

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Fotostabilita amorfních chalcogenid systému Ge-As-Se

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Petra Hawlová

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr N. Měc, Ph.D.

2012

University of Pardubice
Faculty of chemical technology
Department of general and inorganic chemistry

**Photostability of amorphous chalcogenides from Ge-As-Se
system**

Thesis

Autor: Bc. Petra Hawlová

Supervisor: doc. Ing. Petr N mec, Ph.D.

2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra Hawlová**
Osobní číslo: **C10963**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Fotostabilita amorfních chalkogenidů systému Ge-As-Se**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o amorfních chalkogenidech systému Ge-As-Se.
2. Pulzní laserovou deposicí připravte vybrané tenké amorfnní vrstvy systému Ge-As-Se.
3. Určete základní fyzikálně-chemické vlastnosti připravených tenkých vrstev.
4. Studujte fotostabilitu vrstev v panenském stavu i ve stavu relaxovaném.
5. Zhodnoťte a diskutujte získané výsledky.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Petr Němec, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce:

8. února 2012

Termín odevzdání diplomové práce:

25. května 2012



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2012

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 mojí 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 prezentováním a zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 29. 4. 2012

Petra Hawlová

Podkování:

Děkuji panu doc. Ing. Petrovi Němcovi, Ph.D. za trpělivost, odborné vedení a pomoc při experimentálním vypracování diplomové práce. Také chci podkovat svým rodičům za hmotnou i nehmotnou podporu při studiu na této škole.

Obsah

1. Souhrn.....	8
Abstract.....	9
2. Úvod	10
3. Teoretická část	11
3.1. Chalkogenidová skla.....	11
3.2. Opticky indukované jevy	13
3.2.1. Ireverzibilní fotoindukované změny	15
3.2.2. Reverzibilní fotoindukované změny	16
3.3. Systém Ge-As-Se	17
3.4. Chalkogenidové vrstvy připravené technikou pulzní laserové depozice	24
4. Experimentální část	30
4.1. Příprava studovaného materiálu.....	30
4.1.1. Syntéza objemového skla.....	30
4.1.2. Příprava tenkých vrstev	30
4.1.3. Expozice a teplota	31
4.2. Použité experimentální metody	31
4.2.1. Skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem	31
4.2.2. Ramanova spektroskopie	32
4.2.3. Rentgenová difrakce (XRD)	32
4.2.4. Mikroskopie atomárních sil (AFM)	33
4.2.5. Elipsometrie	33
4.2.5.1 Vyhodnocení elipsometrických dat	34
4.2.5.2 Experimentální podmínky spektrální elipsometrie	36
5. Experimentální výsledky a diskuze	38
5.1.1. Složení a struktura skel	38
5.1.2. Elipsometrická data.....	43
5.1.2.1 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$	46
5.1.2.2 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$	49
5.1.2.3 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$	51
5.1.2.4 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$	53
5.1.2.5 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$	55
5.1.2.6 Objemové vzorky.....	59
6. Závěr	61
7. Seznam literatury	63
8. Údaje pro knihovnickou databázi	67

1. Souhrn

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a studiem fyzikálně-chemických vlastností objemových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Se připraveným metodou pulzní laserové depozice. Pro určení fotoindukovaných změn byly tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$, a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ exponovány při vlnových délkách 660 nm a složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ byly navíc exponovány při 593 nm. Temperace byla provedena pod teplotou skelného přechodu.

K charakterizaci složení a studiu morfologie objemových skel a tenkých vrstev byl použit skenovací elektronový mikroskop s energiov-disperzním rentgenovým analyzátozem. Struktura objemových skel a tenkých vrstev byla popsána pomocí Ramanovy spektroskopie. Pomocí spektrální elipsometrie s proměnným úhlem dopadu byly na tenkých vrstvách studovány reverzibilní a ireverzibilní fotoindukované jevy s cílem určit optické funkce.

Z výsledků vyplývá, že slibným složením, které vykazovalo fotostabilní optické parametry (při expozici zářením o vlnové délce 660 nm) je $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$. Tyto tenké vrstvy jsou potenciálně využitelné v optice.

Abstract

This thesis focused on the preparation and the study of some physico-chemical properties of selected bulk glass and thin films of Ge-As-Se system prepared by pulsed laser deposition. In order to determine of photo-induced changes, thin films of the composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$, and $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ were exposed at 660 nm and composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ and $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ were also exposed at 593 nm. Thin films were annealed below their glass transition temperature.

Scanning electron microscope with energy dispersive x-ray analyzer was used for the characterization of the morphology and chemical the composition of the bulk glasses and thin films. The structure of bulk glasses and thin films were studied by Raman spectroscopy. In prepared thin films, reversible and irreversible photoinduced phenomena were studied using variable angle spectroscopic ellipsometry in order to determine their optical function.

The results show that promising composition, which showed a photostable optical parameters (exposure to radiation of wavelength 660 nm) is $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$. These thin films are potentially applicable in optics.

2. Úvod

První zmínka o neoxidových sklech je z roku 1870. Intenzivní výzkum v oblasti chalkogenidových skel započal v padesátých letech 20. století. Výzkum je zaměřen na studium fyzikálně-chemických vlastností, metody přípravy a jejich využití v technické praxi. Chalkogenidová skla jsou materiály s významnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, mají například vysokou optickou propustnost v infračervené části spektra, vysoký index lomu a jsou polovodivé. Oblast jejich využití je v optice, elektronice, optoelektronice apod. Studium chalkogenidových skel se zabývá i Katedra obecné a anorganické chemie na Fakultě chemicko-technologické v Pardubicích.

Předložená diplomová práce je členěna do dvou logických celků. V první části se práce zabývá přípravou a vlastnostmi chalkogenidových skel a amorfních chalkogenidů, měřením optických vlastností s důrazem na spektrální elipsometrii s proměnným úhlem dopadu. V druhé části jsou diskutovány výsledky měření optických vlastností amorfních tenkých vrstev systému Ge-As-Se připravených pulzní laserovou depozicí s cílem identifikovat fotostabilní kompozice v tomto systému.

3. Teoretická část

3.1. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla (CHS) a amorfnní chalkogenidy (AC) jsou sloučeniny obsahující jeden nebo více prvků z VI-A skupiny periodické soustavy prvků, konkrétně S, Se a Te, tím se řadí mezi skla neoxidová. Tyto sloučeniny mohou být jednosložkové (S, Se), binární (S-Te, Ge-Se, As-S, apod.), ternární (Ge-As-Se, Ge-Te-Se, atd.) i vícenosložkové (Ge-Te-Sb-S a jiné). V chalkogenidových sklech a amorfnních chalkogenidech se atomy chalkogenů nejčastěji kombinují s prvky IV-A a V-A skupiny periodické soustavy prvků.

CHS jsou za normálních podmínek stabilní, nejsou rozpustná ve vodě ani v organických rozpouštědlech. Méně stabilní jsou v alkalických roztocích. Chemická stabilita chalkogenidových skel roste v řadě S-Te-Se, což je dáno vzrůstajícím kovovým charakterem. Prvky jako je Si nebo Ge také zvyšují stabilitu chalkogenidů (ve struktuře vytvářejí tetraedry) [1].

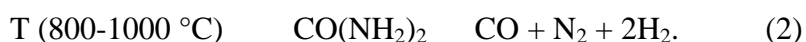
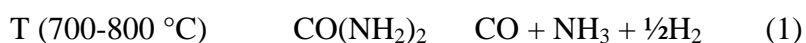
Obecně se CHS považují za polovodiče, protože šířka zakázaného pásu energií (E_g) je okolo 2 eV, přičemž za polovodiče jsou považovány materiály s $E_g \sim 1-3$ eV. E_g klesá v řadě S-Te-Se. Na základě rozdílu elektronegativitů atomů patří CHS mezi sloučeniny s kovalentním charakterem vazby. CHS mají vyšší hustotu než skla oxidová, naproti tomu mikrotvrdość i mechanická pevnost jsou podstatně nižší. Mezi významné vlastnosti CHS patří široká oblast propustnosti v oblasti infračervené části spektra a vysoký index lomu [1].

Chalkogenidy jako objemová skla se nejčastěji připravují roztavením a následným ochlazením taveniny. Ampule pro tavení jsou grafitové nebo keramenné, které jsou využívány častěji. Do keramenné ampule se navážejí jednotlivé prvky vysoké čistoty (99,999% a lepší) a ampule se poté evakuuje na tlak přibližně 10^{-6} Torr, aby při syntéze nedocházelo k reakci s kyslíkem. Evakuovaná ampule se zataví a vloží do rotační nebo kývací elektrické pece, ve které je ampule zahřívána dokud nevznikne homogenní tavenina [2]. Teplota tavení se volí dle nejvyšší složky. Ampule s homogenní taveninou je následně rychle ochlazená (při pomalém chlazení by docházelo k nukleaci a růstu krystalizačních zárodků). Pro chlazení se využívá vzduch, voda nebo chladicí roztok. Další možností přípravy AC je srážení: jde o speciální rozkladné reakce, při kterých vzniká amorfnní nebo nerozpustný prášek. Takto lze připravit v amorfnním stavu jen několik složení

(například As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , GeS_2), která lze připravit rozkladem vodných roztoků s H_2S .

Tenké vrstvy AC se připravují různými technikami. Termické naparování je založeno na rychlé kondenzaci par naparovaného materiálu na substrátu. Elektronová nebo laserová depozice používá elektronový nebo laserový paprsek ke vzniku plazmatu, touto technikou lze připravit i velmi tenké vrstvy. Mžikové naparování využívá volný pád roztavených částic. Katodové naprašování využívá ionizace částic argonu v elektrickém poli, které dopadají na ter. Dalšími technikami jsou spin coating, magnetronové naprašování a další. V této diplomové práci byla použita technika pulzní laserové depozice (PLD), která bude detailněji popsána v kapitole 3.4.

Nejistoty v CHS ovlivují stabilitu sklovitého stavu, ale některé přím si jsou žádoucí, protože zvyšují elektrickou vodivost (například: Ag, Cu, Tl, Mn). V CHS je vysoce nežádoucí přítomnost kyslíku a některých pechodných kovů. K jejich odstranění je možno využít mooviny. CHS je spolu s moovinou uzavřeno v ampuli, která je zahívána. Moovina se rozkládá na oxid uhelnatý a amoniak. Oxid uhelnatý reaguje s přítomným kyslíkem na oxid uhličitý a amoniak reaguje s kovy za vzniku nitridů. Moovina se při zahívání rozkládá dle následujících rovnic:



Tato metoda je vhodná pro systémy S-As, Se-As, As-Te, Ge-As-Te, As-Se-Te [1].

V současnosti mají CHS využití v řadě aplikací. Díky fotoindukovaným změnám fyzikálně-chemických vlastností je lze využít pro záznam informací, ve fotolitografii [3-5] nebo pro přípravu optoelektronických prvků.

Záznam do vrstev optických disků (DVD) je založen na fotoindukované krystalizaci a amorfizaci [6]. Tenká vrstva chalkogenidu v datovém disku bez dat je krystalická, působením laseru při zápisu dat (pro DVD modrý laser) dochází k lokálnímu zahřátí a následné amorfizaci. Amorfní a krystalická forma tenké vrstvy chalkogenidu se od sebe liší svými optickými vlastnostmi: indexem lomu a reflektivitou. Vhodné systémy pro tuto aplikaci jsou například Ge-Sb-Te a Ge-Te, ve kterých může být doba krystalizace menší než 30ns.

CHS mohou být použity jako rezist v různých litografických aplikacích. Rychlost rozpouštění v alkalických rozpouštědlech lze ovlivnit expozičními resp. teplotami. Poměr rychlosti leptání exponované a neexponované vrstvy lze například ovlivnit dotací sítím, které je v alkalických roztocích prakticky nerozpustné. Podle podmínek procesu litografie (složení leptacího roztoku, sorpce povrchových aktivních látek) lze upravit fotorezisty pozitivní i negativní. Při expoziční tenké vrstvy přes masky s extrémně vysokým rozlišením je možné dosáhnout rozlišení až na kolik desítek nanometrů [7].

Díky propustnosti v infračervené oblasti se CHS využívají pro výrobu optických komponent infračervených kamer nebo jako optická vlákna pro vedení signálu v infračervené oblasti spektra. CHS jsou vhodné i pro aplikace v optických a optoelektronických prvcích, například vlnovody, difrakční mřížky, optické obvody [8] a další. Další využití AC je v xerografii, fotovoltice, rentgenografii, laserových tiskárnách [1] atd.

3.2. Opticky indukované jevy

Opticky indukované jevy neboli fotoindukované efekty jsou změny elektronové struktury, atomové struktury a fyzikálně-chemických vlastností materiálu vyvolané expoziční zářením vhodné vlnové délky. Fotoindukované jevy jsou unikátní pro AC, tyto jevy nebyly pozorovány jak u krystalických látek, tak ani u amorfních polovodičů IV. a V. skupiny periodické soustavy prvků [9].

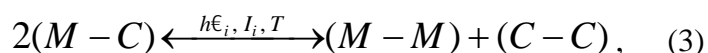
Prvním krokem je expozice, kdy daný materiál je ozařován světelným zdrojem vhodné energie a intenzity. Dochází k interakci mezi exponovaným materiálem a zářením, které může být různého druhu, například: ultrafialové, viditelné, blízké infračervené, gama nebo rentgenové záření, dále lze na daný materiál působit i jinými vnějšími faktory jako je elektrické i magnetické pole, teplota, tlak, působení za pomoci částic (elektrony, neutrony) atd. V důsledku expozice lze pozorovat změny fyzikálně-chemických vlastností například změny v elektrické vodivosti, hustotě [10], mikrotvrdosti [11], objemu a tloušťce (fotoexpanze a fotokontrakce) [12, 13], chemické reaktivitě [14], indexu lomu [15] atd. Expozičními lze přeorientovat chemické vazby, indukovat krystalizaci nebo amorfizaci [16, 17] a dochází i k posunu fundamentální krátkovlnné absorpční hrany [1, 18].

Po ukončení expozice dochází k relaxaci materiálu, která může trvat od pikosekund po několik let. Doba relaxace závisí na struktuře, relaxační teplotě, vlnové délce a na zdroji záření [2, 19].

V AC (tenké vrstvy, sklovité vzorky) dochází ke změnám struktury pomocí vhodného záření nebo teplot. Fotoindukované jevy jsou často spojené se změnami elektronové hustoty a vznikem defektních stavů. Tyto opticky excitované stavy mohou mít po relaxaci za následek změny v atomové struktuře. Změny atomové struktury mohou vést k rozsáhlejšímu strukturnímu změně a důsledkem je i změna fyzikálně-chemických vlastností.

Existence fotoindukovaných jevů v chalcogenidech je způsobena dvouvalentností atomu chalcogen a vazebné úhly mezi dvěma vazbami chalcogen (S, Se) jsou obvykle v rozmezí 90-109° [20], což umožňuje flexibilitu a snadnou deformovatelnost vazebných úhlů.

Dalším předpokladem je vytváření „chybných“ homopolárních vazeb „wrong bonds“ (např. As-As, Ge-Ge) v chalcogenech, pniktogenech (As, Sb a také Bi) a prvcích ze IV. skupiny (Si, Ge). Obecně lze tyto vazby zapsat jako M-M, kde M představuje metaloid nebo kov [21] a energie těchto vazeb je blízká energii vazeb heteroatomových M-C, kde C představuje chalcogen. Energie nutná pro opticky indukovanou reakci je nižší než v oxidových materiálech:



kde $h\nu_i$ je energie dopadajícího světla, I_i je intenzita dopadajícího světla ($i = 1, 2$ pro první nebo zpětnou reakci) a T je teplota.

AC mají relativně vysoký „volný objem“, který umožňuje flexibilitu celého systému [22]. U systémů s vysokým „volným objemem“ byly pozorovány nejintenzivnější fotoindukované změny [23, 24].

V tabulce 1 jsou vypsány některé fotoindukované jevy pro chalcogenidová skla vyvolané buď pomocí částic, nebo za pomoci tepelného toku.

Fotoindukované jevy	S	Se	Te
Fotony			
<i>polymerizace</i>			
tmavnutí			
fluidita			
expanze			
Fotony a tepelným tokem			
anizotropie			
<i>krystalizace</i>			
Tepelným tokem			
fázové změny			

Tab. 1
 Vybrané fotoindukované jevy pro sloučeniny S, Se a Te. Kurzívou jsou zapsané ireverzibilní změny. Kroužky představují intenzivnější změny než tvrzení [2].

Fotoindukované jevy v AC lze rozdělit na ireverzibilní a reverzibilní [25].

3.2.1. Ireverzibilní fotoindukované změny

Pro amorfní a sklovité chalcogenidy jsou ireverzibilní fotoindukované změny struktury a vlastností pozorovány po expozici erstvů připravených vrstev. Tyto vrstvy jsou unikátní svou strukturou, kterou nelze obnovit žádným dalším zpracováním vrstvy. Ireverzibilní dochází k fotoindukované oxidaci nebo hydrolyze, procesu krystalizace či amorfizace, fotoindukovanému rozpouštění, měknutí a tvrdnutí, změně indexu lomu, optické propustnosti apod.

Během přípravy tenkých vrstev mají páry/plazma relativně vysokou teplotu a může docházet nejen k disociaci na fragmenty o menší molekulové hmotnosti, ale také ke vzniku iontů, neutrálních a volných elektronů v závislosti na použité depozici metodě. Páry/plazma kondenzují na studený substrát a vzniká tenká vrstva, která může obsahovat nano-oblasti s odlišným složením. Struktura panenských vrstev je závislá na podmínkách přípravy. Při expozici panenských vrstev může docházet k chemické reakci mezi fragmenty a výsledkem je chemická homogenizace. Homogenizace erstvů připravených vrstev lze též dosáhnout teplotami blízko teploty skelného přechodu (T_g), kdy jsou atomy a strukturní jednotky pohyblivější, a proto se struktura temperovaných vrstev liší od struktury

panenských vrstev [2]. T_g lze definovat takto: T_g je střed (průměr) teplotního intervalu skelného přechodu. Skelným přechodem je nazýván zaoblený zlom na křivce závislosti objemu na teplotě, tento zlom je hranicí mezi kapalným a tuhým stavem látky. T_g není konstantou nebo závisí na rychlosti chlazení.

Expozice panenských tenkých vrstev jsou často spojené s posunem fundamentální absorpční hrany. Absorpční hrana se posouvá buď směrem k vyšším hodnotám vlnových délek, jedná se o fototmavnutí neboli červený posun (pozorováno např. u systému As-S [26]), nebo se absorpční hrana posouvá směrem k nižším hodnotám vlnových délek a nazývá se fotosv tláním neboli modrý posun (studováno v systému Ge-S [27]). Tyto jevy lze vysvětlit pomocí E_g závislého na složení jednotlivých systémů. E_g systému As-S pro stechiometrické složení (As_2S_3) se nachází v minimu [28], naopak je tomu u systému Ge-S, kde E_g je pro stechiometrické složení (GeS_2) v maximu [29]. Při expozici dochází ke vzniku heteropolárních vazeb a snižuje se počet homopolárních vazeb. Dochází k lokálnímu stechiometrickému uspořádání, jehož důsledkem je fototmavnutí nebo fotosv tláním.

