

# CHALKOGENIDOVÁ SKLA – SLIBNÉ MATERIÁLY PRO BUDOUCNOST

**Hejdová M.<sup>1</sup>, Černošková E.<sup>2</sup>, Černošek Z.<sup>3</sup>, Holubová J.<sup>3</sup>, Todorov R.<sup>4</sup>**

*1 Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická,  
Univerzita Pardubice, Studentská 573, Pardubice,  
+420 46 603 70326, martina.hejdova@seznam.cz*

*2 Společná laboratoř chemie pevných látek ÚMCH AV ČR, v.i.i a Univerzity Pardubice, Fakulta  
chemicko-technologická, Studentská 84, Pardubice*

*3 Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,  
Studentská 573, Pardubice*

*4 Institute of Optical Materials and Technologies, BAS, Sofia, Bulgaria*

## Abstrakt

Byla připravena chalkogenidová skla systému  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ , pro  $x = 0, 10, 20$ . Z objemových vzorků byly termickým napařením připraveny tenké filmy ( $d \sim 1\mu\text{m}$ ). Index lomu tenkých filmů s rostoucím obsahem Te roste z 2.39-2.89, optická šířka zakázaného pásu klesá z 2.02-3.36 eV. V Ramanově spektru filmu  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  jsou vibrace hranou ( $216\text{ cm}^{-1}$ ) a rohem ( $199\text{ cm}^{-1}$ ) spojených tetraedrů  $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$  a jednotek Se-Se ( $265\text{ cm}^{-1}$ ). Bylo prokázáno, že se Te vestavuje do skelné matrice. Vibrace  $173\text{ cm}^{-1}$  odpovídá směsným tetraedrům  $\text{GeSe}_{(4-x)/2}\text{Te}_{x/2}$ , vibrace  $155\text{ cm}^{-1}$  tetraedrům  $\text{GeTe}_{4/2}$ . Teplota skelného přechodu se snižuje s rostoucím obsahem Te z 338-284 °C. Dále byla připravena skla systému  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$  pro  $x = 10, 15, 20, 30, 40$ . Struktura bulků Ge-Se-As je tvořena hranou ( $213\text{ cm}^{-1}$ ) a rohem ( $195\text{ cm}^{-1}$ ) spojenými tetraedry  $\text{GeSe}_{4/2}$  a pyramidami  $\text{AsSe}_{3/2}$  ( $250\text{ cm}^{-1}$ ).  $T_g$  roste s rostoucím obsahem As v rozmezí 368-406 °C.

**Klíčová slova:** chalkogenidová skla; tenké filmy; objemové vzorky; Ramanova spektra; struktura;

## Úvod

Chalkogenidová skla jsou polovodivé materiály. Přídavkem kovů, např. stříbra nebo mědi, se jejich vodivost zvyšuje, avšak sklotvornosti se snižuje [1]. Díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem našla chalkogenidová skla široké uplatnění v technické praxi.

Používají se, jak ve formě tenkých filmů, tak ve formě objemových vzorků. V podobě tenkých filmů se využívají např. pro optický záznam informací. Tento efekt je založen na tzv. phase change efektu - přeměně sklovité a krystalické fáze. Amorfni forma se od krystalické liší svými optickými vlastnostmi (index lomu, reflektivita). Pomocí laseru je možno data číst [2].

Ve formě objemových vzorků (bulků) mají chalkogenidová skla hlavní využití pro výrobu čoček pro zobrazování v infračervené oblasti, tj. pro noční vidění a termovizi, pro výrobu difrakčních mřížek, planárních a kanálkových vlnovodů a optických vláken. Bulky jsou propustné až do infračervené oblasti. Krátkovlnná absorpční hrana se posouvá k delším vlnovým délkám s rostoucí atomovou hmotností chalkogenu. Kromě několika výjimek jako jsou  $\text{GeS}_2$  a  $\text{As}_2\text{S}_3$ , absorbují chalkogenidová skla viditelné světlo v celém rozsahu, následkem čehož se jeví jejich barva jako černá, popřípadě červená. Lesklý vzhled je způsoben vysokou reflektivitou [3].

Cílem práce bylo připravit dva systémy chalkogenidových skel. Jeden pro potenciální využití ve formě tenkých filmů -  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0, 10, 20$ ) a druhý pro využití ve formě bulků -  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 30, 40$ ). Oba systémy byly charakterizovány.

