

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**2009**

**Bc. Zuzana ČERNÁ**

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

**TENKÉ VRSTVY SYSTÉMU Ge-As-S**  
**PŘIPRAVENÉ METODOU**  
**„SPIN-COATING“**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Bc. Zuzana ČERNÁ

2009

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

**THIN FILMS OF Ge-As-S**  
**SYSTEM PREPARED BY**  
**SPIN-COATING TECHNIQUE**

**THESIS WORK**

Bc. Zuzana ČERNÁ

2009

Prohlašuji:

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

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

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

V Pardubicích dne 1. 5. 2009

Zuzana Černá

## PODĚKOVÁNÍ

Chtěla bych poděkovat mamince, která mi dala možnost studovat vysokou školu a po celou dobu studia mě finančně a morálně podporovala.

Dále děkuji prof. Ing. Tomášovi Wágnerovi, CSc. z Katedry obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice za zadání a vedení a Ing. Tomášovi Kohoutkovi, Ph.D. za konzultování výsledků této zajímavé diplomové práce. Děkuji také za spolupráci vědeckým pracovníkům Společné laboratoře chemie pevných látek Ing. Milanu Vlčkovi, CSc. a Ing. Petru Knotkovi.

## SOUHRN

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a studiem vlastností objemových vzorků skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde  $x = 0, 10, 15, 20$  a  $30$  at.% a amorfních tenkých vrstev připravených z těchto skel metodou „spin-coating“ po jejich rozpuštění v butylaminu. Vrstvy chalkogenidů tohoto systému jsou studovány pro své významné opticky indukované změny vlastností, zejména tmavnutí a světlání a také zásadní změny tloušťky.

K charakterizaci získaných materiálů byla použita řada metod. Složení skel a vrstev bylo ověřeno spektrální rentgenovou analýzou. Struktura připravených skel byla popsána na základě měření jejich Ramanových spekter. U připravených chalkogenidových skel byly určovány také termické vlastnosti a jejich povrchová hrubost. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev byly studovány měřením optické propustnosti a metodou spektrální elipsometrie v oblasti vlnových délek  $\lambda = 300\text{-}2300$  nm. Připravené vrstvy byly definovaně temperovány a poté exponovány laserem s energií světla v blízkosti optického gapu jednotlivých vrstev. Pomocí spektrální elipsometrie pak byly studovány opticky indukované reverzibilní změny optických parametrů těchto vrstev. U vrstev bylo pozorováno opticky indukované světlání. Zjištěné výsledky byly diskutovány vzhledem k publikovaným výsledkům jiných autorů, kteří se věnovali studiu vrstev systému Ge-As-S s podobným složením připravených vakuovým napařováním.

Tato práce přináší první zcela nové výsledky naměřené na chalkogenidových vrstvách systému Ge-As-S deponovaných metodou spin-coating, které nebyly doposud publikované v žádné literatuře.

## SUMMARY

The thesis focused on preparation and study of properties of glassy bulk samples of chalcogenide system with composition of  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , where  $x = 0, 10, 15, 20$  a 30 at.% and their amorphous thin films deposited by spin-coating method which exploited ability of amine solvents to dissolve some chalcogenides. Chalcogenide films of this particular system are currently intensively studied due to interesting and significant optically induced changes in their structure and properties, i.e., darkening/bleaching and optically induced expansion etc.

Several methods of material characterization have been exploited to show properties of prepared chalcogenide bulk glasses and their spin-coated films. Energy Dispersive X-ray Analysis verified composition of films. Structure of films was revealed using Raman spectroscopy. The prepared films were investigated to determine their thermal behavior and surface roughness by Differential Scanning Calorimetry and Atomic Force Microscopy. Optical properties of films have been studied by UV-VIS-NIR spectroscopy and spectroscopic ellipsometry. The prepared films underwent stabilization or annealing procedure before experiments.

Reversible optically induced changes of the optical parameters of the spin-coated chalcogenide films were investigated by spectroscopic ellipsometry. Optically induced bleaching was observed for well annealed films after exposure by the laser light having energy above the films bandgaps. The obtained results were discussed within results published by authors studying Ge-As-S films deposited by vacuum evaporation.

The thesis showed first experimental results performed on spin-coated chalcogenide Ge-As-S films.

# OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>10</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>11</b>
2.1. Chalkogenidová skla.....	11
2.1.1. Struktura chalkogenidových skel.....	12
2.1.2. Vazba chalkogenidových skel.....	13
2.1.3. Sklotvornost chalkogenidových skel .....	15
2.1.3.1. Skla systému As-S .....	16
2.1.3.2. Skla systému Ge-S.....	17
2.1.3.3. Skla systému Ge-As-S .....	19
2.2. Optické vlastnosti chalkogenidových skel.....	20
2.2.1. Mezipásová absorpce .....	20
2.2.2. Absorpce na lokalizovaných stavech .....	21
2.2.3. Absorpce na vlastních a nevlastních poruchách .....	22
2.2.4. Opticky indukované změny struktury v chalkogenidových skel .....	24
2.3. Optické vlastnosti chalkogenidových vrstev připravených metodou spin-coating.....	28
2.3.1. Index lomu chalkogenidových vrstev .....	28
2.3.2. Absorpční koeficient chalkogenidových vrstev .....	30
2.3.3. Vliv expozice světlem na optické vlastnosti chalkogenidových vrstev ....	32
2.4. Aplikace chalkogenidů a materiálů deponovaných SC metodou .....	34
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>39</b>
3.1. Studované systémy chalkogenidových skel.....	39
3.1.1. Výchozí suroviny .....	39
3.1.2. Čištění křemenných ampulí a substrátů .....	39
3.1.3. Syntéza objemových skel systému Ge-As-S.....	40
3.1.4. Příprava tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S metodou spin-coating.....	40



3.2. Experimentální techniky a přístroje .....	43
3.2.1. Spektrální RTG analýza – elektronová mikrosonda .....	43
3.2.2. Ramanova spektroskopie .....	43
3.2.3. UV-VIS-NIR spektroskopie.....	44
3.2.4. Elipsometrická spektroskopie VASE.....	45
3.2.5. Mikroskopie atomárních sil AFM.....	45
3.2.6. Diferenciální skenovací kalorimetrie DSC .....	46
3.3. Experimentální výsledky .....	47
3.3.1. Vlastnosti objemových skel systému Ge-As-S .....	47
3.3.1.1. Složení a struktura skel systému Ge-As-S.....	47
3.3.1.2. Optické vlastnosti skel systému Ge-As-S.....	49
3.3.1.3. Analýza povrchu a termické vlastnosti skel systému Ge-As-S ....	50
3.3.2. Vlastnosti SC tenkých vrstev chalcogenidových skel systému Ge-As-S .	54
3.3.2.1. Složení SC vrstev systému Ge-As-S.....	55
3.3.2.2. Optické vlastnosti SC vrstev systému Ge-As-S.....	55
3.3.2.3. Analýza struktury povrchu SC vrstev systému Ge-As-S.....	62
<b>4. DISKUZE.....</b>	<b>67</b>
<b>5. ZÁVĚR.....</b>	<b>73</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>75</b>

# 1. ÚVOD

Na Katedře obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice se již více než 30 let studuje příprava a fyzikálně-chemické vlastnosti skel a amorfních vrstev polovodičových materiálů na bázi chalkogenidů, prakticky využitelných zejména v moderních optických a optoelektronických technologiích.

Chalkogenidová skla a jejich tenké vrstvy jsou studovány pro své výjimečné vlastnosti jako jsou vysoká optická propustnost od viditelné po dalekou infračervenou oblast spektra, nelineární optické vlastnosti, spínací jevy, elektrické vlastnosti a opticky, tepelně a elektricky indukované změny struktury. Mnohé z těchto vlastností lze zásadně ovlivňovat jejich chemickým složením, metodou přípravy nebo následným zpracováním. Chalkogenidová skla jsou materiály vhodné pro širokou oblast aplikací, nejvýznamnější jsou v oblasti optické litografie, holografie, senzorů, přípravy optických prvků, optického a elektrického záznamu informací atd.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a studiem fyzikálně-chemických vlastností chalkogenidových skel systému Ge-As-S a jejich tenkých vrstev připravených metodou „spin-coating“ z roztoků alifatických aminů. Vlastnosti připravených tenkých vrstev systému Ge-As-S byly zkoumány s využitím řady metod materiálové charakterizace, především však byly studovány optické vlastnosti vrstev a reverzibilní opticky indukované světlání / tmavnutí vzorků po jejich expozici laserem s energií vyšší než je optická šířka zakázaného pásu vrstev.

Rozšíření poznatků v oblasti studia vlastností chalkogenidů připravených metodou „spin-coating“ umožňuje uvažovat o perspektivním využití takto deponovaných tenkých vrstev v „High-Tech“ aplikacích a pokročilých technologiích.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. CHALKOGENIDOVÁ SKLA

Chalkogenidová skla jsou materiály na bázi prvků VI. skupiny periodické tabulky, tedy síry, selenu a telluru nazývaných chalkogeny. Chalkogenidová skla neobsahují ve své struktuře atomy kyslíku a řadí se mezi tzv. neoxidová skla. Od oxidových skel se výrazně liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Chalkogenidová skla mají vyšší hodnotu indexu lomu, větší součinitel tepelné roztažnosti, dále výrazně nižší mechanickou pevnost a tepelnou stabilitu. Chalkogenidová skla jsou nejčastěji binární (S-Se, S-Te, As-S, Ge-Se, ...) a ternární (Ge-Se-S, As-Ge-Se, Ge-Se-Te, ...) nebo také vícesložková (Si-Ge-As-Te, Ge-Te-Sb-S, ...).

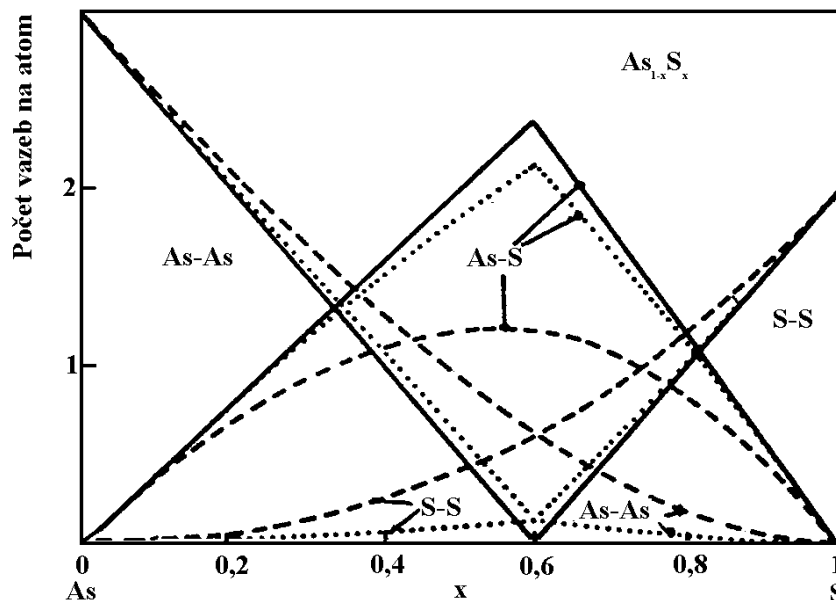
Obecně se chalkogenidová skla považují za polovodičové materiály, protože jejich energie zakázaného pásu je řádově  $\approx 2$  eV (obecně mají polovodiče 1 – 3 eV). Elektrické vlastnosti skel jsou řízeny typem chalkogenového atomu a jsou modifikovány neuspořádaností struktury. Jedná se většinou o polovodiče p-typu. Podobně se mění i optická šířka zakázaného pásu, která může být ovlivněna i působením externích činitelů např. tlakem, kdy u některých typů chalkogenidových skel s rostoucím tlakem klesá hodnota optické šířky zakázaného pásu [1, 2]. Vazby v chalkogenidových sklech mají většinou kovalentní charakter, protože rozdíl elektronegativit chalkogenových prvků a jejich vazebných partnerů je malý. Podíl iontové vazby ve struktuře těchto skel je maximálně 9 % [3].

Chalkogenidy jsou zkoumány pro své unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti a praktické použití. Řadu chalkogenidů lze připravit jako amorfni materiály, které disponují rozsáhlým spektrem tepelně, elektricky a světelně indukovaných změn vlastností. Některé z těchto jevů se totiž mohou vyskytovat pouze v amorfni fázi. Díky vysoké propustnosti elektromagnetického záření v infračervené oblasti nacházejí chalkogenidová skla v současnosti uplatnění jako optické elementy pro IČ oblast spektra, využívají se v integrované optice, holografii nebo optických pamětech (záznamové disky, CD-RW, DVD, Blue-ray disky). Dále jsou na nich popsány opticky indukované jevy, jejichž potenciální využití se nabízí v integrované optice, optickém zobrazení (např. pro holografii nebo pro litografii s vysokým rozlišením), optických pamětech, infračervené optice a fotonice [4].

### 2.1.1. Struktura chalkogenidových skel

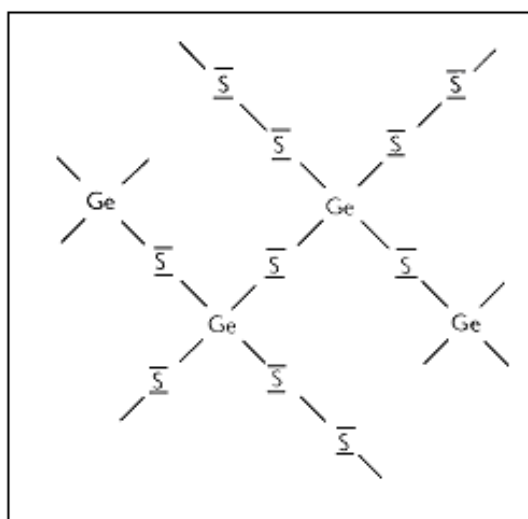
K popisu struktury amorfních materiálů se dnes využívá řada modelů. Model náhodného uspořádání mříže CRN (Continuous Random Network) předpokládá, že struktura materiálu je vystavěna statisticky, všechny typy vazeb mají stejnou pravděpodobnost vzniku a tvorba vazeb je dána pouze koordinačními čísly atomů a jejich koncentracemi. Tento model se používá nejčastěji k popisu struktury tenkých vrstev materiálů, protože vysoké energie při přípravě filmů umožňují i vznik vazeb s nižší pravděpodobností vzniku.

Druhým často užívaným modelem je model chemicky uspořádané mříže CON (Chemically Ordered Network), podle kterého jsou při vzniku struktury materiálu upřednostňovány heteropolární vazby (A-B) a až při nadbytku některé z komponent dochází ke vzniku homopolárních vazeb atomu dané komponenty (A-A, B-B). Tento model se častěji používá pro popis struktury temperovaných objemových vzorků skel. Na Obr. 1. jsou ukázány relativní koncentrace vazeb v systému As-S podle obou modelů.



Obr. 1. Relativní koncentrace vazeb v systému As-S podle modelu CRN (přerušovaná čára) a CON (plná čára) [5].

K popisu uspořádání na krátkou vzdálenost u amorfních materiálů se užívá také další varianta modelu CON označovaná jako model molekulárních klastrů LMC (Local Molecular Clusters) [5]. Ta předpokládá, že strukturu materiálu tvoří molekulární polyedry (klastry). V amorfním  $\text{GeS}_2$  jsou to například tetraedry  $\text{GeS}_4/2$ , ve kterých je každý atom germania vázán na čtyři atomy síry a každý atom síry na dva atomy germania sousedních tetraedrů. V případě nadbytku např. síry dochází ke spojení klastrů řetězci síry, což dokládá Obr. 2. Přítomnost řetězců dále vede k vytvoření relativně velkých prostor a v nich pak mohou být umístěny další molekuly (např.  $\text{S}_8$  ve sklech Ge-S bohatých na síru).



Obr. 2. Struktura skla Ge-S s nadbytkem síry podle modelu LMC [5].

### 2.1.2. Vazba v chalcogenidových sklech

Ideální sklovitý materiál je takový, jehož všechny atomy jsou plně koordinovány [6]. Aby atomy dosáhly plné koordinace, musí splnit 8-N pravidlo (8-N je koordinační číslo) pro  $N \geq 4$ , kde N je počet valenčních elektronů. Například pro  $\text{As}_2\text{S}_3$  by platilo, že všechny atomy arsenu jsou koordinované třikrát a všechny atomy síry dvakrát. To znamená, že struktura materiálu by byla tvořena pouze vazbami As-S a nevznikaly by žádné homopolární vazby typu As-As nebo S-S. Takové vazby ale vznikají [6], protože chalcogenidová skla jsou schopna vytvářet nestechiometrické sloučeniny se značným nadbytkem některé z komponent a tedy s velkým počtem homopolárních vazeb a zároveň fázově neseparovat. Z toho plyne, že pravidlo plné koordinace nemusí být u těchto skel splněno.

Chalkogeny mají 6 valenčních elektronů. Na vzniku kovalentní vazby se vždy zúčastní dva elektrony z p-orbitalů, tzn. že např. atom Se tvoří dvě vazby se sousedními atomy. Ostatní dva elektrony s opačným spinem tvoří nevazebný elektronový pár, tzv. „lone pair“ (LP). Tímto rozložením elektronů se chalkogenidy významně liší například od amorfního Si [7]. Excitace LP elektronů v chalkogenidech totiž vede ke vzniku indukovaných změn struktury, které nacházejí uplatnění v řadě aplikací. Změny struktury a vlastností materiálu lze vyvolat např. světlem, elektricky nebo tepelně.

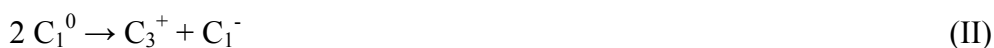
V jednoprvkových amorfních materiálech s homopolárními vazbami (a-Si, a-Ge) pozorujeme defekty vyvolané poruchami v koordinaci. Nacházíme homopolárně štěpené vazby, tzv. „dangling bonds“ (DB), které jsou v těchto materiálech relativně stabilní.

U chalkogenidových skel je rozštěpená vazba velice nestabilní a přeuspořádáním vazebných podmínek, kde důležitou roli hraje nevazebný elektronový pár, dochází ke vzniku nabitých poruch, tzv. „valence alternation pairs“ (VAPs). Při vzniku VAPs na dvou sousedních atomech bývá tento defekt často nazýván „intimate valence alternation pairs“ (IVAPs). Poruchy vznikají v důsledku silné interakce mezi volnými nositeli náboje (elektrony, díry) a fonony, což vede ke snížení celkové energie systému za vzniku energeticky stabilnějšího defektu [8].

Tato teorie byla poprvé aplikována na amorfni chalkogenidy Streetem a Mottem v roce 1975 [9] a následně Kastnerem a kol. [10] a byl popsán vznik poruch tzv. „charged-dangling bond“ (CDB). Nejjednodušším příkladem vzniku CDB a VAPs v chalkogenidech je amorfni selen a-Se.



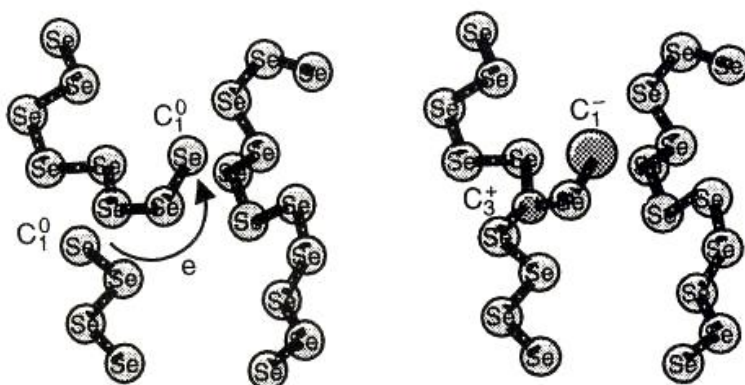
kde  $D$  je štěpená vazba (DB).



kde  $C$  je chalkogen.

Neutrální defekt  $C_1^0$  (nepárový elektron za předpokladu silné elektron-fonon interakce) je velice nestabilní a přenosem elektronu z centra  $C_1^0$  na jiné centrum dochází ke vzniku energeticky stabilnějšího páru  $C_3^+ + C_1^-$  podle rovnice (II), viz Obr. 3.

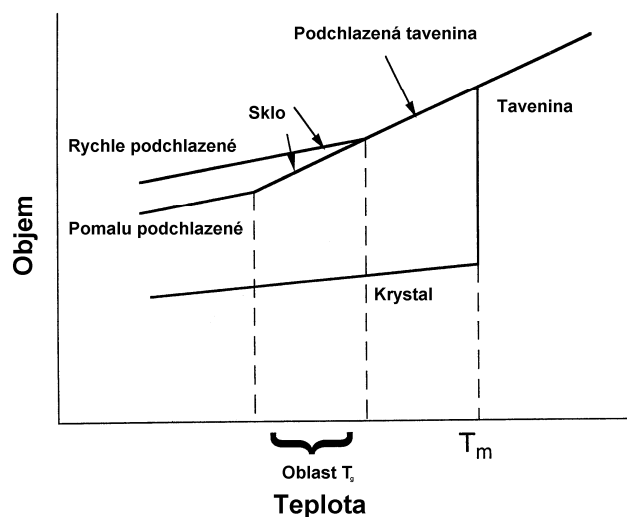
Rovnice (III) vyjadřuje vznik stejných VAPs za předpokladu, že vycházíme ze standardně 2x koordinovaného atomu selenu.



Obr. 3. Schéma tvorby nabitých poruch (VAPs) ve struktuře a-Se [8].

### 2.1.3. Sklotvornost chalkogenidových skel

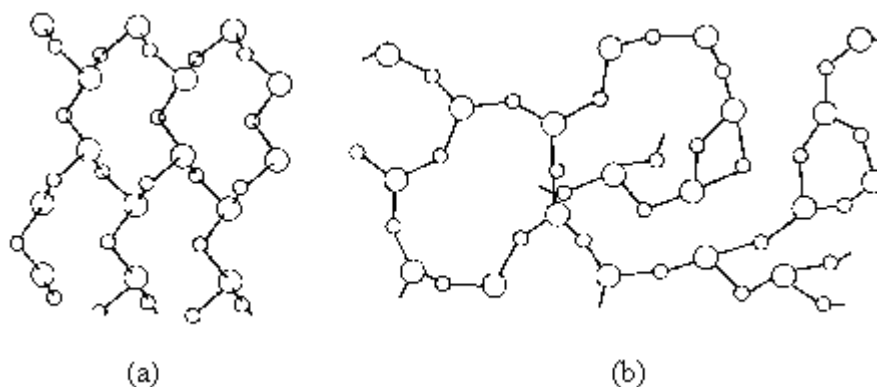
Chalkogenidová skla se relativně snadno připravují v objemových vzorcích nebo v tenkých vrstvách. Vlastnosti objemových skel jsou oproti tenkým vrstvám poměrně necitlivé ke způsobu přípravy, což má výhodu při experimentálních studiích a v praktickém použití. Oblast sklotvornosti chalkogenidových skel v daném systému závisí obecně nejen na složení, ale i na podmínkách přípravy. Mezi faktory ovlivňující výslednou strukturu a tím i fyzikálně-chemické vlastnosti připravených skel patří rychlost chlazení, čistota prostředí a čistota vstupních materiálů [3]. Obecně je oblast sklotvornosti tím menší, čím těžší jsou atomy, které sklo tvoří [11]. Dále platí, že skla tvoří snadněji systémy s vyšším obsahem chalkogenu [11, 12] a v daném systému se oblast sklotvornosti zvětšuje s rostoucí rychlostí chlazení taveniny. O oblasti sklotvornosti v chalkogenidových sklech se zmiňoval i Philips [13] ve své teorii, která uvádí, že chalkogenidy dobře tvoří binární skla, jejichž průměrné koordinační číslo má hodnotu přibližně 2,4. Na Obr. 4. je schematicky ukázána závislost volného objemu taveniny na teplotě pro dvě skelné fáze vzniklé při rozdílných rychlostech chlazení výchozí taveniny.



Obr. 4. Graf závislosti volného objemu taveniny na teplotě zachycující vznik dvou skelných fází pro dvě rozdílné rychlosti chlazení taveniny [14].

### 2.1.3.1. Skla systému As-S

Sulfid arsenitý se v přírodě vyskytuje v krystalické modifikaci zvané latinsky auripigment. Rozdíl ve struktuře krystalického a skelného  $\text{As}_2\text{S}_3$  je ukázán na Obr. 5.



Obr. 5. Struktura  $\text{As}_2\text{S}_3$ : (a) krystalický, (b) skelný [3].

Sklotvornost skel systému  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  leží v oblasti  $4,9 < x < 46,1$  at.% [15]. Ve struktuře skel systému As-S lze nalézt strukturální jednotky  $\text{AsS}_{3/2}$ , vazby As-As, vazby S-S ve formě  $\text{S}_8$  kruhů nebo jejich fragmentů. Nadstechiometrie síry se projevuje zvýšením obsahu kruhů  $\text{S}_8$  nebo jejich zbytků ve struktuře materiálu, nadstechiometrie arsenu se kromě vzniku homopolárních vazeb As-As projevuje také vznikem strukturálních jednotek realgarového typu  $\text{As}_4\text{S}_4$  (Obr. 6.), které vznikají uzavřením



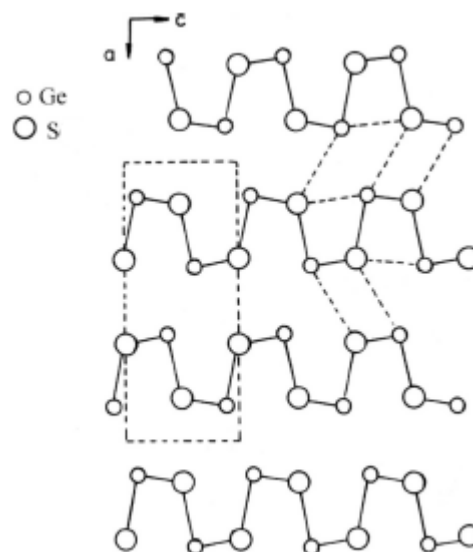
řetězců orientovaných v *cis*- poloze As-S oproti As-S orientovaných v poloze *trans*-. V jednotkách  $\text{As}_4\text{S}_4$  je oproti stechiometrickému  $\text{As}_2\text{S}_3$  nadbytek arsenu, což vede právě ke vzniku homopolárních vazeb As-As. V  $\text{As}_4\text{S}_4$  je tetraedrické uspořádání atomů arsenu a přibližně čtvercově-planární uspořádání atomů síry.



Obr. 6. Struktura jednotek realgarového typu  $\text{As}_4\text{S}_4$  [16].

