

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Viskozita a růst krystalů v amorfních vzorcích chalkogenidového skla  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

Diplomová práce

2022

David Vaculík

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. David Vaculík**  
Osobní číslo: **C20498**  
Studijní program: **N0531A130035 Fyzikální chemie**  
Téma práce: **Viskozita a růst krystalů v amorfních vzorcích chalcogenidového skla Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>**  
Téma práce anglicky: **Viscosity and crystal growth in amorphous samples of Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> chalcogenide glass**  
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši týkající se zadaného tématu.
2. Připravte amorfní vzorky tenkých vrstev a objemových skel složení Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>.
3. Změřte viskozitní chování v objemových vzorcích připraveného materiálu.
4. Změřte rychlosti růstu krystalů v připravených amorfních vzorcích.
5. Naměřená data analyzujte a popište pomocí současných modelů.
6. Získané výsledky předložte ve formě diplomové práce.

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

Seznam doporučené literatury:

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

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **6. května 2022**

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.**  
děkan

LS.

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

V Pardubicích dne 28. února 2022

## **Prohlášení**

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

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 4. 5. 2022

David Vaculík

## **Poděkování**

Zde bych chtěl v první řadě poděkovat vedoucímu své diplomové práce, Ing. Jaroslavu Bartákovi, Ph.D., za nápomocnost jak při experimentálním měření, tak při vyhodnocení změřených výsledků, za poskytnuté studijní materiály a mnohé praktické rady, díky kterým byla tato spolupráce užitečnou zkušeností. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Petru Košťálovi, Ph.D., za pomoc s náročnými experimenty měření viskozit a za čas, který mi tímto věnoval.

Chci také poděkovat své rodině za veškerou podporu, psychickou i materiální, a za pevné rodinné zázemí po celou dobu studia, díky čemuž jsem byl schopen tuto práci sepsat.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií. Děkuji rovněž Centru materiálů a nanotechnologií (FChT, UPa) za provedení SEM a EDX analýz a za přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektu LM2018103.

## **ANOTACE**

Tato diplomová práce se zabývá studiem viskozity a kinetiky růstu krystalů v amorfních vzorcích  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , jež byly připraveny ve formě objemových vzorků a tenkých vrstev. Tenké vrstvy byly připraveny dvěma metodami – vakuovým napařováním a přípravou z roztoku (spin-coating metoda). Viskozita byla studována v podchlazené tavenině objemových vzorků pomocí termomechanické analýzy a změřená data byla vyhodnocena pomocí viskozitních modelů. Růst krystalů byl studován pomocí infračervené optické mikroskopie a rentgenové difrakce. Z experimentálních dat byla stanovena aktivační energie růstu krystalů a data byla proložena vhodným růstovým modelem.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

chalkogenidová skla, tenké vrstvy, mikroskopie, viskozita, kinetika růstu krystalů

## **TITLE**

Viscosity and crystal growth in amorphous samples of  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  chalcogenide glass.

## **ANNOTATION**

The aim of this diploma thesis is a study of viscosity and crystal growth in amorphous samples of  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  that were prepared in the form of bulk and thin films. The thin films were prepared by two methods – thermal evaporation and the solution-processed method (spin-coating). The study of viscosity was performed in undercooled melts of bulk samples using thermomechanical analysis and measured data were evaluated using viscosity models. Crystal growth was studied using infrared optical microscopy and X-ray diffraction. The activation energy of crystal growth was evaluated from the experimental data, which were fitted using an appropriate growth model.

## **KEYWORDS**

chalcogenide glasses, thin films, microscopy, viscosity, crystal growth kinetics

# OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	8
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ.....	11
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	14
ÚVOD.....	15
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	16
1.1. SKLO.....	16
1.2. TVORBA SKLA.....	17
1.3. CHALKOGENIDOVÁ SKLA.....	20
1.3.1. Systém Ge-Se.....	21
1.4. KRYSTALIZACE.....	24
1.4.1. Kinetické modely růstu krystalů.....	26
1.4.1.1. Kontinuální (kolmý) růst.....	27
1.4.1.2. Povrchově nukleační růst.....	27
1.4.1.3. Šroubovicově dislokační růst.....	28
1.4.1.4. Redukovaná rychlost růstu krystalů.....	29
1.4.2. Metody studia krystalizace.....	30
1.5. VIZKOZITA.....	35
1.5.1. Metody studia viskozity.....	36
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
2.1. PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	41
2.2. RENTGENOVÁ ANALÝZA.....	43
2.3. STUDIUM VIZKOZITY.....	43
2.4. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	45
2.5. INFRAČERVENÁ MIKROSKOPIE.....	45
2.6. STUDIUM RYCHLOSTI RŮSTU KRYSTALŮ.....	46
3. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	49
3.1. ANALÝZA KRYSTALICKÉ FÁZE.....	49
3.2. VIZKOZITNÍ CHOVÁNÍ V OBJEMOVÝCH VZORCÍCH $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .....	50
3.3. KINETIKA RŮSTU KRYSTALŮ V OBJEMOVÝCH VZORCÍCH A TENKÝCH VRSTVÁCH $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .....	52
4. ZÁVĚR.....	62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	64

## Seznam ilustrací a tabulek

Obrázek 1 - Porovnání struktury $\text{SiO}_2$ s vnitřní strukturou (a) krystalickou, (b) amorfni a (c) dopovanou cizím iontem $\text{Na}^+$ . [3].....	17
Obrázek 2 - Závislost celkového objemu sklotvorného materiálu na teplotě při různých rychlostech chlazení.....	18
Obrázek 3 - Vlevo obecná tetraedrální jednotka $[\text{GeX}_{4/2}]$ , vpravo seskupení dvou tetraedrů $[\text{Ge}_2\text{X}_{6/2}]$ ; X = S, Se nebo Te. [6].....	22
Obrázek 4 - Fázový diagram systému Ge-Se. [11].....	23
Obrázek 5 - (a) Nukleus s novou řadou atomů v laterálním směru; (b) Nukleus s pokriveným okrajem v okolí schodu. [19].....	27
Obrázek 6 - Šroubovicově dislokační růst na povrchu krystalu s monoatomárním krokem růstu. [19].....	28
Obrázek 7 - Závislost redukované rychlosti růstu na podchlazení pro růstové modely. [23] ..	29
Obrázek 8 - Snímky krystalů ve vzorku skla o složení $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ pro (a) 1000 nm tenkou vrstvu, temperovanou při 410 °C po 70 vteřinách a pro (b) 210 nm tenkou vrstvu při 350 °C po 5,5 minutách.....	31
Obrázek 9 - SEM snímky krystalů ve vzorku $\text{Se}_{70}\text{Te}_{30}$ rostoucích při (a) 81 °C a (b), (c), (d) při 73 °C. [26].....	32
Obrázek 10 - DSC křivka pro složení $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{54}$ s rychlostí ohřevu 10 °C/min se zvýrazněnými charakteristickými teplotami: teplota skelné transformace ( $T_g$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ) a tři teploty tání ( $T_{m1}$ , $T_{m2}$ , $T_{m3}$ ), odpovídající jednotlivým krystalickým morfologiím [27].....	33
Obrázek 11 - Difraktogramy vzorků $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ s píky odpovídající tvorbě intermediární krystalické fáze a její následné přeměně na jiný krystal při teplotě 105 °C. [28] .....	34
Obrázek 12 - Závislost stupně přeměny $\alpha$ na čase pro vzorky $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ při různých teplotách [28].....	35
Obrázek 13 - Experimentální uspořádání penetračních metod (a) kuličkou, (b) válečkem a (c) metodou paralelních destiček. [31].....	38
Obrázek 14 - Viskozitní data pro skelný materiál Ge-Se proložená VFT rovnicí. [31].....	39
Obrázek 15 - Průběhy viskozitních modelů MYEGA a VFT s různými hodnotami indexu fragility $m$ . [34].....	40
Obrázek 16 - Navážka prvků v zatavené křemenné ampuli a syntetizované sklo $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ ve formě objemového vzorku a napařených tenkých vrstev .....	42



Obrázek 17 - Přístroj TMA PT 1600, Linseis, jež byl použit pro studium viskozitního chování $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ . (a) celý přístroj, (b) detail na měřící celu s vloženým vzorkem a polokulovým indentorem .....	44
Obrázek 18 - Experimentální stanovení viskozity při teplotě 241,5 °C pomocí penetrační metody s využitím polokulového indentoru. Změna viskozity na čase (modře). Sledování linearitu závislosti $h^{3/2}$ na čase pro ověření lineárnosti rovnice 15 (oranžově) .....	45
Obrázek 19 - Infračervený mikroskop (a) s přiblížením měřící oblasti temperačního stolku (b). .....	46
Obrázek 20 - Snímky krystalů v napařené tenké vrstvě $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ (210 nm) temperované při teplotě 350 °C snímané po (a) 5,5 min, (b) 6 min, (c) 6,5 min a jejich grafické vyhodnocení	47
Obrázek 21 - Snímky krystalů v objemovém vzorku $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ temperované při teplotě 333,9 °C, snímané po (a) 150 min, (b) 195 min, (c) 240 min a jejich grafické vyhodnocení (červeně) v porovnání s dalšími teplotami (černě). .....	48
Obrázek 22 - XRD difraktogram krystalické fáze u objemových vzorků a tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním a metodou spin-coating. Pro lepší přehlednost byly jednotlivé XRD záznamy posunuty v ose normalizované intenzity – posuny jsou uvedeny v grafu. ....	49
Obrázek 23 - Viskozitní data amorfního materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ proložená VFT rovnicí (modře) a MYEGA rovnicí (červeně) .....	51
Obrázek 24 - Typické příklady tvarů krystalů rostoucích v objemových vzorcích (a), ve vzorcích tenkých vrstev připravených metodou spin-coating (b) a ve vzorcích napařených tenkých vrstev (c). ....	53
Obrázek 25 - Data rychlostí růstu pro objemové vzorky a oba druhy tenkých vrstev proložená linearizovanou Arrheniovou rovnicí .....	56
Obrázek 26 - Závislost redukované rychlosti růstu na podchlazení pro objemové vzorky (modře) a vzorky tenkých vrstev (oranžově) materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ . ....	59
Obrázek 27 - Závislost kinetické rychlosti růstu na viskozitě pro určení parametru $\xi$ z linearizované rovnice 24. ....	60
Obrázek 28 - Závislost rychlosti růstu na teplotě pro objemové vzorky a vzorky napařených tenkých vrstev, proložené povrchově nukleačním růstovým modelem. ....	61

Tabulka 1 - Viskozitní data amorfního materiálu $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , typická chyba měření viskozity je 0,05 v logaritmické škále.....	50
Tabulka 2 - Parametry proložených modelů VTF a MYEGA.....	52
Tabulka 3 - Rychlosti růstu krystalů ve vzorcích tenkých vrstev a v objemových vzorcích $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .....	55
Tabulka 4 – Získané parametry povrchově nukleačního modelu prokládající růstová data v tenkých vrstvách a objemových vzorcích $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .....	61

## Seznam použitých symbolů

$a_0$	poloměr strukturních jednotek
$a, b, c$	parametry krystalové mřížky
$A_f$	předexponenciální faktor rovnice Arrheniova typu pro popis teplotní závislosti viskozity
$B$	konstanta povrchově nukleačního modelu růstu
$d$	výška vzorku
$D$	velikost krystalu
$D_k$	difúzní koeficient
$D_\eta$	difúzní koeficient vyjádřený pomocí viskozity
$E_G$	aktivační energie růstu krystalů
$E_C$	celková aktivační energie krystalizace
$E_N$	aktivační energie nukleace
$E_\eta$	aktivační energie viskózního toku
$f$	počet volných míst na povrchu krystalu
$F$	přítlačná síla
$\Delta G$	změna Gibbsovy energie
$h$	hloubka indentace
$H$	výška hladiny taveniny
$\Delta H_m$	změna entalpie tání
$\eta$	dynamická viskozita
$\eta_0$	viskozita při nekonečné teplotě
$\theta$	úhel dopadu záření při měření metodou XRD
$k$	koncentračně závislá konstanta

$K$	předexponenciální faktor povrchově nukleačního modelu růstu
$k_B$	Boltzmannova konstanta ( $1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K)
$l$	mezirovinná vzdálenost v krystalové mřížce
$l_{kap}$	délka kapiláry
$\lambda$	vlnová délka záření
$m_c$	kinetický parametr (Avramiho exponent)
$M_f$	moment síly
$m$	index fragility
$n_c$	parametr růstového mechanismu krystalu
$n_i$	index lomu
$\xi$	parametr exponenciální závislosti rychlosti růstu na viskozitě
$\Delta p$	změna tlaku
$Q$	teplo
$R$	molární plynová konstanta ( $8,314$ J/mol·K)
$r_{ind}$	poloměr indentoru
$r_{kap}$	poloměr kapiláry
$r_{vál}$	poloměr koncentrických válců
$\Delta S_m$	změna entropie tání
$t$	čas
$T$	teplota
$T_{12}$	teplota, při které dosáhne viskozita hodnoty $10^{12}$ Pa s
$\Delta T$	podchlazení systému
$T_m$	teplota tání
$T_g$	teplota skelné transformace

$u$	rychlost růstu krystalů
$u_{kin}$	kinetická rychlost růstu krystalů
$U_R$	redukovaná rychlost růstu
$V$	objem
$\omega$	úhlová rychlost

## Seznam použitých zkratek

DAP	dimethylaminopropan
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
EDA	ethylendiamin
EDS	energievě disperzní spektrometrie
IR	infračervené spektrum
MYEGA	rovnice Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan
SEM	skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TMA	termomechanická analýza
UV-Vis	ultrafialové a viditelné spektrum
VFT	rovnice Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse
XRD	rentgenová difrakční analýza

## Úvod

Chalkogenidové materiály jsou velmi zajímavé díky svým unikátním fyzikálním vlastnostem, jako je propustnost infračerveného záření, vysoký index lomu, nebo schopnost snadno krystalizovat. Díky těmto vlastnostem jsou tyto materiály velmi žádanými a zkoumanými v posledních letech. Znalost chování těchto materiálů při fázových změnách je tedy nezbytná pro zdokonalení jejich praktické aplikace, zejména v elektrotechnickém průmyslu, kde se dají využít jako optická záznamová média, optická vlákna, fotoreceptory nebo optické prvky do infračervených mikroskopů.

Cílem této práce je detailně rozebrat problematiku chalkogenidových skel, určení závislosti viskozity materiálu  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  na teplotě a stanovení rychlostí růstu krystalů v amorfních vzorcích, připravených ve formě objemového skla a tenkých vrstev, připravených metodami vakuového napařování a metodou přípravy z roztoku (spin-coating). Dále je studium zaměřeno na popis viskózního chování v široké teplotní oblasti pro daný materiál, určení aktivační energie růstu krystalů pomocí kinetických dat a jejich proložení vhodným růstovým modelem, objasňujícím mechanismus růstu krystalů v připravených vzorcích.

# 1. Teoretická část

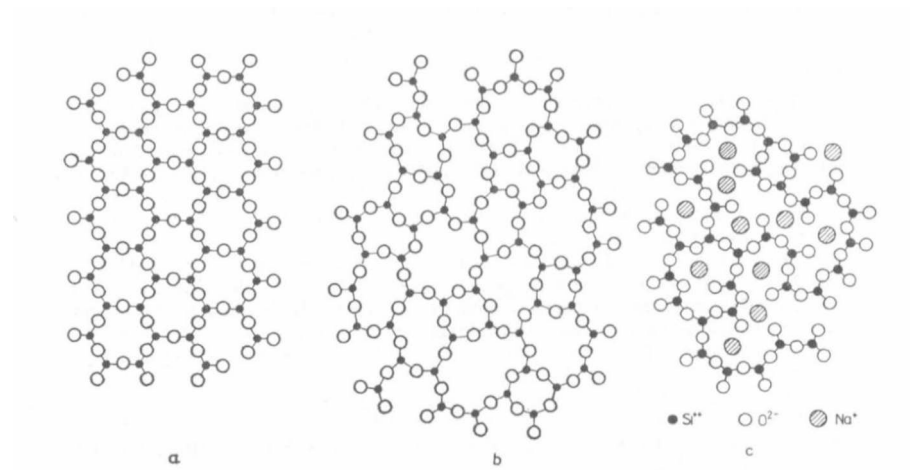
V této části bude věnována pozornost tvorbě skelných materiálů a jejich vybraným vlastnostem, se zaměřením na chalkogenidové materiály a jejich praktické aplikace. V dalším oddíle bude rozebrána kinetika krystalizace spolu s růstovými modely, které popisují proces růstu krystalů. V neposlední řadě bude pozornost stočena k viskozitě sklotvorných materiálů a způsobům jejího měření a vyhodnocení.

## 1.1. Sklo

Skelné materiály provází lidstvo už od nepaměti. Nelze vyloučit, že již v pravěku používal člověk neandrtálský ostré hrany úlomků obsidiánového skla k řezání masa nebo ostření konců oštěpů. Historicky dochované důkazy používání těchto materiálů jsou však dohledatelné až okolo 3000 let před naším letopočtem, kdy byly v Mezopotámii a Egyptě nalezeny kousky skla, patrně používané k dekorativním účelům. Pouze moderní doba nám však ukázala plný potenciál využití jak oxidických skel, tak i speciálních skel neoxidických, kterým je věnována tato práce. [1]

Skla jsou podskupinou amorfních materiálů. Jedná se o materiály, disponující velkou neuspořádaností vnitřní struktury. Není však zcela neuspořádaný, protože se v jeho struktuře stále vyskytují opakující se atomy s podobným rozložením vazeb, jak je patrné z obrázku 1. Na delší vzdálenost se však tato struktura jeví jako neuspořádaná, což způsobuje značnou homogenitu struktury takového materiálu. Díky tomu je užívána definice, že amorfní materiál má vnitřní strukturu uspořádanou na krátkou vzdálenost. Krystalický materiál je oproti tomu uspořádaný na dlouhou vzdálenost, jelikož v něm dochází k opakování větších segmentů molekul v celém objemu materiálu. Strukturu krystalu lze také popsat jako téměř homogenní, avšak celková struktura krystalické látky, pokud se nejedná o monokrystal, vykazuje velké množství fázových rozhraní na styku krystalových zrn, nebo dislokací v krystalové mřížce, což značně ovlivňuje optické, či jiné vlastnosti materiálu. [2]





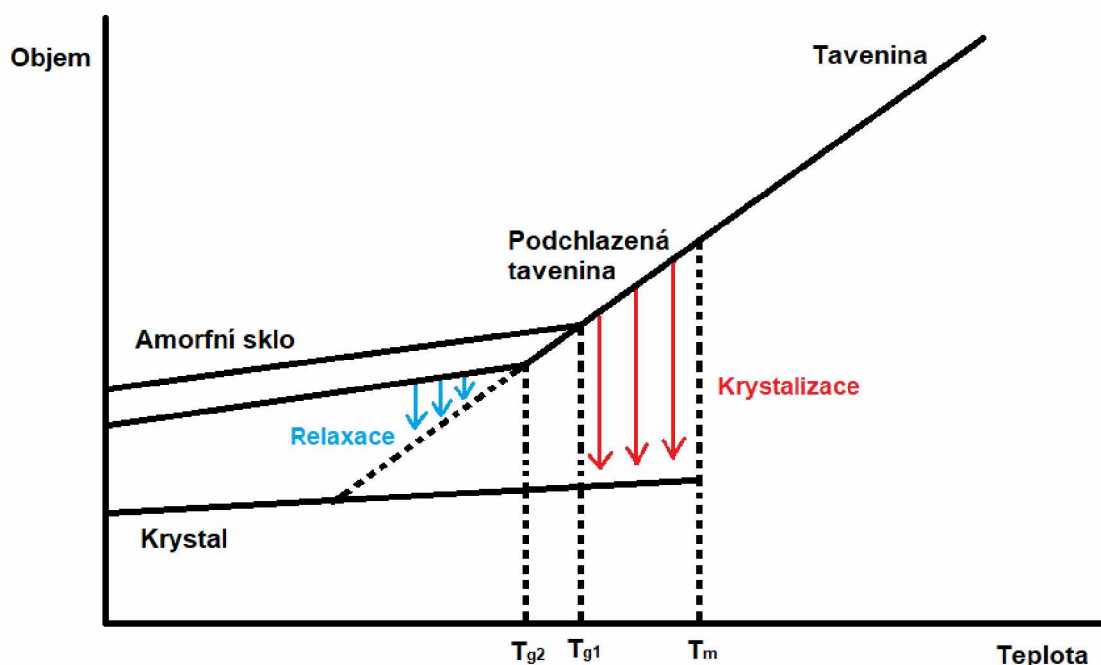
Obrázek 1 - Porovnání struktury  $\text{SiO}_2$  s vnitřní strukturou (a) krystalickou, (b) amorfni a (c) dopovanou cizím iontem  $\text{Na}^+$ . [3]

## 1.2. Tvorba skla

Tradiční pohled na problematiku tvorby skla je takový, že sklo je pevná amorfni látka, připravená prudkým zchlazením taveniny. Dle této definice lze skelný materiál připravit téměř z jakékoliv taveniny. U skla je tato definice dále rozšířena o nutnost přítomnosti takzvaného bodu nebo teploty skelné transformace. Po dosažení tohoto bodu dochází v látce ke změnám mnoha vlastností, jako je například tepelná kapacita, nebo teplotní roztažnost. [4]

Skla je tedy nutno připravit prudkým zchlazením taveniny. Důvodem je skutečnost, že se již v tavenině mohou začít tvořit nuklea, krystalové zárodky, které se při dostatečném čase mohou rozrůst ve velké krystaly. Tomu lze předejít aplikací vysokých rychlostí chlazení. Taveniny polymerů s ataktickou konfigurací nekrystalizují, proto je možné je chladit jakoukoliv rychlostí. Pro směsné soli, například  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)_x(\text{KNO}_3)_{(1-x)}$  je nutno použít rychlostí zhruba  $10^3$  °C/s. Extrémních rychlostí ( $10^6 - 10^7$  °C/s) je například nutno dosáhnout při přípravě kovových skel, kde se využívá speciálních chladících technik. Avšak nejvyšších rychlostí je dosaženo při depozicích skelných amorfni materiálů v podobě tenkých vrstev na chlazené matici rychlostmi  $10^{11} - 10^{12}$  °C/s. [4]

Teplota skelné transformace je závislá na rychlosti chlazení. V obrázku 2, znázorňujícím závislost objemu skla na teplotě, můžeme vidět hodnotu teploty skelné transformace ( $T_{g1}$ ) pro rychleji chlazenou taveninu, jejíž hodnota je zřetelně vyšší, než teplota skelné transformace ( $T_{g2}$ ) pro taveninu chlazenou relativně pomaleji. Ze stejného obrázku je také dobře vidět, že další veličinou závislou na rychlosti chlazení je celkový objem skla. Vlivem pomalého chlazení vzniká velmi uspořádaná struktura krystalu, která má velmi malý volný objem mezi atomy, oproti sklům, vzniklým rychlejším chlazením, kde neuspořádanost struktury způsobuje vznik velkých kavit volného objemu. Čím rychleji je tavenina chlazená, tím neuspořádanější je systém a tím větší je volný objem mezi molekulami, což se projeví větší hodnotou celkového objemu skla.



