n$  je koncentrace takových míst. S rostoucí koncentrací  $n$  (kationtů) klesá podle předpokladu aktivační energie stejnosměrné vodivosti  $E_\sigma$ , jak můžeme vidět ve vztahu (3.8), což vede k výraznému nelineárnímu vzrůstu  $\sigma$  s rostoucím obsahem modifikátoru [30].



Obrázek 3.5. Konfiguračně – koordinační diagram pro a) model silného elektrolytu – Stuart a Anderson, a pro b) model slabého elektrolytu - Ravaine a Souquet [33].

Model silného elektrolytu také vysvětluje, proč např. nahrazením atomu kyslíku sírou za vzniku sulfidu vede k značnému zvýšení iontové vodivosti [34]. Podle modelu silného elektrolytu dochází ke snížení aktivační energie spojené se zvýšením dielektrické konstanty  $\varepsilon$  (3.8) začleněním více polarizovatelného sulfidického iontu do struktury.

### 3.4.5.2 Model slabého elektrolytu

Model slabého elektrolytu, který navrhli Ravaine a Souquet [35], se narozdíl od Anderson-Stuartova modelu opírá o obecné termodynamické principy a tedy nezahrnuje mikroskopický mechanismus. Důležité v tomto přístupu je pozorování velkého vzrůstu



iontové stejnosměrné vodivosti způsobené přidáním modifikátorů nebo dopováním solemi MX (např.:  $M^+ = Li^+$ ;  $X^- = I^-$ ) doprovázené velkým zvýšením aktivity modifikátoru  $a_{MX}$ . Ve sklech se předpokládá následující rovnováha



Předpokládá se, že ne každý kation je mobilní. Rovnovážná disociační konstanta reakce (3.11) může být popsána také tímto způsobem

$$K = \frac{[a_{M^+}][a_{X^-}]}{a_{MX}} = \frac{\gamma_{M^+} + \gamma_{X^-} [M^+][X^-]}{a_{MX}} \quad (3.12)$$

kde  $\gamma$  je aktivitní koeficient a kde  $[M^+] = [X^-]$ . Náhradou  $[M^+] \equiv n$  z (3.12) do (3.3) dostaneme

$$\sigma = F\mu K^{1/2} a_{MX}^{1/2} \quad (3.13)$$

kde  $F = q / (\gamma_{M^+} + \gamma_{X^-})^{1/2}$ .

Disociační konstanta  $K$  může být přepsána ve formě (Kone a Souquet) [36]

$$K = \exp(-\Delta G_{dis}^0 / k_{\beta} T) = \exp(-\Delta H_{dis}^0 / k_{\beta} T) \exp(\Delta S_{dis}^0 / k_{\beta} T) \quad (3.14)$$

a aktivita MX může být vyjádřena pomocí dílčí volné energie  $\Delta \bar{G}_{MX}$

$$a_{MX} = \exp(\Delta \bar{G}_{MX} / k_{\beta} T) = \exp(\Delta \bar{H}_{MX}^0 / k_{\beta} T) \exp(\Delta \bar{S}_{MX}^0 / k_{\beta} T) \quad (3.15)$$

Použitím teplotní závislosti pohyblivosti dané ve vztahu (3.5) lze předpovídat celkovou aktivační energii iontové vodivosti

$$E_{\sigma} = \frac{1}{2} (\Delta H_{dis}^0 - \Delta \bar{H}_{MX}^0) \quad (3.16)$$

Teorie slabého elektrolytu předpokládá, že dominantní část v tomto vztahu je disociační entalpie  $\Delta H_{dis}$ , pohyblivost je prakticky nezávislá na teplotě a není ani funkcí množství modifikátoru.

Ačkoliv se zdá, že modely silného a slabého elektrolytu nemají mnoho společného, tak Martin a Angell [30] navrhli koordinačně – konfigurační schéma pro model slabého elektrolytu (obr. 3.5. (b)), které je velmi podobné schématu pro model silného elektrolytu (obr. 3.5. (a)), s výjimkou malých energetických bariér neznámého strukturního původu oddělující vyšší a nižší energetické stavy. Na obr. 3.5. (a) je  $E_b$  ekvivalentní polovině disociační energie  $\Delta H_{\text{dis}}/2$  a deformační energie  $E_s$  je důvodem existence aktivační energie pohyblivosti  $W$ .

### 3.4.5.3 Model defektů

Teorie založené na existenci poruch pro vysvětlení mechanismu iontového transportu ve sklech silně závisely na výsledcích studií získaných pro migrace iontů iontovým krystalem, kde se difúze uskutečňuje přes defekty zahrnující vakance nebo intersticiální polohy. Ion v intersticiální poloze se může pohybovat přímým mechanismem zahrnující pohyb mezi sousedními intersticiálními polohami, nebo nepřímým mechanismem, kdy dojde k vytlačení iontu z mřížkové polohy iontem, který byl původně intersticiální. Současná existence mobilních a nemobilních iontů předpokládaná v modelu slabého elektrolytu je lehce pochopitelná v intersticiálním pohledu, kde mobilní ionty mají malé rozměry a snadno difundují přes intersticiální polohy. Jako u iontové vodivosti může být vodivostní difúzní koeficient  $D_\sigma$  definován pomocí Nernst-Einsteinova vztahu

$$D_\sigma = k_B T \sigma / nq^2 \quad (3.17)$$

Obecně difúzní koeficient značených iontů  $D^*$  není shodný s  $D_\sigma$ , jestliže jsou korelační efekty důležité, jsou koeficienty ve vzájemném vztahu, který se nazývá Havenův poměr

$$H_R = D^* / D_\sigma \quad (3.18)$$

kde  $H_R \leq 1$ . V krystalických materiálech, kde defektové transportní procesy mohou být lehce charakterizovány s ohledem na přesně definovanou mřížku, je tento poměr počítán pro určitou krystalovou strukturu [37], dávající následující vztahy [38]

$$H_R = 1 - \frac{2}{Z} \quad (3.19)$$

pro vakance a

$$H_R = 2 \left( \frac{r_t}{r_q} \right)^2 \left[ 1 - \left( \frac{1}{Z} \right) \right] \quad (3.20)$$

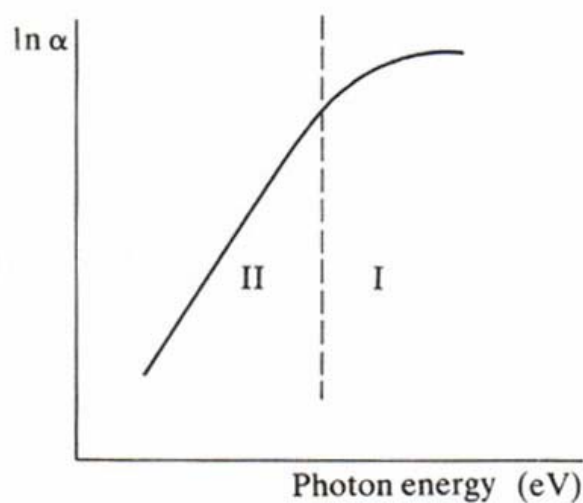
pro intersticiální mechanismus, kde  $r_t$  a  $r_q$  jsou skokové vzdálenosti značkováného atomu a příslušného náboje a  $Z$  je počet sousedních zúčastněných míst. Pro přímý intersticiální proces je  $H_R = 1$ . Hodnota Havenova poměru se liší od 1 díky korelačnímu efektu při difúzním procesu značených atomů. Tedy procesu, kde jisté typy skoků zamezují následujícím skokům. V přímém intersticiálním pohybu se atomy pohybují náhodně, a tak je korelační faktor jednotkový. Tak můžeme v zásadě měřením  $H_R$  identifikovat mechanismus difúze.

Nicméně pro difúzi atomů v nekystalických pevných sklech není tento přístup vhodný, jelikož přesné hodnoty  $H_R$  závisejí na geometrii skokového procesu, která není v amorfních látkách obecně známá. Navíc hodnota hustoty iontových nositelů náboje  $n$  ve vztahu (3.17) bývá často nejistá.

Dále není jasné, jak jsou intersticiální nebo vakanční defekty definovány v amorfní látce. Havenův poměr byl pro velký počet iontově vodivých skel odhadnut experimentálně, zvláště pro křemičitá skla [39, 40]. Bylo zjištěno, že pro nižší koncentrace alkalického iontu je  $H_R = 1$ , kdežto při větších koncentracích alkalické látky Havenův poměr klesá až k hodnotě  $H_R = 0,3 - 0,4$ . Jain a kolektiv [38] navrhli model odpovídající tomuto pozorování. Předpokládali, že kladné intersticiální polohy se skládají z mnoha ekvivalentních pozic kolem každého NBO, ke kterému je přidružený další kation [41]. Při nízkých koncentracích je difúzní pohyb hlavně přímého intersticiálního typu mezi intersticiálními polohami kolem různých NBO míst. Jak se koncentrace zvyšuje, budou interakce kation – kation způsobovat vzájemnou korelaci, čímž se bude  $H_R$  snižovat.

### 3.5 Optické vlastnosti

Pro mnoho amorfních polovodičů je hodnota optického zakázaného pásu v intervalu 1 – 3 eV. Z toho vyplývá, že je možné na přeskoky z valenčního do vodivostního pásu použít již světlo z viditelné oblasti, které může dodat elektronům pro přeskok dostatečnou energii. Pro izolátory jako je třeba  $\text{SiO}_2$  ( $E_g$  je asi 10 eV) viditelné světlo nestačí. Obvyklý průběh závislosti absorpce světla na použité energii záření u amorfních polovodičů je znázorněn na obr. 3.6.



Obrázek 3.6. Schématické zobrazení optické absorpce v amorfním polovodiči – oblast I mezipásová interakce, oblast II Urbachova hrana [42].

Oblast absorpce je rozdělena do dvou částí podle dodávané energie, která je menší a nebo větší než pás zakázaných energií. Důvodem tohoto dělení jsou různé mikroskopické mechanismy odpovědné za chování v každé z částí. Chování v oblasti nízké energie (Urbachova hrana) souvisí s defekty ve vlastní látce. Tyto defekty způsobují v oblasti zakázaného pásu výskyt hladin tzv. lokalizovaných stavů, na kterých se může zachytit excitovaný elektron, přestože jeho energie není dostatečná k překonání celého zakázaného pásu. Dochází tak k absorpci, která se stále zvyšuje (hladin, na které elektrony dosáhnou je stále více), až nakonec mají energii dostatečnou k překonání zakázaného pásu a dojde tak k úplné absorpci [42].

Oblast vyšších energií odpovídá přeskokům elektronů mezi rozprostřenými stavy valenčního a vodivostního pásu. Tuto oblast lze popsat Taucovou mocninou závislostí [43].

Hlavními sledovanými optickými vlastnostmi jsou propustnost, reflektivita, absorpce (hodnota extinkčního koeficientu), index lomu a velikost optické šířky zakázaného pásu.

Základním vztahem pro výpočet propustnosti je  $T = I_T/I_0$ , kde  $I_T$  je prošlá intenzita záření a  $I_0$  je původní intenzita. Propustnost je však závislá na odrazivosti i na absorpčním koeficientu. Pak pro propustnost planoparalelní desky použijeme vztah

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.21)$$

Z toho je možné při experimentálně změřené propustnosti a odrazivosti dopočítat hodnotu absorpčního koeficientu. Protože víme, že hodnoty absorpčního koeficientu se pohybují řádově v tisícinách  $\text{cm}^{-1}$ , můžeme exponenciální člen ve jmenovateli zanedbat (jeho pokles je mnohem rychlejší než je tomu u čitatele) a dostaneme tak vztah

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.22)$$

Propustnost je významně ovlivněna použitou vlnovou délkou světla, jak již bylo uvedeno v souvislosti s Urbachovou hranou [44].

## 3.6 Aplikace

Aplikací nedotovaných i stříbrem dotovaných chalkogenidových skel existuje celá řada. Nedotovaná se používají především v oblasti infračervené optiky, dotovaná pak v oblastech optických a elektrických pamětí, vlnovodů, pevných elektrolytů, fotoresistů či nelineárních optických prvků.

### 3.6.1 Spínače

Jednou z nejdůležitějších aplikací elektricky vodivých chalkogenidových skel jsou spínače s pamětí a bez paměti. Spínací efekt je znám už dlouho. Proud, kontrolovaný negativním odporem (příbuzná vlastnost) byl objeven v boru již v roce 1913. Spínání bylo objeveno v polykrystalickém materiálu jako třeba oxid nikelnatý, sulfid antimonitý

nebo monokrystal GaAs. U amorfních látek objevil spínací efekt Ovshinsky v roce 1959 [45]. V roce 1962 Pearson [46] uvedl možnost, jak získat spínací efekt ve sklech systému As – Te. Zájem o spínací efekt v chalkogenidových materiálech významně rostl od roku 1968, jako následek Ovshinského publikace o spínači později nazvaném jako „ovonic switch“ [47].

Spínací efekt obsahuje ostrý přechod mezi vysokým a nízkým odporem materiálu při aplikaci dostatečně silného elektrického pole. Byly popsány dva druhy spínačů – prahové spínače a paměťové (bistabilní) spínače.

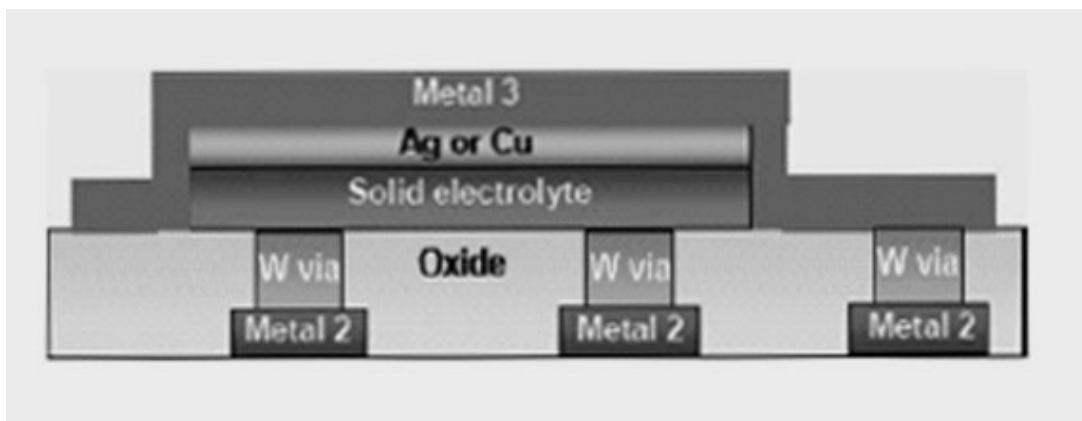
Spínač se nazývá prahovým spínačem, pokud návrat do počátečního vodivého stavu je spuštěn snížením hodnoty elektrického pole nebo jeho úplným vypnutím. Pokud se vrací do původního stavu působením krátkého proudového pulsu, pak se jedná o paměťový spínač [48].

### **3.6.2 Baterie s elektrolytem v pevném stavu**

Vlastnosti skelného iontového vodiče jsou důležité a v praxi zajímavé. Skla jsou vhodná pro velké množství elektrických a elektrochemických aplikací a jsou důvodem obnoveného zájmu o pochopení mechanismu iontové vodivosti a to obzvláště u chalkogenidových skel. Chalkogenidová skla obsahující stříbrné ionty jsou zvláště zajímavá, protože jejich vodivost může při pokojové teplotě dosáhnout až  $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nejvyšší vodivosti ( $0,06 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) bylo dosaženo v systému  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Ag}_2\text{S--AgI}$ . To je důvod využití chalkohalogenidových skel v primárních článcích – bateriích – jako pevného elektrolytu. Thioiodidová skla jsou vysoce vodivá, stabilní proti vlhkosti a snadno tvarovatelná do podoby objemového vzorku nebo tenké vrstvy. Na bázi  $\text{Ag}_3\text{SI}$  bylo vyvinuto mnoho různých skel, které vykazují vysokou pohyblivost stříbrných iontů s následným využitím těchto skel jako pevných elektrolytů. Velkou výhodou pevného elektrolytu je fakt, že jejich teplota tání se pohybuje vysoko nad provozní teplotou a proto z poškozeného článku nevyteče. Další výhodou je možnost tvorby tenkých vrstev a následná možná výroba baterií do integrovaných a mikroelektrických obvodů [49, 50].

