

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY

AMORFNÍ CHALKOGENIDOVÉ TENKÉ VSTVY
DISERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Ing. Petra Hawlová

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GRAPHIC ARTS AND PHOTOPHYSICS

AMORPHOUS CHALCOGENIDE THIN FILMS
DISSERTATION THESIS

AUTOR: Ing. Petra Hawlová

SUPERVISOR: prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.

2017

Prohlášení autora

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

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 21. 8. 2017

Petra Hawlová

Poděkování:

Děkuji prof. Ing. Petrovi Němcovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc, rady a trpělivost v průběhu celého studia a během zpracování disertační práce. Dále děkuji prof. Ing. Andréee Kalendové, Dr., Ing. Martinovi Pavlišťovi, Ph.D., Ing. Janovi Gutwirthovi, Ph.D., a celému kolektivu KPF za pomoc a rady v průběhu celého působení na Univerzitě Pardubice.

Také bych chtěla poděkovat svým rodičům, přítelovi a blízkým za hmotnou i nehmotnou podporu při studiu.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK	7
CÍLE PRÁCE	8
SOUHRN	9
SUMMARY	10
1. ÚVOD.....	11
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	12
2.1. Chalkogenidová skla	12
2.2. Optické vlastnosti.....	14
2.3. Opticky indukované jevy	17
2.3.1. Ireverzibilní fotoindukované změny	19
2.3.2. Reverzibilní fotoindukované změny	20
2.4. Systém Ge-As-Te	21
2.5. Chalkogenidové vrstvy připravené technikou pulzní laserové depozice	28
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35
3.1. Příprava studovaného materiálu	35
3.1.1. Syntéza objemových materiálů	35
3.1.2. Příprava tenkých vrstev	35
3.1.3. Expozice a temperace	36
3.2. Použité experimentální metody.....	37
3.2.1. Skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem	37
3.2.2. Ramanova spektroskopie	38
3.2.3. Rentgenová difrakce (XRD)	39
3.2.4. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	40
3.2.5. Hmotnostní spektrometrie LDI–TOF MS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry).....	41
3.2.6. Měření hustoty hydrostatickou metodou	42
3.2.7. Měření povrchového napětí metodou přisedlé kapky.....	43
3.2.8. Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	44

3.2.9.	Elipsometrie	46
3.3.	Experimentální výsledky a diskuze.....	51
3.3.1.	Rentgenová difrakce	51
3.3.2.	Mikroskopie atomárních sil	53
3.3.3.	Skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem	56
3.3.4.	Ramanova spektroskopie	58
3.3.5.	Diferenční skenovací kalorimetrie, hustota, povrchové napětí.....	62
3.3.6.	Hmotnostní spektrometrie LDI-TOF MS	66
3.3.7.	Spektrální elipsometrie	74
4.	ZÁVĚR	103
	SEZNAM LITERATURY	105
5.	ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI	111

SEZNAM ZKRATEK

AC	amorfní chalkogenidy
AFM	mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy)
CL	Cody-Lorentz (elipsometrický model)
DAH	dlohovlnná absorpční hrana
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
CHS	chalkogenidová skla
KAH	krátkovlnná absorpční hrana
LDI-TOF MS	hmotnostní spektrometrie (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry)
MCN	střední koordinační číslo (mean coordination number)
MSE	střední kvadratická chyba (mean square error)
PLD	pulzní laserová depozice
RTG záření	rentgenové záření
SE	spektrální elipsometrie
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SEM-EDX	skenovací elektronový mikroskop s s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (Energy-Dispersive X-ray analysis)
SWE	elipsometr se zdrojem záření o jedné vlnové délce (Single Wavelength Ellipsometry)
TEM	tunelovací elektronový mikroskop
XRD	rentgenová difrakce (X-ray Diffraction)

CÍLE PRÁCE

Pro chalkogenidy jsou charakteristické foto-indukované procesy, při kterých dochází ke změnám optických parametrů (optická šířka zakázaného pásu energií a index lomu) a jejich následné aplikace pro optický zápis, fotolitografii, atd.

Pro mnohé aplikace v oblasti využívající infračervené záření je však zapotřebí amorfních chalkogenidů, které jsou necitlivé na expozici tímto zářením tj. fotostabilní.

Tato disertační práce si dala za cíl najít odpovídající složení amorfních chalkogenidů ze systému Ge-As-Te, které budou vykazovat známky fotostability.

Cílem byla příprava objemových vzorků systému Ge-As-Te, jejich charakterizace a následné použití pro přípravu tenkých amorfních vrstev pomocí pulzní laserové depozice.

Následně byly připravené tenké vrstvy zevrubně charakterizovány s důrazem na studium fotostability pomocí spektrální elipsometrie.

SOUHRN

Tato disertační práce se zabývá přípravou a studiem fyzikálně-chemických vlastností vybraných objemových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Te připravených metodou pulzní laserové depozice. V rámci disertační práce byly studovány tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, které byly exponovány při vlnových délkách 1064, 1342 a 1550 nm. Relaxace panenských tenkých vrstev byla provedena temperací pod teplotou skelného přechodu.

K charakterizaci složení a studiu morfologie objemových skel a tenkých vrstev byl použit skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem. Informace o povrchu tenkých vrstev poskytla mikroskopie atomárních sil. Struktura objemových skel a tenkých vrstev byla popsána pomocí Ramanovy spektroskopie. Pro získání teploty skelného přechodu objemových vzorků byla použita diferenční skenovací kalorimetrie. Dále byla u objemových vzorků stanovena hustota a povrchové napětí. Hmotnostní spektrometrie LDI-TOF MS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry) poskytla informace o klastrech vyskytujících se v plazmatu při ionizaci objemových vzorků systému Ge-As-Te za pomoci laserového pulzu. Spektrální elipsometrií 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 při všech použitých vlnových délkách) je $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$. Tyto tenké vrstvy jsou potenciálně využitelné v optice.

SUMMARY

This thesis is focused on the preparation and the study of some physico-chemical properties of selected bulk glass and thin films from Ge-As-Te system prepared by pulsed laser deposition. In the frame of this thesis, thin films with the composition $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ and $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ were exposed at 1064, 1342 and 1550 nm. The relaxation of virgin thin films was performed through annealing below their glass transition temperature.

Scanning electron microscope with energy dispersive X-ray analyzer was used for the characterization of the morphology and chemical composition of the bulk glasses and thin films. The information about surface of thin films was provided by atomic force microscopy. The structure of bulk glasses and thin films was described by Raman spectroscopy. The glass transition temperature was determined from differential scanning calorimetry. Density and surface tension was evaluated for bulk glasses. Mass spectrometry LDI-TOFMS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry) provided information about clusters in plasma. Plasma was created by laser ionization of bulk glasses from Ge-As-Te system. Within prepared thin films, reversible and irreversible photoinduced phenomena were studied using variable angle spectroscopic ellipsometry in order to determine their optical functions.

The results show that promising composition, which presented photostable optical parameters (when exposed with all applied wavelengths), is $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$. These thin films are potentially applicable in optics.

1. ÚVOD

První zmínka o neoxidových sklech je z roku 1870. Další zmínka z počátku 20. století je o výzkumu optických vlastností sklovitého selenu. 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 např. vysokou optickou propustnost v infračervené části spektra, vysoký index lomu a polovodivý charakter. Oblast jejich využití je v optice (optická vlákna, difrakční mřížky, hranoly, čočky, zesilovače optického signálu, materiály pro holografické zobrazení), elektronice (spínací a paměťové prvky, fotovoltaické panely), optoelektronice (Blu-ray a DVD disky, PC-RAM, optické paměti, xerox) apod.

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

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla (CHS) a amorfní chalkogenidy (AC) jsou sloučeniny obsahující jeden nebo více prvků z 16. skupiny periodické soustavy prvků, konkrétně S, Se a Te, tím se řadí mezi skla neoxidová. Tyto chalkogenidy mohou být jednosložkové (S, Se), nebo tvoří sloučeniny binární (S-Te, Ge-Se, As-S, apod.), ternární (Ge-As-Se, Ge-Te-Se, atd.) i vícesložkové (Ge-Te-Sb-S a jiné). V chalkogenidových sklech a amorfních chalkogenidech se atomy chalkogenů nejčastěji kombinují s prvky 13., 14. a 15. skupiny periodické soustavy prvků.

Skla jsou látky vznikající prudkým ochlazením taveniny. Rychlost chlazení musí být vyšší než rychlost nukleace a růstu krystalů, aby nedošlo ke krystalizaci. Struktura amorfních a sklovitých látek byla popsána řadou strukturních a vazebných modelů. Jedním z nich je model náhodně (statisticky) uspořádané kovalentní mřížky, kdy všechny typy vazeb mají stejnou pravděpodobnost výskytu, homopolární (A–A, B–B) i heteropolární (A–B). Tento model je vhodný pro popis struktury amorfních vrstev získaných prudkým zchlazením par nebo pro skla chlazená z velmi vysoké teploty, při které již byla tavenina disociována. V modelu chemicky uspořádané mřížky se předpokládá preference heteropolárních vazeb před homopolárními vazbami nebo naopak vazby homopolární jsou preferovány před heteropolárními vazbami. Model chemicky uspořádané mřížky je vhodnější pro popis nekovových skel a temperovaných tenkých vrstev. Dalším modelem pro popis struktury skel a amorfních vrstev je model molekulárních polyedrů (klastrů). Předpokládá se, že celá mřížka je sestavena ze základních několikaatomových klastrů např.: tetraedry SiO_4 v SiO_2 , trigonální pyramidy AsS_3 v As_2S_3 nebo tetraedry GeS_4 v GeS_2 . [1]

Za normálních podmínek jsou CHS stabilní, nerozpustná ve vodě ani v organických rozpouštědlech. Méně stabilní jsou v alkalických roztocích. Podle vzrůstajícího kovového charakteru v řadě S – Se – Te roste i chemická stabilita chalkogenidových skel. Prvky jako je Si nebo Ge také zvyšují stabilitu chalkogenidů (ve struktuře vytváří tetraedry) [2].