Obrázek 2 - Závislost celkového objemu sklotvorného materiálu na teplotě při různých rychlostech chlazení.

V obrázku 2 je také patrná oblast podchlazené taveniny, ohraničená z jedné strany teplotou tání ( $T_m$ ). Hranice z druhé strany není jasná, vzhledem k tomu, že teplota skelné transformace není konstantou pro daný materiál, ale její poloha se mění s rychlostí chlazení a také s tepelnou historií materiálu. Tato oblast je však velice zajímavá, jelikož se jedná o metastabilní stav s přebytkem entropie. Je to právě oblast podchlazené taveniny, kde dochází k tvorbě nukleí, nebo samovolnému rozrůstání těchto nukleí do krystalů. Samotná nukleia obvykle nevznikají samovolně, avšak díky přebytku energie stačí pouze dodat dostatečný impulz ve formě tepelného, elektrického či optického vjemu. Podobným impulzem může být i nehomogenní

prostředí. V případě přítomnosti cizí příměsi, nebo nečistoty se začnou nuklea či rovnou krystaly tvořit v okolí těchto objektů, přičemž se uvolní přebytečná entropie v podobě tepla, které může lokálně ohřát materiál až k teplotě tání.

Samotné amorfnní sklo je také metastabilní s přebytkem energie. Některá skla, která jsou méně stabilní než jiná, mají tendenci i při pokojové teplotě, hluboko pod teplotou skelné transformace, přecházet do uspořádanějšího stavu ideálního skla, nebo dokonce až do krystalického stavu. Tento fenomén se nazývá strukturní relaxace, nebo také triviálně fyzikální stárnutí. Při poskytnutí dostatečně dlouhého času je materiál schopen celý zakrystalizovat. Další možností přechodu z metastabilního do stabilnějšího stavu je zahřátí materiálu nad teplotu skelné transformace, kdy dojde k tvorbě a růstu krystalů. Po úplném zakrystalizování se materiál nachází v energetickém minimu a je tedy stabilní. [5]

Pro praktické aplikace lze připravit dva druhy skelných materiálů, které se liší svou přípravou. Prvním druhem je objemové sklo, které lze připravit prostým zchlazením taveniny buď ve formách pro dosažení požadovaného tvaru, nebo volně za vzniku objemových vzorků. Dalším druhem jsou tenké vrstvy, které vynikají mnoha unikátními vlastnostmi. Častým způsobem přípravy tenkých vrstev je vakuové napařování materiálu, který je převeden do plynného stavu a následně deponován na chlazené matici. Precipitát je odpařen odporovým ohřevem, nebo laserovým svazkem v evakuované komoře, aby bylo dosaženo vysokých hodnot střední volné dráhy částic a aby nedocházelo k reakci s okolní atmosférou. Další metodou přípravy je nanesení rozpuštěného precipitátu ve vhodném rozpouštědle na matici a následného odpaření rozpouštědla. Mezi tyto metody patří například tzv. spin-coating, kdy se roztok rozpuštěného skla nanáší na substrát, který rotuje vysokou rychlostí, čímž je docíleno rozvrstvení naneseného roztoku na substrátu do tenké vrstvy. Tato metoda má oproti vakuovému napařování nevýhodu, že v tenké vrstvě obvykle zůstane nepatrné množství rozpouštědla, které může ovlivnit některé vlastnosti připravené vrstvy. Naopak výhodou této přípravy je nižší cena experimentální techniky a nižší energetická náročnost. [6]

### 1.3. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla patří do skupiny neoxidických skel s širokým průmyslovým využitím. Jejich existence je lidstvu známá relativně krátkou dobu, zhruba od počátku 20. století, avšak objev prvních zajímavých vlastností se uskutečnil až v roce 1950, kdy Frerichs [6] poprvé uvedl arsenosulfidové sklo jakožto medium propouštějící infračervené záření. Nedlouho poté, v roce 1955, byly objeveny také polovodičové schopnosti různých druhů složení Kolomietssem a Goryunovem [6]. Nejintenzivnější výzkum těchto materiálů však probíhá teprve posledních několik desetiletí, zejména v oblasti optických vláken pro střední infračervenou oblast záření, nebo vývoj optických prvků infračervených mikroskopů. [7]

Základem těchto materiálů je prvek ze skupiny chalkogenidů: S, Se nebo Te. Tyto materiály mohou být jednoprvkové, nebo dvou a více prvkové nejčastěji v kombinaci s prvky 14. skupiny: Si, Ge, Sn nebo 15. skupiny: P, As nebo Sb. Dále mohou být kombinovány i s halogenidy, či některými těžkými kovy, jako například Hg, Ga, In, Tl nebo Pb. Takové množství prvků nám umožňuje mnoho kombinací, kde vzájemný poměr nebo přítomnost jednotlivých prvků může silně ovlivnit některé vlastnosti materiálu, zejména index lomu, vlnovou délku propouštěného záření, nebo elektrických, mechanických a tepelných vlastností. [6]

Příprava chalkogenidových skel není tak náročná jako u oxidických skel. Vzhledem k relativně nižší teplotě tání, avšak vyšší entalpii tání je dostačující použít pro tavení nádoby z grafitu nebo amorfního karbonu, ale také oxidy s vyššími hodnotami teplot tání. Pro laboratorní přípravu je tedy ideální křemenná ampule. Je však nutno tyto materiály připravovat v anaerobních podmínkách kvůli tendenci reagovat s kyslíkem při vyšších teplotách za vzniku oxidického skla. Požadovaná je také dokonalá homogenizace prvků rotací ampulí v tavicí peci, nebo periodickým nakláněním samotné pece. [6]

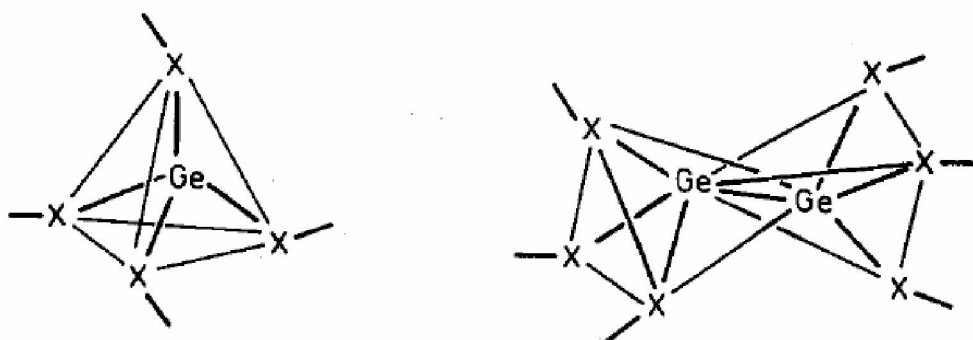
V chalkogenidových materiálech se můžeme setkat s celou řadou takzvaných fotoindukovaných jevů. Díky relativně úzkému pásu zakázaných energií dokážou při pohlcení záření snadno excitovat elektrony, což může mít za následek asymetrický pohyb atomů a strukturální změny materiálu. Fotoindukované jevy jsou snadněji pozorovatelné právě v amorfních polovodivých materiálech díky jejich metastabilní a neuspořádané povaze. Tyto jevy se dělí na několik podskupin, a to ty způsobené teplem, mezi které patří fázové změny

mezi krystalickou a amorfni fází, a dále velká skupina jevů způsobených fotony. Tuto skupinu lze dále rozdělit na efekty během ozáření, kam patří fotoindukovaná tekutost nebo relaxace napětí, a na efekty po ozáření. Po ozáření může dojít k chemické reakci, jako je fotodoping, fotopovrchová depozice nebo foto-oxidace, nebo k objemové změně materiálu. Tyto změny mohou být vratné, například fotoblednutí, kdy dochází ke zkrácení vlnové délky absorbovaného záření, nebo naopak fototmavnutí, kdy se absorbovaná vlnová délka prodlužuje, čímž dochází ke známému rudému posunu. Jiné změny mohou být nevratné, jako třeba fotopolymerace monomerních jednotek do polymerního řetězce, fotokrystalizace nebo fotokontrakce, kdy materiál po ozáření zmenší svůj objem a tím se stane hutnějším. [8, 9]

Chalkogenidové materiály se dají klasifikovat jako strukturně flexibilní polovodiče díky energii zakázaného pásu okolo 2 eV. Proto mají široké využití v elektrotechnice. Svou propustností infračerveného záření si tyto materiály vysloužily také intenzivní výzkum pro použití v optickém průmyslu, zejména jako čočky do mikroskopů a jiných optických zařízení. Jejich vysoký index lomu ( $n_i = 2$  až 3) se využívá pro přenos dat na dlouhou vzdálenost formou optických kabelů. Možnost reverzibilní fázové přeměny mezi amorfni a krystalickou fází nabízí uplatnění v záznamových médiích a jejich různorodé fotoindukované jevy nabízí i do budoucna intenzivní výzkum nových a užitečných vlastností. [4, 10]

### 1.3.1.      **System Ge-Se**

Přítomnost atomů germania v chalkogenidu způsobuje tetraedrální uspořádání struktury  $[\text{GeSe}_{4/2}]$ , což je obdobné křemičitému sklu s analogickým uspořádáním  $[\text{SiO}_{4/2}]$ . Na rozdíl od jejich oxidického protějšku, kde tetraedrální uskupení sdílejí své vrcholy, chalkogenidové tetraedry sdílejí také své hrany. Obě tyto konfigurace jsou přítomné v binárních chalkogenidových sklech obsahujících Ge. Ve sklech bohatých na Ge se také objevují mezitetraedrální vazby Ge-Ge, které způsobují seskupení  $[\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}]$ . Jak je vidět na obrázku 3 napravo, v tomto uskupení je čtvrtý atom Se (obecně označený X pro jakýkoliv chalkogen) v tetraedru substituován atomem Ge. V případě přebytku Se dojde ke spojení tetraedru hranami vazbou Ge-Se-Ge za vzniku tetraedrální jednotky, jak je ukázáno na obrázku 3 vlevo. [4, 6]



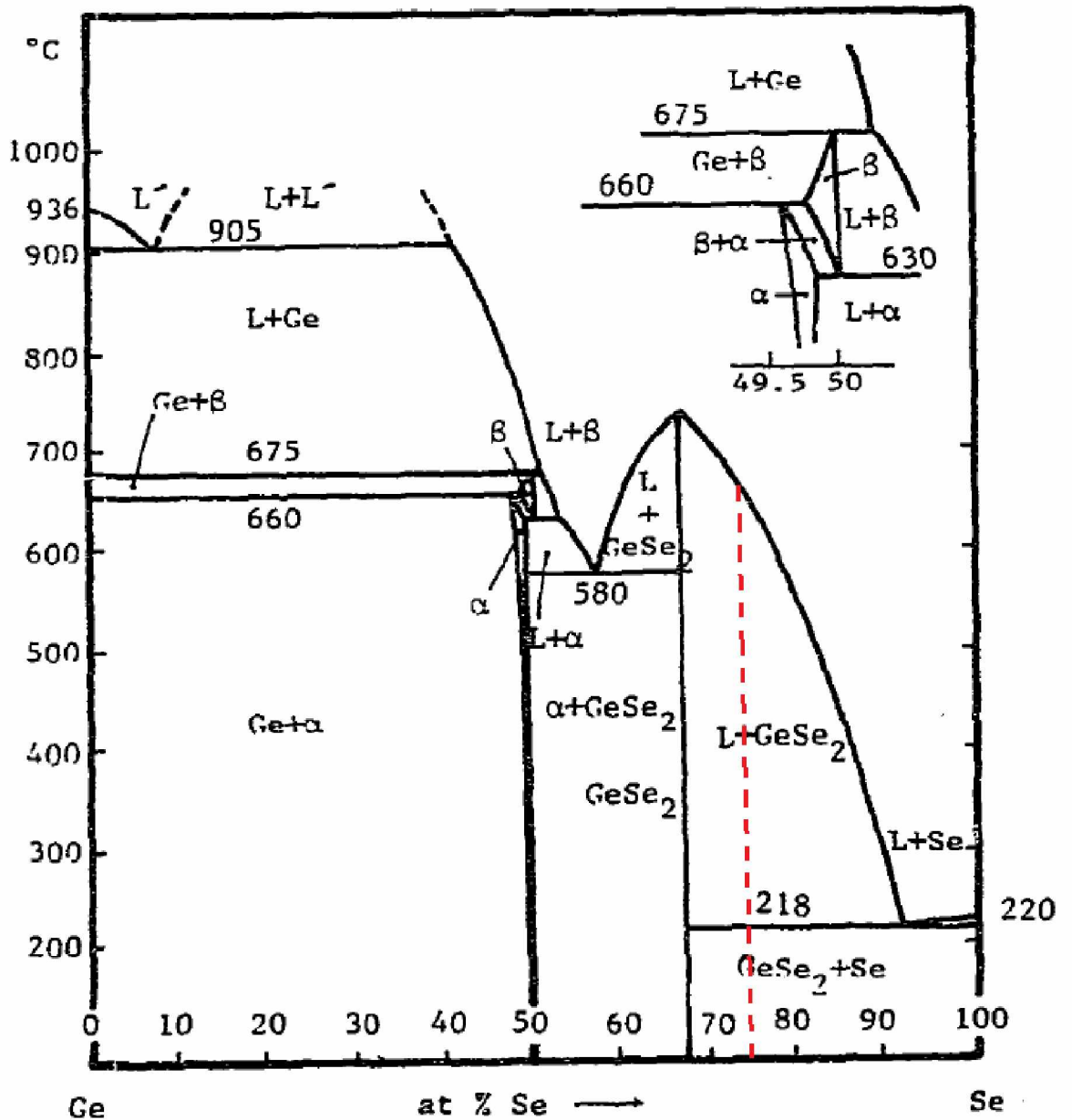
Obrázek 3 - Vlevo obecná tetraedrální jednotka  $[\text{GeX}_{4/2}]$ , vpravo seskupení dvou tetraedrů  $[\text{Ge}_2\text{X}_{6/2}]$ ; X = S, Se nebo Te. [6]

Krystalický  $\text{GeSe}_2$  je nažloutlý s teplotou tání  $740\text{ }^\circ\text{C}$ . Úhly mezi tetraedry  $[\text{GeSe}_{4/2}]$  nabývají hodnot  $94,5^\circ$  až  $116^\circ$  s vazebnou délkou  $233,7$  až  $236,9\text{ pm}$  a vazebným úhlem Ge-Se-Ge mezi  $80,2^\circ$  a  $100,1^\circ$ . Amorfni  $\text{GeSe}_2$  má teplotu skelného přechodu  $392\text{ }^\circ\text{C}$ , což je na chalkogenidová skla relativně vysoká hodnota. Jeho hustota,  $4,22\text{ g/cm}^3$  je pouze o 4 % nižší než u krystalické modifikace. Krystalický GeSe má černé lesklé zbarvení. Jeho teplota tání byla nalezena při  $670\text{ }^\circ\text{C}$ , ale při  $651\text{ }^\circ\text{C}$  byl nalezen další entalpický efekt, odpovídající konverzi  $\beta$ -GeSe na  $\alpha$ -GeSe. Teplota reverzibilní fázové přeměny mezi  $\alpha$  a  $\beta$  modifikací se pohybuje mezi  $603\text{ }^\circ\text{C}$  a  $627\text{ }^\circ\text{C}$  a její přesná hodnota je závislá na stechiometrickém poměru obou modifikací. [6]

Z fázového diagramu na obrázku 4 je vidět, že při 33 % Ge se v systému převážně vyskytuje modifikace  $\text{GeSe}_2$ , okolo 50 % vzniká modifikace GeSe, jejíž poměr  $\alpha$  a  $\beta$  modifikace závisí na teplotě systému, a při 43 % Ge se v systému vyskytuje eutektikum. Při vyšším zastoupení Ge, než 50 % se v systému vyskytuje téměř převážně  $\alpha$ -GeSe a vylučuje se samotné Ge. [6, 11]

Materiály  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  upoutaly v posledních letech mnoho pozornosti pro své potenciální využití jako vysoce efektivní polovodiče pro xerografii a optický záznam dat paměťových médií pomocí fázové přeměny. Avšak v této diplomové práci bude podrobně rozebráno složení  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , jelikož je předmětem experimentálních studií, jimiž se tato práce zabývá. Objemové vzorky tohoto skla mají lesklé černé zbarvení, tenké vrstvy mají žlutou barvu, která se přelévá do červené s rostoucí tloušťkou vrstvy. Zolanvari a kol. studovali závislost elektrické vodivosti na teplotě vzorků ve formě pelet z najemno nadrceného amorfniho skla. [12] Zeidler a kol. se věnovali studiu viskozity a indexu fragility, ale i neutronové difrakci amorfniho vzorků pod teplotou skelné transformace. [13] Shabaan a Tomsah studovali pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) teplotní konstanty a termální parametry antimonem dopovaného systému

$Sb_xGe_{25-x}Se_{75}$  pro  $x = 0$  až 10. [14] Guo a kol. se věnovali studiu změny indexu odrazu, šířku pásu zakázaných energií a hrubosti povrchu vzorků, jako funkci teploty temperace. Ve fázovém diagramu na obrázku 4 je také červenou přerušovanou čarou zvýrazněno studované složení  $Ge_{25}Se_{75}$ , díky čemuž lze odhadem určit přibližná teplota tání a také, že ve vzorcích se bude převážně vyskytovat modifikace  $GeSe_2$ . [15]



Obrázek 4 - Fázový diagram systému Ge-Se. [11]

## 1.4. Krystalizace

Krystalizace je proces fázové změny, kdy molekuly amorfni matrice s uspořádaním na krátkou vzdálenost, začnou měnit svoji polohu do opakující se krystalové mřížky s uspořádaním na dlouhou vzdálenost. Amorfni fáze má mnohem větší energii, proto je mnohdy pro materiál výhodnější přetransformovat se do krystalické fáze s minimem energie.

V případě skelných materiálů, využívaných jako záznamové médium, se využívá obou fází, krystalické i amorfni. Tyto dvě fáze se výrazně odlišují strukturními, ale i optickými a elektrickými vlastnostmi.