### 3.6.3 Paměti

Další neméně důležitou aplikací, navazující na předchozí aplikace, jsou PMC paměti, v anglické literatuře označované jako „programmable metallization cell memory“ [51, 52]. Tato paměťová zařízení, zobrazená na obr. 3.7., mají vertikální strukturu zahrnující tenký film (šířka 50 nm a menší) pevného elektrolytu obsahujícího Ag nebo Cu umístěného mezi Ag nebo Cu anodu a elektrochemicky inertní katodu (př. wolfram). Elektrodepozice v elektrolytu změni vlastnosti zařízení z vysokých odporů na odpor o mnoho řádů nižší. A protože je šířka elektrolytu velmi malá, je možné i při použití velmi malého proudu (několik milivoltů) získat změnu na malém prostoru velmi rychle. Tyto změny mezi stavy s nízkým odporem při průchodu proudu a vysokým odporem bez průchodu proudu je možné cyklovat. Dnes již není žádným problémem vytvořit celé takové zařízení do velikosti 40 nm v průměru [53].



Obrázek 3.7. Kolmý řez schematickým obrázkem struktury vertikálně orientované PMC paměti. Vrstva pevného elektrolytu (solid electrolyte) vložena mezi vrstvu kovu (Ag, Cu) a inertní katodu (W) [54].

### 3.6.4 Litografie

Chalkogenidové materiály mohou být použity jako rezist v různých litografických aplikacích. Ve všech je využito fotostrukturních změn jako základu zobrazovacího procesu. Jako příklad uvádím chalkogenidové sklo, nebo jeho tenkou vrstvu, které po osvětlení dostatečným k vyvolání fototmavnutí vede ke změnám chemických vlastností, které pak významně ovlivní rychlost leptání v alkalických roztocích.

Petkov a kolektiv [55] zjistili, že po expozici systému As-S v podobě tenké vrstvy připravené napařováním dojde až k desetinásobnému zvýšení rychlosti rozpouštění při leptání. Materiál s tímto chováním je základem pro pozitivní litografický proces.

Ačkoliv není přesný mechanismus zodpovědný za toto chování znám, je velice pravděpodobné, že dochází k fotoindukovanému rozrušování vazeb.

Dalším typem litografického procesu je proces založený na fotoindukovaném rozpouštění stříbra v chalkogenidových sklech. V tomto případě je sklo ozařováno světlem o energii podobné velikosti zakázaného pásu a to způsobuje difúzi kovových iontů, obvykle stříbrných, do chalkogenidového skla z rezervoáru bohatého na tento kov. Tímto rezervoárem může být napařená, nebo naprášená tenká vrstva kovu. Toto chování se využívá v negativním litografickém procesu, protože části, kde došlo k difúzi kovu se stávají při leptání pro alkálie nerozpustné. Alternativní metodou je suché leptání pomocí plasmy. I v tomto případě je kovem dotovaná část méně rozpustná. Při expozici tenké vrstvy přes masky s extrémně vysokým rozlišením a ozařováním pomocí elektronového svazku, je možné dosáhnout rozlišení až několik málo desítek nanometrů [50].

### **3.6.5 Přepisovatelná záznamová média (CD - RW, DVD - RW)**

Základem této technologie je opticky indukovaná změna materiálu. Aktivní vrstvou CD a DVD disků je velmi tenká vrstva (do 20 nm) materiálů na bázi Ge-Sb-Te a Ag-In-Sb-Te. Další vrstvy mají funkci nosnou, pomocnou (odvod tepla) nebo ochrannou. Čisté médium bez dat je celé v krystalické formě. Působením laseru (u CD červený a u DVD modrý) dochází k lokálnímu zahřátí a následné amorfizaci = zápis dat. Amorfní forma se od krystalické liší svými optickými vlastnostmi (index lomu, reflektivita). Pak je možné pomocí laseru o nižší intenzitě tato data číst a nebo vymazat zpětným zakrystalováním. Trendem dnešní doby je snaha o vyvinutí nových materiálů s těmito vlastnostmi, ale s mnohem vyšší rychlostí fázové změny (vyšší rychlost zápisu nebo mazání) a o vyvinutí technologií pro zvětšení hustoty zápisu, tedy zmenšení velikosti jednoho bodu, při použití stejných vlnových délek laserů. V dubnu 2006 byl oznámen firmou Panasonic prodej DVD disků s kapacitou 50 GB.



### **3.6.6 Infračervené optické komponenty**

Propustnost v infračervené oblasti je pro amorfni chalkogenidová skla charakteristická. Tyto skla s těžkými anionty se využívají na výrobu optických komponentů infračervených kamer, stejně jako na optická vlákna pro vedení infračervených signálů ve velkém spektrálním rozmezí, např. při měření teploty na obtížných a rizikových místech [56]. Tyto vlnovody jsou také využity ve vývoji nové generace citlivých optických senzorů pro lékařské účely.

## 4. Experimentální část

### 4.1 Příprava studovaných materiálů

#### 4.1.1 Výchozí suroviny

Studovaná chalkogenidová skla byla připravena z prvků polovodičové čistoty:

Stříbro: polovodičová čistota (5N), zdroj firma Aldrich Chemical Company, Inc. – Milwaukee – USA

Arsen: polovodičové čistoty (5N), zdroj firma Laboratoires dela Vielle – Belgie, Povrchová vrstva  $As_2O_3$  byla před vlastní syntézou odstraněna sublimací.

Selen: polovodičové čistoty (5N), zdroj University of Saskatchewan, Kanada

#### 4.1.2 Čištění křemenných ampulí

Pro syntézu použité křemenné ampule byly nejprve naplněny lučavkou královskou (směs  $HNO_3$  a  $HCl$  v poměru 1 : 3) a ponechány stát 24 h. Následně vypláchnuty 3x destilovanou a 3x redestilovanou vodou. Takto vyčištěné ampule byly před použitím vysušeny v sušárně Memmert UM 400 při teplotě  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3 Syntéza vzorků

Objemové vzorky byly připraveny přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty. Jednotlivé složky byly navažovány v požadovaných molárních poměrech do vyčištěných křemenných ampulí, které byly poté evakuovány na zbytkový tlak  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  Pa po dobu 30 minut a následně zataveny. Syntéza vzorků byla provedena v kývací peci tavením při teplotě  $950\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 24 hodin. Teplota v peci byla během procesu tavení kontrolována termočlánkem Cu–Ko. Chlazení vzorků bylo provedeno na vzduchu při pokojové teplotě pro obsah stříbra 0 – 10 at. % a ponořením do studené vody pro obsah 12 – 25 at. %. Objemové vzorky byly temperovány 3 h při teplotě  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a poté volným chladnutím ochlazeny až na pokojovou teplotu.

#### 4.1.4 Úprava vzorků

Objemové vzorky byly nařezány na řezačce s diamantovým kotoučem do tvaru hranolu a následně obroušeny na smirkovém papíře hrubosti 600 do podoby planparalelní destičky. Velikosti vzorků jsou uvedeny v tabulce IV. I.

Pro elipsometrická měření byly připravené hranolky opticky vyleštěny z jedné strany.

Pro rentgenovou difrakční analýzu, Ramanovu spektroskopii a diferenční skenování kalorimetrii byly vzorky nadrceny v achátové třecí misce na prášek.

Tab. IV. I. Rozměry objemových vzorků  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro impedanční měření a DC měření. Vzorek v podobě kvádrů o rozměrech a (délka), b (výška), c (šířka).

Obsah Ag [at. %]	Rozměry [mm]		
	a	b	c
2	9,97	7,52	1,90
4	9,34	6,73	1,63
6	7,20	6,68	1,80
8	9,90	9,11	1,90
10	6,95	7,32	1,31
12	8,54	7,47	1,79
14	5,86	8,54	1,34

#### 4.1.5 Uchovávání vzorků

Připravené objemové vzorky byly uchovávány v bezprašných a suchých lékovkách v exsikátoru v temnu při pokojové teplotě a okolní atmosféře.

## 4.2 Experimentální metody a přístroje

### 4.2.1 Elektrická vodivost

U připravených vzorků systému Ag–As–Se se předpokládá smíšená elektrická vodivost – iontová i elektronová (děrová). K měření celkové vodivosti byl použit přístroj Autolab/PGSTAT12. Byly měřeny amorfní vzorky s obsahem stříbra

at. % s krokem 2 %. Vzorčky obsahující 16 – 25 at. % stříbra byly částečně nebo zcela krystalické i při chlazení taveniny ve vodě. Vzorčky s obsahem 2 a 4 at. % stříbra, byly měřeny pro vysoký odpor jen pro teploty 60 °C a vyšší. Hodnoty odporů těchto vzorků pro 25 °C byly získány extrapolací. Dále byla pro tuto řadu vzorků s výjimkou zmíněných 2 a 4 at. % změřena elektronová vodivost ve stejnosměrném elektrickém poli v ustáleném stavu označovaná jako DC metoda.

#### 4.2.1.1 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie je metoda sloužící k určení vodivosti různých materiálů ve střídavém elektrickém poli. Pokud není možné kvůli polarizačním efektům na rozhraní vzorek – elektroda nebo dokonce kvůli polarizačním efektům uvnitř vzorku na hranicích zrn není možné využít konvenční metody pro měření vodivosti ve stejnosměrném poli, uplatní se dobře impedanční spektroskopie.

Impedance  $Z$  jako funkce frekvence  $f$  nebo úhlové frekvence  $\omega = 2\pi \cdot f$  je komplexní veličina, která je složená z reálné a imaginární části

$$Z = Z' + jZ'' \quad (4.1)$$

kde  $j$  je imaginární číslo.

V polárních souřadnicích ji můžeme vyjádřit jako modul impedance  $|Z|$  a fázového úhlu  $\varphi$

$$Z = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi \quad (4.2)$$

Experimentální impedanční data mohou být získána nahrazením ekvivalentním impedančním obvodem vytvořeného z ideálního odporu, kondenzátoru, případně dalších různých obvodových prvků. V takovém obvodu má odpor souvislost s vodivostí vzorku a kondenzátor s procesy polarizace. V Nyquistově diagramu (závislost imaginární části impedance na části reálné při proměnné frekvenci) je ideální obvod skládající se z paralelně zapojeného odporu  $R$  s kondenzátorem o kapacitě  $C$  představován půlkruhem se středem ležícím na ose  $x$ . Celková impedance  $Z$  tohoto obvodu je dána vztahem

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (4.3)$$

V reálném systému, který má difúzně rozložené fyzikální vlastnosti, představuje Nyquistův diagram oblouk se středem pod osou x.

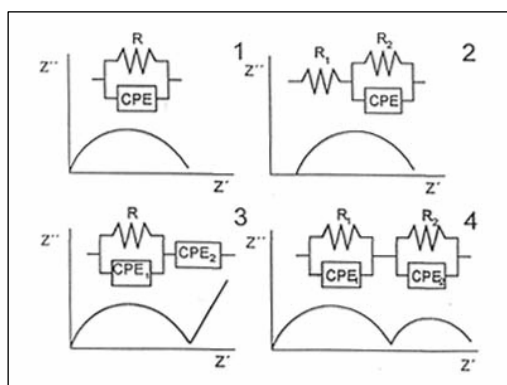
V korespondujícím ekvivalentním obvodu je kapacitance nahrazena tzv. prvkem konstantní fáze (constant-phase element = CPE). Impedance CPE závisí na úhlové frekvenci podle vztahu

$$Z_{CPE} = \frac{R}{(j\omega\tau_R)^\psi} \quad (4.4)$$

kde  $\tau_R$  představuje střední relaxační čas (pro který platí  $\tau_r = \omega^{-1}$ , když  $Z''$  dosahuje maximální hodnoty) a  $\psi = 1 - \alpha$ , kde  $\alpha$  je míra distribuce relaxačních časů  $\tau$ . Celková impedance paralelního R – CPE obvodu je dána vztahem

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega\tau_R)^\psi} \quad (4.5)$$

Impedance komplikovanějších systémů může být popsána vhodnou kombinací obvodových prvků, tj. odporů, kondenzátorů a CPE. Nyquistovy grafy pro různé ekvivalentní obvody jsou zobrazeny na obr. 4.1.



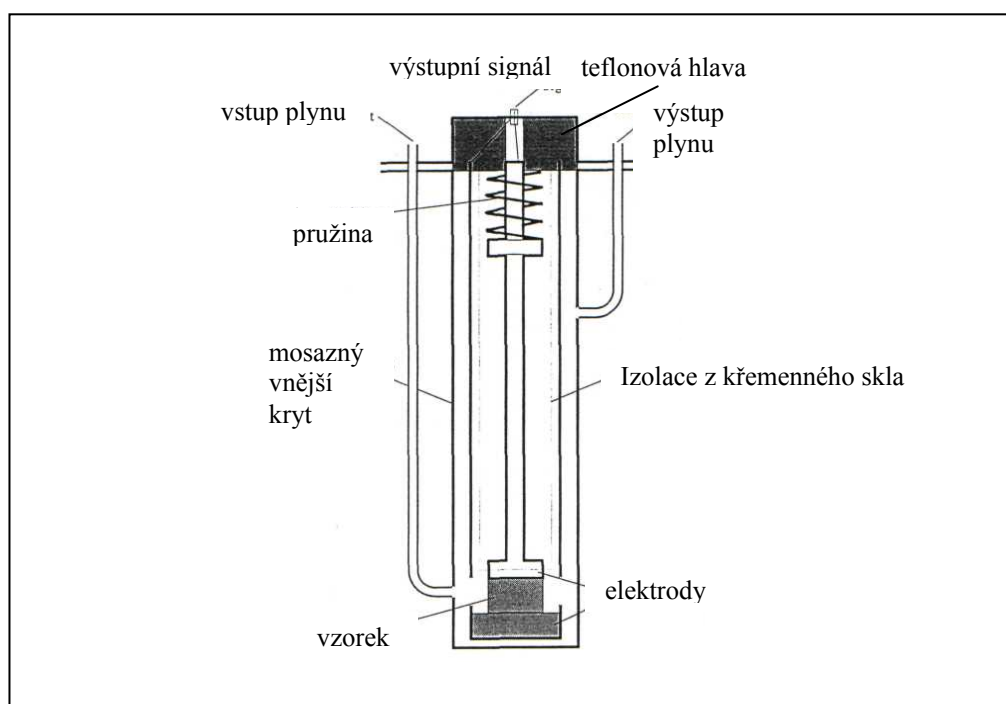
Obr. 4.1. Různé typy impedančních křivek a jim odpovídající ekvivalentní obvody [57].

Ze získaných hodnot odporu  $R$ , který odpovídá odporu vzorku při nulové frekvenci, lze spočítat měrnou vodivost podle vztahu  $\sigma_m = l/R A$ , kde  $l$  je vzdálenost mezi elektrodami (v centimetrech) a  $A$  je plocha elektrod (v centimetrech čtverečních). Měrná vodivost  $\sigma_m$  se obvykle udává v jednotkách Siemens na centimetr ( $S \cdot cm^{-1}$ ).

Přístroj na měření impedance Autolab/PGSTAT12 pracuje v kmitočtové oblasti od 10  $\mu\text{Hz}$  do 1 MHz. Pomocí softwaru FRA byl přímo z měření získán Nyquistův graf a po proložení půlkružnicí byly pomocí tohoto programu dopočítány parametry prvků odpovídajícího obvodu.

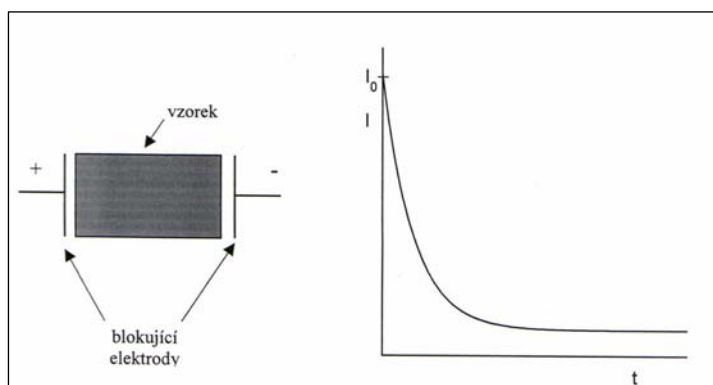
Konstrukce cely pro měření impedance je znázorněna na obr. 4.2. Cella je během měření temperována v olejové lázni, jejíž teplotu hlídá termočlánek. Je tak možné provést měření pro různé teploty. V tomto případě 25 – 100  $^{\circ}\text{C}$ .