Obecně se CHS považují za polovodiče, protože šířka zakázaného pásu energií (E_g) je okolo 2 eV, přičemž za polovodiče jsou považovány materiály s $E_g \sim 1\text{--}3$ eV. E_g klesá

v řadě S – Se – Te. Na základě rozdílu elektronegativit zúčastněných 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 infračervené části spektra a vysoký index lomu [2].

Nejčastějším způsobem přípravy chalkogenidů jako objemových skel je roztavení a následné ochlazení taveniny. Ampule pro tavení jsou nejčastěji grafitové a křemenné. Do křemenné ampule se naváží 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 [3]. Teplota tavení se volí dle nevyšší tající 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 .

Standardním způsobem přípravy amorfnních chalkogenidových tenkých vrstev je vakuové napařování. Mezi nejčastěji využívané techniky přípravy pomocí vakuového napařování patří odpařování pomocí odporového ohřevu, bleskové (flash) odpařování, využití elektronového paprsku nebo fokusovaného laserového svazku. Podstatou všech výše uvedených technik je odpaření materiálu vhodného pro přípravu tenké vrstvy a jeho následná kondenzace na podložce [4]. Dalšími technikami jsou spin coating [5], magnetronové napařování [6] a další. V této práci byla použita technika pulzní laserové depozice (PLD), která bude detailněji popsána v kapitole 2.5. V současnosti mají CHS využití v řadě aplikací. Díky fotoindukovaným změnám fyzikálně-chemických vlastností je lze využít pro záznam informací, ve fotolitografii [7-9] nebo pro přípravu optoelektronických prvků.

Pro záznam informací se využívá fotoindukovaných změn optických nebo elektrických vlastností. Záznam dat do vrstev optických disků (Blu-ray a DVD) je založen na fotoindukované krystalizaci a amorfizaci [10]. Tenká vrstva chalkogenidu v datovém disku bez dat je krystalická, působením laseru při zápisu dat dochází k lokálnímu zahřátí a následné amorfizaci. Amorfnní a krystalická forma tenké vrstvy chalkogenidu se od sebe liší

svými optickými vlastnostmi: indexem lomu a reflektivitou. Vhodné systémy pro tuto aplikaci jsou např. Ge-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te.

CHS mohou být použity jako rezisty v různých litografických aplikacích. Rychlost rozpouštění v alkalických rozpouštědlech lze ovlivnit expozicí resp. teplotami. Poměr rychlosti leptání exponované a neexponované vrstvy lze například ovlivnit dotací stříbrem, které je v alkalických roztocích prakticky nerozpustné. Podle podmínek procesu litografie (složení leptacího roztoku, sorpce povrchově aktivních látek) lze připravit fotorezisty pozitivní či negativní. Při expozici tenké vrstvy přes masky s extrémně vysokým rozlišením je možné dosáhnout rozlišení až několik desítek nanometrů [11].

Díky propustnosti v infračervené oblasti se CHS využívají pro výrobu optických komponent infračervených kamer nebo jako na optická vlákna pro vedení signálu v infračervené oblasti spektra. CHS jsou vhodné i pro aplikace v optických a optoelektronických prvcích, např. vlnovody, difrakční mřížky, čočky, hranoly, optické obvody, antireflexní vrstvy pro infračervenou optiku [12-14] a další. V neposlední řadě mají AC využití také v počítačových pamětech, fotovoltice, rentgenografii, laserových tiskárnách [2] atd.

2.2. Optické vlastnosti

Při interakci světelného paprsku s povrchem materiálu může nastat několik situací, vlna světelného paprsku projde materiálem (optická propustnost), zpomalí, změní směr nebo nastane absorpce. V některých případech dojde i k odrazení paprsku a rozptylu. Mezi nejdůležitější optické vlastnosti patří šířka zakázaného pásu energií (E_g), index lomu (n) a extinkční koeficient (k).

Optická propustnost určuje oblast vlnových délek, pro kterou je materiál propustný a jaké množství světla je materiálem propuštěno v poměru k množství, které na materiál dopadlo. Na jedné straně je zakončena krátkovlnnou absorpční hranou (KAH) a na druhé dlouhovlnnou absorpční hranou (DAH). KAH je určena optickou šířkou zakázaného pásu energií (E_g^{opt}). Ta se nachází mezi valenčním a vodivostním pásem, kde dochází k přechodům elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Oblast KAH lze dle hodnoty absorpce rozdělit na tři části, viz obrázek 1. První je oblast vysoké absorpce (A), kde absorpční koeficient $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ a oblast je definována vztahem:

$$h\omega\alpha \sim (h\omega - E_g^{opt})^r, \quad (1)$$

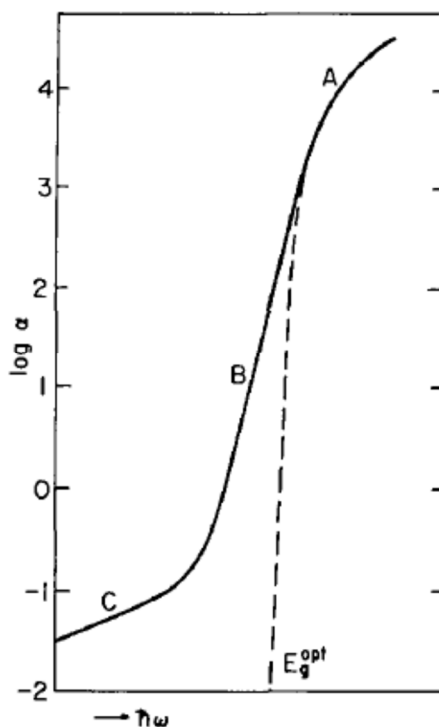
kde r je pro většinu skel = 2 a pro komplikovaná či zesíťená skla = 3, $h\omega$ je energie fotonů. Tato rovnice se využívá pro definici E_g^{opt} . Ve střední oblasti absorpce (B) se nachází Urbachův chvost nebo hrana (značí se E_U , závislost hodnot absorpčního koeficientu na energii fotonu zde má exponenciální charakter) [15]. Absorpční koeficient α je v této oblasti v rozmezí hodnot 1 až 10^4 cm^{-1} a rovnice střední oblasti absorpce je:

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{h\omega}{E_e}\right), \quad (2)$$

kde E_e je od 0,05 do 0,08 eV pro teplotu nižší nebo rovnou teplotě pokojové. Nad pokojovou teplotou hodnota E_e roste. Poslední částí KAH je oblast nízké absorpce (C), kde $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$. Rovnice má tvar:

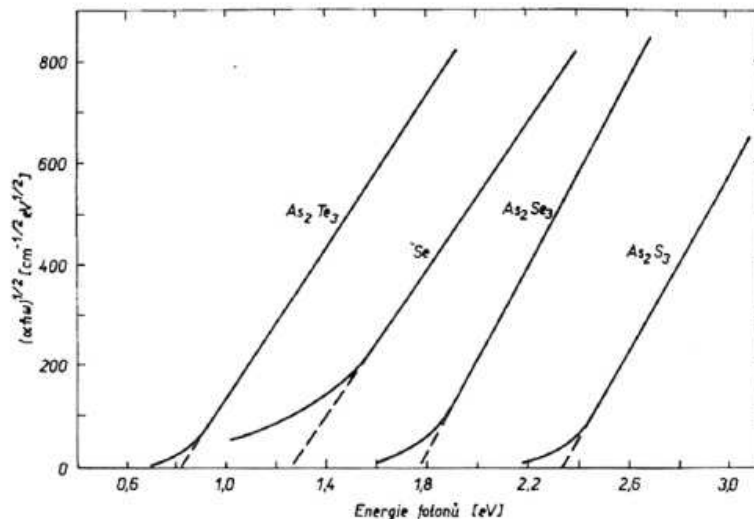
$$\alpha \sim \exp\left(\frac{h\omega}{E_t}\right), \quad (3)$$

kde hodnota $E_t > E_e$. Tato oblast KAH závisí na přípravě, čistotě a tepelné historii vzorku.[16] S rostoucí hmotností chalcogenu se krátkovlnná absorpční hrana posouvá k nižším energiím a klesá tedy i E_g^{opt} (obr. 2).