Při krystalizaci vyvolané absorpcí světla s energií, která je blízká energii optické šířky zakázaného pásu energií, dochází k zeslabení chemických vazeb. Energie nutná k překonání energetické bariéry nukleace je dodána pomocí zdroje záření a následuje růst krystalu. Nezbytný čas pro ireverzibilní krystalizaci může být velmi krátký (přibližně 10^{-9} s), proto se tohoto efektu využívá v optických pamětech, jak již bylo uvedeno v kapitole 3.1. [2].

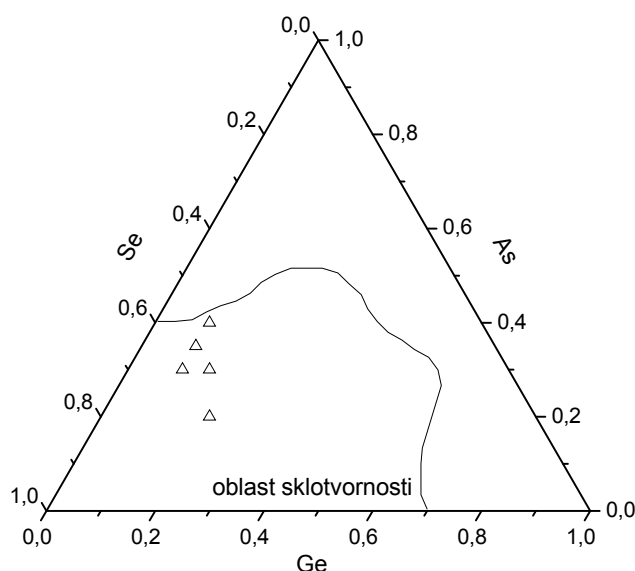
3.2.2. Reverzibilní fotoindukované změny

Mezi reverzibilní fotoindukované změny řadíme krystalizaci, amorfizaci, změny viskozity a drsnosti, změny optické propustnosti, posun absorpční hrany, změny objemu a tloušťky vrstvy a další. Reverzibilní změny jsou pozorovány v objemových materiálech, v temperovaných tenkých vrstvách a nejsou pozorovány v krystalických chalcogenidech. Ozáření temperovaných vrstev mohou být vyvolány změny struktury a fyzikálně-chemických vlastností. Při vodní stav je možné obnovit relaxaci (temperováním) při teplotě blízké T_g a po dobu obvykle delší než 60 minut. Při reverzibilních fotoindukovaných změnách dochází zejména k fototmavnutí, reverzibilní fotosv tláním je vzácné [2].

Mechanismus reverzibilních fotoindukovaných jevů je studován z různých pohledů. Na které předpokládají redistribuci chemických vazeb, další jsou fenomenologické (koordinace-konfigurace), u kterých jsou fotoindukované jevy spojeny se změnami poloh atomů ve struktuře vrstvy.

3.3. Systém Ge-As-Se

Objemová skla a amorfní tenké vrstvy ternárního (nebo také pseudo-binárního) systému Ge-As-Se mají velmi zajímavé vlastnosti, mezi které patří široká oblast sklotvornosti (viz. Obr. 1), relativně snadná syntéza objemového materiálu a velký rozsah teploty skelné transformace [30].



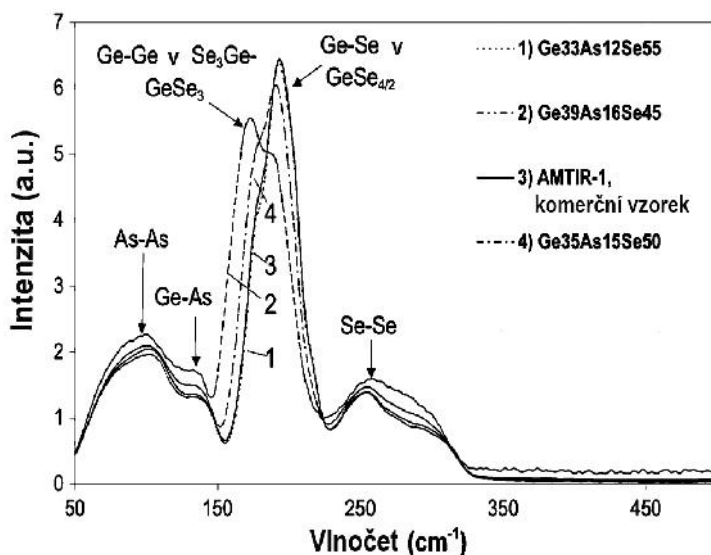
Obr. 1

Ternární diagram systému Ge-As-Se s oblastí sklotvornosti [31]. V diagramu jsou vyznačena i jednotlivá složení studovaná v této práci.

Další předností je vysoký index lomu, jednotlivé komponenty mají rovněž blízké hodnoty elektronegativit, čímž se blíží ideálnímu kovalentnímu systému [32]. Objemová skla složení $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ (AMTIR-1) je vyráběna firmou Amorphous Materials, Inc. v Garlandu a Texasu [33]. Další objemová skla jsou vyráběna v Belgii firmou Umicore (GASIR) a v Německu firmou Vitron (IG).

V objemových vzorcích byla struktura skel Ge-As-Se zkoumána pomocí Ramanovy spektroskopie, rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a nukleární kvadrupólové

rezonance [34-36]. Ramanova spektra skel $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ (viz. Obr. 2) ukazují dominantní pás s maximem při vlnové délce 193 cm^{-1} , který souvisí s vibracemi vazeb Ge-Se v tetraedrech GeSe_4 : tyto vazby mají nejvyšší energii ze všech vazeb možných v systému Ge-As-Se. Při zvyšování obsahu germania dochází k mírnému posunu u uvedeného pásu Ramanových spekter do oblastí vyšších vlnových délek. Ramanovský pás vyskytující se při 230 cm^{-1} odpovídá vazbám As-Se v pyramidách AsSe_3 , tento pás není zjevný u vzorků s vysokým obsahem germania. Pás odpovídající vibracím vazeb Se-Se se nachází v oblasti $250 - 300\text{ cm}^{-1}$. Vazby Ge-Ge se nachází ve strukturních jednotkách $\text{Se}_3\text{Ge-GeSe}_3$, v Ramanových spektrech je tento pás v oblasti $170-180\text{ cm}^{-1}$. Vibrace příslušící vazbám As-As lze najít při vlnové délce 100 cm^{-1} [37] a pás odpovídající vibracím vazeb Ge-As se vyskytuje při vlnové délce 130 cm^{-1} .

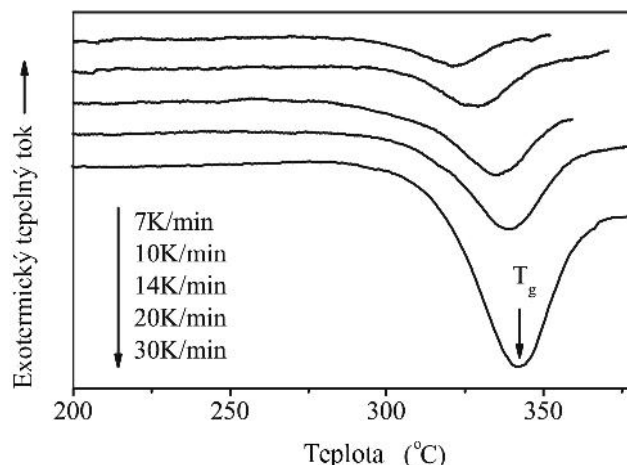


Obr. 2

Ramanova spektra některých skel systému $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ [34].

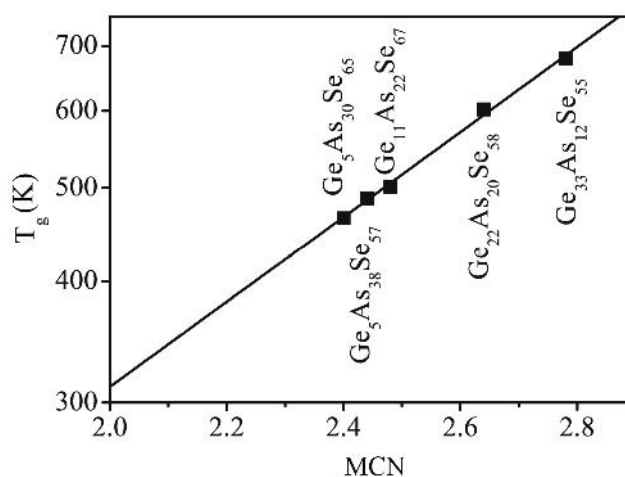
Podle [36] jsou ve sklech s obecným vzorcem $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Se}_{100-x-y}$ upřednostněny vazby Ge-Se a As-Se před vazbami Ge-Ge a As-As.

Termické vlastnosti objemových skel Ge-As-Se byly měřeny pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [38-40]. Detailně bylo studováno sklo složení $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$. Bylo zjištěno, že se vzrůstající rychlostí zahřívání vzrůstá intenzita píku T_g a dochází k mírnému posunu T_g k vyšším teplotám (viz. Obr. 3), tudíž T_g je závislá na rychlosti ohřevu a není konstantní pro sklo o složení $\text{Ge}_{22}\text{As}_{20}\text{Se}_{58}$.



Obr. 3
DSC křivky skla $Ge_{22}As_{20}Se_{58}$ pro různé rychlosti ohřevu [38].

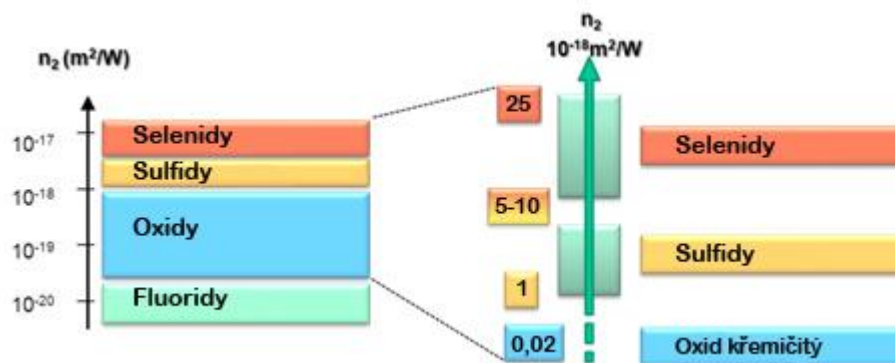
Je známo, že hodnota T_g je závislá na složení. Pokud k selenu, který má koordinací číslo (k.č.) 2 přidáme prvek s vyšším koordinací číslem (pro Ge je k.č. 4 a pro As je k.č. 3), tak vzroste hodnota T_g . Na obrázku 4 je zobrazena závislost T_g na složení vyjádřená pomocí MCN pro pět vzorků. Střední koordinací číslo (MCN – „mean coordination number“) je definováno jako průměrný počet kovalentních vazeb na atom [32] nebo jako součet koncentrací jednotlivých prvků, násobených jejich kovalentním koordinací číslem [30]. Z grafické závislosti T_g na MCN je patrné, že T_g se zvyšujícím se MCN lineárně vzrůstá.



Obr. 4
Grafická závislost T_g na MCN [38].

Nelineární index lomu (n_2) a nelineární absorpce byly měřeny technikou „Z-scan“ [41-43]. Pokud je v systému Ge-Se germanium nahrazeno arzenem, dochází ke zvýšení hodnoty nelineárního indexu lomu (pro $Ge_{20}Se_{80}$ je $n_2 = 13 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{W}^{-1}$ a pro

$\text{Ge}_{10}\text{As}_{10}\text{Se}_{80}$ je $n_2 = 22 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$), taktéž je tomu i v případě náhrady selenu arsenem (pro $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ je $n_2 = 16 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ a pro $\text{Ge}_{10}\text{As}_{10}\text{Se}_{80}$ je $n_2 = 22 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$). Potenciální využití mají tato skla v telekomunikaci jako optické spínače. Srovnání nelineárního indexu lomu selenidů, sulfidů a oxidů je na obrázku 5. Je patrné, že selenidy mají nejvyšší n_2 . Oxidy mají proti selenidům n_2 až o dva řády nižší a mezi sulfidy a selenidy je rozdíl $n_2 \sim 10\text{-}20 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{W}^{-1}$.



Obr. 5
Srovnání nelineárního indexu lomu selenidů, sulfidů a oxidů.

Pro studium nanofázové separace v systému Ge-As-Se byly použity rentgenová difrakční analýza a skenovací elektronový mikroskop (SEM) [44]. Bylo ukázáno, že skla s podstechiometrickým množstvím selenu podléhají nanofázové separaci. Z pohledu středního koordináčního čísla (MCN), je nanofázová separace významnější u skel s MCN vyšším než 2,64. V práci [45] je studována změna fyzikálních vlastností s chemickým složením. Studované vzorky mají stejné MCN (hodnota MCN byla 2,5) a jejich vlastnosti se v závislosti na složení měnily velmi málo.

Struktura tenkých vrstev Ge-As-Se byla také zjištěna pomocí Ramanovy spektroskopie [46]. V tenkých vrstvách byly nalezeny vibrace vazeb příslušných tetraedram GeSe_4 , dále byly popsány strukturní jednotky $\text{Se}_3\text{Ge-GeSe}_3$. V oblasti 239-300 cm^{-1} je několik slabých pásů 239, 250 a 305 cm^{-1} , které odpovídají klastrům As_2Se_3 . V práci [9] jsou Ramanova spektra interpretována odlišným způsobem, popisují přítomnost vibračních vazeb odpovídající tetraedram GeSe_4 , pyramidám AsSe_3 , strukturním jednotkám As_4Se_3 , As_4Se_4 a vazbám Ge-Ge.

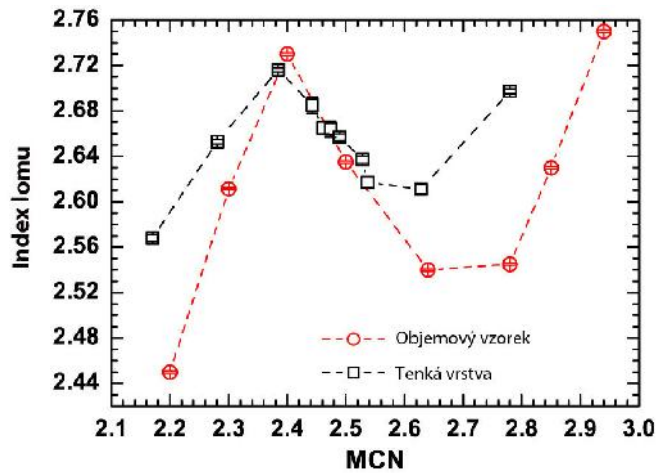
Stabilita optické šířky zakázaného pásu energií tenkých vrstev Ge-As-Se byla zkoumána v práci [47]. Tenké vrstvy byly připraveny termickým napařováním. Obecné složení bylo $\text{Ge}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ ($x = 0,038 - 0,167$) a $(\text{GeSe}_2)_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-y}$ ($y = 0,038 - 0,167$).

Nejvyšší stabilitu optické šířky zakázaného pásu energií po ozáření elektrony (6,5 MeV) a teplotě $(T_g - 25^\circ\text{C})$ má složení $\text{Ge}_{0,167}(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0,833}$. Porovnáním vlastností na kterých tenkých vrstev systému Ge-As-Se připravených technikou PLD a termickým napařováním se zabývá lánek [48]. Při použití techniky PLD ukazují připravené tenké vrstvy velmi podobné složení s použitými termi. Naproti tomu termické napařování ukazuje odlišné složení tenkých filmů a použitých term. U termického napařování také záleží na teplotě substrátu a depozici, při teplotě 190°C jsou tenké vrstvy podobnější složení term. Při teplotách nižších jsou tenké vrstvy obohacené arsenem.

Nelineární index lomu a nelineární absorpční koeficient tenkých vrstev Ge-As-Se byly měřeny pomocí metody „Z-scan“ [33]. Z výsledků vyplývá, že vzorek o složení $\text{Ge}_{33}\text{As}_{12}\text{Se}_{55}$ má 8krát vyšší nelineární index lomu ($n_2 = 22 \times 10^{-18} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$), než je tomu u As_2S_3 . Tento materiál je tak vhodný k potenciálnímu využití v ultrarychlých optických zařízeních.

V pracích [49, 50] bylo studováno možné využití tenkých vrstev systému Ge-As-Se v oblasti optických vlnovodů. V práci [49] byly zkoumány vlnovody složení $\text{Ge}_5\text{As}_{34}\text{Se}_{61}$ (s optickými ztrátami $3,5\text{--}6,4 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$) a v článku [50] vzorek AMTIR-1 (s optickými ztrátami $0,3 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$). Naměřené optické ztráty vlnovodů se od sebe liší, což je dáno způsobem přípravy vlnovodů. V práci [49] byla použita technika magnetronového napařování, zatímco v práci [50] byla použita technika pulzní laserové depozice, která vytváří tenké vrstvy vysoké kvality a složení tenké vrstvy odpovídá složení term.

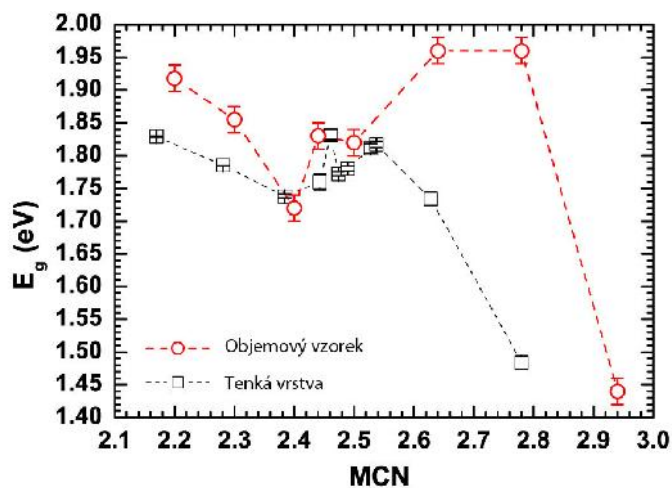
Bulla [30] uvádí, že podle teorie Philipse [51], Thorpeho [52] a Tanaky [53] je index lomu a E_g (objemových vzorků i tenkých vrstev připravených termickým napařováním) funkcí MCN. Obrázek 6 a 7 ukazují grafické závislosti těchto vlastností na MCN. Thorpeho teorie navíc uvádí, že při $\text{MCN} = 2,4$ nastává fázový přechod mezi „pružným“ (floppy) a „pevným“ (rigid) systémem. V oblasti s $\text{MCN} < 2,4$ má systém jak „pružné“ i „pevné“ oblasti, ale v oblasti $\text{MCN} > 2,4$ existuje pouze „pevný“ systém.



Obr. 6

Grafická závislost lineárního indexu lomu (n vlnové délce 1550 nm) na MCN pro systém Ge-As-Se [30].

Grafickou závislost indexu lomu objemových vzorků systému Ge-As-Se lze rozdělit na tři oblasti. V první oblasti pro složení 2,2 < MCN < 2,4 index lomu vzrůstá až k maximum 2,73 při MCN = 2,4. Druhá část pro MCN ~ 2,4 až 2,64 má klesající tendenci indexu lomu, minimum (2,54) dosáhne při MCN ~ 2,65. V poslední části pro skla s MCN > 2,7 index lomu opět vzrůstá. U tenkých vrstev je grafická závislost podobná maximum indexu lomu je 2,72 pro MCN ~ 2,4 a minimum (~ 2,61) má index lomu pro MCN ~ 2,65. Největší rozdíl v grafické závislosti indexu lomu na MCN pro objemové vzorky a tenké vrstvy je v oblasti MCN 2,4 až 2,6. Obecně mají tenké vrstvy vyšší hodnoty indexu lomu než objemové vzorky.