Vzorek byl umístěn mezi elektrody impedančního přístroje. Na kontaktní strany vzorku byla naprášena platina. Ve všech případech závislosti imaginární části proti reálné části vykazuje impedance obloukovou křivku. Tento tvar je typický pro střídavou vodivost (AC) pevných iontových vodičů a odpovídá impedanci obvodu skládajícího se z paralelního zapojení odporu R s CPE [57].



#### 4.2.1.2 Elektronová vodivost

Čistě elektronová vodivost byla změřena metodou stejnosměrného napětí (DC metodou). Vzorek byl vložen mezi elektrody a byl vystaven stejnosměrnému napětí o velikosti 0,1 V. Na kontaktních stranách vzorku nanesená platina, která blokovala přenos  $\text{Ag}^+$  iontů ze vzorku a do vzorku. Po vložení stejnosměrného napětí proto dochází k exponenciálnímu poklesu proudu vlivem přesunu iontů ke katodě. Hodnota proudu se po určitém čase (teoreticky v čase  $t = \infty$ ) ustálí na konstantní hodnotě obr. 4.3. Vodivost odpovídající tomuto proudu lze potom pokládat za čistě elektronovou. Všechny ionty podílející na iontové vodivosti se po čase přesunuly ke katodě a dále nevedly proud, takže zbývající vodivost byla čistě elektronová.



Obrázek 4.3. Vodivost ve stejnosměrném poli. Typická závislost proudu na čase při měření iontově vodivých vzorků s blokujícími elektrodami.

#### 4.2.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza [58] je metoda sloužící ke studiu struktury pevných krystalických i nekrystalických materiálů pomocí interakce RTG záření se zkoumanou látkou. Vlnová délka RTG záření je řádově shodná s meziatomovými vzdálenostmi v pevných látkách.

Při dopadu RTG paprsků na krystalovou strukturu dojde k interakci záření s jednotlivými atomy, jeho rozptylu nebo odrazu. Rozptýlené paprsky navzájem interferují a vytvářejí difrakční obrazce. Aby docházelo k zesílení jednotlivých vln a vytvoření difrakčního obrazce, tj. aby byly vlny ve fázi, musí být dráhový rozdíl těchto vln roven celistvému násobku vlnové délky (Braggova podmínka)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta \quad (4.6)$$

kde  $n = 1, 2, 3$ ,  $\lambda$  je vlnová délka,  $d$  mezivrstevná vzdálenost a  $\Theta$  difrakční úhel.

Z RTG spekter je možné určit strukturu a pro krystalické materiály i složení materiálu, které je dáno polohou interferenčních maxim (existují rozsáhlé databáze pro zjištění kvality a struktury) a také kvantitu z integrální plochy píku (zde se uplatňuje metoda standardu).

Jako zdroje RTG záření je použita Röntgenova trubice tzv. rentgenka. Obsahuje dvě elektrody – katodou je žhavená wolframová spirála, která emituje elektrony a anodou je kovová destička, nejčastěji z mědi, kobaltu či chrómu. Mezi elektrodami je udržován vysoký potenciálový rozdíl (řádově desítky kV), kterým se elektrony emitované katodou urychlují. Urychlené elektrony dopadnou na anodu. Jedním z výsledků této srážky je RTG záření. RTG záření obsahuje složku spojitou (odpovídá části původní pohybové energii elektronu) a charakteristickou (charakterizuje anodu, vzniká přeskokem elektronů z vyšších na nižší hladiny vnitřních orbitalů atomů anody po vyražení elektronů z nižších hladin).

#### 4.2.3 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Tato metoda [59] termické analýzy slouží ke stanovení teplot a tepelných toků spojených s fázovými a strukturními přeměnami v látkách, které jsou tepelně zabarvené, t.j. mají endotermní nebo exotermní charakter. DSC je možné využít i při určování měrných nebo specifických tepelných kapacit  $c_p$  a její závislosti na teplotě. Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, je plynule měřena. Měří se elektrický příkon potřebný k udržení izotermního chování. Používá se malého množství vzorku. Ten je umístěn na kovových nosičích, proto má celý systém malou tepelnou kapacitu. Proto je možné použít rychlost ohřevu až v desítkách K za minutu s dostatečnou citlivostí.

Objemové vzorky byly nadrceny do podoby prášku uzavřeny do hliníkových mikropánviček s konstantní hmotností. Následně bylo množství vzorku zváženo s přesností na desetiny mg. Veškerá vážení byla prováděna na analytických vahách



Sartorius Analytic A120 S. DSC měření bylo provedeno na přístroji Perkin-Elmer /Pyris1 při teplotním gradientu  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  v rozmezí teplot  $50\text{ }^{\circ}\text{C} - 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.4 Měření Ramanových spekter

Ramanova spektroskopie je metoda založena na změně polarizovatelnosti, změně vibrační energie molekul v důsledku interakce s monochromatickým zářením. Použité záření je z viditelné nebo blízké infračervené oblasti.

Záření, které dopadne na vzorek jím může obecně projít, může se odrazit a nebo rozptýlit. Rozptýl může být elastický nebo neelastický. Elasticky rozptýlená část záření svou vlnovou délku nezmění. Pokud dojde ke změně vibračních a rotačních stavů částice látky, odrazí se foton neelasticky, tedy s jinou energií, a tím se změní i vlnová délka odraženého záření. Pokud mají odražené fotony energii nižší jedná se o Stokesovy fotony, pokud vyšší pak anti-Stokesovy fotony. Tento jev se nazývá Ramanův rozptýl. Pro měření se využívají hlavně Stokesovy fotony, protože jejich jev má vyšší pravděpodobnost a naměřené pásy jsou intenzivnější. Z původního množství fotonů se odrazí jen  $10^{-4}$  částic a pouhých  $10^{-8}$  neelasticky, proto je nutné původní vlnovou délku odfiltrovat, aby nedošlo ke zničení velmi citlivých detektorů (polovodičový CCD detektor) [58].

Vlastní Ramanovo spektrum tvoří dva osově symetrické pásy, odpovídající intenzitám Stokesových a anti-Stokesových fotonů, stejně vzdálené od původní vlnové délky. Strukturu molekuly lze určit podle polohy pásů jednotlivých vibračních stavů na ose energií. Experimentální podmínky je nutné zvažovat podle měřeného vzorku, neboť spektra mohou být ovlivněna řadou faktorů, např. luminiscencí nebo fotoindukovanými změnami. Proto je nutné použít takový zdroj, který tyto faktory nevyvolá.

Ramanova spektra byla měřena na spektrometru FT-IR IFS 55 BRUKER opatřeným Ramanovským nástavcem FRA 106. Ramanova spektra lze na tomto zařízení snímat v rozsahu  $3500 - 50\text{ cm}^{-1}$  pro Stokesovy linie a  $2000 - 110\text{ cm}^{-1}$  pro anti-Stokesovy linie s rozlišením  $4\text{ cm}^{-1}$ . Vlnočtová přesnost tohoto spektrometru je lepší než  $0.01\text{ cm}^{-1}$ .

K excitaci se používá vzduchem chlazený, úzkopásmový 500 mW Nd - YAG laser, s vlnovou délkou excitačního záření 1064 nm, což dostatečně převyšuje vlnovou délku odpovídající šířce zakázaného pásu námi studovaných materiálů. Z tohoto důvodu lze studovat stříbrem dotované objemové vzorky bez jejich současné expozice paprskem

budícího záření laseru při měření. Vysoká citlivost přístroje je dána použitím vysoce citlivého Ge detektoru, chlazeného kapalným dusíkem.

Měření probíhalo za daných podmínek: výkon laseru – 50 mW, rozlišení – 4 cm<sup>-1</sup>, počet skenů – 200.

#### 4.2.5 Spektrální elipsometrie

Elipsometrie [58] je metoda sloužící ke zjišťování optických vlastností materiálů založená na změně polarizace lineárně či elipticky polarizovaného světla způsobené odrazem od studovaného materiálu.

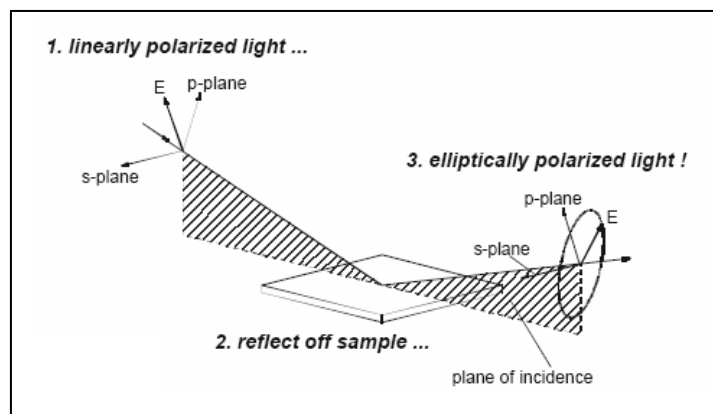
Metoda VASE (Variable Angle Spectral Ellipsometry) je založena na měření spektrálních a úhlových závislostí elipsometrických parametrů  $\Delta$  (fázový posun) a  $\Psi$  (změna amplitudy) dvou polarizovaných vln, které jsou v případě reflexní elipsometrie matematicky dány jako poměr komplexních Fresnelových koeficientů  $\tilde{R}_p / \tilde{R}_s$  v rovině kolmé a rovnoběžné s rovinou vzorku viz vztah

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{\tilde{R}_p}{\tilde{R}_s} \quad (4.6)$$

Experimentálně získaná data lze s použitím vhodného softwaru (v našem případě WVASE32) a modelu fitovat a stanovit tak optické konstanty materiálu tj. index lomu,  $E_g^{\text{opt}}$ , extinkční koeficient, tloušťku vzorku, optickou hrubost a další. Jako vhodné modely pro amorfni polovodiče se jeví Cauchyho disperzní model popisující propustnou oblast studovaného vzorku nebo Tauc-Lorentzův [60, 61] model, který vyjadřuje oblast absorpce a propustnosti bez přihlídnutí k Urbachově hraně.

K měření byl použit vertikálně uspořádaný elipsometr VASE od firmy J. A. Woollam Company vybavený UV/VIS (Si) a NIR (InGaAs) detektorem, autoretardérem a rotujícím analyzátozem. Měření bylo prováděno ve spektrální oblasti 300 nm – 2300 nm v kroku 20 nm při úhlech 60°, 65° a 70°. Jako zdroj záření byla použita 75 W Xe výbojka.

Schématické znázornění metody je zobrazeno na obr. 4.4.



Obr. 4.4. Princip změny polarizace při odrazu ze vzorku [62].

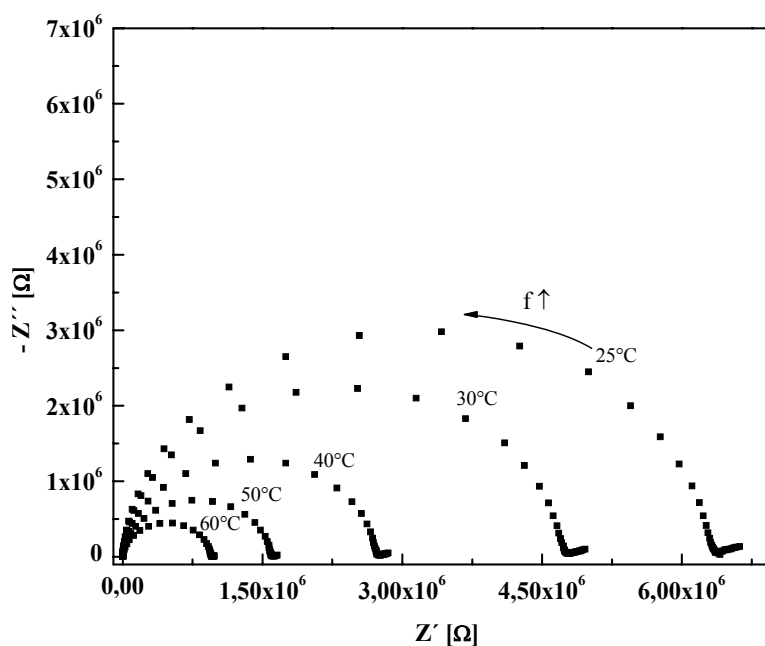
## 5. Výsledky

### 5.1. Příprava vzorků

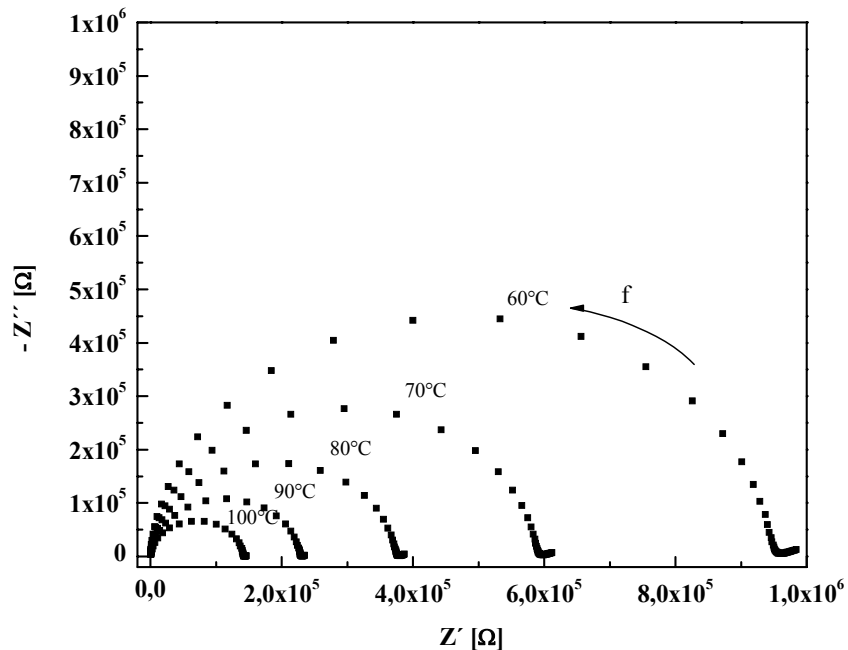
Dle předchozího popisu byly připraveny objemové vzorky o složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ , kde  $x$  je 0 – 20 at. %, syntézou z čistých prvků. Základní řada vzorků s rostoucím obsahem Ag, s krokem 4 at. % Ag, byla dále doplněna o vzorky s obsahem stříbra 2, 6, 10, 14 a 25 at. %.

### 5.2 Elektrické vlastnosti

Pro jednotlivé vzorky o složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s výjimkou krystalických a vzorků s vysokým odporem byly změřeny závislosti imaginární části impedance na reálné. Z těchto údajů byly získány Arrheniovské závislosti pro jednotlivá složení ve tvaru  $\ln \sigma T$  vs.  $1/T$  [63]. Tyto závislosti mají lineární průběh a z rovnic těchto závislostí byly následně dopočítány aktivační energie. Tyto výsledky jsou shrnuty do tab. V.I., dále vyneseny do grafu (obr. 5.15.) a porovnány s výsledky systémů  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$  a  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{100-x}$  [64, 65].