## Materiál a metody

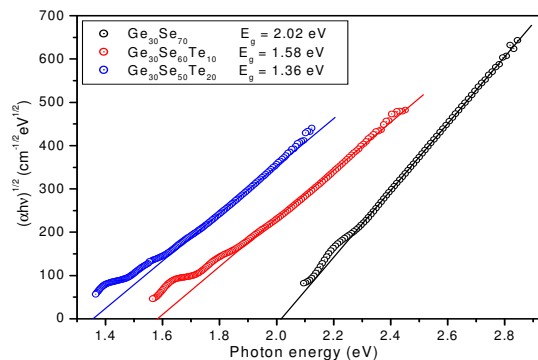
Objemové vzorky o složení  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0, 10, 20$ ) a  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 30, 40$ ) byly připraveny přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty při  $970^\circ\text{C}$  po dobu 24 hod. a zakaleny do vody ( $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ ) nebo na vzduchu ( $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$ ). Z objemových vzorků skel systému Ge-Se-Te byly termickým napařováním připraveny tenké filmy ( $d \sim 1 \mu\text{m}$ ).

Jak tenké filmy, tak objemové vzorky byly charakterizovány. Nepřítomnost krystalické fáze byla zjišťována Rentgenovou difrakční analýzou (XRD) difraktometrem D8 Advance (Bruker). Složení bylo ověřováno energiově disperzním mikroanalyzátozem (EDX) využívající skenovací elektronový mikroskop JMS 5500LV (JEOL). Připravené vzorky byly studovány pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru Diamond DSC, (Perkin Elmer) v rozsahu  $35 - 550^\circ\text{C}$ . Lokální struktura vzorků byla studována pomocí ramanovského mikroskopu LabRam HR (Horiba Jobin Yvon), excitační laser 785 nm, objektiv 10 x. Všechna spektra byla redukována podle schématu Shukera a Gammona [4], normalizována na stejnou celkovou intenzitu a rozložena na pásy. Optická propustnost a reflektivita tenkých filmů byly měřeny v oblasti 400 - 2500 nm pomocí UV-VIS-NIR spektrometru Cary 5E (Varian). Homogenita filmů byla kontrolována transmisním elektronovým mikroskopem s vysokým rozlišením JEM 2100 (JEOL) při zvětšení 600 000 x.

## Výsledky a diskuse

### Charakterizace tenkých filmů $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ ( $x = 0, 10, 20$ )

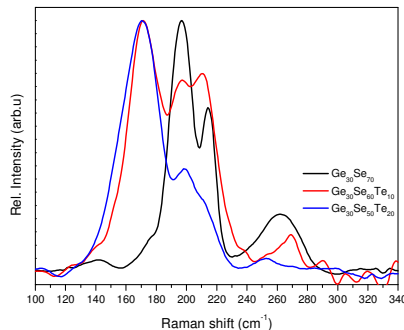
Bylo zjištěno, že připravené tenké filmy jsou amorfní a homogenní. Tenké filmy byly dále charakterizovány pomocí optické a Ramanovy spektroskopie a DSC. Index lomu a tloušťka tenkých filmů byly vypočteny z interferenčních maxim při měření optické propustnosti Swanepoelovou metodou [5]. Index lomu s rostoucím obsahem Te roste ( $n_{1150\text{nm}} = 239 - 2.89$ ). Tenké filmy byly charakterizovány i optickou šířkou zakázaného pásu,  $E_g^{\text{opt}}$ . Pro  $x = 0$  je  $E_g^{\text{opt}} = 2.02 \text{ eV}$ ,  $x = 10$  je  $1.58 \text{ eV}$ ,  $x = 20$  je  $1.36 \text{ eV}$  (obr. 1). Rovněž bylo zjištěno, že pomocí laseru (532 nm, 140 mW, 150 min.) u filmu  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  ( $x = 0$ ) dochází ke fotosvětlení s posunem optické hrany až o 120 meV.