Obr. 7

Grafická závislost optické šířky zakázaného pásu energií (E_g) na MCN pro systém Ge-As-Se [30].

V grafické závislosti E_g na MCN u objemových vzorků systému Ge-As-Se je hodnota E_g v minimu (1,72 eV) pro MCN $\sim 2,4$. V oblasti MCN od 2,4 po 2,7 vzrůstá E_g až na hodnotu 1,96 eV a za hodnotou MCN = 2,8 rychle klesá. Tenké vrstvy mají proti objemovým vzorkům nižší hodnoty E_g , kromě oblasti $2,4 < \text{MCN} < 2,63$, ve které jsou hodnoty E_g podobné. Minimum (1,74 eV) bylo nalezeno pro MCN $\sim 2,4$ maximum (1,83 eV) pro MCN $\sim 2,45$.

U binárního systému As-Se je typickým jevem reverzibilní i ireverzibilní fototmavnutí [54], naproti tomu ireverzibilní fotosvětlení je typické pro systém Ge-Se [55, 56]. Reverzibilní fotosvětlení je vzácný jev. Fototmavnutí a fotosvětlení by mohlo být pro určité složení systému Ge-As-Se kompenzováno a takové složení by tedy mohlo být fotostabilní. Práce [19] uvádí první pokusy o nalezení fotostabilních tenkých vrstev systému $\text{Ge}_x\text{As}_{45-x}\text{Se}_{55}$ ($x = 0, 10, 20$ a 33).

V návaznosti na uvedenou práci bylo pro studium v rámci této diplomové práce vybráno složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, které je dle [19] ireverzibilně fotostabilní. Autoři použili termické napáování a opomněli zjistit reálné chemické složení připravených vrstev. Tato fakta nás přiměla k tomu, abychom se pokusili precizně ověřit publikovaná data na vzorcích a rozšířit znalosti i o oblast fotoindukovaných reverzibilních dějů.

Kromě složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$ byly v této diplomové práci studovány i další tenké vrstvy (složení je uvedeno v Tab. 2) připravené technikou PLD.

Chemické složení	MCN
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$	2,5
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$	2,55
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$	2,6
$\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$	2,6
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$	2,6

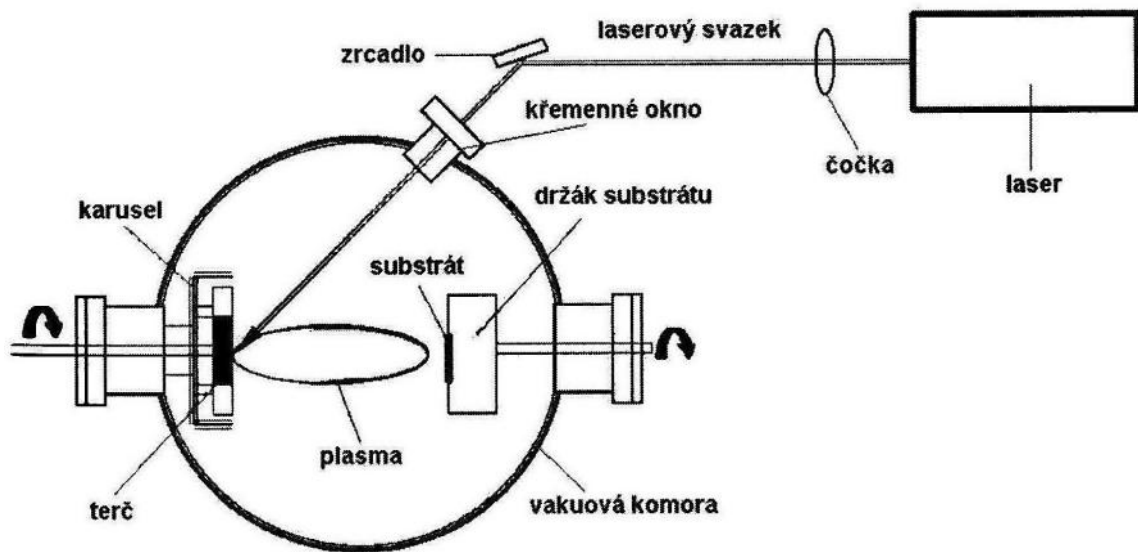
Tab. 2

Studovaná chemická složení a jejich střední koordinace.

3.4. Chalkogenidové vrstvy připravené technikou pulzní laserové depozice

Tenké vrstvy chalkogenidů lze připravit různými metodami, na které byly vyjmenovány v kapitole 3.1. V této práci byla použita technika PLD, která se využívá k přípravě tenkých vrstev a je vhodná i pro přípravu multivrstev [57]. PLD lze považovat za jednu z nejjednodušších a nejuniverzálnějších metod pro přípravu tenkých vrstev.

Schéma experimentálního uspořádání, které se obvykle používá při PLD, je znázorněno na obrázku 8. Základem systému je vakuová komora, ve které jsou umístěny držáky tercie a substrátu. Laserový svazek je před vstupem do vakuové komory veden soustavou optických prvků (línky, clony, zrcadla, laserová okénka), pomocí kterých je svazek směřován na povrch tercie. Výhodou tohoto uspořádání je značná flexibilita, která umožňuje přípravu tenkých vrstev požadovaných fyzikálně-chemických parametrů. Systém lze přizpůsobit různým režimům depozice (například změnou geometrických parametrů depozice, intenzity laseru, rychlosti depozice, změnou tlaku v komoře, depozice v reaktivní atmosféře různých druhů plynů, atd.) [25].



Obr. 8
Schéma experimentálního uspořádání PLD.

Lasery běžně používané pro přípravu tenkých vrstev pomocí PLD jsou excimerové s energií pulzu od 0,1 do několika Joule s opakovací frekvencí do 100 Hz nebo pevnolátkové pracující v infračervené, viditelné nebo ultrafialové oblasti spektra. V principu lze pro laserovou depozici použít i kontinuální lasery (např. CO₂ lasery). Přehled konkrétních typů používaných laserů je v tabulce 3.

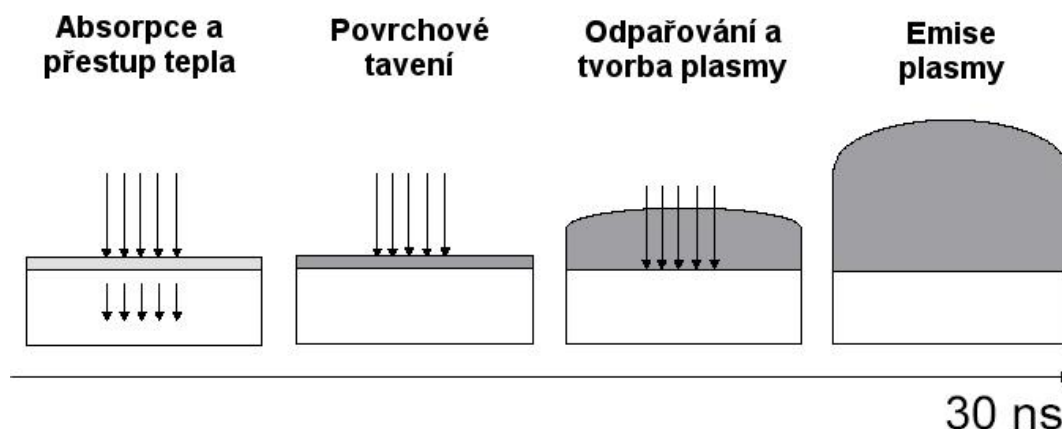
Typ laseru	Vlnová délka (nm)	Energie (eV)
Excimerové		
F ₂	157	7,90
ArF	193	6,43
KrF	248	5
XeCl	308	4,02
XeF	351	3,53
Pevnolátkové		
YAG: Nd ³⁺	266, 355, 532, 1064	4,66; 3,50; 2,33; 1,17
Al ₂ O ₃ : Ti ³⁺	680 - 1100	1,82 – 1,13

Tab. 3
Příklady laserů používaných pro PLD [25].

Přesobením laserových pulzů dochází ke zvýšení teploty na povrchu materiálu, následnému roztavení a odpaření materiálu z povrchu s následnou emisí materiálu. Tvoří se plazma neboli „plazma plume“, který expanduje do vakuu. Vysoká teplota

povrchu ter e (teplota je řádov ř tisíce K) umožní odpa ení materiálu bez ohledu na jeho teplotu tání. Ur it teplotu na povrchu ter e je obtížné, dochází k velkým chybám ve stanovení. Protože energie laserového pulzu je vyšší než energie jednotlivých chemických vazeb, dochází k p erušení chemických vazeb na povrchu materiálu. Materiál je atomizován a odpa ován nezávisle na jeho t kavosti (parciálním tlaku par), což je výhodou PLD. Pulzy dodaná energie je dostate ná pro vytvo ení tenkých vrstev AC, ale lze p ípravit tenké vrstvy i dalších materiál , nap íklad: kov [58], uhlíku [59], karbid [60], diamantu [61], silicid [62], nitrid [63], oxid [64], ferroelektrik [65] a dalších.

Interakce laserových pulz s materiálem ter e je komplexní proces, který zahrnuje absorpci sv tla, procesy (primární) tepelné, hydrodynamické a kondenza ní a r zné sekundární procesy. Plazma vytvo ené z odpa eného materiálu ter e obsahuje ionty (ada iont má díky vysokým teplotám neobvyklá oxida ní ísla), elektrony, klastry atom a molekul, fragmenty a mikroskopické ástice materiálu ter e (pevné nebo roztavené). K další ionizaci m že dojít p í použití delších laserových pulz , protože vytvo ené plazma dále absorbuje energii laserového svazku, tudíž také dochází ke zvyšování teploty plazmatu. Pro omezení interakce se volí úhel dopadajícího svazku menší než 90° (obvykle 45°). Následn dochází k depozici materiálu na povrch substrátu ve form tenké vrstvy. Obrázek 9 znázor ůje interakci laserového pulzu s materiálem ter e [66].



Obr. 9
Interakce 30ns laserového pulzu s materiálem na povrchu ter e.

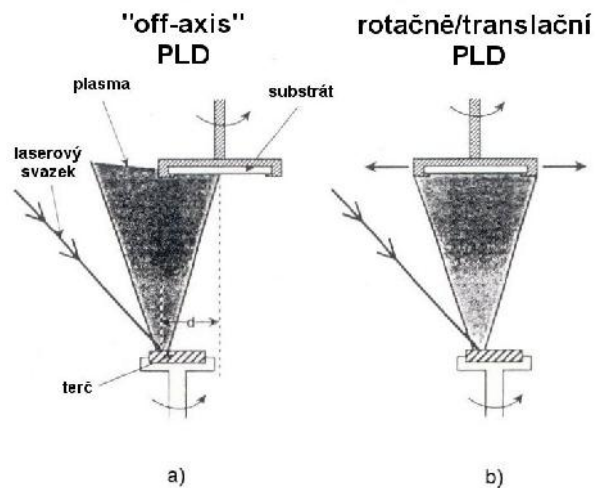
Tenké vrstvy p ípravené klasickými technikami (spin coating, termické napa ování ve vakuu, iontové a magnetronové napařování, atd.) jsou řsto nehomogenní a mají odlišné složení ve srovnání s p vodním materiálem. P í inou je rozdílná t kavost komponent materiálu ter e. P íprava tenkých vrstev pomocí PLD je řsto proces tém stechiometrický. Tento fakt je považován za velkou výhodu PLD metody. Každý pulz

odpa í tenkou povrchovou vrstvou nezávislé na tenzi par jednotlivých složek materiálu ter e, protože teplota povrchu ter e je vyšší než 3000 K [67].

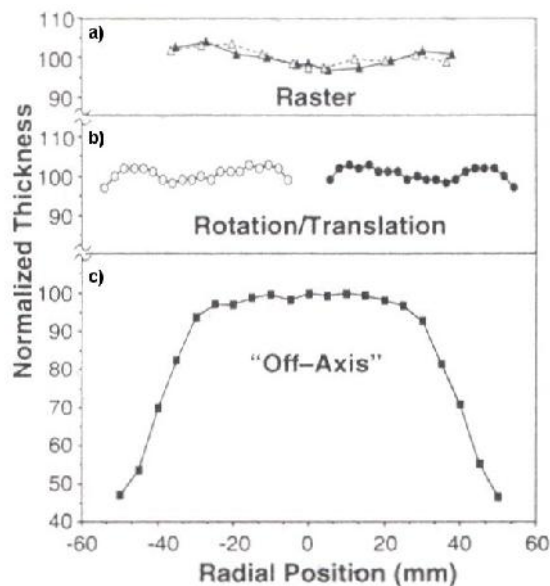
PLD obvykle používá hodnoty plošných výkon $\sim 10^8 \text{ W.cm}^{-2}.\text{puls}^{-1}$ a doba pulzu se pohybuje řádov v jednotkách až desítkách nanosekund. Pro PLD mohou být použity i kratší pulzy (pikosekundové i femtosekundové lasery) s plošným výkonem dosahujícím řádov $10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$. Kinetická energie částic plazmatu dosahuje řádu keV a rychlost částic je $10^4\text{-}10^5 \text{ m.s}^{-1}$. Vysoká rychlost i kinetická energie částic jsou faktory, které ovlivují kvalitu deponovaných vrstev a jsou také příčinou zvýšené hustoty deponovaných vrstev a ostrého pohledu indexu lomu mezi deponovanou vrstvou a substrátem [68].

Rychlost růstu tenkých vrstev lze regulovat vhodným nastavením systému pro PLD. Tenké vrstvy AC připravené pomocí PLD mohou mít relativně vysokou rychlost růstu (vrstva o tloušťce 1 μm může být připravena během několika minut). Při velmi vysokých rychlostech růstu se mohou tvořit defekty a nehomogenity, které jsou způsobeny podpovrchovým tvarem, rozstříkáním mikroskopických částic materiálu nebo v důsledku prudkých změn tlaku v okolí rostoucí tenké vrstvy. K rozstříkání materiálu dochází při PLD u většiny materiálů, výjimkou jsou materiály s vysokou tenzí par nebo vysokou tepelnou vodivostí. Tímto jevem zabráňuje použití pulzů o nižší energii [25].

PLD má přes svou univerzálnost také několik nevýhod. První nevýhodou je obtížná příprava vrstev o stejnoměrné tloušťce na větší ploše, která je způsobena vysokou směrovostí plazmatu vznikajícího při PLD. Tato nevýhoda může být vyřešena několika způsoby: „off-axis“ technikou, PLD s rotací ter e a posuvem nebo rotací substrátu, rastrováním ter e laserovým svazkem, použití ter e se speciální geometrií, eventuálně kombinací uvedených metod. Při „off-axis“ (Obr. 10a) technice je osa rotujícího substrátu mimo osu vznikající plazmy. Při použití PLD s rotací nebo posuvem (Obr. 10b) je rotující substrát posunován dopředu a dozadu v jednom směru pomocí počítačem řízeného posuvu a v případě rastrovací PLD techniky je poloha dopadu laserového svazku na ter e řízena počítačem řízeným zrcadlem. Obrázek 11 zobrazuje normalizovaný profil tloušťky vrstev připravených pomocí výše uvedených metod [69].



Obr. 10
Schéma a) „off-axis“ b) rotačně/translační PLD.



Obr. 11
Porovnání profilu tloušky tenkých vrstev [70].

Dalším problémem PLD je tvorba nehomogenit v deponované vrstvě i na jejím povrchu. Velikost, charakter a množství nehomogenit je závislé na parametrech PLD. Nehomogenity se při PLD vytvářejí různými mechanismy [71]:

- tepelné a mechanické šoky indukované laserovými pulzy způsobují uvolnění mikroskopických částic terče
- rychlá expanze pevného materiálu vzniklého těsně pod povrchem terče dříve, než dojde k dosažení dostatečné teploty pro odpaření povrchové vrstvy

- pokud dojde k přesycení par nad teplotou, může odpařený materiál kondenzovat v prostoru mezi teplotou a substrátem (k tomuto jevu dochází zvláště při použití vyšších tlaků při depozici).

Nejjednodušším způsobem eliminace je změna parametrů PLD (např. snížení energie laseru). Další možností je použití různých mechanických zařízení nebo vhodného geometrického uspořádání (např. „off-axis“ geometrie substrátu a teploty, vzdálenost substrátu od teploty, různé filtry a clony, atd.). Jedním z dalších faktorů ovlivňujících velikost a počet nehomogenit na nebo v tenké vrstvě je vlnová délka použitého laseru. Tenké vrstvy bez přítomnosti nehomogenit je možné připravit PLD z roztaveného teploty. Nevýhodou této metody je omezený počet materiálů, které mají při teplotě tání nebo teplotě vyšší nízkou tenzi par [25].

4. Experimentální část

4.1. Příprava studovaného materiálu

4.1.1. Syntéza objemového skla

Objemová skla systému Ge-As-Se byla připravena navážením vysoce čistých prvků (5-6 N) do vyčištěných k emenných ampulí. Poté byly k emenné ampule evakuovány a odtaveny od vakuového systému. Vlastní syntéza byla prováděna v elektrické odporové peci při teplotě $\sim 850^{\circ}\text{C}$ po dobu 12 hodin. Po ochlazení byla objemová skla žíhána při teplotě o 10°C nižší, než je jejich teplota skelného přechodu. Z těchto objemových skel byly připraveny také pro přípravu tenkých vrstev.

4.1.2. Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy systému Ge-As-Se byly připraveny pomocí PLD s použitím KrF excimerového laseru (LAMBDA PHYSIK COMPex 102). Vlnová délka laserových pulsů byla 248 nm, jednotlivé pulsy měly konstantní energii $300 \pm 3 \text{ mJ.puls}^{-1}$ a doba trvání pulsu byla 30 ns. Plošná hustota energie pulsu byla $\sim 2,6 \text{ J.cm}^{-2}$. Laserové pulsy dopadající na terč měly opakovací frekvenci 20 Hz. Doba trvání depozice se pohybovala od 480 do 900 sekund. Vrstvy byly deponovány při pokojové teplotě ve vakuové komoře se zbytkovým tlakem $\sim 2\text{--}4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$. Depozice byla prováděna technikou „off-axis“ s rotujícím terčem i substráty. Terč byl umístěn planparalelně k substrátům ve vzdálenosti 5 cm.

Jako substráty byly použity destičky z k emíku a chemicky vyčištěná mikroskopická skla. Samotné čištění probíhalo následovně:

- smáčení v lu avce královské po dobu 24 hodin,
- opláchnutí destilovanou vodou,
- čištění horkou vodou se saponátem,
- d kladné opláchnutí redestilovanou vodou,
- opláchnutí izopropylalkoholem,
- osušení v odstředivce.

Substráty byly na ezány na velikost $\sim 1,5 \times 1 \text{ cm}$ a před depozicí byly znovu vyčištěny:

- 10 minut byly substráty ve vodě se saponátem v ultrazvukové vaničce,
- poté byly omyty destilovanou vodou a propanolem,

- následovalo 10 minut v ultrazvukové vaničce v čistém propanolu
- a nakonec byly substráty osušeny horkovzdušnou pistolí (450 – 500°C).

4.1.3. Expozice a temperace

Připravené tenké vrstvy byly exponovány laserovou diodou s vlnovou délkou 660 nm zářením o intenzitě $\sim 160 \text{ mW.cm}^{-2}$ a další vybraná složení ($\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$) laserem s vlnovou délkou 593 nm zářením o intenzitě $\sim 160 \text{ mW.cm}^{-2}$ po dobu 120 minut. Expozice byla prováděna v inertní atmosféře dusíku. Exponovány byly panenské vrstvy i temperované vrstvy.