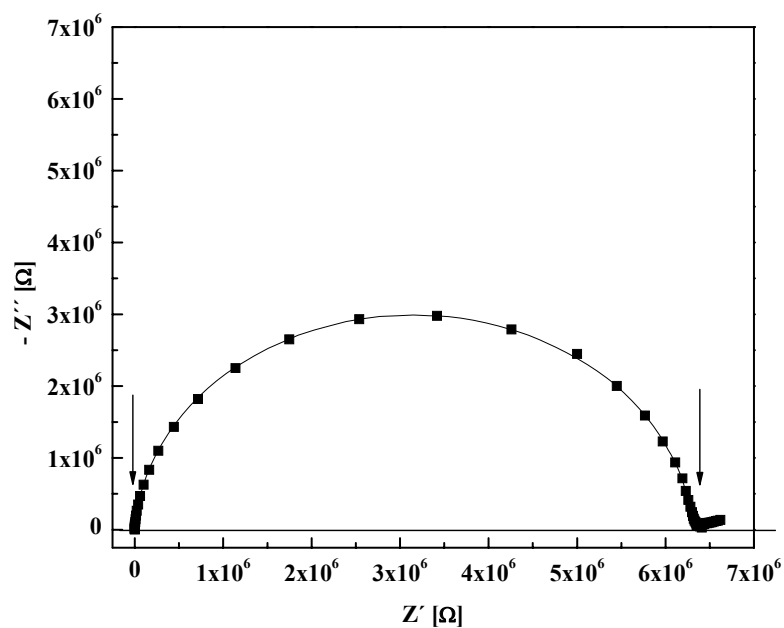
Obr. 5.1. Závislost imaginární části na reálné pro  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$  pro teploty 25 – 60 °C,  $Z'$  je reálná část impedance,  $Z''$  je imaginární část impedance a  $f$  je frekvence.



Obr. 5.2. Závislost imaginární části na reálné pro  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$  pro teploty 60 – 100 °C.

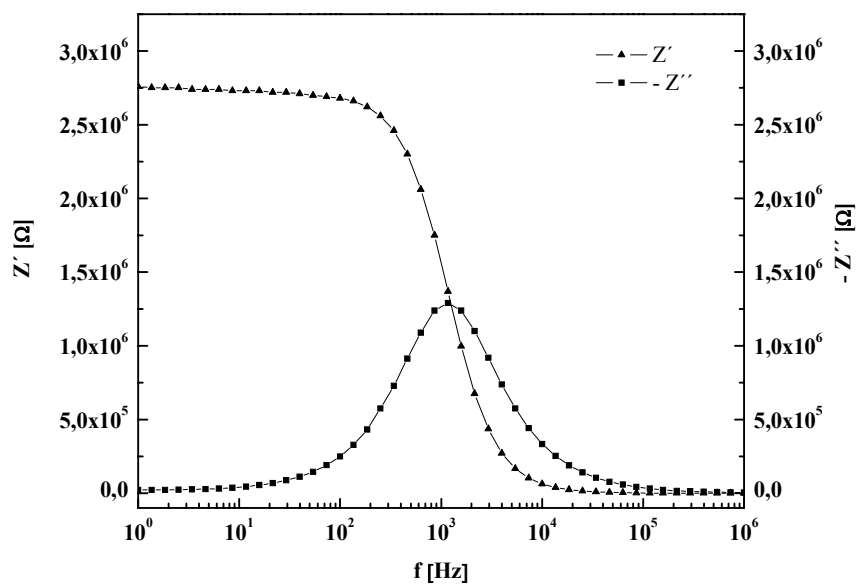
Jak je vidět z obr. 5.1. a 5.2., impedanční oblouk se s rostoucí teplotou zmenšuje a zároveň se zmenšuje odpor vzorku o složení  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$  a zvyšuje se jeho vodivost. Tento trend je zachován i pro ostatní vzorky v rozsahu 2 – 14 at. % Ag. Měřitelné hodnoty impedance při nízkých frekvencích prokazují přítomnost iontové vodivosti.

Na obr. 5.3. je znázorněno vzorové vyhodnocení složení  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$  pro teplotu 25 °C. Impedanční oblouk je proložen kružnicí, jejíž střed leží pod osou x. Kružnice protne osu x ve dvou bodech. Vzdálenost těchto bodů odpovídá odporu  $R$  potřebnému pro výpočet vodivosti podle vztahu  $\sigma_m = l / R A$ , popsaném v kap.4.2.1.1.



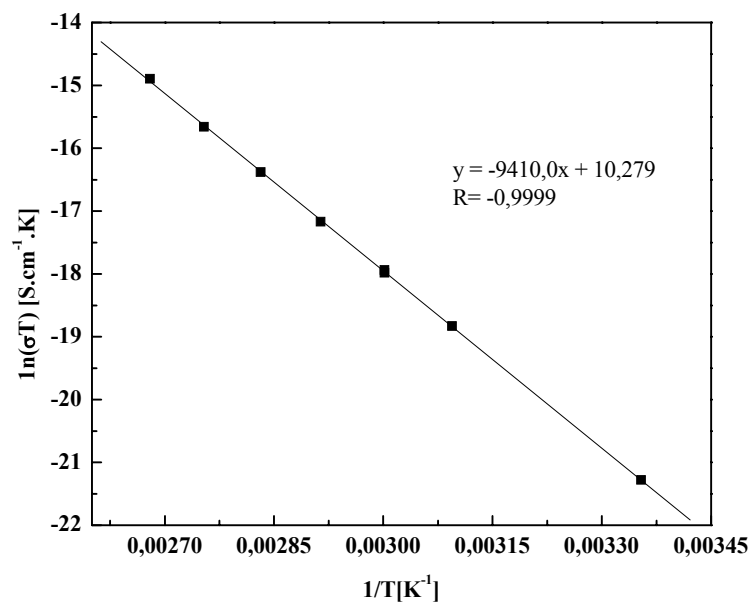
Obr. 5.3. Závislost imaginární části na reálné pro  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$  pro teploty 25 °C.

Na obr. 5.4. je zobrazena závislost reálné a imaginární části impedance na frekvenci.

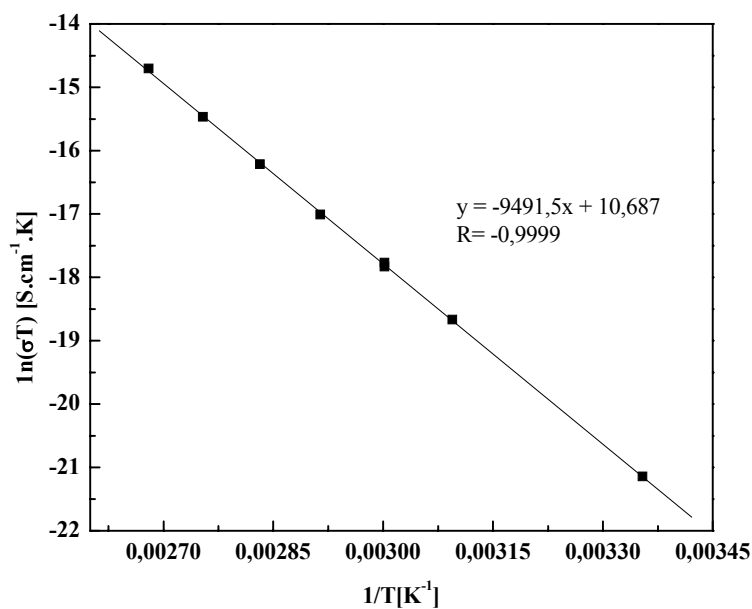


Obr. 5.4. Závislost imaginární a reálné části na frekvenci pro  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$  pro teploty 25 °C.

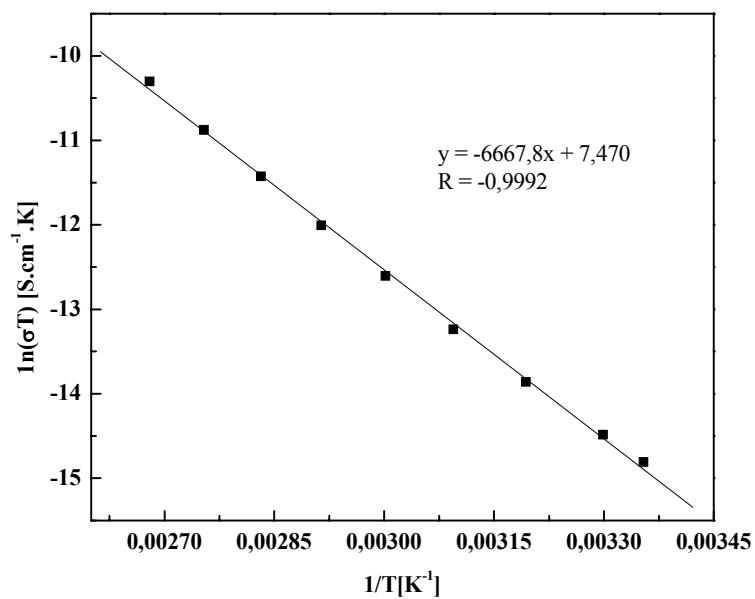
Na obr 5.5. až 5.11. jsou zobrazeny jednotlivé Arrheniovské závislosti pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro  $x = 2 - 14$  at. %, včetně rovnic pro výpočet směrnice proložených přímk a korelačního koeficientu.



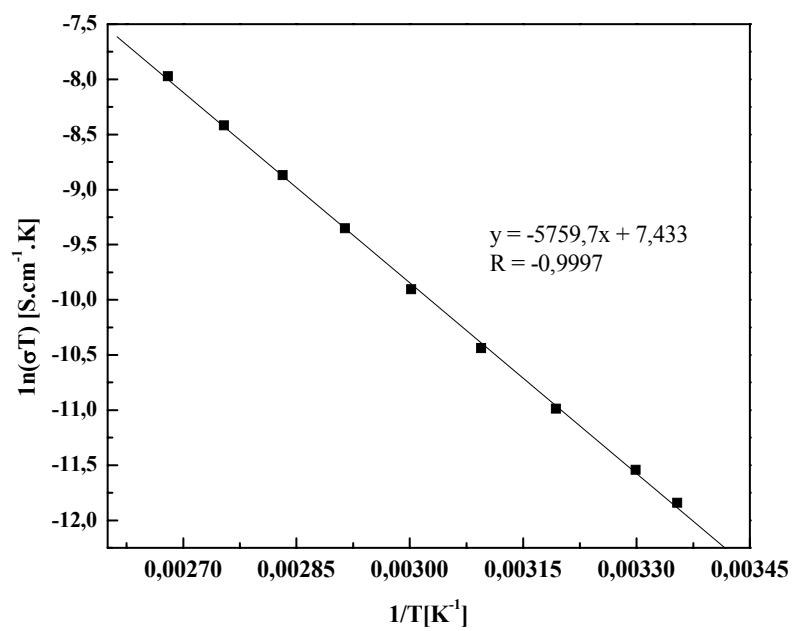
Obr. 5.5. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_2(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{98}$ .



Obr. 5.6. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_4(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{96}$ .

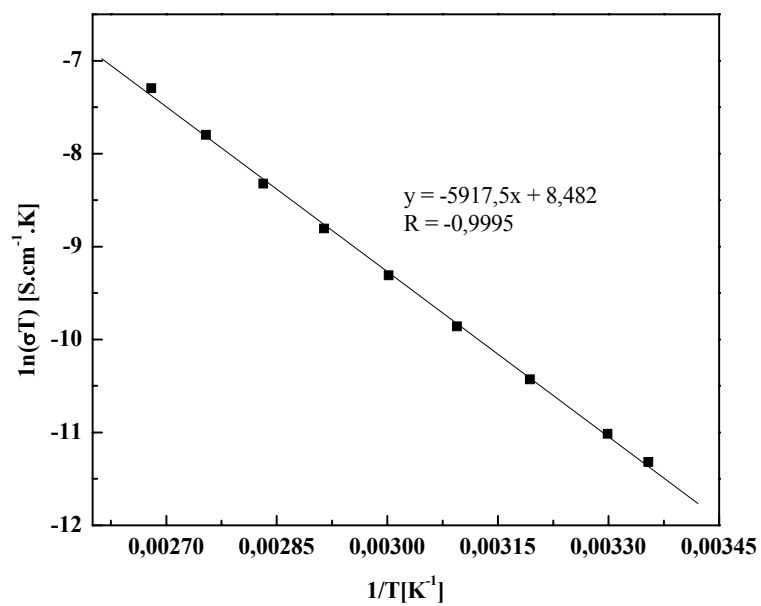


Obr. 5.7. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_6(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{94}$ .

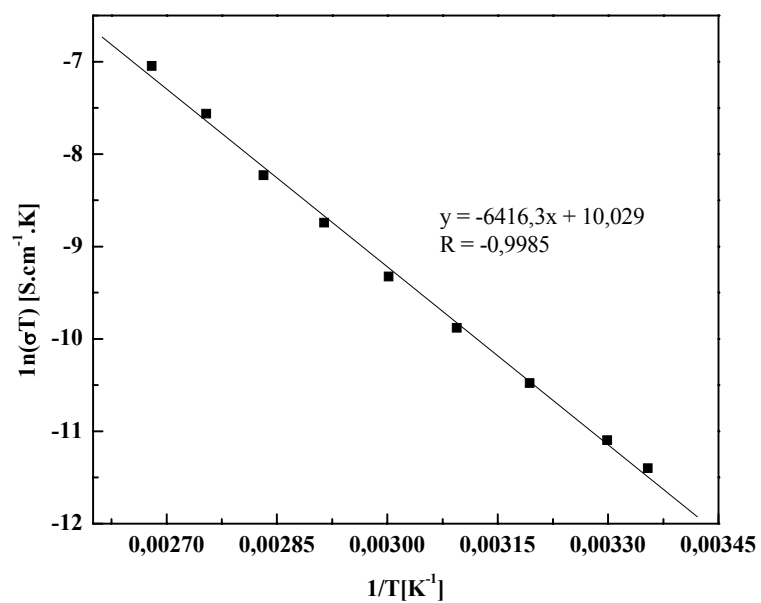


Obr. 5.8. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_8(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{92}$ .

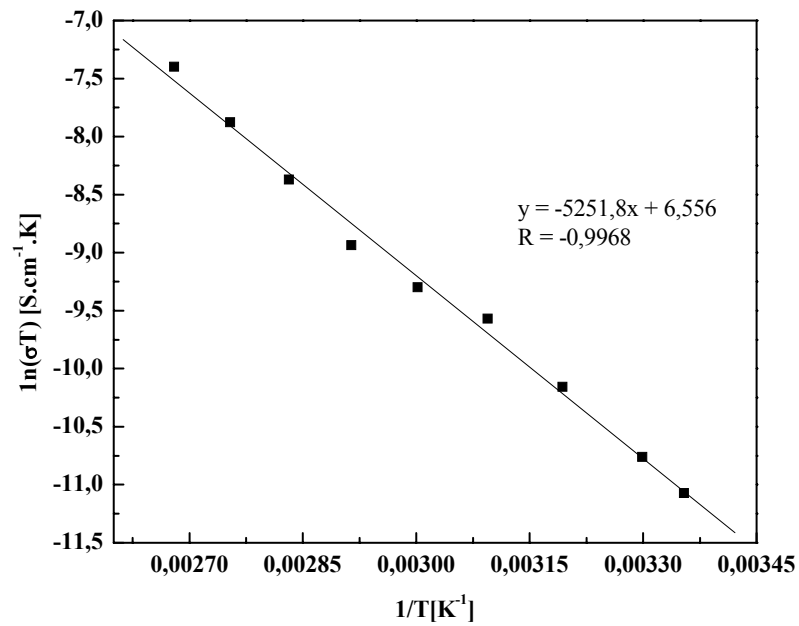




Obr. 5.9. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_{10}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{90}$ .

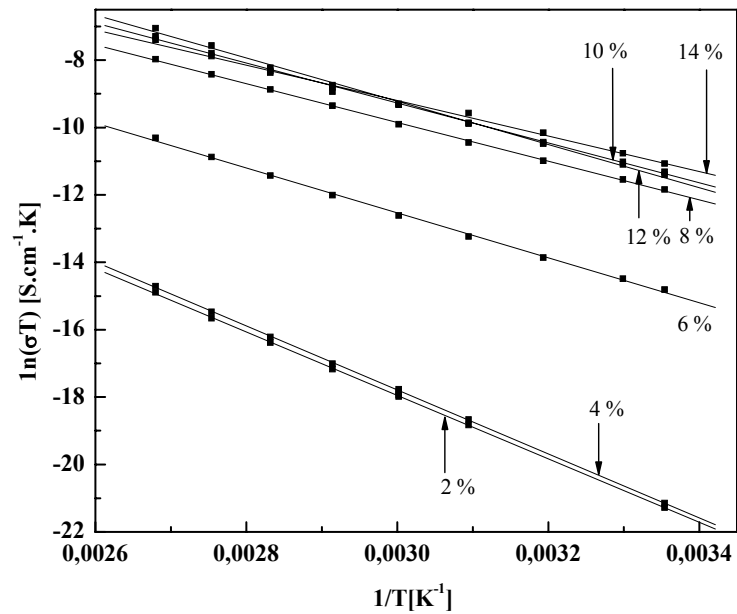


Obr. 5.10. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{88}$ .