### 2.1.3.2. Skla systému Ge-S

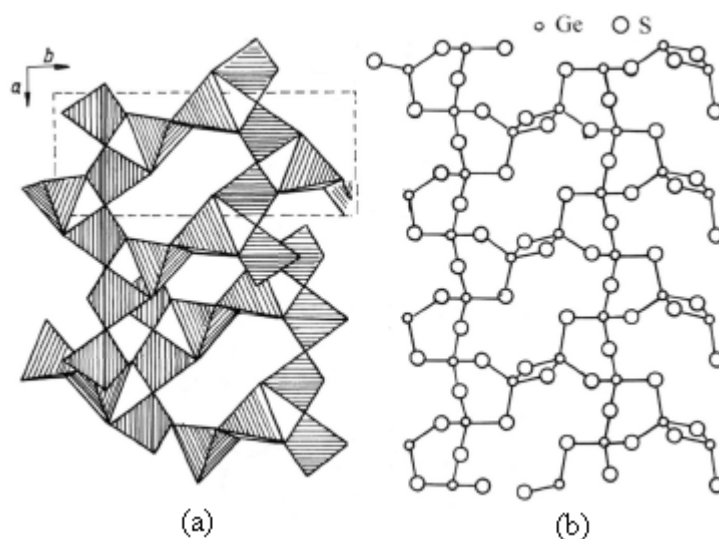
U skel systému Ge-S existují dvě sloučeniny podobné struktury a to GeS a  $\text{GeS}_2$ . Bylo zjištěno, že monosulfidy GeS krystalují v kosočtverečné soustavě (Obr. 7.) a celkový počet mřížkových uzlů je  $Z = 4$ . Pro GeS mají mřížkové parametry hodnoty:  $a = 4,301 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,649 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,45 \text{ \AA}$  [17].



Obr. 7. Struktura Ge-S projektovaná na rovinu a-c [16].

Atomy germania a síry tvoří dvojité vrstvy orientované kolmo k c-osám krystalu. Atomy Ge mají tři nejbližší sousedy ve své vlastní dvojité vrstvě a tři sousedy více vzdálené, z nichž dva patří k vlastní dvojité vrstvě a jeden patří sousední poloze. Meziatomová vzdálenost osmistěnu je pro GeS v rozmezí 2,47 – 3,00 Å. Valenční úhly jsou v GeS v rozmezí 91 – 96°. Mezi dvojitými vrstvami existují slabé síly, o čemž svědčí štěpnost povrchu (001). Krystalografie monosulfidů germania byla vysvětlena v modelu navrhovaném Krebssem [18].

Disulfidy germania  $\text{GeS}_2$  krystalizují v kosočtverečné soustavě s celkovým počtem mřížkových uzlů  $Z = 4$  a s prostorovou mřížkou charakterizovanou mřížkovými parametry:  $a = 6,87 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,67 \text{ \AA}$ ,  $c = 22,38 \text{ \AA}$  [19]. V disulfidech germania je každý atom germania obklopen čtyřmi atomy síry a každý atom síry dvěma atomy germania jak ukazuje Obr. 8.



Obr. 8. Struktura  $\text{GeS}_2$  projektovaná v rovině a-b; (a) tetraedr  $\text{GeS}_4$  konfigurace nad a pod vrstvou roviny, (b) vazebná konfigurace mezi atomy z horní polohy [16].

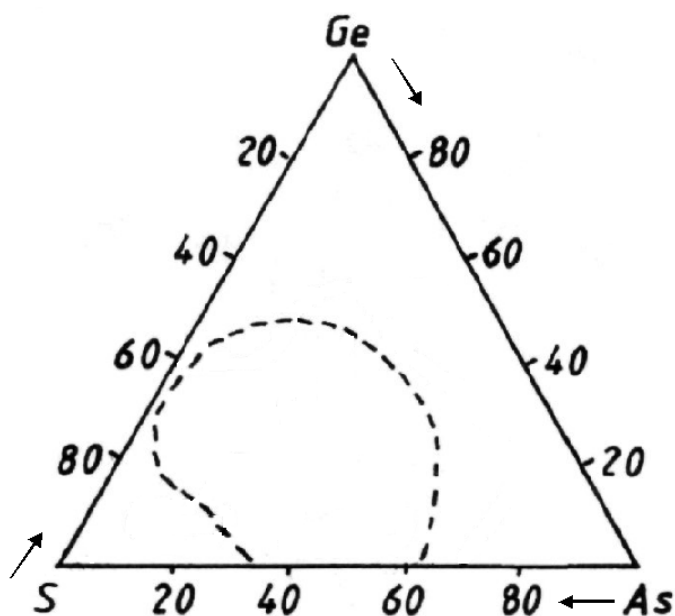
Úhly mezi valenčními vazbami v mírně deformovaném tetraedru  $\text{GeS}_4$  jsou  $98^\circ$ ,  $104^\circ$  a  $107^\circ$  (průměrná hodnota je  $103^\circ$ ). Vazebné vzdálenosti v rozmezí 2,07 – 2,26 Å jsou mnohem menší než ty od nejbližších sousedů v GeS. Navíc střední hodnota meziatomové vzdálenosti v tetraedru (2,19 Å) je menší, než součet kovalentních poloměrů (Ge+S), který je 2,25 Å.

Skla systému Ge-S byla získána ve velkém rozsahu složení, ale hranice nebyly zřetelně stanovené. Hilton a kol. [20] prokázali, že skla mohou být získána při koncentracích 0-45 at.% Ge, zejména pak při koncentracích 15-30 at.% Ge [21, 22]

a 29-38 at.% Ge nebo 11-34 at.% Ge a 40-44 at.% Ge [23]. Červinka a Hrubý [24] zjistili tři domény skla v rozsahu GeS-GeS<sub>2</sub>, u kterých ale nebyly určeny přesné hranice. V oblastech mezi těmito intervaly se ochlazováním získá pevná látka, která se skládá ze sklovité matrice, ve které jsou dispergovány mikro- a nanokrystaly GeS<sub>2</sub> [25].

### 2.1.3.3. Skla systému Ge-As-S

Ternární systém Ge-As-S má rozsáhlou oblast sklotvornosti [26]. Bylo zjištěno, že v těchto sloučeninách jsou atomy arsenu obklopeny atomy germania a atomy germania jsou spojeny pouze s chalkogenem (sírou). Neexistují žádné přímé vazby As-S. Oblast sklotvornosti pro systém Ge-As-S podle Myullera a kol. [27] je zobrazena na Obr. 9.



Obr. 9. Ternární diagram systému Ge-As-S [16].

Skla s nízkým obsahem síry mají silnou tendenci ke krystalizaci. Při vysokém obsahu arsenu se v materiálech objevují krystalky As. Velmi snadno se naopak získává sklo s nižším obsahem arsenu, kdy se sklo získá při téměř jakékoliv teplotě. Tato skla jsou průhledná ve viditelné oblasti spektra. Ve sklech systému Ge-As-S je rozdíl mezi hodnotami vazebných energií pro Ge-S a As-S asi 5 kJ/mol. Proto by se pro skla s nízkým obsahem síry mohlo očekávat, že se budou tvořit nejprve strukturální jednotky GeS<sub>4/2</sub> a GeS<sub>2/2</sub> a teprve pak se objeví strukturální jednotky se slabšími vazbami, např.

AsS<sub>3/2</sub>. Za dostatečně velkého obsahu síry proto dochází k interakci síry s germaniem a arsenem a vytváří se strukturní jednotky GeS<sub>4/2</sub> a AsS<sub>3/2</sub> s energetickým ziskem asi 420 kJ/mol. Skla se tedy budou snadno tvořit při nadbytku 60-90 at.% jednoho z produktů reakce (AsS<sub>3/2</sub> nebo GeS<sub>4/2</sub>). Při obsahu 40-50 at.% AsS<sub>3/2</sub> a GeS<sub>4/2</sub>, tedy pro případ rovnováhy těchto strukturních jednotek, budou homogenní skla získávána obtížně. Přítomnost tetraedrů GeS<sub>4/2</sub> umožní vznik skel dokonce i při výrazném nadbytku síry díky zabudování strukturních jednotek S<sub>x</sub> do jejich struktury (viz LMC model). Materiály s obsahem arsenu převyšující 45 at.% nemohou být získány ve sklovitém stavu. Skla nemohou být získána také při nízkém obsahu strukturních jednotek GeS<sub>4/2</sub> a GeS<sub>2/2</sub> (pod 50 %) [28].

Andreichin a kol. [29] podrobně studovali skelný systém As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ge a prokázali, že strukturní jednotky postulované na termodynamických základech podle Myullera a kol. [30] působí jako stavební jednotky sítě skla a zjistili, že mezi měřenými fyzikálními a vypočtenými parametry podle pravidla molekulové aditivity existuje perfektní shoda.

## 2.2. Optické vlastnosti chalkogenidových skel

### 2.2.1. Mezipásová absorpce

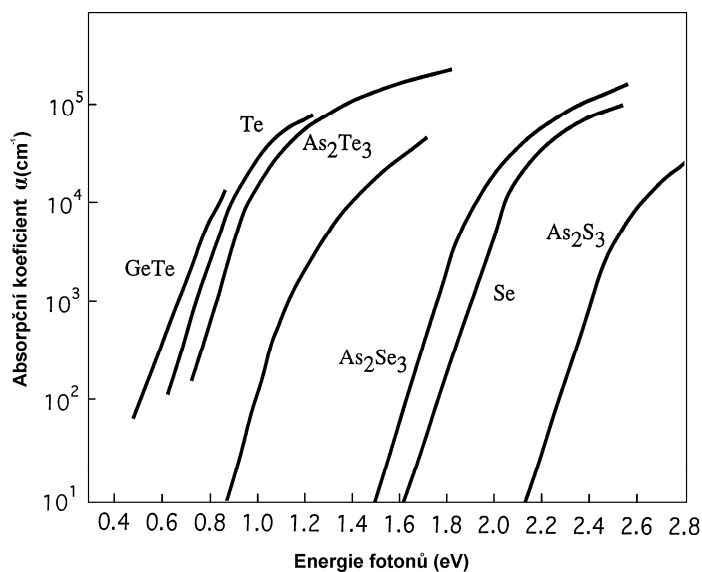
Na Obr. 10. je ukázána spektrální závislost absorpčního koeficientu chalkogenidů při přeskočení elektronu mezi delokalizovanými pásy, tj. v oblasti vysoké absorpce pro absorpční koeficient  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Optické vlastnosti se v této oblasti absorpcí popisují vztahem odvozeným Taucem [31]:

$$\alpha h\nu = B \cdot (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{IV})$$

kde  $\alpha$  je absorpční koeficient,  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence,  $B$  je konstanta nezávislá na energii,  $E_g$  je optická šířka zakázaného pásu. Rovnice předpokládá parabolické rozložení stavů ve valenčním a vodivostním pásu [32]. Pro popis absorpce u tenkých vrstev binárních chalkogenidů [33] je použití rovnice (IV) vhodné.

Absorpce některých vícesložkových skel je lépe popsána kubickou závislostí energie fotonů na absorpci podle rovnice (V):

$$\alpha h\nu = B \cdot (h\nu - E_g)^3 \quad (\text{V})$$



Obr. 10. Graf závislosti absorpčního koeficientu na energii fotonů pro vybraná chalkogenidová skla [6].

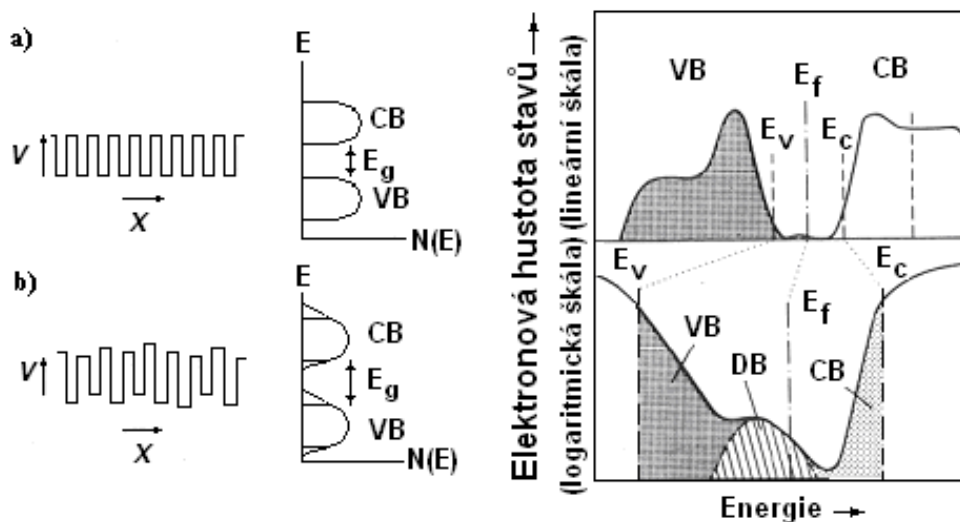
### 2.2.2. Absorpce na lokalizovaných stavech

Výsledkem přítomnosti ostrých hran valenčního a vodivostního pásu u krystalů je velmi strmý růst absorpčního koeficientu, dosahuje-li energie fotonů právě hodnoty optické šířky zakázaného pásu. U skel nacházíme v oblasti předpokládaných hran pásů lokalizované energetické hladiny zasahující do zakázaného pásu, tzv. chvosty („band tails“), jejichž vznik souvisí se ztrátou uspořádání na dlouhou vzdálenost, což u těchto materiálů dokumentuje Obr. 11. Spektrální závislost absorpčního koeficientu v oblasti chvostů ( $\alpha = 10^4$ - $10^2$   $\text{cm}^{-1}$ ) je charakterizována mírnějším růstem s exponenciálním průběhem a nazývá se Urbachova hrana. Tento průběh absorpční hrany mají materiály, které mají silnou interakci „elektron-mříž“ (např. také chalkogenidy) a lze je popsat empirickým vztahem (VI).

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp [-\gamma \cdot (E_g - h\nu) / kT] \quad (\text{VI})$$

kde  $\alpha_0$  je hodnota absorpčního koeficientu pro mezipásovou absorpci,  $\gamma$  je materiálová konstanta a  $T$  je absolutní teplota.

Pro různá složení materiálů mohou být rozdíly v hodnotách energií souvisejících se zakázanými pásy značné, ale hodnota parametru  $\gamma$  se příliš neliší [6] (např.  $\gamma(\text{As}_2\text{S}_3) = 0,49$ ;  $\gamma(\text{As}_2\text{Se}_3) = 0,52$ ;  $\gamma(\text{As}_2\text{Te}_3) = 0,49$ , platí pro  $\alpha = 10^2 \text{ cm}^{-1}$  a teplotu  $T = 300 \text{ K}$ ).



Obr. 11. Energetická závislost hustoty stavů v krystalických polovodičích (a) a amorfních polovodičích (b) [34].

Popis absorpční hrany je poměrně komplikovaný, protože výslednou závislost ovlivňuje řada faktorů (např. způsob přípravy vzorku, homogenita a tloušťka vzorku a energie záření). Lze však obecně říci, že v oblasti nízkých teplot roste se zvyšující se teplotou příspěvek  $kT$  k absorpci, viz rovnice (VI).

O vysvětlení exponenciálního průběhu absorpce v oblasti Urbachovy hrany se pokoušela řada autorů, kteří se zabývali vlivem jevů jako jsou interakce excitonu s fonony [35], vlivem přítomnosti elektrického pole [36] nebo popisovali vznik vnitřních elektrických polí ve sklech [37].

### 2.2.3. Absorpce na vlastních a nevlastních poruchách

V případě absorpce v oblasti nízkých hodnot absorpčních koeficientů ( $\alpha = 10^1 - 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), kterou dokumentuje Obr. 12., se patrně jedná o absorpci na volných nositelích náboje. Uvnitř optického „gapu“ se setkáváme nejen s lokalizovanými hladinami – chvosty u hran valenčního a vodivostního pásu, ale i s hladinami souvisejícími se vznikem defektních stavů ve struktuře, kterými mohou být např.

přerušené nebo špatné vazby, tzv. vlastní (intrinsické) poruchy. V případě dopování materiálů příměsí nacházíme v zakázaném pásu materiálu také lokalizované hladiny nebo pásy těchto příměsí, například stříbra [38, 39]. Takovou absorpci pak označujeme jako nevlastní (extrinsickou).

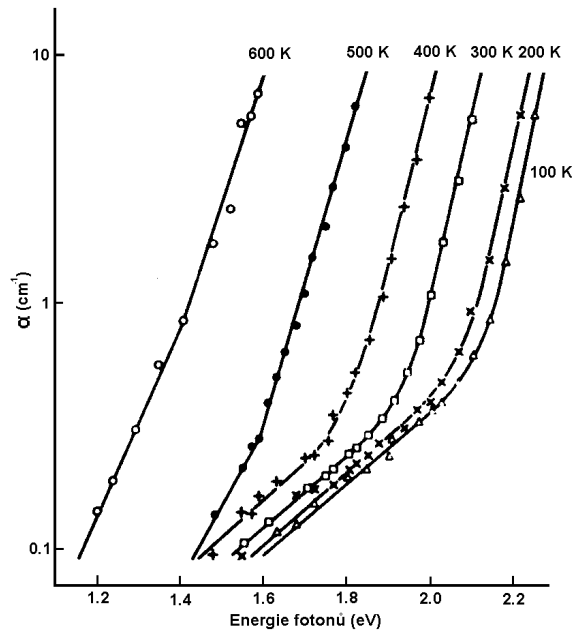
Absorpce na volných nositelích náboje při nízkých teplotách roste s klesající energií fotonů (tedy  $\alpha \sim \lambda$ ) a popisuje se Drudeho vztahem pro střídavou vodivost:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n_0^2 c} \sigma(\omega) \quad (\text{VII})$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{VIII})$$

kde  $\alpha(\omega)$  je absorpční koeficient,  $n_0$  je index lomu,  $c$  je rychlost světla,  $\sigma(\omega)$  je střídavá elektrická vodivost,  $\sigma(0)$  je stejnosměrná elektrická vodivost,  $\omega$  je frekvence a  $\tau$  je relaxační perioda.

Použitelnost vzorce (VII) pro absorpci na volných nositelích náboje podstatně závisí na velikosti relaxačního času  $\tau$ . Rovnici (VII) nelze použít pro popis absorpce amorfních polovodičů s velmi malými hodnotami relaxačního času, tj.  $\tau < 10^{-15}$  s.



Obr. 12. Spektrální závislost absorpčního koeficientu  $\text{As}_2\text{S}_3$  v oblasti nízkých absorpcí pro různé teploty [33].

#### 2.2.4. Opticky indukované změny struktury v chalkogenidových sklech

Při expozici chalkogenidů (především jejich vrstev) světlem o určité vlnové délce (energii) dochází ke strukturním změnám v exponovaných částech. Důsledkem je změna jejich fyzikálně-chemických vlastností.

Opticky indukované jevy se obecně dělí na permanentní, metastabilní (teperací vzorku v blízkosti teploty skelné transformace lze obnovit stav před expozicí) a přechodné (po přerušení osvětlení se systém vrací do původního stavu). Toto dělení lze zjednodušit – děje vratné (reverzibilní) a nevratné (irreverzibilní).

Opticky indukované jevy v chalkogenidových sklech jsou výrazné z několika důvodů [40]. Struktura chalkogenů je značně flexibilní a může proto docházet ke snadné deformaci vazebných úhlů. Atomy chalkogenu a prvky IV. a V. skupiny mohou snadno tvořit homopolární vazby typu A-A a B-B. Energie těchto vazeb je blízká vazebným energiím heteropolárních vazeb typu A-B [41]. V chalkogenidech se snadno tvoří koordinační defekty VAPs a IVAPs (viz kapitola 2.1.2.), které stabilizují strukturní změny. Chalkogenidy mají nevazebný elektronový orbital, který může přispět ke tvorbě nových vazeb [42]. Volný objem amorfních chalkogenidů je relativně velký [43-45], což opět přispívá k flexibilitě struktury. Skla jsou obecně metastabilní materiály a expozice může iniciovat transformaci směrem k rovnováze.

Ozářením chalkogenidových skel lineárně polarizovaným světlem lze pozorovat jev opticky indukovaného dvojlomu a dichroismu jako důsledek absorpce světla v různých směrech. Materiál má díky indukované změně struktury ve směru dopadu optického svazku odlišnou hodnotu absorpčního koeficientu než v ostatních směrech. Současně dochází ve směru dopadajícího paprsku k opticky indukovanému tmavnutí, což vede k vyvolání dvojlomu, protože se paprsek světla odkloní od původní trajektorie vlivem rozdílu v indexu lomu. Dichroismus doprovází dvojlom, protože změna struktury a indexu lomu materiálu s sebou nese také změnu absorpčního koeficientu.

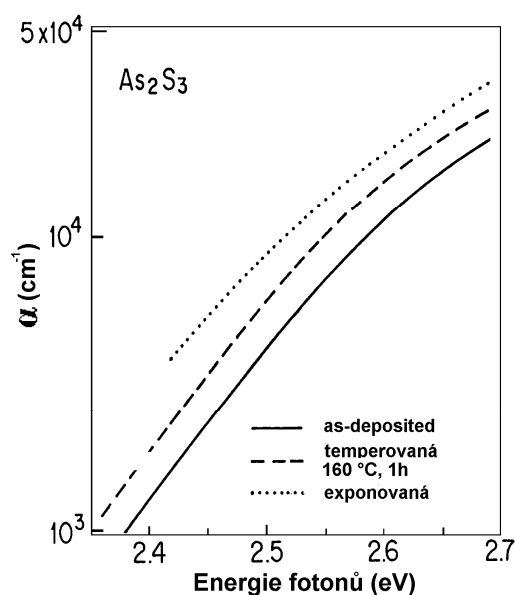
Studiem opticky indukované krystalizace amorfního selenu se zabývali Dressner a Stringfellow [46]. Zjistili, že tento efekt významně závisí na energii, výkonu a intenzitě laserového záření. Energie dodaná laserem způsobuje vznik defektů, které mohou v materiálu difundovat a tím přispět k vytvoření struktury s energií nižší než byla původní energie amorfní fáze skla, přispívá tedy např. vzniku krystalické fáze. Při



vyšších hodnotách energie dochází k tvorbě nabitých poruch, které mohou difundovat materiálem. Po skončení expozice se vlivem přítomného elektrického potenciálu mohou tyto poruchy orientovat do pravidelnějších struktur s nižší energií a vytvářejí tak krystalickou strukturu [47]. Chalkogenidy připravené v tenkých vrstvách jako amorfni (např.  $As_{50}Se_{50}$ ) lze zakrystalovat dlouhodobým působením světelného záření [48].

Opticky indukované rozpouštění a difúzi kovů (OIRD) popsal poprvé v 60. letech 20. stol. Kostyshin [49]. Mechanismus OIRD lze formálně rozdělit podle směru difúze na dvě části: na difúzi iontů ve směru laterálním (kolmém na směr dopadajícího záření) a transversálním (rovnoběžném s dopadajícím světlem). V transversálním směru dochází k fotochemické reakci kovu s amorfni tenkou vrstvou chalkogenidu a následně k opticky urychlené difúzi  $Ag^+$  iontů do struktury chalkogenidového skla. Rychlost difúze  $Ag^+$  iontů v chalkogenidových sklech je ovlivněna počtem volných elektronů, děr a nabitých bodových poruch, které vznikají po excitaci materiálu zářením s energií vyšší než je optická šířka zakázaného pásu příslušného chalkogenidového skla. OIRD v laterálním směru bylo prokázáno experimentálně u tenkých vrstev amorfniich chalkogenidů arsenu a germania. Dotování amorfniich chalkogenidů kovy pomocí OIRD vede ke vzniku nových tuhých fází s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi oproti nedotovaným chalkogenidům [38], čehož lze využít pro praktické aplikace.

U čerstvě připravených vrstev chalkogenidů lze pozorovat opticky indukované tmavnutí nebo světlání. Opticky indukované tmavnutí je mnohem častějším jevem než opticky indukované světlání. Opticky indukované světlání znamená modrý posun krátkovlnné absorpční hrany, tj. vyšší hodnota optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  a nižší hodnota indexu lomu  $n$ , např. Ge-S [50, 51]. Opticky indukované tmavnutí znamená červený posun krátkovlnné absorpční hrany, tj. vyšší hodnota indexu lomu a nižší hodnota  $E_g^{opt}$  [52, 53], jak je patrné z Obr. 13. Tato závislost absorpčního koeficientu na energii fotonů ukazuje červený posun krátkovlnné absorpční hrany k nižším hodnotám energií (po expozici) a následné částečné navrácení k původním hodnotám vlivem teploty.



Obr. 13. Závislost absorpčního koeficientu na energii fotonů [6].

Následným definovaným temperováním při teplotách blízkých  $T_g$ , tzv. „annealing“, lze opět strukturu světlem exponovaného materiálu přiblížit k původní. Opětovným ozářením filmu lze docílit posunu krátkovlnné absorpční hrany na hodnoty před temperací – proces „expozice-temperace“ je tedy reverzibilní. Vysvětlení opticky indukovaného tmavnutí předpokládá vznik homopolárních vazeb As-As (s energií vazby 200 kJ/mol) a vazeb S-S (280 kJ/mol), které mají ve výsledku nižší energii vazeb než heteropolární vazby As-S (260 kJ/mol) původně obsažené v temperované tenké vrstvě. Nižší energie vazby znamená nižší energetický zisk při vzniku vazby, tedy nižší hodnotu optické šířky zakázaného pásu a s tím spojený růst indexu lomu.

Oba jevy (opticky indukované tmavnutí a světlání) lze pozorovat u jednoho systému pouhou změnou jeho složení. Opticky indukované tmavnutí lze pozorovat u složení s nízkým obsahem germania. Opticky indukované světlání bylo pozorováno u složení, kde poměr  $x\text{Ge} / y\text{S} < 1/2$ , u kterého dochází expoziční reakcí k reakci nehomogenit  $\text{GeS}_x + \text{S}_y \rightarrow \text{GeS}_{x+y}$ ,  $x < 2 \leq (x + y)$ . Výsledné produkty reakce vedou k vyšší optické šířce zakázaného pásu než je energie výchozích vazeb v čerstvě připravené vrstvě.

