

"AMORFNÍ A SKLOVITÉ "HIGH-TECH" MATERIÁLY PRO OPTIKU, OPTOELEKTRONIKU, CHEMII, BIOLOGII A LÉKAŘSTVÍ"

Miloslav Frumar
a řada spolupracovníků, bývalých i dnešních

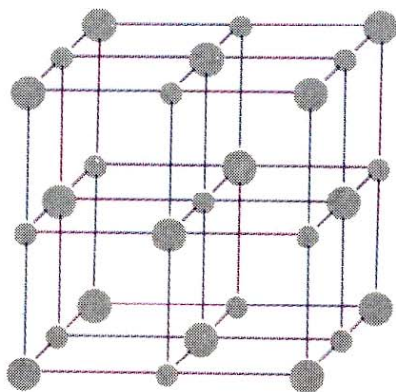
Univerzita Pardubice
FChT, katedra Obecné a anorganické chemie
Výzkumné centrum Perspektivní anorganické
materiály

Oblast široká, omezíme se hlavně na chalkogenidy, prvky 16. (6A) skupiny periodické soustavy, S, Se, Te.

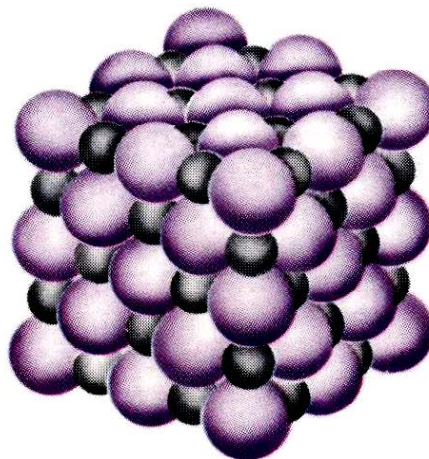
1 1A																18 8A	
1 H 1.008	2 2A	Univerzita Pardubice-UK  32100096612										13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Unq (257)	105 Unp (260)	106 Unh (263)	107 Uns (262)	108 Uno (265)	109 Une (266)									

- na rozdíl od oxidů – **těžší atomy**,
- **většinou polovodiče**,
- **propustné v infračervené oblasti spektra**
- důležité i krystalické: (PbS, PbSe, CdTe, CdTe-HgTe, Sb₂Se₃, Sb₂Te₃,... **detektory, noční vidění, zaměřování, navádění, thermoelektrické jevy**,...)
- ZnS, CdS, ...**luminofory**)
- **Struktura různá**, od kubických PbS, PbSe, CdTe (mřížka NaCl), po komplikované ternární i složitější krystaly, skla a amorfni vrstvy,
- **stechiometrické i nestechiometrické**

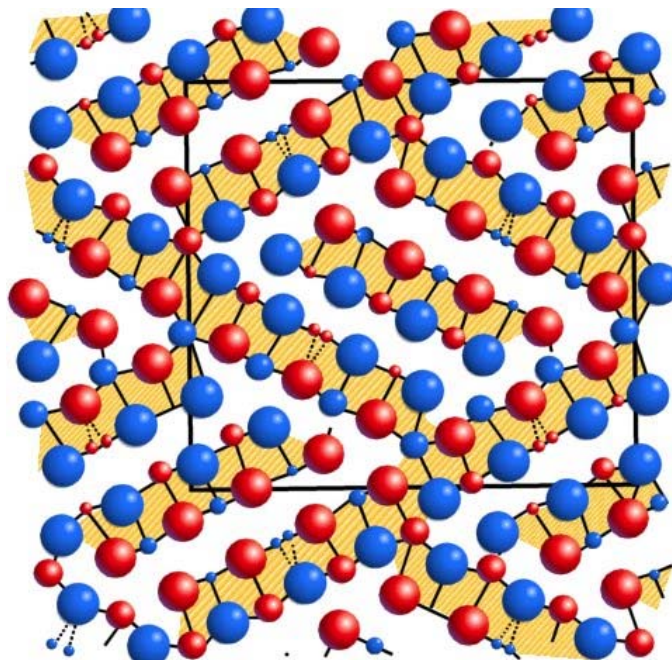
PbS



(a)

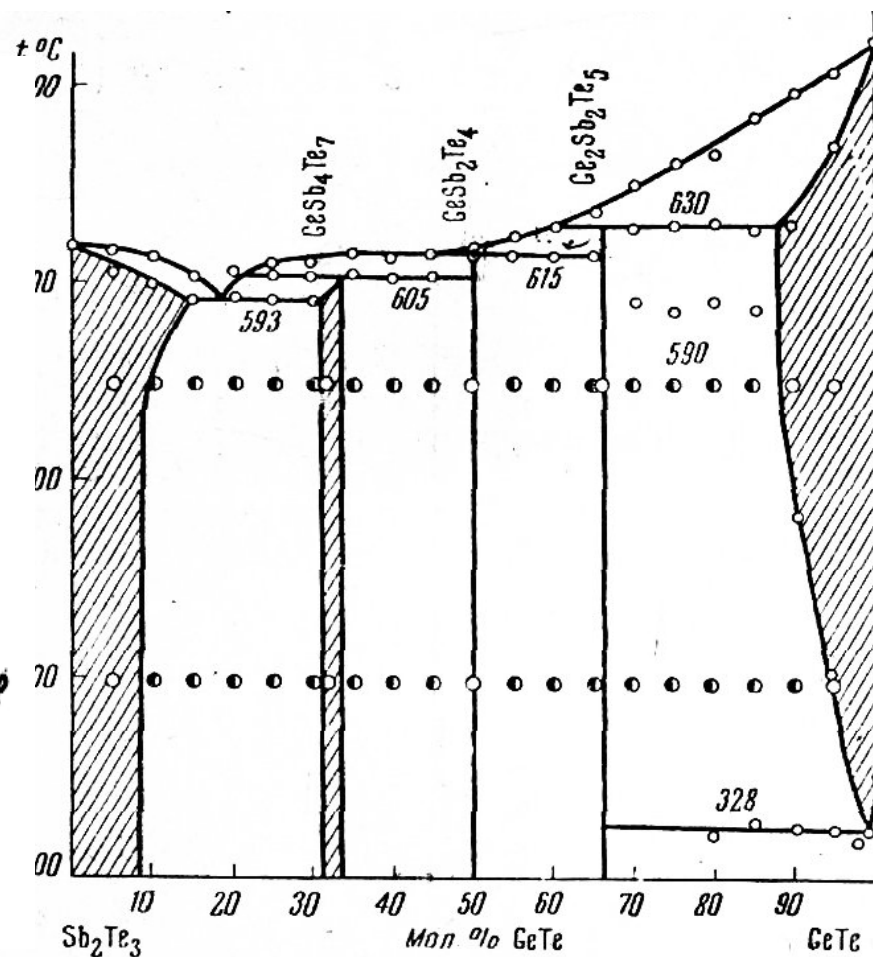
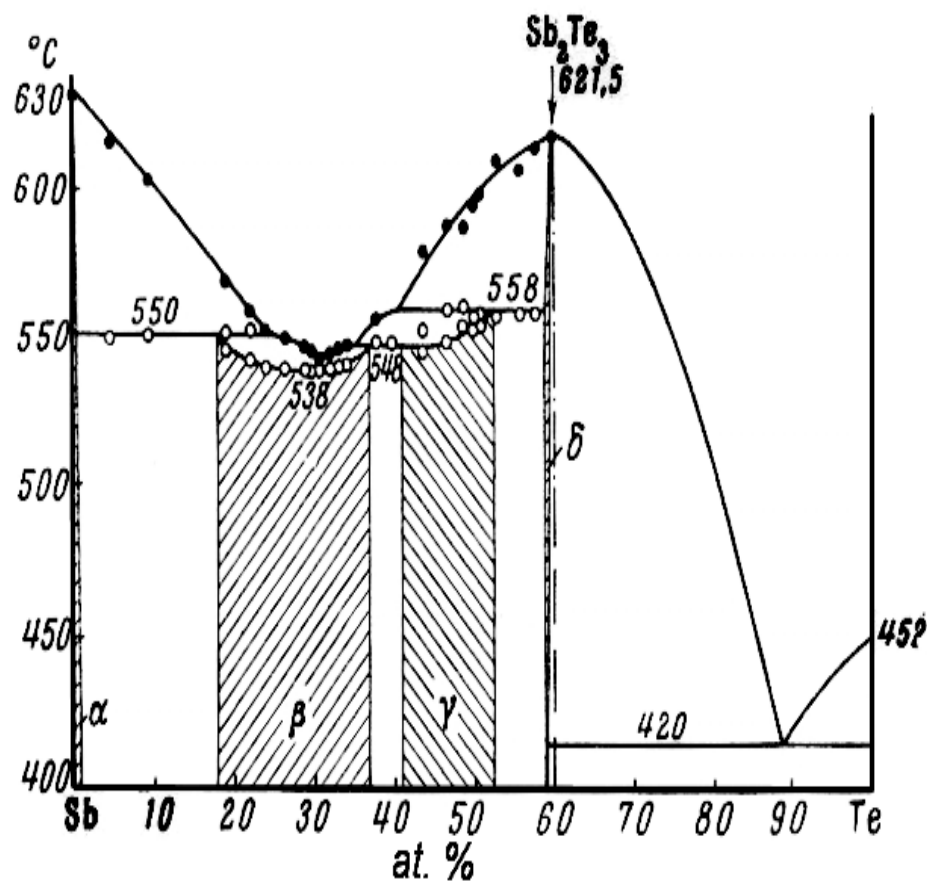


(b)



Structure of $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ in the projection of (001) [23]. Parts of the structure that are similar to PbS are dashed.