Obr. 5.11. Arrheniovská závislost  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  pro složení  $\text{Ag}_{14}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{86}$ .

Po vynesení všech předchozích Arrheniovských závislostí  $\ln(\sigma T)$  vs  $1/T$  systému  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  do jednoho grafu byl získán obr 5.12.

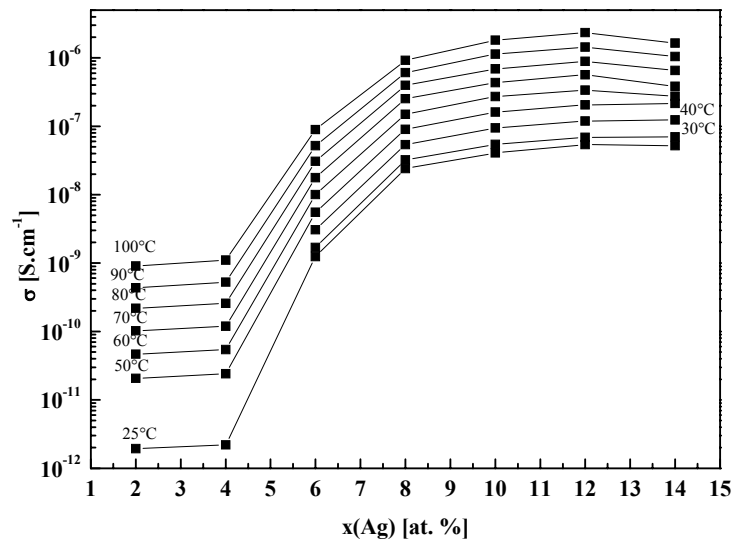


Obr. 5.12. Arrheniovská závislost pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro  $x = 2 - 14$ .

Tabulka V.I. Parametry a korelační koeficienty vypočtených Arrheniovských závislostí pro výpočet aktivačních energií střídavých vodivostí.

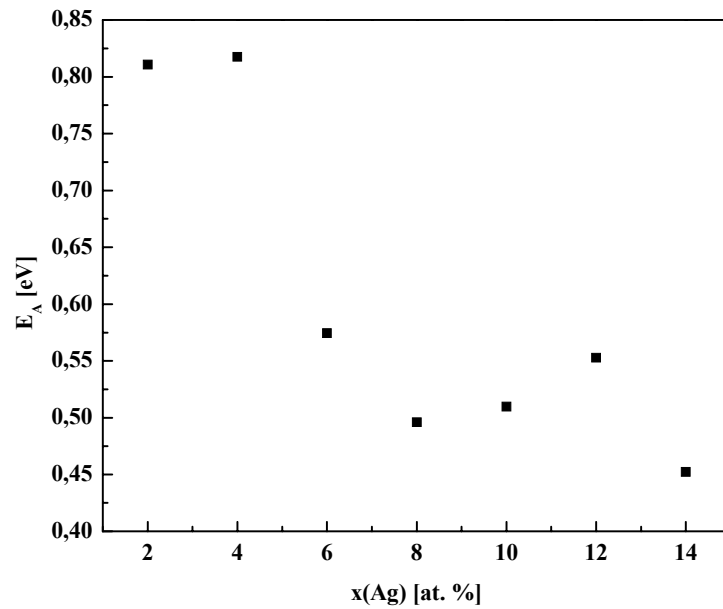
Obsah Ag x [at. %]	Parametry vztahu $\ln(\sigma T) = \mathbf{A} * 1/T + \mathbf{B}$		Korelační koeficient R
	A	B	
2	$-9409,99 \pm 48,59$	$10,279 \pm 0,144$	-0,9999
4	$-9491,48 \pm 58,01$	$10,687 \pm 0,172$	-0,9999
6	$-6667,84 \pm 98,46$	$7,470 \pm 0,297$	-0,9992
8	$-5759,69 \pm 53,58$	$7,433 \pm 0,162$	-0,9997
10	$-5917,51 \pm 70,50$	$8,482 \pm 0,213$	-0,9995
12	$-6416,30 \pm 132,04$	$10,029 \pm 0,399$	-0,9985
14	$-5251,79 \pm 158,90$	$6,556 \pm 0,480$	-0,9968

Vodivost s rostoucím obsahem stříbra a s rostoucí teplotou v objemových vzorcích amorfních chalcogenidových skel o složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  roste. Mezi obsahem stříbra 2 – 4 at. % téměř není rozdíl v elektrické vodivosti dalším přidavkem stříbra vodivost prudce vzroste o několik řádů. Pro obsah stříbra větší než 8 at. % se prudký růst vodivosti opět zpomalí, až téměř zastaví.

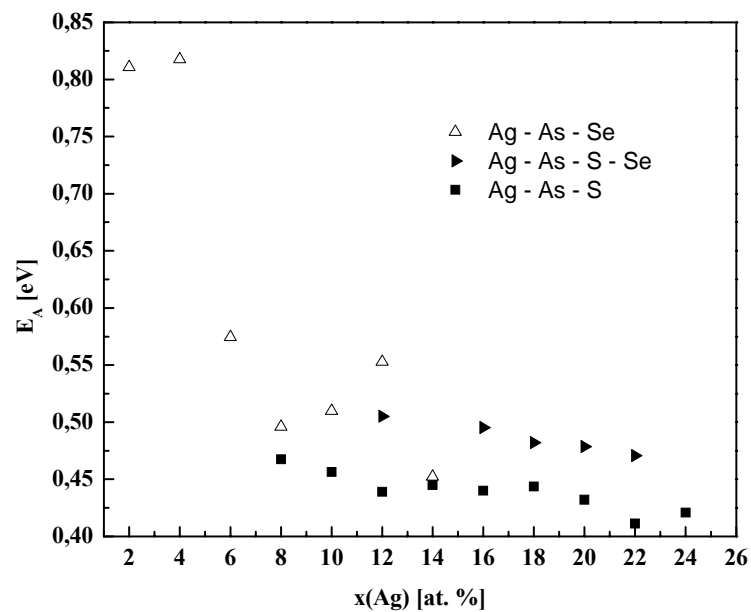


Obr. 5.13. Závislost vodivosti na obsahu stříbra složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro x = 2 – 14 a teploty 25 – 100 °C.

Jednotlivé aktivační energie vypočtené ze směrníc Arrheniovských závislostí jsou vyneseny na obr. 5. 14. a srovnání se systémy  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$  a  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,335}\text{S}_{0,335})_{100-x}$  na obr. 5.15.

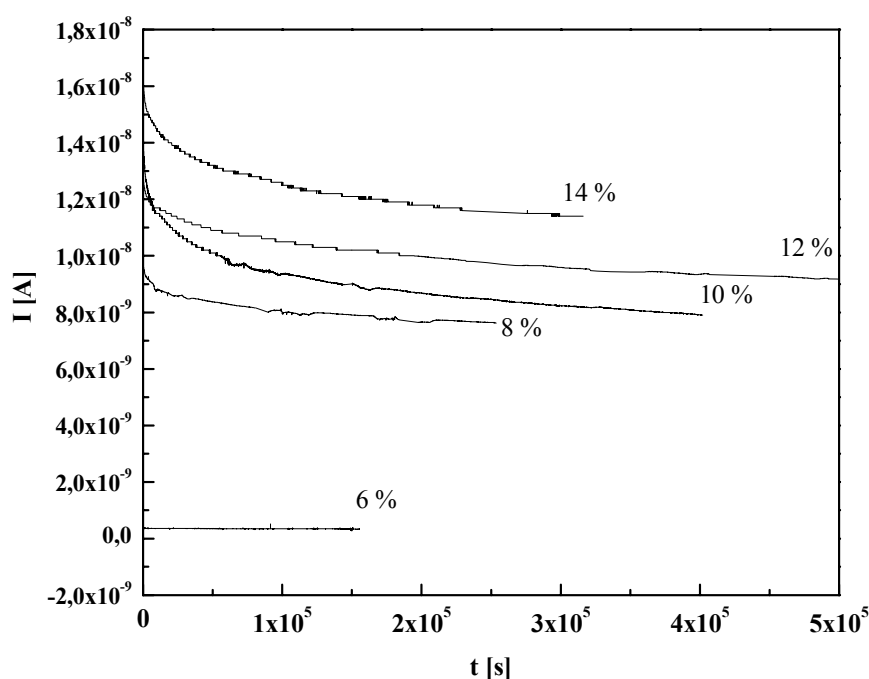


Obr. 5.14. Závislost aktivační energie elektrické vodivosti na obsahu stříbra pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro  $x = 2 - 14$ .



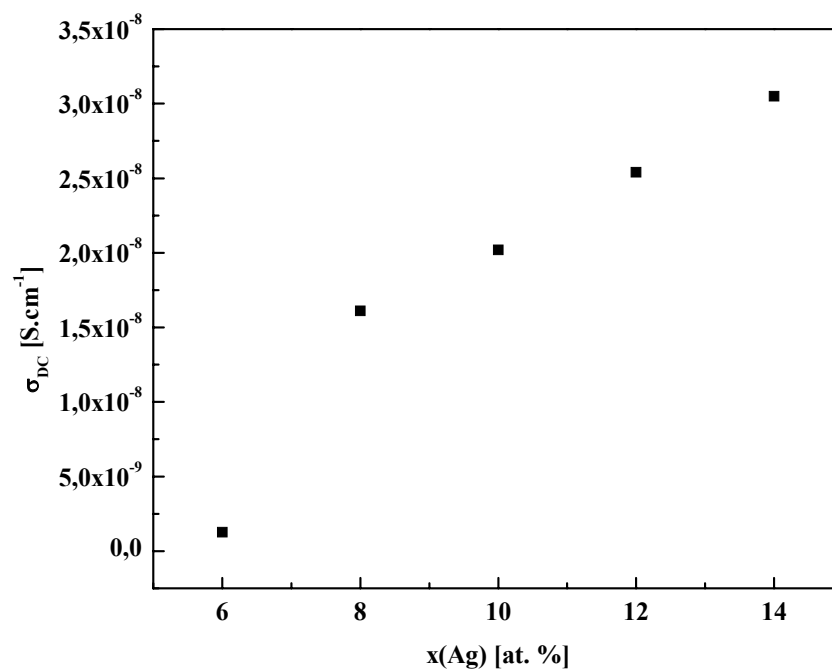
Obr. 5.15. Srovnání závislostí aktivačních energií elektrické vodivosti na obsahu stříbra pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$ ,  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{100-x}$  [64, 65] a  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ .

U studovaných vzorků byla dále měřena i elektronová vodivost postupem popsáním v kap. 4.2.1.2. Jednotlivé závislosti čistě elektronové vodivosti jsou vyneseny na obr. 5.16. Z obrázku je evidentní rostoucí hodnota elektronové vodivosti v čase  $t \rightarrow \infty$  se zvyšujícím se obsahem stříbra. Vzorek s obsahem 6 at. % stříbra má pouze elektronovou vodivost.

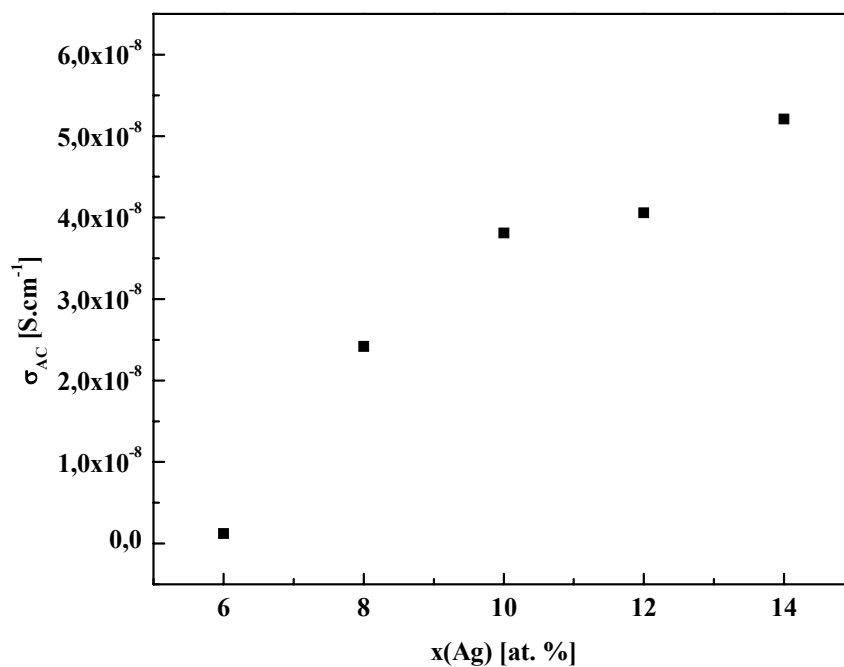


Obr. 5.16. Závislost proudu procházejícího vzorkem na čase při užití stejnosměrného zdroje pro různý obsah stříbra pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  a teplotu 25 °C.

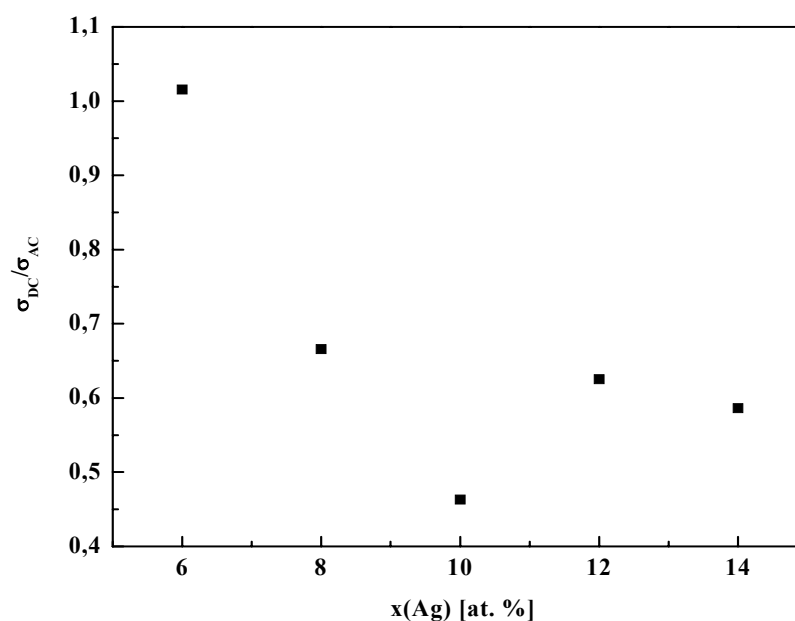
Stejnoseměrné vodivosti byly měřeny za účelem zjištění čistě elektronové vodivosti vzorků. Při průchodu stejnosměrného proudu se hodnota vodivosti měnila (klesala) až by se v teoretickém čase  $t \rightarrow \infty$  ustálila na konstantní hodnotě. Získaná stejnosměrná vodivost je vynesena na obr. 5.17. Na obr. 5.18. je vynesena celková střídavá vodivost. Poměr stejnosměrné vodivosti (DC) ku celkové střídavé vodivosti (AC) v závislosti na složení je uveden na obr. 5.19. Čistě iontovou vodivost lze získat odečtením elektronové vodivosti od celkové.



Obr. 5.17. Závislost elektronové vodivosti na obsahu stříbra pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro 25 °C.



Obr. 5.18. Závislost celkové vodivosti na obsahu stříbra pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro 25 °C.



Obr. 5.19. Závislost poměru vodivostí na obsahu stříbra pro složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  pro 25 °C.