**Obrázek 1.** Závislost absorpčního koeficientu na energii pro tenké filmy Ge-Se-Te.

Struktura tenkých filmů byla určena pomocí Ramanovy spektroskopie. Tvar Ramanových spekter (obr. 2) objemových vzorků a tenkých filmů systému Ge-Se-Te je v principu stejný. Struktura filmu  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  je popsána převážně rohem ( $197 \text{ cm}^{-1}$ ) a hranou spojenými  $\text{GeSe}_{4/2}$  tetraedry ( $215 \text{ cm}^{-1}$ ) a Se-Se-Se motivy ( $267 \text{ cm}^{-1}$ ) [6]. V případě studovaných filmů s obsahem telluru nebyly při přidavku Te pozorovány vibrace Te-Te ( $121 \text{ cm}^{-1}$ ), proto je pravděpodobné, že

Te se vestavuje přímo do jejich matrice. Vedle rohem ( $197\text{ cm}^{-1}$ ) a hranou spojených  $\text{GeSe}_{4/2}$  tetraedrů ( $215\text{ cm}^{-1}$ ) byly pozorovány i směšné tetraedry  $\text{GeSe}_{(4-x/2)}\text{Te}_{x/2}$  ( $170\text{ cm}^{-1}$ ) a tetraedry  $\text{GeTe}_{4/2}$  ( $157\text{ cm}^{-1}$ ) ve shodě s prací [7]. Koncentrace Se-Se-Se motivů klesala.

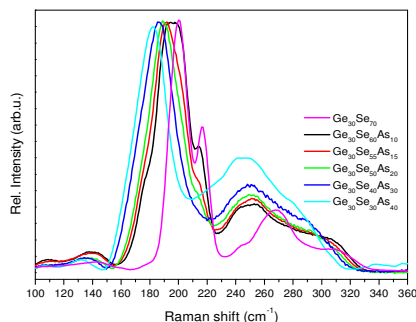


**Obrázek 2.** Ramanova spektra tenkých filmů  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ .

Teplotná stabilita byla studována pomocí DSC. Bylo zjištěno, že  $T_g$  se snižuje s rostoucím obsahem Te z  $338 - 284\text{ °C}$ .  $T_c$  bulků a filmů jsou podobná a klesají s klesajícím obsahem obsahem Te z  $410 - 360\text{ °C}$ . Teplota skelného přechodu i teplota krystalizace tenkých vrstev systému Ge-Se-Te jsou v porovnání s bulky nižší. Z podchlazené taveniny  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  krystalizuje monoklinický  $\text{GeSe}_2$  při  $T_c = 442\text{ °C}$ . Rentgenová difrakční analýza identifikovala v  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  krystalické  $\beta\text{-GeSe}_2$ . Ve vzorcích s obsahem Te byla navíc byla krystalická sloučenina  $\text{GeSeTe}$  a krystalický Te.

*Charakterizace objemových vzorků skel  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 30, 40$ )*

V druhém případě byly studovány objemové vzorky skel Ge-Se-As. I v tomto případě byly připravené vzorky amorfnní a homogenní. Optická propustnost připravených bulků byla v IČ oblasti až 75%. Struktura objemových vzorků byla určena pomocí Ramanovy spektroskopie. Ve skle o složení  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  byl postupně selen nahrazován arsenem. Ramanova spektroskopie ukázala, že struktura objemových vzorků skel systému Ge-Se-As je tvořena hranou ( $213\text{ cm}^{-1}$ ) a rohem ( $195\text{ cm}^{-1}$ ) spojenými tetraedry  $\text{GeSe}_{4/2}$  a pyramidami  $\text{AsSe}_{3/2}$  ( $250\text{ cm}^{-1}$ ), (obr. 3) [8].



**Obrázek 3.** Ramanova spektra objemových vzorků  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$ .

Pomocí DSC bylo zjištěno, že teplota skelné transformace objemových vzorků skel systému Ge-Se-As roste s rostoucím obsahem As z  $368\text{ °C}$  na hodnotu  $406\text{ °C}$ . Ve studovaném rozsahu do  $550\text{ °C}$  objemové vzorky nekrystalizují, proto mohou být použity pro přípravu optických čoček, kdy při případném zahřátí nedojde ke změně struktury.