Temperace byla prováděna v inertní atmosféře argonu po dobu 120 minut při teplotě o 20 °C nižší, než je teplota skelného pechodu objemového skla.

4.2. Použité experimentální metody

4.2.1. Skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem

Tato metoda je založena na spojení elektronového mikroskopu s lokální rentgenovou analýzou. V elektronovém mikroskopu jsou elektrony urychlovány elektrickým polem a fokusovány na povrch vzorku. Povrch vzorku je snímán pomocí paprsků, ze kterých se skládá obraz vzorku. Elektronový mikroskop může být skenovací (SEM – urychlovací napětí je 0,1 – 30 kV) nebo transmisní (TEM – urychlovací napětí je 100 – 400 kV). TEM získává obraz vzorku za pomoci elektronů, které vzorkem projdou (vzorek musí být velmi tenký). SEM využívá k zobrazení vzorku sekundární (přímější) informace z povrchové vrstvy vzorku, do hloubky více než několik nanometrů se nemohou dostat) a zpětně odražené elektrony (z odražených elektronů lze získat informaci o složení vzorku, protože počet odražených elektronů je závislý na protonovém čísle), zároveň dochází k rastrování povrchu vzorku.

Morfologie tenkých vrstev byla zjištěna za použití skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, SEOL JSM 6301F). Kvantitativní analýza složení vzorku objemového skla i tenkých vrstev byla provedena pomocí SEM s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (JSM 6400-OXFORD Link INCA).

4.2.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metoda založená na změně polarizovatelnosti. Zdroj záření je monochromatický (z oblasti vlnových délek 300 – 1064 nm). Záření ze zdroje může vzorkem projít, rozptýleno a může dojít i k absorpci záření vzorkem. Ramanova spektroskopie využívá k detekci rozptýleného záření. Rozptýlené záření je elastické a neelastické. U elastického rozptylu (Rayleighova rozptylu) dochází k rozptylu fotonů o stejné vlnové délce, jako má zdroj záření (konkrétně 10^{-4} primárních fotonů se elasticky rozptýlí). Rayleighova linie je u Ramanových spekter filtrována. U neelastického rozptylu dochází k rozptylu fotonů o vlnové délce vyšší (Stokesovy fotony) nebo nižší (anti-Stokesovy fotony), než byla vlnová délka fotonů ze zdroje záření. Neelasticky se rozptýlí 10^{-8} fotonů, což je důvodem pro použití velmi citlivých detektorů, protože právě tyto fotony se využívají pro získání Ramanových spekter. Ramanova spektra jsou tvořena ze dvou symetrických pásem, které odpovídají Stokesovým a anti-Stokesovým liniím. Struktura daného materiálu se posuzuje podle polohy pásem jednotlivých vibračních stavů na ose energií.

Ramanova spektra byla měřena na mikro-Ramanovském spektrometru HR800 (Horiba Scientific/Jobin Yvon) při pokojové teplotě. Jako zdroj záření byla použita laserová dioda o vlnové délce 785 nm. Intenzita záření byla snížena filtry, tak aby bylo vyloučeno, že v průběhu měření dojde ke změně vzorku v důsledku absorpce budícího záření.

4.2.3. Rentgenová difrakce (XRD)

Při dopadu rentgenového záření na látku dochází k rozptylu a následné interferenci. Všechny atomy látky (krystalu), které jsou ve dráze rentgenového záření, jej rozptylují současně. Interference se navzájem ruší nebo spojují. Intenzita rozptýleného záření závisí na druhu a uspořádání atomů. XRD poskytuje informace o struktuře. V krystalech lze zjistit rozměry elementární buňky, uspořádání atomů a symetrii krystalu.

V této práci nás zajímalo, zda byly vzorky amorfní. Pro měření byl použit difraktometr D8-Advance (Bruker AXS, Germany), vlnová délka záření odpovídala pechodu $\text{CuK}\alpha$, měření probíhalo při pokojové teplotě a úhlech $5 - 65^\circ$ s krokem $0,02^\circ$.

4.2.4. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

AFM je založena na mapování rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Povrch vzorku mapuje velmi ostrý hrot umístěný na konci pružného nosníku, nosník se ohýbá díky působení meziatomárních sil.

V této práci byl pro studium povrchu tenkých vrstev použit pokleповý režim AFM. Měření probíhalo na AFM (Solver NEXT, NT-MDT).

4.2.5. Elipsometrie

Elipsometrie je metoda založená na změně polarizace lineární a elipticky polarizovaného světla způsobené odrazem od studovaného materiálu. Měří se spektrální závislosti elipsometrických parametrů (fázový posun) a (poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku). Elipsometrie [72] slouží ke zjištění optických vlastností materiálů (jak objemových vzorků, tak tenkých vrstev) například: index lomu, E_g , extinkční koeficient, tloušťka tenkých vrstev. Dále lze tuto metodu využít ke zjištění povrchové a mezipovrchové nerovnosti, stupně zakrystalování, koncentrace slitin a dopantů a další. V následujících odstavcích jsou popsány základní prvky experimentálního uspořádání elipsometru [73].

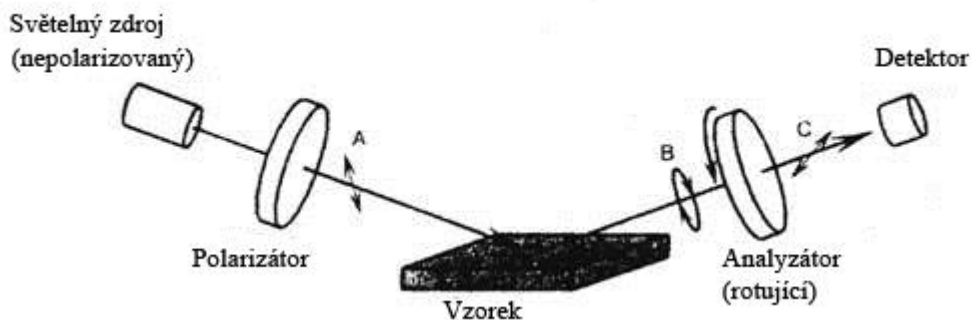
Nejpoužívanější zdroje záření jsou lasery a obloukové lampy. Lasery vydávají záření o jedné vlnové délce a používají se v elipsometrii SWE („single wavelength ellipsometers“). Výhodou laseru je zaměření paprsku na malý bod na vzorku. Obloukové lampy poskytují širokou oblast vlnových délek a používají se ve spektrální elipsometrii (SE). Obloukové lampy obtížně zaměří světelný paprsek na malý bod.

Polarizátor je optický prvek, který mění světelný paprsek do stavu se známou polarizací (pro elipsometrii se využívá lineární a eliptický polarizovaný stav). Polarizátor, který se nachází mezi vzorkem a detektorem se nazývá analyzátor. Analyzátor určuje polarizovaný stav paprsku po odrazu od povrchu vzorku.

Monochromátor slouží k dělení záření na jednotlivé vlnové délky, pokud není použit zdroj záření, který vyzařuje záření jedné vlnové délky. Nejjednodušší monochromátor je hranol (například pro viditelné a ultrafialové spektrum se používá hranol z křemenného skla). Používanější monochromátory jsou difrakční mřížky, které pracují na principu difrakce.

K vyhodnocení polarizovaného stavu paprsku se využívá detektor. Ti základní typy využívané v elipsometrii jsou fotonásobi, polovodičové diody a CCD pole („charge-coupled device“).

Elipsometrie má mnoho způsobů uspořádání. Nejstarší metodou je „Null“ elipsometrie, která je velice přesná, ale zařízení má velké rozměry. Vývoj elipsometrie umožnil začlenit do uspořádání plynule rotující prvky. Rotující prvek je buď polarizátor, nebo analyzátor.



Obr. 12
Schématické znázornění elipsometrie s rotujícím analyzátozem.

Na obrázku 12 světelný paprsek prochází přes polarizátor a v oblasti A je lineárně polarizován. Po odrazu od vzorku se polarizace mění na eliptickou (oblast B) a po průchodu rotujícím analyzátozem je v oblasti C opět lineárně polarizován [74]. Existuje také modulační elipsometrie.

Pomocí elipsometrie byly v této práci studovány optické vlastnosti objemových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Se. Měření bylo provedeno na spektrálním elipsometru s rotujícím analyzátozem a proměnným úhlem dopadu; experimentální podmínky jsou uvedeny v kap. 4.2.5.2.

4.2.5.1 Vyhodnocení elipsometrických dat

Cílem vyhodnocení elipsometrických dat je získání optických konstant, tloušky nebo jiných vlastností. Analýza dat se skládá z mnoha kroků, ve zjednodušené podobě je postup následující:

- změření tenké vrstvy na elipsometru za účelem získání experimentálních dat,
- v softwaru pro elipsometr vybrat vhodný, jednoduchý model pro opticky propustnou oblast spektrální závislosti (například na vlnové délce),
- v této oblasti generovat data a provést fit,

- zvolit model pro naměřená data z celé spektrální oblasti,
- a pro získání výsledků znovu generovat data a provést fit.

Experimentální data jsou porovnávána s vygenerovanými hodnotami za použití srovnávací funkce. Odchylku experimentálních dat od modelových dat určuje střední kvadratická chyba (MSE - „mean square error“), snahou je dosažení co nejnižší hodnoty MSE.

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{mod_i - exp_i}{\dagger_i} \right)^2 + \left(\frac{mod_i - exp_i}{\dagger_i} \right)^2 \right]}, \quad (4)$$

kde index i označuje každou jednotlivou vlnovou délku a úhel dopadu, N je celkový počet párů (λ, θ) , M je celkový počet fitovaných parametrů, \dagger_i odpovídá standardní odchylce, indexy „exp“ a „mod“ označují experimentální a vypočítané hodnoty.

Při vyhodnocování naměřených dat z elipsometru byly v této diplomové práci použity modely Cauchy a Codyho-Lorentze (CL). Cauchyho model byl použit pro spektrální oblast, ve které byly tenké vrstvy opticky propustné, a CL model byl použit pro analýzu dat v celé měřené spektrální oblasti.

Cauchyho model se používá pro získání indexu lomu v propustné oblasti a je popsán rovnicí:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (5)$$

kde λ je vlnová délka v μm a A , B , C jsou Cauchyho parametry, extinkční koeficient (k), buď je $k = 0$, nebo odpovídá slabé Urbachově absorpci [54]. Urbachovu absorpci (absorpci v Urbachových hranách) lze charakterizovat mírnějším rýsem s exponenciálním průběhem. Absorpce probíhá v lokalizovaných energetických stavech u hran vodivostního a valenčního pásu, které zasahují do zakázaného pásu energií a vytváří tzv. chvosty. Vznik chvostu valenčního a vodivostního pásu souvisí se ztrátou uspořádání na dlouhou vzdálenost [75].

Model CL se používá pro získání optických vlastností (E_g , n , k , a další) amorfních polovodičů, jak v propustné oblasti, tak v oblasti slabé i silné absorpce. Imaginární část dielektrické funkce ϵ_{2CL} je v CL modelu popsána pomocí rovnice [54]:

$$v_{2CL} = 2n(E).k(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E - E_t)}{E_U}\right\}; & 0 < E \leq E_t; \\ G(E)L(E) = \frac{(E - E_g^{opt})^2}{(E - E_g^{opt})^2 + E_p^2} \left[\frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2} \right]; & E > E_t, \end{cases} \quad (6)$$

kde $G(E)$ zastupuje funkci popisující absorpci u hrany pásu empirickým vztahem $G(E) = [(E - E_g^{opt})^2 / (E - E_g^{opt})^2 + E_p^2]$ a $L(E)$ je Lorentz v oscilátor. E_g^{opt} zna í optickou ší ku zakázaného pásu energií, E_t je energie odlišující mezipásovou absorpci a absorpci Urbachovu, E_U odpovídá Urbachov energii. E_1 je definována tak, aby p i energii $E = E_t$: $E_1 = E_t L(E_t) G(E_t)$ byla zachována kontinuita. E_p je energie, která odd luje náb h absorpce (pro $E < (E_p + E_g^{opt})$) od chování klasického oscilátoru (pro $E > (E_p + E_g^{opt})$) (funkce Lorentzova oscilátoru absorpci nepopisuje). Parametry A , E_0 a Γ popisují amplitudu, rezonan ní energii a ší ku Lorentzova oscilátoru. Reálná ást dielektrické funkce $v_1(E) = n^2(E) - k^2(E)$ je získána Kramers-Kronigovou transformací $v_2(E)$ [9]. P ipomínáme, že dielektrická funkce je komplexní veli ina, která se skládá z reálné ásti v_1 a imaginární ásti v_2 .

Hodnoty indexu lomu a extink ního koeficientu lze snadno získat z následujících vztah :

$$n(E) = \left\{ \left[(v_1^2 + v_2^2)^{1/2} + v_1 \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (7)$$

$$k(E) = \left\{ \left[(v_1^2 + v_2^2)^{1/2} - v_1 \right] / 2 \right\}^{1/2}. \quad (8)$$

4.2.5.2 Experimentální podmínky spektrální elipsometrie

Pomocí spektrální elipsometrie s prom nným úhlem dopadu (VASE, J. A. Woollam Co., Inc., obrázek 13) byly prom eny tenké vrstvy a ter e systému Ge-As-Se ve spektrální oblasti 300-2300 nm s krokem vlnové délky 10 nm (tenké vrstvy) a 20 nm (objemový vzorek) a úhly dopadu 50°, 60° a 70°.



Obr. 13
Spektrální elipsometr s proměnným úhlem dopadu (V-VASE) od firmy J. A. Wollam Co, Inc.

Optické funkce amorfních chalkogenid byly získány pomocí CL modelu. Pro vyhodnocení experimentálních elipsometrických dat byl použit model, který byl složen ze tří částí (obr. 14). Spodní vrstvu tvořil substrát z mikroskopického skla (jehož optické parametry byly modelovány především z elipsometrických dat měřených na samotném mikroskopickém skle), následující vrstva byla vlastní tenká vrstva amorfního chalkogenidu (popsána CL modelem), poslední část byla tvořena vrstvou korespondující s povrchovou nerovností tenké vrstvy. Povrchová nerovnost byla simulována pomocí aproximace efektivním médiem, která předpokládá, že povrchová vrstva je tvořena z 50 % materiálem tenké vrstvy a z 50 % vakancemi.

2 Povrchová nerovnost	1,474 nm
1 Tenká vrstva	836,586 nm
0 Substrát	1 mm

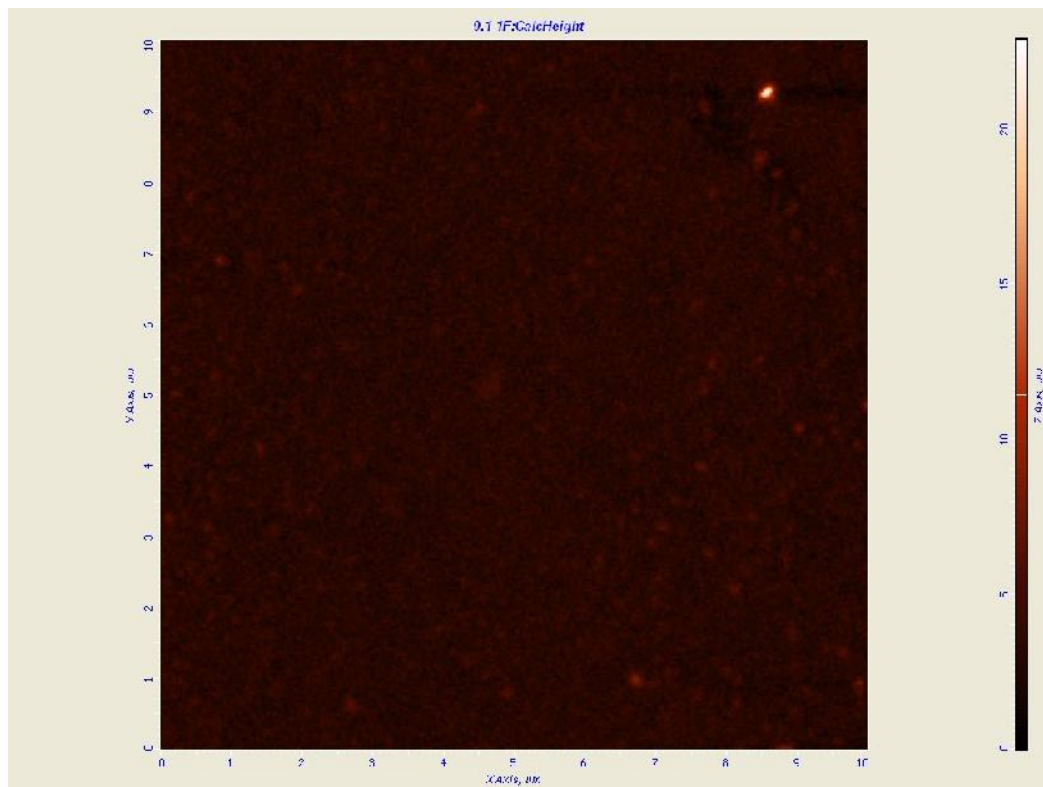
Obr. 14
Model použitý pro experimentální elipsometrická data.

5. Experimentální výsledky a diskuze

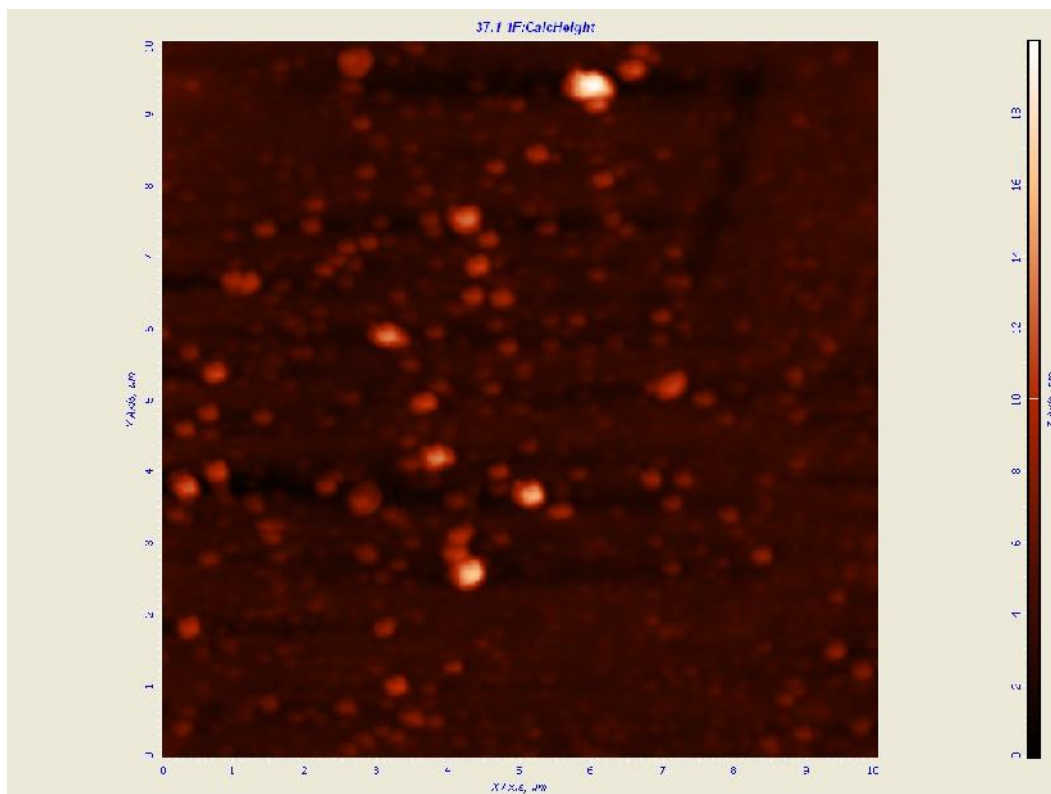
Cílem této diplomové práce byla příprava objemových skel systém $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$, a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$, ze kterých byly pomocí PLD připraveny tenké vrstvy. U těchto tenkých vrstev byla určena struktura, složení a dále byly studovány reverzibilní i ireverzibilní fotoindukované jevy.