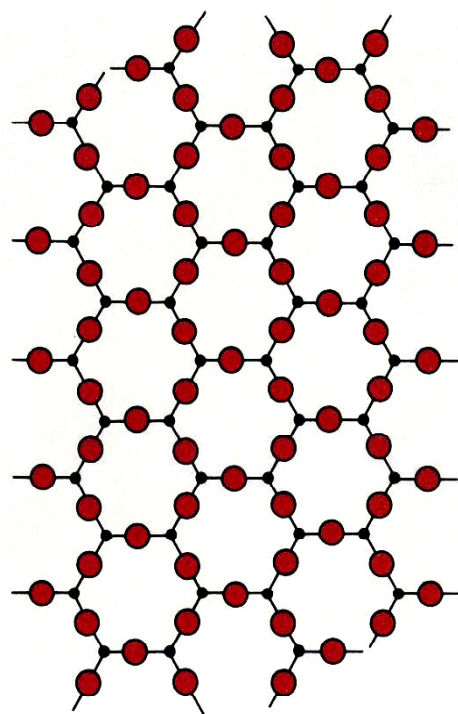
1/4	3/4	z
		S
		Pb
		Pb Sb
		Sb



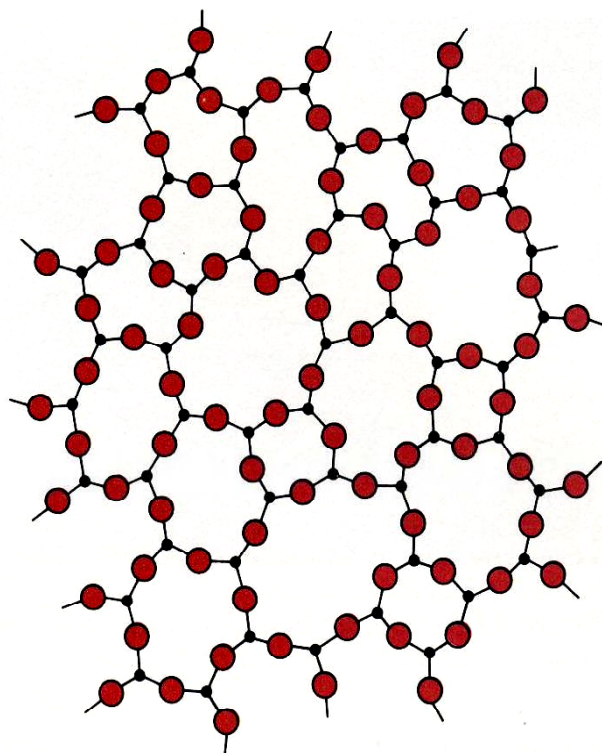
široké koncentrační oblasti tvorby sloučenin, větší při rychlém chlazení

- v této přednášce hlavně **amorfni a sklovité**
- - ztuhlé kapaliny a páry, neuspořádané systémy (Ovshinsky-větší volnost uspořádání)
- - větší flexibilita složení,
- - vyšší rozpustnost příměsí,
- - dobrá propustnost v IČ oblasti, vysoký index lomu,
- - lze připravit **tenké filmy** – větší plochy, (optické obvody, xerox, tiskárny, RTG panely, vidikon, saticon,
- - **větší volný objem**, elektrické mikrobaterie, pevné elektrolyty, iontové senzory, ...
- - **možnost tvářet**, vlákna, větší optické členy (čočky, podložky, hranoly,...

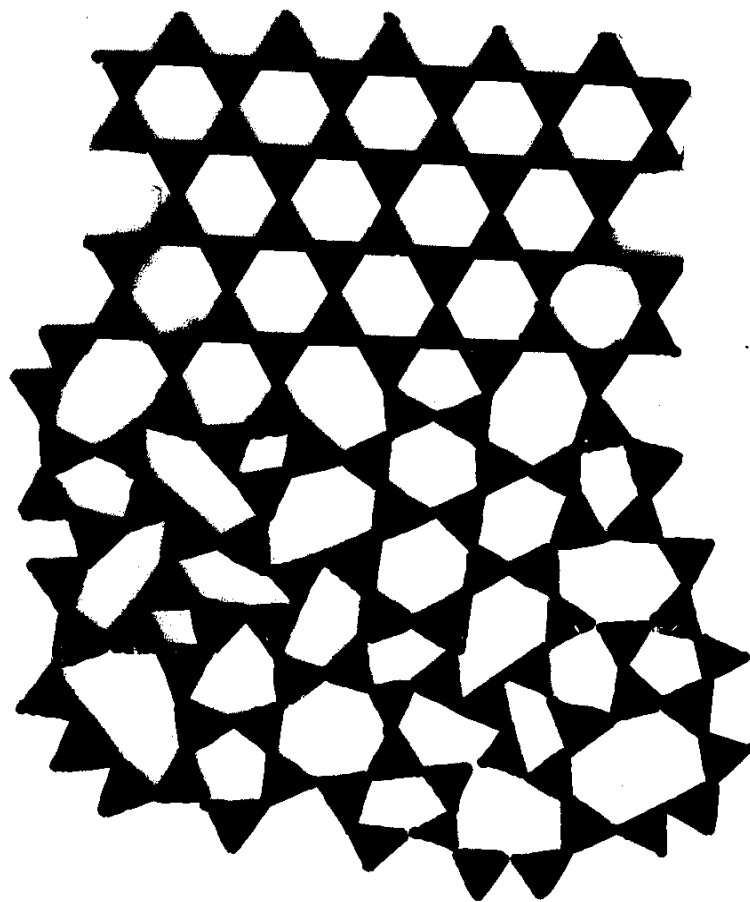
- - těžší atomy, vyšší polarizovatelnost, vyšší index lomu ($\geq 2,2$, až 4,5), vysoká nelineární část indexu lomu, χ^3
- - vysoká kvantová účinnost luminescence, menší energie kmitů mřížky $\rightarrow$ slabší mutifononové zhášení a nezářivé přechody elektronů
- - nižší energie chemických vazeb, malé rozdíly v energiích vazeb, vazby mezi stejnými atomy možné (např. As-As, Se-Se,...),
- - vyšší koncentrace defektů,
- - řada opticky indukovaných jevů, včetně krystalizace,
- polovodiče, malá pohyblivost volných nositelů,



(a)



(b)



krystal

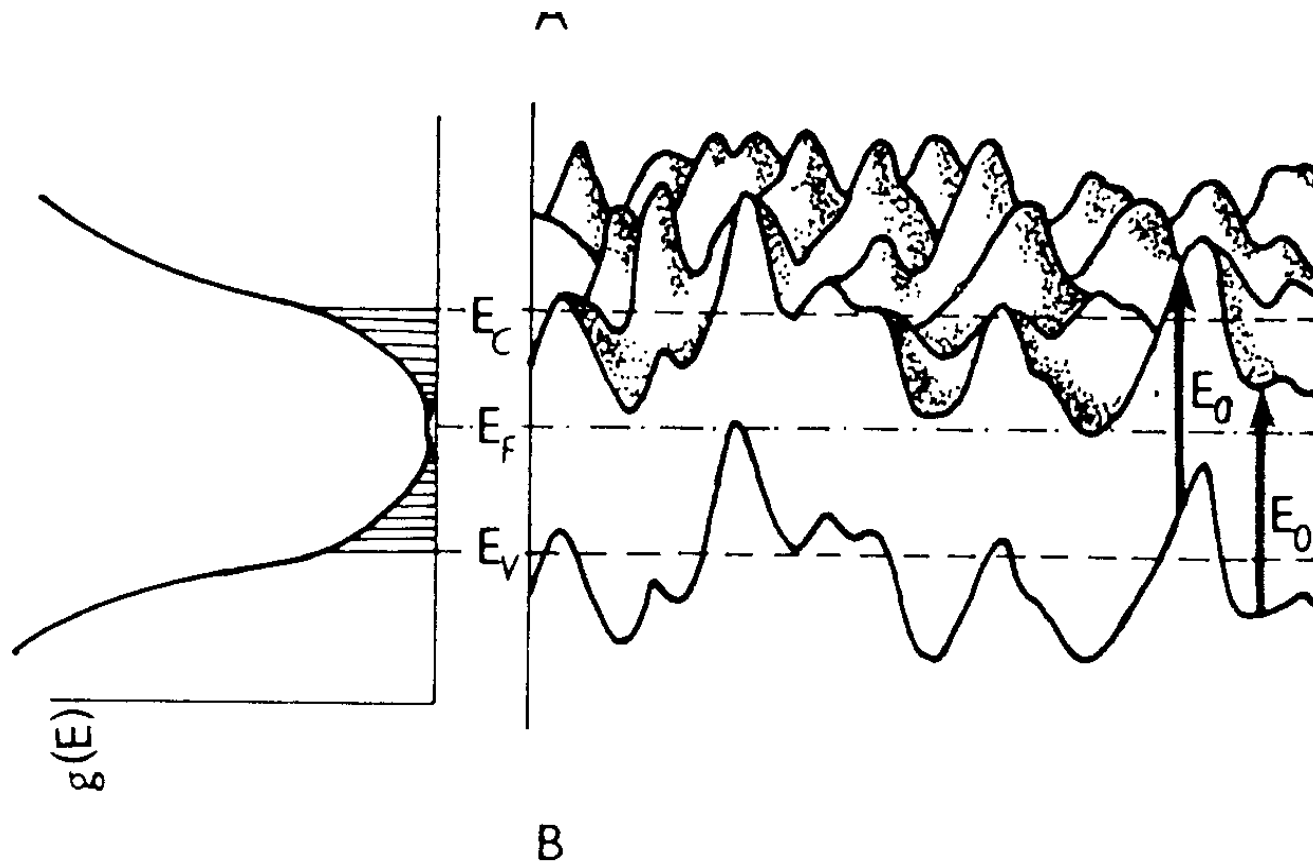
sklo



Sir N. F. Mott, Cavendish
Lab., Cambridge, Nobel. cena
za nekystalické polovodiče
1977