## Závěr

Byly připraveny objemové vzorky skel  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0, 10, 20$ ) a z nich termickým napařováním tenké filmy tloušťky  $d \sim 1 \mu\text{m}$ . Tenké filmy byly charakterizovány pomocí optické a Ramanovy spektroskopie. Byla sledována i termická stabilita těchto tenkých filmů. Skla s obsahem telluru se dají využít pro optický zápis informací. Objemové vzorky skel systému  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 30, 40$ ) byly primárně připravovány pro potenciální využití jako optické čočky pro zobrazování v IČ oblasti. Jejich optická propustnost v IČ oblasti je až 75%. I u vzorků tohoto systému byla popsána struktura a tepelná stabilita.

## Poděkování

Práce vznikla za podpory Česko-Bulharského výzkumného projektu: “Hybrid structures from chalcogenide glasses and optical polymers for sensors application” a částečně i za podpory Česko-Bulharského výzkumného projektu: “Thin nanostructured films for application in nanophotonics”.

## Literatura

- [1.] TANAKA, K., *Chalcogenide glasses*, Encyclopedia of Materials, Science and Technology, 2000, č. 2, 1123 s.
- [2.] MEINDERS, E. R., MIJIRITSKII, A.V., Van PIETRESOON, L., WUTTIG, M., *Optical Data Storage*. 4. vydání; Springer Netherlands, 2006. ISBN 978-1-4020-4217-1.
- [3.] BORISOVA Z.U., *Glassy Semiconductors*. Edited by G. Adashko, Plenum Press. New York, 1981. 206–213 s., ISBN 978-1-4757-0853-0.
- [4.] SHUKER, R., GAMMON, R.W., *Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials*, Phys. Rev. Lett., 1970, č. 21, s. 222-229.
- [5.] SWANEPOEL, J.R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, Phys E, Sci Instruments, 1983, č. 16, s. 1214-1222.
- [6.] BUREAU, B., TROLES, J., LE FLOCH, M., SMEKTALA, F., LUCA, J., *Germanium selenide glass structures studied by  $^{77}\text{Se}$  solid state NMR and mass spectroscopy*, J. Non-Cryst. Solids, 2003, roč. 319, s. 326-327.
- [7.] SREEVIDYA V. G., KIRAN, M.S, R.N., MUTHU, D.V.S., RAMUNURTY, U., SOOD, A.K., ASOKA, S., *Thermally reversing window in  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85-x}\text{In}_x$  glasses: Nanoindentation and micro-Raman studies*, J. Non-Cryst. Solids, 2012, č. 23, s. 3103-3108s.
- [8.] BOULMETIS, Y.C., PERAKIS, A., RAPTIS, C., ARSOVA, D., VATEVA, E., NESHEVA, D, SKORDEVA, E., *Composition and temperature dependence of the low frequency Raman scattering in Ge-As-S glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 2004, č. 1-3, s. 187-196.

## Abstract

Chalcogenide  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0, 10, 20$ ) glassy system was prepared. From Ge-Se-Te bulks were prepared thin films ( $d \sim 1\mu\text{m}$ ) by thermal evaporation. The refractive index of thin films with increasing Te increases ( $n_{1150\text{nm}} = 239 - 2.89$ ), optical band gap decreases ( $E_{\text{gopt}} = 2.02 - 3.36 \text{ eV}$ ). In the Raman spectrum of  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  film were found edge ( $216 \text{ cm}^{-1}$ ) and corn ( $199 \text{ cm}^{-1}$ ) sharing  $\text{Ge}(\text{Se}_{4/2})$  tetrahedra and Se-Se units ( $265 \text{ cm}^{-1}$ ). It was shown that Te is built into  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$  glassy matrix. Vibrations  $173 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the mixed tetrahedra  $\text{GeSe}_{(4-x)/2}\text{Te}_{x/2}$ , vibration  $155 \text{ cm}^{-1}$  to tetrahedra  $\text{GeTe}_{4/2}$ . The glass transition temperature decreases with increasing of Te content ( $T_g = 338 - 284 \text{ }^\circ\text{C}$ ). In was also shown that structure of prepared bulk  $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$  ( $x = 10, 15, 20, 30, 40$ ) glasses is formed by edge ( $213 \text{ cm}^{-1}$ ) and corn sharing ( $195 \text{ cm}^{-1}$ )  $\text{GeSe}_{4/2}$  tetrahedra and  $\text{AsSe}_{3/2}$  pyramids ( $250 \text{ cm}^{-1}$ ). Glass transition temperature increases with increasing As content ( $T_g = 368 - 406 \text{ }^\circ\text{C}$ ).