Amorfni fáze má širší pás zakázaných energií, proto nevede elektrický proud tak dobře jako krystalická fáze s užším pásem zakázaných energií. Pro záznamové médium, kde krystalická a amorfni fáze figurují jako jednička a nula v binárním kódu, je klíčové, aby tato změna vlastností šla snadno rozlišit. Dále je důležité pro dlouhodobě zaznamenaná data, aby obě fáze vykazovaly dostatečnou stabilitu, což platí zejména pro fázi amorfni. Pro takový případ jsou právě chalkogenidová skla ideální, jelikož vykazují dostatečně odlišné vlastnosti při změně fáze a dlouhodobou stabilitu jednotlivých fází i přes relativně snadnou přeměnu z jedné fáze na druhou. [10]

Znalost mechanismu krystalizace a jeho popis v široké oblasti teplot je zásadní v případě, že je nutno krystalizaci zamezit, pro zajištění stability amorfniho skla, nebo ji naopak podpořit. Krystalizace probíhá třemi po sobě jdoucími procesy: nukleace, růst a vyzrání. Nejprve, po překonání energetické bariéry, nastane v metastabilní matici nad teplotou skelné transformace vznik nukleí. Ty vznikají v amorfni fázi ve formě krystalových klastrů, které mohou mít podkritickou velikost a následně se rozpadnou, nebo nadkritickou velikost a následně dochází k jejich růstu [16, 17]

Jev nukleace může probíhat homogenně nebo heterogenně. Při homogenní nukleaci dochází k tvorbě nukleí v celém objemu materiálu, kde všechna místa jsou energeticky rovnocenná a vykazují stejnou pravděpodobnost vytvoření nuklea. Čistě homogenní nukleace může nastat pouze, pokud nejsou přítomna žádná heterogenní centra. Tímto centrem je myšlen cizí materiál neboli cizí částice, nebo povrchové rozhraní. V případě přítomnosti takových center dochází k heterogenní nukleaci. Jelikož je obtížné vytvořit stoprocentně čisté sklo, je většina nukleací v praxi heterogenních. Zejména je to způsobeno faktem, že nukleace na cizím povrchu je



energeticky výhodnější. Postupem času se však vyčerpají všechna volná heterogenní centra a ustálí se homogenní nukleace. Vznik nukleí zároveň snižuje aktivační energii nukleace, což způsobí velký nárůst dalších nukleí. [17, 18]

Po tvorbě nukleí dochází k dalšímu zabudovávání strukturních jednotek do jejich povrchu, a tudíž růstu krystalů. Samotný růst je primárně ovlivněn difúzí strukturních jednotek k rostoucímu krystalu a má podobu rovnováhy mezi rychlostí přísunu atomů k rostoucímu krystalu a rychlostí odebrání atomů z povrchu krystalu do okolí. Krystal se může ocitnout v rovnováze, kdy se tyto rychlosti rovnají a velikost krystalu se nemění. Pod rovnovážnou teplotou je rychlost přísunu atomů vyšší a dochází k růstu, nad rovnovážnou teplotou se krystaly taví. Rychlost růstu dále závisí na množství volných vazeb na povrchu krystalu, na které se mohou přibývající atomy navázat. Síla těchto vazeb poté ovlivňuje, zda jsou atomy ochotny se vázat na povrch krystalu, nebo jak snadno ho při tavení opouštějí. [18, 19]

Rychlost růstu krystalů je ovlivněna několika procesy: difúze atomů v tavenině na dlouhou vzdálenost, tok latentního tepla, uvolňujícího se při fázové přeměně, a reakce atomů na volných vazbách na povrchu krystalu. Za předpokladu, že řídicím krokem je pouze difúze, lze rychlost růstu vyjádřit vztahem [20]:

$$u = k \left( \frac{D_k}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

kde  $k$  je konstanta závislá na koncentraci,  $t$  je čas a  $D_k$  je difúzní koeficient. Velikost krystalu je tedy lineárně závislá na odmocnině času.

V případě, že by řídicím procesem růstu krystalů byl tok latentního tepla, nebyla by rychlost růstu krystalů závislá na čase. Stejně by to bylo i u difúze na krátkou vzdálenost. Pokud je rychlost tvorby latentního tepla rychlejší než rychlost jeho odvádění do okolí, dojde ke zpomalení rychlosti růstu tak, aby si obě rychlosti toku latentního tepla byly rovny.

Za předpokladu, že řídicím krokem je reakce na povrchu krystalu, rychlost růstu je nezávislá na poloze, a tedy i na čase. Závislost velikosti krystalů na čase je lineární. Tento typ mechanismu je nejobvyklejší pro růst krystalů v amorfních sklech. Rychlost růstu lze vyjádřit pomocí vztahu Turnbulla a Cohena [20, 21]:

$$u = f \frac{D_k}{a_0} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta G}{R^* T} \right) \right] \quad (2)$$

kde  $D_k$  je difúzní koeficient transportovaných strukturních jednotek,  $a_0$  je poloměr strukturních jednotek,  $f$  je počet dostupných volných míst na povrchu krystalu,  $T$  je teplota a  $R$  je molární plynová konstanta. Změna Gibbsovy energie  $\Delta G$  není známá, pokud ale změna entalpie tání  $\Delta H_m$  a entropie tání  $\Delta S_m$  nejsou veličiny závislé na teplotě, lze ji vyjádřit Turbullovým vztahem [21]:

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

kde  $T_m$  je teplota tání a  $\Delta T$  je podchlazení systému, vyjádřené jako  $T_m - T$ . Lze předpokládat, že proces na povrchu krystalu je řízen viskozitou  $\eta$ . V takovém případě lze nahradit difúzní koeficient růstu krystalů  $D_k$  difúzním koeficientem řízeným viskozitou  $D_\eta$ , který lze vyjádřit Stokes-Einsteinovým vztahem [21]:

$$D_\eta = \frac{k_B * T}{3 * \pi * a_0 * \eta} \quad (4)$$

kde  $k_B$  je Boltzmanova konstanta a  $\eta$  je viskozita. Dosazením rovnic 3 a 4 do rovnice 2 získáme základní rovnici rychlosti růstu v podchlazených systémech:

$$u = \frac{f * k_B * T}{3 * \pi * a_0^2 * \eta} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta S_m * \Delta T}{R * T} \right) \right] \quad (5)$$

### 1.4.1. Kinetické modely růstu krystalů

K připojování atomů na povrch rostoucího krystalu může docházet dvěma mechanismy. Kontinuální mechanismus je důsledkem připojování atomů na náhodná místa po celém povrchu krystalu, což způsobuje rovnoměrný růst krystalu. Na druhou stranu u laterálního mechanismu dochází k napojování atomů jen na některá místa, kde tímto hromaděním atomů vznikají schody. Tyto mechanismy lze shrnout do tří kinetických modelů růstu krystalů. [19, 20]

### 1.4.1.1. Kontinuální (kolmý) růst

Tento model se využívá pro popis růstu krystalů na atomárně nerovném povrchu (rozhraní), který má relativně nízkou entropii tání a velké množství volných míst, na které se mohou atomy nebo celé strukturní jednotky navázat. V tomto případě je koeficient  $f$ , který vyjadřuje množství volných míst, roven jedné, a rovnice rychlosti růstu krystalů má tvar [22]:

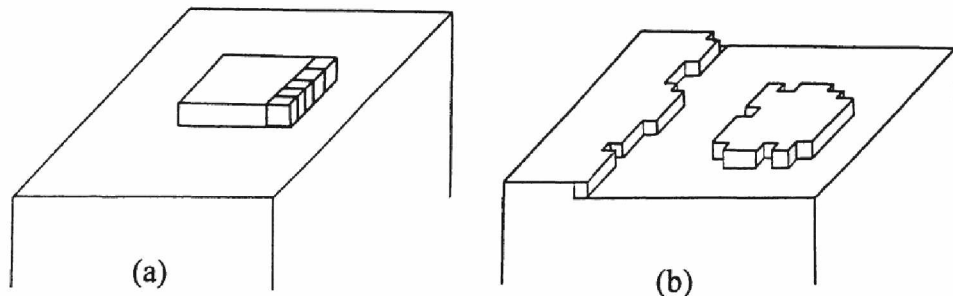
$$u = \frac{k_B * T}{3 * \pi * a_0^2 * \eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta S_m * \Delta T}{R * T}\right) \right] \quad (6)$$

### 1.4.1.2. Povrchově nukleační růst

Jedná se o růst laterálním mechanismem na atomárně rovném povrchu krystalu, které má vysokou hodnotu entropie tání. Atomy se připojují na povrch pouze na aktivních místech, kde vznikají rozrůstající se nuklea schodovitého vzhledu. Aktivní místo se přesune na vznikající nukleus, na kterém může obdobným způsobem vzniknout nový schodovitý útvar. Nuklea se rozrůstají pouze do stran a mají tedy dvoudimenzionální charakter. Na obrázku 5a je vidět nukleus, na který se v laterálním směru napojují nové atomy, na obrázku 5b je vidět vzniklý nukleus s pokriveným okrajem v okolí většího schodu s podobně pokriveným okrajem [19]. Rychlost růstu krystalů pro tento model má následující podobu [22]:

$$u = \frac{K}{\eta} * \exp\left(-\frac{B}{T * \Delta T}\right) \quad (7)$$

kde  $B$  je konstanta závislá na tvaru vznikajících nukleí, latentním teple a specifické povrchové energii nuklea.  $K$  je předexponenciální faktor.



Obrázek 5 - (a) Nukleus s novou řadou atomů v laterálním směru; (b) Nukleus s pokriveným okrajem v okolí schodu. [19]

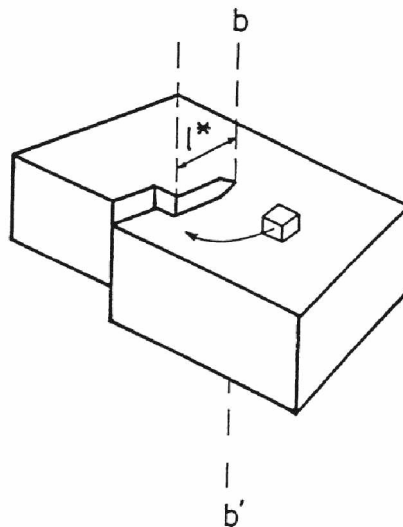
### 1.4.1.3. Šroubovicově dislokační růst

Tento model je dalším ztvárněním laterálního mechanismu na rovném povrchu krystalu, avšak aktivní místa nejsou náhodná jako u předchozího modelu, ale předpokládá se, že jimi jsou povrchové dislokace. Vznikající útvar je podobný takzvané Archimedově spirále, která vzniká okolo osy, které se říká Burgersův vektor, v obrázku 6 zobrazen jako (bb'). Archimedova spirála u růstu krystalů byla poprvé pozorována Vermou (1953) [19] pomocí optické a elektronové mikroskopie. Počet dostupných volných míst pro připojování atomů je dán vztahem [22]:

$$f = \frac{\Delta T}{2 \cdot \pi \cdot T_m} \quad (8)$$

Rychlost růstu krystalů šroubovicově dislokačním modelem je potom vyjádřena vztahem [22]:

$$u = \frac{\Delta T \cdot k_B \cdot T}{6 \cdot \pi^2 \cdot T_m \cdot a_0^2 \cdot \eta} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta S_m \cdot \Delta T}{R \cdot T}\right) \right] \quad (9)$$



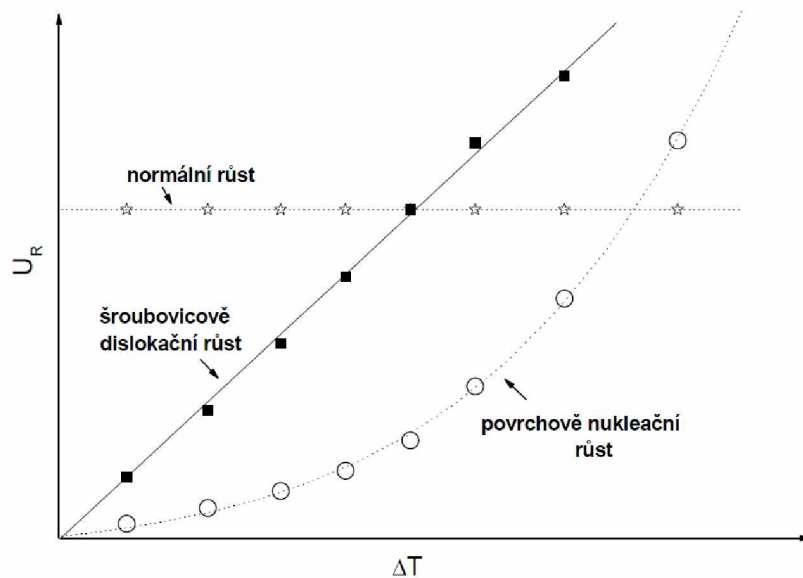
Obrázek 6 - Šroubovicově dislokační růst na povrchu krystalu s monoatomárním krokem růstu. [19]

#### 1.4.1.4. Redukovaná rychlost růstu krystalů

Jednou z možností, používaných pro správné určení modelu růstu krystalů, je vynesení závislosti tzv. redukované rychlosti růstu krystalů  $U_R$  na podchlazení systému  $\Delta T$ . Z tvaru této závislosti lze odvodit, který ze zmíněných tří modelů je nejvhodnější pro popis růstu krystalů v daném materiálu a za daných podmínek. Redukovaná rychlost růstu se určí dle vztahu [23]:

$$U_R = \frac{u \cdot \eta}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right)\right]} = \frac{u \cdot \eta}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m \cdot \Delta T}{R \cdot T \cdot T_m}\right)\right]} \quad (10)$$

kde  $u$  je rychlost růstu krystalů při teplotě  $T$ ,  $\eta$  je viskozita při stejné teplotě. Závislost  $U_R$  na  $\Delta T$  udává změnu počtu aktivních míst na povrchu krystalu v závislosti na podchlazení, což odlišuje jednotlivé modely. Z obrázku 7 lze určit, že konstantní závislost odpovídá modelu kolmého (normálního) růstu, lineárně rostoucí závislost odpovídá modelu šroubovicově dislokačního růstu a povrchově nukleačnímu růstu odpovídá exponenciálně rostoucí závislost. [23]



Obrázek 7 - Závislost redukované rychlosti růstu na podchlazení pro růstové modely. [23]

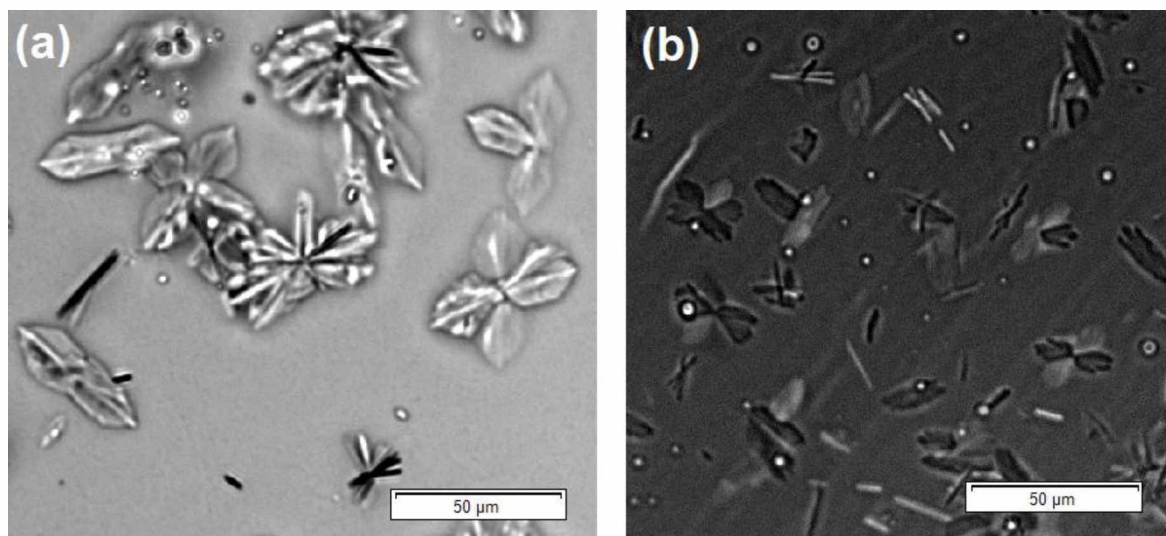
## 1.4.2. Metody studia krystalizace

Krystalizaci lze studovat mnoha různými metodami. V první řadě lze tyto metody dělit na teoretické, založené na počítačových simulacích a výpočtech, a experimentální. Experimentální metody lze dále dělit na přímé, kdy je krystalizace přímo pozorována (mikroskopické techniky), a nepřímé, kdy pozorujeme změny různých vlastností, které krystalizaci doprovázejí.

Mezi teoretické metody studia krystalizace patří metody molekulární dynamiky. U krystalizace z taveniny nelze vždy přesně určit, zda je atom součástí krystalu, či nikoliv, z důvodu velmi podobné hustoty taveniny a krystalické fáze, které se liší o jednotky procent. Pro takové případy se využívá matematických simulací, předpovídajících trajektorii atomu, pohybujícího se v tavenině. Tyto simulace jsou založeny buďto na rozvoji Taylorova polynomu, nebo na znalosti nedávné historie systému, díky které lze predikovat polynom v následujících bodech. Díky těmto metodám tedy lze nasimulovat atomy, které migrují v tavenině a atomy, které vibrují na místě jako součást krystalové mřížky. Tyto atomy se mohou z krystalu vyloučit a začít opět migrovat, avšak doba, kterou setrvají na místě je dostatečně dlouhá pro odlišení tohoto stavu od stavu migrace. Pomocí těchto simulací lze tedy statisticky odhadnout, jakým mechanismem krystal může růst, či jakou rychlostí. [18]

Pro tuto práci jsou však více relevantní experimentální metody, jelikož mnohé z metod, které budou následně zmíněny, byly také použity při studiu amorfních vzorků  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ . Mezi přímé experimentální metody patří mikroskopie. Nejpoužívanější je UV-Vis mikroskopie, použitelná pro vzorky propouštějící viditelné záření, nebo infračervená (IR) mikroskopie, která je vhodnější pro chalkogenidová skla, která nepropouštějí viditelné záření, ale infračervené. Optických metod lze použít pro pozorování změn ve vzorku skla v případě snadné odlišitelnosti amorfni a krystalické fáze. Vzorky lze měřit buďto v reálném čase během daného temperačního procesu, nebo se nechá nejprve daný temperační proces proběhnout a následně se pozorují změny, ke kterým došlo oproti původnímu stavu. Tyto dvě metody se liší zejména manipulací se vzorkem. V případě pozorování v reálném čase (in situ) se předpokládá, že součástí mikroskopu je temperační zařízení a se vzorkem tedy není nutno v průběhu experimentu manipulovat. Tato metoda také oplývá velkým množstvím výstupních dat. Ve druhé metodě, kdy pozorujeme změnu před a po vystavení experimentálním podmínkám (ex situ), je většinou nutno vzorek přemístit z oblasti mikroskopu do temperačního zařízení, přičemž hrozí poškození vzorku v rámci jeho manipulace. V této metodě pro častou manipulaci se vzorkem je obvyklé

malé množství výstupních dat. Princip obou měření je stejný, a to pozorování změny velikosti krystalů s časem. V obrázku 8 můžeme vidět krystaly pozorované a vyfocené infračerveným mikroskopem za současné teploty. Jednalo se tedy o měření v reálném čase.



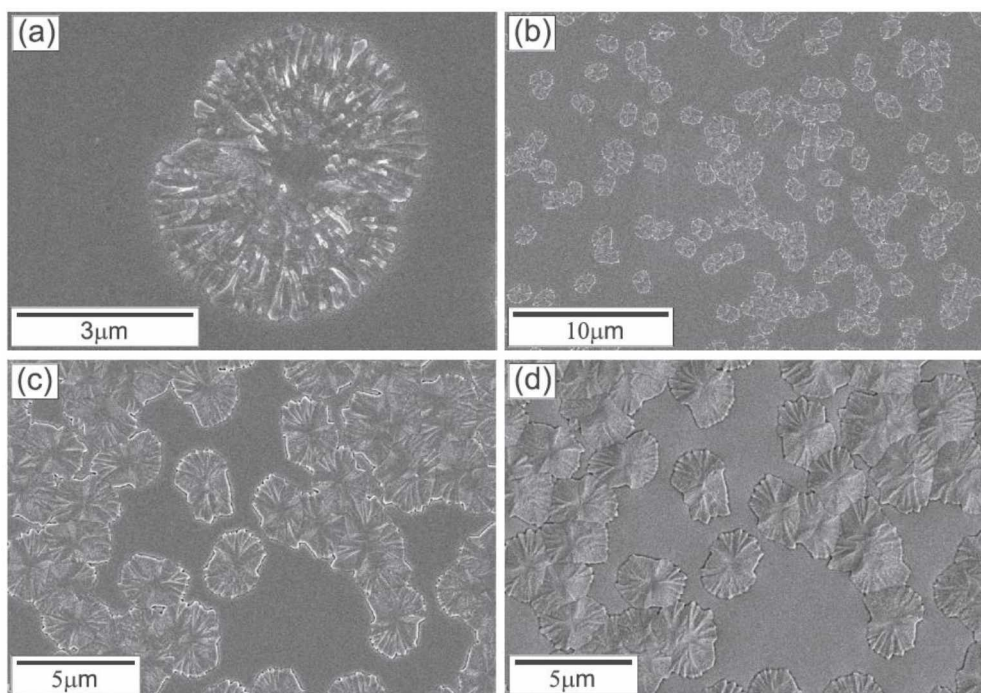
Obrázek 8 - Snímky krystalů ve vzorku skla o složení  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  pro (a) 1000 nm tenkou vrstvu, temperovanou při  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$  po 70 vteřinách a pro (b) 210 nm tenkou vrstvu při  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  po 5,5 minutách.