Obr. 1

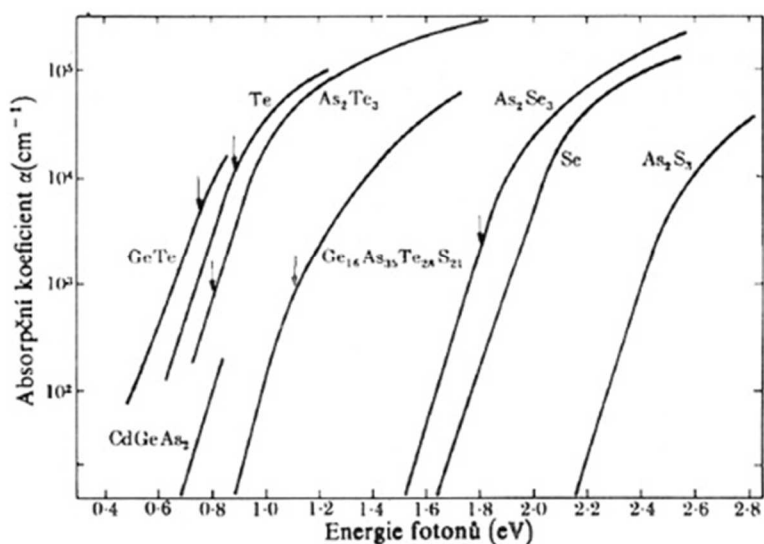
Průběh absorpčního koeficientu a krátkovlnné absorpční hraně.[16]



Obr. 2

Stanovení optické šířky zakázaného pásu energií dle Tauc (extrapolací lineární části závislosti k nule) pro vybrané chalkogenidové systémy.[17]

Příklady exponenciálních absorpčních hran pro některé chalkogenidové systémy jsou na obrázku 3. Podobně jako KAH je i poloha DAH závislá na chemickém složení [17]. V oblasti vlnových délek DAH pozorujeme změny vibračních stavů látky a DAH se posouvá k delším vlnovým délkám (nižším energiím) podle vzrůstající hmotnosti chalkogenu.



Obr. 3

Exponenciální absorpční hrany vybraných chalkogenidových systémů.[17]

Zakázaný pás energií se cizím slovem se také nazývá gap, bandgap nebo optický gap, v grafických a matematických zápisech je označován zkratkou E_g s jednotkou elektronvolty (eV). Hustota stavů v zakázaném pásu je teoreticky rovna nule a leží zde Fermiho energie – E_F (je funkcí teploty a při teplotě $T \rightarrow 0$ K se blíží limitní hodnotě E_F , která odděluje obsazené stavy od neobsazených stavů) [17]. Jak vodivostní, tak valenční pás obsahuje elektrony, které jsou delokalizované, v oblasti hran pásů se nachází lokalizované elektronové stavy. Absorpční spektra poskytují obraz o rozmístění energie elektronových stavů v polovodičích. V oblasti při hranách vodivostního a valenčního pásu se nacházejí chvosty lokalizovaných energetických stavů zasahujících do zakázaného pásu.

Mezi optické konstanty řadíme index lomu a extinkční koeficient. Je třeba zdůraznit, že se nejedná o optické konstanty v pravém slova smyslu. Vhodnější je použití termínu optické funkce, které popisují n a k jako funkce energie (vlnové délky). Index lomu n je popsán vztahem:

$$n = \frac{c}{v}, \quad (4)$$

kde v je rychlost světla v měřené látce a c je rychlost světla ve vakuu. Extinkční koeficient je přímo úměrný absorpčnímu koeficientu, jejich vztah je vyjádřen pomocí rovnice:

$$k = \frac{\lambda}{4\pi} \alpha, \quad (5)$$

kde λ je vlnová délka světla ve vakuu [18]. Absorpční koeficient lze definovat vztahem:

$$I = I_0(1 - R)^2 \exp(-\alpha t), \quad (6)$$

kde I_0 je intenzita světla vycházející ze zdroje, I je zeslabená intenzita po průchodu světla materiálem (dochází k absorpci světla vrstvou látky), t je tloušťka materiálu, α je absorpční koeficient a R je odrazivost rozhraní vzduch – materiál [4].

2.3. Opticky indukované jevy

Opticky indukované jevy neboli fotoindukované efekty jsou změny elektronové struktury, atomové struktury a fyzikálně-chemických vlastností materiálu vyvolané expozicí zářením vhodné vlnové délky. Fotoindukované jevy jsou unikátní pro AC, tyto

jevy nebyly pozorovány jak u krystalických látek, tak ani u amorfních polovodičů 14. a 15. skupiny periodické soustavy prvků [19].

Opticky indukované jevy jsou vyvolány expozicí, kdy je daný materiál ozařován světelným zdrojem vhodné energie a intenzity. Exponovaný materiál interaguje se zářením, které může být různého druhu, např.: ultrafialové, viditelné, blízké infračervené, gama nebo rentgenové záření, dále lze na daný materiál působit i jinými vnějšími faktory jako je elektrické či magnetické pole, teplota, tlak, působení za pomoci částic (elektrony, neutrony) atd. V důsledku expozice lze pozorovat změny fyzikálně-chemických vlastností např. změny v elektrické vodivosti, hustotě [20], mikrotvrdoti [21], objemu a tloušťce (fotoexpanze a fotokontrakce) [22, 23], chemické reaktivitě [24], indexu lomu [25] atd. Expozicí lze přeorientovat chemické vazby, indukovat krystalizaci nebo amorfizaci [26, 27] a dochází i k posunu fundamentální KAH [2, 28].

Relaxace materiálu nastává po ukončení expozice, může trvat od pikosekund po několik let. Doba relaxace závisí na struktuře, relaxační teplotě, vlnové délce a na zdroji záření [3, 29].

Existence fotoindukovaných jevů v chalkogenidech je způsobena dvouvalentností atomů chalkogenů; vazebné úhly mezi dvěma vazbami chalkogenů (S, Se) jsou obvykle v rozmezí 90 – 109° [30], což umožňuje flexibilitu a snadnou deformovatelnost vazebných úhlů. Změna struktury v AC (tenké vrstvy, sklovité vzorky) je způsobena použitím vhodného záření nebo teperací. 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 strukturním změnám a důsledkem je i změna fyzikálně – chemických vlastností. AC mají relativně vysoký „volný objem“, který umožňuje flexibilitu celého systému [31]. U systémů s vysokým „volným objemem“ byly pozorovány nejintenzivnější fotoindukované změny [32, 33].

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

Fotoindukované jevy v AC lze rozdělit na ireverzibilní a reverzibilní [34].

Tab. 1

Vybrané fotoindukované jevy pro sloučeniny S, Se a Te. Kurzívou jsou zapsané ireverzibilní změny. Kroužky představují intenzivnější změny než čtverce [3].

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

2.3.1. Ireverzibilní fotoindukované změny

Ireverzibilní fotoindukované změny struktury a vlastností jsou pro amorfni a sklovité chalcogenidy pozorovány po expozici čerstvě připravených vrstev. Tyto vrstvy jsou unikátní svou strukturou, kterou nelze obnovit žádným dalším zpracováním vrstvy. Mezi ireverzibilní fotoindukované změny se řadí např. fotoindukovaná oxidace nebo hydrolýza, proces krystalizace či amorfizace, fotoindukované rozpouštění, měknutí a tvrdnutí, změny 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, neutrálů i volných elektronů v závislosti na použité depoziční metodě. Páry/plazma kondenzují na studený substrát a vzniká tenká vrstva, která může obsahovat nano–oblasti s odlišným složením. Podmínky přípravy ovlivňují výslednou strukturu panenských vrstev. Při expozici panenských vrstev může docházet k chemické reakci mezi fragmenty a výsledkem je chemická homogenizace. Homogenizace čerstvě připravených vrstev lze též dosáhnout teplotami blízko teploty skelného přechodu (T_g), kdy jsou atomy a strukturální jednotky pohyblivější, a proto se struktura temperovaných vrstev liší od struktury panenských vrstev [3]. T_g lze definovat takto: T_g je střed (průsečík směrnice) 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, neboť závisí na rychlosti chlazení [35].

Expozice panenských tenkých vrstev jsou často spojené s posunem fundamentální KAH. Absorpční hrana se posouvá buď směrem k vyšším hodnotám vlnových délek, jedná se o fototmavnutí neboli červený posun (pozorováno např. u systému As-S [36]), nebo se absorpční hrana posouvá směrem k nižším hodnotám vlnových délek a nazývá se fotosvětlení neboli modrý posun (studováno v systému Ge-S [37]). 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 [38], naopak je tomu u systému Ge-S, kde E_g je pro stechiometrické složení (GeS_2) v maximu [39]. Při expozici dochází ke vzniku heteropolárních vazeb a snižuje se počet homopolárních vazeb. Dochází k lokálnímu stechiometrickému uspořádání, jehož důsledkem je fototmavnutí nebo fotosvětlení.

Krystalizace vyvolaná absorpcí světla s energií, která je blízko E_g^{opt} , oslabuje chemické vazby. Energie nutná k překonání energetické bariéry nukleace je dodána pomocí zdroje záření a následuje růst krystalů. 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 2.1 [3].

2.3.2. 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 fotoindukované změny mohou být studovány v objemových materiálech, v temperovaných tenkých vrstvách, ale nejsou pozorovány v krystalických chalkogenidech. Ozáření temperovaných vrstev mohou být vyvolány změny struktury a fyzikálně-chemických vlastností. Původní stav je možné obnovit relaxací (temperováním) při teplotě blízké T_g a po dobu obvykle delší než 60 minut. Při reverzibilních fotoindukovaných změnách dochází zejména k fototmavnutí, reverzibilní fotosvětlení je vzácné [3].

Mechanismus reverzibilních fotoindukovaných jevů je studován z různých pohledů. Některé předpokládají redistribuci chemických vazeb, další jsou fenomenologické

(koordinálně-konfigurační), u kterých jsou fotoindukované jevy spojeny se změnami poloh atomů ve struktuře vrstvy. Koordinálně-konfigurační model předpokládá systém s dvojitou potenciální bariérou oddělující stavy základní a metastabilní. Po fotoexcitaci se systém přemění do stavu metastabilního, kde je elektron a díra zachycena (po elektronové relaxaci) ve chvostu vodivostního pásu respektive na hraně valenčního pásu. Pokud je vzdálenost pro okamžitou rekombinaci mezi elektronem a dírou příliš velká, vznikají strukturní změny s polaronem. Takováto amorfnní struktura se stává více neuspořádaná vlivem strukturních změn a přeskupení nosičů, což má za následek výskyt většího počtu náhodných rozestupů (van der Waalsovy síly) uvnitř struktury vedoucího k rozšíření valenčního pásu, následovaný fototmavnutím a zvýšením hodnoty indexu lomu [40].