Změna velikosti indexu lomu  $n$  a optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  se pohybuje nejčastěji na druhém desetinném místě. Příčiny posunu indexu lomu a  $E_g^{opt}$  nejsou zcela vysvětleny. U čerstvě připravených vzorků můžeme změnu v optických vlastnostech kvalitativně přiřadit např. změně v koncentracích heteropolárních vazeb As-S a homopolárních vazeb As-As nebo S-S [40, 54]. Pro reverzibilní opticky indukované

tmavnutí byly navrženy tři teoretické modely – model navržený Tanakou [55], Elliottem [56] a Shimakawou [57]. První dva modely jsou založeny na lokální změně struktury. Poslední model předpokládá, že za vznik opticky indukovaného tmavnutí mohou být zodpovědné elektrony nebo díry v rozprostřených nebo lokalizovaných stavech, nikoliv jednotlivé atomy. Všechny modely zdůrazňují roli LP při opticky indukovaném tmavnutí a důležitou roli homopolárních vazeb. Opticky indukované procesy amorfních filmů chalkogenidových skel jsou velmi důležité pro možnost praktického využití.

Chalkogenidová skla arsenu jeví při ozáření světlem s energií větší než je optická šířka zakázaného pásu vratnou opticky indukovanou změnu objemu v řádu až 0,5 % [58]. Poprvé byla změna objemu (tloušťky) tenkých vrstev chalkogenidových skel (opticky indukovaná expanze) popsána na systému  $As_2S_3$  [59] a dána do souvislosti se vznikem „nepravých vazeb“ As-As. Tyto vazby jsou delší (0,257 nm) než heteropolární vazby As-S (0,224 nm), i když současně vznikají vazby S-S, které jsou ještě kratší (0,205 nm). Dlouhou dobu se soudilo, že jevy opticky indukovaného tmavnutí a změny objemu mají přímou vzájemnou souvislost. Nicméně práce Tanaky [60] ukázala, že se jev opticky indukované expanze při energii záření nižší než je šířka zakázaného pásu uplatňuje dříve a rychleji, než jev opticky indukovaného tmavnutí. Tento výsledek ukazuje, že neexistuje jednoduchá a přímá korelace těchto dvou jevů.

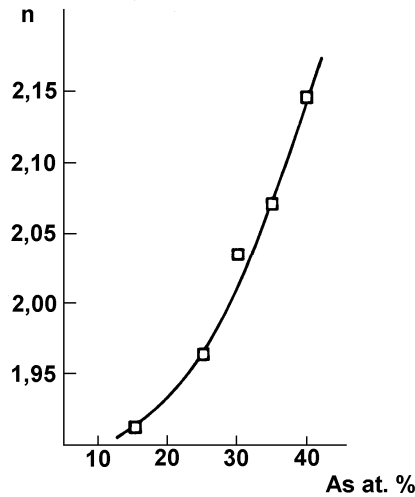
Při ozáření  $As_2S_3$  světlem s energií nižší než je šířka zakázaného pásu (např. He-Ne laserem,  $\lambda = 632$  nm) dochází u některých materiálů ke vzniku tzv. „giant-photo expansion“ v řádu několika procent [61]. Jev se vysvětluje pomocí představy reorganizace vazeb, odpuzováním řetězců a vrstev díky světelné excitaci nevazebných elektronů v osvětlené části chalkogenidového skla a jejich rekombinaci v části neosvětlené. Rekombinace je umožněna v důsledku existence VAPs a IVAPs a flexibility sítě amorfních chalkogenidů.

Tato diplomová práce se zabývá pouze dvěma typy opticky indukovaných jevů, tj. opticky indukované tmavnutí a světlání a opticky indukované změny objemu. Ostatní opticky indukované jevy, např. opticky indukovanou amorfizaci, krystalizaci, anizotropii, změnu viskozity, opticky indukovanou změnu vodivosti nebo opticky indukované rozpouštění a difúzi kovů lze nalézt v literatuře [40, 62, 63].

## 2.3. Optické vlastnosti chalcogenidových vrstev připravených metodou spin-coating

### 2.3.1. Index lomu chalcogenidových vrstev

Hodnota indexu lomu chalcogenidových skel je závislá na složení, jak vyplývá z Obr. 14. U tenkých vrstev systému As-S roste hodnota indexu lomu nelineárně s rostoucím obsahem arsenu. Nelineární průběh závislosti indexu lomu na složení souvisí v tomto případě se změnou uspořádání na krátkou vzdálenost [64].



Obr. 14. Změna indexu lomu se složením pro SC filmy As-S, měřeno při  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  [64].

Index lomu chalcogenidových vrstev je možné ve viditelné oblasti spektra popsat pomocí rovnice lineárního oscilátoru:

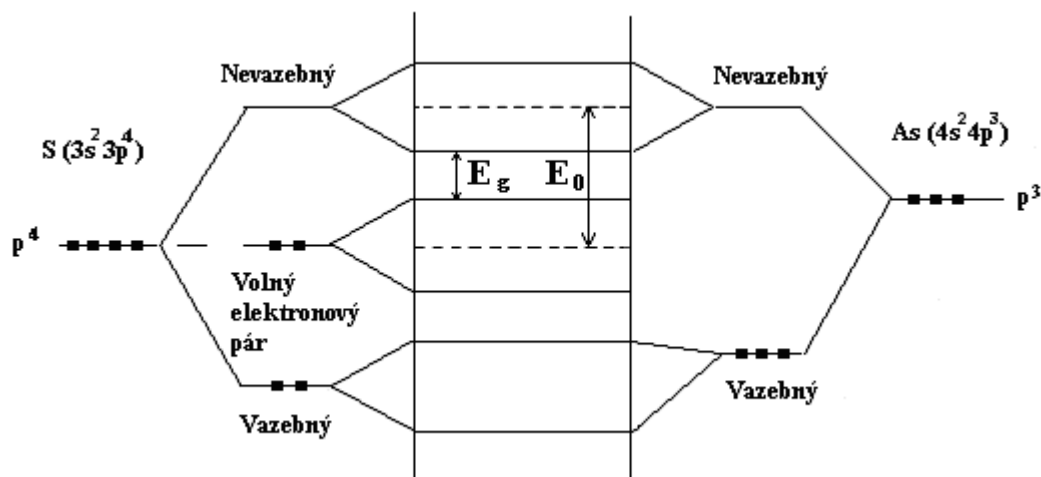
$$n^2 - 1 = \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (\text{IX})$$

kde  $n$  je index lomu,  $E_d$  je disperzní energie,  $E_0$  je energie lineárního oscilátoru a  $h\nu$  je energie fotonu. Rovnici (IX) lze psát i v lineárním tvaru:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{(h\nu)^2}{E_d E_0} \quad (\text{X})$$

Závislost  $1/(n^2 - 1)$  na  $(h\nu)^2$  je lineární a hodnoty klesají s rostoucím obsahem arsenu v systému [64]. Odchytky od lineárního průběhu v oblasti vyšší energie fotonů jsou způsobeny zvýšením indexu lomu v důsledku vyšší absorpce. V oblasti nižších energií lze lineární závislost extrapolovat až k hodnotám, kde dochází k ovlivnění indexu lomu vibracemi mřížky.

Vazebné uspořádání ve stechiometrickém skle  $\text{As}_2\text{S}_3$  je podle modelu CON dáno vazebnými možnostmi atomů arsenu a síry. Každý atom arsenu váže kovalentní vazbou tři atomy síry a tvoří tak pyramidální strukturální jednotky  $\text{AsS}_{3/2}$ . Třem atomům síry pak připadají dva atomy arsenu. Analogické struktury byly nalezeny i v krystalickém  $\text{As}_2\text{S}_3$ , který má stejné uspořádání na krátkou vzdálenost. Energie valenčního pásu je u skel As-S nižší než energie pásu lokalizovaného elektronového páru na atomu síry. Míra štěpení a šířka tohoto pásu určuje průměrnou energii  $E_0$  a  $E_d$ . Schéma je znázorněno na Obr. 15. U nestechiometrických tenkých vrstev systému As-S se předpokládá podle modelu CRN vznik homopolárních vazeb As-As nebo S-S. Pokles hodnoty energie vodivostního pásu souvisí s růstem meziatomové vzdálenosti sousedních atomů při vyšších koncentracích arsenu. Experimentálně zjištěné snížení hodnoty  $E_0$  s rostoucím obsahem arsenu je zřejmě vyvoláno zvětšením průměrné meziatomové vzdálenosti s rostoucí koncentrací vazeb As-As v systému.



Obr. 15. Schéma vzniku kovalentní vazby v  $\text{As}_2\text{S}_3$  a grafické znázornění hodnot  $E_0$  a  $E_g$  [36].

Podle Wemple-Di Domenicova modelu je disperzní energie  $E_d$  (parametr pevnosti vazby) popsána rovnicí:

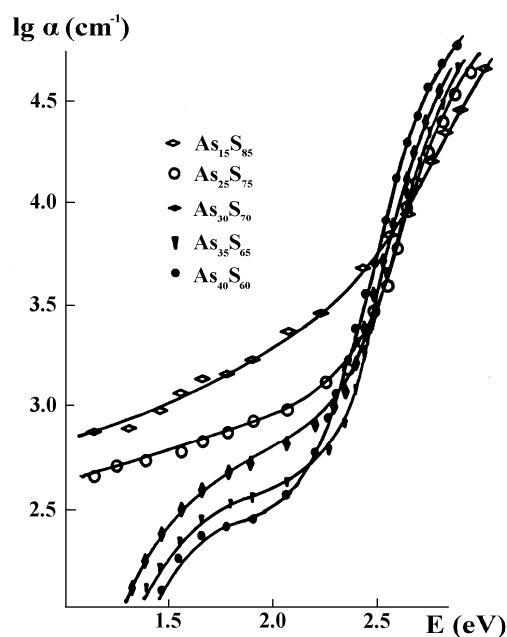
$$E_d = N_c \cdot Z_a \cdot N_e \cdot \beta \quad (\text{XI})$$

kde  $N_c$  je koordinační číslo kationtu,  $Z_a$  je valence aniontu,  $N_e = 8$  (efektivní valence aniontu). Hodnoty parametru  $\beta$  jsou pro iontové sloučeniny  $\beta_i = 0,26$  eV a pro kovalentní  $\beta_c = 0,37$  eV (odvozeno pro krystalické sloučeniny).

Z měření FIR spekter lze určit strukturu materiálu a odtud i hodnoty parametrů rovnice (XI) také pro amorfni systémy;  $N_c = 3$  (As),  $Z_a = 2$  (S),  $N_e = 8$  (S). Hodnota  $E_d$  roste se zvyšujícím se obsahem síry, tedy s rostoucí koncentrací S-S vazeb. Vznikající vazby S-S totiž snižují „průměrnou“ koordinaci vazeb v systému. Hodnota  $E_0$  je dána rozdílem střední hustoty stavů valenčního a vodivostního pásu. Šířka energetického pásu  $E_0$  je proto větší než hodnota  $E_g$ . Hodnoty  $E_0$  se u systému As-S zvyšují s rostoucím obsahem síry.

### 2.3.2. Absorpční koeficient chalkogenidových vrstev

Pro amorfni tenké vrstvy  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$  hodnota absorpčního koeficientu  $\alpha$  v závislosti na energii fotonů  $h\nu$  strmě roste v oblasti 1,5-2,7 eV ( $\alpha \sim 10^4$ - $10^2$  cm<sup>-1</sup>). Závislost  $\log \alpha$  na energii fotonů  $h\nu$  pro tenké vrstvy systému As-S dokumentuje Obr. 16. Exponenciální průběh závislosti je v těchto systémech vymezen poměrně úzkým intervalem energií (2,4-2,6 eV) a lze jej popsat vztahem podle Urbacha (VI). V souladu s teorií [36] je exponenciální průběh spojován mimo jiné s vytvořením vnitřních elektrických polí vyvolaných defekty struktury a ztrátou uspořádání na dlouhou vzdálenost při vzniku amorfni fáze.



Obr. 16. Krátkovlnné absorpční hrany tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S připravených metodou „spin-coating“ [64].

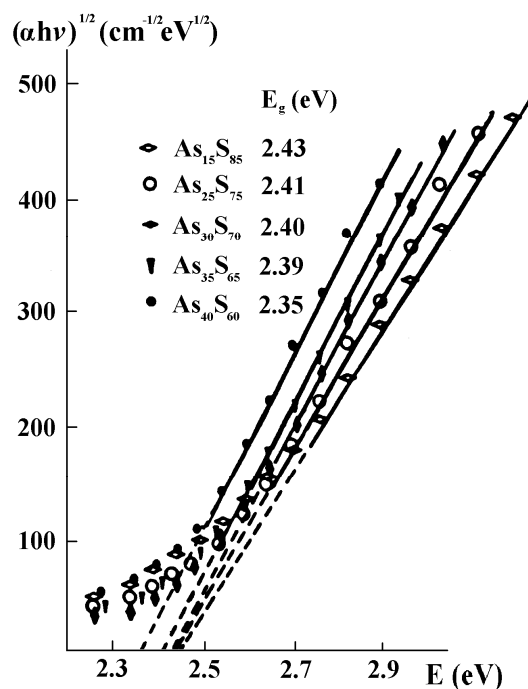
V oblasti energií 1,2-2,3 eV se uplatňuje absorpční pás s nižšími hodnotami absorpčních koeficientů ( $\alpha < 10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). Tento pás je spojován s rozptylem světla na nehomogenitách, se vznikem nabitých poruch a s případnou přítomností extrinsických poruch [65].

Pro oblast vysokých hodnot absorpčních koeficientů ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) je průběh závislosti  $\log \alpha$  na energii  $h\nu$  opět pozvolný a lze jej popsat vztahem podle Taucze (XII).

$$\alpha h\nu = B \cdot (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{XII})$$

kde  $B$  je konstanta a  $E_g$  optická šířka zakázaného pásu [66].

Hodnotu  $E_g$  je možné získat extrapolací závislosti  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  na energii fotonů  $h\nu$  k nulové hodnotě absorpčního koeficientu jak je ukázáno na Obr. 17. Sklon krátkovlnné absorpční hrany roste s rostoucím obsahem arsenu, což je patrně dáno vyšší uspořádaností struktur směrem ke stechiometrickému složení.

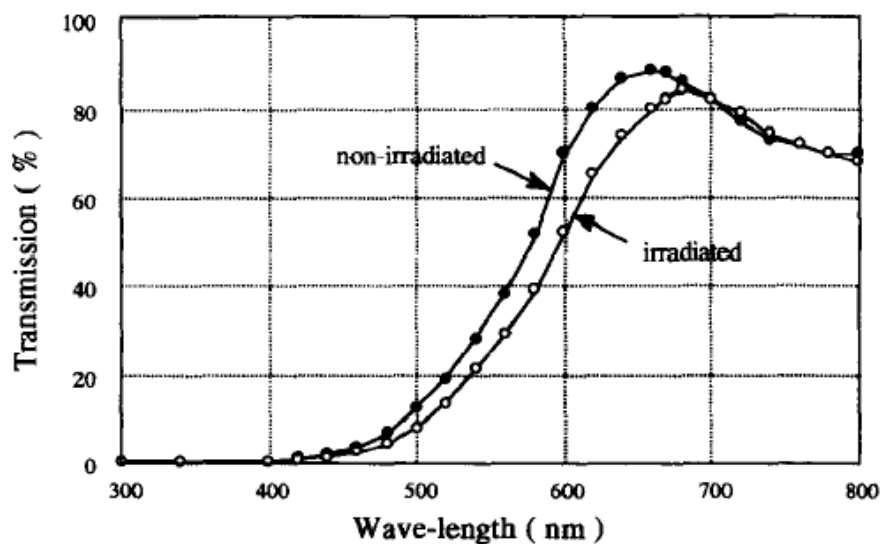


Obr. 17. Určení hodnot  $E_g$  tenkých vrstev systému As-S extrapolací závislosti  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  na  $h\nu$  k nulové absorpci [64].

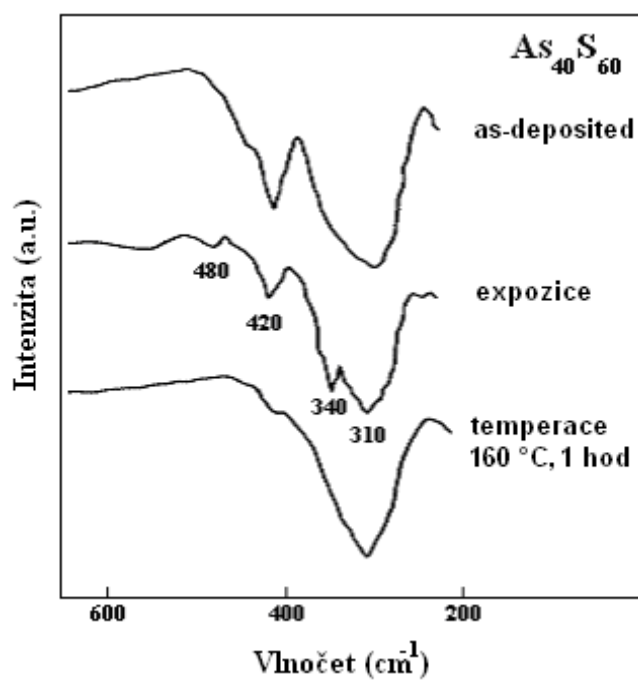
### 2.3.3. Vliv expozice světlem na optické vlastnosti chalkogenidových vrstev

Na příkladu vrstev systémů As-S a As-Se připravených metodou spin-coating [67] je ukázána změna polohy jejich absorpční hrany a změna struktury po expozici světlem s energií vyšší než je šířka zakázaného pásu vrstvy. Na Obr. 18. je zřejmý červený posun absorpční hrany stabilizované exponované vrstvy As-Se. Změna struktury SC vrstev po expozici světlem byla studována na systému As-S pomocí FIR spektroskopie, přičemž ve spektru je patrný absorpční pás odpovídající vibracím hlavních strukturních jednotek v materiálu, tj.  $\text{AsS}_{3/2}$  v oblasti  $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$ . Obr. 19. ukazuje změnu struktury vrstvy po expozici světlem, přičemž je patrná změna koncentrace vazeb As-S za vzniku strukturních jednotek realgarového typu  $\text{As}_4\text{S}_4$  [68] v oblasti  $\sim 340 \text{ cm}^{-1}$  obsahujících nepravé vazby As-As. Této změně v koncentraci vazeb odpovídá také růst koncentrace homopolárních vazeb S-S v oblasti  $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ .





Obr. 18. Červený posun absorpční hrany po expozici stabilizované SC vrstvy systému As-Se [67].



Obr. 19. FIR spektra tenkých vrstev systému  $As_{40}S_{60}$ , tepelně stabilizované, nestabilizované a exponované [69].

## 2.4. Aplikace chalkogenidových skel

Chalkogenidové materiály mají řadu reálných a potencionálních aplikací např. v oblasti vyžadující výrobu povrchových struktur s vysokým rozlišením, vysokých stranových poměrů nebo fázových struktur jako jsou difrakční mřížky, materiály s fotonickým zakázaným pásem, komponenty pro integrovanou optiku, fotorezisty pro nanolitografii atd. Protože jsou chalkogenidy vysoce propustné pro infračervené záření, jsou zvláště vhodné pro přípravu optických komponent a přístrojů pracujících v infračervené oblasti. V aplikacích lze využít také chalkogenidy dotované některými kovy (zejména Ag) a prvky vzácných zemin.

### **Xerox**

Opticky indukované změny vlastností chalkogenidových skel se staly základem pro jejich aplikaci. První úspěšné použití bylo při zhotovování fotokopíí, kde se využilo kombinace vysokého měrného odporu a vysoké fotovodivosti amorfního selenu. Vlastní princip byl popsán v práci Motta a Davise [33].

### **Litografie**

Litografie je jednou z nejdůležitějších a nejdříve používaných aplikací chalkogenidů. Průkopníky této metody se staly skupiny v Bell Telephone Labs [70] ve Spojených státech a v NTT laboratořích v Japonsku [71]. Vývoj nových fotorezistů byl rozhodující pro udržení pokračujícího trendu v miniaturizaci zařízení. Chalkogenidové fotorezisty se jevily jako slibná alternativa k běžně používaným organickým fotorezistům, protože překonaly efekt stojatých vln. Zájem o chalkogenidové fotorezisty však poklesl, což je způsobeno zdokonalením organických fotorezistů. Perspektivně lze očekávat použití chalkogenidových fotorezistů pro jejich větší rozlišovací schopnost a citlivost v daleké UV oblasti oproti organickým fotorezistům, které obsahují velké organické molekuly. Mizushima a Yoshikawa [71] dokázali, že chalkogenidovými fotorezisty lze připravit struktury o velikosti 1 nm. Mezní rozlišení dosažitelné pomocí fotorezistů je spjato s velikostí molekul, ze kterých je daný fotorezist připraven. V případě chalkogenidových fotorezistů je průměr nejmenší jednotky jen několik meziatomových vzdáleností. Rozlišovací schopnost chalkogenidového fotorezistu

s využitím OIRD je také zvětšena tzv. efektem ostření hran [71, 72], který má tendenci kompenzovat difrakční a interferenční účinky.

Chalkogenidové fotorezisty jsou citlivé na UV záření – lasery [73-75], Hg a Xe lampy [73, 76], ale i na RTG záření [77], elektronové [71, 76-80] nebo iontové [79, 81] zdroje záření. Nejvíce studované fotorezisty jsou na bázi systémů  $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{Ge-Se}$  [70, 71] a  $\text{Ag}/\text{As-S}$  [82]. Eneva a kol. [83] vyšetřovali systém  $\text{Ag}/\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  jako možný fotorezist citlivý v červené oblasti viditelného spektra pro výrobu difrakčních optických prvků.

### **Infračervené difrakční optické prvky**

Chalkogenidová skla jsou opticky propustná od viditelné do vzdálené IČ oblasti, tj. v rozmezí vlnových délek  $\lambda = 0,5 - 15 \mu\text{m}$  v závislosti na složení. Díky opticky indukovaným jevům v chalkogenidech lze tyto materiály použít k výrobě povrchových reliéfů nebo vestavěných (fázových) struktur nezbytných pro optické prvky jako jsou mřížky nebo Fresnelovy čočky. Difrakční optické prvky mají několik potenciálních použití, např. ve slučování paprsků, jejich filtrování, ve spektrální analýze a mohou mít výhodu oproti současně používaným refrakčním a reflexním IČ komponentám pokud jde o hmotnost, cenu a snadnost výroby. Byly studovány i další chalkogenidové systémy jako  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  [83],  $\text{Ag}/\text{As-S}$  [84] nebo  $\text{As}_2\text{Se}_3$  a  $\text{GeSe}_2$  [85].

### **Mikročočková pole**

Mikročočkové pole se skládá z pole čoček mikroskopické velikosti vyráběné na planárním substrátu a aplikovatelné v integrované optice a zobrazovacích procesech [86]. Mikročočkové pole lze vyrobit užitím opticky indukované změny rozpustnosti chalkogenidu [87, 88]. Wágner a kol. [89] připravili pole  $24 \times 24$  s mikročočkami o průměru  $20 \mu\text{m}$  opticky indukovaným rozpouštěním Ag do systému  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ .

### **Vlnovody**

Při výrobě vlnovodů se uplatňují nejrůznější techniky jako jsou zapisování paprskem laseru, selektivní leptání suchou nebo mokrou cestou, hot-embossing atd. Dosažitelná změna indexu lomu musí být vysoká, tj.  $\Delta n \sim 0,4$  a více, aby dovolila vytváření dobře ohraničených struktur. Důraz se klade na kvalitu povrchu vlnovodů a čistotu materiálů. To vše za účelem snížení optických ztrát připravované struktury. Vlastnosti vlnovodů připravených z  $\text{As}_2\text{S}_3$  studovali např. Ogawa a kol. [90].

## **Struktury s fotonickým zakázaným pásem – PBG „Photonic Band Gap“**

PBG struktury jsou materiály s periodickou prostorovou modulací indexu lomu, které lze využít např. jako reflexní optické prvky, vlnovody [91, 92], mikrooptické prvky, lasery atd. Vytváření takovýchto struktur v chalkogenidových vrstvách umožňuje využít přednosti PBG materiálů v zařízeních pro IČ spektrální oblasti. Obecně platí, že nano-struktura PBG musí korelovat s vlnovou délkou světla v oblasti použití prvků [93-95]. PBG jako nízkoztrátové optické prvky umožňují konstruovat mimořádně účinné optické zařízení. Využívá se zde také možnosti nastavit optické vlastnosti PBG definovanou přípravou materiálů.

## **Iontově-selektivní membrány a baterie s elektrolytem v pevné fázi**

Filmy As-S a As-Se dotované Ag nebo Cu se zkoumaly jako iontově selektivní membrány na snímání iontů Ag nebo Cu [96, 97]. Tyto filmy jsou určeny k použití jako membrány v iontově selektivních plošných tranzistorech. Funkcí dopantů je zvýšení elektrické vodivosti membrán. Chemické senzory mají široké použití např. v lékařské diagnóze, na monitorování znečištění a kontrolu chemických procesů. Vícevrstvé struktury opticky dotované stříbrem složené z filmů  $\text{GeSe}_3$  a superiontových skel systému Ag/Ge-Se se studují s ohledem na jejich použití pro baterie s elektrolytem v pevném stavu [98, 99].

## **Programovatelné paměti**

Kozicki a jeho tým [100-102] studovali dendritické uspořádání Ag v opticky dotovaných chalkogenidových filmech Ag-Ge-Se a navrhli použití tohoto systému jako základ pro zařízení programovatelných pamětí typu „resistance/capacitance“ (pouze na čtení) a plošně konfigurovatelných spojení. Základní paměťový prvek se skládá ze dvou kovových elektrod se sendvičovou opticky dotovanou vrstvou mezi nimi. Po přiložení vhodného napětí na elektrody difundují kovové ionty z opticky dotovaného skla k elektrodě s opačnou polaritou a tvoří mezi nimi elektrolyt a tím se vytváří spojení. Iontová vodivost, která se vyskytuje v opticky dotované vrstvě, je důležitým aspektem pro funkčnost těchto prvků.

## **Přepisovatelná záznamová média (CD – RW, DVD – RW, Blue-ray)**

Materiály se složením Ge-Sb-Te a Ag-In-Sb-Te (konkrétně např.  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  a  $\text{Ag}_8\text{In}_{14}\text{Sb}_{55}\text{Te}_{23}$ ) se komerčně používají pro optický záznam dat [103, 104]. Princip zápisu je založen na laserem indukované reversibilní změně fáze tenkých vrstev těchto materiálů z amorfni na krystalickou. V čistém médiu je chalkogenid přítomen v krystalické formě. Působením paprsku laseru (u CD červený paprsek o výkonu  $\sim 10$  mW) dochází k lokálnímu zahřátí ( $T \sim 600$  °C) a amorfizaci vrstvy, čímž dojde k zápisu. Zpětná krystalizace vrstvy amorfniho chalkogenidu probíhá při teplotě  $T \sim 150$  °C využitím téhož paprsku s nižším výkonem a menší délkou pulsu, čímž dochází k výmazu dat. V posledních letech se intenzivně zkoumá možnost elektrického zápisu informace např. do GST materiálů.