Další přímou a také velice užitečnou experimentální metodou je elektronová mikroskopie. Elektronový mikroskop obvykle dosahuje velkého rozlišení (až  $0,1\text{ nm}$ ) a lze jím pozorovat vzorky nezávisle na vlnové délce záření, které propouštějí. Avšak potýká se s mnoha nevýhodami, jako jsou provozní náklady, nebo riziko poškození vzorku vysokoenergetickými elektrony. Další nevýhodou je omezená pozorovatelná hloubka vzorku. Z tohoto důvodu lze pozorovat pouze topografii materiálu, nebo změny, probíhající těsně pod povrchem vzorku. Elektronová mikroskopie má podobný princip jako optická, avšak zobrazovacím prostředkem nejsou fotony, ale urychlené elektrony ve formě elektronového svazku. Elektrony jsou emitovány ve vakuu pomocí např. žhavené wolframové katody, a jejich svazek je dále usměrněn kondenzorovými čočkami na preparát. Elektronová mikroskopie se dá dělit na dvě techniky v závislosti, zda sledujeme elektronový svazek prošlý vzorkem, nebo na vzorku odražený.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) využívá elektronů prošlých vzorkem. Obraz je následně zvětšen pomocí projekтивů a jeho dopadem na fluorescenční stínítko se emituje obraz viditelný okem, který lze zachytit na elektronogram. Obyčejné čočky jsou pro svazek elektronů nepoužitelné, používají se tedy speciální elektronové čočky, což je soustava cívek s vybuzeným magnetickým nebo elektrostatickým polem. Vzorek je zvětšen až  $100\ 000$ krát, lze tedy touto

metodou pozorovat částice o velikosti až 0,2 nm. Samotné vzorky musí být dostatečně tenké, aby jimi dané záření prošlo, avšak ne moc, aby nedocházelo k destabilizaci vzorku elektrony. Lze pozorovat vzorky o přibližné tloušťce pod 100 nm, obvykle mezi 40 a 60 nm.

Skenovací (rastová) elektronová mikroskopie (SEM) využívá odražených elektronů, nebo sekundárních elektronů. U odražených elektronů dochází k jejich dopadu na povrch vzorku, kde dojde k pružnému odrazu a následné detekci. Sekundární elektrony vznikají absorpcí primárních elektronů atomy na povrchu vzorku, čímž dojde k excitaci valenčních elektronů povrchových atomů, a následné emisi sekundárního svazku elektronů, který je dále detekován. Na atomech může docházet k různě intenzivnímu rozptylu, což nám dává informaci jak o topografii, tak o chemickém složení na povrchu vzorku. V případě sekundárních elektronů jsou topografické výsledky ještě intenzivnější. V obrázku 9 lze vidět typické snímky povrchových krystalů zaznamenaných skenovací elektronovou mikroskopií. [24, 25]

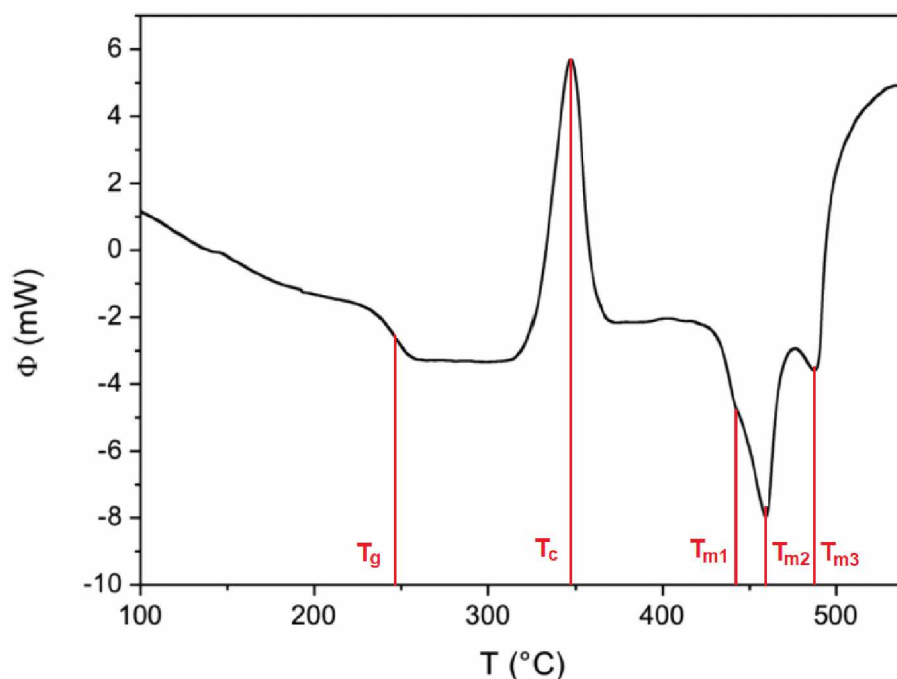


Obrázek 9 - SEM snímky krystalů ve vzorku Se<sub>70</sub>Te<sub>30</sub> rostoucích při (a) 81 °C a (b), (c), (d) při 73 °C. [26]

Mezi nepřímé experimentální metody patří diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Touto metodou lze identifikovat tepelné přechody v daném materiálu pomocí uvolněného tepla, a tím i vhodně určit již zmíněný interval teplot pro měření optickými metodami. Mezi nejdůležitější vlastnosti zjištěné touto metodou při studiu skelných materiálů patří teplota skelného přechodu, tání nebo krystalizace. Z plochy píku lze určit entalpickou změnu dané fázové změny, a tedy i



teplo, které se uvolní nebo spotřebuje. Posuv základní linie odhalí změnu tepelné kapacity. Parciální integrací plochy píku lze zjistit stupeň přeměny fáze v závislosti na čase a z tvaru píku tání lze určit případné znečištění vzorku příměsemi, nebo dodatečné píky odhalí polymorfismus krystalické fáze. Materiál po překročení teploty tání může také podléhat degradaci. Existují dvě uspořádání metody: s tepelným tokem a s kompenzací příkonu. Při DSC s tepelným tokem jsou obě nádoby se vzorkem a s referentem zahřívány stejným zdrojem a stejným teplotním programem. Tepelný tok se v obou měrných nádobách bude lišit právě v oblastech, kde dochází k fázovým nebo strukturním změnám vzorku. Změřená data se zobrazují jako závislost tepelného toku na teplotě, jak je vidět v obrázku 10. Změny ve vzorku se projeví jako exotermní nebo endotermní píky o různé ploše, ke které je spjato teplo odpovídající danému procesu. Při DSC s kompenzací příkonu mají nádoby se vzorkem i s referentem oddělené tepelné zdroje a měří se změna elektrického příkonu obou zdrojů. Zatímco u DSC s tepelným tokem je vynášena závislost  $dT/dt = f(T)$ , při DSC s kompenzací příkonu se vynáší graf závislosti  $dQ/dt = f(T)$ . V obrázku 10 jsou červenými liniemi zvýrazněny typické tepelné přechody pro skelný materiál.



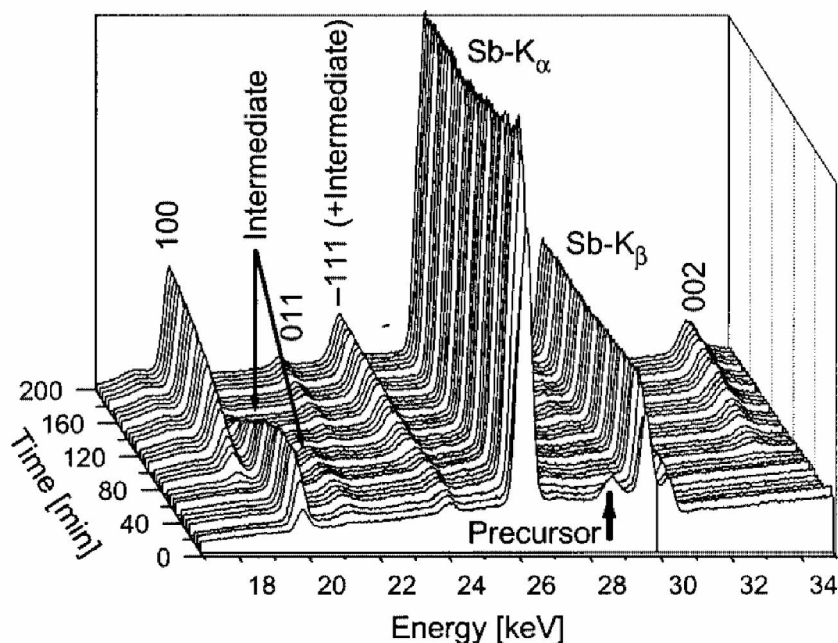
Obrázek 10 - DSC křivka pro složení  $\text{Ge}_{18}\text{Sb}_{28}\text{Se}_{54}$  s rychlostí ohřevu  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  se zvýrazněnými charakteristickými teplotami: teplota skelné transformace ( $T_g$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ) a tři teploty tání ( $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ ,  $T_{m3}$ ), odpovídající jednotlivým krystalickým morfologiím [27]

Další vhodnou metodou ke studiu krystalizace je rentgenová difrakční analýza (XRD). XRD je velmi užitečná nedestruktivní metoda, díky níž lze získat informace o struktuře a fázích v materiálu, ale hlavně velikost a tvar krystalové buňky, nebo defekty v krystalové mřížce.

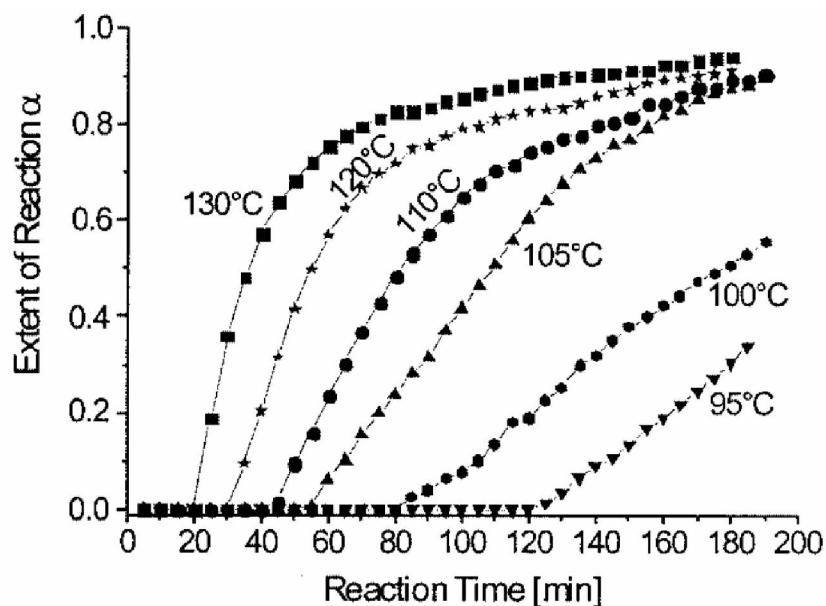
Zdrojem rentgenového záření jsou takzvané rentgenky, což jsou speciální elektronky, sestávající z katody a anody (dříve antikatydy) ve vakuově těsné skleněné baňce. Katoda emituje elektrony urychlené vysokým napětím (až 600 kV) směrem k chlazené anodě, kde po dopadu vzniká rentgenové záření. XRD záznam sestává z difrakčních linií tvořených konstruktivní interferencí monochromatického rentgenového záření rozptýleného v určitých úhlech na atomech vzorku. Intenzita rozptýleného záření je ovlivněna pozicí atomů povrchové vrstvy vzorku. Difrakce záření se řídí Braggovou rovnicí:

$$2 * l * \sin(\theta) = n * \lambda \quad (11)$$

Získaná XRD spektra slouží jako otisk palce jednotlivých látek, které lze přesně identifikovat v online databázi, ale také poskytují informace o velikosti, tvaru a orientaci krystalových buněk ve vzorku, mřížkové parametry a úhly. Velikost difrakčních píků (výška, plocha, pološířka) a její časová závislost pak může sloužit k určení množství krystalické fáze a stanovení stupně přeměny amorfni fáze na krystalickou v závislosti na čase. V obrázku 11 lze vidět záznam difraktogramů v různých časech za konstantní teploty 105 °C materiálu  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$ , kde jsou zřetelně vidět tvořící se píky dané krystalické fáze. V obrázku 12 je vidět časový záznam stupně přeměny téhož materiálu při různých teplotách. [28]



Obrázek 11 - Difraktogramy vzorků  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$  s píky odpovídající tvorbě intermediární krystalické fáze a její následné přeměně na jiný krystal při teplotě 105 °C. [28]



Obrázek 12 - Závislost stupně přeměny  $\alpha$  na čase pro vzorky  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5 \cdot \text{DAP}$  při různých teplotách [28]

Kromě výše uvedených experimentálních technik existuje ještě celá řada dalších technik, jež lze využít pro studium krystalizace. Jako například termomechanická analýza (TMA), kde se využívá zastavení roztékání vzorku v oblasti nízkých viskozit vlivem tvorby krystalů. Nebo měření elektrických vlastností (odporu, vodivosti) vzorků, kde se zase využívá změny v elektrických vlastnostech amorfni a krystalické fáze. Případně spektrofotometrických metod, kde se zase využívá změny intenzity a velikosti charakteristických píků, jež se mění s měnícím se poměrem amorfni a krystalické fáze (obdobně jako v případě XRD). Nicméně tyto metody nebudou dále více rozebírány, jelikož nebyly využity ke studiu kinetiky krystalizace amorfni vzorků  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , kterými se zabývá tato diplomová práce.

## 1.5. Viskozita

Viskozita je vlastnost, která definuje schopnost materiálu téct. Na rozdíl od pevné krystalové struktury, kde atomy mohou pouze vibrovat na místě, v amorfni struktuře mají atomy a molekuly více prostoru a mohou tedy samovolně migrovat i v pevné fázi pod teplotou skelné transformace, což způsobuje relaxaci materiálu do stavu ideálního skla. Tento samovolný pohyb je způsoben jevem, který se nazývá viskózní tok a způsobuje, že na první pohled pevný kus skelného materiálu se vnitřně chová jako extrémně viskózní kapalina. [29]

Znalost viskozity je u amorfních materiálů důležitá z vědeckého ale i technologického pohledu. Proces krystalizace je ovlivněn difúzí atomů na dlouhou i krátkou vzdálenost, je tedy přímo spjat s viskozitou, jak tvrdí Stokes-Einsteinova rovnice. Z technologického hlediska je viskozita důležitá z pohledu zpracování, zejména při odlévání taveniny do forem. [30]

### 1.5.1. Metody studia viskozity

Metod studia viskozity existuje celá řada, nicméně žádnou z nich nelze využít pro měření viskozity v širokém teplotním intervalu od pokojové teploty, přes teplotu skelné transformace až nad teplotu tání, proto je potřeba pro studium viskozit v širokém teplotním rozsahu využít kombinaci různých metod [30]. Nejpoužívanější z nich budou popsány v následujících odstavcích.

Kapilární metoda je používána pro měření viskozity tavenin. Principem je určení času, potřebného pro protečení daného objemu kapaliny rovnou kapilárou při daném tlaku. Za předpokladu laminárního toku je metoda vyjádřena Hagen-Poiseuilleovou rovnicí [30]:

$$\eta = \frac{\pi \cdot r_{kap}^4 \cdot \Delta p \cdot t}{8 \cdot V \cdot l_{kap}} \quad (12)$$

kde  $r_{kap}$  a  $l_{kap}$  jsou poloměr a délka kapiláry,  $t$  je čas,  $V$  je objem taveniny a  $\Delta p$  je tlakový rozdíl. V klasickém podání je tlakový rozdíl vytvářen hydrostatickým tlakem sloupce měřené kapaliny a metoda je použitelná pouze pro newtonské kapaliny, jako relativní metoda, pro stanovení kinematické viskozity. Avšak při použití vhodné aparatury, kde lze přesně definovat tlakový rozdíl, lze měřit i nenewtonské kapaliny, jakými jsou taveniny chalkogenidových skel.

Další metoda použitelná v oblasti taveniny je metoda rotační. Tato metoda je založená na měření momentu síly způsobeného taveninou mezi dvěma definovanými povrchy, které vůči sobě rotují. Mezi běžné varianty navzájem rotujících povrchů patří kocentrické válce, varianta kužel-deska a mnoho jiných. Moment síly  $M_f$  je měřen torzní pružinou a viskozita pro uspořádání dvou koncentrických válců je vypočtena dle rovnice:

$$\eta = \left( \frac{1}{r_{vál,1}^2} - \frac{1}{r_{vál,0}^2} \right) * \frac{M_f}{4 * \pi * H * \omega} \quad (13)$$

kde  $r_{vál,1}$  a  $r_{vál,0}$  jsou poloměry vnitřního a vnějšího válce,  $H$  je výška sloupce smýkané kapaliny a  $\omega$  je úhlová rychlost. Tato rovnice byla odvozena pro laminární tok nestlačitelné kapaliny. Pro námi měřená chalkogenidová skla není tato metoda příliš vhodná, protože tato metoda potřebuje větší množství vzorků, což se projeví na nákladnosti těchto experimentů. [30]

Pro měření viskozity v oblasti podchlazené taveniny se používá metoda termomechanické analýzy (TMA) s vertikálním uspořádáním. Tato metoda má mnoho využití podle nastavení experimentu. Mimo měření viskozity se používá i na měření tepelné roztažnosti, kdy je na vzorek aplikována konstantní síla, a měří se změna délky vzorku s rostoucí teplotou. Dále se dá tato metoda využít ke studiu strukturní relaxace, určení teploty skelného přechodu a měknutí vzorku, a také k určení teploty krystalizace případně tání. Pro určení viskozity lze rozdělit TMA metody na měření transversálního toku (metoda paralelních destiček) a studium ustálené rychlosti penetrace pomocí indentorů různých tvarů. [31]

Pro měření viskozit v intervalu  $10^5 - 10^{7.5}$  Pa·s se používá metoda paralelních destiček. Vzorek v podobě válce o výšce  $d$  je vložen mezi dvě korundové paralelní destičky a vloženou silou  $F$  dochází při zvolené teplotě k jeho deformaci. Pro vyhodnocení experimentu je také nutná znalost objemu vzorku  $V$  při experimentální teplotě, který lze spočítat pomocí teplotních roztažností. Pro určení viskozity touto metodou se používá následující rovnice [31]:

$$\eta = \frac{2 * \pi * F * d^5}{3 * V * \left(\frac{dd}{dt}\right) * (2 * \pi * d^3 + V)} \quad (14)$$

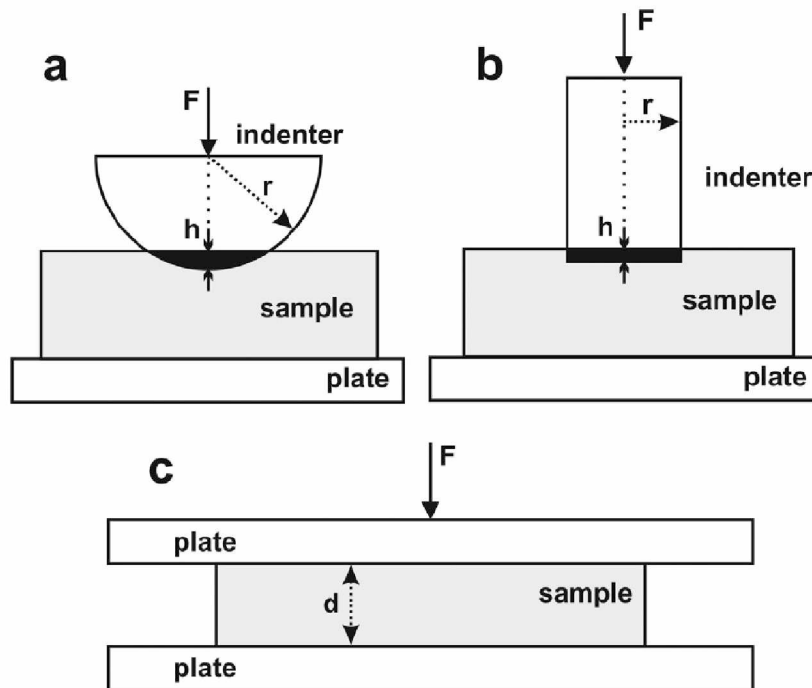
Při studiu viskozit penetrační metodou se používají především dva druhy indentorů, kulička a válec. Penetrace kuličkou se používá pro relativně viskóznější materiály v intervalu  $10^9 - 10^{13}$  Pa·s. Principem je vtlačování dokonale kulatého indentoru, který je pro praktické účely seříznut do podoby polokoule, do dokonale hladkého a rovného povrchu vzorku. Vzorek musí mít také relativně velkou plochu pro nasimulování nekonečné plochy. Dokonale tuhá polokoule je vtlačována pouze do nepatrné hloubky, zhruba 10 % poloměru indentoru, pro splnění funkčnosti rovnice [31]:

$$\eta = \frac{9 * F * t}{32 * \sqrt{2 * r_{ind} * h^2}} \quad (15)$$

kde  $r_{ind}$  je poloměr indentoru,  $h$  je hloubka vtažení indentoru a  $t$  je čas. Pro metodu penetrace válečkem jsou parametry téměř stejné, jen interval měřených viskozit je posunut k hodnotám  $10^7 - 10^{11}$  Pa·s. Z velké podobnosti intervalů je vidět, že metody se obvykle používají simultánně pro vzájemné ověření. Rovnice pro penetraci válečkem byla odvozena Yangem a Li ve znění [32]:

$$\eta = \frac{F}{8 * r * \left(\frac{dh}{dt}\right)} \quad (16)$$

Na obrázku 13 je vidět experimentální uspořádání výše zmíněných TMA metod měření viskozity v oblasti podchlazené taveniny. Obrázek 13a ukazuje metodu penetrace indentorem ve tvaru polokoule, na obrázku 13b je zobrazen válcový indenter a obrázek 13c znázorňuje měření metodou transverzálního toku.