5.1.1. Složení a struktura skel

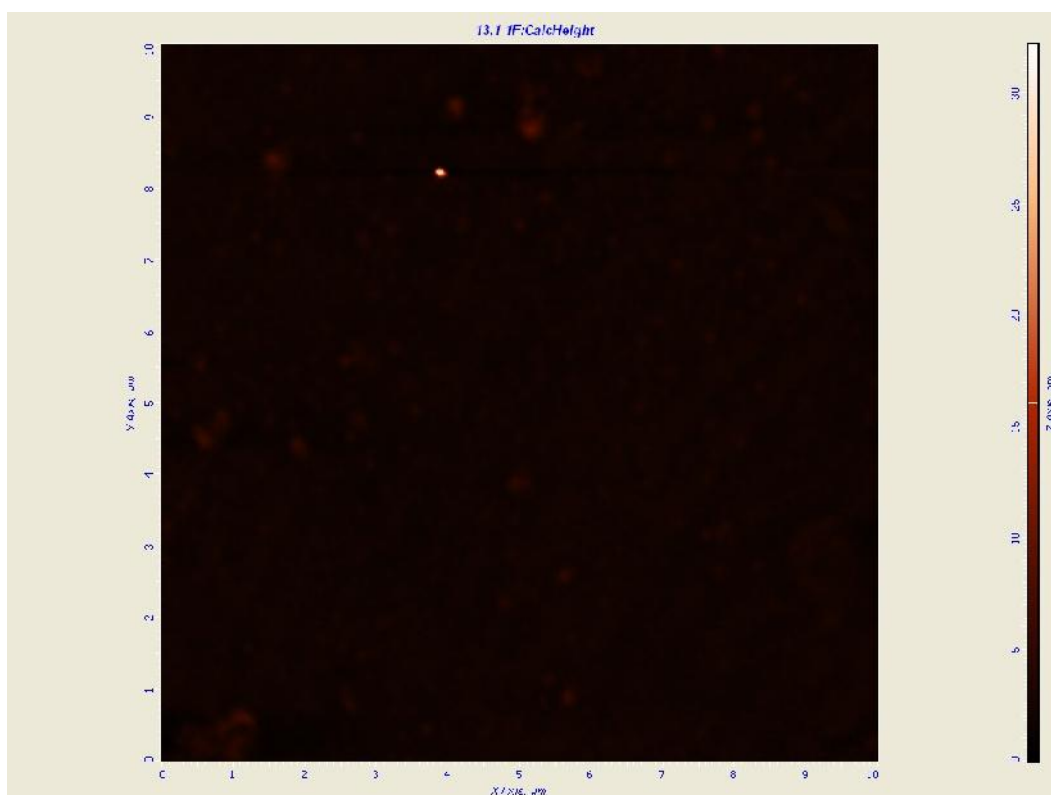
Z výsledků rentgenové difrakce vyplývá, že připravené tenké vrstvy systému GeAsSe jsou amorfní. Tenké vrstvy byly dále studovány pomocí AFM. Skeny byly provedeny na ploše $100\ \mu\text{m}^2$ ($10 \times 10\ \mu\text{m}$). Obrázky 15, 16 a 17 ukazují, že vrstvy jsou hladké, bez nehomogenit, kapek.



Obr. 15
Povrch panenské vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$.



Obr. 16
 Povrch temperované vrstvy $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$.



Obr. 17
 Povrch temperované a exponované vrstvy $Ge_{10}As_{30}Se_{60}$.

Složení objemových skel a tenkých vrstev byla určena pomocí SEM spojeným s energiovým disperzním rentgenovým analyzátozem. Tabulka 4. zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků v materiálu v atomových procentech a tloušťku, která byla v případě tenké vrstvy stanovena z výsledků spektrální elipsometrie. Experimentální chyba při určení chemického složení činí 0,5 at. %.

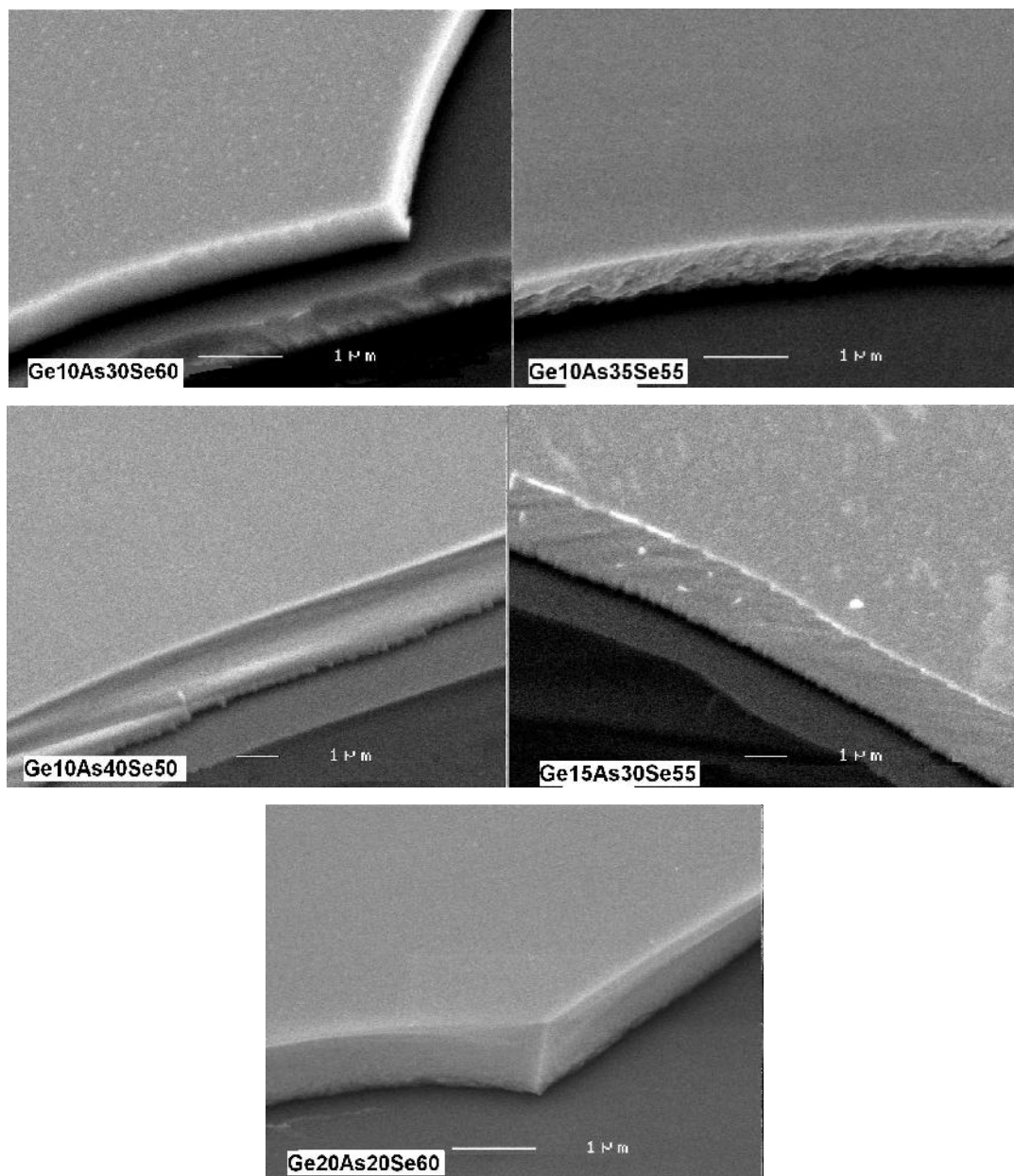
Složení	Forma vzorku	tloušťka	Ge (at. %)	As (at. %)	Se (at. %)
Ge₁₀As₃₀Se₆₀	objemový vzorek	1,6 mm	9,7	29,2	61,1
	tenká vrstva	640 nm	10,6	28,2	61,2
Ge₁₀As₃₅Se₅₅	objemový vzorek	1,2 mm	10,1	34,0	55,9
	tenká vrstva	750 nm	10,2	34,9	54,9
Ge₁₀As₄₀Se₅₀	objemový vzorek	1,6 mm	10,0	39,2	50,8
	tenká vrstva	720 nm	10,6	36,5	52,9
Ge₁₅As₃₀Se₅₅	objemový vzorek	1,6 mm	15,3	29,3	55,4
	tenká vrstva	610 nm	15,0	28,0	57,0
Ge₂₀As₂₀Se₆₀	objemový vzorek	1,9 mm	20,5	19,0	60,5
	tenká vrstva	1000 nm	19,9	20,6	59,5

Tab. 4
Chemické složení objemových skel a tenkých vrstev a tloušťka.

Reálné složení objemového skla i tenkých vrstev se výrazně neliší od teoretického složení, maximální rozdíl mezi teoretickým a reálným složením je ~3 at. %. Porovnáním chemického složení objemového skla a tenkých vrstev lze soudit, že změny ve složení jsou zanedbatelné a depoziční proces lze charakterizovat jako dobře zachovávající stechiometrické složení materiálu. V práci [19] bylo předpokládáno, že složení tenkých vrstev při nízké rychlosti depozice (~1 nm.s⁻¹) bude blízké složení objemového skla. Tento předpoklad však bohužel nebyl autory experimentálně potvrzen [19].

Morfologie připravených tenkých vrstev získané pomocí SEM je ilustrována obrázkem 18. Z obrázku 18 je zřejmé, že připravené tenké vrstvy jsou homogenní, povrch je hladký, bez trhlin a mikrokapiček, přítomny nejsou ani jiné defekty, které by snižovaly

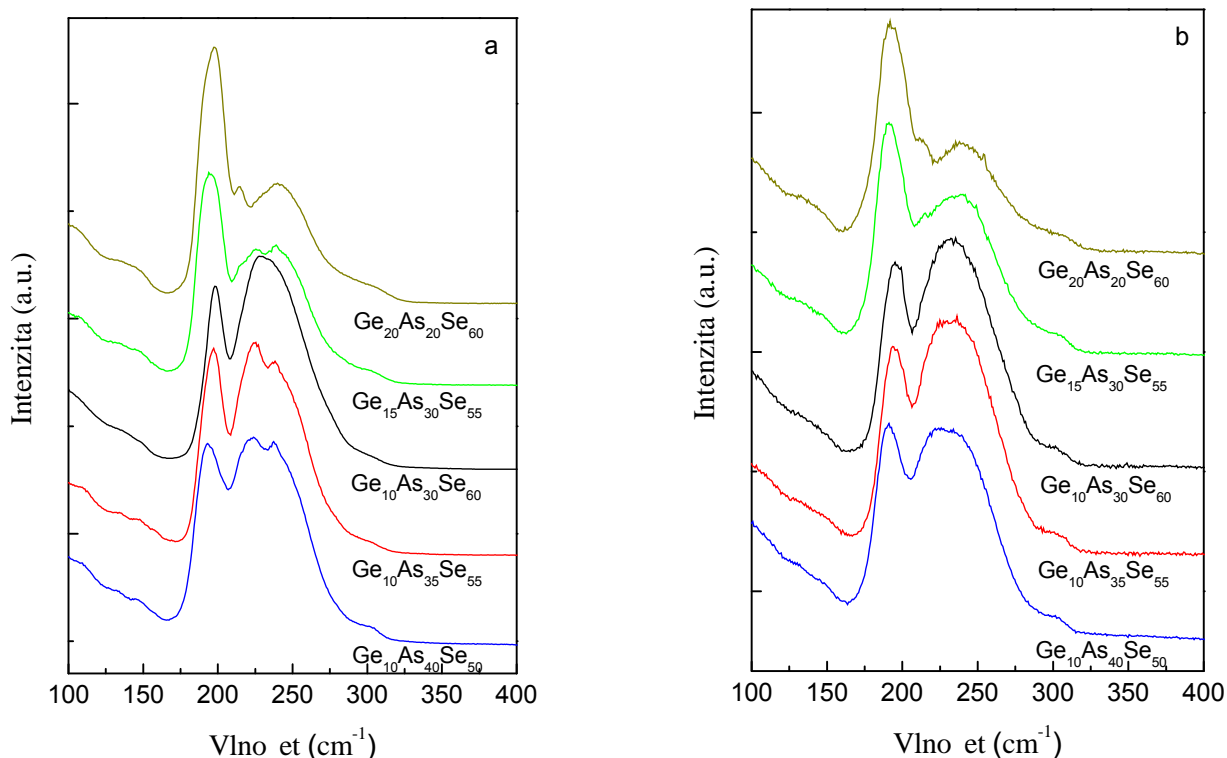
kvalitu p íravených vrstev. Uvedená fakta ukazují na vhodnost použití depozi ní techniky pro p ípravu studovaných tenkých vrstev.



Obr. 18

Morfologie tenkých vrstev $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ pomocí metody SEM.

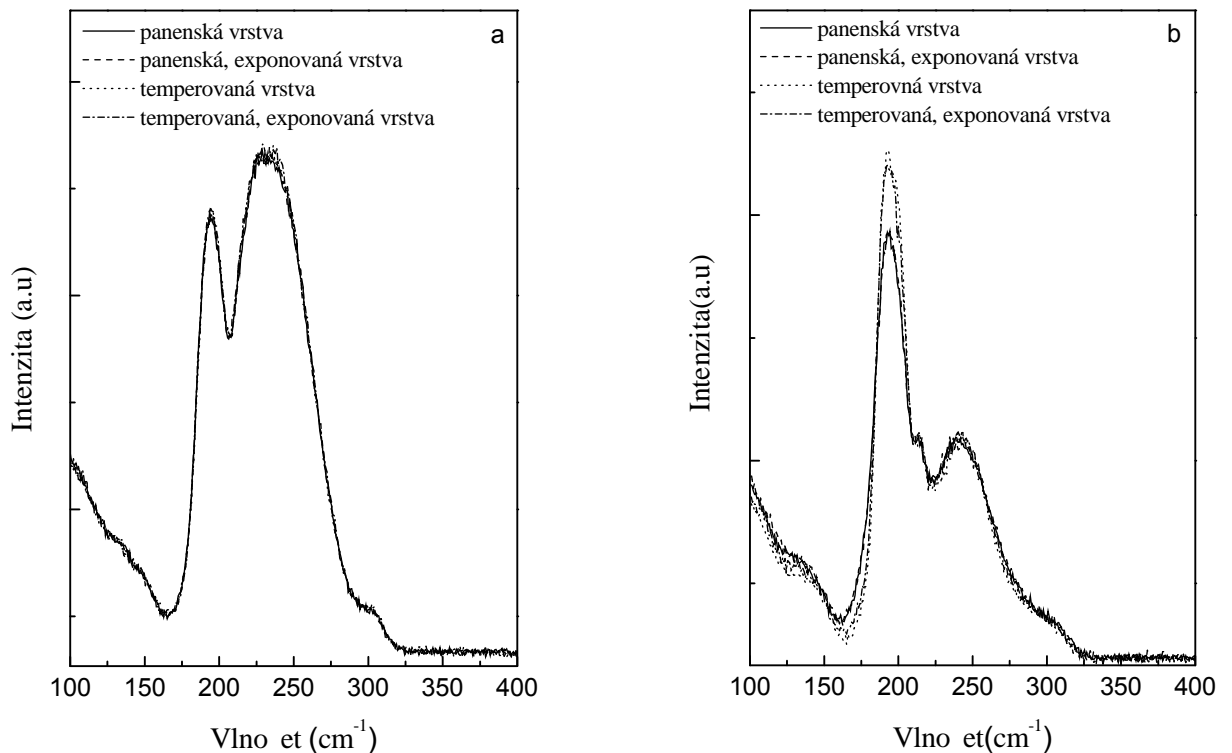
Struktura tenkých vrstev i objemových vzork byla studována Ramanovou spektroskopií. Ramanova spektra jsou uvedena na obrázku 19.



Obr. 19

Ramanova spektra objemových vzorků skel Ge-As-Se (a) a odpovídajících tenkých vrstev připravených metodou PLD po temperaci (b).

Ramanova spektra objemových vzorků a odpovídajících temperovaných tenkých vrstev mají podobný průběh. Spektru dominuje široký pás nacházející se v oblasti $\sim 170\text{--}320\text{ cm}^{-1}$. Tento pás obsahuje několik dležitých vlnot $\sim 193\text{--}198$, ~ 215 , $\sim 224\text{--}229$ a $\sim 238\text{ cm}^{-1}$. Raman v pásu v oblasti $\sim 193\text{--}198\text{ cm}^{-1}$ odpovídá tetraedru GeSe_4 (tetraedry jsou propojené pomocí rohů), vibrace při $\sim 215\text{ cm}^{-1}$ vznikají díky sdílení hran tetraedru GeSe_4 . Široký Ramanovský pás s maximem v oblasti $\sim 224\text{--}229\text{ cm}^{-1}$ souvisí s vibracemi pyramid AsSe_3 . Při vlnotě $\sim 238\text{ cm}^{-1}$ dochází k vibracím strukturních jednotek As_4Se_3 . Další vibrační pásy jsou při vlnotě 196 cm^{-1} a 256 cm^{-1} . První z nich opět souvisí s GeSe_4 tetraedry a druhý pás je skrytý díky překryvu vibrací AsSe_3 pyramid. Není vyloučeno ani přítomnost vibrací molekul As_4Se_4 , jejich nejvýznamnější pásy se vyskytují při vlnotě 248 a 190 cm^{-1} . Vibrace vazeb Ge-Ge jsou při vlnotě $\sim 270\text{ cm}^{-1}$.