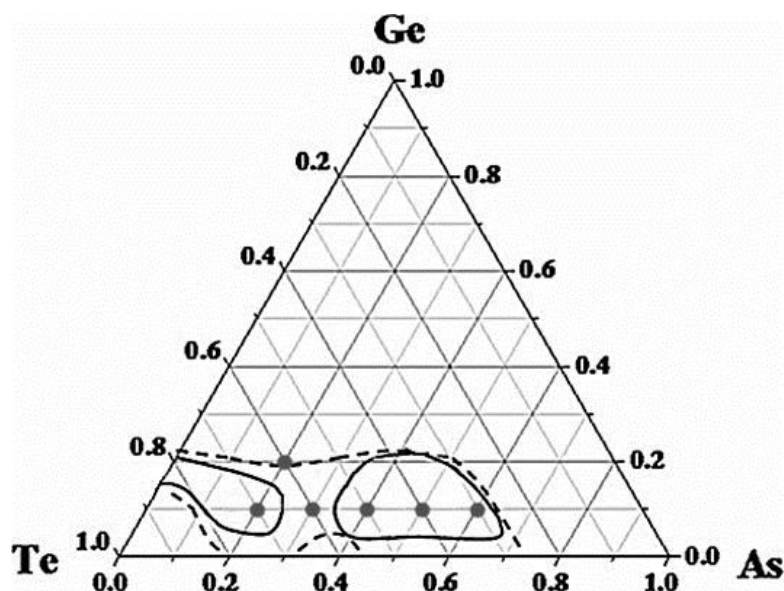
Výše zmíněný konfigurační model však nevysvětluje mikroskopickou podstatu objemových změn způsobených fotoindukovanými jevy. Modely zabývající se změnami objemu v důsledku fotoindukovaných jevů se zabývá Shimakawa[41], Tanaka [42] a Yang [43]. Shimakawa předpokládá působení makroskopických difuzních nosičů a Coulombických sil mezi fragmenty přítomnými ve vrstvě. Tanaka navrhuje model s pohyblivými vazbami chalkogenů, kdy po intramolekulární relaxaci dochází k expanzi v objemu. Yangův model je založen na zvětšení vazebného úhlu a vzniku tzv. wrong bonds, což jsou homopolární vazby, které by ve stechiometrickém materiálu (např.: As_2Se_3) být neměly. Model Chena [44] vysvětluje, jak fotoindukovanou expanzi, tak kontrakci ve sklovitých i částečně krystalických chalkogenidech. Zároveň tento model předpokládá interakci Coulombických odpudivých sil (způsobující objemovou expanzi) a také vazebné změny zesílením molekulárních jednotek (vedoucí k objemové kontrakci).

2.4. Systém Ge-As-Te

Tato disertační práce navazuje na diplomovou práci, která se věnovala studiu fotostability několika vybraných složení chalkogenidových skel ze systému Ge-As-Se [19, 45], přičemž bylo zjištěno, že tenké vrstvy se složením $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ vykazovaly známky fotostability. Disertační práce se zabývá systematickým studiem přípravy a vlastností skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Te.

Potenciální využití skel systému Ge-As-Te je možné například v paměťových spínačích [46, 47]. Tenké vrstvy systému Ge-As-Te mohou najít využití například pro optický zápis dat [48] či jako senzory nízkých koncentrací NO_2 [49].

Oblast sklotvornosti v systému Ge-As-Te není tak široká jako pro ternární systém Ge-As-Se [19]. Oblast sklotvornosti se značně liší dle použitého chlazení taveniny. Při chlazení na vzduchu se oblast sklotvornosti rozdělí na dvě části (plná čára), zatímco při chlazení taveniny ve vodě zůstává jedna větší oblast (přerušovaná čára) [50, 51] viz obrázek 4. V ternárním diagramu (obr. 4) jsou vyznačena i složení, která byla studována v disertační práci, jedná se o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$. Pro studium fotostability byla vybrána složení, která se nacházela v oblasti sklotvornosti a v návaznosti na předešlé studium [19, 45] byla vybrána složení se stejným nebo podobným atomárním zastoupením jednotlivých prvků. Složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ je na hraně oblasti sklotvornosti, ale s ohledem na výsledky studia fotostability systému Ge-As-Se, kdy složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$ vykazovalo nejvyšší fotostabilitu, bylo toto složení také zahrnuto do výzkumu v rámci této práce.

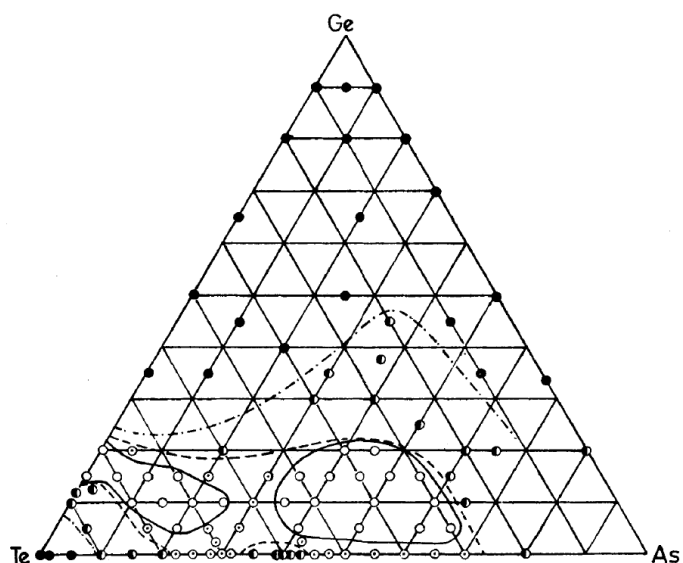


Obr. 4

Ternární diagram systému Ge-As-Te s oblastí sklotvornosti a vyznačená složení pro studium fotostability [51].

H. Krebs a P. Fischer [51] se zabývali i měřením elektrické vodivosti skel systému Ge-As-Te; tyto výsledky zobrazili do ternárního diagramu (obrázek 5). Prázdné kruhy (○) v obrázku představují vzorky výrazně polovodivé v tavenině a tvorbu skla při chlazení na vzduchu. Vzorky označené kruhem s tečkou (⊙) jsou také polovodivé v tavenině, ale sklo tvoří pouze při chlazení ve vodě. Napůl vyplněné kruhy (◐) v čerchované oblasti označují polovodivou taveninu s vysokou vodivostí, která ztuhne do krystalické struktury a kovové

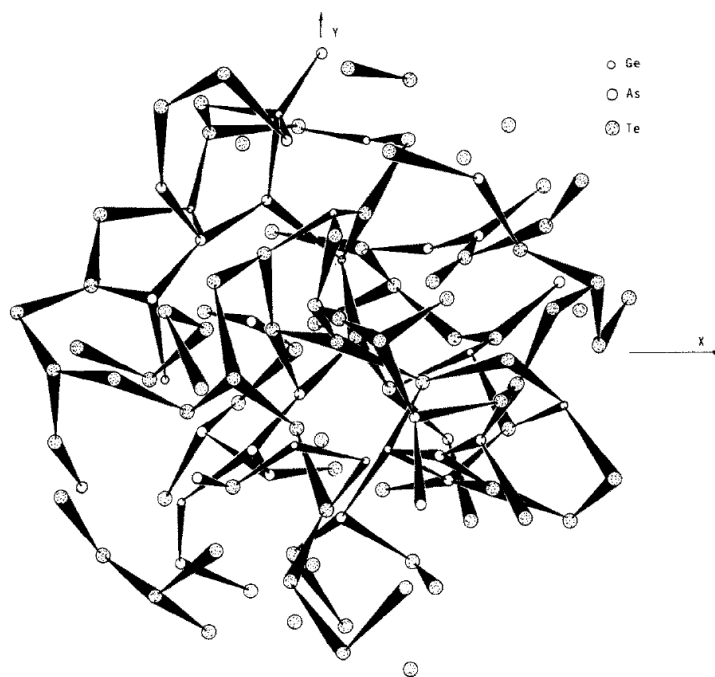
nebo téměř kovové taveniny, které po ochlazení vždy krystalizují, jsou značeny vyplněným kruhem (●).



Obr. 5

Ternární diagram systému Ge-As-Te s vyznačenou oblastí sklotvornosti a elektrickou vodivostí [51].

Model atomové struktury pro složení $\text{Ge}_x\text{As}_{0,20}\text{Te}_{0,80-x}$ ($x = 0,05, 0,1$) byl předložen R. A. Ligerem [52] a z výsledků lze usuzovat, že trojrozměrná skelná síť je tvořena tetraedry a pyramidálními strukturálními jednotkami. Ge tvoří střed tetraedru a atomy As a Te nalezneme ve vrcholech. U pyramidálních strukturálních jednotek tvoří Ge jeden z vrcholů a ostatní vrcholy jsou obsazeny atomy As a Te. Pyramidální strukturální jednotky a tetraedry jsou spojeny, buď atomy As a Te, nebo řetězci těchto atomů a vytváří tak kompaktní síť (viz obrázek 6).



Obr. 6

Model atomové struktury složení $Ge_{0,1}As_{0,2}Te_{0,7}$ [52].