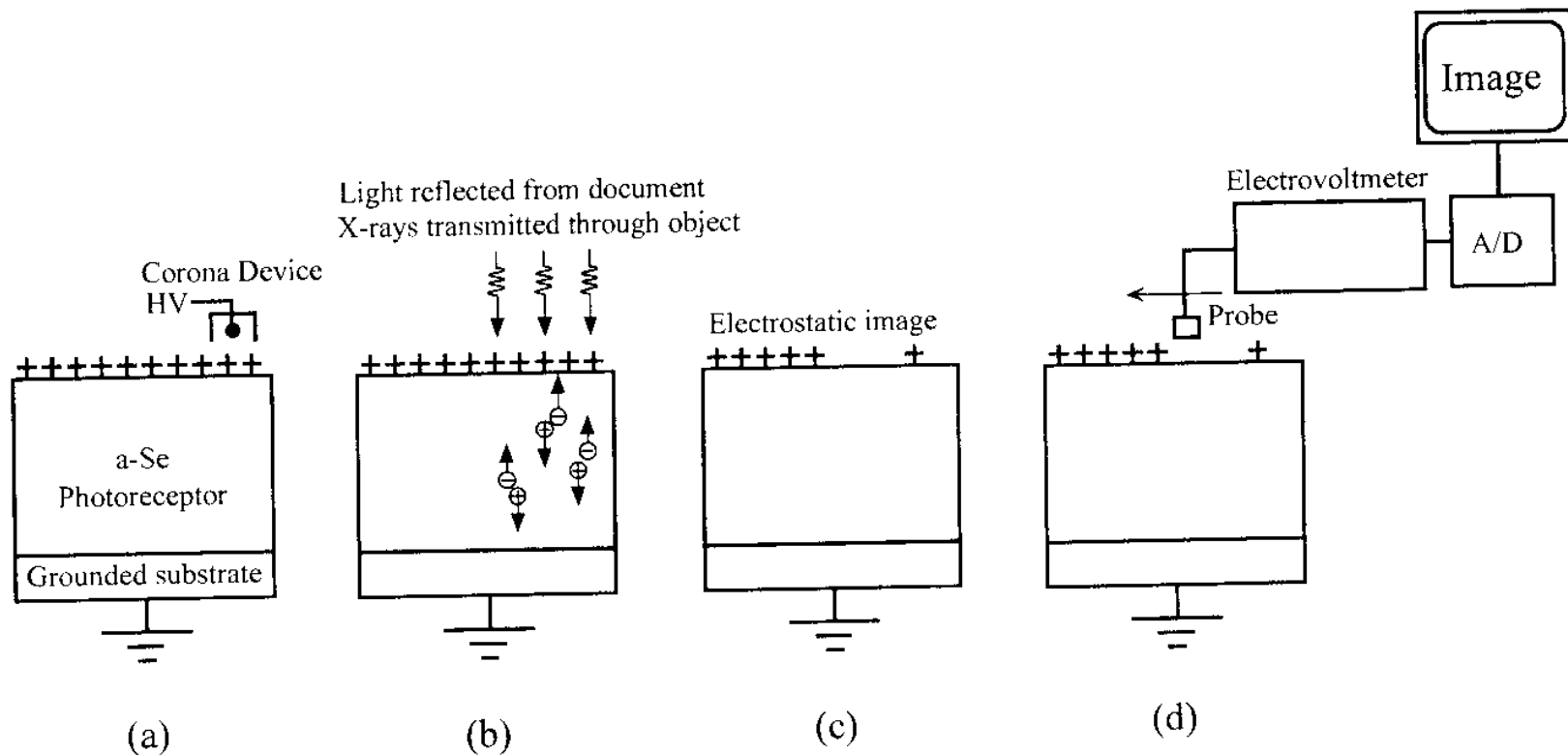
S. R. Ovshinsky, Dr h.c.
multi, Energy Conversion
Devices, Ovonyx, USA.
CD, DVD, spínače,
solární články

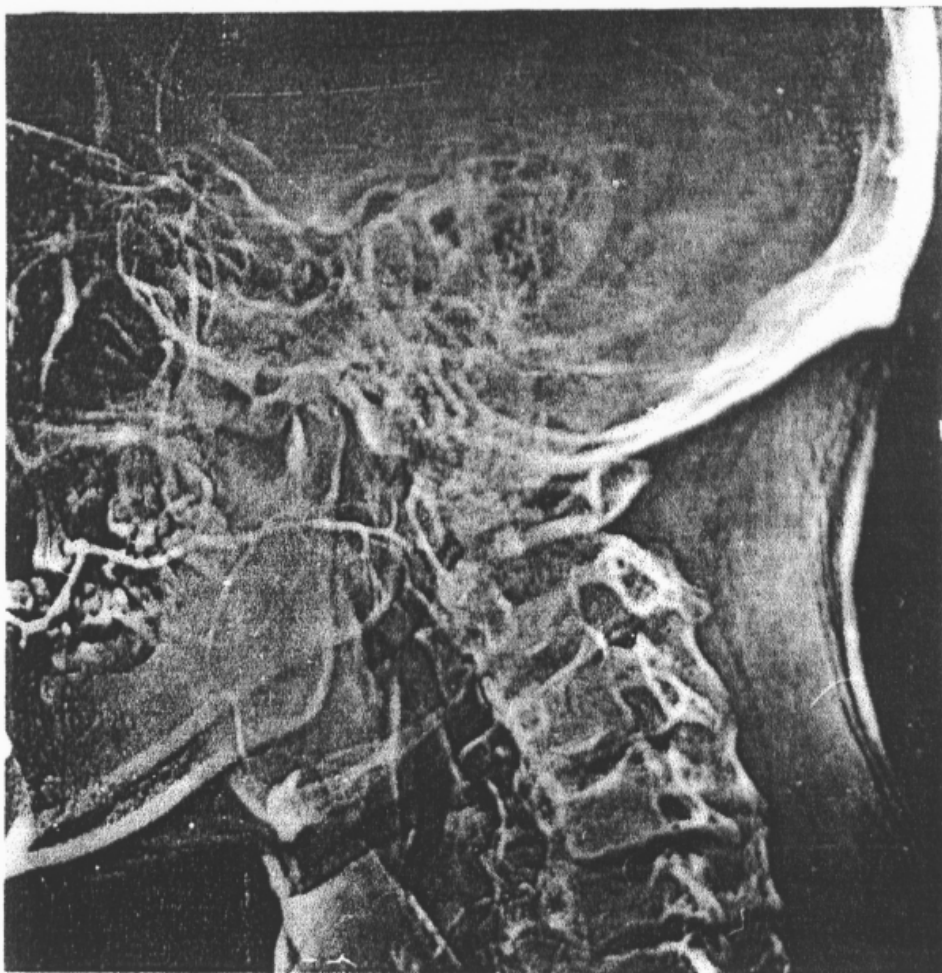


Neuspořádanost - malá pohyblivost volných nositelů proudu
 xerox, laserové tiskárny, RTG panely..

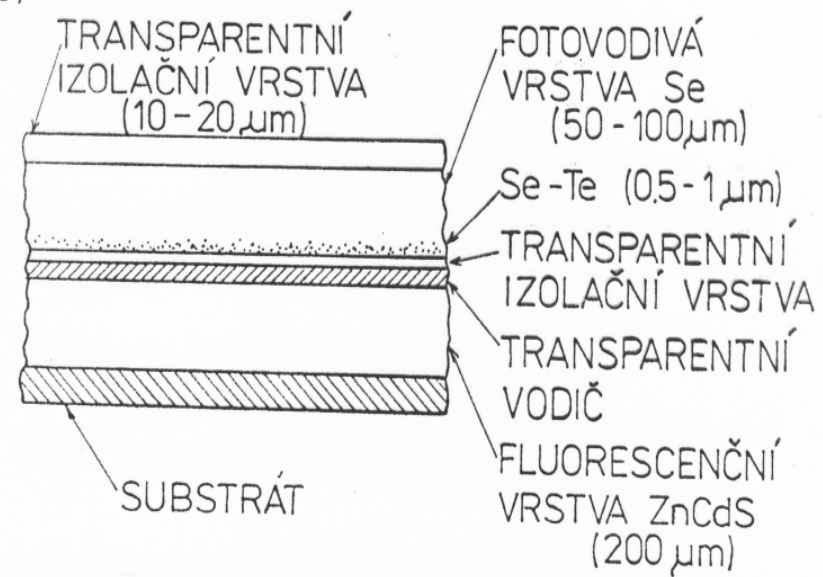
Flat Panel X-Ray Image $a\text{-Se:0.3\% As} + 20 \text{ ppm Cl}$

Stabilized $a\text{-Se}$ coated onto an active Detector for Digital Radiography [13-19, 27-29]





b)



V Pardubicích:

od začátku 60. let, krystalické i nekrytalické chalkogenidy:

- Příprava objemových vzorků, vysoká čistota,
-struktura, sklotvornost, **základní fyz. chem. vlastnosti**, optické vlastnosti včetně luminescence, IR a Ramanovy spektroskopie, nelineární jevy,
- příprava tenkých filmů, **laserová ablace**,
- poruchy,
- **fotostrukturní jevy**, opticky indukované chemické reakce, XPS, UPS, EPR,
- mikročočky, mřížky, světlovody, dotace, v poslední době i opticky a elektricky indukované krystalizace, **netěkavé paměti**, **víceúrovňový záznam informací**, a pod.