Obrázek 13 - Experimentální uspořádání penetračních metod (a) kuličkou, (b) válečkem a (c) metodou paralelních destiček. [31]

V popisu viskózního chování je spousta neznámého, což lze demonstrovat zejména na chalkogenidových materiálech. Viskózní tok je velmi komplexní proces, který nelze kompletně popsat žádnou univerzální teorií. Závislost viskozity na teplotě v úzkém teplotním intervalu lze zjednodušeně popsat rovnicí Arrheniovského typu:

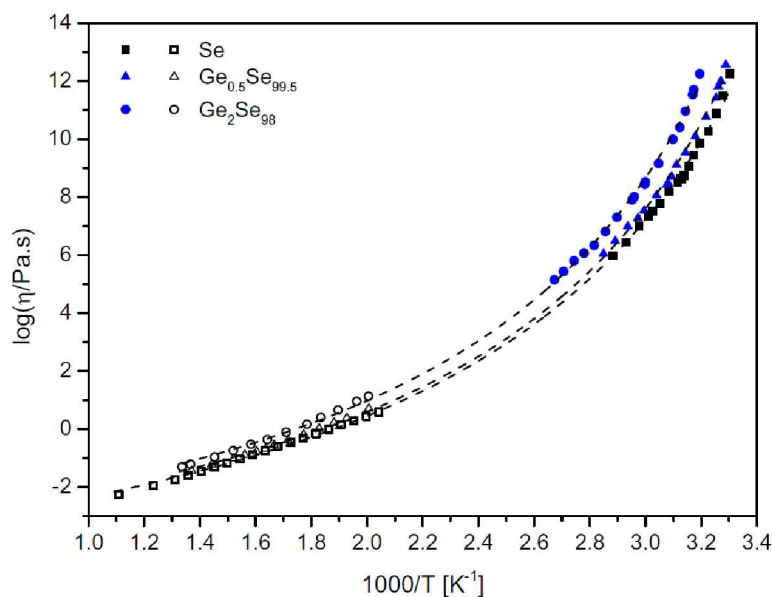
$$\eta = A_f * \exp\left(\frac{E_\eta}{R * T}\right) \quad (17)$$

kde  $A_f$  je předexponenciální faktor,  $R$  je molární plynová konstanta,  $T$  je teplota a  $E_\eta$  je aktivační energie viskózního toku. Experimentální hodnoty se potom často vynášejí jako přirozený logaritmus viskozity na reciproké hodnotě teploty. V širším intervalu teplot však většina materiálů vykazuje viskozitní závislost ve tvaru konvexní funkce, a tento jednoduchý model tedy nelze použít.

Jeden z historicky nejčastěji používaných složitějších experimentálních modelů je tříparametrová Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse (VFT) rovnice, která byla odvozena již skoro před 100 lety, ale i tak je hojně používána dodnes [31]:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + \frac{(12 - \log(\eta_0))^2}{m * \left(\frac{T}{T_{12}} - 1\right) + (12 - \log(\eta_0))} \quad (18)$$

kde  $\eta_0$  je hodnota viskozity při nekonečné teplotě,  $m$  je index fragility a  $T_{12}$  je teplota, při které je viskozita rovna  $10^{12}$  Pa·s. V literatuře je tato teplota také často udávána jako viskozitní  $T_g$ . Ač v literatuře málo diskutovaný, je parametr viskozity při nekonečné teplotě velice důležitý, jelikož udává minimální dosažitelnou viskozitu materiálu. Angell [33] předpokládá, že všechny materiály mají při nekonečné teplotě stejnou viskozitu  $10^{-5}$  Pa·s. Další důležitý parametr je index fragility, který udává křehkost materiálu. V experimentální závislosti se projevuje jako strmost křivky, jak je vidět z obrázku 14. Čím menší index fragility, tím se data více blíží ideálnímu Arrheniovskému modelu [34]. Na obrázku 14 jsou vidět viskozitní data tří různých vzorků systému Ge-Se naměřená v tavenině a v podchlazené tavenině, která byla proložena VFT rovnicí s indexem fragility  $\approx 64$ .

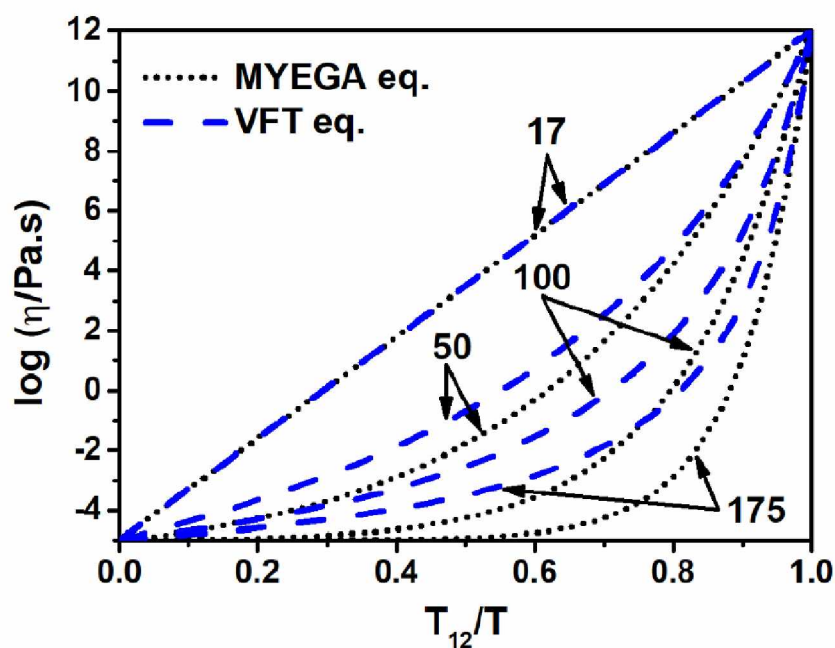


Obrázek 14 - Viskozitní data pro skelný materiál Ge-Se proložena VFT rovnicí. [31]

Dalším často používaným modelem je opět tříparametrová Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan (MYEGA) rovnice. Tato rovnice se zapisuje ve znění [31]:

$$\log(\eta) = \log(\eta_0) + (12 - \log(\eta_0)) * \frac{T_{12}}{T} * \exp\left(\left(\frac{m}{12 - \log(\eta_0)} - 1\right) * \left(\frac{T_{12}}{T} - 1\right)\right) \quad (19)$$

Z obrázku 15 je patrné, že při stejné hodnotě fragility má MYEGA rovnice mnohem strmější pokles viskozity s teplotou než rovnice VFT.



Obrázek 15 - Průběhy viskozitních modelů MYEGA a VFT s různými hodnotami indexu fragility  $m$ . [34]



## 2. Experimentální část

V této části diplomové práce bude věnována pozornost přípravě vzorků skla o složení  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  a experimentálním metodám, jichž bylo použito ke studiu kinetiky růstu krystalů a stanovení viskozity pro tento materiál.

### 2.1. Příprava vzorků

Pro vzorky amorfních skel  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  byly použity prvky Ge a Se o čistotě 99,999 %, pořízené od firmy HiChem, Praha. Přibližná navážka 10 g směsi s požadovaným složením 23,47 hm% Ge a 76,53 hm% Se byla navážena na analytických vahách s přesností na 0,1 mg, a následně převedena do křemenné ampule, která byla předem čištěna lučavkou královskou. Na obrázku 16 je vidět navážka čistých prvků v zatavené ampuli, plastová váženka s amorfním objemovým vzorkem získaným po ochlazení a rozbití ampule a mikroskopické sklíčko s napařenou tenkou vrstvou  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  spolu s nařezanými vzorky, připravenými k temperaci a měření. Křemenná ampule byla před zatavením evakuována na tlak  $10^{-3}$  Pa, čímž byla odstraněna většina kyslíku, který by jinak reagoval s prvky během fúze. Syntéza směsi byla provedena v horizontální kývavé peci od výrobce VESAS s.r.o. Po 20 hodin byla teplota v peci udržována na 950 °C a po uplynutí této doby byla snížena na 800 °C. Po dalších 4 hodinách byla ampule vyjmuta z pece a prudce zchlazena ve studené vodě. Po rozbití ampule byly získány objemové vzorky, které byly dále použity pro měření kinetiky růstu krystalů v objemových vzorcích a pro přípravu tenkých vrstev.

Tenké vrstvy  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  byly připraveny dvěma způsoby – vakuovým napařením a metodou přípravy z roztoku (spin-coating). V obou případech bylo jako počátečního materiálu využito připravené objemové sklo.

Vakuové napařování bylo provedeno ve vakuové aparatuře při tlaku  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa s rychlostí depozice 1-2 nm/s až po dosažení konečné tloušťky napařené vrstvy 210 a 1000 nm. Rychlost napařování a výška deponované vrstvy byly kontrolovány metodou mikrovážení křemenného krystalu (MSV-1843/A MIKI-FFV). Substrátem pro vakuové napařování byla mikroskopická podložní sklíčka, předem odmaštěna v jarové vodě a následně dočištěna isopropanolem, která

rotovala ve smyslu planetární rotace nad odpařovaným vzorkem, pro docílení homogenní flouščky napařené vrstvy.

Pro přípravu vzorků tenkých vrstev metodou spin-coatingu byl použit spin-coater WS-650Mz-23NPPB značky Laurell, umístěný uvnitř rukavicového boxu Unilab Pro SP 1800/780 od firmy Mbraun v inertní atmosféře dusíku. Pro přípravu roztoku bylo objemové sklo o složení  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  nadrceno v achátové misce a naváženo na analytických vahách a následně rozpuštěno v ethylendiaminu (EDA) na koncentraci 0,075 g skla na 1 ml EDA po dobu cca 48 hodin. Výsledný roztok byl bez náznaku zákalu či sedimentů. Jako substrátů pro depozici bylo použito mikroskopických podložních skel rozřezaných na třetiny předem omytých v lázni lučavky královské a následně propláchnuté demineralizovanou vodou a izopropylalkoholem a usušeno. Depozice probíhala při rychlosti otáčení 1000 ot/min po dobu 60 s. Na každou depozici bylo pipetováno 160  $\mu\text{l}$  roztoku skla. Připravené vrstvy byly stabilizovány 20 minut v inertní atmosféře rukavicového boxu při teplotě 100 °C na temperačním stolku HP-20D (Witeg) a následně temperovány při teplotě 150 °C po dobu 1 hodiny na stejném stolku.

Správné složení připravených tenkých vrstev bylo ověřeno pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS). Všechny připravené vzorky tenkých vrstev byly odpovídajícího složení  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .



Obrázek 16 - Navážka prvků v zatavené křemenné ampuli a syntetizované sklo  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  ve formě objemového vzorku a napařených tenkých vrstev

Pro viskozitní měření byly použity kousky objemových vzorků, které byly pro měření penetračními metodami nařezány a zbroušeny na velikosti  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  o tloušťce 2,5 mm. Pro měření transverzálního toku byly nařezány nízké válce o průměru 6 mm a výšce 2,5 mm. Vzorky byly nařezány na pomaloběžné pile IsoMet LS (Buehler) a následně ručně zbroušeny pomocí jemného smirkového papíru a korundového prášku.

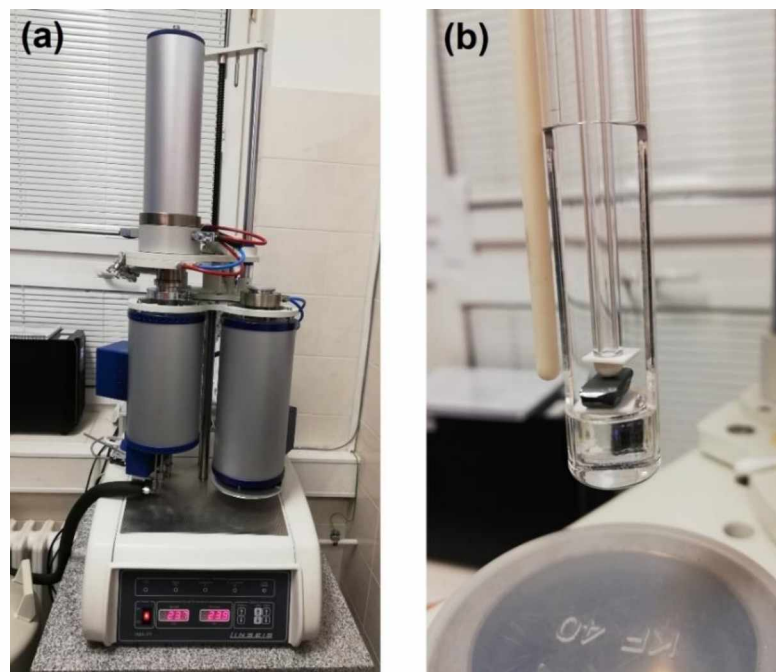
## **2.2. Rentgenová analýza**

Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla použita k ověření amorfního charakteru připravených materiálů a k charakterizaci krystalické struktury. Měření byla provedena na difraktometru D8 Advance, Bruker AXS a difraktometru XRD Empyrean, PANalytical Co., se zdrojem  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$  s urychlovacím napětím 40 kV a žhavicím proudem 30 mA). Měření probíhalo v rozsahu  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  s krokem  $0.02^\circ$ .

## **2.3. Studium viskozity**

Viskozitní měření chalkogenidových skel bylo provedeno pomocí termomechanického analyzátoru TMA PT 1600 od výrobce Linseis, Německo. Analyzátor je tvořen dvěma vertikálními pecemi, každou specializovanou na jiný teplotní interval, LVDT (linear variable differential transformer) senzorem, termočlánkem a mobilním držákem se vzorkem, který je zasouván do stacionární pece, což zjednodušuje manipulaci s přístrojem. Termomechanický analyzátor je možno vidět na obrázku 17a. Obrázek 17b pak ukazuje přiblížený držák se vzorkem a polokulovým indentorem.

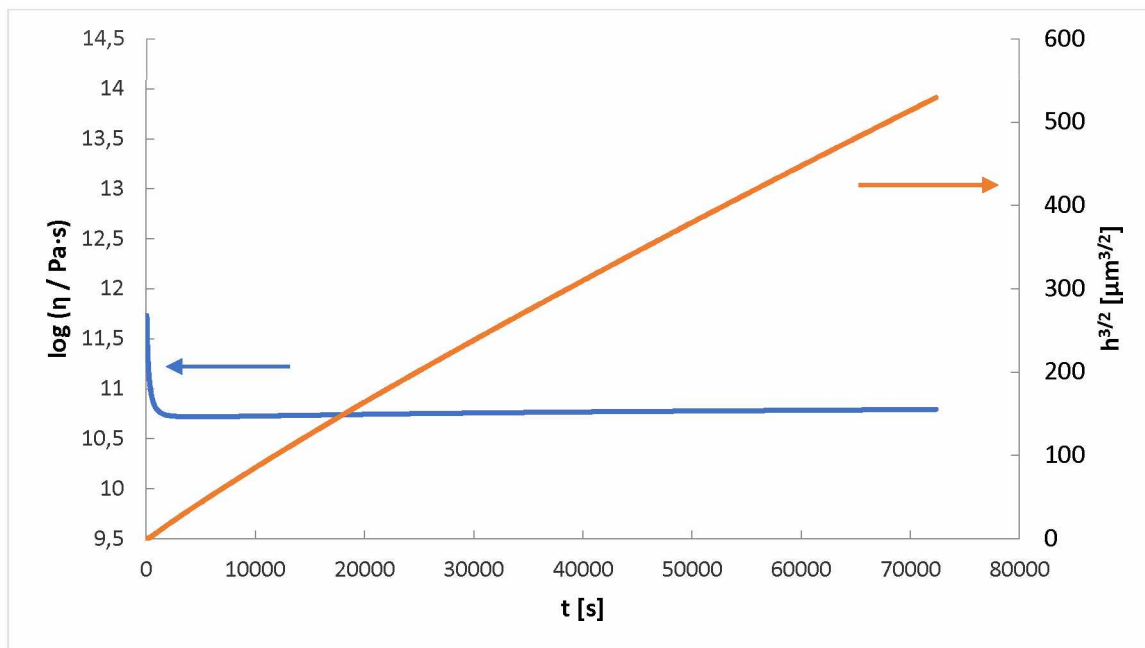
Pro měření termomechanickým analyzátozem je důležité přesné měření teploty, proto je nutné provádět kalibraci teplotní stupnice termočlánku, zejména při jeho výměně. Kalibrace se provádí pomocí tání čistých kovů Ga, In, Sn, Pb, Zn, Al. Získané experimentální teploty tání prvků jsou vyneseny oproti tabelovaným teoretickým teplotám a z lineární regrese je získána rovnice, která je dále používána k přepočtu experimentálních teplot naměřených na chalkogenidových vzorcích pro získání reálných hodnot teploty.



Obrázek 17 - Příklad TMA PT 1600, Linseis, jež byl použit pro studium viskozitního chování  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ . (a) celý přístroj, (b) detail na měřící celu s vloženým vzorkem a polokulovým indentorem

Měření viskozity metodou transverzálního toku probíhalo v intervalu viskozit  $10^6 - 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Nejprve byly vzorky ohřáty na experimentální teplotu, na které setrvaly 10 minut bez vložené síly pro ustálení teplotní rovnováhy. Následně byla na krycí korundovou destičku vložena přítlačná síla v rozmezí 10 – 150 mN. Záznamem měření byla změna výšky vzorku  $d$  na čase  $t$ . Doba experimentů se pohybovala v rozmezí 1 až 3 hodin. Hodnota viskozity byla po ustálení vypočtena pomocí rovnice 14.

Měření viskozity penetračními metodami probíhalo v intervalu viskozit  $10^7 - 10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Postup byl shodný s metodou transverzálního toku, nejprve byl vzorek temperován na požadovanou teplotu, a po 10 minutách potřebných na ustálení teplotní rovnováhy byla aplikována přítlačná síla v intervalu 50 – 500 mN pro polokulový indenter, v případě válcového indentoru síla v rozmezí 10 – 100 mN. Záznamem byla změna hloubky penetrace  $h$  s časem  $t$ . Délka experimentů v případě penetrace polokulovým indentorem byla mezi 12 až 150 hodinami, pro válcový indenter mezi 1 až 20 hodinami. Vždy až do ustálení hodnoty viskozity, kterou lze vypočítat z rovnic 15 a 16. V obrázku 18 je ukázané experimentální měření viskozity na vzorku  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  penetrační metodou polokulovým indentorem při teplotě  $241,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Z rovnice 15 plyne, že po ustálení penetrace by měla být závislost  $h^{3/2}$  proti času  $t$  lineární, což je patrné z obrázku 18 přibližně po 60000 s, čemuž také odpovídá ustálení vypočtené hodnoty viskozity.



Obrázek 18 - Experimentální stanovení viskozity při teplotě 241,5 °C pomocí penetrační metody s využitím polokulového indentoru. Změna viskozity na čase (modře). Sledování linearity závislosti  $h^{3/2}$  na čase pro ověření lineárnosti rovnice 15 (oranžově)

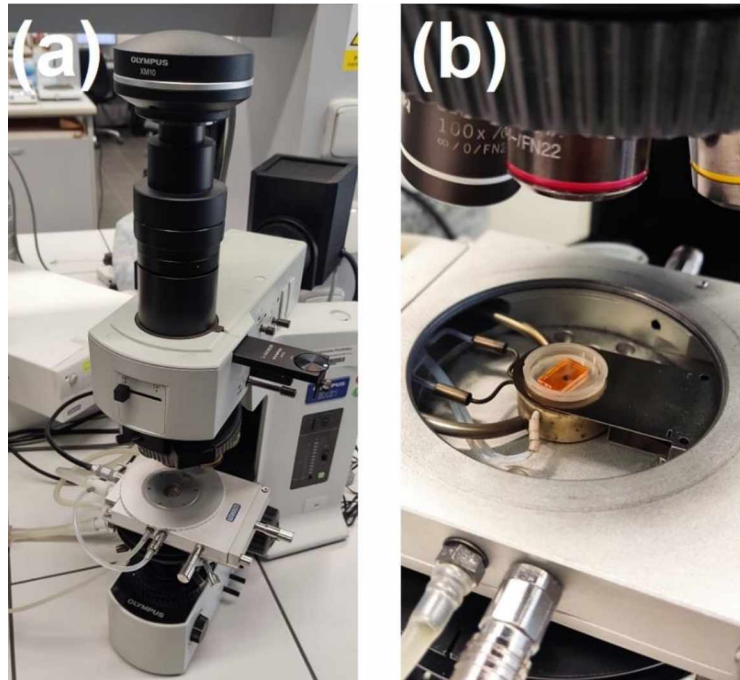
## 2.4. Elektronová mikroskopie

Elektronový mikroskop byl použit pro bližší zkoumání vybraných krystalových struktur pro lepší porozumění jejich tvaru a způsobu tvorby v amorfní fázi. EDS analýza byla použita pro ověření složení připravených amorfních vrstev. Použit byl skenovací elektronový mikroskop LYRA3, TESCAN Co., vybaven EDS analyzátozem X-Max 20 od firmy Oxford Instruments.