Termické vlastnosti skel systému Ge-As-Te jsou popsány ve studiích [53-55], přičemž nejkompexnější výsledky pro objemové vzorky poskytuje práce J. A. Savage [56], který studoval 20 různých složení (Tab. 2). Hodnoty pro teploty skelného přechodu se pohybují od 116 °C do 240 °C.

Tab. 2

Termické vlastnosti vybraných skel systému Ge-As-Te. T_g značí teplotu skelného přechodu, T_x extrapolovaný začátek krystalizace a T_m počátek krystalizace [56].

složení skel at. %	T_g °C	T_x °C	$T_M - T_x$ pík teplotní interval °C	počátek tání T_M °C
As ₅₀ Te ₅₀	137	245	105	378
As ₅₅ Te ₄₅	147	273	64	378
Ge ₅ As ₄₅ Te ₅₀	148	271	45	357
Ge ₅ As ₅₅ Te ₄₀	171	323	*	358
Ge ₁₀ As ₁₀ Te ₈₀	116	219	112	356
Ge ₁₀ As ₁₅ Te ₇₅	123	244	101	354
Ge ₁₀ As ₂₀ Te ₇₀	127	234	99	344
Ge ₁₀ As ₃₀ Te ₆₀	147	218	107	343
Ge ₁₀ As ₄₀ Te ₅₀	173	300	*	357
Ge ₁₀ As ₅₀ Te ₄₀	195	330	*	357
Ge ₁₀ As ₅₅ Te ₃₅	213	338	*	359
Ge ₁₀ As ₆₀ Te ₃₀	231	347	*	357
Ge ₁₅ Te ₈₅	132	229	134	379
Ge ₁₅ As ₄ Te ₈₁	134	238	114	372
Ge ₁₅ As ₁₀ Te ₇₅	134	242	99	361
Ge ₁₅ As ₄₀ Te ₄₅	204	338	*	358
Ge ₁₅ As ₅₀ Te ₃₅	231	353	*	360
Ge ₂₀ Te ₈₀	155	228	147	380
Ge ₂₀ As ₃₀ Te ₅₀	213	324	15	357
Ge ₂₀ As ₄₀ Te ₅₀	240	372	*	359

Představu nejen o termických vlastnostech, které jsou podobné s výsledky předchozí studie, ale také o optické šířce zakázaného pásu či hustotě objemových skel systému Ge-As-Te poskytuje L. Aldon a kolektiv [57]. Výsledky hustoty jsou v rozmezí 5,26–5,63 g.cm⁻³ a korelují s poměrem [Te]/([Te]+[As]) (Tab. 3).

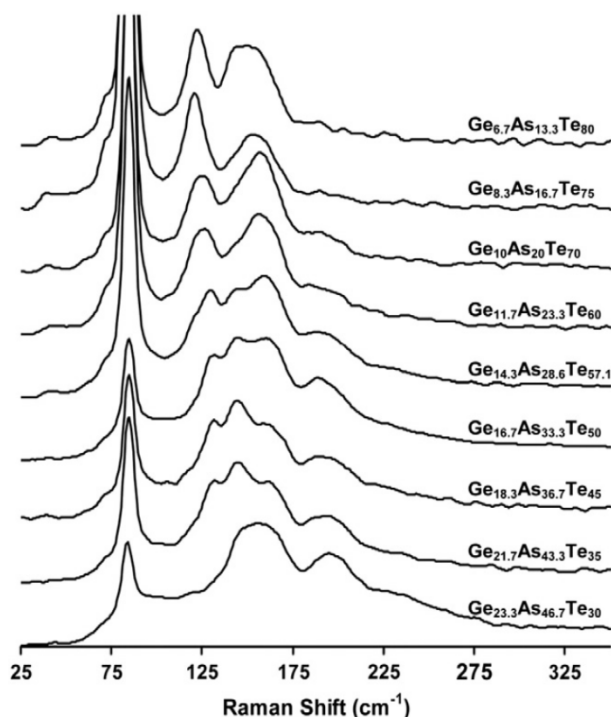
Tab. 3

Termické vlastnosti, hustota a šířka zakázaného pásu energií pro vybraná skla systému Ge-As-Te [57].

Složení	[Te]/ ([Te]+[As])	Hustota (± 0,18)	E_g (± 0,03)	T_g K	T_{C1} K	T_{C2} K	$T_{C1}-T_g$ K	T_m K
Ge ₁₀ As ₅₄ Te ₃₆	0,400	5,26	-	461	580	-	119	639
Ge ₁₀ As ₅₀ Te ₄₀	0,444	5,54	0,92	449	549	571	100	649
Ge ₁₀ As ₄₆ Te ₄₄	0,488	5,34	0,89	439	539	550	100	651
Ge ₁₀ As ₂₀ Te ₇₀	0,777	5,63	0,83	403	442	497	39	628
Ge ₁₀ As ₁₆ Te ₇₄	0,822	5,32	0,81	397	433	506	36	648
Ge ₁₀ As ₁₀ Te ₈₀	0,888	-	0,79	385	449	504	64	645
Ge ₂₀ Te ₈₀	1,000	5,26	0,72	420	443	503	23	640

V práci S. Sena a kolektivu [58] se hodnoty hustot objemových skel pohybují v podobném rozmezí $5,17\text{--}5,67\text{ g.cm}^{-3}$, například pro složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$ je hustota dle Aldona $5,63\text{ g.cm}^{-3}$ ($\pm 0,18\text{ g.cm}^{-3}$) a dle Sena $5,56\text{ g.cm}^{-3}$ ($\pm 0,01\text{ g.cm}^{-3}$), rozdíl je možné vysvětlit odlišnými podmínkami při chlazení taveniny. Podle Aldona byla tavenina chlazená z teploty 1000°C v ledové vodě o teplotě 0°C . Dle Sena měla tavenina před chlazením teplotu 827°C a chlazení probíhalo ve vodě, jejíž teplota nebyla blíže specifikována. Hodnoty optické šířky zakázané pásu se pohybují v rozmezí hodnot $0,72\text{--}0,92\text{ eV}$.

Na obr. 7 jsou uvedena Ramanova spektra vybraných objemových skel systému Ge-As-Te. Podle S. Sena je atomová struktura skel systému Ge-As-Te více nahodilá ve srovnání se sulfidovými a selenidovými protějšky. V Te deficitních (i přebytkových) sklech dochází k porušení chemického uspořádání a tvoří se vazby Te-Te [58].



Obr. 7

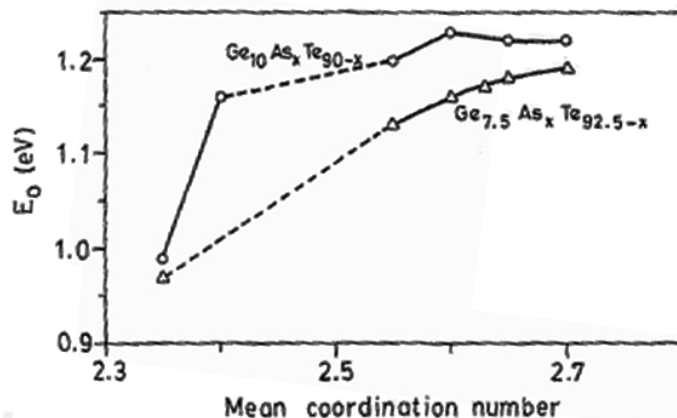
Ramanova spektra chalkogenidových skel $\text{Ge}_x\text{As}_{2x}\text{Te}_{100-3x}$ [58].

První pás v Ramanových spektrech skel Ge-As-Te (obr. 7) se nalézá při 85 cm^{-1} , je intenzivnější u složení s vyšším obsahem telluru a přísluší anti-symetrickým valenčním

vibracím pyramid AsTe_3 (vibrační mód E), vibracím GeTe_4 tetraedrů (vibrační mód E a F_2) a anti-symetrickým valenčním vibracím Te pyramid (vibrační mód E). Dalším pásem, jehož amplituda narůstá se vzrůstajícím obsahem telluru je pás při $120\text{--}125\text{ cm}^{-1}$ a odpovídá symetrickým valenčním vibracím AsTe_3 pyramid a GeTe_4 tetraedrů (oboje ve vibračním módu A_1) a anti-symetrickým valenčním vibracím Te pyramid (E mód). Pás při $150\text{--}160\text{ cm}^{-1}$ lze pás připsat symetrickým valenčním vibracím Te pyramid (A_1 vibrační mód) a pás při 165 cm^{-1} odpovídá anti-symetrickým valenčním vibracím AsTe_3 pyramid (mód E). Se snižujícím se obsahem Te se zvyšuje intenzita pásu při $190\text{--}195\text{ cm}^{-1}$ připisovanému symetrickým valenčním vibracím As pyramid (A vibrační mód). Pás v oblasti 235 cm^{-1} lze připsat anti-symetrickým valenčním vibracím AsTe_3 pyramid (E vibrační mód).

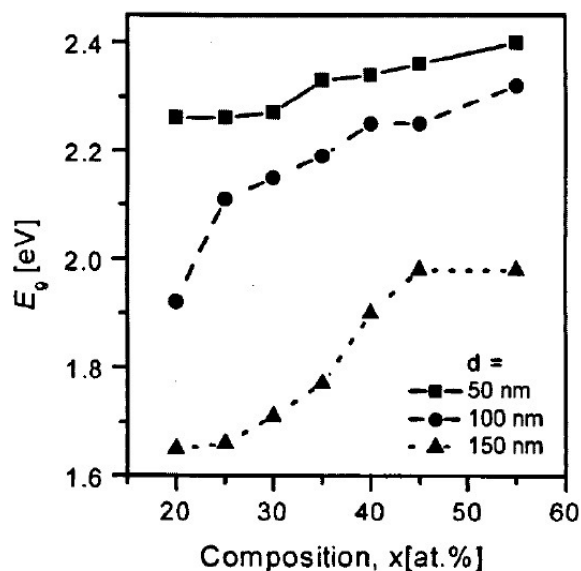
Analýza Ramanových spekter ukazuje, že skla Ge-As-Te jsou složena z tetraedrů a pyramidálních strukturních jednotek, konkrétně se jedná o tetraedry GeTe_4 , pyramidy AsTe_3 a As_4 pyramidy.