IVA	VA	VIA	VIIA
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	I
Pb	Bi	Po	At

↑

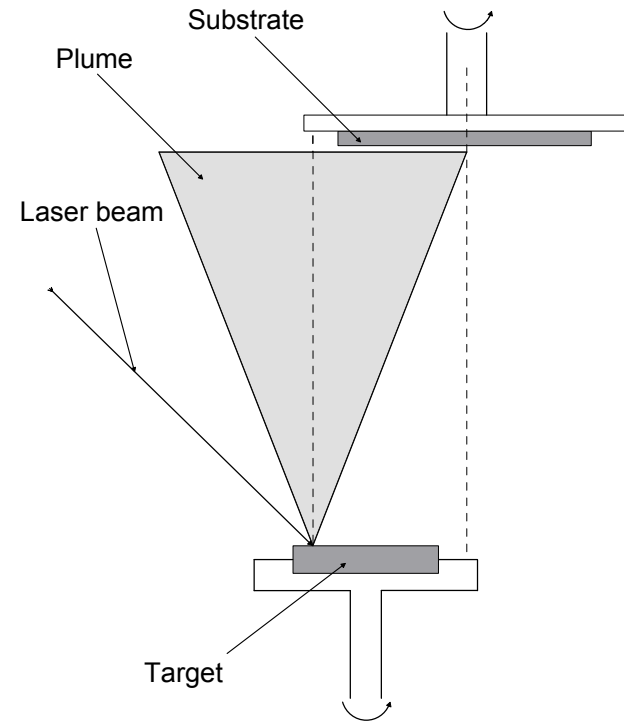
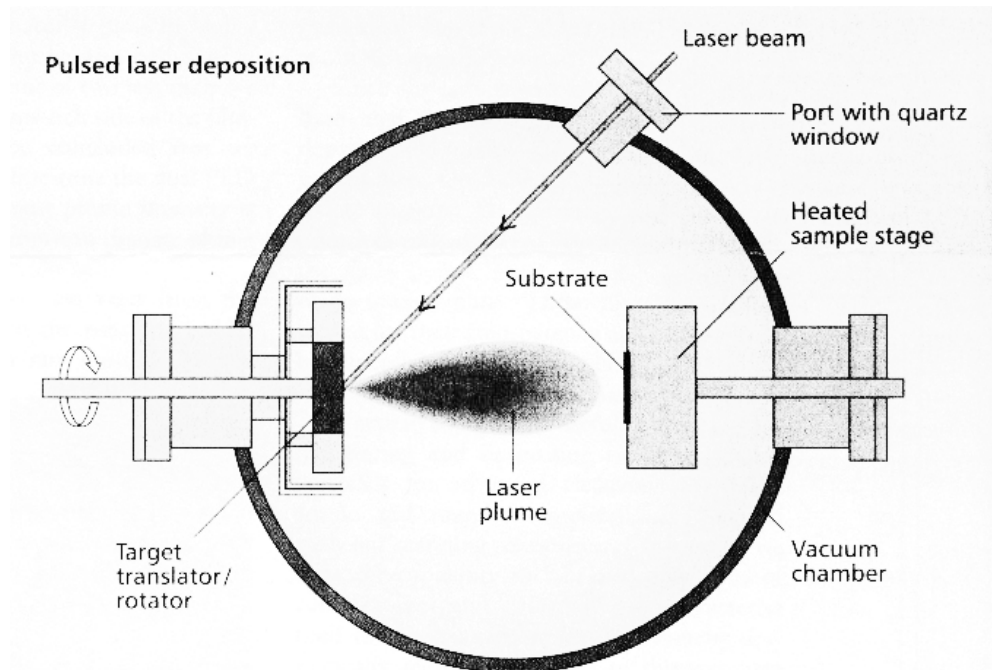
Příklad studovaných systémů: Ge-Sb-S, Ge-Sb-Se, Ge-Sb-Te, As-S, As-Se, Ge-S, Ge-Se, Ge-As-Se, Ag-As-S, Ag-As-Se, Sb, As, Si-Ge-Sb-Te, čisté i dotované vzácnými zeminami, Ag, Cu, Cr, Si,...

Příklad vyvíjeného zařízení – pulsní laserová deposice tenké filmy, často binární a složitější systémy → frakční vypařování, nestechiometrie

Pulsní laserová deposice – pulsy excimerových laserů (Kr-F), nebo YAG:Nd odpařují látku.

Energie pulsu až $\sim 10^8 - 10^9 \text{ W/cm}^2$, (jaderná elektrárna ca 10^9 W , pro ablaci jen 10^{-9} s) $\Rightarrow$ **materiál odpařován nezávisle na těkavosti složek**. Teplota plasmatu $\approx 6000-8000 \text{ K}$.

Vysoká teplota- nové materiály, nové vlastnosti

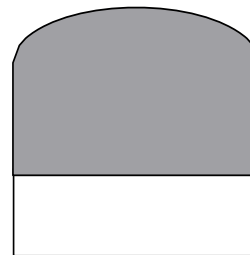
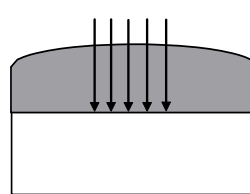
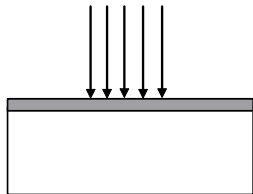
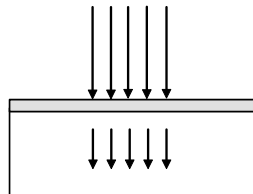


Absorption
Thermal conduction

Surface melting

Vaporization
Plasma formation

Plasma emission



Uč. Spol. předn. 19.2.08

30 ns

Vysoký index lomu, nelineární index lomu $\chi(3)$ asi 100x vyšší než u SiO_2

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{(4\pi)^4} \left(\frac{E_d}{E_0} \right)^4 = \frac{A}{(4\pi)^4} (n^2 - 1)^4$$

$\cong$

$A = 1.7 \times 10^{-10}$ (pro $\chi^{(3)}$ v esu), n je lineární index lomu.

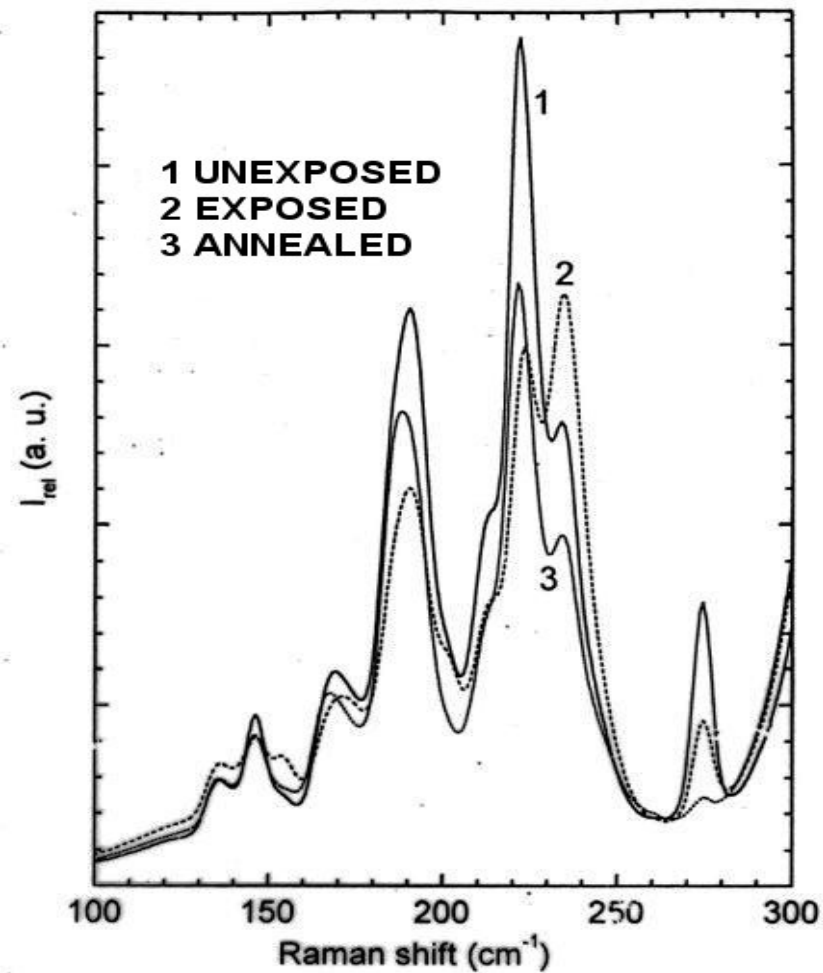
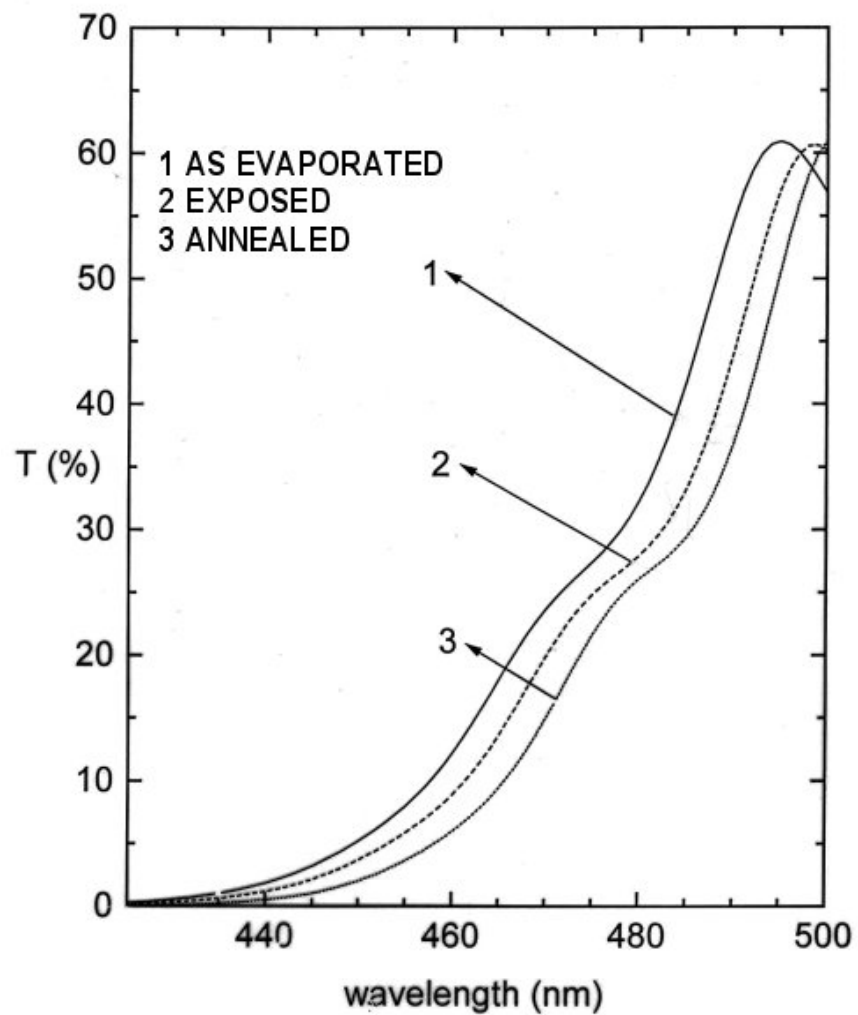
As_2S_3 glass: $\chi(3) = (1.48 - 2.2) \times 10^{-12}$ esu