### 5.3 Rentgenová difrakční analýza

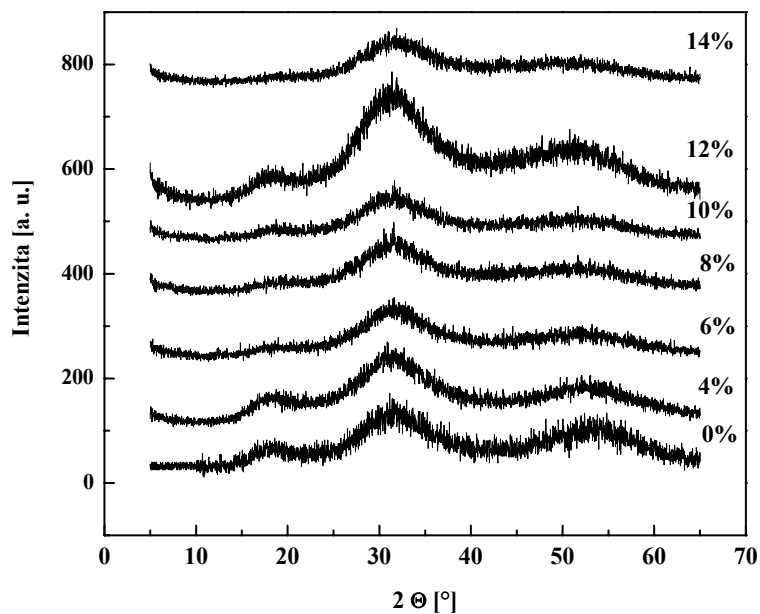
Rentgenová difrakční analýza se používá jako metoda pro potvrzení amorfní struktury vzorku, v rámci přesnosti této metody. Rentgenové difraktogramy zkoumaných vzorků jsou uvedeny na obr. 5.20. a 5.21..

Z obr. 5.20. vyplývá, že připravené objemové vzorky s obsahem stříbra do 14 at. % a při navážce 20 g je možné připravit v amorfní formě, i když pro vzorky s obsahem stříbra 12 a 14 at. % bylo nutné již použít chlazení do vodní lázně. Pro obsah 16 at. % a vyšší a při stejné navážce se již nepovedlo připravit skla ani chlazením ve vodě obr. 5.21.

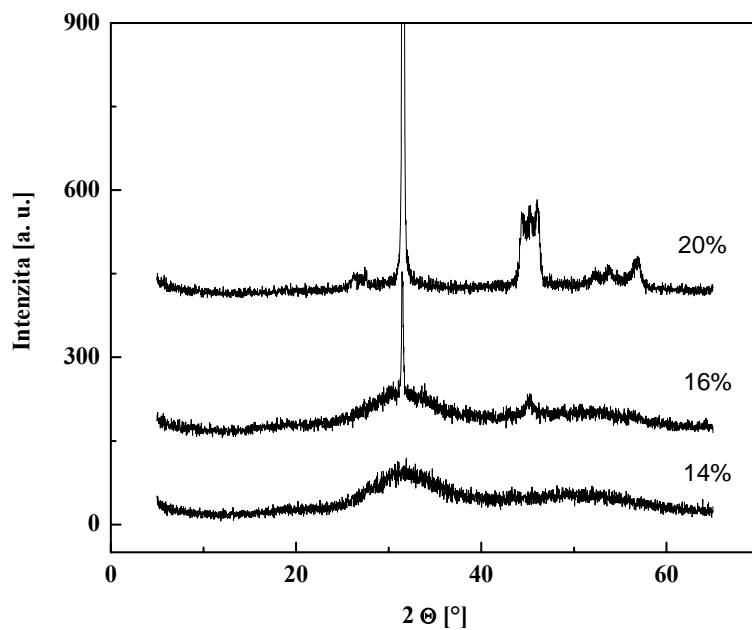
Široký pás pro úhel  $2\Theta = 18^\circ$  se postupně zvyšujícím se obsahem stříbra zmenšuje až vymizí úplně u vzorku s obsahem stříbra 14 at. %. Příčina tohoto poklesu je v postupném rozrušování vazeb Se – Se atomy stříbra při jejich zabudování do struktury.

Přítomnost ostrých píků v difraktogramu na obr. 5.21. s vyšším obsahem stříbra než 14 at. % je charakteristické pro krystalickou fázi  $\text{AgAsSe}_2$ , která vzniká při dalším

zvyšování obsahu stříbra. Krystalická fáze se projeví na vlastnostech studovaných vzorků např. změnou termických a elektrických vlastností.



Obr. 5.20. Rentgenové difraktogramy objemových vzorků skel  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 0 – 14 %.

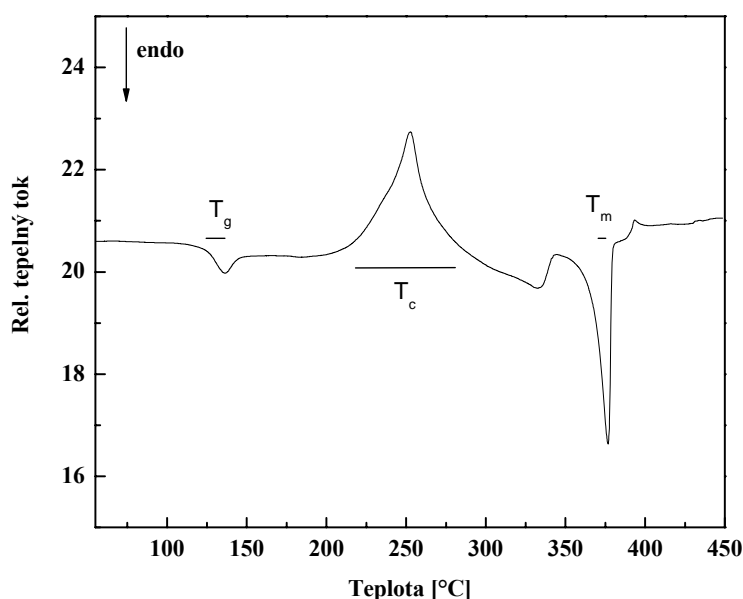


Obr. 5.21. Rentgenové difraktogramy objemových vzorků skel  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 14, 16 a 20 %.



## 5.4 Termické vlastnosti – metoda DSC

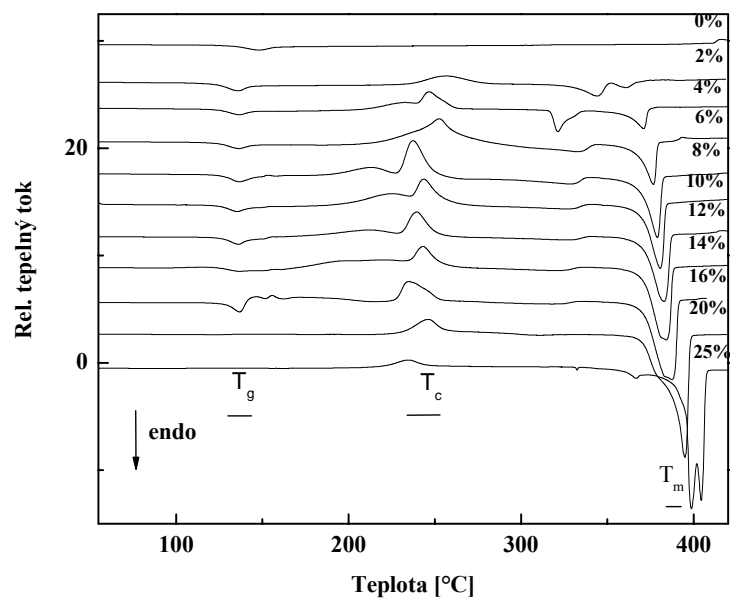
Termické vlastnosti skelných vzorků charakterizují významné fázové přechody, např. teplota skelného přechodu  $T_g$ , teplota krystalizace  $T_c$  a teplota tání  $T_m$ . K nalezení těchto parametrů byla použita metoda diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Na obr. 5.22. je uvedena vzorová DSC křivka vzorku s obsah stříbra 6 % a na obr. 5.23. jsou shrnuty DSC křivky všech připravených vzorků.



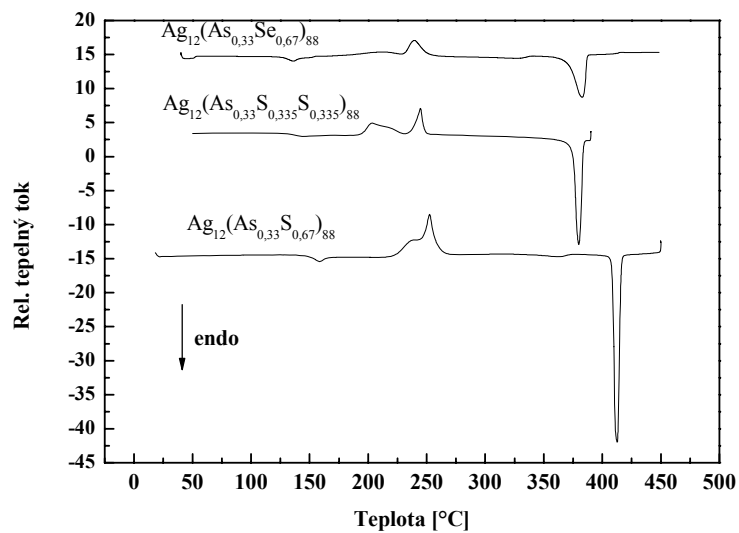
Obr. 5.22. DSC křivka objemového vzorku skla  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$ , kde  $x = 6$  at.%.  $T_g$  – teplota skelného přechodu,  $T_c$  – teplota krystalizace,  $T_m$  – teplota tání.

Prostudováním DSC křivek bylo zjištěno, že vzorek bez obsahu stříbra roztaje aniž by zakrystaloval a vzorky s obsahem stříbra 20 a 25 at. % nevykazují téměř žádné tepelně zabarvené děje v oblasti skelného přechodu. Z toho je usuzováno na velký podíl krystalické fáze, což potvrzuje výsledky získané rentgenovou difrakční analýzou. Charakteristické teploty pro jednotlivé studované vzorky jsou shrnuty v tab. V.II.

Porovnání výsledků s výsledky termické analýzy pro vzorky o složení  $Ag_{12}(As_{0,33}S_{0,67})_{88}$  a  $Ag_{12}(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{88}$  [64, 65] je uvedeno na obr. 5.24 a bude diskutováno v části diskuze.



Obr. 5.23. DSC křivky objemových vzorků skel  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 0 – 25 %.  $T_g$  – teplota skelného přechodu,  $T_c$  – teplota krystalizace,  $T_m$  – teplota tání.



Obr. 5.24. Srovnání DSC křivek pro složení  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{88}$ ,  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,335}\text{S}_{0,335})_{88}$  [64, 65] a  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{88}$ .

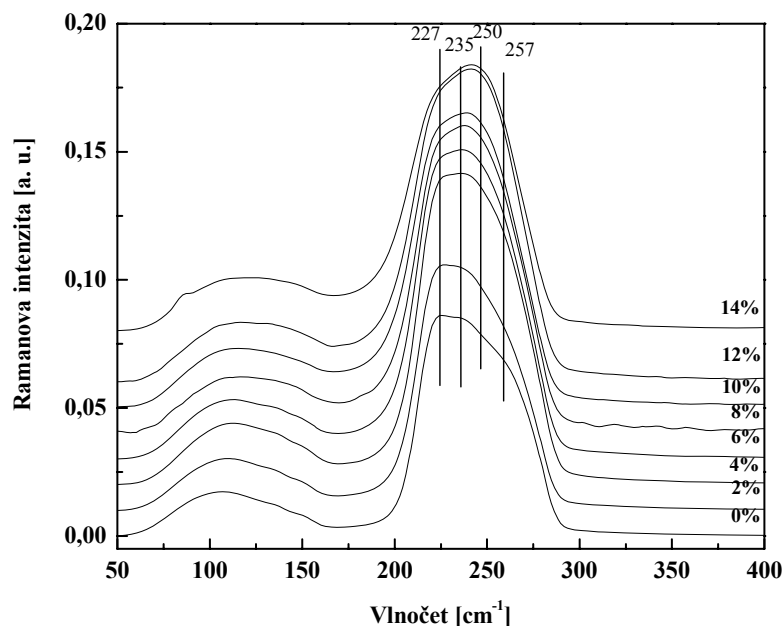
Tabulka V.II. shrnuje výsledky zjištěné metodou DSC.

Tabulka V.II. Teplota skelného přechodu  $T_g$ , teplota krystalizace  $T_c$  a teplota tání  $T_m$  systému  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$  v závislosti na složení zjištěné metodou DSC.

Obsah stříbra $x$ [at. %]	Teplota skelného přechodu $T_g$ [°C]	Teplota krystalizace			Teplota tání $T_m$ [°C]
		$T_{c1}$ [°C]	$T_{c2}$ [°C]	$T_{c3}$ [°C]	
0	142	-	-	-	-
2	130	-	-	256,9	361
4	128	-	232,7	246,3	371
6	131	-	235,1	252,7	377
8	127	153,4	212,3	237,4	379
10	124	154,9	225,6	243,6	381
12	125	155,6	212,3	239,4	383
14	128	156,6	220,6	243,3	384

## 5.5 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie nám umožňuje určit strukturní jednotky, které tvoří strukturu studované látky a její změny vyvolané rostoucím obsahem stříbra. Ramanova spektra pro amorfni vzorky systému  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$  jsou zobrazena na obr. 5.25. Objemový vzorek s nulovým obsahem stříbra má své charakteristické vibrace při vlnočtu  $227\text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka pyramida  $AsSe_3$ ) [66] a  $257\text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka  $Se_8$  kruh) [67]. Při zvyšování obsahu stříbra se objeví i další pásy a to při  $235\text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka  $Ag - As_2Se_3$ ) [66] a  $250\text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka  $AgAsSe_2$ ) [66] a dochází k poklesu původních pásů bez obsahu stříbra při  $227$  a  $257\text{ cm}^{-1}$ .



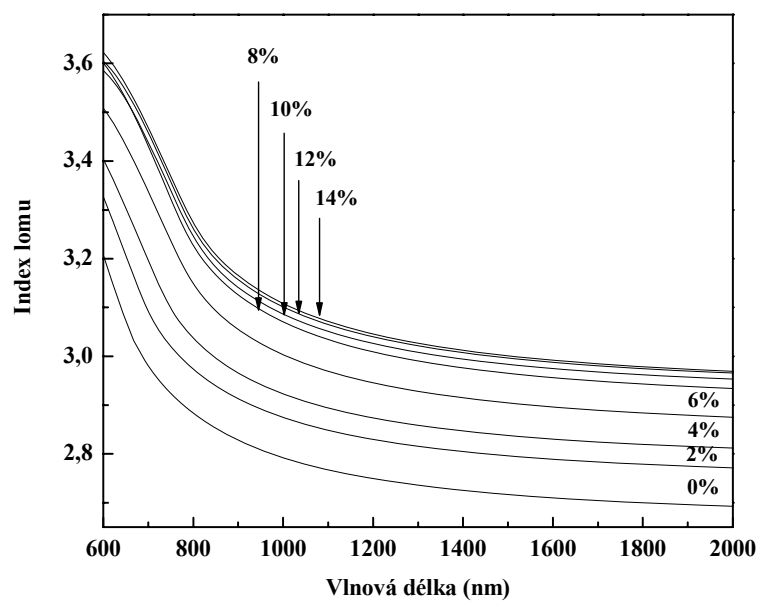
Obr. 5.25. Ramanova spektra objemových vzorků skel  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 14 %.