Na obrázku 8 je zobrazena závislost E_o (optická šířka zakázaného pásu energií) na složení vyjádřená pomocí MCN pro objemové vzorky o složení $\text{Ge}_{7,5}\text{As}_x\text{Te}_{92,5-x}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_x\text{Te}_{90-x}$ [59]. Střední koordinační číslo (MCN – „mean coordination number“) je definováno jako průměrný počet kovalentních vazeb na atom [60] nebo jako součet koncentrací jednotlivých prvků, násobených jejich kovalentním koordinačním číslem [61]. Z grafické závislosti E_o na MCN je patrné, že E_o se zvyšujícím se MCN vzrůstá. V případě studie S. H. Mohameda [62] obrázek 9 zobrazuje závislost složení v atomových procentech na E_g pro různé tloušťky tenkých vrstev systému Ge-As-Te. E_g bylo stanoveno dle Tauc [16] a jeho hodnota roste se zvyšujícím se obsahem As. Atom arsenu může být trojvazný, pětivazný, ale také nabitý záporně. Pokud dojde k odebrání elektronu z nevazebných stavů vodivostního pásu, může to vést ke zmenšení chvostu při hraně vodivostního pásu a tím ke zvýšení hodnoty E_g . Dalším možným vysvětlením je redukce defektů při zabudovávání arsenu a v důsledku toho dochází k redukci lokalizovaných stavů při hranách pásů. Navíc s rostoucí tloušťkou dochází k poklesu hodnoty E_g , jelikož tloušťka působí změny ve vazbách, napětí a rozložení hustoty [62] a pravděpodobně dochází k interakci lokalizovaných stavů Ge, As a Te s rozšířenými stavy pásů.[62, 63]



Obr. 8

Grafická závislost E_0 na složení pro objemové vzorky systému Ge-As-Te[59].



Obr. 9

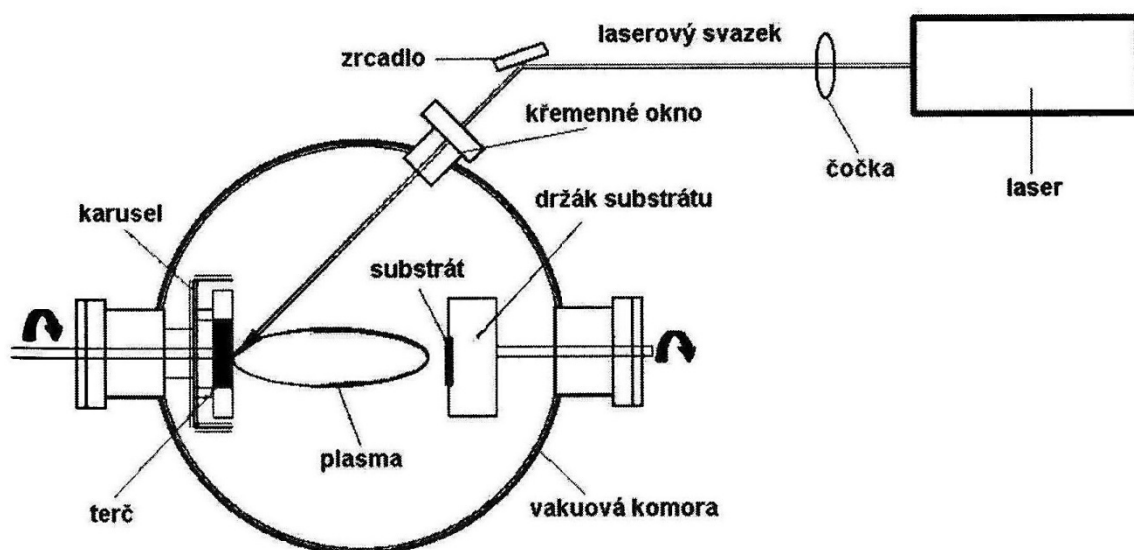
Grafická závislost E_g na složení pro různé tloušťky tenkých vrstev systému Ge-As-Te[62].

2.5. Chalkogenidové vrstvy připravené technikou pulzní laserové depozice

Tenké vrstvy chalkogenidů lze připravit různými metodami některé byly vyjmenovány v kapitole 2.1. V této práci byla použita technika PLD, která se využívá

k přípravě tenkých vrstev a je vhodná i pro přípravu multivrstev [64]. PLD lze považovat za jednu z nejjednodušších a nejuniverzálnějších metod pro přípravu tenkých vrstev.

Schéma na obrázku 10 znázorňuje experimentálního uspořádání, které se obvykle používá při PLD. Základem systému je vakuová komora, ve které jsou umístěny držáky terče a substrátu. Laserový svazek je veden soustavou optických prvků (čočky, clony, zrcadla, laserová okénka), pomocí kterých je svazek směřován průzorem vakuové komory na povrch terče. Flexibilita je značnou výhodou tohoto uspořádání, která umožňuje přípravu tenkých vrstev požadovaných fyzikálně – chemických parametrů. Systém lze přizpůsobit různým režimům depozice (např. změnou geometrických parametrů depozice, intenzity laseru, rychlosti depozice, změny tlaku v komoře, depozice v reaktivní atmosféře různých druhů plynů, atd.) [34].



Obr. 10

Schéma experimentálního uspořádání PLD.

Běžně používané lasery pro přípravu tenkých vrstev pomocí PLD jsou excimerové s energií pulzu od 0,1 do několika Joulů 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). Tabulka 4 ukazuje příklady používaných laserů.

Tab. 4

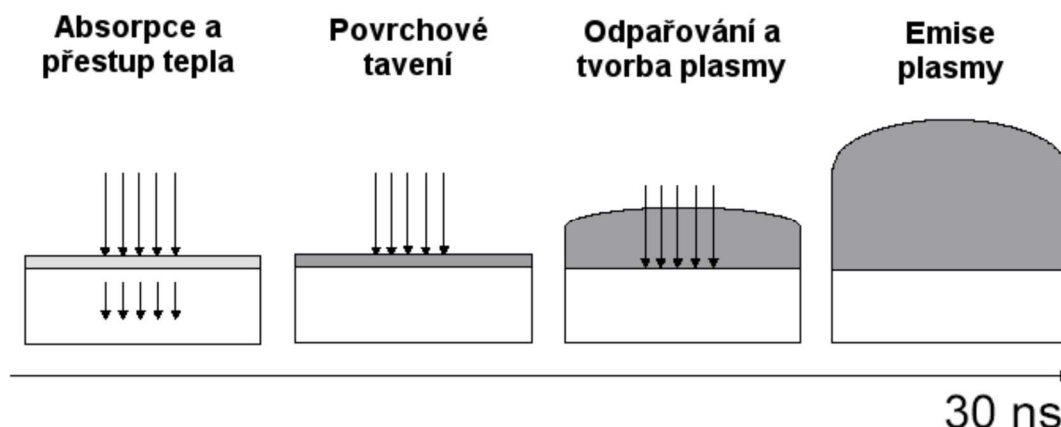
Příklady laserů používaných pro PLD [34].

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

Teplota na povrchu materiálu se zvyšuje působením laserových pulsů, následuje roztavení a odpaření materiálu terče z povrchu s následnou emisí materiálu. Tvoří se plazma neboli „plasma plume“, který expanduje do vakua. Vysoká teplota povrchu terče (teplota je řádově tisíce K) umožní odpaření materiálu bez ohledu na jeho teplotu tání. Určit teplotu na povrchu terče je obtížné, dochází k velkým chybám ve stanovení. Protože energie laserového pulzu je vyšší než energie jednotlivých chemických vazeb, dochází k přerušení chemických vazeb na povrchu materiálu. Materiál je atomizován a odpařován nezávisle na jeho těkavosti (parciálním tlaku par), což je výhodou PLD. Pulzy dodaná energie je dostatečná pro vytvoření tenkých vrstev AC, ale lze připravit tenké vrstvy i dalších materiálů, například: kovů [65], uhlíku [66], nitridů [67], oxidů [68, 69] ferroelektrik [70], tenké vrstvy s magnetickými vlastnostmi [71] a další.

Interakce laserových pulzů s materiálem terče je komplexní proces, který zahrnuje absorpci světla, procesy (primární) tepelné, hydrodynamické a kondenzační a různé sekundární procesy. Plazma vytvořené z odpařeného materiálu terče obsahuje klastry atomů a molekul, elektrony, ionty (řada iontů má díky vysokým teplotám neobvyklá oxidační čísla), fragmenty a mikroskopické částice materiálu terče (pevné nebo roztavené). K další ionizaci může dojít při použití delších laserových pulzů, protože vytvořené plazma dále absorbuje energii laserového svazku, tudíž také dochází ke zvyšování teploty plazmatu. Úhel dopadu laserového svazku se volí menší než 90° (obvykle 45°) kvůli omezení interakce. Následně dochází k depozici materiálu na povrch substrátu ve formě

tenké vrstvy. Na obrázku 11 je znázorněna interakce laserového pulzu s materiálem terče [72].



Obr. 11

Interakce 30ns laserového pulzu s materiálem na povrchu terče.