GeS_2 glass, $\chi(3) = 1 \times 10^{-12}$ esu,

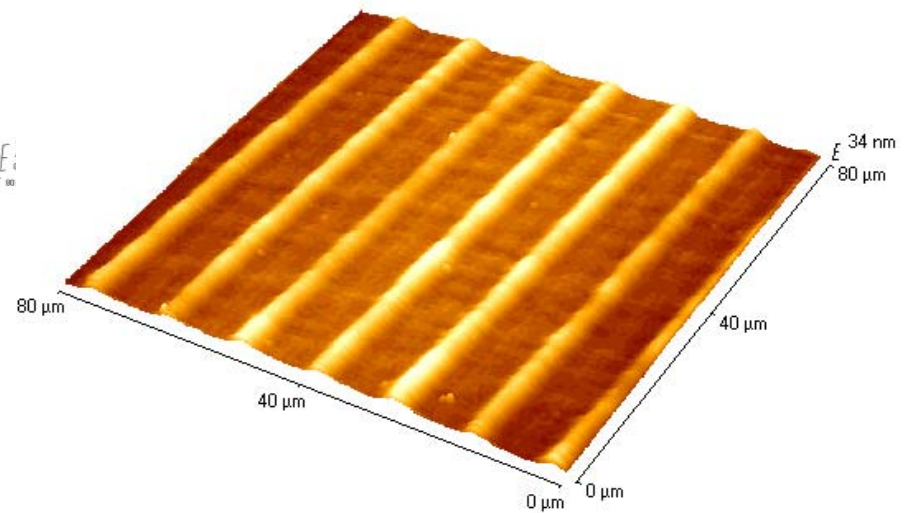
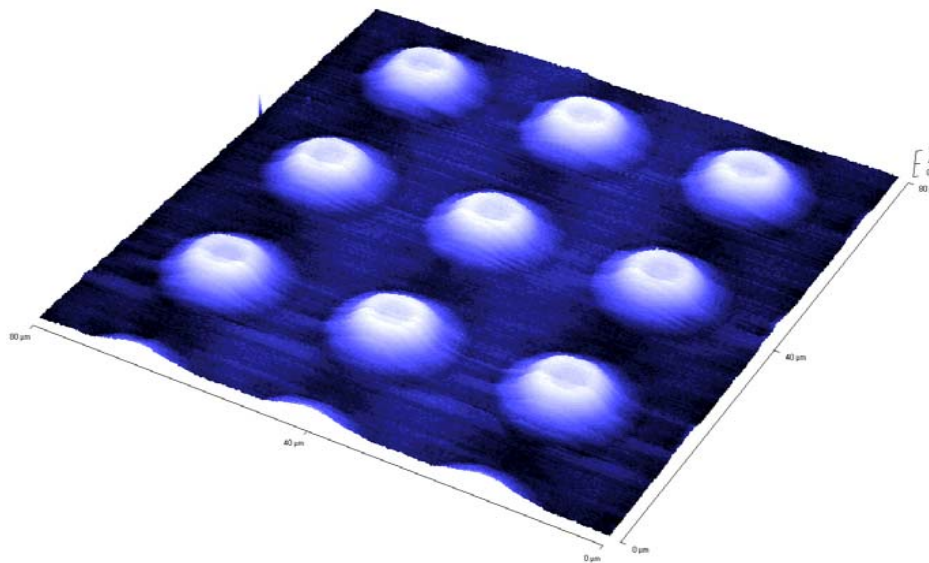
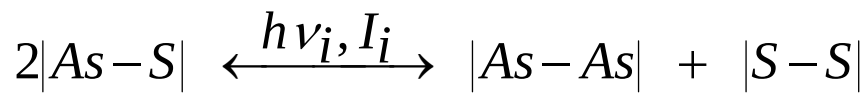
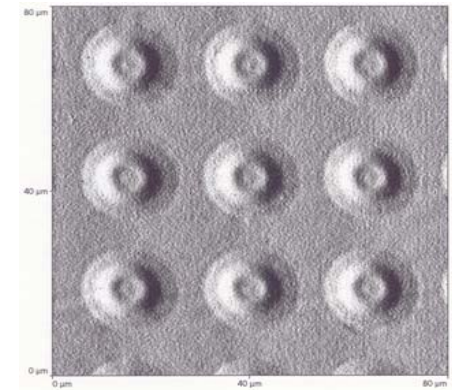
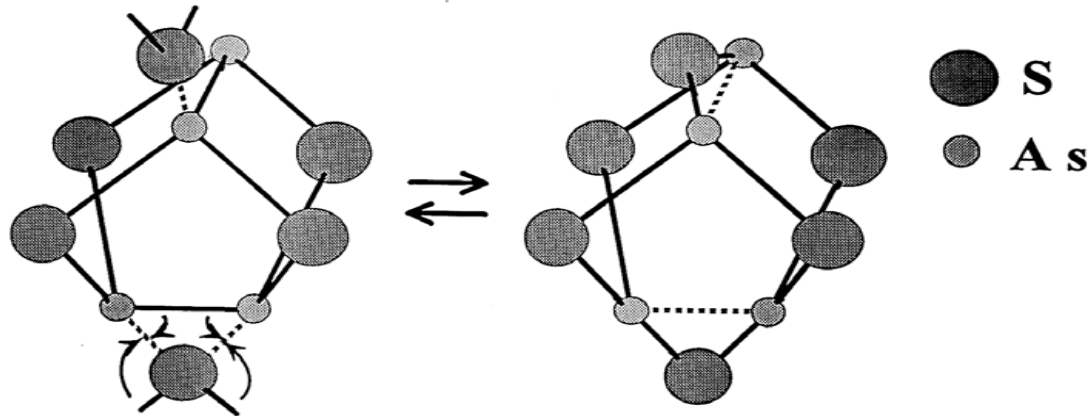
SiO_2 glass, $\chi(3) = 2.8 \times 10^{-14}$ (esu), $\lambda = 1900$ nm.

Fotostrukturní jevy.