## 2.5. Infračervená mikroskopie

Při studiu vzorků tenkých vrstev nanesených na mikroskopická sklička byly nejprve nařezáním připraveny vzorky o přibližné velikosti  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ , jak je vidět na obrázku 15. Tyto vzorky byly temperovány na temperačním stoku Linkam s možností temperace vzorků v rozmezí 90 až 600 °C a teplotní stabilitou 0,1 °C. Pro studium objemových vzorků, opět viditelných na obrázku 15, nebylo potřeba užití temperačního stolku. Oba druhy vzorků byly pozorovány mikroskopem Olympus BX51 s kamerou XM10 pracující v infračervené oblasti.

Mikroskop byl připojen k počítači, kde byly snímky přímo promítány a zaznamenávány pomocí programů StreamStart Essential a QuickPHOTO industrial od firmy Olympus. Na obrázku 19a je vidět infračervený mikroskop s připojeným temperačním stolkem, na obrázku 19b je zblízka pohled na otevřený temperační stolek se vzorkem tenké vrstvy připraveným k měření v oblasti měřící cely.



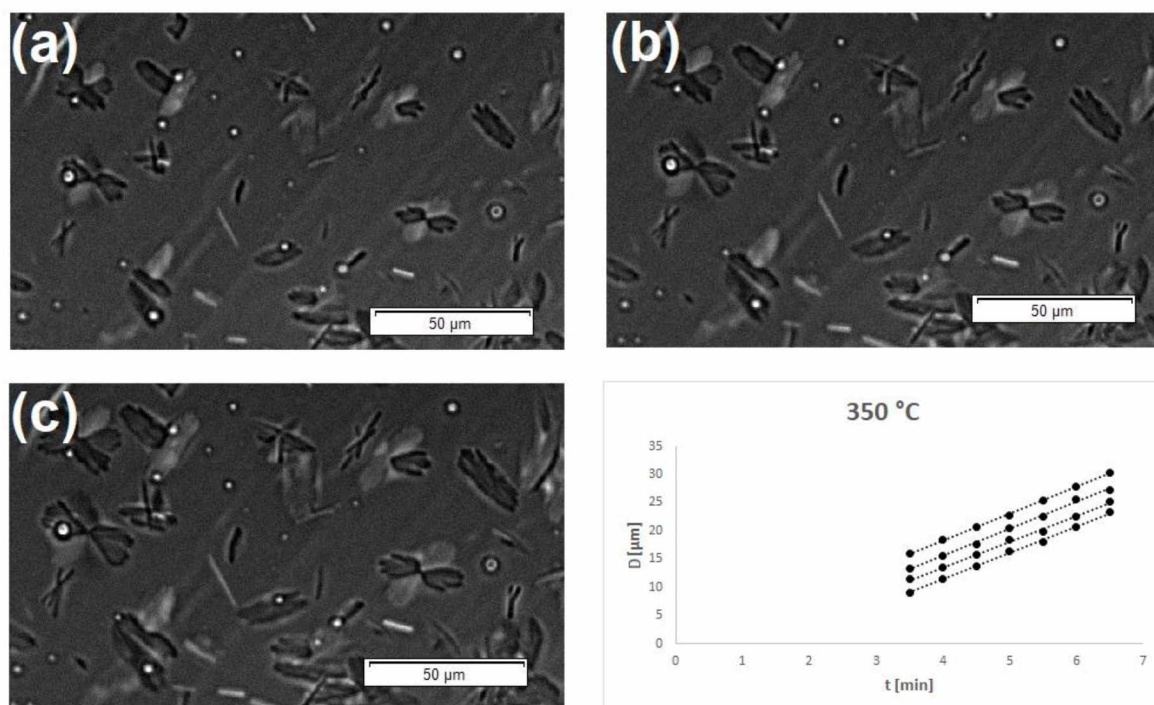
Obrázek 19 - Infračervený mikroskop (a) s přiblížením měřící oblasti temperačního stolku (b).

## 2.6. Studium rychlosti růstu krystalů

Měření rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách probíhalo za izotermních podmínek v temperačním stolku metodou in situ, tedy pozorování vzorků během temperace. Vzorek byl vložen do temperačního stolku, na kterém se nastavila cílová teplota, při které bude experiment probíhat. Po dokončení ohřevu na tuto teplotu bylo zahájeno snímání obrazovky v určitém časovém intervalu, který se lišil dle teploty od 1 vteřiny až po 5 minut. Celková délka experimentů se pohybovala mezi 1 minutou pro nejvyšší teplotu 430 °C a 200 minutami pro nejnižší teplotu 250 °C. Během každého experimentu bylo pořízeno 20 až 60 snímků.

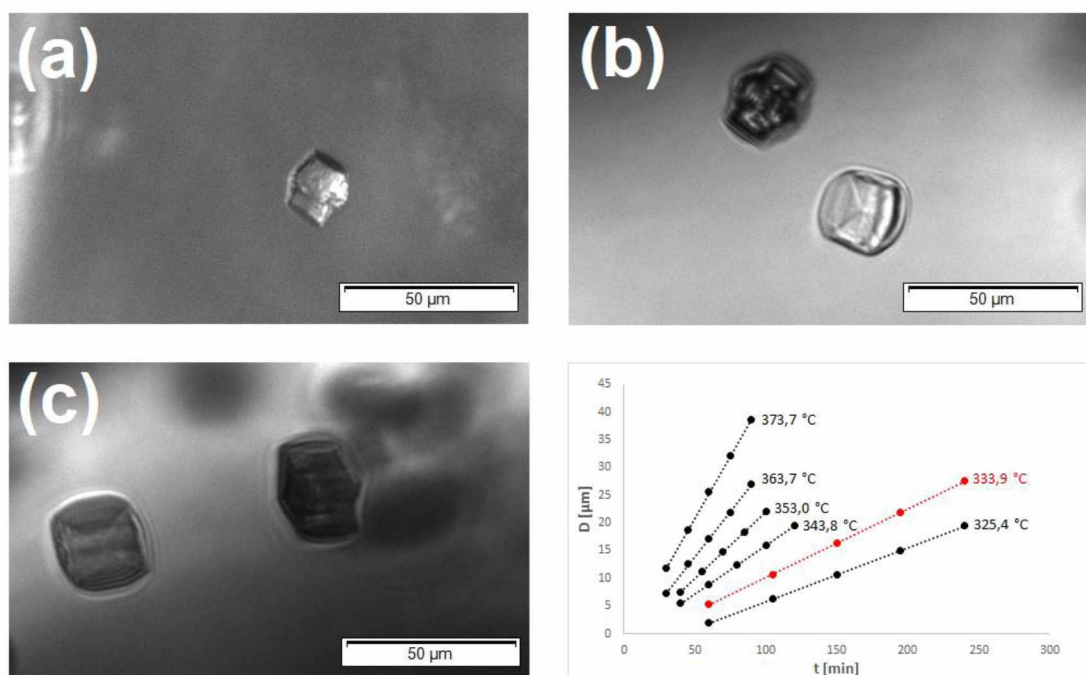
Pro měření velikosti krystalů v objemových vzorcích metodou ex situ bylo nejprve 5 vzorků temperováno v peci při stejné teplotě ale rozdílnou dobu tak, aby časové intervaly mezi jednotlivými vzorky byly stejné. Celková doba experimentů se pohybovala mezi 70 minut pro nejvyšší teplotu 430 °C, s intervalem 10 minut a celkovou dobou 420 minut pro nejnižší teplotu 295 °C s intervalem 60 minut. Tato série 5 vzorků pro každou teplotu byla dále zalita do pryskyřice. Po zatvrzení pryskyřice byla její spodní strana zbrušena až bylo dosaženo poloviny měřených vzorků a vyleštěna automatickou leštičkou na jemném smirkovém papíru v roztoku korundové suspenze. Následně byly vzorky pozorovány pod mikroskopem za pořízení 5 až 10 snímků každého vzorku z dané pětice.

Vyhodnocení velikosti krystalů probíhalo nalezením jeho největší délky pomocí kalibrační úsečky v programu StreamStart Essential. Pro každý krystal ve vzorcích tenké vrstvy byla vynesena závislost velikosti krystalu  $D$  na čase  $t$  při dané konstantní teplotě. Ze směrnice regresní přímky, kterou byla tato závislost proložena, byla odečtena hodnota rychlosti růstu krystalu. Tyto rychlosti byly pro danou teplotu zprůměrovány a byla vypočtena jejich směrodatná odchylka. Příklad vývoje velikostí krystalů v různých časech a následné vyhodnocení je uvedeno v obrázku 20.



Obrázek 20 - Snímky krystalů v napařené tenké vrstvě  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  (210 nm) temperované při teplotě 350 °C snímáné po (a) 5,5 min, (b) 6 min, (c) 6,5 min a jejich grafické vyhodnocení

Pro vyhodnocení objemových vzorků byly v každém vzorku nalezeny krystaly se stejnou prostorovou orientací, které byly následně změřeny a jejich délky zprůměrovány. Tyto průměry délek krystalů byly vyneseny v závislosti na době temperace vzorku, ze kterého dané krystaly pocházely, čímž byla získána obdobná závislost délky krystalů na čase, jako u vyhodnocení tenkých vrstev, a stejně tak byla závislost proložena lineární regresí, z jejíž směrnice byla zjištěna rychlost růstu krystalů při dané teplotě. V obrázku 21 je vidět příklad vývoje velikostí krystalů v jedné z pětic vzorků a následné vyhodnocení při několika různých teplotách pro porovnání měnící se směrnice přímk.



Obrázek 21 - Snímky krystalů v objemovém vzorku  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  temperované při teplotě  $333,9\text{ °C}$ , snímané po (a) 150 min, (b) 195 min, (c) 240 min a jejich grafické vyhodnocení (červeně) v porovnání s dalšími teplotami (černě).

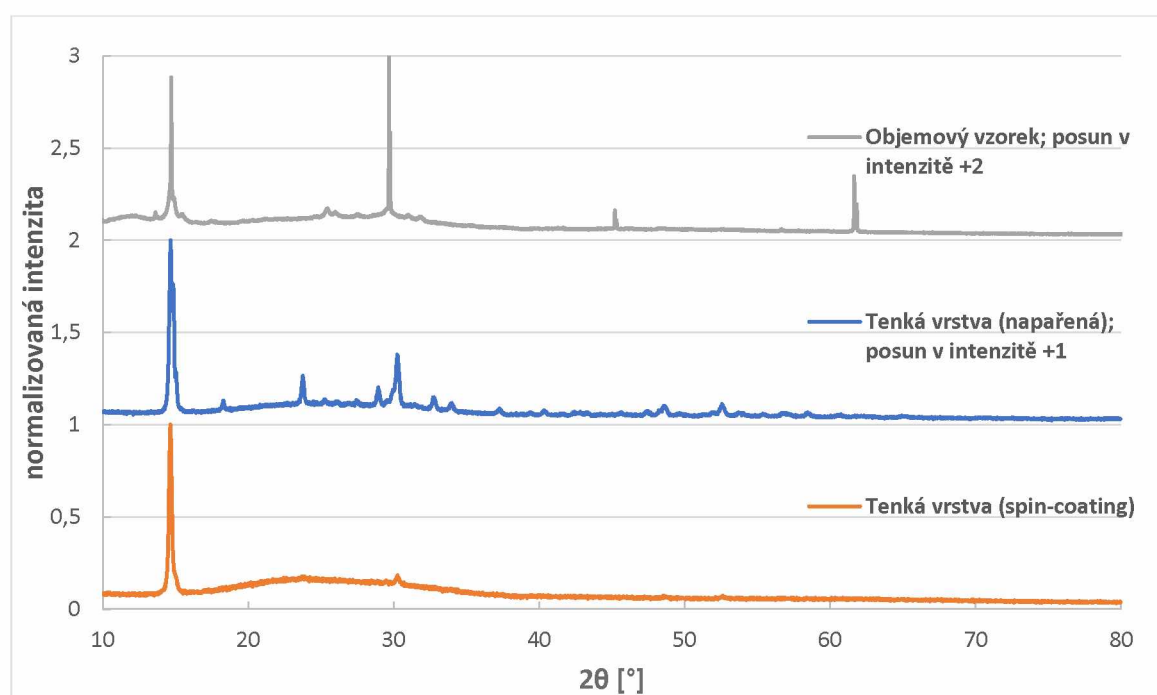


### 3. Výsledky a diskuse

V této kapitole budou shrnuta naměřená data ze všech experimentálních metod spolu s výpočty, které byly použity k získání požadovaných výsledků. Výsledky budou prezentovány ve formě grafů, proložených patřičnými modely.

#### 3.1. Analýza krystalické fáze

Rentgenová difrakční analýza byla provedena za účelem ověření amorfního charakteru připravených objemových vzorků a vzorků tenkých vrstev připravených napařováním a metodou spin-coating – všechny vzorky byly po přípravě amorfní. Dále byla analýza provedena u zakrytalizovaných vzorků za účelem identifikace přítomné krystalové struktury. Difraktogramy všech tří typů vzorků jsou uvedeny v obrázku 22.



Obrázek 22 - XRD difraktogram krystalické fáze u objemových vzorků a tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním a metodou spin-coating. Pro lepší přehlednost byly jednotlivé XRD záznamy posunuty v ose normalizované intenzity – posuny jsou uvedeny v grafu.

Z analýzy difraktogramů vychází, že se ve všech třech vzorcích vyskytuje krystalická fáze, odpovídající sloučenině  $\text{Ge}_4\text{Se}_9$  s orthorombickou krystalovou mřížkou a mřížkovými parametry  $a = 17,824 \text{ \AA}$ ;  $b = 7,008 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,083 \text{ \AA}$ . Tato metastabilní sloučenina, vyskytující se v systémech Ge-Se s obsahem selenu 68 až 85 at.% byla pozorována Fjellvågem [35] pomocí práškového XRD. Jeho tetraedrání struktura je stejná jako u sloučeniny  $\text{GeSe}_2$ , avšak kromě běžného sdílení rohů a hran mezi tetraedry v poměru 1:1 se zde nově objevují i vazby Se-Se, které spojují tetraedry vazbou o délce  $2,340 \text{ \AA}$ . Celková struktura sloučeniny  $\text{Ge}_4\text{Se}_9$  obsahuje dvoudimenzionální vrstvy vzájemně spojené slabými Van der Waalsovskými vazbami a její objem je přibližně o 0,3% větší, než u korespondující směsi  $\text{GeSe}_2 + \text{Se}$ . Avšak struktura  $\text{Ge}_4\text{Se}_9$  je snadno destabilizována vyšším tlakem, což způsobuje rozpad na již zmíněnou směs  $\text{GeSe}_2 + \text{Se}$ .

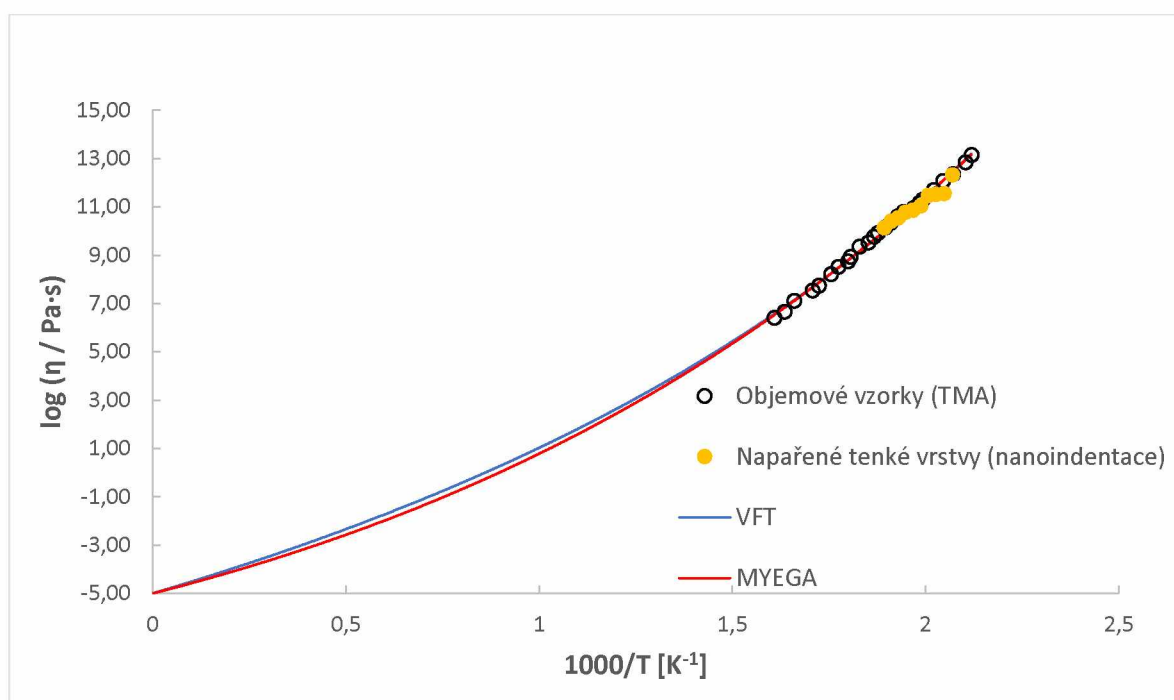
### 3.2. Viskozitní chování v objemových vzorcích $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

K měření viskozity v objemových vzorcích chalkogenidového skla  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  byla použita penetrační metoda a také metoda transversálního toku. Pro použitý interval teplot od přibližně  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  byly naměřeny hodnoty viskozit mezi  $10^6$  a  $10^{13} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . Naměřené hodnoty viskozit jsou v podobě dekadického logaritmu spolu s teplotami uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1 - Viskozitní data amorfního materiálu  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , typická chyba měření viskozity je 0,05 v logaritmické škále

T [ $^\circ\text{C}$ ]	$\log(\eta / \text{Pa}\cdot\text{s})$	T [ $^\circ\text{C}$ ]	$\log(\eta / \text{Pa}\cdot\text{s})$
198,7	13,15	259,5	9,92
202,1	12,85	262,4	9,77
209,6	12,35	266,7	9,53
215,6	12,07	273,4	9,35
221,6	11,7	280,4	8,93
228,5	11,31	282,5	8,74
230,5	11,17	290,4	8,52
230,6	11,16	296,5	8,21
234,5	10,95	306,8	7,74
241,5	10,79	312,4	7,53
245,5	10,6	329,3	7,11
250,5	10,33	338,2	6,66
254,2	10,15	348,5	6,41

Viskozitní data z tabulky 1 jsou v podobě závislosti  $\log(\eta)$  na  $1000/T$  vyneseny graficky v obrázku 23. Vzhledem ke studiu růstu krystalů také v napařených tenkých vrstvách, bylo zapotřebí porovnat viskozitní chování v objemových vzorcích a napařených tenkých vrstvách. Toho bylo docíleno využitím viskozitních dat získaných z nanoindentačních měření v tenkých vrstvách  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  [36]. Srovnání viskozitních dat naměřených v tenkých vrstvách a objemových vzorcích je zobrazeno v obrázku 23, z něhož plyne, že viskózní chování je v obou typech vzorků shodné. Proto byla všechna data proložena VFT (rovnice 18) modelem a MYEGA (rovnice 19) modelem souhrnně. V obou případech byl, dle Angellova [33] předpokladu, zafixován parametr  $\log(\eta_0)$  na hodnotu -5. Parametry obou modelů jsou uvedeny v tabulce 2 spolu se směrodatnými odchylkami a korelačními koeficienty  $R^2$ , které udávají přesnost proložení modely. Index fragility  $m$  se v obou případech pohybuje mezi hodnotami 29 a 30, což naznačuje, že se jedná o skelný materiál s relativně rigidní strukturou. Parametr  $T_{12}$  říká, že při teplotě přibližně 217,2 °C dosáhne viskozita materiálu  $10^{12}$  Pa·s. Oba modely mají velice podobné hodnoty parametrů, avšak právě pro chalkogenidová skla s nízkou hodnotou fragility se jeví jako lepší použití MYEGA rovnice [34]. Proto byly v dalších výpočtech použity parametry tohoto modelu.