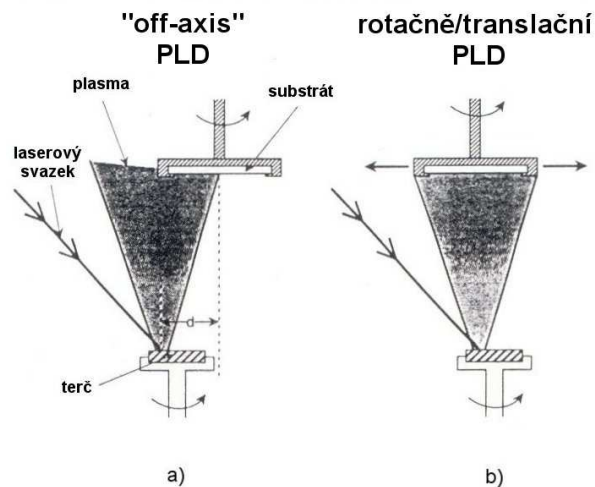
Nevýhodou přípravy tenkých vrstev klasickými technikami (termické napařování ve vakuu, iontové a magnetronové naprašování, atd.) je často nehomogenní a odlišné složení ve srovnání s původním materiálem. Příčinou je rozdílná těkavost komponent materiálu terče. Příprava tenkých vrstev pomocí PLD je často proces téměř stechiometrický. Tento fakt je považován za velkou výhodu PLD metody. Každý pulz odpaří tenkou povrchovou vrstvou nezávislé na tenzi par jednotlivých složek materiálu terče, protože teplota povrchu terče je vyšší než 3000 K [73].

PLD obvykle používá plošných výkonů o hodnotě $\sim 10^8 \text{ W.cm}^{-2} \cdot \text{puls}^{-1}$ a doba pulzu se pohybuje řádově v jednotkách až desítkách nanosekund. Pro PLD mohou být použity i kratší pulzy (pikosekundové [65] či femtosekundové lasery [74]) s plošným výkonem dosahujícím řádově $10^{16} \text{ W.cm}^{-2}$. 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 ovlivňují kvalitu deponovaných vrstev a jsou také příčinou zvýšené hustoty deponovaných vrstev a ostrého přechodu indexu lomu mezi deponovanou vrstvou a substrátem [75].

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 varem, rozstříkáním mikroskopických částic materiálu nebo v důsledku

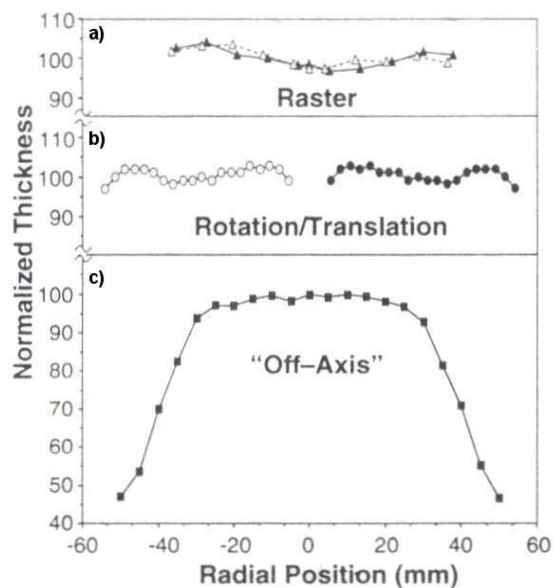
prudkých změn tlaku v okolí rostoucí tenké vrstvy. U většiny materiálů při PLD dochází k rozstříkávání mikroskopických částic, výjimkou jsou materiály s vysokou tenzí par nebo vysokou tepelnou vodivostí. Těmto jevům zabráňuje použití pulzů o nižší energii [34].

PLD má přes svou univerzálnost také několik nevýhod. Vysoká směrovost plazmatu vznikajícího při PLD je první nevýhodou. Jelikož díky tomu je obtížná příprava vrstev o stejnoměrné tloušťce na větší ploše. Tato nevýhoda může být vyřešena několika způsoby: „off-axis“ technikou, PLD s rotací terče a posuvem nebo rotací substrátu, rastrováním terče laserovým svazkem, použití terčů se speciální geometrií, eventuálně kombinací uvedených metod. Při „off-axis“ (Obr. 12a) technice je osa rotujícího substrátu mimo osu vznikající plazmy. Při použití PLD s rotací nebo posuvem (Obr. 12b) je rotující substrát posunován dopředu a dozadu v jednom směru pomocí počítačově řízeného posuvu a v případě rastrovací PLD techniky je poloha dopadu laserového svazku na terč řízena počítačově řízeným zrcadlem. Obrázek 13 zobrazuje normalizovaný profil tloušťky vrstev připravených pomocí výše uvedených metod [76].



Obr. 12

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



Obr. 13

Porovnání profilu tloušťky tenkých vrstev [77].

Dalším problémem je tvorba nehomogenit v deponované vrstvě i na jejím povrchu. Velikost, charakter a množství nehomogenit je závislé na parametrech PLD. Nehomogenity se při PLD vytváří různými mechanismy [78]:

- tepelné a mechanické šoky indukované laserovými pulzy způsobují uvolnění mikroskopických částic terče
- rychlá expanze přehřátého materiálu vzniklého těsně pod povrchem terče dříve, než dojde k dosažení dostatečné teploty pro odpaření povrchové vrstvy
- pokud dojde k přesycení par nad terčem, může odpařený materiál kondenzovat v prostoru mezi terčem a substrátem (k tomuto jevu dochází zvláště při použití vyšších tlaků při depozici).

Způsoby eliminace nehomogenit jsou například:

- změna parametrů PLD (např. snížení energie laseru)
- použití různých mechanických zařízení
- vhodného geometrického uspořádání (např. „off-axis“ geometrie substrátu a terče, vzdálenost substrátu od terče, různé filtry a clony, atd.)
- vlnová délka použitého laseru.

Tenké vrstvy bez přítomnosti nehomogenit je možné připravit PLD z roztaveného terče. Nevýhodou této metody je omezený počet materiálů, které mají při teplotě tání nebo teplotě vyšší nízkou tenzi par [34].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Příprava studovaného materiálu

3.1.1. Syntéza objemových materiálů

Objemová skla systému Ge-As-Te byla připravena navážením vysoce čistých prvků (5-6 N) do vyčištěných křemenných ampulí. Poté byly křemenné ampule evakuovány a odtaveny od vakuového systému. Vlastní syntéza byla prováděna v elektrické odporové peci při teplotě $\sim 1050^{\circ}\text{C}$ po dobu 12 hodin, následně bylo provedeno prudké ochlazení ve vodě. Z těchto objemových vzorků byly připraveny terče pro přípravu tenkých vrstev. Důležitou součástí přípravy terčů pro PLD tvořilo broušení a leštění. Broušení probíhalo za pomoci brusných kotoučů o zrnitosti od 800 do 2500 a leštění pomocí leštících kotoučů spolu s vodnou suspenzí Al_2O_3 s průměrem zrn $0,1\ \mu\text{m}$.

3.1.2. Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy systému Ge-As-Te 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 $300 \pm 3\ \text{mJ}\cdot\text{puls}^{-1}$ a doba trvání pulsu byla 30 ns. Plošná hustota energie pulsů byla $\sim 2,6\ \text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Laserové pulsy dopadající na terč měly opakovací frekvenci 20 Hz. Doba trvání depozice se pohybovala od 230 do 840 sekund. Vrstvy byly deponovány při pokojové teplotě ve vakuové komoře se zbytkovým tlakem $\sim 4 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$. 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 křemíku a chemicky vyčištěná mikroskopická skla. Samotné čištění probíhalo následovně:

- smáčení v lučavce královské po dobu 24 hodin,
- opláchnutí destilovanou vodou,
- čištění horkou vodou se saponátem,

- důkladné opláchnutí redestilovanou vodou,
- opláchnutí izopropylalkoholem,
- osušení v odstředivce.

Substráty byly nařezány na velikost $\sim 1,5 \times 1$ 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).

3.1.3. Expozice a temperace

AC jsou nejvíce citlivé na záření z oblasti vlnových délek odpovídajících optické šířce zakázaného pásu energií. E_g^{opt} tenkých vstev systému Ge-As-Te se pohybovala kolem hodnoty $\sim 0,9$ eV. Z tohoto důvodu byly vybrány lasery s vlnovou délkou vyšší, nižší a blízkou E_g^{opt} tenkých vrstev. Konkrétní vlnové délky použitých laserů byly následující: 1064 nm (1,17 eV), 1342 nm (0,92 eV) a 1550 nm (0,80 eV). Intenzita záření a doba expozice byla nastavena na takovou hodnotu (~ 160 mW.cm⁻², 120 minut), která je obecně dostatečná pro sledování saturovaných fotoindukovaných jevů v amorfních chalkogenidových tenkých vrstvách. Expozice byla prováděna v inertní atmosféře dusíku. Exponovány byly panenské vrstvy i temperované vrstvy.

Z důvodu rozdílné penetrační hloubky pro použité laserové zdroje záření byly připraveny dvě série tenkých vrstev $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Te}_{100-x-y}$ o různých tloušťkách (~ 300 nm a ~ 1000 nm). Pro prostup laserového záření celým objemem tenké vrstvy musí být penetrační hloubka stejné nebo mírně vyšší hodnoty, než je tloušťka připravených vrstev. Penetrační hloubka se určuje z reciproké hodnoty absorpčního koeficientu pro vlnovou délku odpovídajícího použitého laserového záření. Penetrační hloubka pro laser o vlnové délce 1064 nm byla odhadnuta na hodnotu mezi 300–400 nm, ostatní použité lasery měly hodnotu penetrační hloubky vyšší než 2 μm . Tenké vrstvy s tloušťkou ~ 300 nm byly tudíž exponovány lasery o vlnových délkách 1064 nm a 1342 nm a druhá série tenkých vrstev s tloušťkou ~ 1000 nm byla podrobena expozicím s lasery o vlnových délkách 1342 nm a 1550 nm.