### **2.4.1. Aplikace materiálů deponovaných metodou „spin-coating“**

Metoda „spin-coating“ [105] se používá pro depozici tenkých vrstev materiálů na ploché substráty nebo na předměty. Podmínkou je rozpustnost materiálu ve vhodných rozpouštědlech a filmotvornost vzniklého roztoku. Depozicí roztoku na povrch substrátu se vytvoří homogenní tenká vrstva, která se obvykle před finálním použitím tepelně stabilizuje z důvodu odstranění zbytků rozpouštědla.

Přehled současných technologií, kde se významně uplatňuje metoda „spin-coating“:

- tenké vrstvy rezistů pro fotolitografii [106] a holografii [107]
- tenké vrstvy organických materiálů pro OLED technologie [108]
- tenké vodivé vrstvy pro jedno-elektronové transistory a molekulární senzory [109]
- ultra tenké baterie [110]
- tenké vrstvy stabilizovaného yttrium-zirkonium v pevných palivových článkách [111]
- dielektrické transparentní vrstvy pro mikroelektroniku [112, 113]
- výroba CD-R disků [114]
- výroba magnetických suspenzí pro paměti [115]
- výroba  $\text{TiO}_2$  antireflexních vrstev pro solární články [116]

Metoda „spin-coating“ nacházela v dřívějších technologiích uplatnění pouze jako levnější alternativa vakuových metod v případě, kdy nebyla nutná vysoká kvalita a preciznost tenkých vrstev, tj. především rovnoměrnost tloušťky, mechanické a tepelné vlastnosti. Použitím nových materiálů a technologií bylo dosaženo výrazného zkvalitnění procesu přípravy tenkých vrstev metodou „spin-coating“, které pak mohly být použity i jako funkční vrstvy.

Příkladem těchto technologií je například výroba nepřepisovatelných CD-ROM disků, kde depozice všech vrstev probíhá výhradně pomocí metody „spin-coating“, přičemž tloušťka jednotlivých vrstev je  $d = 25\text{--}150$  nm. Nejjednodušší upořádání CD disku přitom vyžaduje depozici alespoň pěti vrstev (reflexní, dielektrické, zápisové, dielektrické a ochranné). Perspektivně se uvažuje o depozici tenkých vrstev chalkogenidů na bázi teluru (např. systému Ge-Sb-Te), které se používají pro výrobu vícenásobně přepisovatelných DVD a Blue-ray disků.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. STUDOVANÉ SYSTÉMY CHALKOGENIDOVÝCH SKEL

Tato práce si kladla za cíl připravit metodou spin-coating, tj. z roztoku, tenké vrstvy chalkogenidových skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde  $x = 0, 10, 15, 20$  a  $30$  at.% a následně je materiálově charakterizovat.

##### 3.1.1. Výchozí suroviny

*germanium* – výrobek firmy Lachema Brno, polovodičová čistota 5N

*arsen* – výrobek firmy Laboratoires de la Vielle, Belgie, polovodičová čistota 5N; vznik povrchové vrstvy  $\text{As}_2\text{O}_3$  při opakovaném otevření ampule s arsenem vyžaduje jeho přečištění sublimací před vlastním navážením do syntézní ampule

*síra* – výrobek firmy Lachema Brno, dočištěno trojnásobnou destilací na KOAnCH na FCHT Univerzity Pardubice

*butylamin* – výrobek firmy Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, USA, čistota 99,8 wt. %

*kyselina chlorovodíková* – výrobek firmy Lachema Neratovice, čistota p.a.

*kyselina dusičná* – výrobek firmy Lachema Brno, čistá

##### 3.1.2. Čištění křemenných ampulí a substrátů

K čištění křemenných ampulí používaných pro syntézu chalkogenidových skel byl pro odmaštění použit běžný saponát a následně také lučavka královská (směs  $\text{HNO}_3$  a  $\text{HCl}$  v poměru 1:3), do které byly ampule ponořeny na 24 hodin a poté důkladně opláchnuty v destilované a redestilované vodě. Křemenné ampule byly před použitím vysušeny v sušárně Memmert UM 400 při teplotě  $T = 120^\circ\text{C}$ .

Jako substráty byly použity mikroskopická podložní a křemenná skla. Substráty byly omyty v horké saponátové lázni a mechanicky očištěny. Následovalo důkladné opláchnutí v destilované vodě a ve dvou lázních s izopropylalkoholem a poté jejich osušení v odstředivce.

### 3.1.3. Syntéza objemových skel systému Ge-As-S

Objemové vzorky chalkogenidových skel se standardně připravují přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty metodou chlazení taveniny, tzv. „melt-quenching“. Jednotlivé prvky byly naváženy v požadovaných molárních poměrech do čistých křemenných ampulí, které byly následně evakuovány na zbytkový tlak  $p \sim 1 \cdot 10^{-3}$  Pa po dobu 30 minut a zataveny. Syntéza skel systému Ge-As-S byla prováděna v kývací peci tavením při teplotách 650 – 950 °C po dobu 24 hodin. Teplota v peci byla během procesu tavení kontrolována termočlánkem Cu-Ko. Vzniklá tavenina byla následně chlazena na vzduchu při laboratorní teplotě.

Pro optická měření byly objemové vzorky skel nejprve broušeny a poté leštěny do vysokého lesku při zachování co nejlepší planparalelnosti vzorku nutné pro korektní měření. Jako brusivo byla použita suspenze prášku M7 o zrnitosti 900 – 1000  $\mu\text{m}$  (SiC) ve vodě. Jako leštidlo byla použita suspenze prášku  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ve vodě o zrnitosti 3  $\mu\text{m}$  a 0,5  $\mu\text{m}$ .

### 3.1.4. Příprava tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S metodou spin-coating

Spin-coating (SC) je metoda přípravy tenkých vrstev materiálů z roztoků (řadí se k sol-gel metodám), která se poprvé uplatnila při přípravách tenkých vrstev polymerních fotorezistů z roztoků alkoxidů [117]. Obdobný princip, kdy je objemový vzorek příslušné látky rozpuštěn v rozpouštědle a ze vzniklého roztoku nakápnutím na rotující substrát deponován v tenké vrstvě, je však možné využít i pro získání filmů neoxidových systémů [118].

Objemový vzorek chalkogenidového skla systému Ge-As-S lze dobře rozpustit v rozpouštědlech typu primárních nebo sekundárních aminů s alifatickým řetězcem. Volba rozpouštědla je důležitým faktorem s ohledem na rozpustnost chalkogenidu. Je však také potřeba myslet na to, že se při přípravě tenké vrstvy musí ze systému dobře uvolňovat. Uvolňování rozpouštědla je nutné podpořit tepelnou stabilizací vrstvy v sušárně za sníženého tlaku. Rostoucí velikost molekuly rozpouštědla daná délkou uhlíkového řetězce případně jeho větvením přináší zvýšení bodu varu a znesnadňuje odpaření rozpouštědla z tenké vrstvy. Teplotní stabilizace je obvykle limitována



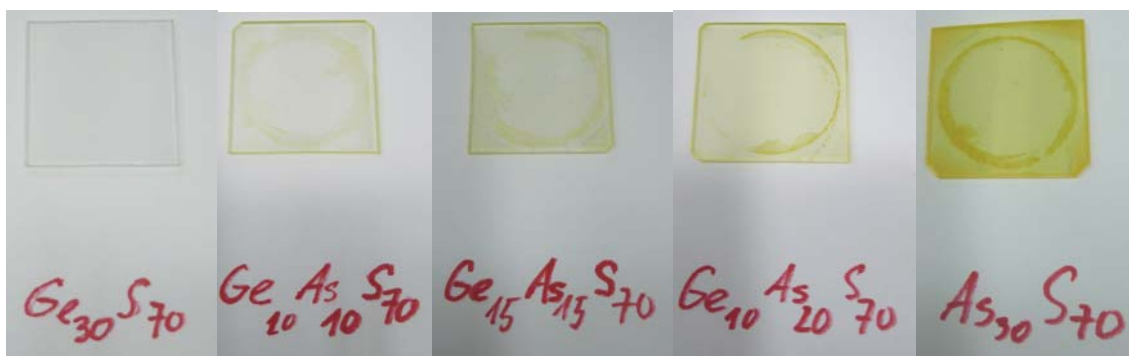
teplotou skelné transformace materiálu  $T_g$ , která se u skel systémů  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$  pohybuje v intervalu 150 – 360 °C.

Aby se zabránilo kontaminaci roztoků vodními parami, je nezbytné jejich skladování v mrazících boxech. Před vlastní přípravou tenkých vrstev se provádí mikrofiltrace roztoku z důvodu odstranění zbytkové nerozpuštěné tuhé fáze.

Standardně se příprava tenkých vrstev provádí z roztoku vzniklého rozpuštěním chalkogenidového skla v butylaminu a nanesením kapky roztoku na rotující planární substrát. Při 6000 – 1000 otáčkách za minutu je možno získat tenkou vrstvu chalkogenidu o tloušťce řádově 0,05 – 2  $\mu\text{m}$ . Koncentrace roztoku (viskozita  $\eta$ ) a úhlová rychlost otáčení substrátu jsou faktory předurčující tloušťku připravené vrstvy. Tenké vrstvy chalkogenidových skel se obvykle připravují na skleněné nebo na speciální substráty, vyžaduje-li to např. následná metoda charakterizace. Pro přípravu SC vrstev byl použit spin-coater KW4A firmy Chemat Technology. Rozpuštěno bylo vždy 0,25 g objemového skla v 5 ml n-butylaminu na vzniku roztoků zobrazených na Obr. 20. Rychlost otáček byla 3000  $\text{min}^{-1}$  a doba rotace 30 sekund. Při depozici byla zajištěna inertní atmosféra ( $\text{N}_2$ ). Výsledné vrstvy skel Ge-As-S (Obr. 21.) měly tloušťku  $d < 100 \text{ nm}$ , což je dáno nižší rozpustností skel s obsahem Ge a tedy nízkou viskozitou jejich roztoků. Vrstvy byly po depozici stabilizovány při 90 °C po dobu 2 hodin a poté část z nich temperována na teplotu  $T_{\text{ann}} \sim 0,9 \cdot T_g$ .



Obr. 20. Roztoky chalkogenidových skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$  v řadě od  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  do  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ . U roztoku skla se složením  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  byla pozorována změna jeho barvy při vystavení dennímu světlu ze světle žluté na téměř čirou. Jde patrně o jev opticky indukovaného světlání nano-klastrů  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  přítomných v roztoku butylaminu.



Obr. 21. SC vrstvy chalkogenidových skel systému  $Ge_xAs_{30-x}S_{70}$ .

Připravené objemové vzorky i tenké vrstvy byly uchovávány v bezprašném, suchém a temném prostředí exsikátoru při pokojové teplotě. Roztoky chalkogenidových skel pro přípravu tenkých vrstev byly uchovávány při teplotě  $-6^{\circ}C$  v mrazícím zařízení.

Pro exponování temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S byl použit  $Ar^+$  laser s vlnovou délkou  $\lambda = 488 \text{ nm}$  s intenzitou  $I = 50 \text{ mW/cm}^2$ . Expozice probíhala kontinuálně po dobu 2 hodin na vzduchu.

## **3.2. EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKY A PŘÍSTROJE**

### **3.2.1. Spektrální RTG analýza – elektronová mikrosonda**

Princip elektronové mikrosondy [119] je založen na spojení elektronového mikroskopu a lokální rentgenové analýzy. V elektronovém mikroskopu jsou elektrony urychlovány v elektrickém poli vysokým napětím (1–50 kV) a dále fokusovány systémem elektrostatických a elektromagnetických čoček na definovanou plochu povrchu o průměru 0,2 – 300  $\mu\text{m}$ . Zdrojem elektronů je elektronová tryska, např. žhavené wolframové vlákno.

Díky vysoké energii dopadajících primárních elektronů dochází k excitaci elektronů z vnitřních hladin materiálu a vzniká tak charakteristické rentgenové záření. Pomocí energiově-dispersního analyzátoru EDX [120] jsou detekovány charakteristické fotony jednotlivých prvků přítomných v analyzovaném materiálu s energií odpovídající přechodům elektronů na vnitřních hladinách. Přesnost stanovení koncentrace prvků v materiálu je při použití vhodných standardů v řádu 0,05 at.%. Vzhledem k možnosti fokusace elektronového svazku zdroje umožňuje tato metoda lokální analýzu složení v povrchové vrstvě.

Stanovení složení objemových vzorků a tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S bylo měřeno elektronovou mikrosoudou na přístroji Jeol JSM – 5500LV (energiově dispersní rentgenový analyzátor na SEM), analyzátor firmy IXRF Systems, detektor firmy Gresham Sirius 10). Výkon zdroje byl 20 kV.

### **3.2.2. Ramanova spektroskopie**

Ramanova spektroskopie [119, 121] slouží k popisu struktury materiálů. Tato metoda je založena na změně polarizability symetrických molekul (tj. na změně frekvence vibrací vazby) v důsledku interakce materiálu s monochromatickým zářením. Při interakci záření se vzorkem obecně pozorujeme jevy jako propustnost, absorpce, odraz a rozptyl. Ramanova spektroskopie využívá detekci nepružně rozptýlených fotonů laserového záření. Zatímco pravděpodobnost pružných srážek je asi  $10^{-4}$  z celkového počtu primárních fotonů (Rayleighovy fotony), neelastický rozptyl fotonů (s energií nižší než je energie zdroje – Stokesovy fotony, resp. s energií vyšší – anti-Stokesovy

fotony) nastává s pravděpodobností přibližně  $10^{-8}$  z celkového počtu primárních fotonů. Pro detekci Ramanových spekter je nezbytné použít mimořádně citlivý polovodičový detektor (např. na bázi Ge (Li), chlazený kapalným dusíkem). Vlastní Ramanova spektra tvoří vždy dva symetrické pásy odpovídající intenzitám Stokesových a anti-Stokesových fotonů, symetricky vzdálené od intenzivnějšího pásu Rayleighova pružného rozptylu. Na strukturu molekul lze usuzovat podle polohy pásů jednotlivých vibračních stavů na ose energií. Faktory, které mohou ztěžovat interpretaci Ramanových spekter, jsou zejména absorpce a luminiscence.

Ramanova spektra byla měřena na spektrometru FT-IR IFS 55 BRUKER opatřeným Ramanovským nástavcem FRA 106, pro oblasti vlnočtů v rozsahu  $3500-50\text{ cm}^{-1}$  pro Stokesovy linie a  $2000-110\text{ cm}^{-1}$  pro anti-Stokesovy linie s rozlišením  $1\text{ cm}^{-1}$ . Vlnočtová přesnost tohoto spektrometru je lepší než  $0,01\text{ cm}^{-1}$ . K excitaci se používá vzduchem chlazený, úzkopásmový  $500\text{ mW}$  Nd-YAG laser, s vlnovou délkou excitačního záření  $1,064\text{ }\mu\text{m}$ , což dostatečně převyšuje vlnovou délku odpovídající šířce zakázaného pásu námi studovaných materiálů. Podmínky měření byly následující: výkon laseru  $100\text{ mW}$ , rozlišení  $1\text{ cm}^{-1}$ , počet skenů 100.

### 3.2.3. UV-VIS-NIR spektroskopie

K měření optické propustnosti v oblasti záření od ultrafialové přes viditelnou až po blízkou infračervenou oblast se využívá UV-VIS-NIR spektroskopie [122]. Ze spektrální závislosti propustnosti materiálů lze následně určit veličiny charakterizující optické vlastnosti tenkých vrstev jako jsou tloušťka vrstvy ( $d$ ), komplexní index lomu ( $n'$ ), absorpční koeficient ( $\alpha$ ), index absorpce – extinkce ( $k$ ), dielektrická konstanta ( $\epsilon$ ), energie lineárního oscilátoru ( $E_0$ ) a disperzní energie ( $E_d$ ). Pro měření UV-VIS-NIR spekter se jako zdroje používají deuteriová výbojka v UV oblasti (180-360 nm) a wolframová žárovka pro VIS a NIR oblast (360-3000 nm). Uspořádání přístrojů je zpravidla dvoupráskové, kdy měření vzorku ( $T = f(\lambda)$ ) probíhá současně s měřením propustnosti prostředí. Je také nutné znát spektrum substrátu, které se při vyhodnocování odečítá od spektra vrstvy.

Optická propustnost SC vrstev Ge-As-S byla měřena v oblasti 200-2000 nm na UV-VIS-NIR spektrofotometru JASCO V-570. Referenční vzorek při měření byl vzduch.

### 3.2.4. Elipsometrická spektroskopie VASE

Metoda elipsometrické spektroskopie [123] se používá ke zjišťování optických funkcí materiálů. Měří se změna polarizace lineárně polarizovaného světla zdroje po odrazu (interakci) od povrchu materiálu při různých úhlech dopadu, kdy dochází ke vzniku elipticky polarizované vlny. Výstupem elipsometrického měření je spektrální závislost parametrů  $\Psi$  (poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku) a  $\Delta$  (jejich fázový rozdíl). Matematickým popisem elipticky polarizované vlny lze stanovit řadu optických parametrů jako např. spektrální závislost indexu lomu, spektrální závislost extinkčního koeficientu tenké vrstvy, její tloušťku atd. Tuto metodu lze využít také pro měření velmi tenkých vrstev v řádu jednotek nebo desítek nanometrů.

Měření optických parametrů tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S bylo provedeno v oblasti vlnových délek  $\lambda = 300 - 2300$  nm v rozsahu úhlů  $35 - 65^\circ$  s krokem  $5^\circ$  na vertikálním elipsometru W-VASE od firmy J. A. Woollam Company vybaveným NIR nástavcem v laboratořích L.O.T. Oriol, Darmstadt (Německo).

### 3.2.5. Mikroskopie atomárních sil AFM

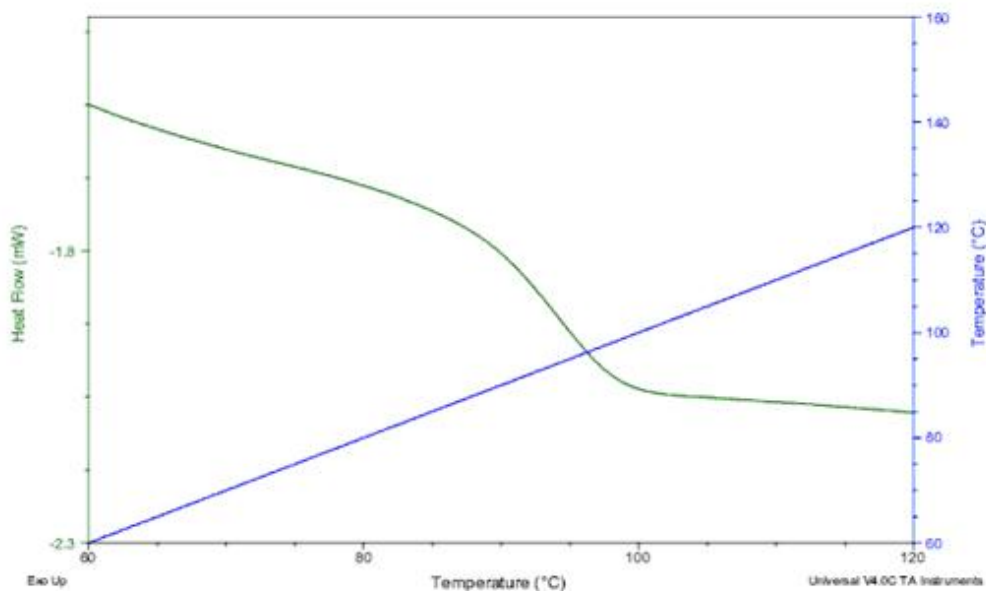
K analýze povrchů a povrchových struktur tenkých vrstev materiálů lze použít metodu mikroskopie atomárních sil AFM [124]. Princip této metody je založen na měření změny polohy velmi ostrého hrotu, který se pohybuje po povrchu studovaného materiálu. Změny polohy sondy jsou vyvolány silami působícími mezi atomy vzorku a hrotem. Pro výrobu hrotů jsou obvykle použity materiály jako je diamant,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a další. Přítlačná síla hrotu je v řádu atomárních sil  $\sim 10^{-9}$  N. Detekce polohy hrotu se obvykle provádí pomocí sledování laserového paprsku odraženého od raménka sondy segmentovým detektorem. Uspořádání experimentu je obvykle takové, že přítlačná síla sondy je udržována konstantní a přes zpětnou vazbu se pomocí piezoelektrických měničů pohybuje se substrátem. Hrot skenuje povrch vzorku po řádcích.

Metoda umožňuje získat podrobné informace o morfologii povrchu studovaného materiálu s vysokým rozlišením a umožňuje trojrozměrně zobrazit strukturu povrchu studovaného materiálu. Měření morfologie povrchů tenkých vrstev bylo prováděno na přístroji Dimension 3100 od firmy DI – Veeco Metrology Group.

### 3.2.6. Diferenciální skenovací kalorimetrie DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie DSC [125] je metoda termické analýzy, která umožňuje určit teplotní intervaly dějů spojených s fázovými přeměnami v materiálech jako funkci změny tepelného toku kompenzující tepelné zabarvení děje v závislosti na čase a teplotě. Měření poskytuje kvalitativní a kvantitativní informace o fyzikálních a chemických přeměnách, které jsou spojeny s endotermními nebo exotermními procesy, případně se změnou tepelné kapacity látek. Metoda DSC má řadu výhod oproti diferenční termické analýze DTA, např. relativně vysokou rychlost analýzy (obvykle do 30 minut), snadnou přípravu vzorků, možnost měření pevných látek i kapalin. Přináší ale také některá omezení, např. přítomnost nečistot ve vzorku výrazně snižuje citlivost měření, vyšší rychlost měření ztěžuje interpretaci výsledků hlavně v oblasti rozpadů a také fázových přeměn, zejména  $T_g$ .

Podmínky měření termických vlastností chalkogenidových skel systému Ge-As-S byly nastaveny: rychlost ohřevu vzorku  $v = 5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$ , teplotní interval  $T = 30 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Obr. 22. je ukázka typického vyhodnocení  $T_g$  z DSC měření.



Obr. 22. Vyhodnocení  $T_g$  z DSC měření.

### 3.3. EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

Předmětem této diplomové práce je studium fyzikálně-chemických vlastností chalkogenidových skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde  $x = 0, 10, 15, 20$  a  $30$  at.% a jejich tenkých vrstev připravených metodou spin-coating rozpuštěním objemových vzorků skel v butylaminu.

Kapitola „experimentální výsledky“ je rozdělena do dvou částí. První se zabývá vlastnostmi objemových vzorků, druhá pojednává o tenkých vrstvách.

#### 3.3.1. Vlastnosti objemových skel systému Ge-As-S

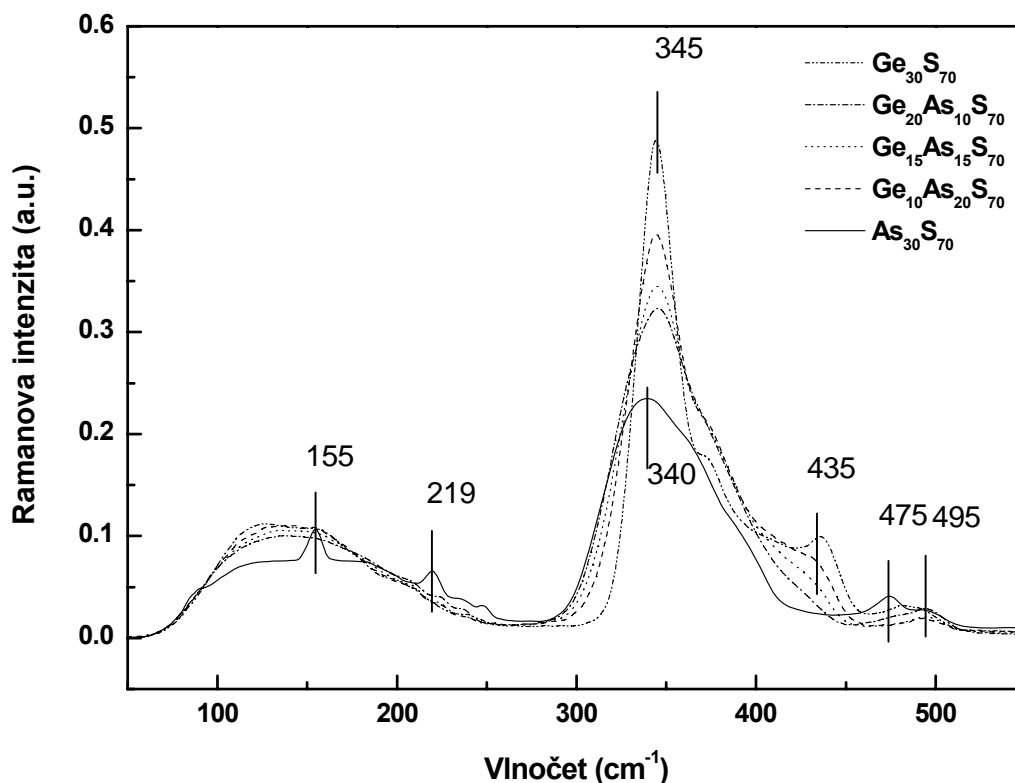
##### 3.3.1.1. Složení a struktura skel systému Ge-As-S

Objemové vzorky syntetizované pro tuto práci sloužily především pro přípravu roztoků a následné deponování tenkých vrstev. Některé fyzikálně-chemické vlastnosti objemových skel a jejich vrstev byly vzájemně pozorovány. Bylo syntetizováno pět objemových vzorků chalkogenidových skel:  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ ,  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$ ,  $\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$ ,  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{70}$  a  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ . Složení připravených objemových skel bylo analyzováno a ověřeno pomocí elektronové mikrosondy s přesností  $\pm 0,05$  at.% (Tab. 1.). Naměřená složení skel jsou velmi blízká předpokládaným hodnotám. Na měření mohou mít vliv následující okolnosti: homogenita složení vzorku (měření je lokální), intenzita primárního záření elektronů, energie detekovaného fotonu, použitý standard atd.

Tab. 1. Složení objemových vzorků skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ .

system	Ge [at.%]	As [at.%]	S [at.%]
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	30,21	-	69,79
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$	20,47	8,88	70,65
$\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$	15,78	15,07	69,15
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{70}$	10,56	18,74	70,70
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	-	29,91	70,09

Struktura skel systému Ge-As-S byla studována metodou Ramanovy spektroskopie umožňující získat nejen důležité informace o struktuře studovaných materiálů, ale i usuzovat na změny struktury vyvolané např. změnou složení nebo expozicí vzorku světlem. Normalizovaná spektra chalkogenidových objemových skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$  jsou ukázána na Obr. 23.