Obr. 20

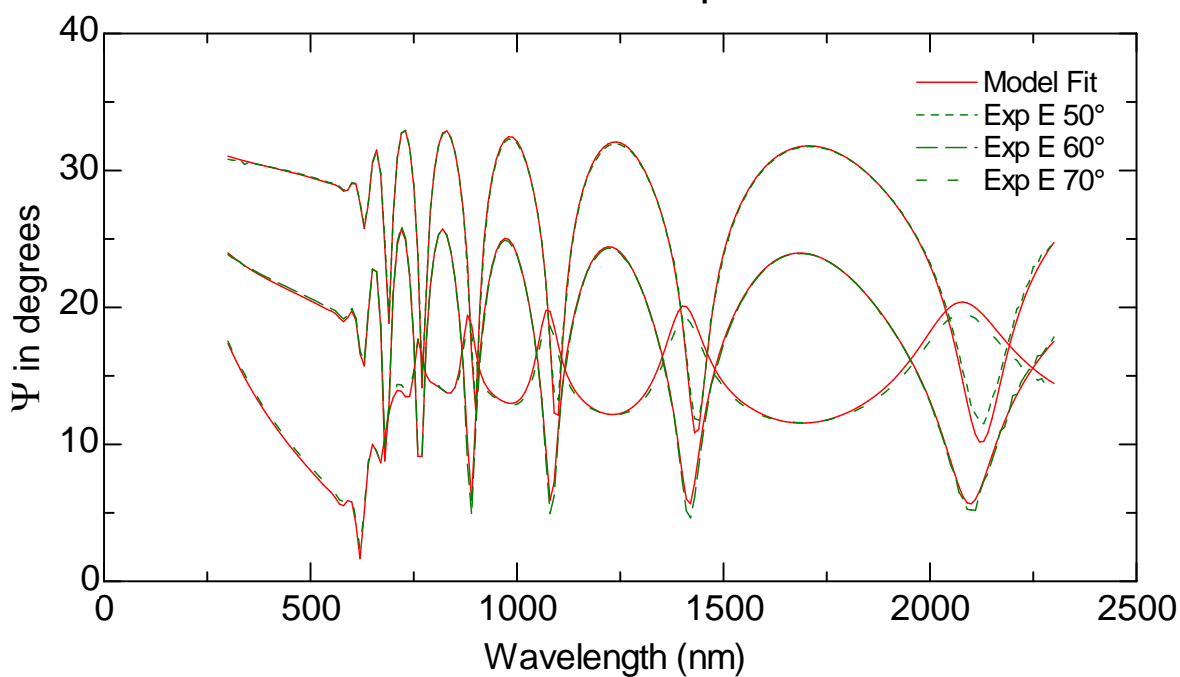
Ramanova spektra tenkých vrstev a) $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$ a b) $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ v r zném stavu.

Na obrázku 20a) jsou zm ny ve struktu e vlivem expozice nebo temperace zanedbatelné. Na obrázku 20b) došlo ke zvýšení intenzity Ramanovského pásu v oblasti $\sim 193\text{--}198\text{ cm}^{-1}$ vlivem temperace a zároveň díky temperaci došlo ke snížení intenzity v oblasti $\sim 170\text{--}185\text{ cm}^{-1}$. D vodem jsou strukturní zm ny Ge-Ge vazeb a $GeSe_4$ tetraedr ve strukturních jednotkách $Ge\text{-}Ge_mSe_{4-m}$ ($m=1,2,3,4$) nebo Ge_2Se_6 . Expozice panenských vrstev nemá žádný vliv na zm nu struktury vybraných tenkých vrstev systému Ge-As-Se.

5.1.2. Elipsometrická data

P íklad spektrálních závislostí elipsometrických parametr a pro t i r zné úhly dopadu (50° , 60° a 70°) ukazují obrázky 21 a 22. Obrázky 21 a 22 zobrazují nam ená experimentální data pro dané úhly dopadu a tato data jsou porovnána s daty vypo tenými na základ modelu popsaneho v kapitole 4.2.5.1. Je z ejmé, že vypo tená a experimentální data jsou ve velmi dobré shod , což ukazuje na správnost použitého modelu.

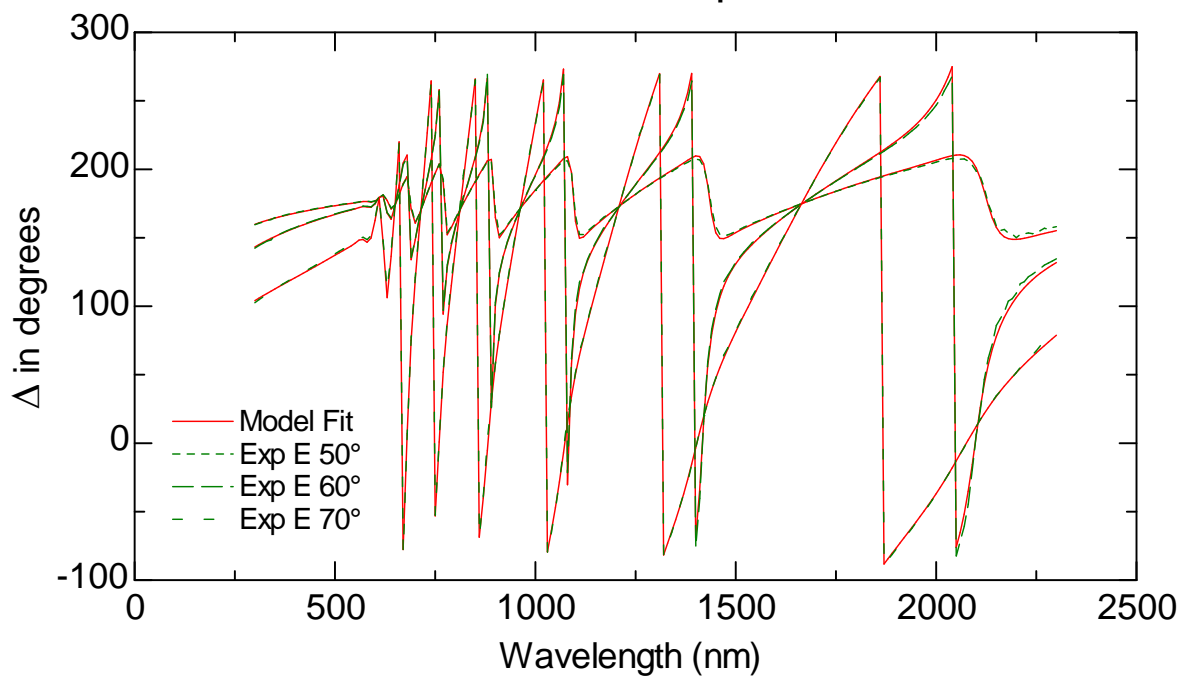
Generated and Experimental



Obr. 21

Spektrální závislost Ψ na vlnové délce pro úhly dopadu 50°, 60° a 70° (panenská tenká vrstva $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$).

Generated and Experimental



Obr. 22

Spektrální závislost Δ pro úhly dopadu 50°, 60° a 70° (panenská tenká vrstva $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$).

Modelováním deseti parametr (rovnice 6) lze určit základní optické funkce tenkých vrstev v širokém spektrálním rozsahu. Příklad vypočteného souboru parametr je uveden v tabulce 5. Amplituda A je číslo bezrozměrné, jednotky parametr od E_0 až po E_U jsou elektronvolty, další popisy parametr byly již uvedeny u rovnice 6. Parametry t_2 a t_1 odpovídají tloušťkám vrstev uvedených na obrázku 14 (hodnoty jsou uvedeny v nanometrech) a poslední parametr t_{uni} ukazuje stejnorodost tloušťky („thickness uniformity“) v %.

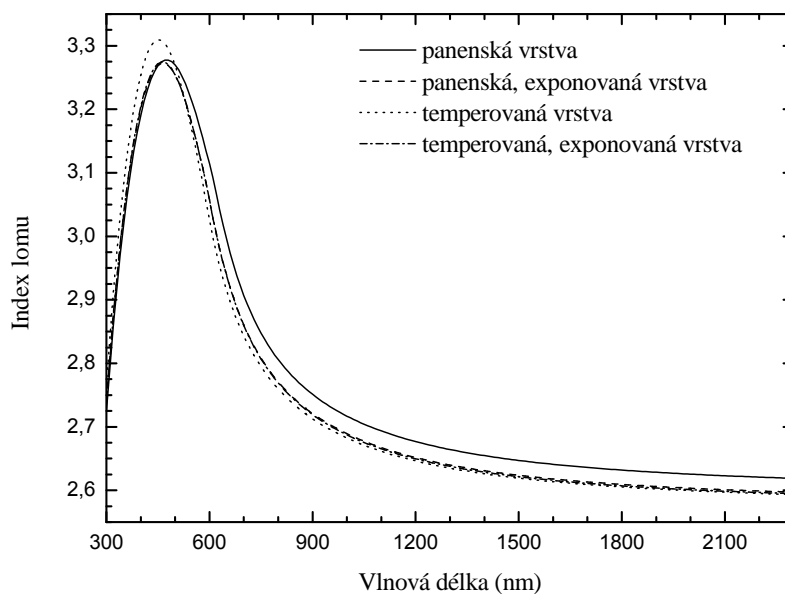
MSE = 5,005	
A	57,728±0,513
E₀	4,9603±0,0372
	6,6165±0,188
E_g^{opt}	1,6935±0,00896
E_P	0,91537±0,0183
E_t	0,24807±0,0477
E_U	0,10743±0,0027
t₂	836,586±0,531
t₁	1,474±0,095
t_{uni}	1,3212±0,0555

Tab. 5

Vypočtené parametry pro určení optických funkcí tenkých vrstev složení $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$.

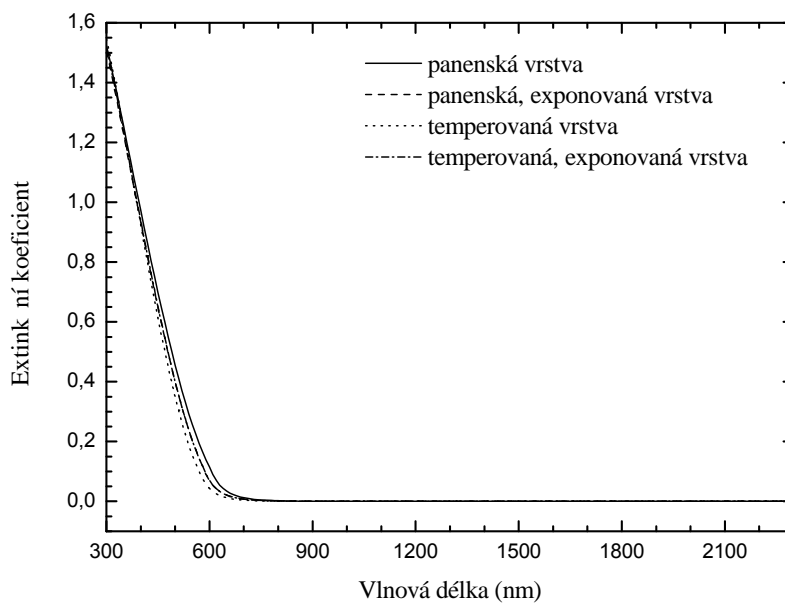
Pro studium fotoindukovaných změn optických funkcí bylo použito dvou souborů vzorků tenkých vrstev. Ireverzibilní fotoindukované jevy byly zkoumány na prvním souboru tenkých vrstev, které byly exponovány laserovým zářením vlnové délky 660 nm o intenzitě $\sim 160 \text{ mW.cm}^{-2}$ a u vzorků tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ a $Ge_{10}As_{30}Se_{60}$ byl ještě použit laser o vlnové délce 593 nm a intenzitě $\sim 160 \text{ mW.cm}^{-2}$. Expozice byla prováděna 2 hodiny. Reverzibilní fotoindukované změny byly studovány na druhých vzorcích, které byly relaxovány žíháním při teplotě $T = T_g - 20^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin a následně exponovány při stejných podmínkách jako v případě vzorků studovaných za účelem ireverzibilních fotoindukovaných změn. Grafické znázornění spektrálních závislostí indexu lomu n a extinkčního koeficientu k bude blíže popsáno v následujících kapitolách.

5.1.2.1 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$



Obr. 23

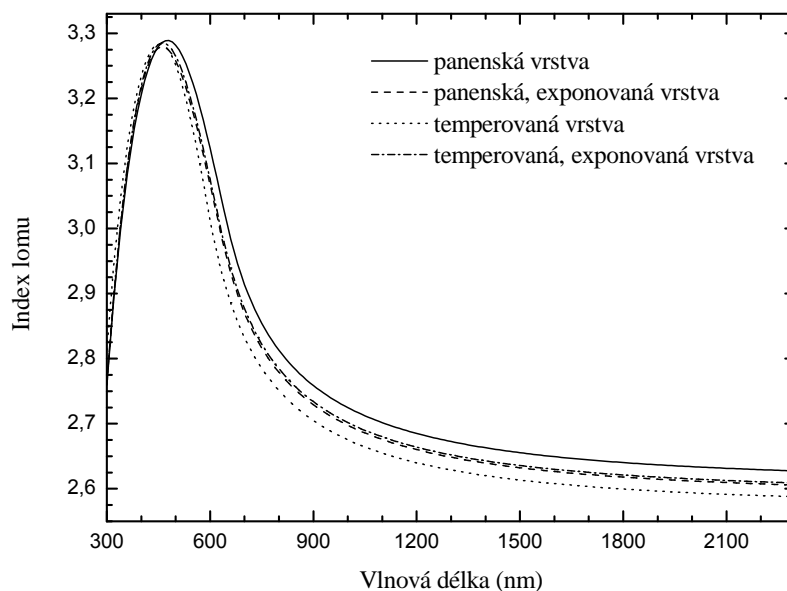
Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ (expozice laserovou diodou 660 nm).



Obr. 24

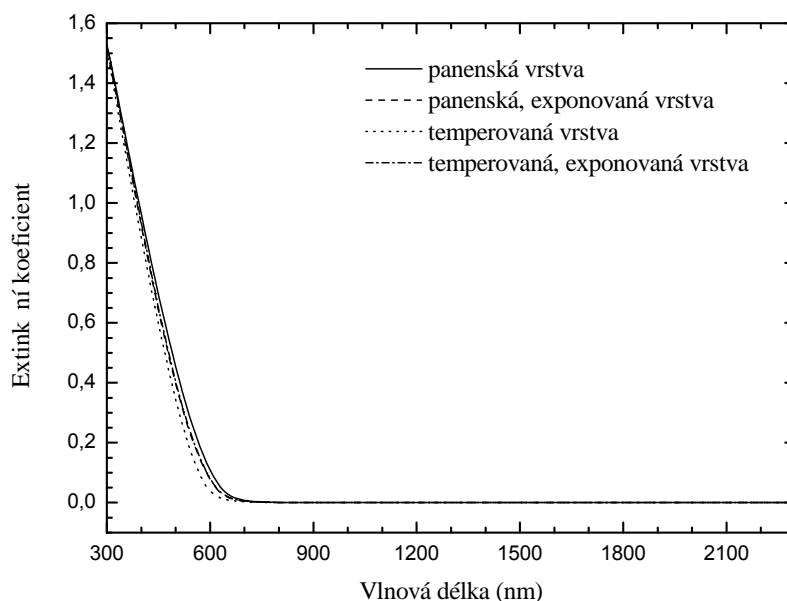
Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ (expozice laserovou diodou 660 nm).

Z obrázků 23 a 24 je patrné, že index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule, tyto vrstvy byly exponovány laserovou diodou o vlnové délce 660 nm. Po expozici panenské vrstvy došlo ke snížení indexu lomu $n(1550 \text{ nm}) = 0,02$, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $E_g^{\text{opt}} = 0,07 \text{ eV}$. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku nedochází ke změně indexu lomu a E_g^{opt} se po expozici temperovaného vzorku snížil opět o $E_g^{\text{opt}} = 0,07 \text{ eV}$. Na obrázku 24 došlo k mírnému posunu strmé části spektrální závislosti extinkčního koeficientu jak pro panenskou exponovanou, tak i temperovanou vrstvu směrem k nižším hodnotám vlnové délky.



Obr. 25

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ (expozice laserem 593 nm).



Obr. 26

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{30}Se_{60}$ (expozice laserem 593 nm).

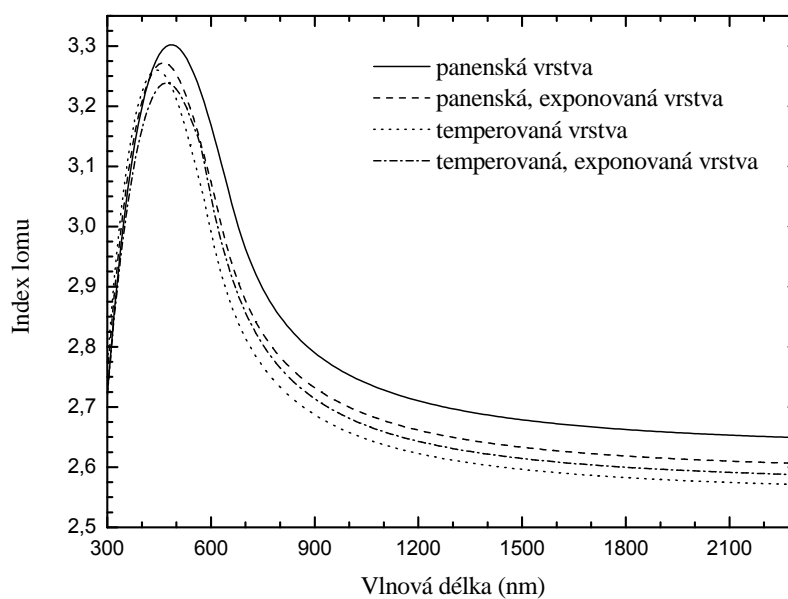
Z obrázků 25 a 26 opět vidíme, že index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule, tyto vrstvy byly exponovány laserem o vlnové délce 593 nm. Po expozici panenské vrstvy došlo ke snížení indexu lomu $n(1550 \text{ nm}) = 0,02$, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením hodnoty E_g^{opt} , $E_g^{\text{opt}} = 0,03 \text{ eV}$. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $n(1550 \text{ nm}) = 0,02$ a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $E_g^{\text{opt}} = 0,11 \text{ eV}$. Na obrázku 26 došlo k mírnému posunu strmé části spektrální závislosti extinkčního koeficientu jak pro panenskou exponovanou, tak i temperovanou vrstvu směrem k nižším hodnotám vlnové délky. Tabulka 6 dokládá veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{30}Se_{60}$, jejichž tloušťka byla pro vzorky exponované laserovou diodou (660 nm) ~570 nm a pro vzorky exponované laserem (593 nm) ~530 nm. Z výsledků uvedených v tabulce 6 vyplývá, že při použití laserové diody 660 nm nedochází ke změně v indexu lomu temperované a exponované vrstvy a hodnota E_g^{opt} se snížila o 0,07 eV a tenké vrstvy $Ge_{10}As_{30}Se_{60}$ můžeme za aditivní mezi fotostabilní. Při použití laseru o vlnové délce 593 nm se fotostabilita neprokázala.

Ge₁₀As₃₀Se₆₀ – laserová dioda 660 nm				
	panenská vrstva		temperovaná vrstva	
	neexponovaná	exponovaná	neexponovaná	exponovaná
n (1550 nm)	2,64	2,62	2,62	2,62
E_g^{opt} (eV)	1,74	1,81	1,88	1,81
Ge₁₀As₃₀Se₆₀ – laser 593 nm				
n (1550 nm)	2,65	2,63	2,61	2,63
E_g^{opt} (eV)	1,76	1,79	1,90	1,79

Tab. 6

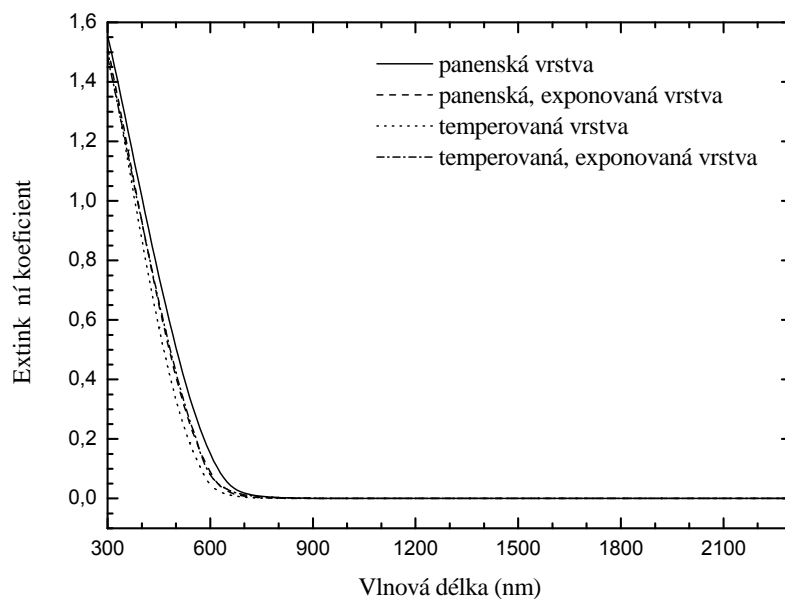
P ehlled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro složení Ge₁₀As₃₀Se₆₀ (experimentální chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla ±0,01 eV).