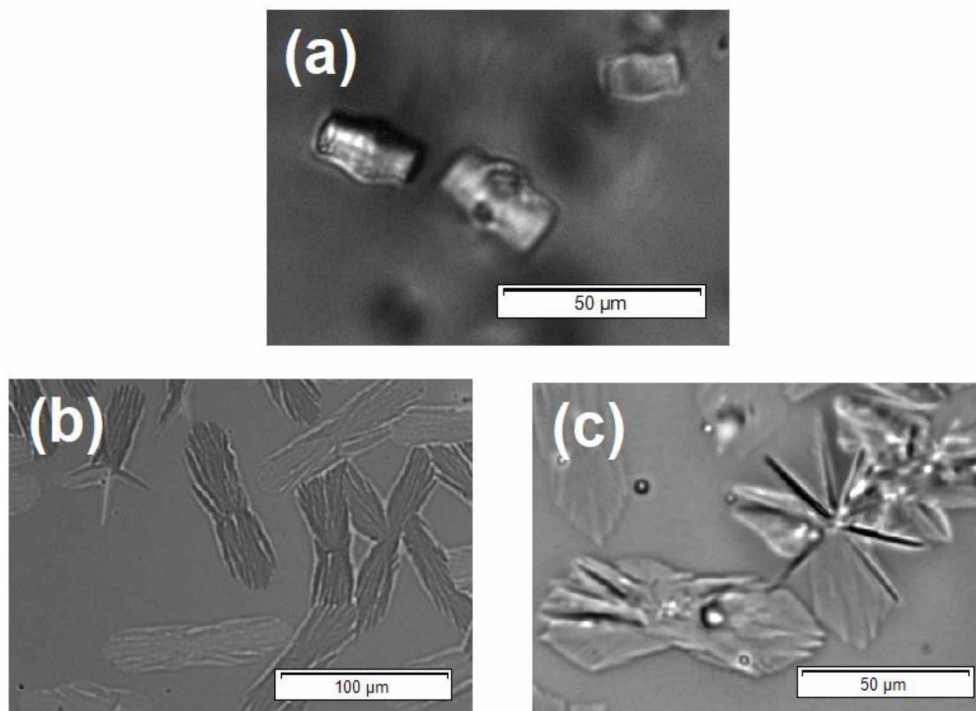
Obrázek 23 - Viskozitní data amorfního materiálu  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  proložena VFT rovnicí (modře) a MYEGA rovnicí (červeně)

Tabulka 2 - Parametry proložených modelů VFT a MYEGA

	VFT	MYEGA
$\log(\eta_0 / \text{Pa}\cdot\text{s})$	-5	-5
m	29,8 ± 0,4	29,2 ± 0,3
$T_{12}$ [°C]	217,2 ± 0,0006	217,2 ± 0,0005
$R^2$	0,9961	0,9969

### 3.3. Kinetika růstu krystalů v objemových vzorcích a tenkých vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$

Pro studium kinetiky růstu krystalů byly použity objemové vzorky  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  a vzorky tenkých vrstev, připravené dvěma způsoby. Prvním způsobem přípravy byla metoda spin-coating z roztoku EDA, kterou byly připraveny vzorky o tloušťce 100 nm. Dále byla použita metoda vakuového napařování, kterou byly připraveny tenké vrstvy o tloušťce 210 a 1000 nm. Srovnání typických tvarů krystalů rostoucích v jednotlivých typech vzorků je zobrazeno v obrázku 24. Na rozdíl od vzorků tenkých vrstev, krystaly rostoucí v objemových vzorcích nebyly formovány na povrchu vzorku, ale v jeho objemu ve formě destiček obdélníkového tvaru (obrázek 24a). Krystaly, jež rostly v tenkých vrstvách měly obdobný tvar jak v napařených tenkých vrstvách, tak ve vrstvách připravených metodou spin-coating. Tyto krystaly (obrázek 24b, 24c) mají tvar destiček, jež jsou složeny pravděpodobně z tenkých vláken, jak tomu nasvědčuje struktura krystalů v obrázku 24b. Tato vlákna vyrůstají z centrálního bodu (zárodku) a následně jsou rozvětvena do pozorovaných destiček. Během experimentů v tenkých vrstvách bylo také pozorováno, že v malém množství dochází také ke vzniku nových krystalů, což nasvědčuje tomu, že proces nukleace stále není úplně ukončen.



Obrázek 24 - Typické příklady tvarů krystalů rostoucích v objemových vzorcích (a), ve vzorcích tenkých vrstev připravených metodou spin-coating (b) a ve vzorcích napařených tenkých vrstev (c)

Změny velikostí studovaných krystalů v závislosti na čase byly měřeny IR mikroskopem za izotermních podmínek. Rychlosti růstu krystalů v napařených tenkých vrstvách o tloušťce 200 a 1000 nm byly studovány dříve [37] a byly doplněny v rámci této práce o rychlosti růstu v teplotním intervalu 250 až 490 °C pro vzorky napařených vrstev o tloušťce 210 a 1000 nm. V následujících výpočtech budou všechna tato data získaná pro růsty v napařených tenkých vrstvách sloučena v jeden celek. Hlavním cílem bylo pak studium rychlostí růstu v objemových vzorcích  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  doplněných o studium v tenkých vrstvách připravených z roztoků metodou spin-coating. Některé rychlosti byly měřeny při stejné teplotě několikrát, kvůli reprodukovatelnosti získaných výsledků. V tabulce 3 jsou uvedeny vypočtené rychlosti růstu krystalů v napařených tenkých vrstvách o tloušťce 210 a 1000 nm, rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating a rychlosti růstu krystalů v objemových vzorcích. Z tabulky 3 a následně také z obrázku 25 je patrné, že v tenkých vrstvách rostou krystaly mnohem rychleji než v objemových vzorcích. Rychlosti v tenkých vrstvách jsou pak vzájemně srovnatelné pro různé tloušťky nanesených vrstev, ale i pro různé způsoby přípravy daných vrstev, jak je patrné z obrázku 25.

Hlavním důvodem studia rychlosti růstu krystalů v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating bylo ověřit, zda má metoda přípravy skel značný vliv na rychlosti růstu krystalů. Z tabulky 3 je patrné, že si jsou rychlosti růstu krystalů relativně blízké, zejména okolo teploty 400 °C, avšak s klesající teplotou se zdá, že krystaly v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating rostou rychleji. Tato skutečnost je patrná i z obrázku 25.

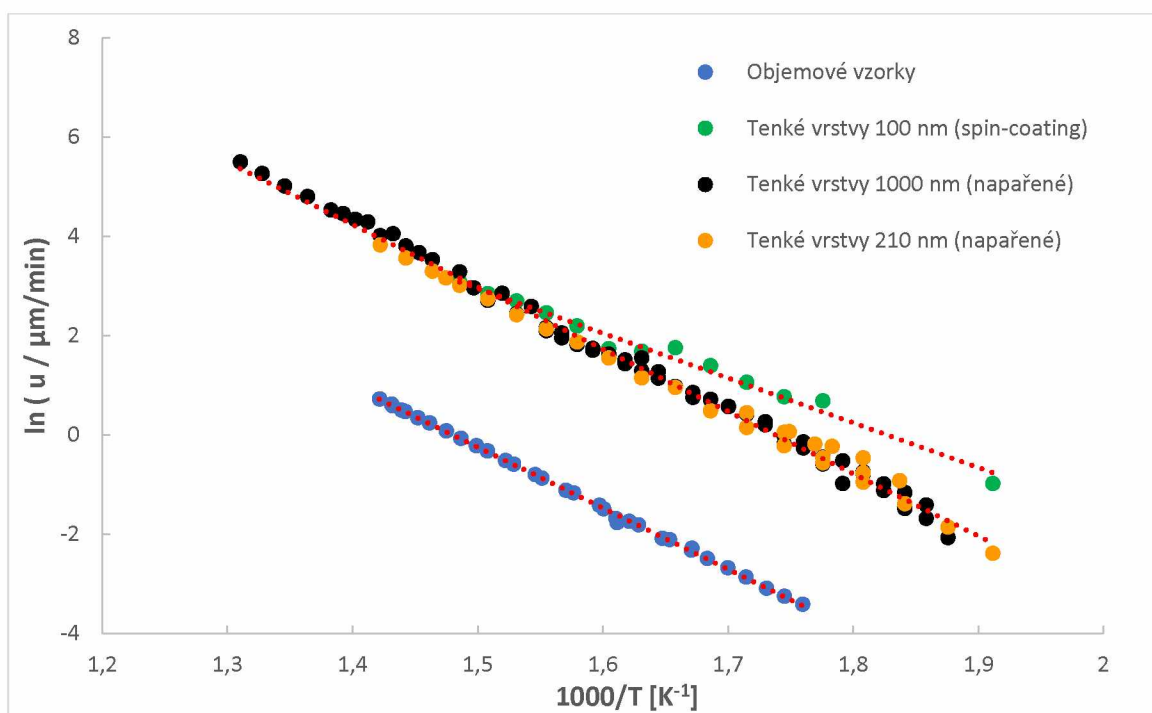
Tabulka 3 - Rychlosti růstu krystalů ve vzorcích tenkých vrstev a v objemových vzorcích Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>.

Tenké vrstvy 1000 nm (napařené)		Tenké vrstvy 1000 nm (napařené)		Tenké vrstvy 210 nm (napařené)		Tenké vrstvy 100 nm (spin-coating)		Objemové vzorky		Objemové vzorky	
T [°C]	u [μm/min]	T [°C]	u [μm/min]	T [°C]	u [μm/min]	T [°C]	u [μm/min]	T [°C]	u [μm/min]	T [°C]	u [μm/min]
490	243 ± 4	360	6,1 ± 0,4	430	45,8 ± 1,4	400	21,8 ± 1,2	430	2,061 ± 0,012	353	0,2402 ± 0,0013
480	193 ± 5	355	5,7 ± 1,6	420	35,1 ± 0,4	390	17,146 ± 0,0746	425	1,808 ± 0,005	352	0,225 ± 0,004
470	150,2 ± 1,5	350	5,1 ± 1,3	410	26,9 ± 1,0	380	14,8 ± 2,0	421	1,650 ± 0,019	348	0,184 ± 0,014
460	122 ± 2	345	4,5 ± 1,6	405	23,6 ± 0,3	370	12 ± 2	420	1,608 ± 0,006	347	0,169 ± 0,005
450	93 ± 3	340	4,7 ± 1,0	400	20,2 ± 0,5	360	9 ± 3	415	1,42 ± 0,02	344	0,1748 ± 0,0014
445	86 ± 0	335	3,5 ± 1,3	390	15,4 ± 0,9	350	5,6 ± 1,2	411	1,282 ± 0,003	341	0,1622 ± 0,0005
440	76 ± 5	330	2,6 ± 0,4	380	11,18 ± 0,08	340	5,4 ± 1,7	405	1,0878 ± 0,0014	334	0,1235 ± 0,0006
435	73 ± 0	325	2,12 ± 0,18	370	8,4 ± 0,2	330	5,78 ± 0,06	400	0,941 ± 0,015	332	0,1205 ± 0,0006
430	55 ± 3	320	2,0 ± 0,3	360	6,47 ± 0,06	320	4,0 ± 0,3	394	0,8089 ± 0,0004	325	0,101 ± 0,008
425	58 ± 0	315	1,8 ± 0,4	350	4,68 ± 0,08	310	2,9 ± 0,2	390	0,73 ± 0,03	321	0,0826 ± 0,0011
420	44,8 ± 1,1	310	1,5 ± 0,2	340	3,14 ± 0,08	300	2,14 ± 0,16	384	0,602 ± 0,012	315	0,0683 ± 0,0013
415	39 ± 0	305	1,22 ± 0,16	330	2,59 ± 0,14	290	1,97 ± 0,04	381	0,561 ± 0,004	310	0,0566 ± 0,0005
410	34,1 ± 1,9	300	0,83 ± 0,19	320	1,61 ± 0,06	250	0,374 ± 0,007	374	0,447 ± 0,005	305	0,0454 ± 0,0012
400	26,6 ± 1,9	295	0,76 ± 0,00	310	1,155 ± 0,012			372	0,417 ± 0,003	300	0,0384 ± 0,0005
395	19,3 ± 0,6	290	0,55 ± 0,08	300	0,80 ± 0,04			364	0,326 ± 0,005	295	0,0328 ± 0,0009
390	15 ± 4	285	0,37 ± 0,00	290	0,569 ± 0,002			361	0,310 ± 0,003		
385	17,3 ± 1,5	280	0,45 ± 0,08	280	0,383 ± 0,008						
380	11,4 ± 1,5	275	0,32 ± 0,05	270	0,25 ± 0,03						
375	13,2 ± 0,9	270	0,2259 ± 0,0018	260	0,155 ± 0,003						
370	8,7 ± 0,9	265	0,18 ± 0,00	250	0,091 ± 0,004						
365	7,8 ± 1,6	260	0,13 ± 0,00								

Rychlost růstu krystalů lze v úzkém teplotním intervalu popsat Arrheniovou rovnicí, kterou lze vyjádřit jako:

$$u = A_f * \exp\left(-\frac{E_G}{R*T}\right) \quad (20)$$

kde  $A_f$  je frekvenční faktor, vyjadřující frekvenci přeskoků strukturních jednotek z amorfni do krystalické fáze,  $R$  je molární plynová konstanta a  $E_G$  je aktivační energie růstu krystalů. Rovnice se obvykle používá v logaritmické podobě, jako závislost  $\ln(u)$  na  $T^{-1}$ . Za předpokladu, že aktivační energie je nezávislá na teplotě, měla by mít tato závislost lineární charakter. Hodnoty rychlostí růstu krystalů v napařených tenkých vrstvách o tloušťce 200 nm, publikované dříve [37] a v napařených tenkých vrstvách o tloušťce 210 nm byly zahrnuty dohromady za předpokladu, že rozdíl v tloušťce 10 nm je zanedbatelný a v rámci experimentální chyby měření tloušťky tenkých vrstev metodou mikrovážení krystalu během vakuového napařování. V obrázku 24 jsou graficky vyneseny závislosti rychlostí růstu krystalů v objemových vzorcích a obou tenkých vrstvách na teplotě, získaných z experimentů v rámci této práce a z již publikovaných dat [37], které byly proloženy linearizovanou Arrheniovou rovnicí pro určení aktivační energie růstu krystalů.



Obrázek 25 - Data rychlostí růstu pro objemové vzorky a oba druhy tenkých vrstev proložena linearizovanou Arrheniovou rovnicí



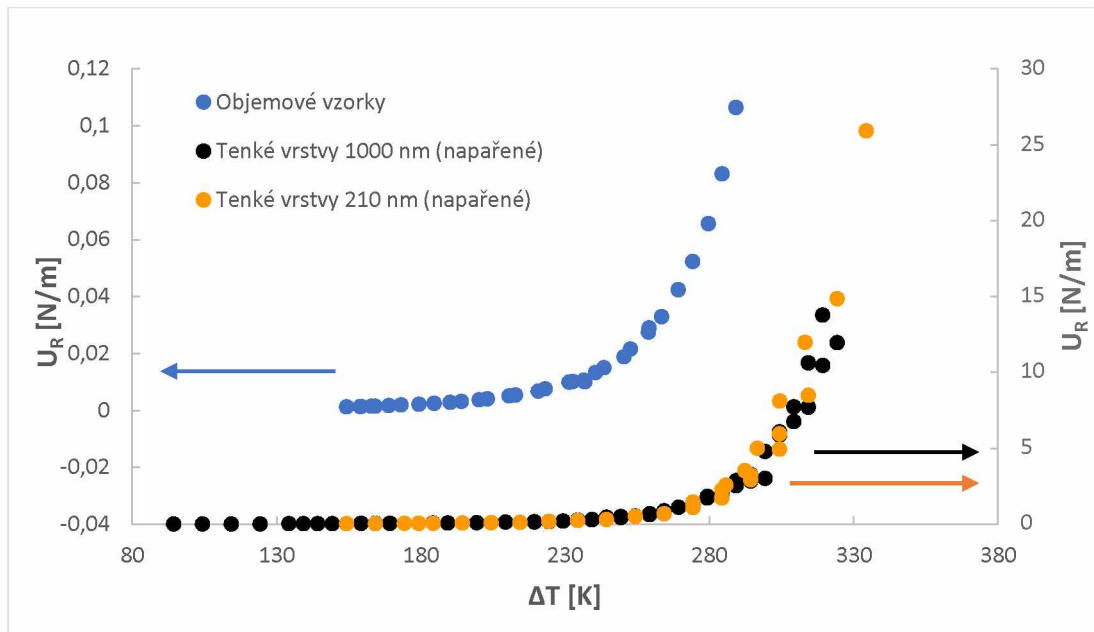
Hodnota aktivační energie růstu krystalů v objemových vzorcích, která byla získána ze směrnice proložené lineární závislosti, má hodnotu  $102,6 \pm 0,5$  kJ/mol. Aktivační energie pro napařené tenké vrstvy má pak hodnotu  $104,4 \pm 0,9$  kJ/mol. Obě hodnoty jsou v rámci experimentální chyby stejné. Tyto hodnoty můžeme porovnat s naměřenou aktivační energií růstu v napařených tenkých vrstvách v bakalářské práci [37], kde byla zjištěna hodnota 94,36 kJ/mol, která se liší již téměř o 10 %, avšak je nutno podotknout, že tato hodnota byla vypočtena z mnohem méně dat, měřených v užším teplotním intervalu. Aktivační energie růstu v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating byla zjištěna  $75 \pm 3$  kJ/mol. Ačkoliv tato data leží na obrázku 25 v blízkém překryvu s daty napařených tenkých vrstev, je vidět, že způsob přípravy tenkých vrstev opravdu má znatelný vliv na hodnotu aktivační energie růstu. Snížená hodnota aktivační energie růstu krystalů může být ve vzorcích tenkých vrstev připravených z roztoků způsobena přítomností zbytků rozpouštědel, případně vlivem rozdílné struktury připravených vrstev. Vzhledem k této skutečnosti a k neznalosti strukturních a mechanických vlastností tenkých vrstev připravených z roztoku, nebudou tato data dále využita k analýze růstových modelů v následujících odstavcích.

Hodnoty aktivačních energií růstu krystalů lze dále porovnat s hodnotou 228,5 kJ/mol, naměřenou Shaabanem a Tomsahem [14] pomocí DSC, kde se však jedná o celkovou aktivační energii krystalizace  $E_C$ , tedy souhrnného procesu nukleace a růstu. Vztah mezi aktivační energií nukleace  $E_N$  a růstu krystalů  $E_G$  lze vyjádřit rovnicí [38]:

$$E_C = \frac{E_N + n_c \cdot E_G}{m_c} \quad (21)$$

kde  $n_c$  je parametr, závisující na mechanismu růstu a rozměrech krystalů. Nabývá hodnot 1, 2 a 3, pro jedno, dvou nebo trojrozměrný růst krystalů. Dalším parametrem je  $m_c$ , což je kinetický exponent, vyjadřující rychlost nukleace a morfologii krystalů. Odlišnost mezi námi naměřenými hodnotami aktivační energie růstu a aktivační energií krystalizace může nasvědčovat tomu, že ve vzorcích, měřených Shaabanem a Tomsahem docházelo pravděpodobně k nukleaci, což ovlivnilo celkovou hodnotu aktivační energie krystalizačního procesu. Během našich experimentů byly také pozorovány nově vznikající krystaly, avšak měřeny byly pouze rychlosti růstu krystalů. Dalším vysvětlením rozdílných hodnot aktivačních energií by mohlo být, že naše vzorky byly ve formě tenkých vrstev a objemových vzorků, a vzorky, měřené pomocí DSC ve formě prášků o neznámé hrubosti ale se znatelně větším povrchem, kde se dozajista projeví vliv povrchové krystalizace.