Obr. 23. Ramanova spektra objemových vzorků skel systému Ge-As-S.

Ve spektrech jsou nejintenzivnější vibrační pásy s vlnočty 340 a 345  $\text{cm}^{-1}$ . Dále se zde objevují pásy při 155, 219, 435, 475 a 495  $\text{cm}^{-1}$ . Intenzita vibračních pásů při 155, 219 a 475  $\text{cm}^{-1}$  roste se zvyšující se koncentrací arsenu. Naopak intenzita vibračních pásů při 435  $\text{cm}^{-1}$  se zvyšující se koncentrací arsenu klesá. U pásů v oblasti 340-345  $\text{cm}^{-1}$  lze pozorovat posun směrem k vyšším vlnočtům s rostoucím obsahem arsenu.

Na základě srovnání experimentálních hodnot s literárními údaji uvedenými v Tab. 2. [126, 127], lze usoudit, že vibrační pásy při 340  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají vibračnímu pásu spojenému se symetrickou vibrací pyramid  $\text{AsS}_{3/2}$ . Pásy s vlnočtem 345  $\text{cm}^{-1}$  identifikují symetrickou valenční vibraci vrcholově sdílených tetraedrů  $\text{GeS}_{4/2}$ . Jejich



intenzita klesá se snižující se koncentrací Ge v objemových sklech. Vibrační pásy při 155, 475 a 495  $\text{cm}^{-1}$  vznikají vibracemi kruhů  $\text{S}_8$ , jejich fragmentů  $-(\text{S})_n$  popř. vibracemi S-S vazeb v síti materiálu. Ewen s kol. [128] přiřazují pásy při 215  $\text{cm}^{-1}$  vibracím molekul  $\text{As}_4\text{S}_4$  a Kotsalas a kol. [129] přisuzují pásy vibracím vazeb Ge-Ge modifikovaných do jednotek tetraedrů  $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$ . Nicméně, ve sklech s poměrem Ge:As = 1:2 se intenzita vibračních pásů zvyšuje v oblastech při 220  $\text{cm}^{-1}$  a 240  $\text{cm}^{-1}$  a ve sklech s poměrem Ge:As = 1:1 se intenzita zvyšuje v oblastech při 210  $\text{cm}^{-1}$  a 240  $\text{cm}^{-1}$ . Podle [130] vznikají vibrační pásy při 218  $\text{cm}^{-1}$  díky přítomnosti  $\text{S}_8$  kruhů. Vibrační pásy při 435  $\text{cm}^{-1}$  lze patrně přiřadit vibracím vazeb Ge-S ve struktuře hranově sdílených tetraedrů  $\text{GeS}_4$  [126] nebo vibracím kruhů Ge-S-Ge [127].

Tab. 2. Literární údaje Ramanova posunu pro systém Ge-As-S [126, 127].

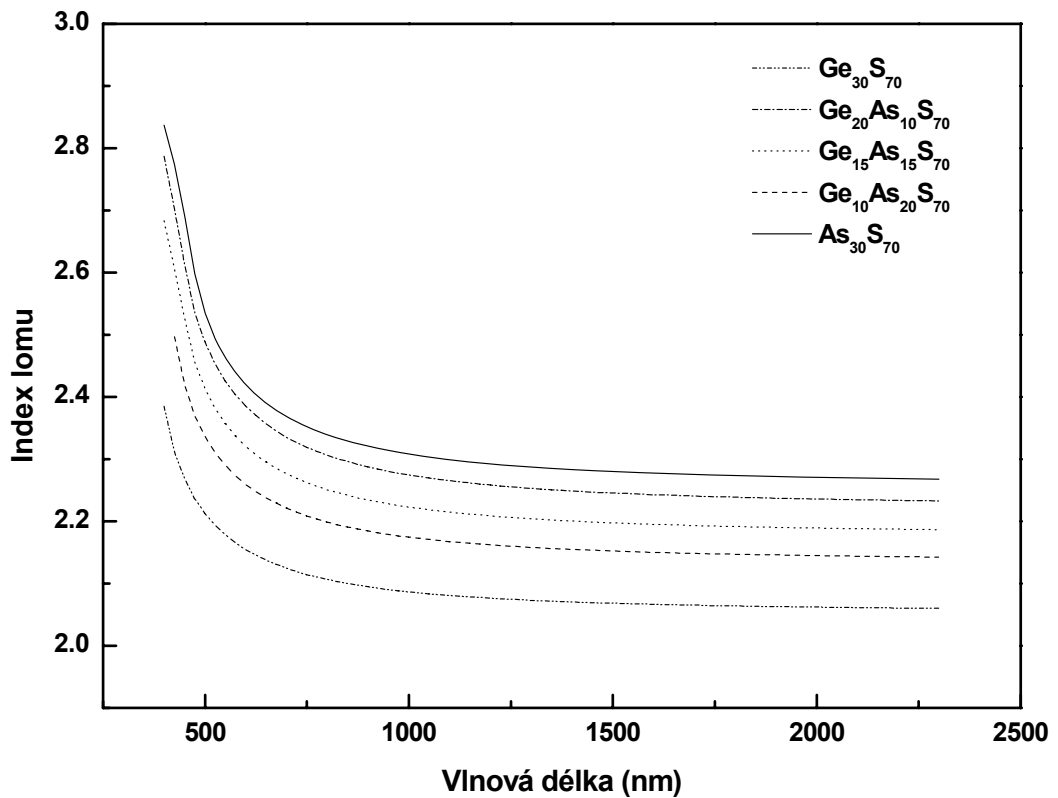
$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	strukturní jednotky
151	vibrace kruhů síry $\text{S}_8$
218	vibrace As-As v molekule $\text{As}_4\text{S}_4$
340	překryv pásů spojených se symetrickou vibrací pyramid $\text{AsS}_3$ a vrcholově sdílených tetraedrů $\text{GeS}_4$
345	symetrická valenční vibrace vrcholově sdílených tetraedrů $\text{GeS}_4$
430	vibrace hranově sdílených tetraedrů $\text{GeS}_4$ a kruhů Ge-S-Ge
473	vibrace S-S vazeb v kruzích $\text{S}_8$
490	vibrace S-S vazeb a jejich fragmentů $-(\text{S})_n$

### 3.3.1.2. Optické vlastnosti skel systému Ge-As-S

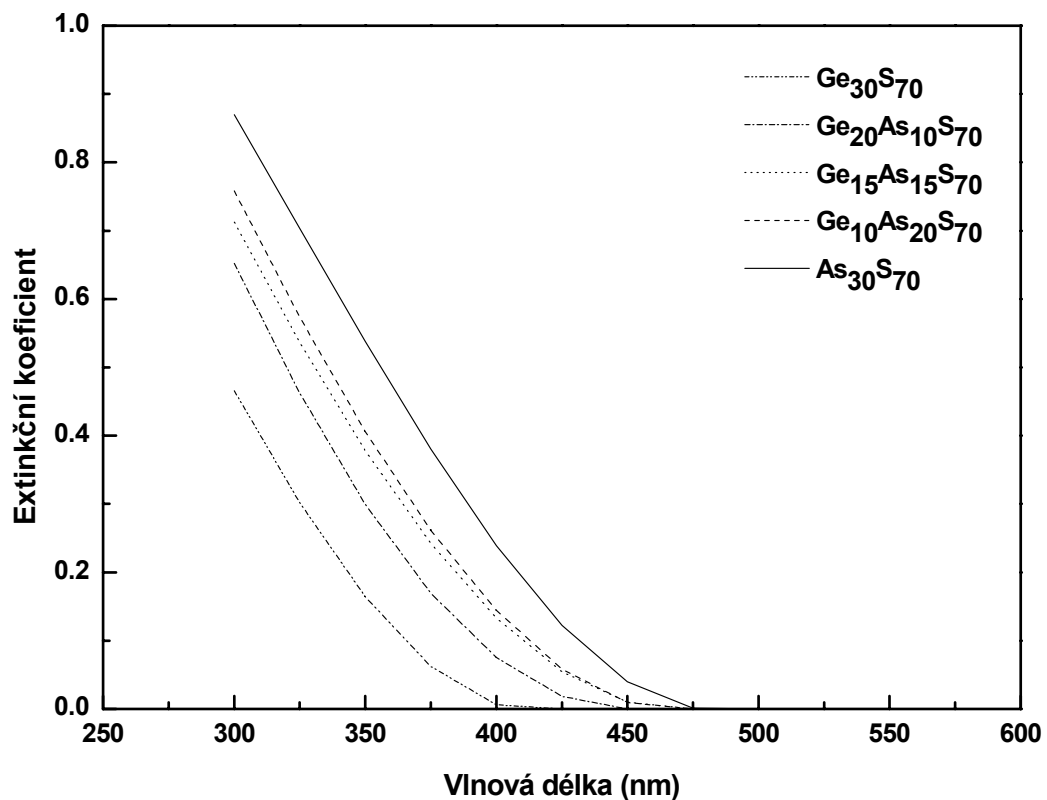
Ke studiu optických vlastností objemových chalcogenidových skel systému Ge-As-S byla použita metoda elipsometrické spektroskopie. Z elipsometrických měření byly získány spektrální závislosti indexu lomu  $n(\lambda)$  a spektrální závislosti extinkčních koeficientů  $k(\lambda)$  připravených objemových vzorků v neabsorbující oblasti dle Cauchyho modelu. Tato metoda byla také použita ke zjištění optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$ . Naměřená experimentální data byla v tomto případě fitována pomocí Tauc – Lorentzova modelu [131, 132].

Na Obr. 24. jsou průběhy spektrálních závislostí indexu lomu objemových vzorků chalcogenidových skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde  $x = 0, 10, 15, 20$  a 30 at.%. Na Obr. 25. jsou pak jim odpovídající průběhy spektrálních závislostí extinkčních koeficientů. S rostoucím obsahem arsenu v objemových sklech se zvyšují hodnoty

jejich indexu lomu. Index lomu s rostoucí vlnovou délkou exponenciálně klesá. Za konstantu pak považujeme hodnoty dlouhovlnného indexu lomu, tj. pro  $\lambda \rightarrow \infty$ . Hodnoty extinkčních koeficientů objemových skel v oblasti krátkovlnné absorpční hrany strmě klesají a posouvají se směrem k vyšším vlnovým délkám s rostoucím obsahem arsenu.



Obr. 24. Spektrální závislost indexu lomu objemových vzorků skel systému Ge-As-S.



Obr. 25. Spektrální závislost extinkčních koeficientů objemových vzorků skel systému Ge-As-S.

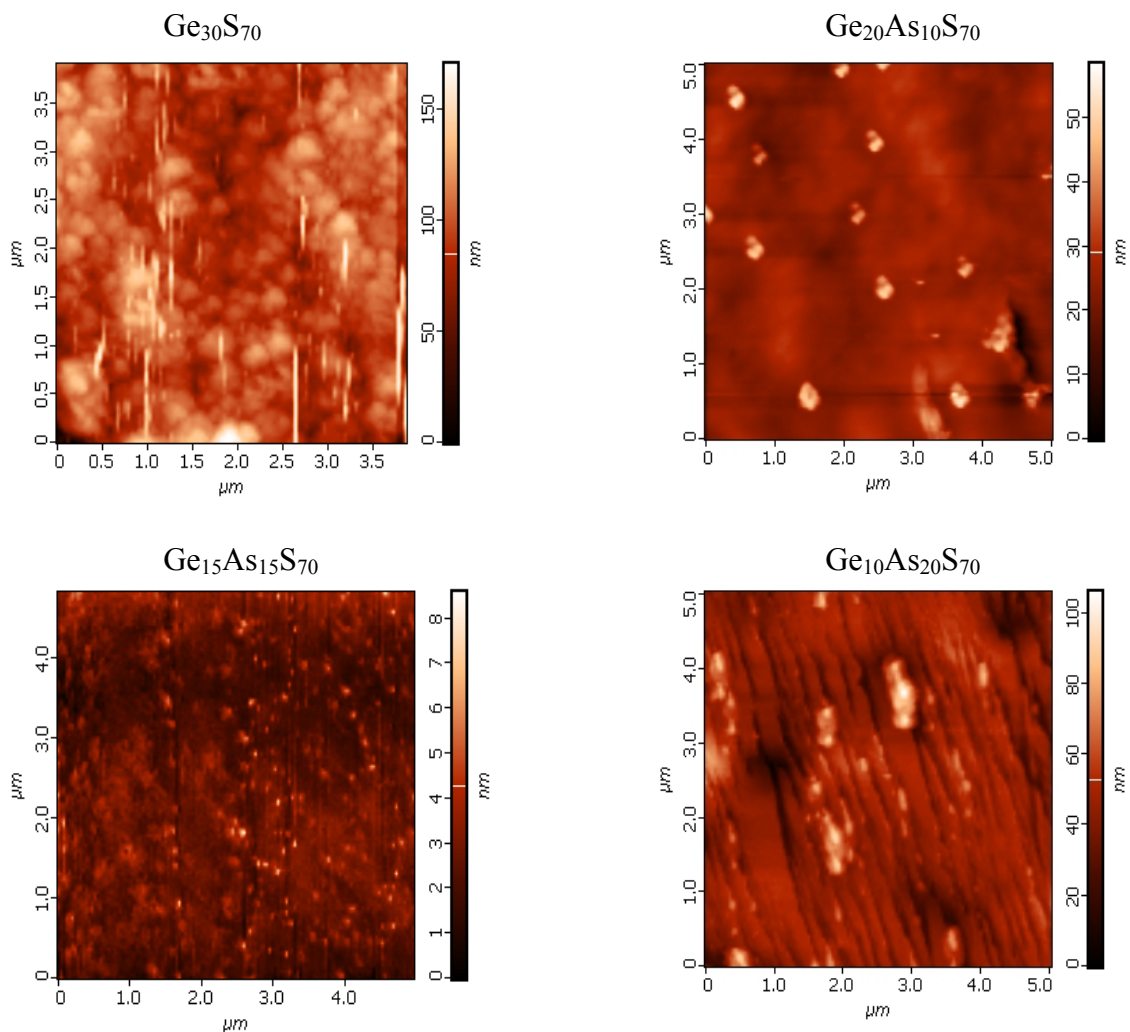
Hodnoty indexů lomu  $n$  se u objemových vzorků skel systému Ge-As-S zvyšují s rostoucím obsahem arsenu, hodnoty šířky optického zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  se naopak snižují jak je uvedeno v Tab. 3.

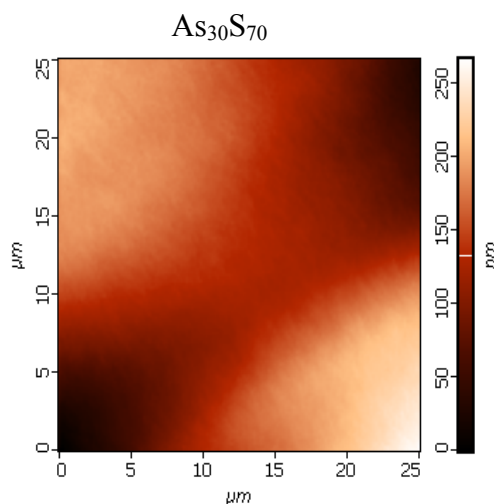
Tab. 3. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  a indexu lomu  $n$  uváděné pro vlnovou délku  $\lambda = 1550$  nm z elipsometrických měření.

system	$E_g^{opt}$ [eV]	$n$ [ $\lambda = 1550$ nm]
Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	3,01 ± 0,01	2,070 ± 0,01
Ge <sub>20</sub> As <sub>10</sub> S <sub>70</sub>	2,76 ± 0,01	2,153 ± 0,01
Ge <sub>15</sub> As <sub>15</sub> S <sub>70</sub>	2,69 ± 0,01	2,198 ± 0,01
Ge <sub>10</sub> As <sub>20</sub> S <sub>70</sub>	2,63 ± 0,01	2,243 ± 0,01
As <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	2,58 ± 0,005	2,281 ± 0,01

### 3.3.1.3. Analýza povrchu a termické vlastnosti skel systému Ge-As-S

Pro posouzení kvality povrchů a zobrazení struktury objemových skel systému Ge-As-S byla použita metoda mikroskopie atomárních sil AFM, která umožňuje studovat morfologii povrchu materiálů na mikro- a nanoměřítku. Pro měření byly vybrány téměř planoparalelní kousky objemových vzorků skel a měření probíhalo na jejich čerstvém lomu. Na Obr. 26. jsou snímky povrchů objemových skel z AFM měření. Ukazují, že povrch objemových vzorků skel  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  a  $\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$  má zrnitou strukturu. Ve sklech  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$  a  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{70}$  pozorujeme menší zrnitost a hrany jdoucí jedním směrem u  $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{70}$ . Sklo  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  se vyznačuje velmi hladkým povrchem lomu. Morfologie povrchu objemových vzorků skel systému Ge-As-S je ovlivněna nejen vlastní strukturou skel, ale i vznikem lomu vzorku.



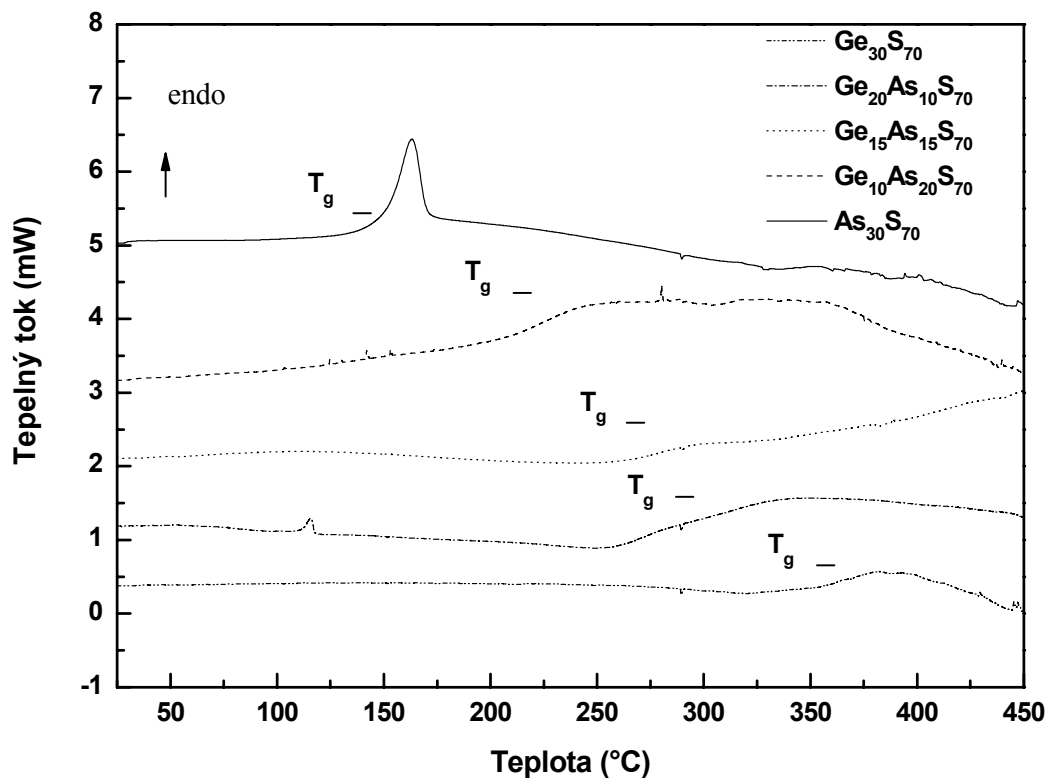


Obr. 26. AFM snímky povrchů objemových vzorků skel systému Ge-As-S.

Termické vlastnosti objemových skel systému Ge-As-S byly zkoumány metodou diferenciální skenovací kalorimetrie DSC ( $v = 5^{\circ}C$ ) v oblasti teplot  $T = 30 - 450^{\circ}C$ . Cílem měření bylo získat hodnoty teploty skelné transformace  $T_g$  jednotlivých objemových vzorků skel v závislosti na jejich složení. Hodnoty  $T_g$  z DSC měření uvádí Tab. 4. Na Obr. 27. jsou pak prezentovány DCS křivky skel systému Ge-As-S. Určení hodnot teplotních intervalů může být ovlivněno relativně nízkým množstvím analyzovaného materiálu ( $\sim 3$  mg), který byl pro měření vlisován do speciální hliníkové kapsle.

Tab. 4. Hodnoty  $T_g$  objemových vzorků chalkogenidových skel systému Ge-As-S.

složení	$T_g$ [ $^{\circ}C$ ] start
$Ge_{30}S_{70}$	359
$Ge_{20}As_{10}S_{70}$	291
$Ge_{15}As_{15}S_{70}$	271
$Ge_{10}As_{20}S_{70}$	229
$As_{30}S_{70}$	143



Obr. 27. DSC křivky objemových vzorků chalkogenidových skel systému Ge-As-S s vyznačenými oblastmi  $T_g$ .

### 3.3.2. Vlastnosti SC tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S

Tenké vrstvy chalkogenidových skel systému Ge-As-S byly připraveny z objemových vzorků systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde  $x = 0, 10, 15, 20$  a 30 at.% metodou spin-coating (viz kapitola 3.1.4.).

Při studiu vlastností SC vrstev se kladl důraz zejména na určení jejich optických vlastností a byl také zkoumán vliv teploty a expozice laserem na jejich změnu, tj. index lomu, tloušťka vrstev, opticky indukované tmavnutí a světlání, opticky indukovaná změna objemu temperovaných vrstev, především změna annealing-expozice s vlivem na morfologii povrchu tenkých vrstev.

Zde je potřeba zmínit, že se nepodařilo změřit Ramanova spektra ani termické vlastnosti SC vrstev pomocí metody DSC. Ramanova spektra vrstev se nepodařilo

změřit z důvodu dlouhodobé nedostupnosti přístroje provázeného technickými závadami, zatímco DSC měření nebylo možné realizovat z důvodu velmi malé tloušťky vrstev, kdy jejich seškrabáním nebylo možné dosáhnout navážky nutné pro korektní měření.

### 3.3.2.1. Složení SC vrstev systému Ge-As-S

Složení SC vrstev chalcogenidových skel systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$  bylo ověřeno pomocí spektrální rentgenové analýzy (Tab. 5.). Složení připravených tenkých vrstev je velmi blízké složení objemových skel. Na výsledek stanovení obsahu prvků v tenkých vrstvách může mít vliv natočení povrchu měřeného vzorku k detektoru. Pro zlepšení přesnosti stanovení koncentrace jednotlivých prvků byly použity tyto standardy: pro síru  $\text{CaSO}_4$ , pro arsen  $\text{InAs}$  a pro germanium elementární  $\text{Ge}$ . U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating se nepředpokládá zásadní změna složení oproti objemovým vzorkům, jestliže dojde k rozpuštění celé navážky materiálu rozpouštědlem.

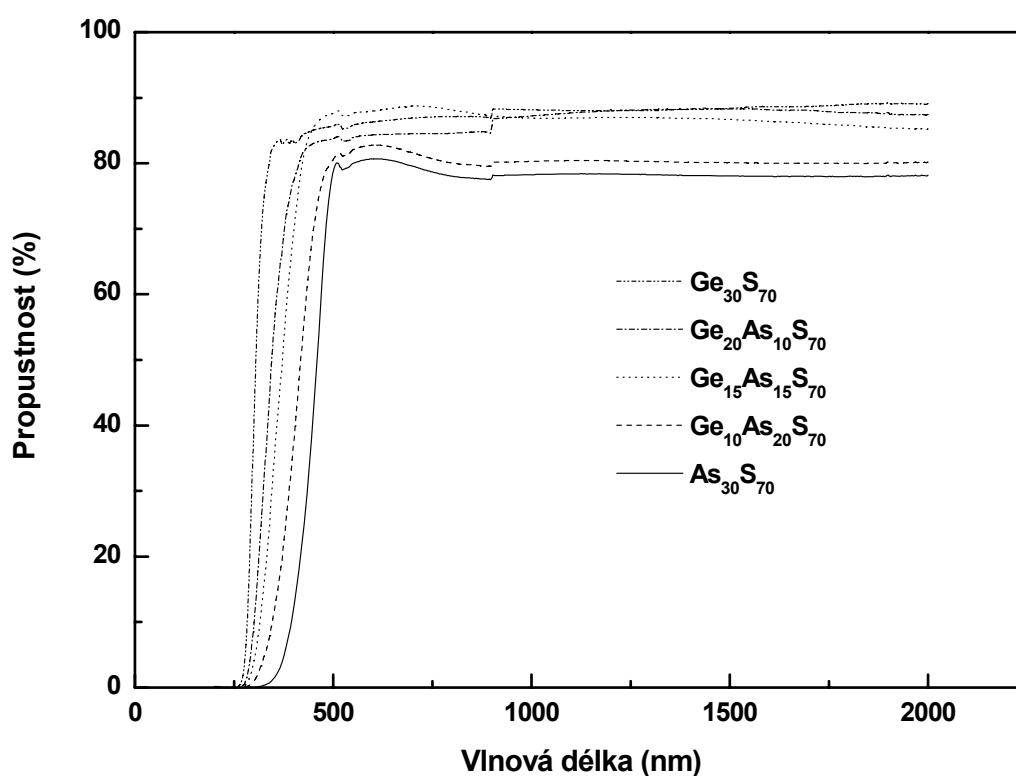
Tab. 5. Složení SC vrstev chalcogenidových skel systému Ge-As-S.

system	Ge [at.%]	As [at.%]	S [at.%]
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	30,63	-	69,37
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$	20,14	9,15	70,71
$\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$	13,78	15,02	71,20
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{70}$	8,78	20,85	70,37
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	-	28,87	71,13

### 3.3.2.2. Optické vlastnosti SC vrstev systému Ge-As-S

Optická propustnost SC tenkých vrstev chalcogenidových skel systému Ge-As-S byla měřena pomocí UV-VIS-NIR spektroskopie v oblasti jejich krátkovlnné absorpční hrany v rozsahu vlnových délek  $\lambda = 200\text{-}2000$  nm. Na Obr. 28. jsou spektra optické propustnosti stabilizovaných SC tenkých vrstev chalcogenidových skel systému Ge-As-S. S rostoucí koncentrací arsenu v tenkých vrstvách se posunuje poloha jejich krátkovlnné absorpční hrany směrem k vyšším vlnovým délkám. SC tenká vrstva o

složení  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  absorbuje přibližně v oblasti 250 nm, zatímco absorpce SC tenké vrstvy o složení  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  je pozorována přibližně v oblasti 400 nm. Ze spekter je také možné vysledovat snižující se propustnost vrstev s rostoucím obsahem arsenu ve SC tenkých vrstvách. To je důsledek rostoucího indexu lomu vrstev. Vzhledem k tloušťkové závislosti polohy absorpční hrany lze usuzovat na její posun pouze u vzorků s přibližně stejnou tloušťkou, což je v tomto případě splněno,  $d \sim 65 - 87$  nm (z elipsometrických měření). Hodnoty  $E_g^{opt}$  u tenkých vrstev nebyly určovány z propustnostních měření pro jejich malou tloušťku.