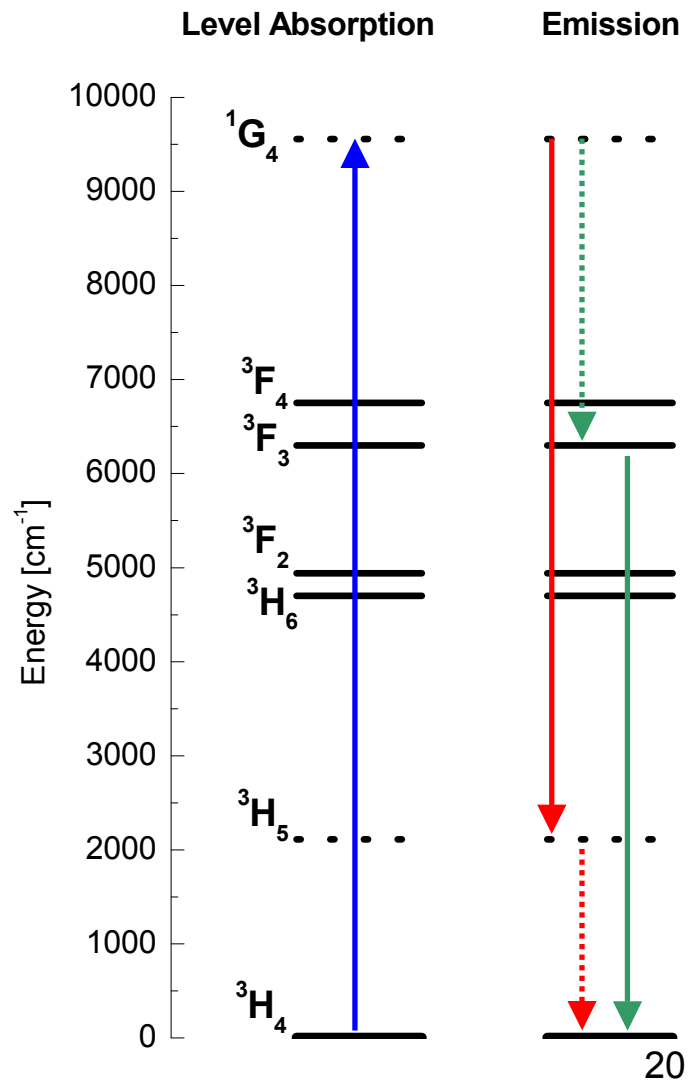
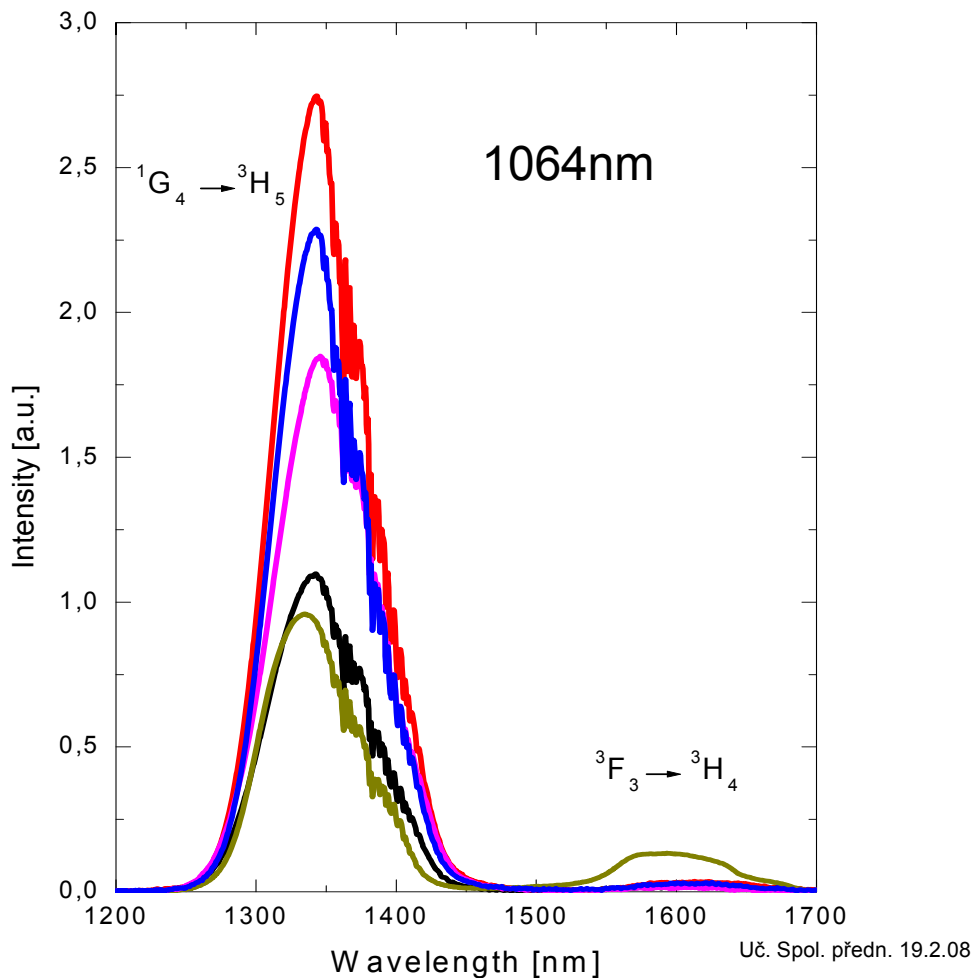
Exposice může ovlivnit strukturu a mnoho vlastností (optické, chemické, elektrické, ..)



Pro As-S, As-Ga-S, As-Sb-S, and Sb_2S_3 , Ge-Sb-S, a další filmy a objemová skla model



$99,9(80\text{GeS}_2 20\text{Sb}_2\text{S}_3) 0,1\text{Pr}_2\text{S}_3$
 $99,9(80\text{GeS}_2 18\text{Sb}_2\text{S}_3 2\text{PbCl}_2) 0,1\text{Pr}_2\text{S}_3$
 $99,9(80\text{GeS}_2 18\text{Sb}_2\text{S}_3 2\text{PbI}_2) 0,1\text{Pr}_2\text{S}_3$
 $99,99(80\text{GeS}_2 18\text{Sb}_2\text{S}_3 5\text{PbI}_2) 0,01\text{Pr}_2\text{S}_3$
 $99,99(80\text{GeS}_2 18\text{Sb}_2\text{S}_3 5\text{PbCl}_2) 0,01\text{Pr}_2\text{S}_3$

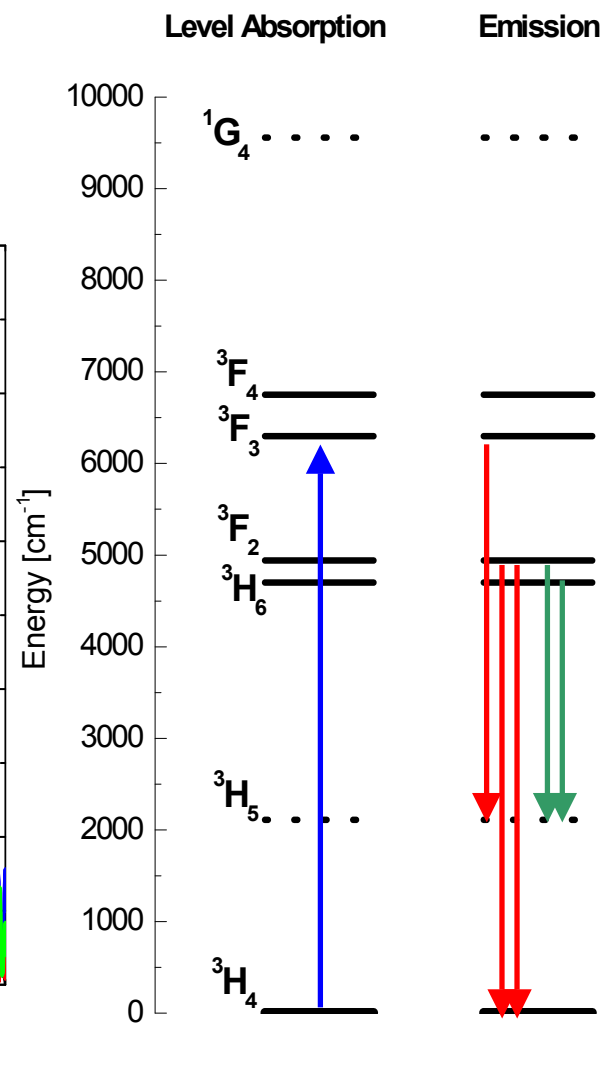
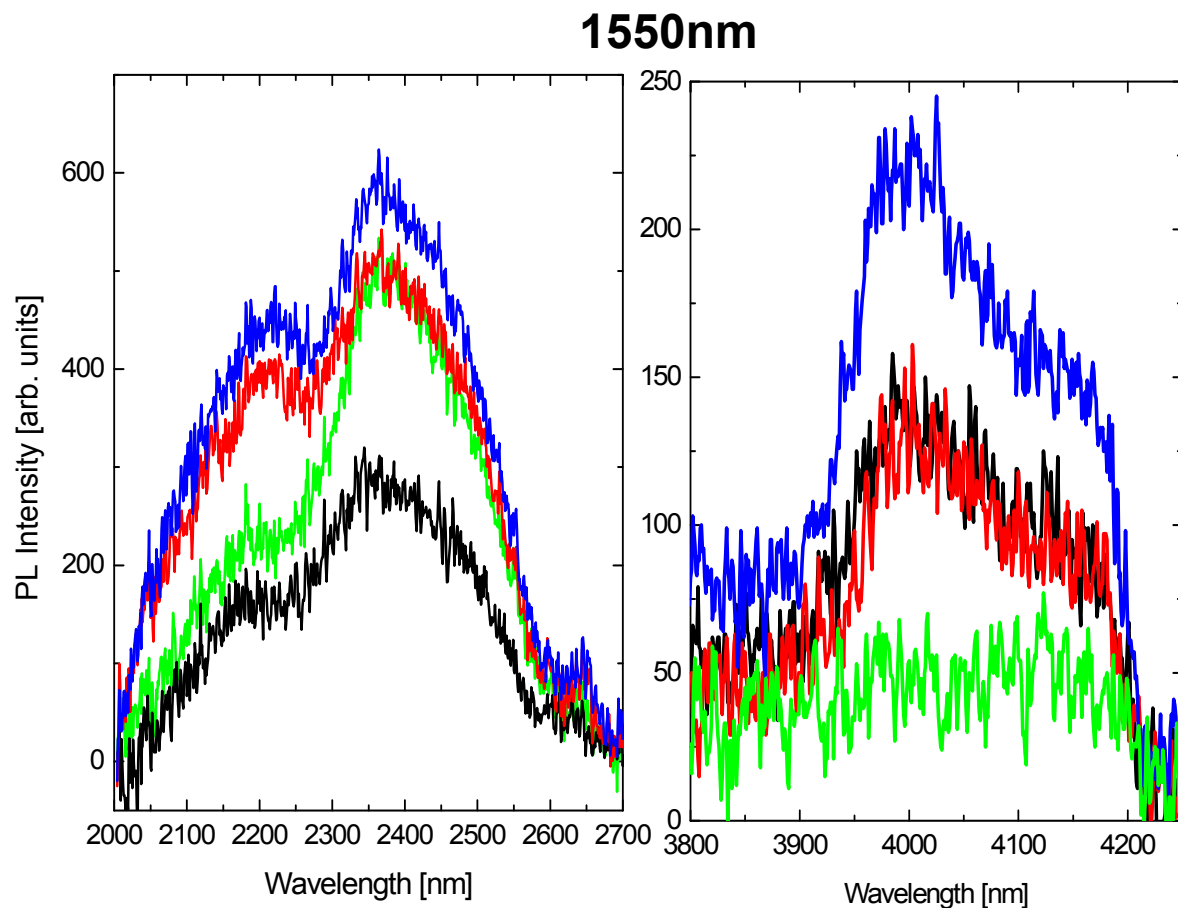