Dalším krokem kinetické analýzy růstových dat je určení vhodného kinetického modelu rychlostí růstu krystalů v amorfních vzorcích  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ . Takový model nám umožní správně popsat a určit rychlosti růstu v mnohem větším teplotním intervalu, od teploty skelné transformace  $T_g$  až po teplotu tání  $T_m$ . K růstu krystalů může docházet třemi možnými způsoby, které jsou popsány matematickými modely, jak již bylo zmíněno v kapitole 1.4.1. V první řadě je nutné určit vhodný model, kterým je řízen růst krystalů v námi studovaných vzorcích. Podle rovnice 10 byla vypočtena hodnota redukované rychlosti růstu  $U_R$  pro objemové vzorky i pro tenké vrstvy. K těmto výpočtům bylo ale nejprve zapotřebí získat hodnoty teploty tání, enthalpie tání krystalické fáze a teplotní závislost viskozity. Hodnota teploty tání pro složení  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  byla převzata z článku Zeidlera [13]  $T_m = 584,33$  °C. Hodnotu enthalpie tání pro vzniklou krystalickou fází  $\text{Ge}_4\text{Se}_9$ , jež byla nalezena pomocí XRD, rostoucí ve vzorcích  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  nebylo možné najít v literárních datech. Jelikož se ale jedná o složení, které je strukturně velice blízké složení  $\text{GeSe}_2$ , byla použita hodnota enthalpie tání krystalického  $\text{GeSe}_2$ , která má hodnotu  $\Delta H_m = 264$  kJ/mol [39]. Pro výpočet viskozity odpovídající dané rychlosti růstu byl využit MYEGA model (rovnice 19) s využitím parametrů uvedených v tabulce 2. Jak bylo zmíněno výše, vzhledem k srovnatelným viskozitám v objemových vzorcích a tenkých vrstvách (obrázek 23) byl využit stejný model pro popis viskozitního chování v objemových vzorcích i napařených tenkých vrstvách. Vynesením závislosti redukované rychlosti růstu na podchlazení  $\Delta T$  byl získán graf na obrázku 26. Z tohoto grafu je patrný exponenciální charakter jak pro objemové vzorky, tak pro vzorky tenkých vrstev. Díky tomu lze předpokládat, že v obou případech je nejvhodnější použít k popisu růstu krystalů povrchově nukleační růstový model, jak je patrné z obrázku 7.



Obrázek 26 - Závislost redukované rychlosti růstu na podchlazení pro objemové vzorky (modře) a vzorky tenkých vrstev (oranžově) materiálu  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ .

Pokud nelze předpokládat, že rychlost růstu krystalů je řízena pouze difúzí, jak bylo uvedeno v rovnici 1, lze obecnou rovnici rychlosti růstu zapsat jako:

$$u(T) = F(T) * u_{kin}(T) \quad (22)$$

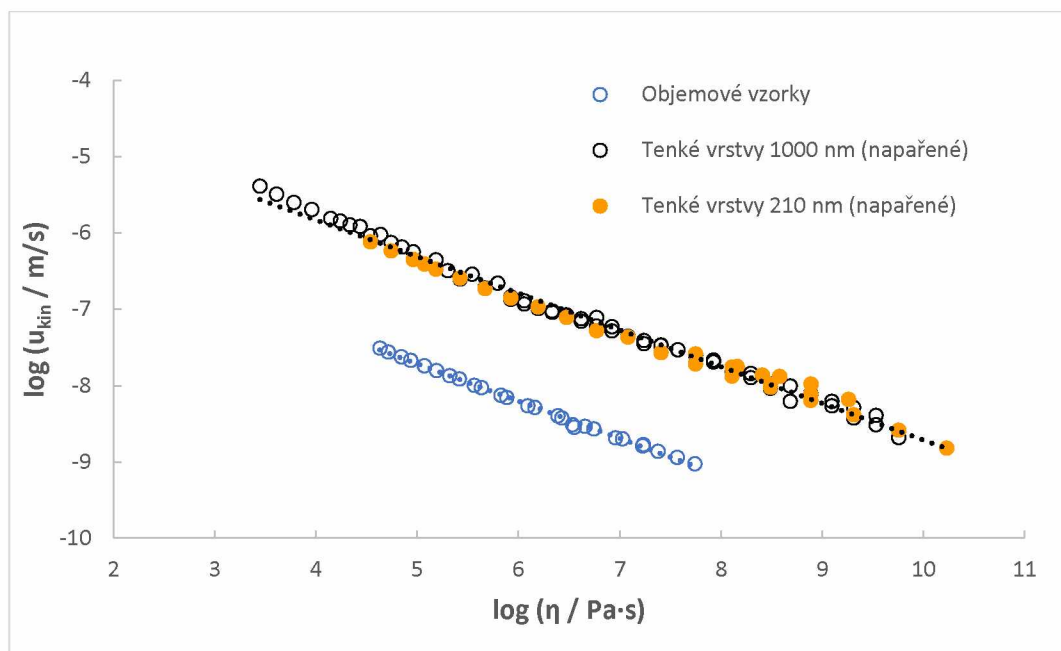
kde  $F(T)$  vyjadřuje termodynamickou bariéru řízenou změnou Gibbsovy volné energie mezi amorfni a krystalickou fází. S využitím Turbullovy aproximace (rovnice 3), lze člen  $F(T)$  vyjádřit jako:

$$F(T) = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H_m * \Delta T}{R * T_m * T}\right) \quad (23)$$

Člen  $u_{kin}$  v rovnici 22 se označuje jako kinetická rychlost růstu, která vyjadřuje způsob, jakým jsou strukturní jednotky dopravované na fázové rozhraní mezi krystalem a amorfni fází. Tento člen lze vyjádřit právě difúzním koeficientem, který ale není pro většinu skelných systémů znám, protože ho lze jen obtížně měřit. Difúzní koeficient lze nahradit pomocí dynamické viskozity pomocí Stokes-Einsteinova vztahu, jak je patrné z rovnice 4. Úpravou této rovnice dostaneme závislost kinetické rychlosti růstu na převrácené hodnotě viskozity, která je umocněna na parametr  $\xi$ , vyjádřenou jako:

$$u_{kin} \approx \eta^{-\xi} \quad (24)$$

V ideálním případě má parametr  $\xi$  hodnotu 1, což však neplatí pro většinu chalkogenidových skel, zvláště pak pro jejich tenké vrstvy [16, 20]. Tento parametr tedy udává, jak moc dochází k odklonu od Stokes-Einsteinova vztahu.  $\xi$  lze využít k úpravě kinetických modelů růstu krystalů pro různé skelné systémy. Parametr  $\xi$  pro námi zkoumané systémy tenkých vrstev a objemových vzorků získáme linearizací rovnice 24, tedy vynesáním logaritmu kinetické rychlosti získané z rovnice 22 v závislosti na logaritmu viskozity, jak je vidět z obrázku 27.



Obrázek 27 - Závislost kinetické rychlosti růstu na viskozitě pro určení parametru  $\xi$  z linearizované rovnice 24.

Odečtením směrnice z proložených lineárních regresí získáme hodnotu parametru  $\xi$  pro vzorky tenkých vrstev, který má hodnotu  $0,481 \pm 0,005$  a pro objemové vzorky má parametr  $\xi$  hodnotu  $0,485 \pm 0,004$ . Ediger [40] uvedl, že parametr  $\xi$  závisí mimo jiné na fragilitě materiálu  $m$  podle lineární korelace  $\xi = 1,1 - 0,005 \cdot m$ . Použijeme-li námi zjištěnou hodnotu fragility z modelu MYEGA, dostaneme hodnotu parametru  $\xi$  rovnu 0,954, což neodpovídá experimentálním datům. Sám Ediger uvádí, že pro materiály s malou hodnotou fragility dosahuje hodnota parametru  $\xi$  téměř hodnoty 1, což potvrzují i jeho experimenty. Většina jeho dat však pochází z měření oxidických skelných materiálů a organických sklotvorných sloučenin, lze tedy tvrdit, že závislost  $\xi$  na fragilitě nelze zobecnit pro každý sklotvorný materiál, což potvrzují experimenty provedené i na jiných typech materiálů chalkogenidových skel a jejich tenkých vrstev. [41]

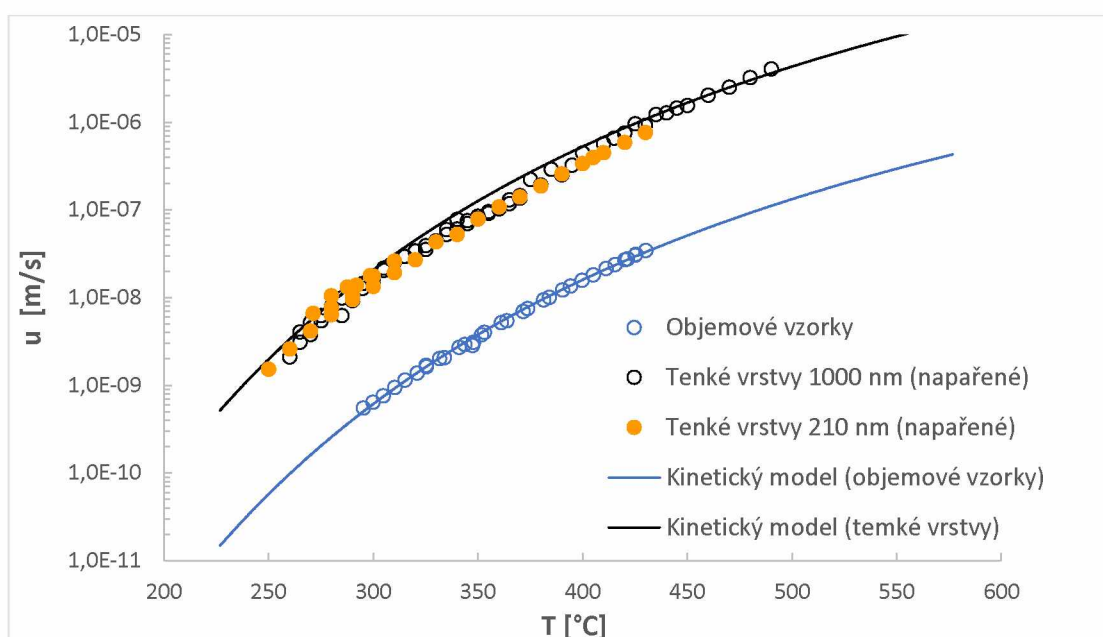
Parametr  $\xi$  byl dále použit při prokládání experimentálních dat již zjištěným povrchově nukleačním růstovým modelem:

$$u = \frac{K}{\eta^\xi} * \exp\left(-\frac{B}{T*\Delta T}\right) \quad (25)$$

Tímto modelem byla proložena experimentální data objemových vzorků a napařených tenkých vrstev. Grafické proložení těchto dat je znázorněno v obrázku 28, z něhož je také patrné, že prokládaný model je v dobré shodě s experimentálními daty. V tabulce 4 jsou pak uvedeny parametry proložených modelů.

Tabulka 4 – Získané parametry povrchově nukleačního modelu prokládající růstová data v tenkých vrstvách a objemových vzorcích Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>

	Objemové vzorky	Tenké vrstvy (napařené)
K [N/m]	5,18*10 <sup>-6</sup> ± 5,30*10 <sup>-8</sup>	1,64*10 <sup>-4</sup> ± 2,20*10 <sup>-6</sup>
B [K <sup>2</sup> ]	6,90*10 <sup>-10</sup> ± 0	4,13*10 <sup>-11</sup> ± 0
R <sup>2</sup>	0,9942	0,9803



Obrázek 28 - Závislost rychlosti růstu na teplotě pro objemové vzorky a vzorky napařených tenkých vrstev, proložené povrchově nukleačním růstovým modelem

Z tabulky 4 plyne, že zjištěný parametr  $B$  dosahuje velmi nízkých, téměř nulových hodnot. Jelikož tento parametr vyjadřuje termodynamickou bariéru růstu krystalů, jeho nulová hodnota by naznačovala, že růst krystalů je závislý pouze na transportu strukturních jednotek mezi amorfni a krystalickou fází.

## 4. Závěr

V této diplomové práci byla studována viskozita objemových vzorků  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ , rychlost růstu krystalů v tenkých vrstvách a objemových vzorcích, aktivační energie růstu krystalů, hodnota parametru exponenciální závislosti rychlosti růstu na viskozitě a kinetické modely, kterými je možné popsat experimentální růstová data v širokém teplotním intervalu. Výsledky této práce lze shrnout do následujících bodů:

- Viskozita byla studována v objemových vzorcích  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$  pomocí termomechanické analýzy s využitím penetračních metod a metody transversálního toku v teplotním intervalu 200 až 350 °C odpovídajícímu intervalu viskozit  $10^6$  až  $10^{13}$  Pa·s. Experimentální data byla proložena VFT a MYEGA modely, přičemž parametry obou proložených modelů se téměř shodovaly. Byly zjištěny hodnoty teploty  $T_{12} = 217,2$  °C a fragility  $m = 29,2$ . Hodnota fragility odpovídá relativně silným chalkogenidovým sklotvorným materiálům. Naměřená viskozitní data v objemových vzorcích byla srovnána s viskozitními daty změřenými v napařených tenkých vrstvách. Bylo zjištěno, že viskozitní chování v napařených tenkých vrstvách a objemových vzorcích je srovnatelné. Viskozitní data byla dále použita při studiu kinetických modelů růstu krystalů.
- Rychlosti růstu krystalů byly studovány ve třech typech vzorků materiálu  $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75}$ : objemové vzorky, napařené tenké vrstvy a tenké vrstvy připravené z roztoku metodou spin-coating. Růsty krystalů v tenkých vrstvách jsou rychlejší než v objemových vzorcích, avšak s velmi podobnou hodnotou aktivační energie růstu, která byla zjištěna pro napařené tenké vrstvy rovna  $104,4 \pm 0,9$  kJ/mol a pro objemové vzorky  $102,6 \pm 0,5$  kJ/mol. Rychlosti růstu v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating se od napařených tenkých vrstev značně odlišuje s hodnotou aktivační energie  $75 \pm 3$  kJ/mol, což je pravděpodobně způsobeno rozdílnou strukturou amorfni fáze, jež je závislá na způsobu přípravy a přítomnosti zbytků rozpouštědla.

- Pro ověření platnosti Stokes-Einsteinova vztahu bylo zapotřebí prozkoumat závislost mezi kinetickou částí rychlosti růstu a viskozitou ( $u_{\text{kin}} \approx \eta^{-\xi}$ ). Bylo zjištěno, že experimentální data vykazují značnou odchylku od Stokes-Einsteinova zákona ( $\xi = 1$ ) s hodnotou  $\xi$  pro objemové vzorky 0,485 a pro napařené tenké vrstvy 0,481.
- Ve finále byla růstová data proložena kinetickým modelem povrchově nukleačního růstu, jež byl určen jako nejvhodnější varianta ze závislosti redukované rychlosti růstu na podchlazení systému. V tomto modelu byl také zohledněn parametr  $\xi$ . Model prokládá experimentální data dobře a lze jej využít pro predikci rychlostí růstu v širokém teplotním intervalu.

## Seznam použité literatury

1. Greiner-Wronowa, E. *Glass decoration elements - history and technology*. in *9th Conference of the European-Society-of-Glass-Science-and-Technology/Annual Meeting of the International-Commission-on-Glass*. 2008. Trencin, SLOVAKIA.
2. Frumar, M., *Chemie pevných látek I : úvod*. 1992, Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická.
3. Hlaváč, J., *Základy technologie silikátů*. 1988, Praha: SNTL/Alfa.
4. Rao, K., *Structural chemistry of glasses*. 2002, New York: Elsevier Science.
5. Málek, J. and J. Shánělová, *Structural relaxation in amorphous materials*, in *Properties and Applications of Amorphous Materials*, M.F. Thorpe and L. Tichý, Editors. 2001, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 35-44.
6. Feltz, A., *Amorphous inorganic materials and glasses*. 1993, New York: VCH.
7. Churbanov, M.F. and V.G. Plotnichenko, *Optical fibers from high-purity arsenic chalcogenide glasses*, in *Semiconducting Chalcogenide Glass Iii: Applications of Chalcogenide Glasses*, R. Fairman and B. Ushkov, Editors. 2004. p. 209-230.
8. Tanaka, K., *Photoinduced processes in chalcogenide glasses*. *Current opinion in solid state and materials science*, 1996. **1**(4): p. 567-571.
9. Cabrera, I., et al., *Photocontraction of liquid spiropyran-merocyanine films*. *Science*, 1984. **226**(4672): p. 341-3.
10. Simpson, R.E., *Chalcogenide thin film materials for next generation data storage*, in *Faculty of Engineering, Science and Mathematics*. 2008, University of Southampton.
11. Bordas, S., M.T. Clavaguera, and B. Legendre, *Phase-diagram of the ternary-system Ge-Sb-Se*. *Thermochimica Acta*, 1982. **56**(2): p. 161-182.
12. Zolanvari, A., N. Goyal, and S.K. Tripathi, *Electrical properties of  $\alpha$ -Ge<sub>x</sub>Se<sub>100-x</sub>*. *Pramana-Journal of Physics*, 2004. **63**(3): p. 617-625.
13. Zeidler, A., et al., *Topological ordering and viscosity in the glass-forming Ge-Se system: the search for a structural or dynamical signature of the intermediate phase*. *Frontiers in Materials*, 2017. **4**.
14. Shaaban, E.R. and I.B.I. Tomsah, *The effect of Sb content on glass-forming ability, the thermal stability, and crystallization of Ge-Se chalcogenide glass*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. **105**(1): p. 191-198.



15. Guo, P.P., et al., *Thermal annealing of Ge-Se thin films and its influence on waveguide performance*. Optical Materials Express, 2020. **10**(1): p. 129-137.
16. Barták, J., *Kinetika krystalizace v podchlazených chalcogenidových systémech*, in *Fakulta chemicko-technologická*. 2014, Univerzita Pardubice.
17. Nitsch, K. and M. Rodová, *Experimentální metody studia krystalizace skel*, in *Československá společnost pro růst krystalů*. 2006. p. 31-40.
18. Jackson, J.K., *Kinetic processes: crystal growth, diffusion and phase transitions in materials*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
19. Gutzow, I. and J. Schmelzer, *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization*. 1995, Berlin: Springer-Verlag.
20. Martinková, S., *Nucleation and crystal growth in chalcogenide amorphous materials*, in *Fakulta chemicko-technologická*. 2018, Univerzita Pardubice.
21. Cohen, M.H. and D. Turnbull, *Molecular transport in liquids and glasses*. The Journal of chemical physics, 1959. **31**(5): p. 1164-1169.
22. Uhlmann, D.R., *Crystal growth in glass forming system - A review*. Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, 1972: p. 91-115.
23. Švadlák, D., *Studium kinetiky krystalizace v nekystalických systémech*, in *Fakulta chemicko-technologická*. 2008, Univerzita Pardubice.
24. Šubrtová, D., *Transmisní (prozařovací) elektronová mikroskopie*, in *Ústav histologie a embryologie*. 2012, Univerzita Karlova.
25. Chrapoński, J. and K. Rodak, *Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy study of hot-deformed gamma-TiAl-based alloy microstructure*. Journal of Microscopy, 2006. **223**(Pt 3): p. 298-301.
26. Martinkova, S., et al., *Crystal growth in Se<sub>70</sub>Te<sub>30</sub> thin films followed by SEM and in situ XRD*. Journal of Applied Physics, 2016. **120**(14).
27. Martinkova, S., et al., *Extended Study on Crystal Growth and Viscosity in Ge-Sb-Se Bulk Glasses and Thin Films*. Journal of Physical Chemistry B, 2017. **121**(33): p. 7978-7986.
28. Engelke, L., et al., *In-situ energy-dispersive X-ray diffraction studies of crystal growth and compound conversion under solvothermal conditions*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003(3): p. 506-513.
29. Tiwari, G.P., et al., *Structural relaxation in metallic glasses*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001. **304**: p. 499-504.

30. Kostal, P., J. Shanelova, and J. Malek, *Viscosity of chalcogenide glass-formers*. International Materials Reviews, 2020. **65**(2): p. 63-101.
31. Kostal, P., T. Hofírek, and J. Malek, *Viscosity measurement by thermomechanical analyzer*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2018. **480**: p. 118-122.
32. Yang, F.Q. and J.C.M. Li, *Newtonian viscosity measured by impression test*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997. **212**(2-3): p. 126-135.
33. Angell, C.A., *Perspective on the glass transition*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1988. **49**(8): p. 863-871.
34. Kostal, P., et al., *Viscosity and fragility of selected glass-forming chalcogenides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2022. **575**.
35. Fjellvåg, H., K. Kongshaug, and S. Stølen, *Crystal structure of Ge<sub>4</sub>Se<sub>9</sub>: A new germanium selenide with Se<sub>2</sub> pairs breaking the edge-sharing GeSe<sub>4</sub> tetrahedra in GeSe<sub>2</sub>*. Journal of The Chemical Society-dalton Transactions - J CHEM SOC DALTON TRANS, 2001: p. 1043-1045.
36. Včeláková, M. and J. Barták, *nepublikovaná data*. 2022.
37. Vaculík, D., *Kinetika růstu krystalů v amorfních tenkých vrstvách Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>*, in *Fakulta chemicko-technologická*. 2020, Univerzita Pardubice.
38. Yinnon, H. and D.R. Uhlmann, *Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **54**(3): p. 253-275.
39. Novozhilov, A.F. and V.P. Zlomanov, *Determination of heats of phase transitions in GeSe, GeSe<sub>2</sub>, GeS, and GeS<sub>2</sub> by thermography*. Inorganic Materials, 1977. **13**(3): p. 438-439.
40. Ediger, M.D., P. Harrowell, and L. Yu, *Crystal growth kinetics exhibit a fragility-dependent decoupling from viscosity*. Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(3).
41. Podzemna, V., J. Bartak, and J. Malek, *Crystal growth kinetics in GeS<sub>2</sub> amorphous thin films*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014. **118**(2): p. 775-781.