5.1.2.2 Tenké vrstvy Ge₁₀As₃₅Se₅₅



Obr. 27

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev Ge₁₀As₃₅Se₅₅ (expozice laserovou diodou 660 nm).



Obr. 28

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$ (expozice laserovou diodou 660 nm).

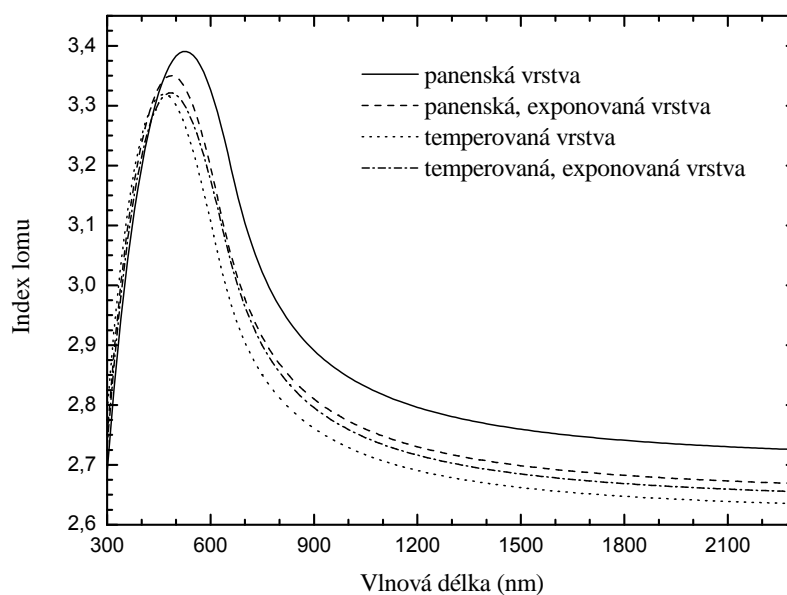
Na obrázcích 27 a 28 index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule. Expozice byla provedena laserovou diodou o vlnové délce 660 nm. Obrázek 27 ukazuje snížení indexu lomu $n(1550\text{ nm}) = 0,05$ po expozici panenské vrstvy, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením hodnoty E_g^{opt} , $E_g^{opt} = 0,07\text{ eV}$. Exponovaný temperovaný vzorek má vyšší indexu lomu oproti temperovanému vzorku $n(1550\text{ nm}) = 0,02$ a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $E_g^{opt} = 0,05\text{ eV}$. Obrázek 28 zobrazuje mírný posun strmé části spektrální závislosti extinkčního koeficientu směrem k nižším hodnotám vlnové délky pro temperované a exponované vzorky. V tabulce 7 jsou uvedeny veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$, jejichž tloušťka byla $\sim 760\text{ nm}$. Z uvedených výsledků vyplývá, že tenké vrstvy $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$ nejsou zcela fotostabilní. Tento fakt je v rozporu s publikovanými daty [19].

Ge₁₀As₃₅Se₅₅ – laserová dioda 660 nm				
	panenská vrstva		temperovaná vrstva	
	neexponovaná	exponovaná	neexponovaná	exponovaná
n (1550 nm)	2,68	2,63	2,59	2,61
E_g^{opt} (eV)	1,69	1,76	1,82	1,77

Tab. 7

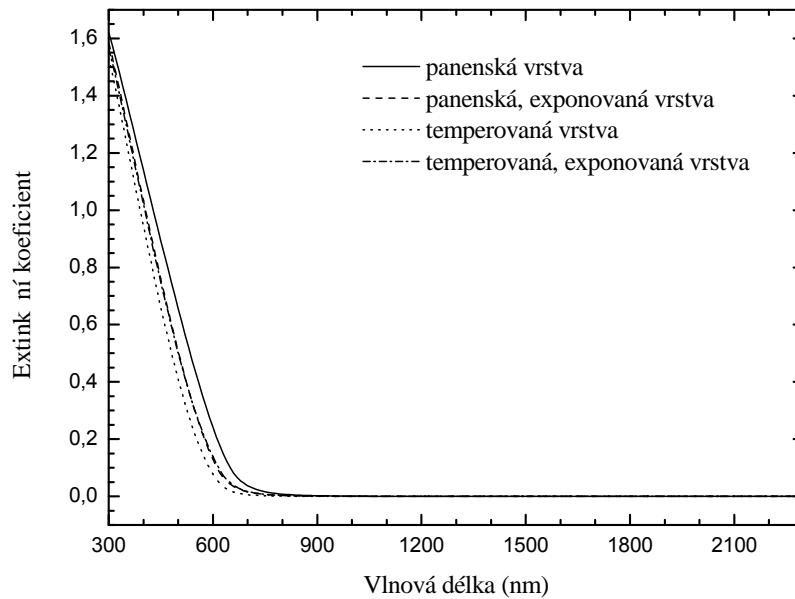
Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro složení Ge₁₀As₃₅Se₅₅ (experimentální chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla ±0,01 eV).

5.1.2.3 Tenké vrstvy Ge₁₀As₄₀Se₅₀



Obr. 29

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev Ge₁₀As₄₀Se₅₀ (expozice laserovou diodou 660 nm).



Obr. 30

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ (expozice laserovou diodou 660 nm).

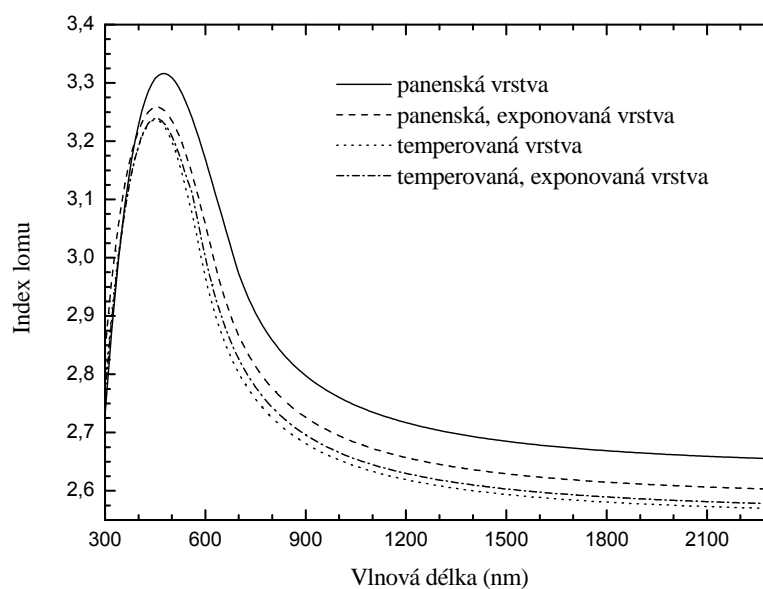
Obrázky 29 a 30 mají oproti stejnému průběhu, index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule. Expozice byla provedena laserovou diodou o vlnové délce 660 nm. Na obrázku 29 došlo po expozici panenské vrstvy ke snížení indexu lomu $n(1550 \text{ nm}) = 0,06$, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením hodnoty E_g^{opt} , $E_g^{\text{opt}} = 0,09 \text{ eV}$. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $n(1550 \text{ nm}) = 0,02$ a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $E_g^{\text{opt}} = 0,09 \text{ eV}$. Spektrální závislost extinkčního koeficientu uvedená na obrázku 30 ukazuje mírný posun strmé části směrem k nižším hodnotám vlnové délky, jak pro panenské exponované vrstvy, tak i pro temperované vrstvy. V tabulce 8 jsou uvedeny veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$, jejichž tloušťka byla $\sim 630 \text{ nm}$. Z uvedených výsledků vyplývá, že ani tenké vrstvy $Ge_{10}As_{40}Se_{50}$ nejsou zcela fotostabilní.

Ge₁₀As₄₀Se₅₀ – laserová dioda 660 nm				
	panenská vrstva		temperovaná vrstva	
	neexponovaná	exponovaná	neexponovaná	exponovaná
n (1550 nm)	2,75	2,69	2,66	2,68
E_g^{opt} (eV)	1,66	1,75	1,80	1,71

Tab. 8

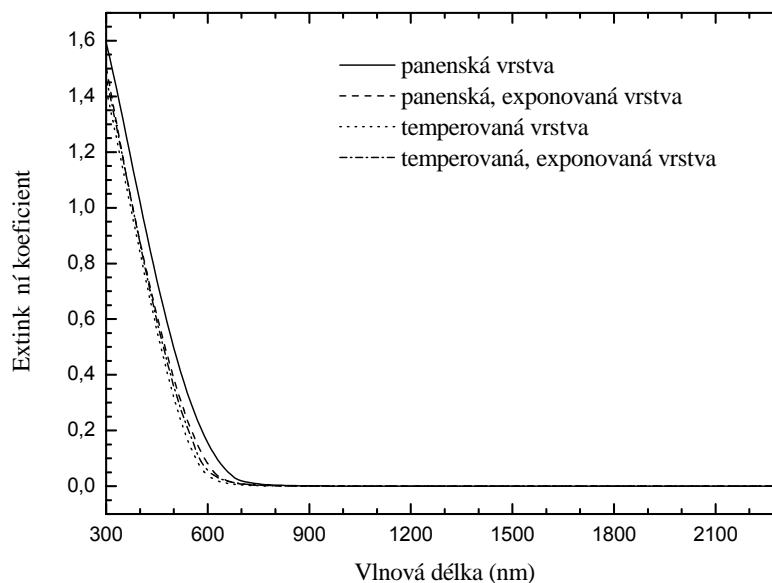
P ehled indexu lomu a optické ší ky zakázaného pásu energií pro složení Ge₁₀As₄₀Se₅₀ (experimentální chyba p i stanovení hodnot E_g^{opt} byla ±0,01 eV).

5.1.2.4 Tenké vrstvy Ge₁₅As₃₀Se₅₅



Obr. 31

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev Ge₁₅As₃₀Se₅₅ (expozice laserovou diodou 660 nm).



Obr. 32

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{15}As_{30}Se_{55}$ (expozice laserovou diodou 660 nm).

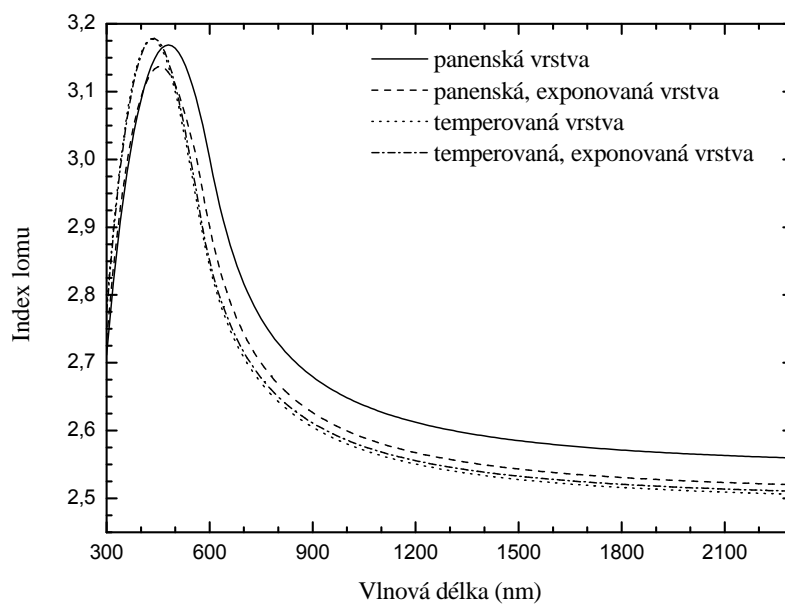
Index lomu (Obr. 31) v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient (Obr. 32) limituje k nule, tyto vrstvy byly exponovány laserovou diodou o vlnové délce 660 nm. Na obrázku 31 po expozici panenské vrstvy došlo ke snížení indexu lomu $n(1550 \text{ nm}) = 0,05$, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením hodnoty E_g^{opt} , $E_g^{\text{opt}} = 0,14 \text{ eV}$. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $n(1550 \text{ nm}) = 0,01$, ale E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $E_g^{\text{opt}} = 0,09 \text{ eV}$. Mírný posun extinkčního koeficientu je patrný na obrázku 32. V tabulce 9 jsou uvedeny veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{35}Se_{55}$, jejichž tloušťka byla $\sim 540 \text{ nm}$. Lze konstatovat, že tenké vrstvy $Ge_{15}As_{30}Se_{55}$ nevykazují zcela fotostabilní optické parametry.

Ge₁₅As₃₀Se₅₅ – laserová dioda 660 nm				
	panenská vrstva		temperovaná vrstva	
	neexponovaná	exponovaná	neexponovaná	exponovaná
n (1550 nm)	2,68	2,63	2,59	2,60
E_g^{opt} (eV)	1,65	1,79	1,89	1,80

Tab. 9

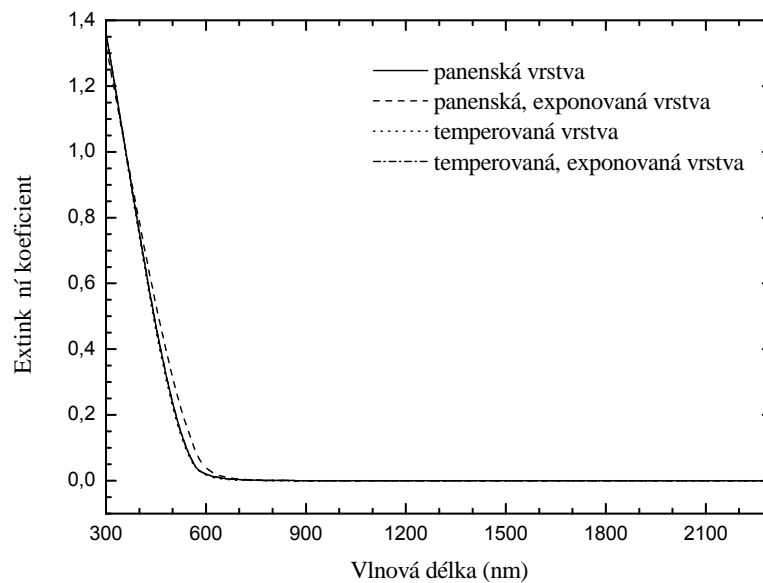
P ehled indexu lomu a optické ší ky zakázaného pásu energií pro složení Ge₁₅As₃₀Se₅₅ (experimentální chyba p i stanovení hodnot E_g^{opt} byla ±0,01 eV).

5.1.2.5 Tenké vrstvy Ge₂₀As₂₀Se₆₀



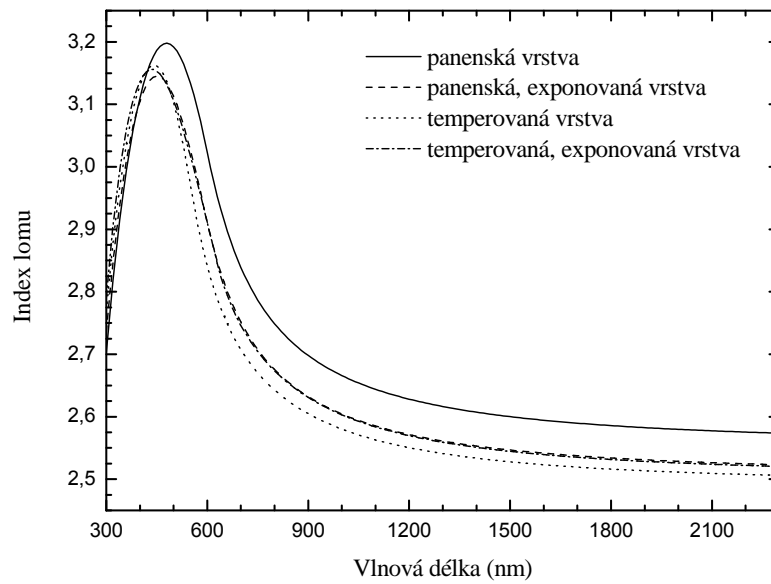
Obr. 33

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev Ge₂₀As₂₀Se₆₀ (expozice laserovou diodou 660 nm).



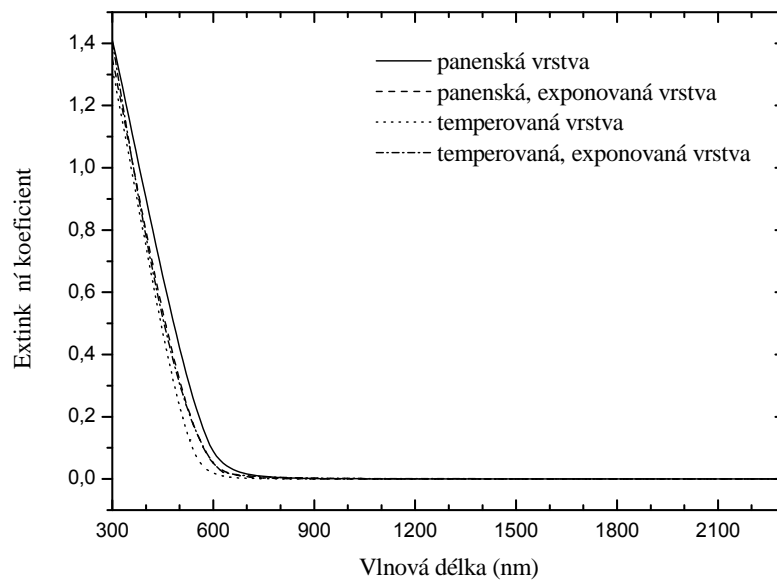
Obr. 34
 Závislost extink ního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$
 (expozice laserovou diodou 660 nm).

Na obrázcích 33 a 34 index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extink ní koeficient limituje k nule, tyto vrstvy byly exponovány laserovou diodou o vlnové délce 660 nm. Po expozici panenské vrstvy došlo ke snížení indexu lomu n (1550 nm) = 0,04, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením E_g^{opt} , $E_g^{opt} = 0,06$ eV. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku nedochází ke změně indexu lomu a E_g^{opt} se po expozici temperovaného vzorku snížila zanedbatelně. Na obrázku 34 došlo k mírnému posunu strmé části spektrální závislosti extink ního koeficientu pro panenskou exponovanou vrstvu směrem k vyšším hodnotám vlnové délky, po temperaci se strmá část spektrální závislosti extink ního koeficientu vrátila zpět k hodnotě vlnové délky pro panenskou vrstvu a ani expozicí temperovaného vzorku nedošlo k posunu spektrální závislosti.