0 –

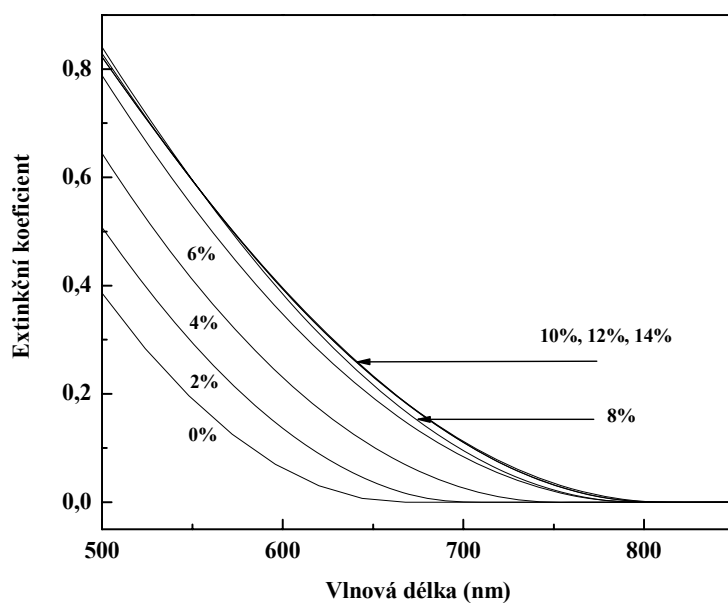
## 5.6 Spektrální elipsometrie

Pro zjištění indexu lomu  $n$  a extinkčního koeficientu  $k$  na vlnové délce byla použita metoda spektrální elipsometrie. Tyto závislosti jsou zobrazeny na obr. 5.26. (index lomu) a obr. 5.27. (extinkční koeficient).

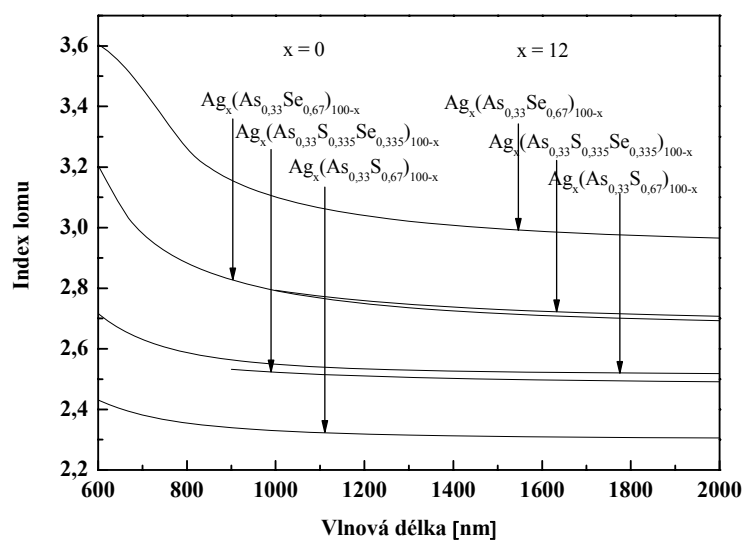
Index lomu exponenciálně klesá s rostoucí vlnovou délkou a od určité vlnové délky se již výrazně nemění. Závislost hodnoty indexu lomu na obsahu stříbra má vzrůstající tendenci, ale tento trend se zpomaluje a mezi obsahem stříbra 12 a 14 at. % už je rozdíl minimální. Srovnání s objemovými vzorky složení  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{88}$  a  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{88}$  je uvedeno na obr 5.28. Postupným nahrazováním síry selenem index lomu vzrůstá. Tento trend je zachován i v případě, že je do matrice přidáno stříbro.



Obr. 5.26. Závislost indexu lomu na vlnové délce objemových vzorků skel  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 0 – 14 %.

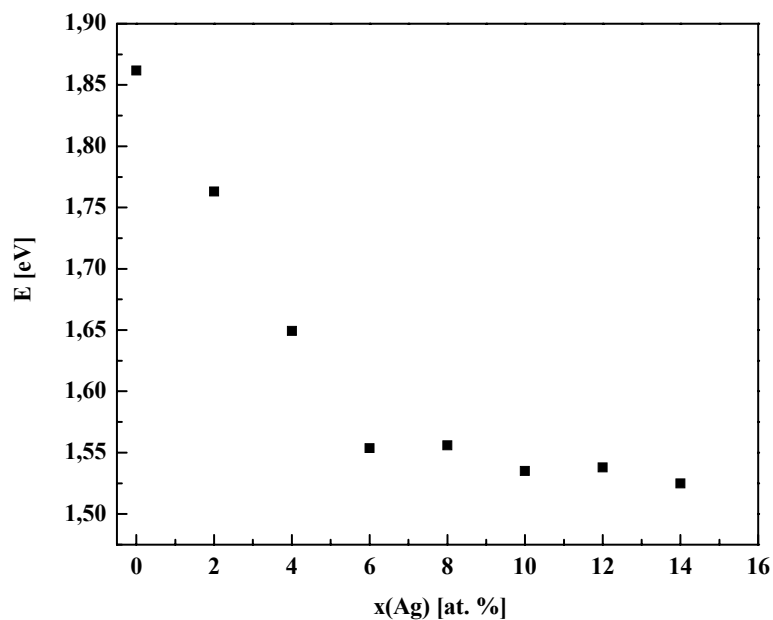


Obr. 5.27. Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce objemových vzorků skel  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 0 – 14 %.



Obr. 5.28. Srovnání indexů lomu pro složení  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$ ,  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,335}Se_{0,335})_{100-x}$  a  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$  pro  $x = 0$  a  $x = 12$ .

Pomocí elipsometrie byly stanoveny i hodnoty energie optických zakázaných pásů,  $E_g^{opt}$ , jednotlivých studovaných vzorků. Tato závislost je zobrazena na obr. 5.29.



Obr. 5.29. Závislost  $E_g^{opt}$  na složení objemových vzorků skel  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$  s obsahem stříbra 0 – 14 %.

S rostoucím obsahem stříbra, klesá velikost zakázaného pásu, nejprve rychle (až do 6 %) a poté dojde ke zpomalení, trend je však zachován. Tabulka V.III. shrnuje výsledky optických parametrů zjištěných spektrální elipsometrií.

Tabulka V.III. Index lomu  $n$  a velikost optického zakázaného pásu  $E_g^{\text{opt}}$  systému  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$  v závislosti na složení zjištěné pomocí elipsometrie.

Obsah Ag $x$ [at. %]	Index lomu $n$ (1,55 $\mu\text{m}$ )	Šířka optického zakázaného pásu $E_g^{\text{opt}}$ [eV]
0	2,713	1,86
2	2,792	1,76
4	2,835	1,65
6	2,900	1,55
8	2,961	1,56
10	2,979	1,54
12	2,992	1,54
14	2,996	1,52

## 6. Diskuze

V této diplomové práci jsou uvedeny výsledky studia stříbrem dotovaných chalkogenidových skel o složení  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ , kde  $x = 0 - 25$  %. Skla byla syntetizována z velmi čistých prvků v evakuovaných křemenných ampulích v podobě objemových vzorků. Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla potvrzena amorfní struktura až po obsah 14 at. % stříbra včetně. Vzorky s vyšším obsahem stříbra obsahovaly krystalickou fázi  $\text{AgAsSe}_2$ , která bude více diskutována později. Vzorky byly dále upraveny řezáním, broušením a leštěním do podoby požadované použitými charakterizačními metodami. Byly použity metody charakterizující elektrické vlastnosti – impedanční spektroskopie a DC metoda, strukturu – rentgenová difrakční analýza a Ramanova spektroskopie, termické vlastnosti – DSC metoda a optické vlastnosti – spektrální elipsometrie. Získané hodnoty byly srovnány s již dříve studovanými systémy  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$  a  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{100-x}$  [64, 65].

Pro měření elektrických vlastností na teplotě pro různé obsahy byla použita metoda impedanční spektroskopie. Z naměřených dat byly vypočteny aktivační energie.

Vzorky byly proměřovány při 25 – 100 °C (25 °C a pak po celých desítkách) a v rozsahu frekvencí 10 mHz – 1 MHz. Byly proměřovány pouze amorfní vzorky, protože krystalické není možné hodnotit jako isotropní vodiče z důvodu preferování směrů pohybu iontů viz kap. 3.4.3. Naměřené údaje byly pro jednotlivá složení vyneseny do Nyquistových grafů – příklad obr 5.1. a 5.2. Tyto závislosti mají ve všech případech tvar půlkružnice. Z nich pak byl proložením kružnicí a vyhodnocením průsečíků s osou  $x$  získán odpor  $R$  a následně měrná vodivost  $\sigma$  pro další výpočty obr. 5.3. viz kap. 4.2.1.1. Jak je z obrázků 5.1. a 5.2. vidět poloměr půlkruhu se snižuje. To je dáno vyšší vodivostí vzorků z důvodu vyšší kinetické energie iontů, které pak snadněji překonávají energetické bariéry bránící jim v pohybu. Na vyhodnocení Nyquistových grafů bylo použito speciálního softwaru přímo k tomu určeného viz kap. 4.2.1.1. Získané Arrheniovské závislosti byly vyneseny do grafů ve tvaru  $\ln\sigma T$  vs  $1/T$  obr 5.5 až 5.11. [63] u jednotlivých závislostí jsou uvedeny jejich rovnice. Na obr. 5.12. jsou pak vyneseny všechny Arrheniovské závislosti  $\ln\sigma T$  vs  $1/T$  souhrnně. Z něho jsou patrné klesající hodnoty směrnice přímk. Korelační koeficient je ve všech případech velmi blízko jedné, což znamená, že proložením získaná přímka je v dobré shodě s naměřenými hodnotami. Z obr. 5.13. je evidentní, že vodivost vzrůstá nejen



s rostoucí teplotou, ale i se vzrůstajícím obsahem stříbra. Pro obsah stříbra 2 a 4 at. % téměř nezatelně, následuje skoková změna mezi 4 – 8 at. %. Další růst obsahu stříbra má jen minimální vliv na růst celkové vodivosti. Růst je způsoben zvyšujícím se obsahem volných iontů stříbra. Je proto větší pravděpodobnost překonání bariér a přenesení náboje. Skoková změna mezi 4 a 8 at. % je pravděpodobně způsobena výskytem perkolačního prahu [68, 69]. Při dalším zvyšování obsahu stříbra již pravděpodobně dochází k jeho zabudování do sklotvorné sítě a je tak získáno jen velmi málo dalších iontů pro přenos náboje a z toho důvodu již vodivost dále nijak významně neroste. Na obr. 5.13. není uvedena charakteristika objemového vzorku bez obsahu stříbra a chybí i některé údaje pro 2 a 4 at. %. V těchto případech měly vzorky tak vysoký odpor, že nebylo možné potřebné hodnoty kvůli omezené citlivosti přístroje změřit. Hodnoty pro 25 °C vzorků o obsahu 2 a 4 at. % stříbra byly získány extrapolací z naměřených hodnot pro vyšší teploty. Dalším možným vysvětlením skokové změny v závislosti celkové elektrické vodivosti na obsahu stříbra je změna mikrostruktury skelné fáze v systému  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$ . Studium mikrostruktury skel, které mohou obsahovat nanokrystaly a jejich vlivu na elektrickou vodivost u jiných chalkogenidových systémů se zabýval Piarristeguy s kolektivem [70].

Vypočtená aktivační energie elektrické vodivosti je uvedena na obr. 5.14. a srovnání se systémy  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$ ,  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{100-x}$  na obr. 5.15. Aktivační energie klesají v rozmezí přibližně 0,81 eV pro 2 at. % až po 0,45 eV pro 14 at. % stříbra. Zde je opět patrná skoková změna aktivační energie v oblasti 4 – 8 at. %. Ze srovnání na obr. 5.15. je vidět u systému Ag – As – Se zvýšení aktivační energie proti systémům obsahujícím síru. Pravděpodobně to je způsobeno jinou strukturou v systému. Síra má menší poloměr atomu a vytváří pravděpodobně takové struktury ve skle, které umožňují nižší energii tepelné aktivace pohybu stříbrných iontů než selen. Popis a vysvětlení podstaty aktivační energie je uveden v kap. 3.4.5.1. Nižší energie vazby Ag – Se ( $202,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) než Ag – S ( $217,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) může přispívat k vyšší vodivosti skel systému Ag-As-Se než Ag-As-S.

Pro zjištění čistě elektronové vodivosti, byla využita metoda DC ve stejnosměrném poli. Využitím blokujících elektrod, které nepropouští ionty, a stejnosměrného pole dochází k postupnému přesunu iontů stříbra v objemu a jejich kumulaci u katody. Celková vodivost tak postupně klesá, až se v teoretickém čase  $t \rightarrow \infty$  ustálí na konstantní hodnotě, která odpovídá pouze elektronové vodivosti. Pro měření bylo použito konstantního stejnosměrného proudu o velikosti 0,1 V. Jak je možné vidět

na obr. 5.16., u vzorků s obsahem stříbra 8 – 14 at. % se na celkové vodivosti podílí i vodivost iontová – je vidět specifický pokles v prvních jednotkách desetitisíc sekund. U vzorku s obsahem 6 at. % však tento pokles nenastává, v důsledku toho je možné říci, že v tomto vzorku se na celkové vodivosti iontová vodivost téměř nepodílí. Tento výsledek je v dobré shodě s Nyquistovým grafem pro 6 at. %, který tvořil jeden oblouk a v nízkofrekvenční části již nedocházelo k opětovnému lineárnímu růstu imaginární složky impedance, jako tomu je u vzorků s vyšším obsahem stříbra, např. pro 10 at. % na obr. 5.1. a 5.2.

Vzorky s obsahem stříbra 2 a 4 at. % mají při teplotě 25 °C již tak vysoký odpor, že stejnosměrnou metodou je nebylo možné změřit.

Získané údaje z měření stejnosměrné vodivosti u dalších vzorků a tedy hodnoty elektronové (děrové) vodivosti jsou vyneseny v grafu na obr. 5.17. Je vidět téměř lineární růst této veličiny. Příčinou růstu vodivosti je lineární růst obsahu stříbra. Stříbro se do materiálu přidává jako elektroneutrální, ale jak dokazují Ramanova spektra, je reaktivně zabudováno do struktury skla, kde tvoří iontové vazby se selenem. Takovéto vazby mohou být ve vnějším elektrickém poli rušeny. Měřená iontová vodivost je toho důkazem. Přítomné volné elektrony jsou tak k dispozici na elektronovou vodivost. Poměr  $\sigma_{DC}/\sigma_{AC}$  v závislosti na složení je zobrazen na obr. 5.19. Za vysoký podíl elektronové (děrové) vodivosti je pravděpodobně odpovědný selen, na kterém mohou být lokalizovány poruchy. Na obr. 5.19. pak můžeme vidět, že elektronová (děrová) složka vodivosti postupně klesá až na hodnotu zhruba 50 % ve srovnání s původní hodnotou. Oproti systémům  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$  a  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{100-x}$  došlo k růstu podílu elektronové vodivosti. U systému  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{100-x}$  je elektronová vodivost v řádu jednotek procent, u systému  $Ag_x(As_{0,33}S_{0,67})_{100-x}$  jen v řádu desetin procent [64, 65].

Amorfnní struktura byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou až do obsahu 14 at. % stříbra. Z difraktogramů na obr. 5.20. je možné zjistit, že vzorek s obsahem stříbra 12 at. % může obsahovat již izolované zárodky krystalické fáze. Tato fáze však nemá takovou velikost, aby byl narušen stále převažující amorfnní charakter tohoto materiálu. Objemové vzorky s obsahem stříbra 16 at. % a vyšším jsou naproti tomu již semikrystalické – obsah 16 at. % nebo krystalické – vyšší obsah stříbra. To nám potvrzují difraktogramy na obr. 5.21. U těchto vzorků můžeme pozorovat píky při difrakčních úhlech  $2\Theta = 26,5^\circ; 32^\circ; 45^\circ; 46,5^\circ; 54^\circ$  a  $57,5^\circ$ . Z nich nejvýraznější je pík pro  $2\Theta = 32^\circ$  pro krystalickou strukturu  $AgAsSe_2$ .