Obr. 28. Spektra optické propustnosti SC vrstev skel systému Ge-As-S stabilizovaných při 90°C po dobu 2 hodin.

Optické vlastnosti SC tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S byly studovány hlavně pomocí metody elipsometrické spektroskopie VASE. Cílem měření bylo získat spektrální závislosti indexu lomu a extinkčních koeficientů a také informaci o tloušťce vrstev. Pro účely rozlišení připravených vrstev podle následného postupu tepelné stabilizace se budou v textu nadále objevovat pojmy: SC vrstvy nestabilizované, stabilizované, temperované a exponované.



*stabilizace* – čerstvě připravené SC tenké vrstvy byly stabilizovány v sušárně při teplotě  $T = 90\text{ °C}$  po dobu 2 hodin

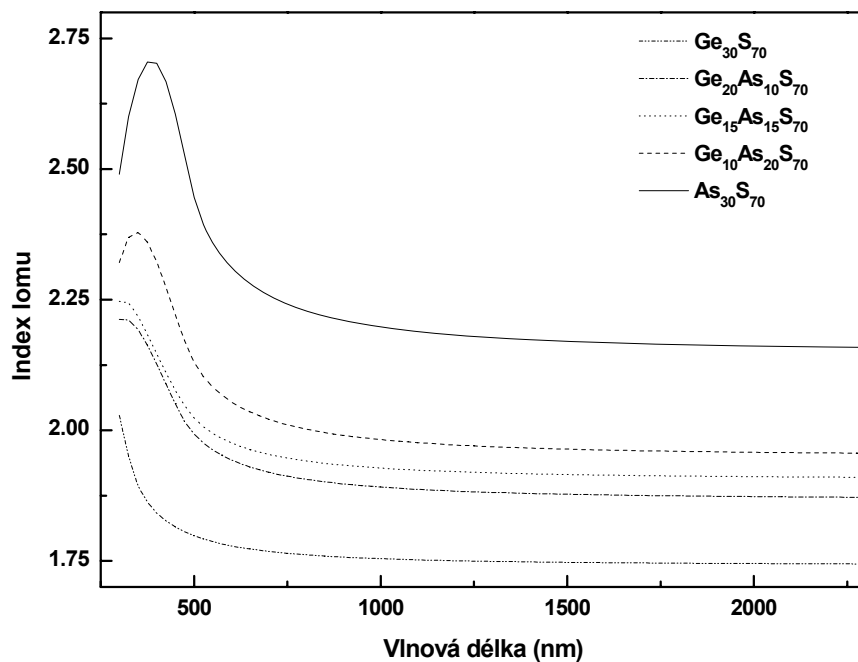
*temperace* – stabilizované SC tenké vrstvy byly temperovány v peci po dobu 1,5 hodiny při teplotách temperace  $T_{\text{ann}} \sim 0,9 \cdot T_g$  ( $T_g$  = teplota skelné transformace objemových skel získaná z DSC měření objemových vzorků), teploty  $T_{\text{ann}}$  a  $T_g$  jsou uvedeny v Tab. 6.

*expozice* – temperované tenké vrstvy byly exponovány pomocí  $\text{Ar}^+$  laseru s vlnovou délkou  $\lambda = 488\text{ nm}$  a intenzitou  $I = 50\text{ mW / cm}^2$  po dobu 2 hodin

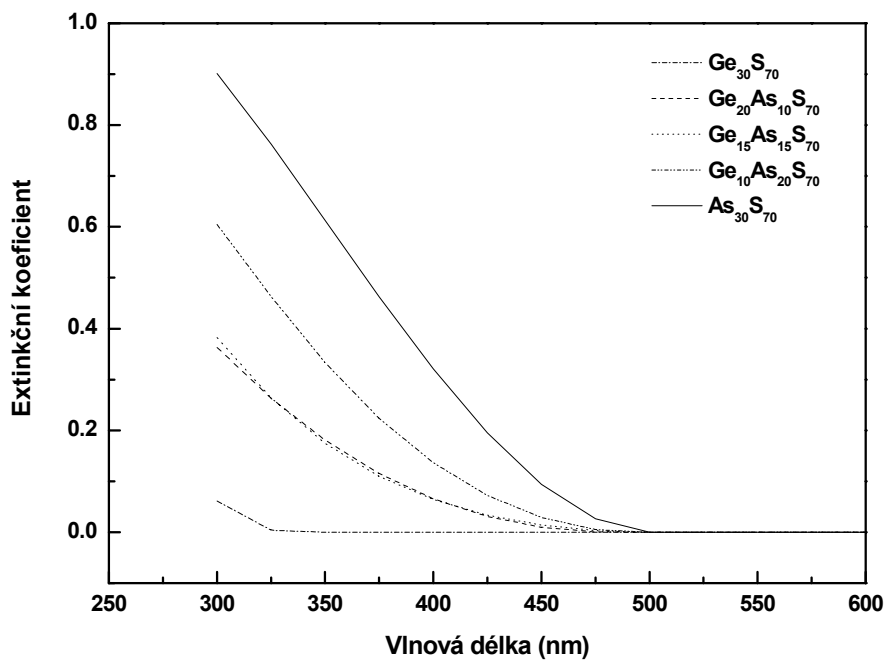
Tab. 6. Teploty skelné transformace a temperace pro SC vrstvy systému Ge-As-S.

<b>system</b>	<b><math>T_g</math> objemových skel [°C]</b>	<b><math>T_{\text{ann}}</math> [°C]</b>
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$	359	310
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$	291	250
$\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$	271	230
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{S}_{70}$	229	190
$\text{As}_{30}\text{S}_{70}$	143	120

Na Obr. 29. je ukázána spektrální závislost indexu lomu a na Obr. 30. je spektrální závislost extinkčních koeficientů stabilizovaných SC tenkých vrstev systému Ge-As-S. S rostoucím obsahem arsenu ve SC tenkých vrstvách obecně rostou hodnoty jejich indexu lomu stejně jako tomu bylo v případě objemových vzorků skel. Hodnoty indexu lomu vrstev pro vlnovou délku  $\lambda = 1550\text{ nm}$  jsou uvedeny v Tab. 7. Rozdíl hodnot indexu lomu  $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$  a  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  je  $\Delta n = 0,422$ . Hodnoty extinkčních koeficientů vrstev v oblasti krátkovlnné absorpční hrany strmě klesají a posouvají se k vyšším vlnovým délkám s rostoucím obsahem arsenu.



Obr. 29. Spektrální závislost indexu lomu stabilizovaných SC tenkých vrstev (při teplotě  $T = 90^{\circ}\text{C}$  po dobu 2 hodin) systému Ge-As-S.

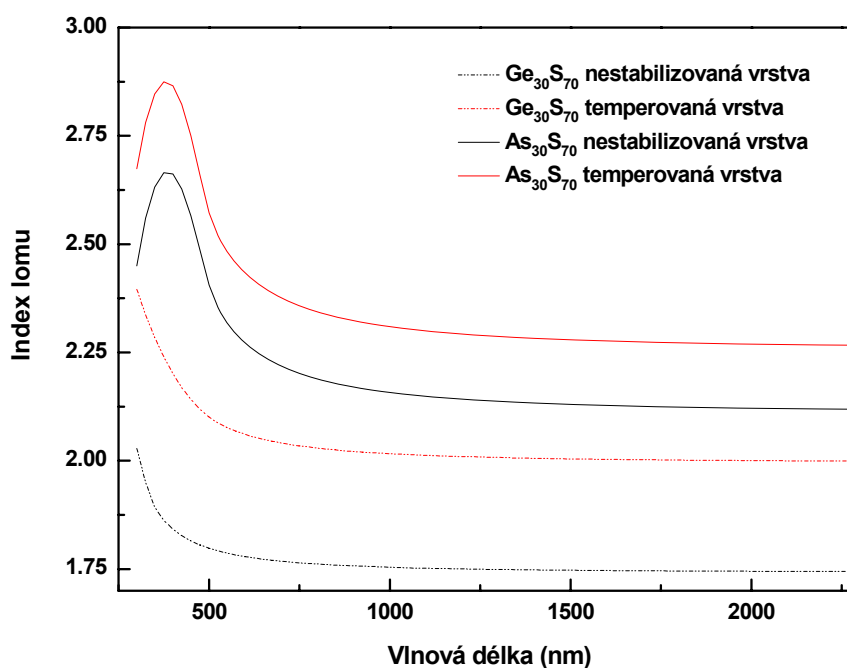


Obr. 30. Spektrální závislost extinkčních koeficientů stabilizovaných SC tenkých vrstev (při teplotě  $T = 90^{\circ}\text{C}$  po dobu 2 hodin) systému Ge-As-S.

Tab. 7. Hodnoty indexu lomu pro SC tenké vrstvy systému Ge-As-S (stabilizované, temperované a exponované) při vlnové délce  $\lambda = 1550$  nm uváděné s přesností  $\pm 0,01$ .

system	n (stabilizované)	n (temperované)	n (exponované)
Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	1,747	2,004	2,000
Ge <sub>20</sub> As <sub>10</sub> S <sub>70</sub>	1,877	2,014	2,011
Ge <sub>15</sub> As <sub>15</sub> S <sub>70</sub>	1,915	2,090	2,085
Ge <sub>10</sub> As <sub>20</sub> S <sub>70</sub>	1,963	2,209	2,215
As <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	2,169	2,278	2,257

Značné rozdíly v hodnotách indexu lomu SC tenkých vrstev můžeme pozorovat u vrstev temperovaných a stabilizovaných SC tenkých vrstev. Jak ukazuje Obr. 31., jsou tyto změny mimořádné. Při vlnové délce  $\lambda = 1550$  nm jsou hodnoty indexu lomu pro temperovanou SC vrstvu As<sub>3</sub>S<sub>70</sub> 2,278 a pro nestabilizovanou vrstvu 2,129. Temperovaná SC vrstva Ge<sub>30</sub>S<sub>70</sub> má index lomu 2,004 a nestabilizovaná vrstva 1,747. Rozdíl v indexech lomu vrstev As<sub>3</sub>S<sub>70</sub> je tedy  $\Delta n = 0,149$  a pro vrstvy Ge<sub>30</sub>S<sub>70</sub> je rozdíl dokonce  $\Delta n = 0,257$ . Důvody budou diskutovány v části diskuze.



Obr. 31. Spektrální závislost nestabilizovaných a temperovaných SC vrstev systému Ge<sub>30</sub>S<sub>70</sub> a As<sub>30</sub>S<sub>70</sub>.

Z elipsometrických měření jsme také získali užitečné informace o tloušťce SC vrstev systému Ge-As-S. Změny tloušťky  $d$  ve studovaných materiálech jsou uvedeny pro stabilizované, temperované a exponované SC vrstvy v Tab. 8. Hodnoty  $\Delta d$  uvádějí procentuální změnu tloušťky před a po expozici SC vrstev systému Ge-As-S. Značné rozdíly v tloušťce stabilizovaných a temperovaných vrstev jsou způsobeny uvolňováním zbytkového rozpouštědla (butylaminu) z tenkých vrstev při temperaci. Rozdíl tloušťky mezi temperovanou a exponovanou vrstvou je minimální.

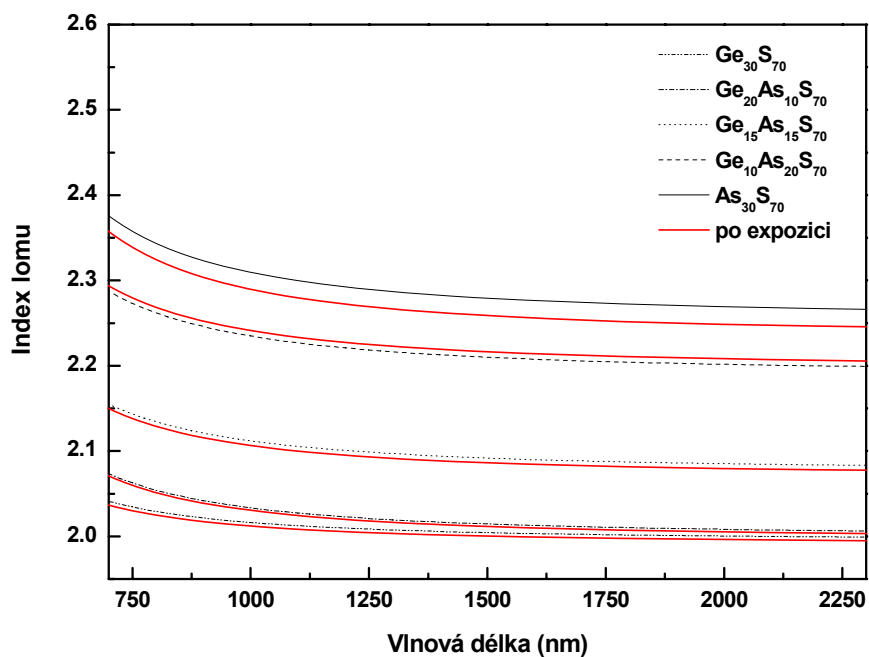
Tab. 8. Tloušťka stabilizovaných, temperovaných a exponovaných SC vrstev systému Ge-As-S uváděné s přesností  $\pm 0,2$  nm.

system	d (stabilizované) [nm]	d (temperované) [nm]	d (exponované) [nm]	$\Delta d$ [%]
Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	84,0	39,9	40,1	0,50
Ge <sub>20</sub> As <sub>10</sub> S <sub>70</sub>	68,1	55,7	55,8	0,18
Ge <sub>15</sub> As <sub>15</sub> S <sub>70</sub>	86,9	55,3	55,5	0,36
Ge <sub>10</sub> As <sub>20</sub> S <sub>70</sub>	58,3	33,9	33,8	0,29
As <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	45,5	37,7	35,9	4,77

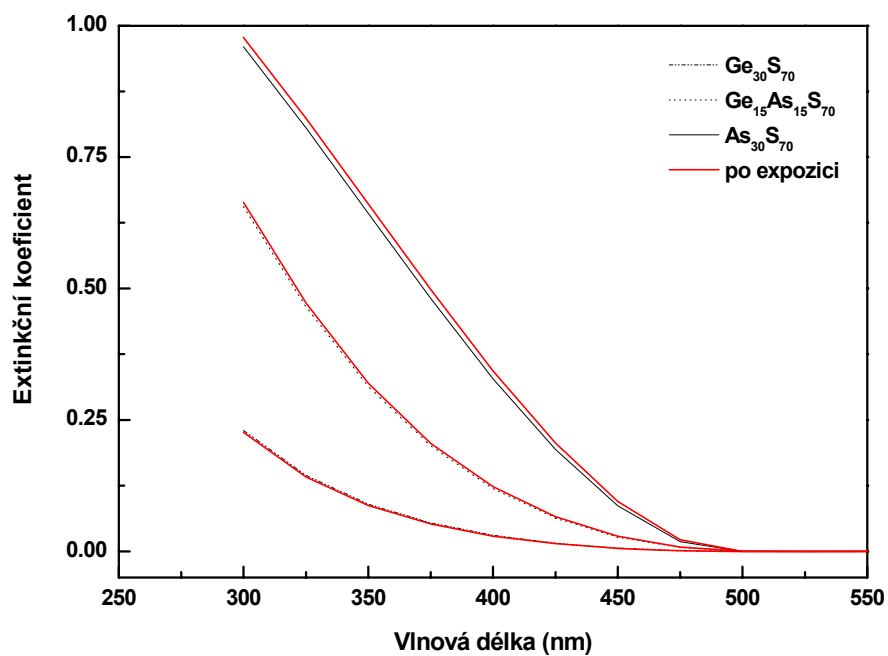
Obr. 32. ukazuje spektrální závislost indexu lomu SC vrstev temperovaných (černé křivky) a SC vrstev exponovaných (červené křivky). Ze spekter je vidět, že hodnoty indexu lomu jsou pro temperované SC vrstvy vyšší než hodnoty indexu lomu pro exponované tenké vrstvy (s výjimkou složení Ge<sub>10</sub>As<sub>20</sub>S<sub>70</sub>), což dokládá i Tab. 7., kde jsou hodnoty indexu lomu pro SC tenké vrstvy stabilizované, temperované i exponované uváděny pro vlnovou délku  $\lambda = 1550$  nm.

Vlivem expozice laserem může docházet u tenkých vrstev chalkogenidových skel systému Ge-As-S k jevům opticky indukovaného světlání (viz kapitola 2.2.4.), což se projevuje změnou hodnot indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev před a po expozici. V případě SC vrstev systému Ge-As-S bylo pozorováno opticky indukované světlání po expozici vrstev se složením Ge<sub>30</sub>S<sub>70</sub>, Ge<sub>20</sub>As<sub>10</sub>S<sub>70</sub>, Ge<sub>15</sub>As<sub>15</sub>S<sub>70</sub> a As<sub>30</sub>S<sub>70</sub>, pouze u složení Ge<sub>10</sub>As<sub>20</sub>S<sub>70</sub> bylo pozorováno opticky indukované tmavnutí.

Hodnoty extinkčních koeficientů vrstev před expozicí SC vrstev jsou nepatrně nižší než hodnoty získané z elipsometrického měření SC tenkých vrstev po expozici laserem, což ukazuje jejich spektrální závislost na Obr. 33.



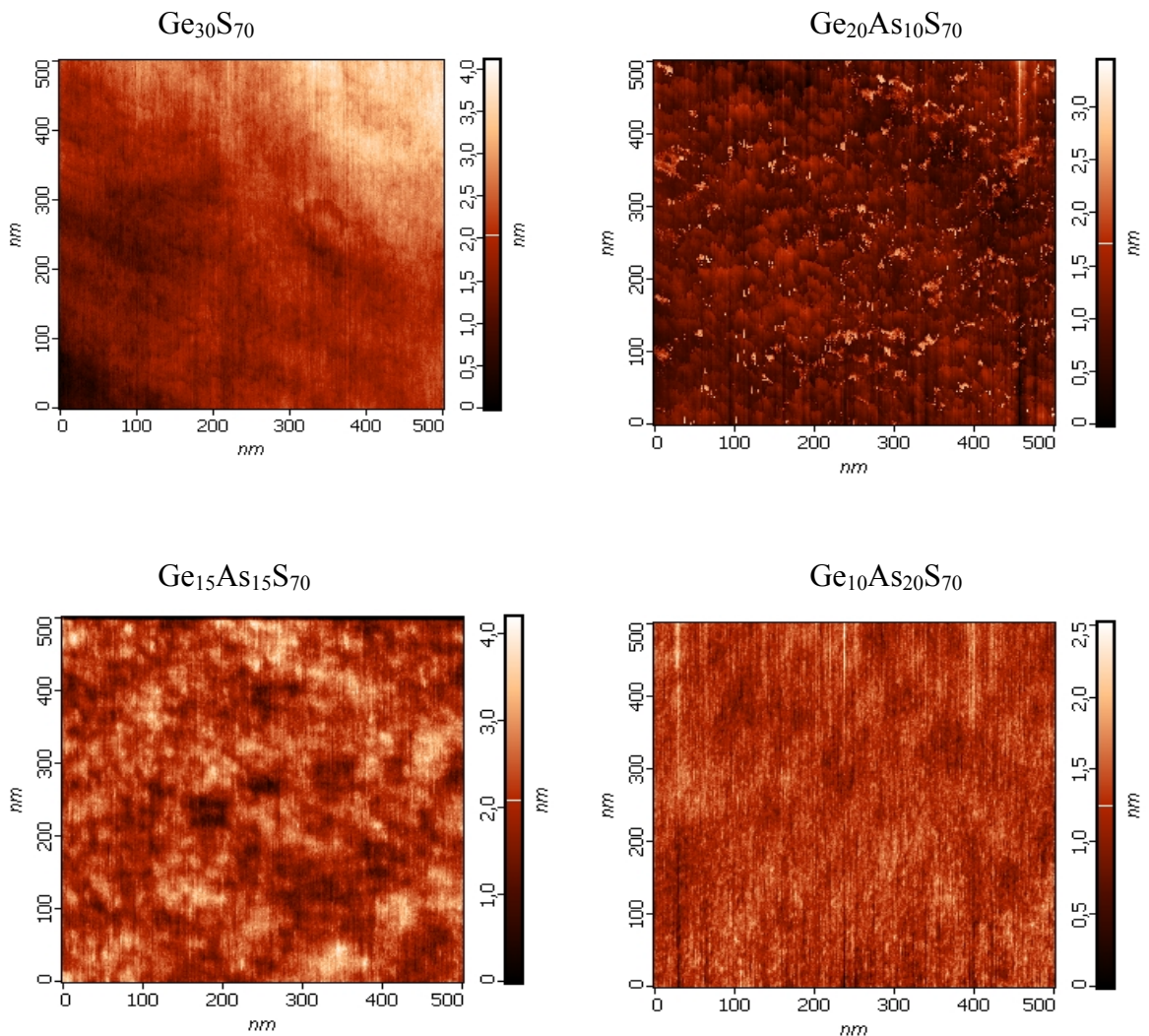
Obr. 32. Spektrální závislost indexu lomu temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S (při teplotě  $T \sim 0,9.T_g^\circ\text{C}$  po dobu 90 minut) před a po expozici  $\text{Ar}^+$  laserem.

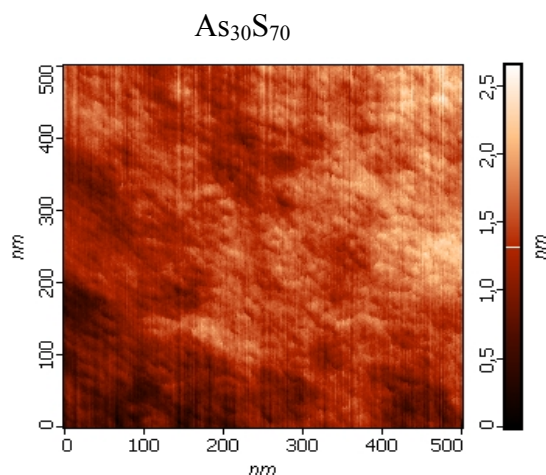


Obr. 33. Spektrální závislost extinkčních koeficientů temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S (při teplotě  $T \sim 0,9.T_g^\circ\text{C}$  po dobu 90 minut) před a po expozici  $\text{Ar}^+$  laserem.

### 3.3.2.3. Analýza struktury povrchu SC tenkých vrstev

Pro posuzování kvality povrchů SC tenkých vrstev systému Ge-As-S byla použita metoda AFM. Pro zjištění kvality povrchu byly měřeny vrstvy deponované na Si. Obr. 34. ukazuje AFM snímky povrchů stabilizovaných SC vrstev systému  $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ . Ze snímků je vidět, že všechny SC vrstvy mají relativně hladký povrch, pouze u tenkých vrstev  $\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$  a  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  můžeme nalézt různé prohlubně nebo shluky o velikosti 50-100 nm popř. doménovou strukturu u vrstev se složením  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$ . Hladkému povrchu vrstev také odpovídají relativně nízké hodnoty povrchové hrubosti vrstev  $S_q$ . Hodnoty hrubosti  $S_q$  vyjadřují střední relativní výchylku AFM hrotu od proložené roviny. Tab. 9. uvádí konkrétní hodnoty povrchové hrubosti vrstev  $S_q$  pro stabilizované, temperované a exponované SC vrstvy systému Ge-As-S.





Obr. 34. AFM snímky stabilizovaných (při teplotě  $T = 90^{\circ}C$  po dobu 2 hodin) SC tenkých vrstev systému Ge-As-S.

Tab. 9. Hodnoty povrchové hrubosti vrstev  $S_q$  [nm] pro stabilizované, temperované a exponované SC vrstvy skel systému Ge-As-S uváděné s přesností  $\pm 0,01$  nm.

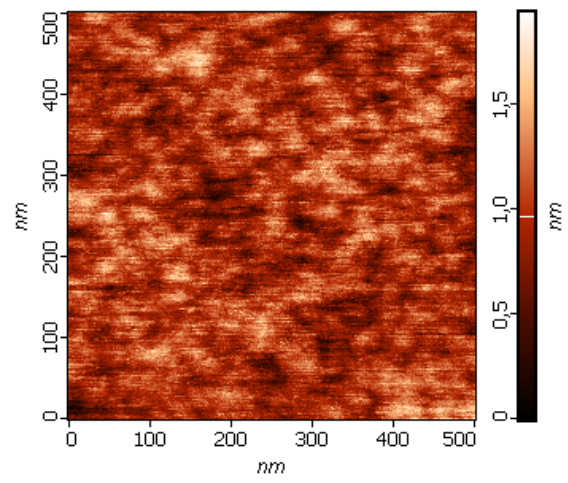
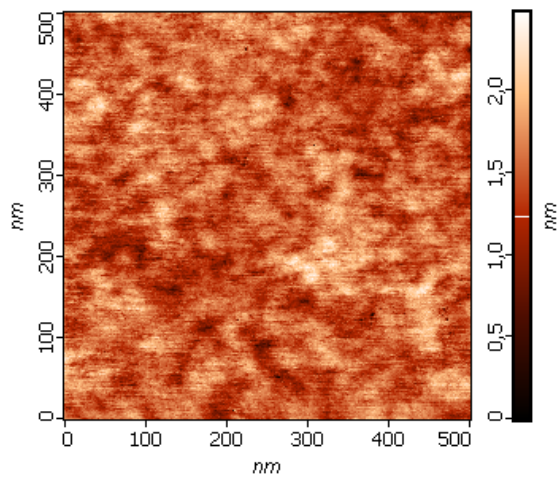
<b>systém</b>	<b><math>S_q</math> (stabilizované)</b> <b>[nm]</b>	<b><math>S_q</math> (temperované)</b> <b>[nm]</b>	<b><math>S_q</math> (exponované)</b> <b>[nm]</b>
$Ge_{30}S_{70}$	0,23	0,24	0,23
$Ge_{20}As_{10}S_{70}$	0,35	0,29	0,48
$Ge_{15}As_{15}S_{70}$	0,39	0,27	0,20
$Ge_{10}As_{20}S_{70}$	0,25	0,21	0,28
$As_{30}S_{70}$	0,35	0,30	0,38

Hodnoty hrubosti uvedené v Tab. 9. odpovídají AFM měření ve střední části vzorků SC tenkých vrstev. Hrubosti měřené v okrajových částech vzorků jsou nepatrně vyšší. Například pro stabilizovanou SC vrstvu systému  $Ge_{15}As_{15}S_{70}$  je na okraji hodnota  $S_q = 0,65$  nm oproti měření ve střední části, kde je  $S_q = 0,39$  nm. Pro systém  $As_{30}S_{70}$  jsou hodnoty  $S_q = 0,96$  nm na okraji vrstvy a  $S_q = 0,35$  nm ve střední části vrstvy.