Obr. 35

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ (expozice laserem 593 nm).



Obr. 36

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ (expozice laserem 593 nm).

Z obrázků 35 a 36 vidíme, že index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule. Expozice byly provedeny laserem o vlnové délce 593 nm. Exponovaná panenská vrstva má nižší indexu lomu $n(1550 \text{ nm}) =$

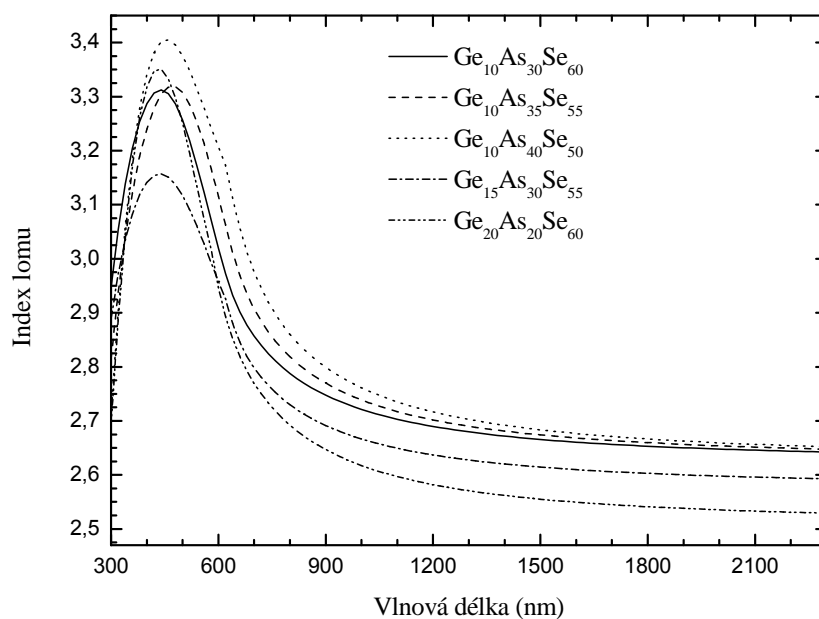
0,06 oproti panenské vrstvě, pokles indexu lomu je doprovázen zvýšením hodnoty E_g^{opt} , $E_g^{opt} = 0,04$ eV. Po expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku ($n(1550\text{ nm}) = 0,01$), ale E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $E_g^{opt} = 0,21$ eV. Na obrázku 36 došlo k mírnému posunu strmé části spektrální závislosti extinkčního koeficientu jak pro panenskou exponovanou, tak i temperovanou vrstvu směrem k nižším hodnotám vlnové délky. Tabulka 10 dokládá veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{30}Se_{60}$, jejichž tloušťka byla pro vzorky exponované laserovou diodou (660 nm) ~520 nm a pro vzorky exponované laserem (593 nm) ~480 nm. Z výsledků uvedených v tabulce 10 vyplývá, že při expozici laserovou diodou o vlnové délce 660 nm tenké vrstvy $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ (temperované a exponované) prokazují fotostabilitu, ale pokud použijeme záření o vlnové délce 593 nm, tak vrstvy nevykazují zcela fotostabilní optické parametry. Důvodem získání odlišných výsledků při použití různých vlnových délek je hodnota E_g materiálu, která je blíže vlnové délce 593 nm než 660 nm.

$Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ – laserová dioda 660 nm				
	panenská vrstva		temperovaná vrstva	
	neexponovaná	exponovaná	neexponovaná	exponovaná
n (1550 nm)	2,58	2,54	2,53	2,53
E_g^{opt} (eV)	1,82	1,88	1,99	1,98
$Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ – laser 593 nm				
n (1550 nm)	2,60	2,54	2,53	2,54
E_g^{opt} (eV)	1,81	1,85	2,02	1,81

Tab. 10

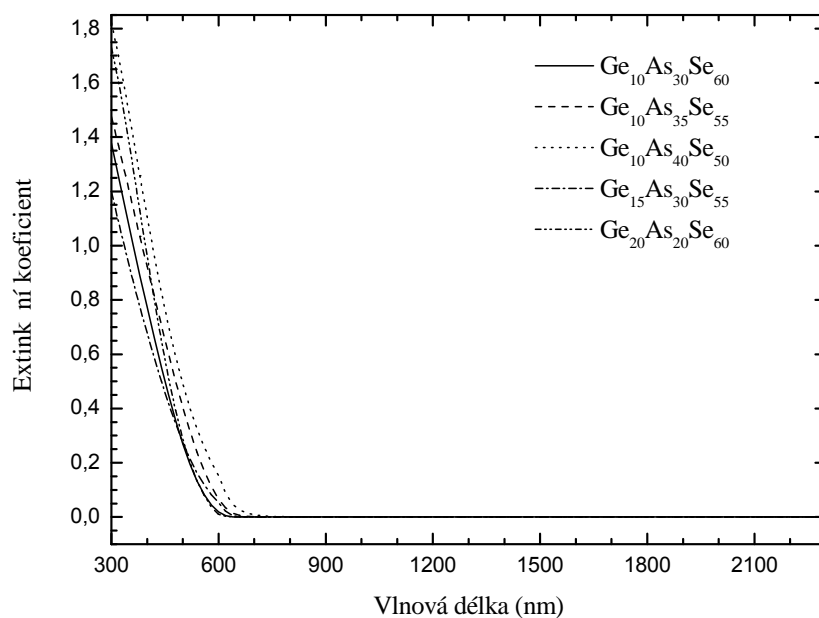
Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro složení $Ge_{20}As_{20}Se_{60}$ (experimentální chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV).

5.1.2.6 Objemové vzorky



Obr. 37

Spektrální závislost indexu lomu pro objemové vzorky systému Ge-As-Se.



Obr. 38

Spektrální závislost extinkčního koeficientu pro objemové vzorky systému Ge-As-Se.

Spektrální závislost indexu lomu (Obr. 37) a extinkčního koeficientu (Obr. 38) zobrazuje optické funkce s podobným chováním objemových vzorků a jim odpovídajících tenkých vrstev. Připravené tenké vrstvy se v optických funkcích prakticky neliší od objemových vzorků, tento fakt potvrzuje správnost použití PLD jako metody pro přípravu tenkých vrstev. Pro porovnání s indexy lomu jednotlivých tenkých vrstev (viz. kapitoly 5.1.2.1 – 5.1.2.5) jsou v tabulce 11 uvedeny indexy lomu objemových vzorků.

složení	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$	$\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$	$\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$
n (1550 nm)	2,66	2,67	2,68	2,61	2,55

Tab. 11
Indexy lomu pro objemové vzorky.

6. Závěr

V předložené diplomové práci byla studována fotostabilita na tenkých vrstvách vzorků systému Ge-As-Se. Konkrétně byly připraveny tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$, a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ pomocí metody pulzní laserové depozice.

Připravené tenké vrstvy byly exponovány laserovou diodou vlnové délky 660 nm s intenzitou záření $\sim 160 \text{ mW.cm}^{-2}$ a složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ byla navíc exponována laserem s vlnovou délkou 593 nm zářením o intenzitě $\sim 160 \text{ mW.cm}^{-2}$. Temperature byly prováděny v inertní atmosféře argonu po dobu 120 minut při teplotě o 20°C nižší, než je teplota skelného přechodu objemového skla.

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem byla provedena kvantitativní analýza a zjištěna morfologie tenkých vrstev. Složení tenkých vrstev bylo v dobré shodě s použitými objemovými skly a povrch tenkých vrstev byl hladký, neobsahoval mikrokapky ani trhliny.

Z Ramanových spekter byla zjištěna struktura objemových skel a temperovaných tenkých vrstev. Spektra objemových skel i tenkých vrstev jsou podobná a ve struktuře se objevují strukturní jednotky GeSe_4 , AsSe_3 , As_4Se_3 a přítomny jsou také vazby Ge-Ge.

Rentgenovou diffrakcí bylo potvrzeno, že tenké vrstvy jsou amorfni a mikroskopii atomárních sil, že vrstvy jsou hladké, bez nehomogenit a kapek.

Metodou VASE byla studována fotostabilita, jak v reverzibilním, tak ireverzibilním režimu. Bylo prokázáno, že při použití laserové diody vlnové délky 660 nm tenké vrstvy složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{35}\text{Se}_{55}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$, $\text{Ge}_{15}\text{As}_{30}\text{Se}_{55}$ nejsou zcela fotostabilní. Dochází k rozdílům v indexu lomu a extinkčního koeficientu exponovaných i temperovaných vrstev. Vzorky $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ při expozici laserovou diodou 660 nm prokázali fotostabilitu. Po temperaci a expozici docházelo pouze k minimálním změnám indexu lomu a extinkčního koeficientu. Při použití laseru o vlnové délce 593 nm nevykazovaly vzorky $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ zcela fotostabilní optické parametry. Rozdíly byly v indexu lomu i extinkčním koeficientu.

V budoucnosti se studium bude zabývat tenkými vrstvami o složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Se}_{60}$ exponované za použití záření dalších vlnových délek a hledáním dalších

vhodných tenkých vrstev, jak systému Ge-As-Se, tak i dalších systém , jež by byly zcela fotostabilní.

7. Seznam literatury

- [1] M. A. Popescu, ed., Non crystalline chalcogenides, Kluwer academic, 2000.
- [2] A. V. Kolobov, ed., Photo-induced metastability in amorphous semiconductors, VILEY-VCH GmbH and Co. KGaA, 2003.
- [3] K. V. A. A. R. Barik, R. Naik, R. Ganesan, G. Yang, D. Zhao, H. Jain a K. Shimakawa, Optics express 19 (2011)
- [4] S. B. F. Xia, H. Wang, W. Hua, H. Zeng, X. Zhang a G. Chen, Journal of non-crystalline solids 354 (2008)
- [5] M. A. Abdel-Rahim, M. M. Hafiz, M. M. El-Nahass a A. M. Shamekh, Physica B 387 (2007) 383.
- [6] S. R. Ovshinsky, Journal of Non-Crystalline solids 141 (1992) 200.
- [7] S. R. Elliott, Materials science and technology, VCH Weinheim, 1991.
- [8] H. Hisakuni a K. Tanaka., Science 270 (1995) 974.
- [9] P. N mec, S. Zhang, V. Nazabal, K. Fedus, G. Boudebs, A. Moreac, M. Cathelinaud a X.-H. Zhang., Optics Express 18 (2010) 22944.
- [10] K. Tanaka, Journal of Non-Crystalline Solids 35&36 (1980) 1023.
- [11] V. Pamukchieva a E. Savova., Thin Solid Films 347 (1999) 226.
- [12] D. Arsova, V. Pamukchieva, E. Vateva a E. Skordeva., Journal of Material Science - Materials in Electronics 14 (2003) 835.
- [13] P. Loeffler, T. Schwarz, H. Sautter a D. Lezal., Journal of Non-Crystalline Solids 234 (1998) 526.
- [14] S. R. Elliot, Journal of Non-Crystalline Solids 81 (1986) 71.
- [15] J. Teteris, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 4 (2002) 687.
- [16] V. Lyubin, M. Klebanov, M. Mitkova a T. Petkova, Journal of Non-Crystalline Solids 230 (1998) 739.
- [17] V. I. Mikla a I. P. Mikhalko., Journal of Non-Crystalline Solids 180 (1995) 236.
- [18] M. Frumar, A. P. Firth a A. E. Owen., Journal of Non-Crystalline Solids 59-6 (1983) 921.
- [19] G. Yang, H. S. Jain, A. T. Ganjoo, D. H. Zhao, Y. S. Xu, H. D. Zeng a G. R. Chen, Optics Express 16 (2008) 10565.

- [20] Y. Kuzukawa, A. Ganjoo, K. Shimakawa a Y. Ikeda., Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties 79 (1999) 249.
- [21] K. Tanaka, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 4 (2002) 505.
- [22] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solid, John Willey, New York, 1983.
- [23] M. Vl ek a M. Frumar., Journal of Non-Crystalline Solids 97-98 (1987) 1223.
- [24] M. Vl ek, M. Frumar a A. Vidourek., Journal of Non-Crystalline Solids 90 (1987) 513.
- [25] P. N mec, ed., P ísp vek ke studiu chalkogenidových skel a amorfních chalkogenidových tenkých vrstev, Univerzita Pardubice, 2005.
- [26] M. Frumar, Z. ernošek, J. Jedelský, B. Frumarová a T. Wágner., Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 3 (2001) 177.
- [27] Q. M. Liu a F. X. Gan., Materials Letters 53 (2002) 411.
- [28] K. Tanaka, Thin Solid Films 66 (1980) 271.
- [29] A. V. Kolobov, B. T. Kolomietz, V. M. Lyubin, N. Sebastian, M. A. Tagirdzhanov a T. Haito., Fizika Tverdogo Tela 24 (1982) 1062.
- [30] D. A. P. Bulla, R. P. Wang, A. Prasad, A. V. Rode, S. J. Madden a B. Luther-Davies, Applied Physics a-Materials Science & Processing 96 (2009) 615.
- [31] Z. U. Borisova, ed., Glassy Semiconductors, Plenum, New York, 1981.
- [32] L. Calvez, Z. Y. Yang a P. Lucas, Physical Review Letters 101 (2008) 177402.
- [33] A. Zakery a M. Hatami, Journal of Optical Society of America B 22 (2005) 591.
- [34] C. Zha, R. Wang, A. Smith, A. Prasad, R. A. Jarvis a B. Luther-Davies, J. Mater Sci: Mater Electron 18 (2007) 389.
- [35] R. P. Wang, A. V. Rode, D. Y. Choi a B. Luther-Davies, Journal of Applied Physics 103 (2008) 083537.
- [36] E. Mammadov a P. C. Taylor, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 2732.
- [37] V. S. Vassilev, Z. G. Ivanova, L. Aljihmani, E. Cernoskova a Z. Cernosek, Materials Letters 59 (2005) 85.
- [38] R. P. Wang, C. J. Zha, A. V. Rode a S. J. Madden, J. Mater Sci: Mater Electron 18 (2007) 419.
- [39] A. Prasad, C. J. Zha, R. P. Wang, A. Smith, S. Madden a B. Luther-Davies, Optics Express 6 (2008) 2804.

- [40] Y. Wang, P. Boolchand a M. Micoulaut, *Europhysics Letters* 52 (2000) 633.
- [41] C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthélémy a J. Lucas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 1435.
- [42] F. Smektala, C. Quemard, L. Leneindre, J. Lucas, A. Barthélémy a C. D. Angelis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 239 (1998) 139.
- [43] J. T. Gopinath, M. Solja i , E. P. Ippen, V. N. Fuflyigin, W. A. King a M. Shurgalin, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 6931.
- [44] F. Xia, S. Baccaro, W. Wang, L. Pilloni, X. Zhang, H. Zeng a G. Chen, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 1137.
- [45] R. P. Wang, D. Bulla, A. Smith, T. Wang a B. Luther-Davies., *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 023517.
- [46] R.P. Wang , A.V. Rode, S.J. Madden, C.J. Zha, R.A. Jarvis a B. Luther-Davies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 950.
- [47] N. D. Savchenko, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 4 (2002) 41.
- [48] R.A. Jarvis , R.P. Wang, A.V. Rode, C. Zha a B. Luther-Davies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 947.
- [49] D.A. Turnbull, J.S. Sanghera, V.Q. Nguyen a I. D. Aggarwal, *Materials Letters* 58 (2003) 51.
- [50] D. Y.Choi, S. Madden, A. Rode, R. Wang a B. Luther-Davies, *Applied Physics Letters* 91 (2007) 011115.
- [51] J. C. Phillips, *Journal of Non-Crystalline Solids* 34 (1979) 153.
- [52] M. F. Thorpe, *Journal of Non-Crystalline Solids* 57 (1983) 355.
- [53] K. Tanaka, *Physical Review B* 39 (1989) 1270.
- [54] P. N mec, V. Nazabal a M. Frumar., *Journal of Applied Physics* 106(2) (2009) 023509.
- [55] E. Sleenckx, L. Tichy, P. Nagels a R. Callaerts., *Journal of Non-Crystalline Solids* 198-200 (1996) 723.
- [56] E. Vateva, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 3108.
- [57] S. M. Green a et. al., *PLD of thin films*, J. Wiley, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [58] V. M. Kozhevin, D. A. Yavsin, V. M. Kouznetsov, V. M. Busov, V. M. Mikushkin, S. Y. Nikonov, S. A. Gurevich a A. Kolobov., *Journal of Vacuum Science and Technology B* 18 (2000) 1402.

- [59] X. M. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo a M. Umeno., *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (2003) 105.
- [60] C. Tan, X. L. Wu, S. S. Deng, G. S. Huang, X. N. Liu a X. M. Bao, *Physics Letters A* 310 (2003) 236.
- [61] A. S. Loir, F. Garrelie, J. L. Subtil, F. Goutaland, M. Belin, R. Le Harzic, C. Donnet, Y. Ouerdane, F. Rogemond a P. Laporte., *Applied Surface Science* 208 (2003) 553.
- [62] A. Narazaki, T. Sato, Y. Kawaguchi a H. Niino., *Applied Surface Science* 208 (2003) 52.
- [63] A. Gupta, H. Wang, A. Kvit, G. Duscher a J. Narayan., *Journal of Applied Physics* 93 (2003) 5210.
- [64] H. Wang, Y. Zhu a P. P. Ong., *Journal of Crystal Growth* 220 (2000) 554.
- [65] S. Surthi, S. Kotru a R. K. Pandey., *Journal of Materials Science Letters* 22 (2003) 591.
- [66] P. N mec a M. Frumar., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5 (2003) 1047.
- [67] A. Gupta, *PLD of thin Films*, J. Willey, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [68] M. Frumar, B. Frumarová, P. N mec, T. Wágner, J. Jedelský a M. Hrdli ka, *Journal of Non-Crystalline Solids* 11 (2006) 544.
- [69] M. Frumar , P. N mec , B. Frumarová a T. Wágner, Vol. 2, INOE Publishing House, 2005.
- [70] J. A. Greer, *PLD of thin Films*, J. Willey, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [71] J. T. Cheung, *PLD of thin films*, J. Wiley, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [72] J. C. Lindon, G. E. Trauter, and J. L. Holenes., *Academic Press*, London, 2001.
- [73] H. Fujiwara, ed., *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2007.
- [74] H. G. Tompkins a W. A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry*, John Wiley and sons, inc., Canada, 1999.
- [75] G. J. Adriaenssens, in *Encyclopedia of Materials: Sience and Technology*, Elsevier Science Ltd., 2001, p. 283.

8. Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Fotostabilita amorfních chalkogenid systému Ge-As-Se Photstability of amorphous chacogenides from Ge-As-Se system
Autor práce	Bc. Petra Hawlová
Vedoucí práce	doc. Ing. Petr N mec, Ph.D.
Rok obhajoby	2012
Anotace	Diplomová práce se zabývá p ípravou a studiem objemových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Se. Tenké vrstvy byly p ípraveny technikou pulzní laserové depozice. P ípravené tenké vrstvy byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiov -disperzním rentgenovým analyzátoem, Ramanovou spektroskopií, rentgenovou difrakcí a mikroskopií atomárních sil. Pomocí spektrální elipsometrie s prom nným úhlem dopadu byly studovány reverzibilní a ireverzibilní fotoindukované jevy.
Klí ová slova	amorfní chalkogenidy, Ge-As-Se, fotoindukované jevy, fotostabilita, pulzní laserová depozice, spektrální elipsometrie