Pro stanovení termických vlastností byla použita metoda DSC. Všechny naměřené křivky jsou vyneseny v obr. 5.23. Informace získané z těchto křivek byly využity pro stanovení  $T_g$ ,  $T_c$  a  $T_m$  metodou DSC a shrnuty v tab.V.II. Krystalický charakter vzorků o obsahu 20 a 25 at. % byl potvrzen i metodou DSC, kde v oblasti  $T_g$  u těchto dvou složení nedochází k žádné tepelně zabarvené změně. To je pravděpodobně způsobeno tím, že celá struktura už je tvořena malými krystaly a skelné fáze je málo, nebo dokonce není přítomna vůbec. Při zvyšování teploty pak dochází k růstu těchto krystalů a při dalším zvyšování teploty dojde k změně skupenství vzorku na kapalné. Vzorek neobsahující stříbro naproti tomu nemá pík odpovídající teplotě krystalizace. Zakrystalovat  $As_{33}Se_{67}$  je tedy mnohem obtížnější, než v případě, kdy je přítomno stříbro. Porovnání [64, 65] se vzorky o složeních  $Ag_{12}(As_{0,33}S_{0,67})_{88}$ ,  $Ag_{12}(As_{0,33}S_{0,335}Se_{0,335})_{88}$  je prezentováno na obrázku 5.24. Je vidět, že hodnota  $T_g$  a  $T_m$  se pro zvyšující obsah Se snižuje, to je pravděpodobně způsobeno rozdílem v energii vazeb As – S a As – Se, kdy vazba As – S je pevnější. Rovněž je i nižší energie vazby Ag – Se ( $202,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) než Ag – S ( $217,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Exotermní pík krystalizace je pro všechna složení v oblasti podobných teplot.

Ramanova spektroskopie nám umožňuje určit strukturní jednotky, které tvoří strukturu studované látky a její změny vyvolané rostoucím obsahem stříbra. Ramanova spektra pro amorfní vzorky systému  $Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}$  jsou zobrazena na obr. 5.25. Objemový vzorek s nulovým obsahem stříbra má své charakteristické vibrace při vlnočtu  $227 \text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka pyramida  $AsSe_3$ ) [66] a  $257 \text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka  $Se_8$  kruh) [67]. Při zvyšování obsahu stříbra se objeví i další pásy a to při  $235 \text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka Ag –  $As_2Se_3$ ) [66] a  $250 \text{ cm}^{-1}$  (strukturní jednotka  $AgAsSe_2$ ) [66] a dochází k poklesu původních pásů bez obsahu stříbra při  $227$  a  $257 \text{ cm}^{-1}$ .

Optické vlastnosti byly měřeny a vyhodnoceny pomocí metody spektrální elipsometrie. Byly tak stanoveny indexy lomu, extinkční koeficient a optická šířka zakázaného pásu. Jejich závislosti jsou uvedeny na obr. 5.26. – index lomu, na obr. 5.27. – extinkční koeficient a na obr. 5.29. – optická šířka zakázaného pásu. Jak je možné vidět, index lomu se zvyšujícím se obsahem stříbra roste, tento růst se však zpomaluje a indexy lomu pro obsah 12 a 14 at. % stříbra jsou již téměř totožné. Největší rozdíly jsou mezi obsahem 0 a 2 at. % stříbra 4 – 8 at. % stříbra, nejmenší v rozmezí 10 – 14 at. % stříbra obr. 5.26. Tyto výsledky potvrzují změny ve objemových vzorcích předpokládané již při vyhodnocování elektrických vlastností. Změny v závislostech

extinkčního koeficientu obr 5.27. kopírují změny v indexu lomu. Při srovnání se systémy  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{100-x}$  a  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{100-x}$  na obr. 5.28. [64, 65] je možné vidět, že vzorky bez obsahu stříbra, i vzorky s obsahem stříbra obsahující selen mají vyšší index lomu, než vzorky obsahující síru nebo kombinaci síry a selenu. Je možné vidět, že vzorky  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,67})_{88}$  a  $\text{As}_{33}\text{S}_{33,5}\text{Se}_{33,5}$  mají téměř totožný index lomu, stejně jako  $\text{Ag}_{12}(\text{As}_{0,33}\text{S}_{0,335}\text{Se}_{0,335})_{88}$  a  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$ . Tento nárůst pravděpodobně souvisí se skutečností, že atomy selenu a stříbra jsou proti atomům síry více polarizovatelné. Optická šířka zakázaného pásu s růstem obsahu stříbra klesá, jak je vidět na obr. 5.29. Pokles je téměř lineární, ale při obsahu 6 at. % stříbra dochází k velké změně ve směrnici a prudký pokles se téměř zastaví. To může být způsobeno tím, že do obsahu 6 at. % může stříbro fungovat pouze jako modifikátor, a při vyšším obsahu se již částečně může uplatnit jako sklotvorný činitel. Pokles  $E_g^{\text{opt}}$  je možné vysvětlit i tím, že vznikající vazba Ag – Se má nižší energii ( $202,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) než vazby As-Se a Se-Se, jejichž vazebná energie je  $230$  a  $225 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . To vede ve svém důsledku k menšímu štěpení energií mezi valenčním a vodivostním pásem.

## 7. Závěr

V této diplomové práci jsou shrnuty výsledky studia objemových vzorků chalcogenidových skel systému  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0,33}\text{Se}_{0,67})_{100-x}$ , kde  $x = 0 - 25$  at. %. Jako výchozí suroviny byly použity prvky s čistotou 5N a syntéza byla provedena v evakuovaných křemenných ampulích.

Amorfnní vzorky byly pomocí rentgenové difrakční analýzy určeny v rozsahu 0 – 14 at. %. Vzorky s vyšším obsahem stříbra byly semikrystalické nebo krystalické.

Hlavním cílem této práce bylo studovat elektrické, termické, optické vlastnosti a strukturu připravených skel.

Elektrická vodivost ve střídavém poli byla studována pomocí impedanční spektroskopie. Byly získány závislosti celkové vodivosti (iontové a elektronové) na teplotě. Ty byly vyneseny do Arrheniovských grafů v závislosti  $\ln\sigma T$  vs  $1/T$ . Byly vypočteny hodnoty aktivačních energií elektrické vodivosti (0,45 – 0,85 eV) a rovněž vyneseny do grafu. Hodnota čistě elektronové vodivosti byla získána měřením ve stejnosměrném poli za použití blokujících elektrod. Podíl čistě elektronové vodivosti se pohybuje mezi 50 – 100 % v závislosti na obsahu stříbra v objemovém vzorku. Příčinou vysokého podílu elektronové (děrové) vodivosti je částečně přítomnost selenu a přítomnost elektronů původně patřících elektroneutralním atomům stříbra, které se reaktivně zabudovaly do struktury.

Termické vlastnosti byly studovány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Získané údaje nám poskytly informace o teplotě skelného přechodu  $T_g$ , teplotě krystalizace  $T_c$  a teplotě tání  $T_m$ . Obecně lze říci, že s rostoucím obsahem stříbra teplota skelného přechodu a teplota krystalizace klesají a teplota tání roste.

Pro podrobnější charakteristiku struktury byla použita Ramanova spektroskopie. Ze získaných spekter vyplývá, že původní vazby Se – Se jsou rozrušovány a vznikají vazby Ag – Se. Stříbro se tedy reaktivně zabudovává do struktury zkoumaných skel.

Závislosti indexu lomu, extinkčního koeficientu a velikosti optické šířky zakázaného pásu byly získány metodou spektrální elipsometrie. Byly získány typické exponenciální závislosti průběhu indexu lomu. Obecně je možné říci, že index lomu při konstantní vlnové délce s rostoucím obsahem stříbra roste, zatímco velikost optického zakázaného pásu klesá.

Závěrem lze říci, že stříbro jako dopant mění výrazně vlastnosti i strukturu připravených chalcogenidových skel při zachování amorfního stavu a získané poznatky o těchto materiálech mohou vést v budoucnosti k jejich praktickému využití v nelineární optice, bateriích i pamětech. V této oblasti pokračujeme v dalším studiu.

## 8. Literatura

- [1] Tanaka K., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science (2000), p. 1123.
- [2] Elliott S. R., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, UK (1990), p. 263.
- [3] Feltz A., *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Weinheim (1993), p. 12.
- [4] Timofeyeva N. V., Vinogradova G. Z., Feklichev E. M., Semenenko T. V., Dembovsky S. A., Kalashinokov Y. A., *Zh. Neorg. Khim.*, 15 (1970), p. 3391.
- [5] Feltz A., *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Weinheim (1993), p. 209
- [6] Leadbetter A. J., Apling A. J., *J. Non-Cryst. Solids*, 15, 1974, 250.
- [7] Sagara Y., Uemura O., Okuyama S., Satow T., *Phys. Status Solidi*, (a) 31 (1975), K33.
- [8] Mori T., Onari S, Arai T., *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 19 No. 6 (1980), p. 1029.
- [9] Loudon R., *J. Phys (Pans)*, 26 (1965), p. 677.
- [10] Popescu M. A., *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publisher (2000), p. 24.
- [11] Platakis N. S., Gatos H. C., *J. Electrochem. Soc.*, 119 (1972), p. 914.
- [12] Fisher F.D., Marshall J. M., Owen A. E., *Phil Mag.*, 33 (1976), p. 261.
- [13] Haltaus H. L., Weiser G., Nagel S., *Phys. Stat. Sol*, (b) 87 (1978), p. 117.
- [14] Popescu M. A., *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publisher (2000), p. 157.
- [15] Yannacopoulos S., Wiswanath Aijah, Kasap S. O., *J. Non-Cryst. Solids*, 115 (1989), p. 54.
- [16] Tanaka K., *J. Non-Cryst Solids*, 35-36, (1980), p. 1023.
- [17] Lyubin V., Klebanov M., Shapiro L., Lisiansky M., Spektor B., Shamir J., *J. Optoelect. Adv. Mat.*, 1 (1999), p. 31.
- [18] Feltz A, Burchardt W., Voigt B., Linke D., *J. Non-Cryst. Solids*, 129 (1991) , p. 31.

- [19] Feltz A., see [Uhlmann D. R., Kreidl N. J., *Glass Science and Technology*, Vol. 1, Academic Press, New York (1983)], Vol. 4A, *Structure and electrical properties*, (1990), p. 119.
- [20] Feltz A., *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Weinheim (1993), p. 303.
- [21] Bychkov E. in: *Semiconducting Chalcogenide glass III*, ed. Fairman R., Ushkov B., Elsevier, Hardbound (2004), p. 103.
- [22] Feltz A., *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Weinheim (1993), p. 307
- [23] Solomon I., *Amorphous Semiconductors*, ed. Brodsky M. H., vol. 36, (Spring – Verlag) (1979).
- [24] Chandra S., *Superionics Solids: Principles and Applications*, North Holland (1981).
- [25] Ingram M. D., Robertson A. H. J., *Solid State Ionics*, 94 (1997), p. 49.
- [26] Kuwata N., Saito T., Tatsumisago M., Minami T., Kawamura J., *Solid State Ionics*, 175 (2004), p. 679.
- [27] Ingram M. D., *Phys. Chem. Glasses*, 28 (1987), p. 251.
- [28] Anderson O. L., Stuart D. A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 (1954) p. 573.
- [29] McElfresh D. K., Howitt D. G., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) p. 273.
- [30] Martin S. V., Angell C. A., *J. Non-Crystal Sol.*, 83 (1988), p. 185.
- [31] Elliott S. R., *Sol. St. Ionics*, 27 (1988), p. 131.
- [32] Paramanik M. H. A., Butcher P. N., Cox I. D., *Phil. Mag.*, B47 (1983), p. 437.
- [33] Elliott S. R., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, UK (1990), p. 247.
- [34] Souquete J. L., *Phys. Chem. Glasses*, 19 (1981), p. 36.
- [35] Ravaine D., Souquete J. L., *Phys. Chem. Glasses*, 18 (1977), p. 27.
- [36] Kone A., Souquete J. L., *Sol. St. Ionics*, 9-10 (1986), p. 709.
- [37] Compaan K., Haven Y., *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956), p. 786.
- [38] Jain H., Peterson N. L., Bowling M. L., *J. Non-Crystal Sol.*, 55 (1983), p. 283.
- [39] Frischat G. M., *Ionic Diffusion in Oxide Glasses (Diffusion Monograph Series)*, Trans Tech. (1975).
- [40] Beier W., Frischat G. M., *J. Non-Cryst. Sol.*, 73 (1985), p. 113.
- [41] Charles R. J., *J. Appl. Phys.*, 32 (1961), p. 1115.



- [42] Elliott S. R., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical, UK (1990), p. 325.
- [43] J. Tauc., in: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, ed. J. Tauc, Plenum, New York (1974), p. 171.
- [44] Feltz A., *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Weinheim (1993), p. 369
- [45] Ovshinsky S. R., *Electronics*, 14 (1959), p. 76.
- [46] Pearson A. D., Northover W. R., Dewald J. F., Peck W. F., *Advances in Glass Technology*, Eds. Matson F. R., Rindome G. E., part I, p 367, part II, p. 163, Plenum Press, New York (1962 and 1963).
- [47] Ovshinsky S. R., *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968), p. 1450.
- [48] Popescu M. A., *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publisher (2000), p. 293.
- [49] Portier J., *J. Non-Cryst. Solids*, 112 (1989), p. 15.
- [50] Elliott S. R., *Materials science and technology*, VCH Weineheim, 9 (1991), p. 375.
- [51] Kozicki M. N., *US Patent 6*, 469 (2002), p. 364.
- [52] Kozicki M. N., Mitkova M. *US Patent 6*, 635 (2003), p. 914.
- [53] Kozicki M. N., Park M. Mitkova M. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 4, (2005) p. 331.
- [54] Kozicki M. N., Mitkova M., *Journal of Non-Cryst. Solids*, 352 (2006), p. 567.
- [55] Petkov K., Sachatchieva M., Dikova J., *J. Non-Cryst. Solids*, 101 (1988), p. 37.
- [56] Uytfange D., *Photonics Spectra*, February (2006), p. 62.
- [57] Zima V., *Scientific Papers of The University of Pardubice ser. A* (1996), p. 297.
- [58] Lindon J. C., Trauter G. E., Holenes J. L., *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, London (2001) .
- [59] Wunderlich B.: *Thermal analysis*, Academic Press, London (1990).
- [60] Jellison Jr. G. E., Modine F. A., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), p. 371.
- [61] Jellison Jr. G. E., Modine F. A., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), p. 2137.
- [62] [www.jawoollam.com](http://www.jawoollam.com)
- [63] West A. R., *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, New York (1984), p. 706.
- [64] Srba T., *Diplomová práce*, KOAnCH, Univerzita Pardubice (2004).
- [65] Stehlík Š., *Diplomová práce*, KOAnCH, Univerzita Pardubice (2006).

- [66] Ogusu K., Maeda S., Kitao M., Li H., Minakata M., *J. Non-Cryst. Solids*, 347 (2004), p. 159.
- [67] Kolobov A., Oyanagy H., Roy A., Tahala K., *J. Non-Cryst. Solids*, 710 (1998), p. 227.
- [68] Bychkov E., Bychkov A., Pradel A., Ribes M., *Solid State Ionics*, 113-115 (1998), p. 691.
- [69] Varshneya A. K., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 (2000), p. 1.
- [70] Piarristeguy A., Ramonda M., Kuwata N., Pradel A., Ribes M., *Solid State Ionics*, 177 (2006), p. 2662.

Typ dokumentu	<i>Diplomová práce</i>		
Autor	<b>Bartoš Miroslav</b>		
E-mail adresa autora	Miroslav.Bartos@upce.cz		
URN			
Název závěrečné práce	<b>Syntéza a vlastnosti chalkogenidových skel v systému</b>		
Stupeň studia	<b>Magisterské</b>		
Katedra	<b>Katedra obecné a anorganické chemie</b>		
Vedoucí práce	prof. Ing. Tomáš Wágner CSc		
Klíčová slova	Chalkogenidová skla Ag-As-Se Objemové vzorky Struktura Elektrické vlastnosti Optické vlastnosti		
Datum obhajoby	červen 2007		
Označení rozsahu zpřístupnění	Souhlasím se zveřejněním celé práce	Datum: 10. 5. 2007 Podpis autora:	
Abstrakt	<p>Ve vysoké čistotě byla připravena chalkogenidová skla o složení <math>Ag_x(As_{0,33}Se_{0,67})_{100-x}</math>. Objemové vzorky byly připraveny přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty v evakuovaných křemenných ampulích. V připravených vzorcích byla měřena vodivost ve střídavém a stejnosměrném elektrickém poli. Dále byl studován vliv teploty a obsahu Ag na iontovou vodivost. Vzorky byly dále analyzovány rentgenovou difrakční analýzou, Ramanovou spektroskopií, diferenční skenování kalorimetrií a spektrální elipsometrií.</p>		
Název souboru	<i>Ag-As-Se.pdf</i>	Velikost souboru	