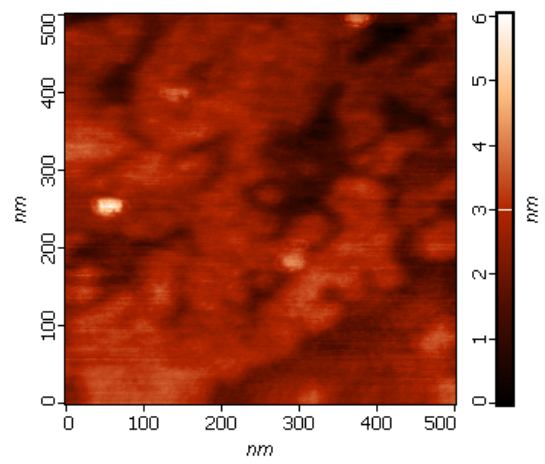
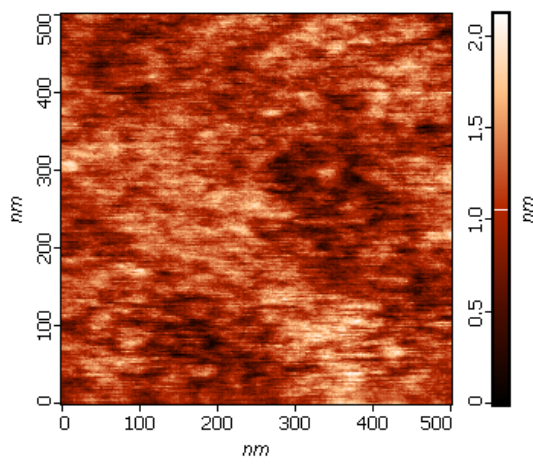
Na Obr. 35. jsou vždy vedle sebe zobrazeny AFM snímky SC tenkých vrstev systému  $Ge_xAs_{30-x}S_{70}$  temperovaných (před expozicí) a exponovaných (po expozici). Změna hrubosti temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S je nevýrazná.



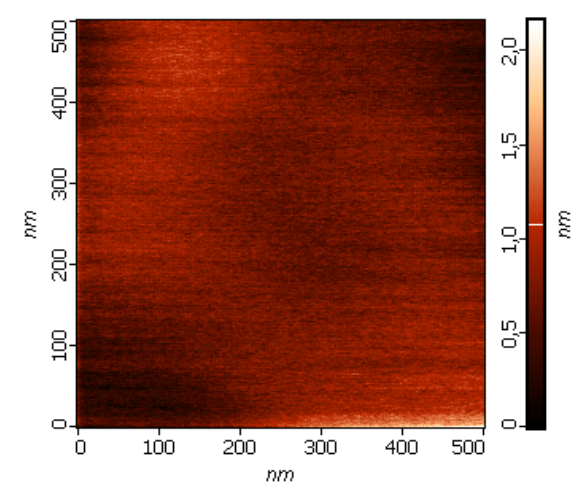
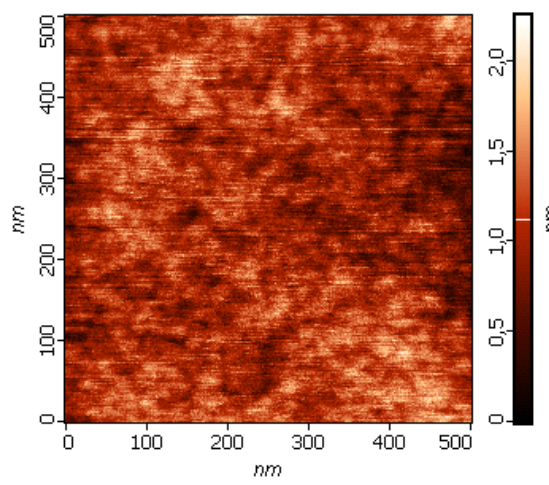
$\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$



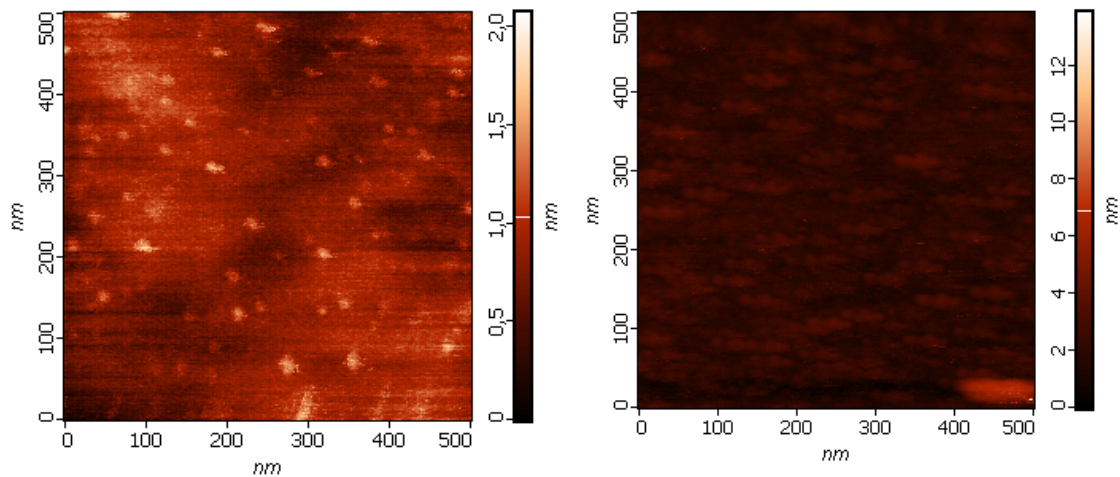
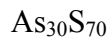
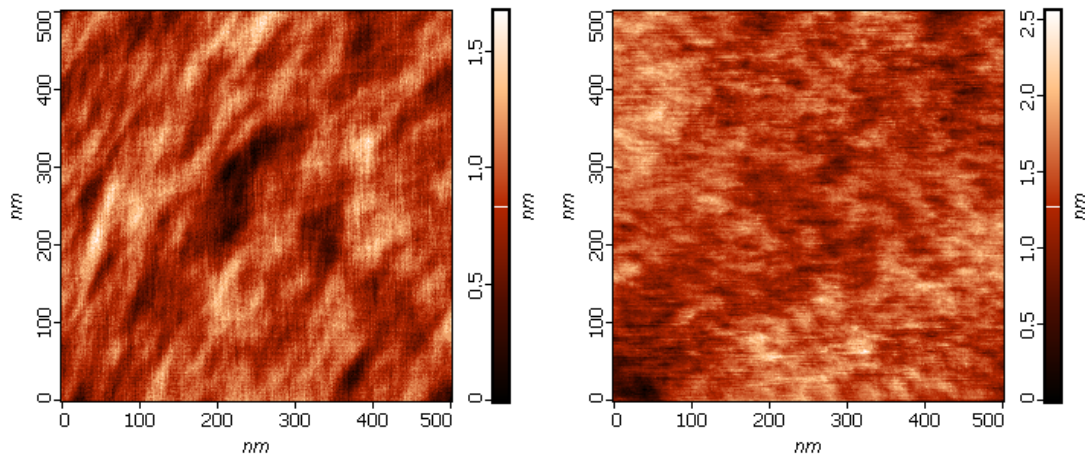
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{S}_{70}$



$\text{Ge}_{15}\text{As}_{15}\text{S}_{70}$







Obr. 35. AFM snímky SC tenkých vrstev o složení systému Ge-As-S před a po expozici  $\text{Ar}^+$  laserem.

Hodnoty hrubosti  $S_q$  stabilizovaných, temperovaných a exponovaných SC tenkých vrstev vyhodnocené z AFM měření byly porovnány s hodnotami hrubosti  $S_{EMA}$ , které jsme získali z měření pomocí elipsometrické spektroskopie. Tyto hodnoty jsou vyšší, protože optická hrubost se modeluje jako vrstva sestávající se z 50% daného materiálu a 50% vzduchu. Tyto výsledky jsou uvedeny v Tab. 10., která prezentuje hodnoty hrubosti z elipsometrické spektroskopie s přesností  $\pm 0,2$  nm.

Tab. 10. Hodnoty hrubosti  $S_{EMA}$  [nm] měřené elipsometrickou spektroskopií uváděné s přesností  $\pm 0,2$  nm.

<b>system</b>	<b><math>S_{EMA}</math> (stabilizované)</b> <b>[nm]</b>	<b><math>S_{EMA}</math> (temperované)</b> <b>[nm]</b>	<b><math>S_{EMA}</math> (exponované)</b> <b>[nm]</b>
Ge <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	1,13	8,89	8,75
Ge <sub>20</sub> As <sub>10</sub> S <sub>70</sub>	3,93	2,04	2,16
Ge <sub>15</sub> As <sub>15</sub> S <sub>70</sub>	2,66	4,00	3,73
Ge <sub>10</sub> As <sub>20</sub> S <sub>70</sub>	0,00	3,96	4,20
As <sub>30</sub> S <sub>70</sub>	0,00	3,71	4,68

## 4. DISKUZE

V předchozí části byly shrnuty výsledky studia vlastností chalkogenidových skel systému Ge-As-S a tenkých vrstev deponovaných metodou „spin-coating“ z roztoků těchto skel rozpuštěných v butylaminu.

U objemových vzorků skel systému Ge-As-S byly studovány především: složení (EDAX), struktura (Ramanova spektroskopie), termické vlastnosti –  $T_g$  (DSC), optické vlastnosti (spektrální elipsometrie) a hrubost povrchu v lomu (AFM).

Zjištěné hodnoty složení objemových vzorků připravených skel byly velmi blízko požadovanému složení (viz Tab. 1.). Složení skel bylo voleno v oblasti sklotvornosti (Obr. 9.) s 10 % nadbytkem síry oproti  $As_2S_3$  a zhruba 3 % nadbytkem oproti  $GeS_2$ . Mírný nadbytek aniontu v chalkogenidu významně přispívá ke zlepšení rozpustnosti materiálu v rozpouštědlech typu aminů [133]. S ohledem ke složení připravených vzorků skel systému Ge-As-S (nadstechiometrie síry) nebylo následně možno očekávat u tenkých vrstev tak zásadní opticky indukované změny struktury, tloušťky a indexu lomu vrstev, jaké byly popsány v literatuře [134] u tenkých vrstev Ge-As-S deponovaných metodou termického napařování.

Ramanova spektra připravených skel ukázala přítomnost vibračních pásů strukturních jednotek odpovídajících vazbám Ge-S ( $345\text{ cm}^{-1}$ ,  $GeS_{4/2}$ ;  $435\text{ cm}^{-1}$ ,  $GeS_4$  + Ge-S-Ge), As-S ( $340\text{ cm}^{-1}$ ,  $AsS_{3/2}$ ), As-As ( $219\text{ cm}^{-1}$ ,  $As_4S_4$ ) a S-S ( $S_8$  a  $-(S)_n^-$ , 155, 475 a  $495\text{ cm}^{-1}$ ), viz Tab. 2. Intenzity jednotlivých pásů se liší se změnou složení skel jak bylo popsáno v experimentální části. Tedy např. s rostoucím obsahem arsenu ve sklech roste intenzita pásů odpovídající strukturním jednotkám s obsahem arsenu, zejména pyramidám  $AsS_{3/2}$  na úkor pásů příslušejících vazbám Ge-S v tetraedrech  $GeS_{4/2}$ . Dále roste intenzita pásu S-S vazeb v řetězcích síry při  $475\text{ cm}^{-1}$ . Naopak s rostoucím obsahem germania ve sklech klesají intenzity pásů nepravých vazeb typu As-As a S-S a roste intenzita pásů při  $435\text{ cm}^{-1}$ , tedy vazeb Ge-S v jednotkách  $GeS_4$  + Ge-S-Ge. Je třeba poznamenat, že vyhodnocení Ramanových spekter tohoto systému je nesnadné z důvodu překryvu vibračních pásů odpovídajících dvěma nejčastěji zastoupeným vazbám, tj. As-S v pyramidách  $AsS_{3/2}$  a Ge-S v tetraedrech  $GeS_{4/2}$ . Ve spektrech je ovšem vzájemná změna poloh jednotlivých vibračních pásů strukturních jednotek dobře patrná.

Vzhledem k tomu, že Ramanova spektra tenkých vrstev nebyla měřena z výše uvedeného důvodu, lze pouze připomenout důležité specifikum vrstev deponovaných

metodou spin-coating a to, že struktura objemových vzorků je obvykle ve struktuře vrstev v zásadě zachována. Oproti vrstvám chalkogenidů deponovaným vakuovými metodami totiž nedochází k převedení materiálu skla do kapalné a následně plynné fáze a k procesu následné kondenzace par na substrátu. Tyto procesy vedou obvykle k formování různých částic stabilních v plynné fázi. Ty pak lze očekávat ve struktuře výsledné vrstvy. Tyto strukturní jednotky, jejichž vznik umožňují právě vysoké energie při depozici, jsou pak také mnohdy příčinou fázové separace pozorované u takto připravených vrstev [135]. Ve struktuře vrstev připravených metodou spin-coating obvykle pozorujeme strukturní jednotky přítomné v objemových vzorcích skel, které se obvykle po syntéze temperují a tedy v nich nelze nacházet strukturní jednotky energeticky tak velice vzdálené od rovnovážného stavu jako ve vakuově připravených vrstvách.

Při studiu termických vlastností objemových vzorků chalkogenidových skel byly stanoveny hodnoty teplot skelné transformace  $T_g$ . Určení těchto hodnot je velice důležité pro určení teplot „annealingu“, tj. temperování tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. A to také s ohledem na skutečnost, že u připravených vrstev nebylo možné hodnoty jejich  $T_g$  určit pro malou hmotnost navážky po seškrabání těchto velmi tenkých vrstev. Jak je uvedeno v Tab. 6., s rostoucím obsahem germania ve vrstvách se zásadně zvyšuje teplota skelné transformace skel ze 143 °C pro  $As_{30}S_{70}$  na 359 °C pro  $Ge_{30}S_{70}$ . Proto se zásadně liší i teplota temperování vrstev, která byla stanovena na  $T_{ann} \sim 0,9.T_g$ . Temperování objemových vzorků skel a připravených vrstev chalkogenidů se provádí zejména z důvodu relaxace struktury těchto materiálů směrem blíže k termodynamické rovnováze (tzn. že skla a amorfní vrstvy jsou termodynamicky nerovnovážné, tzv. metastabilní systémy). Nerovnovážnou strukturu čerstvě připravených chalkogenidů odstraněnou temperováním již nelze znovu obnovit. Jedná se tedy o irreverzibilní děj. Změna vlastností, která doprovází změnu struktury chalkogenidů, tj. při ději čerstvě připravená – temperovaná vrstva je často velice výrazná, např. lze zaznamenat změnu indexu lomu u tenkých vrstev materiálu a to i v řádu 0,1-0,2. Jev je spjat nejpravděpodobněji se změnou v koncentraci vazeb v systému a tedy následnou změnou optické šířky zakázaného pásu materiálu. U vrstev se přidává změna jejich objemu doprovázející přeuspořádání vazebných poměrů, případně zhutnění sloupcově „rostlých“, zejména vakuově deponovaných, vrstev. U vrstev připravených metodou spin-coating ovšem nelze hovořit v pravém smyslu slova o čerstvě připravených vrstvách. Díky depozici těchto vrstev z roztoků obsahují

„čerstvě“ deponované vrstvy značný podíl rozpouštědla (až 8 wt. % u As-S) [136], proto je nutné tyto vrstvy temperovat na teploty nad bod varu rozpouštědla, což představuje v případě některých materiálů (např. As-S) již jejich annealing. Temperování na teplotu  $T_{\text{ann}} \sim 0,9 \cdot T_g$  přináší SC vrstvám fyzikálně-chemické vlastnosti, např. optické, blízké hodnotám objemových vzorků, ze kterých byly připraveny.

Morfologie povrchu objemových vzorků připravených skel byla studována na lomu vzorků (Obr. 26.) a odhalila přítomnost různých artefaktů, které mohou souviset například s nerovnostmi lomu, lokálním zvrásněním povrchu vzorku díky pnutí při rozlomení skla, případně indikovat mírnou fázovou separaci skel atd. Nutno podotknout, že studium povrchových vlastností objemových vzorků skel je komplikované a limituje ho příprava vzorku. Jak se ukázalo, není totiž možné použít broušení a leštění povrchu vzorku, neboť tyto procedury zanechávají na povrchu vzorků rýhy, které znemožňují měření. Zkoumání morfologie povrchu má proto zásadnější význam u vrstev, kde lze případně vysledovat i změny morfologie materiálů, např. před a po strukturních změnách (annealing-expozice).

U tenkých vrstev systému Ge-As-S připravených metodou spin-coating byly studovány kromě složení (EDAX) zejména optické vlastnosti (UV-VIS-NIR a elipsometrická spektroskopie) a hrubost povrchu v lomu (AFM). Byla sledována především změna indexu lomu vrstev, jejich tloušťka a povrchová hrubost a to s ohledem na teplotu stabilizace vrstev. Dalším předmětem měření bylo studium změn indexu lomu a povrchové hrubosti vrstev před a po expozici temperovaných vrstev  $\text{Ar}^+$  laserem.

Složení připravených vrstev systému Ge-As-S v zásadě odpovídalo předpokládaným hodnotám (Tab. 5.) a také hodnotám složení připravených objemových vzorků. To je v souladu s předpokladem, že složení vrstev kopíruje složení objemových vzorků, jestliže dojde k úplnému rozpuštění skla v použitém rozpouštědle. Protože depozice vrstev je nízkoteplotní, nelze předpokládat fázovou separaci, případně změnu složení díky vyšší těkavosti některé z fází jak je známo u vakuově deponovaných vrstev. Jak již bylo zmíněno, „čerstvě“ připravené vrstvy obsahují značný podíl rozpouštědla. To je ve vrstvách zachyceno volně, tj. v pórech a prostorech mezi klastry chalkogenidu, dále pak fyzikálně vázané jako obal klastrů a chemicky vázané přímo na klastry chalkogenidu, tj. interakce  $-\text{NH}_2$  skupin aminu se sklem [133, 137]. Při tepelné stabilizaci SC vrstev pak dochází k postupnému odpařování aminu volně a fyzikálně vázaného. Odstranění chemicky vázaného rozpouštědla je velice obtížně dosažitelné

zejména u vrstev typu As-S, jejichž teplotní odolnost je relativně nízká. V práci [138] byla studována velikost nano-klastrů chalkogenidového skla As-S v roztocích butylaminu o různé koncentraci a dále diskutován vztah mezi jejich velikostí a velikostí „domén“ pozorovaných v povrchové morfologii následně deponovaných SC vrstev. Bylo také pozorováno prolínání (slinutí) domén na povrchu vrstev s rostoucí teplotou SC vrstev, což je zřejmě důsledkem postupného odpařování zbytkových rozpouštědel z vrstvy. Zdá se tedy, že proces odpařování rozpouštědel ze SC vrstev je v zásadě rovnovážný, tj. pro každou teplotu annealingu existuje jistý podíl neodstraněných zbytkových rozpouštědel. Vzhledem k bodu varu butylaminu (78 °C) se odpařuje volně vázané rozpouštědlo v oblasti teplot  $T = 70-90$  °C a obsah rozpouštědla ve vrstvě klesá, nicméně při těchto teplotách zůstává stále relativně vysoký, což má vliv na kvalitu vrstev, jejichž vlastnosti jsou stále daleko od hodnot očekávaných pro „čistý“ chalkogenid. Například index lomu takových SC vrstev je výrazně nižší ( $n = 1,4$ ) vlivem přítomnosti rozpouštědla v jejich struktuře. K téměř úplnému odstranění aminu dochází až při teplotách nad  $T = 120$  °C. To je ale již pro vrstvy o složení  $As_{30}S_{70}$  teplota annealingu, neboť její  $T_g = 145$  °C. Obr. 31. dokumentuje zásadní změnu indexu lomu pro temperované SC vrstvy o složení  $As_{30}S_{70}$  a  $Ge_{30}S_{70}$ . Po temperování na teploty  $T_{ann}$  jsou hodnoty indexu lomu vrstev velice blízké hodnotám naměřených pro objemové vzorky skel.

V textu práce jsou ukázány spektrální závislosti indexu lomu SC vrstev po stabilizaci při teplotě  $T = 90$  °C po dobu 2 hodiny (Obr. 29.) a po temperaci na teplotu  $T_{ann} \sim 0,9.T_g$  a dále pak změna indexu lomu temperovaných vrstev po expozici  $Ar^+$  laserem s  $\lambda = 488$  nm, tedy energií v oblasti krátkovlnné absorpční hrany vrstev (Obr. 32.). Zde je třeba zmínit posun absorpční hrany vrstev směrem k vyšším energiím s rostoucím obsahem germania, který je patrný ze spekter optické propustnosti (Obr. 28.), i když se v tomto případě jedná o spektra stabilizovaných vrstev. Z nich je kromě zmiňovaného posunu absorpční hrany zřejmá také malá tloušťka stabilizovaných vrstev ( $d = 65-87$  nm z elipsometrických měření), což je zřejmé z počtu interferencí ve spektrech. Z tohoto důvodu nebyly optické parametry a tloušťka připravených vrstev vyhodnocovány podle Taucze [31] a Swanpoela [139], ale výhradně fitem na základě naměřených elipsometrických parametrů  $\psi$  a  $\Delta$  [140, 141]. Po expozici temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S  $Ar^+$  laserem bylo pozorováno opticky indukované světlání a to  $\Delta n = 0,01-0,02$ , s výjimkou vzorku se složením  $Ge_{10}As_{20}S_{70}$ , kde bylo pozorováno tmavnutí. Ačkoli se jedná o poměrně malou změnu indexu lomu (jde o reverzibilní

opticky indukovaný děj), lze vysledovat, že její míra se zvyšuje s rostoucím obsahem arsenu ve vrstvách. Z porovnání hodnot tloušťek připravených SC vrstev je patrné, že hodnoty se rapidně snižují při annealingu vrstev a to v desítkách procent oproti stabilizované vrstvě (Tab. 8.), zatímco následná expozice temperovaných vrstev s sebou další výraznou změnu tloušťky již nepřináší. Proto lze konstatovat, že opticky indukovaná změna indexu lomu není v tomto případně doprovázena změnou objemu (tloušťky) vrstev, jak pozorovali např. Knotek a Tichý u vrstev podobného složení deponovaných vakuovým napařováním [134]. Vysvětlení proč došlo právě ke světlání vrstev by mohlo spočívat v tom, že při excitaci elektronu světlem laseru v temperovaných chalkogenidech došlo ke vzniku většího počtu nepravých vazeb As-As (200 kJ/mol) a S-S (280 kJ/mol) u vrstev s vyšším obsahem arsenu a vazeb Ge-Ge (185 kJ/mol) a S-S vazeb u vrstev s převahou germania oproti jejich hodnotám v temperovaných vrstvách, kde převládají vazby Ge-S (265 kJ/mol) a As-S (260 kJ/mol) [142]. Ve struktuře exponovaných vrstev došlo pravděpodobně k přeuspořádání vazeb směrem ke vzniku většího počtu vazeb s vyšší energií a tedy ke zvýšení optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  za současného poklesu indexu lomu exponovaných vrstev. Efekt změny objemu a tedy zředění struktury v tomto případě nenastává [134]. Stejně tak nemůže být světlání vrstev zapříčiněno dalším úbytkem rozpouštědla ze struktury filmu, neboť díky jeho nízké hodnotě indexu lomu by po dalším prchání rozpouštědla došlo spíše k tmavnutí vrstvy, jak již bylo ukázáno v případě temperace připravených SC vrstev. Pro korektnost je nutno dodat, že vysvětlení pozorovaného světlání temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S po expozici laserem s energií v oblasti „gapu“ pomocí změn koncentrace vazeb nemusí být jediný a správný přístup, neboť příčiny opticky indukovaných jevů v chalkogenidech jsou předmětem studia a nejsou stále jednoznačně objasněny. Nutno také dodat, že vzorek, u kterého bylo pozorováno tmavnutí, mohl být fázově poněkud více separovaný, jak napovídají AFM snímky povrchů temperovaných vrstev před a po expozici laserem (Obr. 35.). Měřením AFM povrchové hrubosti chalkogenidových vrstev  $S_q$  (Tab. 9.) lze zřejmě u některých systémů zachytit fázovou separaci jako změnu velikosti domén na jejich povrchu v kombinaci se změnou „nano-fluidity“ povrchu v případě, že dojde k vyloučení fází s dostatečně rozdílnými mechanickými vlastnostmi [143]. Při studiu povrchů materiálů je ovšem třeba brát metodu AFM jako standardní spíše pro určování povrchové hrubosti, kde se v zásadě jedná o vychýlení AFM hrotu od povrchu vzorku, než jako jediný důkaz pro studium velikosti zrn, nano-separace, složitějších opticky indukovaných jevů atd.

Důvodem je vhodnost použití této metody pro měření vlastností připravených vzorků. Pro AFM měření je velice důležitá homogenita vzorků (ať už kompoziční či tloušťková), jejich mechanické a elektrické vlastnosti atd. Možná přítomnost řady artefaktů měření totiž může být problémem pro korektní vyhodnocování výsledků. Proto je rozumné metodu AFM doplňovat např. TEM měřeními. V experimentální části jsou uvedeny i hrubosti vrstev určené z elipsometrických měření  $S_{EMA}$  (Tab. 10.). Zatímco hodnoty AFM hrubosti vrstev zůstávají pro připravené stabilizované, temperované a exponované SC vrstvy v zásadě stejné, hodnoty  $S_{EMA}$  rostou v řádu jednotek nanometrů po temperaci vzorků a po expozici se již nemění. Zhrubnutí povrchu SC vrstev po annealingu podle výsledků optických měření ovšem nebylo potvrzeno měřeními AFM hrubosti  $S_q$ .