99,9(80GeS₂18Sb₂S₃2PbCl₂)0,1Pr₂S₃

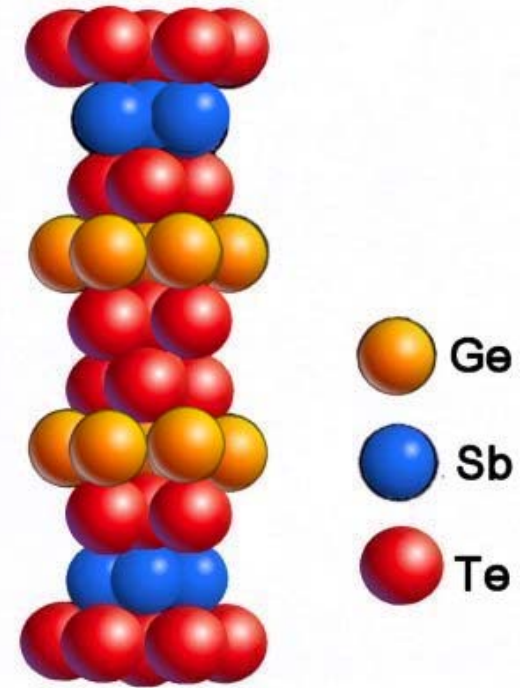
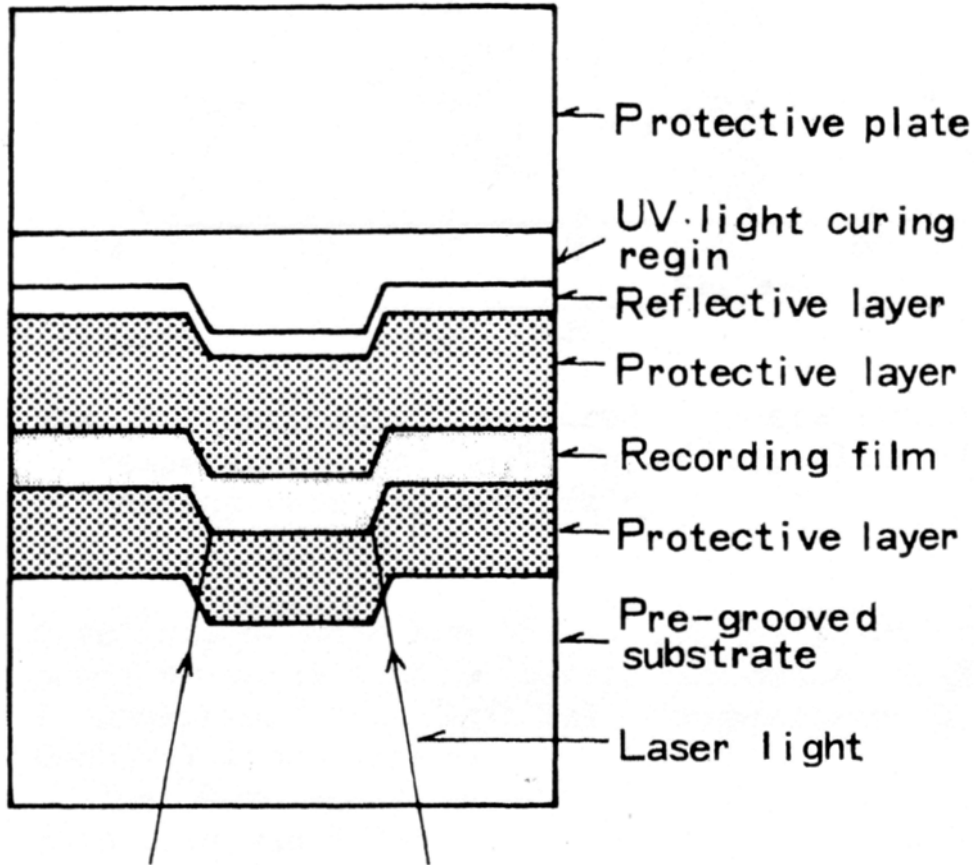
99,9(80GeS₂18Sb₂S₃2PbI₂)0,1Pr₂S₃

99,99(80GeS₂18Sb₂S₃5PbI₂)0,01Pr₂S₃

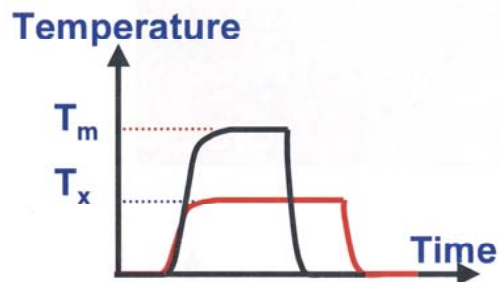
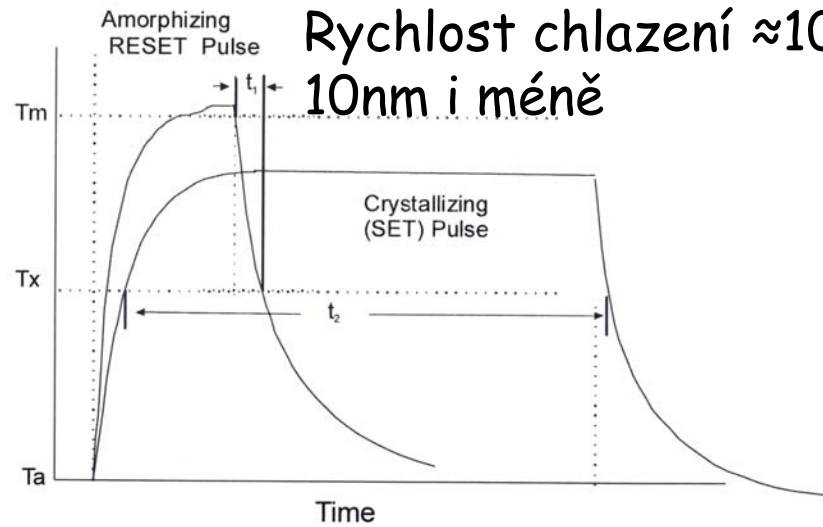
99,99(80GeS₂18Sb₂S₃5PbCl₂)0,01Pr₂S₃



Optické a elektrické netěkavé paměti:

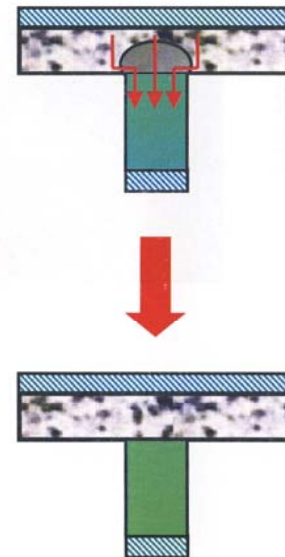


Model of the structure of hexagonal crystals of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



RESET

SET

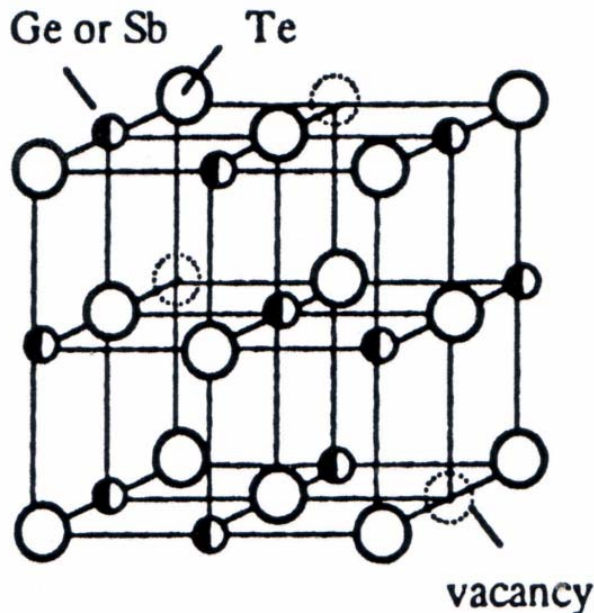


Pro „Phase change Memory“ materiály:

31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.9216	34 Se 78.96
49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60

nestechiometrické, intermediární sloučeniny,
blízke tuhým roztokům a slitinám

podobné poloměry a vazebné energie
vysoká koncentrace defektů, až 25%
vakancí

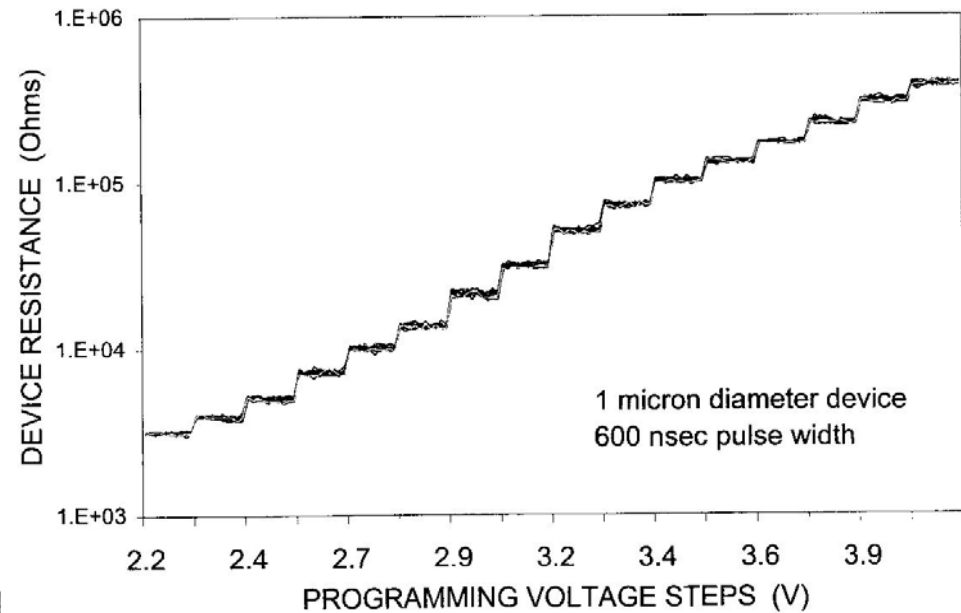
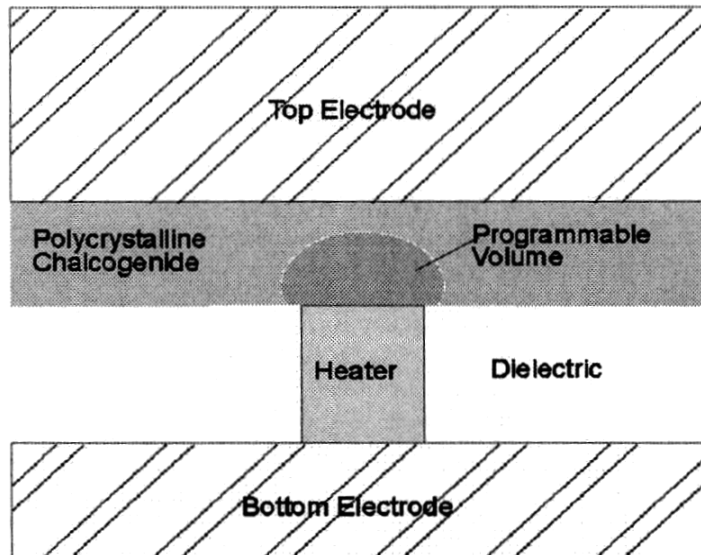


některé krystalové polohy obsazovány
statisticky

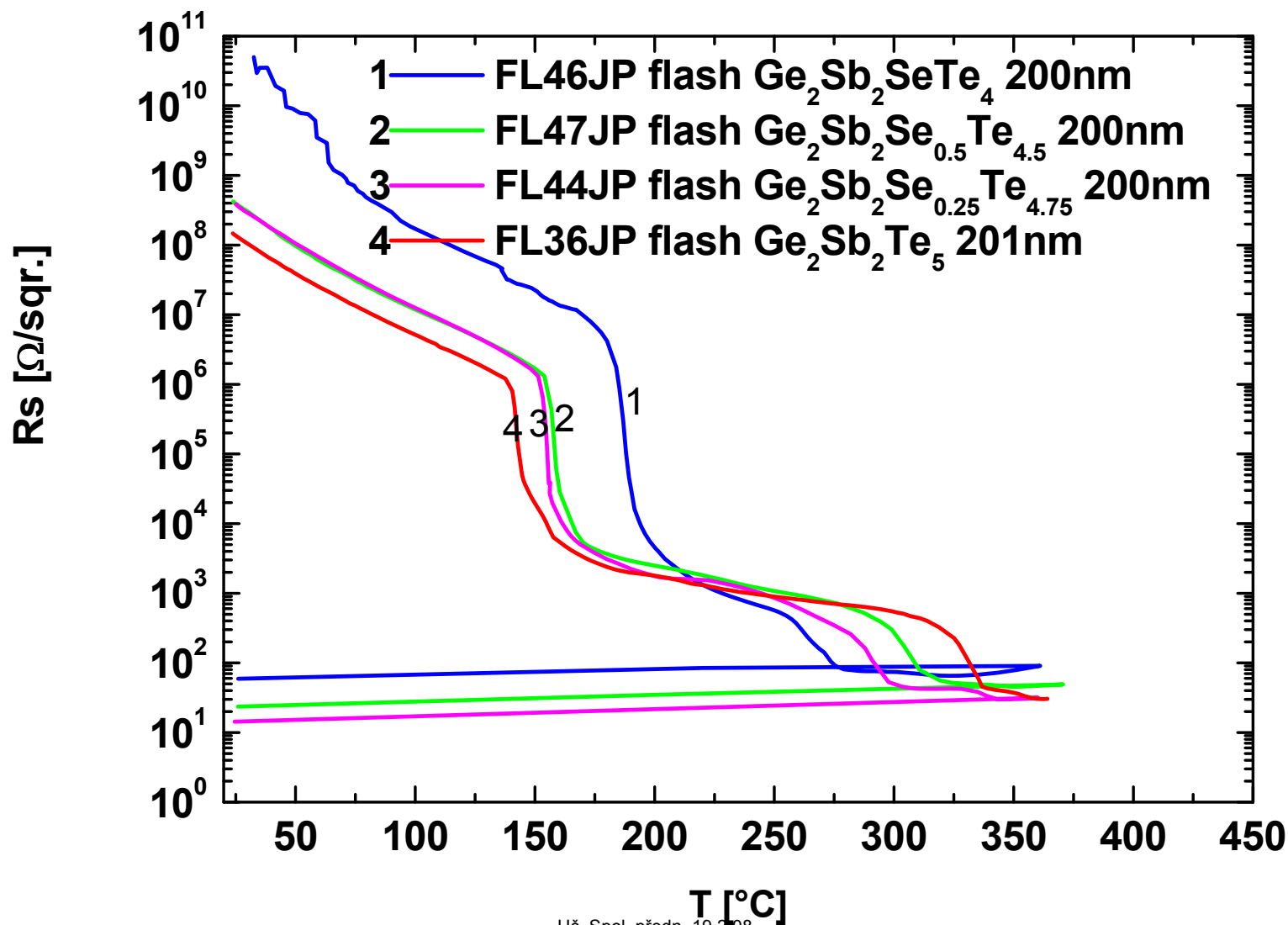
→ rychlá krystalizace, není třeba pomalá
difuze

Ge-Sb-Te

Víceúrovňové paměti.
Ne jen 0, 1,
ale i 2, 3, ... ?



Temperature dependence of sheet resistance R_s of thin films



Závěr:

amorfní a sklovité chalkogenidy:

zajímavá oblast chemie, fyziky i techniky,

mnohé aplikace, např.:

IČ oblast (vojáci, policie, lovci, automobily, noční vidění: teplotní pole, thermokamery, záněty, dálkový průzkum), intenzivní **luminescence v IČ oblasti, lasery**, včetně "eye-safe laser radar at a wavelength of $\sim 2 \mu\text{m}$ ", "IR lasers for tissue coagulation, cutting without bleeding, for tissue excision, removal of arterial plaque, cutting bone and drilling teeth", **zesilovače světla, optické členy, mřížky, vlákna, senzory:** polutanty, nebezpečné látky, bojové látky, biologické aplikace, in vitro, in vivo, **xerox, laserové tiskárny, rtg panely,** pevné elektrolyty, např. tenké baterie, karty, mobilní zdroje a zařízení,...

nelineární optické jevy, zesilování a generace světla, zpracování optického signálu, plně optické obvody,

záznam a zpracování informací, CD, DVD, holografie, elektrické paměti, víceúrovňové paměti,

Optické počítače? o >3 řády vyšší rychlosti i velikost paměti, ne dvojkový proces,

přiblížení mozku živočichů??, kognitivní funkce?

≥ lidský mozek ???

Mnoho problémů dosud nejasných → **hodně úsilí a práce**

Poděkování

MŠMT za projekty "Výzkumné Centrum", GAČR za řadu grantů, Evropské komisi za projekt 6. rámcového programu, NSF USA za podporu v rámci projektu "New functionality glasses", FChT UPa za trvalou podporu, studentům a spolupracovníkům z Čech a Moravy, ale i z Itálie, Řecka, Polska, USA, Kanady, UK, NSR a Francie a Číny za aktivní účast na našem výzkumu a za většinu experimentů.

Bylo mi velkou ctí přednášet před tak
vznešenou a Učenou společností,

všem Vám děkuji za laskavé pozvání a trpělivost!

Chalcogenide Memory with multiLevel Storage, CAMELS, IST-NMP-3 (017106),

Materials, Equipment and Processes for Production of Nano - Photonic and
Nano Electronic Devices.