K důležitým výsledkům této práce patří (i) úspěšné rozpuštění skel systému Ge-As-S v butylaminu a depozice tenkých amorfních vrstev těchto skel metodou spin-coating (ii) pozorování samovolného světlení roztoku skla  $Ge_{30}S_{70}$  na denním světle (iii) elipsometrické určování optických parametrů a tloušťky připravených SC vrstev a jejich změny s temperací vzorků a po jejich expozici  $Ar^+$  laserem (iiii) opticky indukované světlení temperovaných SC vrstev bez zásadní změny tloušťky vrstev.



## 5. ZÁVĚR

V této diplomové práci byly shrnuty výsledky studia vlastností chalkogenidových skel systému  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde  $x = 0, 10, 15, 20$  a  $30$  at.%, a tenkých vrstev deponovaných metodou „spin-coating“ z roztoků těchto skel rozpuštěných v butylaminu.

Chalkogenidová skla (objemové vzorky) systému Ge-As-S byla připravena přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty. Rozpuštěním těchto objemových vzorků v butylaminu byly získány roztoky, ze kterých byly metodou „spin-coating“ v inertní atmosféře dusíku připraveny tenké vrstvy. Ty byly následně tepelně stabilizovány případně temperovány na  $T_{\text{ann}} \sim 0,9 \cdot T_g$  ve vakuové sušárně. Připravené vzorky skel a SC vrstev byly analyzovány za účelem ověřit jejich složení, strukturu, termické a optické vlastnosti a morfologii povrchu. U tenkých vrstev byl zkoumán vliv jejich tepelné stabilizace a temperace („annealingu“) na optické vlastnosti a povrchovou hrubost vrstev. Následně i vliv expozice  $\text{Ar}^+$  laserem s energií blízkou optickému gapu vrstev na změnu indexu lomu temperovaných vrstev.

Složení objemových vzorků skel a tenkých vrstev systému Ge-As-S bylo stanoveno pomocí metody elektronové mikrosondy (EDX) a odpovídalo předpokládaným hodnotám s mírnými odchylkami v rámci chyby měření. Ramanova spektroskopie přinesla informaci o struktuře objemových vzorků skel systému Ge-As-S. Byly identifikovány vibrační pásy významných strukturních jednotek přítomných ve sklech a to především příslušejících vazbám As-S v pyramidách  $\text{AsS}_{3/2}$ , vazbám As-As v jednotkách  $\text{As}_4\text{S}_4$ , vazbám Ge-S v tetraedrech  $\text{GeS}_{4/2}$  a jednotkách  $\text{GeS}_4 + \text{Ge-S-Ge}$  a dále vazbám S-S v kruzích síry  $\text{S}_8$  a jejich fragmentech  $-(\text{S})_n-$ . Změny v intenzitách těchto pásů odpovídaly změnám koncentrace arsenu a germania v jednotlivých vzorcích.

Optické vlastnosti připravených vzorků byly určovány z měření spekter optické propustnosti vrstev, ale byly hlavně studovány metodou spektrální elipsometrie. Z výsledků byly získány informace o spektrálních závislostech indexu lomu pro objemové vzorky skel a SC tenké vrstvy (stabilizované, temperované a exponované  $\text{Ar}^+$  laserem), dále o posunu krátkovlnné absorpční hrany tepelně stabilizovaných SC vrstev s rostoucím obsahem arsenu k vyšším vlnovým délkám, také hodnoty optické šířky zakázaného pásu  $E_g^{\text{opt}}$  skel atd. Temperace SC tenkých vrstev má za následek odstraňování zbytkového rozpouštědla a současně annealing jejich struktury, zejména u vzorků s vyšším obsahem arsenu, které mají nižší hodnoty  $T_g$ , jak bylo patrné i z DSC měření teploty skelné transformace pro objemové vzorky připravených skel.

Temperování SC vrstev na teplotu  $T_{ann}$  vedlo k téměř úplnému odstranění rozpouštědla ze SC vrstev a přiblížení jejich optických parametrů k parametrům objemových vzorků. Při temperaci stabilizovaných SC vrstev došlo k poklesu jejich tloušťky o desítky procent. Změna tloušťky temperovaných SC vrstev po jejich expozici již ale nebyla zaznamenána. Při následné expozici temperovaných SC vrstev systému Ge-As-S byl pozorován jev opticky indukovaného světlání pravděpodobně z důvodu vzniku vazeb s vyššími energiemi než v temperované vrstvě. U exponovaných SC vrstev byla pozorována mírně vyšší opticky indukovaná změna indexu lomu s rostoucím obsahem arsenu.

U připravených vzorků byla zkoumána i změna morfologie povrchu, zejména pak u připravených SC vrstev s ohledem na jejich temperaci a expozici  $Ar^+$  laserem. Hodnoty hrubosti vrstev  $S_q$  podle AFM měření zůstávají pro připravené stabilizované, temperované a exponované SC vrstvy přibližně stejné, zatímco hodnoty  $S_{EMA}$  získané z optických měření mírně rostou po temperaci vrstev, ale po expozici laserem se již nemění.

Studium fyzikálně-chemických vlastností objemových vzorků skel a jejich tenkých vrstev neztrácí zajímavost i do budoucna s ohledem na potencionální aplikace chalkogenidových materiálů např. v infračervené optice a fotonice, optických obvodech, netěkavých pamětech, optickém a elektrické zápisu informací, bateriích atd.

## 6. LITERATURA

- [1] K. Tanaka, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science, 2000.
- [2] S. R. Elliott, Chalcogenide glasses. In: Zarzycki J. (ed.) Materials Science and Technology. VCH, New York 1991.
- [3] A. Feltz, Amorphous Inorganic Materials and Glasses, VCH Weinheim 1993.
- [4] M. Cable, J. M. Parker, High-Performance Glasses, Chapman & Hall, New York 1991.
- [5] M. Frumar, Chemie pevných látek I, VŠCHT Pardubice 1992.
- [6] A. Kolobov, Photo-Induced Phenomena in Amorphous Chalcogenides, Academic Press, New York 1998.
- [7] S. Kasap and P. Capper, The Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, Heidelberg 2006.
- [8] J. Singh and K. Shimakawa, Advances in Amorphous Semiconductors, CRC Press, New York 2003.
- [9] R. A. Street and N. F. Mott, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1293.
- [10] M. Kastner, D. Adler and F. Fritzsche, Phys. Rev. Lett. 37 (1976) 1504.
- [11] A. Feltz, Amorfnye a stekloobraznye neorganicheskie tvjordye tela, „MIR“ Moskva (1986) 283.
- [12] M. J. Thomson, The Metallurgist and Materials Technologist (1979) 151.
- [13] L. Tichý, H. Tichá, J. Non-Cryst. Solids 261 (2000) 277.
- [14] A. Kolobov, Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, Wiley-VCH, New York 2003.
- [15] L. C. Bobb, K. Kramer, H. H. Byer, J. Non-Cryst. Solids 21 (1976) 441.
- [16] M. A. Popescu, Non-Crystalline Chalcogenides, Kluwer Academic Publishers 2000.
- [17] P. Chaudhan, S. R. Herd, D. Ast, M. H. Brodzky, R. J. von Gutfeld, J. Non-Cryst. Solids 8&10 (1972) 900.
- [18] H. Wang, F. Jiang, F. Gan, J. Non-Cryst. Solids 112 (1989) 291.
- [19] V. I. Mandrosov, E. I. Pik, G. A. Sobolev, Optika i Spekr, 34 (6), 1196 and 35 (1), (1973) 131.
- [20] S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids 141 (1992) 200.
- [21] R. J. von Gutfeld, P. Chaudhan, J. Appl. Phys., 43 (1972) 4688.

- [22] M. Takenaga, N. Yamada, K. Nishiuki, N. Akahira, T. Ohta, S. Nakamura, T. Yamashita, *J. Appl. Phys.*, 54(9) (1983) 5376; M. Takenaga, *Ceram. Jap.* 19(4) (1984) 313.
- [23] Fujitsu Lab. Inform. Lasers and Applications, 4(3) (1985) 201.
- [24] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, *J. Appl. Phys.*, 64 (1991) 2849.
- [25] Y. Maeda, H. Andoh, I. Ikuta, H. Mmemura, *J. Appl Phys.*, 64 (1988) 1715.
- [26] R. Andreichin, *J. Non-Cryst. Solids* 4 (1970) 73.
- [27] R. Andreichin, M. Baeva, E. Skordeva, A. Alexandrova, *C. R. Bulgarian, Acad. Sci*, 24 (1971) 1465.
- [28] R. Andreichin, *Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. 74"*. Rhemhardsbrunn 1974, Akad. der Wiss., DDR, ZIE. Vol.1, p. 83.
- [29] M. Popescu, *J. Non-Cryst. Solids*, 192&193 (1995) 140.
- [30] R. Andreichin, *Proc. Intern. Symp. on "Light and Rad Measur '81 "*, Hajduszoboszlo, Hungary 1981.
- [31] J. Tauc, in: J. Tauc (Ed.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, New York 1974.
- [32] K. Tanaka, *Amorphous Semiconductor Technologies and Devices*, ed. by Y. Hamakawa Ohmsha, Tokyo 1982.
- [33] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Properties of Non-Crystalline Semiconductors*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford 1979.
- [34] M. Stutzmann, Tutorial of the conference ICANS 21, Lisbon, Portugal 2005.
- [35] Y. Toyozawa and J. Hermanson, *Phys. Rev. Lett.*, 21 (1968) 1637.
- [36] B. O. Seraphin and R. B. Hess, *Phys. Rev. Lett.*, 14 (1965) 138.
- [37] J. D. Dow and D. Redfield, *Phys. Rew. Lett.* 1 (1970) 3358.
- [38] T. Wágner, M. Krbal, T. Kohoutek, V. Peřina, Mir. Vlček, Mil. Vlček and M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids*, 326 (2003) 233.
- [39] T. Wágner, T. Kohoutek, Mir. Vlček, Mil. Vlček, M. Munzar and M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids*, 326 (2003) 165.
- [40] M. Frumar, B. Frumarová, T. Wágner and P. Němec, in: *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, A. V. Kolobov (Ed.), Wiley, Weinheim 2003.
- [41] M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 2000.
- [42] M. Kastner, D. Adler and F. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976) 1504.

- [43] M. Frumar, Z. Černošek, J. Jedelský, B. Frumarová and T. Wágner, J. Optoelectron. Adv. Mat. 3 (2001) 177.
- [44] M. Frumar, Z. Polák, J. Jedelský and B. Frumarová, in: Properties and Applications of Amorphous Materials, Kluwer Academic Publ., Dordrecht 2001.
- [45] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, Wiley, New York 1983.
- [46] J. Dressner and G. B. Stringfellow, J. Phys. Chem. Solids, 29 (1968) 303.
- [47] A. Roy, A. V. Kolobov and K. Tanaka, J. Appl. Phys., 83 (1998) 4951.
- [48] S. R. Elliott and A. V. Kolobov, J. Non-Cryst. Solids, 128 (1991) 216.
- [49] M. T. Kostyshin, E. V. Mikhailovskaya, P. F. Romanenko, Sov. Phys. Solid State 8 (1966) 451.
- [50] Q. Liu and F. Gan, Mat. Lett. 53 (2002) 411.
- [51] S. H. Messaddeq, M. Siu Li, S. Inoue, S. J. L. Ribeiro and Y. Messaddeq, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 8738.
- [52] A. Ganjoo, K. Shimakawa, H. Kamiya, E. A. Davis and J. Singh, Phys. Rev. B 62 (2000) R14601.
- [53] A. Ganjoo, K. Shimakawa, K. Kitano and E. A. Davis, J. Non-Cryst. Solids 299-302 (2002) 917.
- [54] Z. Polák, M. Frumar and B. Frumarová, Thin Solid Films 343-344 (1999) 484.
- [55] K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 35&36 (1980) 1023.
- [56] S. R. Elliott and K. Shimakawa, Phys. Rev. B 42 (1990) 9766.
- [57] K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo and Y. Kuzukawa, Philos. Mag. Lett. 77 (1998) 153.
- [58] Y. Kuzukawa, A. Ganjoo, Shimakawa and Y. Ikeda, Phil. Mag. B, 79 (1999) 249.
- [59] H. Hamanaka, K. Tanaka and S. Izima, Solid State Commun., 23 (1977) 63.
- [60] K. Tanaka, Phys. Rev. B 57 (1998) 5163.
- [61] K. Tanaka, Philos. Mag. Lett., 79 (1999) 25.
- [62] J. Singh and K. Shimakawa, Advances in Amorphous Semiconductors, CRC Press, New York 2003.
- [63] K. Shimakawa, A. Kolobov and S. R. Elliott, Adv. Phys. 44 (1995) 475.
- [64] E. Hajto, Dissertation thesis, University of Edinburgh 1993.
- [65] A. Vancu, R. Grigorovici, Proc. of 5th. Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, published by Taylor and Francis, London 1971.
- [66] J. Tauc, Optical Properties of Solids, ed. F. Abeles, North-Holland, Amsterdam 1970.

- [67] S. Shtutina, M. Klebanov, V. Lyubin, S. Rosenwaks, V. Volterra, *Thin Solid Films* 261 (1-2) (1995) 263.
- [68] A. Kolobov, *Photo-Induced Phenomena in Amorphous Chalcogenides*, Academic Press, New York 1998.
- [69] E. Hajto, P. J. S. Ewen, P. G. Hill and A. E. Owen, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 114 (1989) 587.
- [70] K. L. Tai, E. Ong, R. G. Vadimsky, *Proc. Electrochem. Soc.*, 82 (1982) 9.
- [71] Y. Mizushima, A. Yoshikawa, *Amorphous Semiconductor Technologies and Devices*, edited by Y. Hamakawa, Ohmsha Tokyo 1981.
- [72] U. Neitzel, I. Maak and S. Guenther-Kohlfahl, *Med. Phys.*, 21 (1994) 509.
- [73] S. A. Dumford, J. M. Lavine, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 (1994) 44.
- [74] J. M. Lavine, M. J. Buliszak, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14 (1996) 3489.
- [75] K. J. Polask, R. F. W. Pease, E. E. Marinero, M. R. Cagan, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 3 (1985) 319.
- [76] M. N. Kozicki, S.W. Hsia, A. E. Owen, P. J. S. Ewen, *J. Non-Cryst. Solids*, 138 (1991) 1341.
- [77] K. Saito, Y. Utsugi, A. Yoshikawa, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 565.
- [78] G. H. Bernstein, W. P. Liu, Y. N. Khawaja, M. N. Kozicki, D. K. Ferry, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6 (1988) 2298.
- [79] K. Balasubramanyam, L. J. Chen, A. L. Ruoff, E. D. Wolf, *J. Appl. Phys.*, 53 (1982) 5975.
- [80] Y. C. Liang, H. Yamanaka, K. Tada, *Thin Solid Films*, 165 (1988) 55.
- [81] R. Klages, A. Thomas, G. Kluge, W. Beyer, R. Grotzsvhel, P. Suptitz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 106 (1988) 57.
- [82] S. A. Kostyukevych, *Proc. SPIE*, 3424 (1998) 20.
- [83] J. Eneva, A. Gushterov, B. Tomerova, B. Mednikarov, *J. Mat. Sci.: Materials in Electronics*, 10 (1999) 529.
- [84] J. Gutwirth, T. Wágner, T. Kohoutek, Mir. Vlček, S. Schroeter, V. Kovanda, Mil. Vlček and M. Frumar, *J. Opt. Adv. Mater.*, 5 (2003) 1139.
- [85] I. Z. Indutnyi, A. V. Stronski, S. A. Kostioukevitch, P. F. Romanenko, P. E. Schepeljavi, I. I. Robur, *Opt. Eng.*, 34 (1995) 1031.
- [86] D. Daly, T. Hessler, *Photonics Spectra*, 35(7) (2001) 120.
- [87] N. P. Eisenberg, M. Manevich, M. Klebanov, V. Lyubin, S. Shtutina, *Proc. 3rd EOS Topical Meeting on Microlens Arrays*, Teddington, UK 1995.

- [88] N. P. Eisenberg, M. Manevich, M. Klebanov, V. Lyubin, S. Shtutina, *J. Non-Cryst. Solids*, 200 (1996) 766.
- [89] T. Wágner, G. Dale, P. J. S. Ewen, A. E. Owen, V. Peřina, *J. Appl. Phys.*, 87 (2000) 7758.
- [90] T. Ogawa, M. Wakaki, S. Tatumi, Y. Miyanishi, J. Lee, *Proc. SPIE*, 2778 (1996) 275.
- [91] C. Rivero, P. W. Li Sharek, K. Richardson, A. Schulte, G. Braunstein, R. Irwind, V. Hamel, K. Turcotte, E. Knystautas, *Thin Solid Films*, 425 (2003) 59.
- [92] J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton 1995.
- [93] G. Dale, R. M. Langford, P. J. S. Ewen, C. M. Reeves, *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269 (2000) 913.
- [94] P. J. S. Ewen, A. E. Owen, G. Dale, Final Report on EPSRC Grant GR/L73296., 1999.
- [95] R. G. DeCorby, H. T. Nguyen, P. K. Dwivedi, T. J. Clement, *Optics Express*, 13 (2005) 6228.
- [96] R. Tomova, J. Assa, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, *J. Non-Cryst. Solids*, 260 (1999) 195.
- [97] R. Tomova, G. Spassov, R. Stoycheva-Topalova, A. Buroff, *J. Non-Cryst. Solids*, 266-269 (2000) 985.
- [98] J. Kawamura, J. Iriyama, Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 303.
- [99] M. N. Kozicki, US patent US5500532 (1996).
- [100] M. N. Kozicki, M. Yun, S. J. Yang, J. P. Aberouette, J. P. Bird, *Superlattices and Microstructures*, 27 (2000) 485.
- [101] M. N. Kozicki, W. C. West, U. S. patent US5761115 (1998).
- [102] M. Kawasaki, J. Kawamura, Y. Nakamura, M. Aniya, *Solid State Ionics*, 123 (1999) 259.
- [103] A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, T. Uruga, *J. Ovonic Res.*, 1 (2005) 21.
- [104] T. Ohta, *J. Opt. Adv. Mater.*, 3 (2001) 609.
- [105] P. B. Dunbar, *J. Imaging Technology*, 13 (1987) 122.
- [106] Y. Z. He, Y. L. Han, Y. G. Zhao, B. S. Cao, *Microelectron Eng.*, 63 (2002) 347.
- [107] J. Park and D. S. Shin, *Mater. Chem. Phys.*, 98 (2006) 209.

- [108] J. Shinar, V. Savatev, *Dynamic light emitting devices*, ed. by J. Shine, Springer, New York 2004.
- [109] M. S. Lee, S. C. Hong, D. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2006) 5019.
- [110] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, R. A. Zahr, *J. Power Sources*, 54 (1995) 58.
- [111] J. Kozacki, T. Suzuki, V. Petrovsky, H. V. Anderson, *Solid State Ionics*, 1225 (2000) 136.
- [112] M. Berber, V. Bulto, R. Kliss, H. Hahn, *Script. Mater.*, 53 (2005) 547.
- [113] R. S. Niranjana, I. S. Mulla, *Mater. Eng.*, 103 (2003) 103.
- [114] A. B. Djurisić, C. Y. Kwang, T. W. Lan, W. L. Gou, *Opt. Commun.*, 205 (2002) 155.
- [115] E. Teng, C. Jias, A. Eltoukhy, *Surf. Coat. Technol.*, 68 (1994) 632.
- [116] G. San Vicente, A. Morales, M. T. Gutierrez, *Thin Solid Films*, 403 (2002) 335.
- [117] W. Flack, P. Soong, A. Bell, D. Hess, „Mathematical Model of Spin Coating Polymer Resists“, *J. Appl. Phys.*, 56 (1984) 1199.
- [118] G.C. Chern, I. Lauks, „Spin-Coated amorphous chalcogenide films“, *J. Appl. Phys.* Vol. 53 No. 90 (1982) 6979.
- [119] J. C. Lindon, G. E. Trauter, J. L. Holenes, “*Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*“, Academic Press, London 2001.
- [120] B. K. Agarwal, *X-ray spectroscopy: an Introduction*, Springer-Verlag, Berlin 1991.
- [121] B. Schrader, *Infrared and raman spectroscopy*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985.
- [122] C. Burges and A. Knowles, *Techniques in visible and ultraviolet spectroscopy*, Chapman & Hall, London 1991.
- [123] D. S. Kliger, J. W. Lewis and C. E. Randall, *Polarized light in optics and spectroscopy*, Academic press, New York 1999.
- [124] R. J. Hamers, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13103.
- [125] B. Wunderlich, *Thermal analysis*, Academic Press, London 1990.
- [126] C. Lin et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 438.
- [127] B. G. Aitken, C. W. Ponader, *J. Non-Cryst. Solids*, 256&257 (1999) 143.
- [128] P. J. S. Ewen, M. J. Sik, A. E. Owen, *Solid State Commun.* 33 (1980) 1067.
- [129] I. P. Kotsalas et al., *J. Non-Cryst. Solids*, 226 (1998) 85.
- [130] H. Takebe, H. Maeda, K. Morinaga, *J. Non-Cryst. Solids*, 291 (2001) 14.



- [131] G. E. Jr. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2137.
- [132] G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G. B. Wright, R. C. Keezer, *Solid State Commun.* 5 (1967) 113.
- [133] I. Lauks, *J. Appl. Phys.* Vol. 54 (1983) 2701.
- [134] P. Knotek, L. Tichý, *Thin Solid Films* Vol. 517 (2009) 1837.
- [135] Z. U. Borisová, *Glassys Semiconductors*, Plenum, New York 1981.
- [136] T. Kohoutek, T. Wágner, Mir. Vlček, Mil. Vlček and M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 (2005) 2205.
- [137] K. H. Norian, G. C. Chern, I. Lauks, *J. Appl. Phys.* Vol. 55 (1984) 3795.
- [138] T. Kohoutek, T. Wágner, M. Frumar, A. Chrissanthopoulos, O. Kostadinova, S. N. Yannopoulos, *J. Appl. Phys.* Vol. 103 (2008) 063511.
- [139] R. Swanpoel, *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.
- [140] G. E. Jellison, F. A. Modine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 371.
- [141] J. Orava, J. Šik, T. Wágner, M. Frumar. *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083512.
- [142] P. Němec. M. Frumar, *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 5 (2003) 1047.
- [143] T. Kohoutek, T. Wágner, J. Orava, M. Krbal, T. Mates, A. Fejfar, S. O. Kasap, M. Frumar. *J. Non-Cryst. Solids*, 353 (2007) 1437.

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

<b>Název práce</b>	Tenké vrstvy systému Ge-As-S připravené metodou „spin-coating“
<b>Autor práce</b>	Bc. Zuzana Černá
<b>Obor</b>	Materiálové inženýrství
<b>Rok obhajoby</b>	2009
<b>Vedoucí práce</b>	prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc. konzultant Ing. Tomáš Kohoutek, Ph. D.
<b>Anotace</b>	Byly syntetizovány objemové vzorky CHS systému $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , kde $x = 0, 10, 15, 20$ a $30$ at.% a rozpuštěny v butylaminu. Metodou „spin-coating“ byly z takto získaných roztoků připraveny tenké vrstvy, jejichž fyzikálně-chemické vlastnosti byly analyzovány metodami: EDAX (ověření složení), Ramanova spektroskopie (struktura), UV-VIS-NIR a VASE spektroskopie (optické vlastnosti), DSC (termické vlastnosti), AFM (morfologie povrchů).
<b>Klíčová slova</b>	chalkogenidová skla amorfní tenké vrstvy spin-coating EDX analýza Ramanova spektroskopie UV-VIS-NIR spektroskopie Elipsometrická spektroskopie DSC AFM

**FORMULÁŘ PRO ZPŘÍSTUPNĚNÍ PRÁCE  
V ELEKTRONICKÉ FORMĚ – ČESKY**

Typ dokumentu	<i>diplomová práce</i>	
Autor	<b>Černá, Zuzana</b>	
E-mail adresa autora	cerna.zuzana@email.cz	
URN		
Název závěrečné práce	Tenké vrstvy systému Ge-As-S připravené metodou „spin-coating“	
Stupeň studia	<i>magisterské</i>	
Katedra	<b>Katedra obecné a anorganické chemie</b>	
Vedoucí práce	prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc. konzultant Ing. Tomáš Kohoutek, Ph. D.	
Klíčová slova	<i>chalkogenidová skla amorfní tenké vrstvy struktura optické vlastnosti morfologie povrchu</i>	
Datum obhajoby	1.6.2009	
Označení rozsahu zpřístupnění	1/ <i>souhlasím se zveřejněním celé práce</i> 2/ <i>souhlasím se zveřejněním celé práce až od data 2011-5-1</i> 3/ <i>souhlasím se zveřejněním pouze souboru DP Z Cerna.pdf</i>	Datum: 1. 5. 2009  Podpis autora:
Abstrakt	Tato diplomová práce popisuje přípravu a vlastnosti chalkogenidových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-S deponovaných metodou „spin-coating“. Fyzikálně-chemické vlastnosti vrstev byly charakterizovány metodami: EDAX (složení), Ramanova spektroskopie (struktura), UV-VIS-NIR a VASE spektroskopie (optické vlastnosti), DSC (termické vlastnosti), AFM (morfologie povrchů).	
Název souboru	DP Z Cerna.pdf	

**FORMULÁŘ PRO ZPŘÍSTUPNĚNÍ PRÁCE  
V ELEKTRONICKÉ FORMĚ – ANGLICKY**

Type of Document	<i>Thesis Work</i>		
Author	<b>Cerna, Zuzana</b>		
Author's E-mail Address	cerna.zuzana@email.cz		
URN			
Title	<i>Thin films of Ge-As-S system prepared by spin-coating technique</i>		
Degree	<i>master</i>		
Department	<b>Department of General and Inorganic Chemistry</b>		
Advisory Committee	prof. Ing. Tomáš Wágner, CSc. konzultant Ing. Tomáš Kohoutek, Ph. D.		
Keywords	<i>chalcogenide glasses</i> <i>amorphous thin films</i> <i>structure</i> <i>optical properties</i> <i>surface morphology</i>		
Date of Defense	1.6.2009		
Availability	1/ <i>Unrestricted</i> 2/ <i>Restricted to the date 2011-5-1</i> 3/ <i>Unrestricted only file DP Z Cerna.pdf</i>		
Abstract	This thesis reports a preparation and study of physico-chemical properties of chalcogenide glasses with composition of $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ , where $x = 0, 10, 15, 20$ and $30$ at.% dissolved in butylamine. The films were prepared by spin-coating method from these solutions. Thin films properties were characterized using following experimental techniques: EDAX (composition), Raman spectroscopy (structure), UV-VIS-NIR and VASE spectroscopies (optical properties), DSC (thermal properties), AFM (surface morphology).		
Filename	DP Z Cerna.pdf		