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

3.2. Použité experimentální metody

3.2.1. Skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem

Tato metoda je založena na spojení elektronového mikroskopu s lokální rentgenovou analýzou. Elektronová mikroskopie využívá paprsků elektronů namísto světelného záření. Fotony jsou nahrazeny elektrony a optické čočky elektromagnetickými čočkami. V elektronovém mikroskopu jsou elektrony urychlovány ve vakuu ($1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa a nižší) elektrickým polem a fokusovány na povrch vzorku. Povrch vzorku je snímán po řádcích, ze kterých se skládá obraz vzorku. Metody elektronové mikroskopie jsou 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, maximální možná tloušťka vzorku je 100 nm). SEM využívá k zobrazení vzorku sekundární (přinášejí 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 vzorků, protože počet odražených elektronů je závislý na protonovém čísle), zároveň dochází k rastrování povrchu vzorku. SEM je velice rozšířená metoda, umožňující studium poměrně velkých preparátů a výhodou je snadná příprava preparátů pro měření.

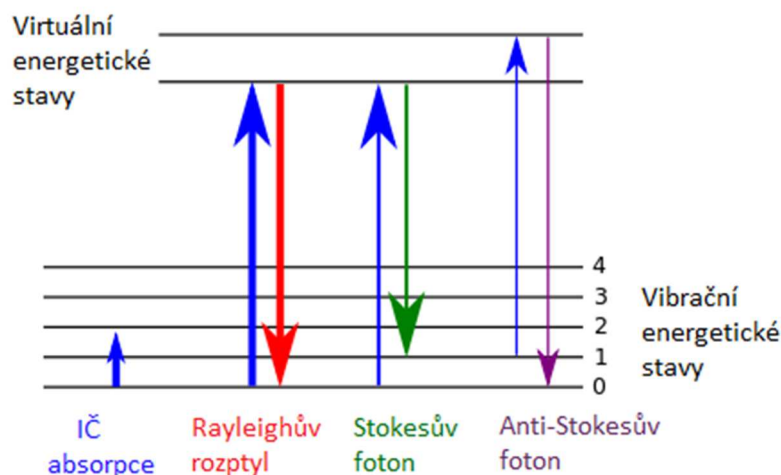
Při ozáření materiálu elektrony vzniká rentgenové záření, které dosahuje pro každý prvek jisté specifické energie, která je využita k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. Rentgenové záření ze vzorku dopadá na krystal Si(Li) (chlazený kapalným dusíkem) nebo na „silicon drift“ detektor (chlazený termoelektricky), záření je absorbováno za tvorby párů elektron + díra. Páry jsou „odsávány“, vlivem předpětí a tvoří impuls, který je převeden na impuls energiový. Rozdělení energií je zobrazeno na obrazovce nebo registrováno zapisovačem. Tato analýza je nedestruktivní a lze analyzovat prvky s atomovými čísly 5 – 92, tj. od bóru až po uran [79].

Morfologie tenkých vrstev byla zjištěna za použití skenovacího elektronového mikroskopu (SEM, JEOL JSM 6301F). Kvantitativní analýza složení vzorků objemového

skla i tenkých vrstev byla provedena pomocí SEM s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (JSM 6400-OXFORD Link INCA). Urychlovací napětí mělo hodnotu 20 kV pro objemové vzorky a 7 kV pro tenké vrstvy systému Ge-As-Te. Kvantitativní analýza byla provedena pomocí standardů firmy C.M. Taylor Corporation, USA. Jako standardy byly použity: Ge, InAs a Te. Objemové vzorky byly měřeny na dvou místech, s výjimkou složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$, které bylo měřeno na třech místech. Tenké vrstvy byly měřeny na třech místech.

3.2.2. Ramanova spektroskopie

Strukturu chalkogenidových skel a tenkých amorfních vrstev je možné studovat pomocí Ramanovy spektroskopie. Tato metoda vibrační spektroskopie je založená na změně polarizovatelnosti molekuly. Zdroj záření je monochromatický (z oblasti vlnových délek 300 – 1064 nm). Záření ze zdroje může vzorkem projít, rozptýlit se a může dojít i k absorpci záření vzorkem. Ramanova spektroskopie využívá k detekci rozptýleného záření. Rozptyl záření je elastický a neelastický. 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 (obr. 14). 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 pásů, které odpovídají Stokesovým a anti–Stokesovým liniím. Struktura daného materiálu se posuzuje podle polohy pásů jednotlivých vibračních stavů na ose energií.



Obr. 14

Schéma vzniku rozptylu pro Ramanovu spektroskopii.

Výhodou Ramanovy spektroskopie je možnost měření tenkých povrchových filmů, pevných vzorků, vodných roztoků a krystalů (i ve velmi malém množství měřené látky – Ramanova mikroskopie). Výhodou při analýze pevných látek je možnost měření bez jakékoli úpravy vzorku [80].

Ramanova spektra byla měřena na mikro-Ramanovském spektrometru LabRAM HR (Horiba 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 změnám vzorku v důsledku absorpce budícího záření. Rozlišení bylo nastaveno na hodnotu $\sim 0,7 \text{ cm}^{-1}$ na pixel. Doba měření byla 5 sekund s 30 opakováními.

3.2.3. Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenové záření dělíme na záření spojité a charakteristické. Spojité záření vzniká zbrzděním primárních elektronů ve vzorku a obsahuje mnoho vlnových délek. Charakteristické RTG záření prvků vzniká vyražením elektronů vnitřních slupek atomu. Ty jsou nahrazeny elektrony z vyšších energetických hladin a rozdíl energie je ve formě záření. Vlnová délka takového záření závisí na atomovém čísle použitého prvku v

antikatódě. Výběr vlnové délky pro experimentální měření se provádí s ohledem na typ materiálu, který chceme studovat.

Při rentgenové difrakci dopadá rentgenové záření na látku, dochází k rozptylu a následné interferenci. Intenzita rozptýleného záření závisí na počtu elektronů obklopujících jádro, rozložení atomů v krystalové mřížce, úhlu rozptylu a na teplotě. Všechny atomy látky (krystalu), které jsou ve dráze rentgenova záření, jej rozptylují současně. Rozptýlené vlny spolu interferují a vzájemně se ruší nebo spojují a vytvářejí nové vlnoplochy. Směry difrakce závisí na velikosti a tvaru elementární buňky. V krystalech lze z geometrie zjistit rozměry elementární buňky, z intenzit difraktogramů uspořádání atomů a symetrii krystalu zjistíme na základě zhášení difrakcí, v důsledku vlivu přítomnosti prvků symetrie prostorových grup [81].

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

3.2.4. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) je jednou z metod termické analýzy. Je založena na pozorování změn fyzikálních a chemických vlastností látek při ohřevu a chlazení. Pojem diferenciální (diferenční) vyjadřuje to, že se měřená teplota vzorku plynule porovnává s teplotou referenčního materiálu.

Principem DSC jsou dva lineárně vyhřívané termostaty. Jeden z nich obsahuje misku s analyzovaným vzorkem, druhý obsahuje misku prázdnou, která slouží jako reference. Pokud se ve vzorku neodehrávají žádné změny, mají obě misky stejnou teplotu. Pokud ale ve vzorku dojde k nějaké změně (tání, tuhnutí, sublimace, skelný přechod, fázové změny atd.), vzorek teplo buď spotřebovává (endotermické změny jako tání, var, sublimace, některé rozkladné reakce, redukce, fázové přechody) nebo uvolňuje (exotermické změny jako krystalizace nebo oxidace). Touto energetickou potřebou vzorku jsou narušeny rovnovážné podmínky mezi vzorkem a referencí. Měřenou veličinou je elektrický příkon, který je dodáván vzorku (při endotermických dějích) nebo standardu (při

exotermických dějích) k udržení nulového rozdílu teplot. Výhoda této metody je ve vysoké přesnosti a malém množství navážky (jednotky mg) [82].

Pulzní laserová depozice je technika vytvářející tenké vrstvy totožného nebo velmi podobného složení jaké mají použité objemové vzorky. Proto se často výsledky z diferenční skenovací kalorimetrie objemových vzorků používají namísto hodnot teplot skelného přechodu odpovídajících tenkých vrstev (znalost teploty skelného přechodu amorfních vrstev je nutná pro jejich relaxaci žíháním), jejichž přímé určení je obtížné.

Termální analýza byla provedena na přístroji DCS 4000 (PerkinElmer). Objemové vzorky byly rozemlety na prášek, který byl navážen do kelímku (~10 mg) a zahříván v rozmezí teplot od 27 °C do 440 °C s rychlostí ohřevu 10 °C za minutu.

3.2.5. Hmotnostní spektrometrie LDI–TOF MS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry)

Tato metoda byla vynalezena roku 1985 F. Hillenkampem a M. Karasem. Vzorek je nanesen na terčík. LDI–TOF MS nevyžaduje přítomnost matrice. Vlastní analyt zároveň plní i funkci matrice, protože intenzivně absorbuje záření při vlnové délce laseru. K ionizaci se využívá pulzní laser, jehož energie z pulsu se absorbuje ve vzorku a následně dojde k desorpci vzorku za vzniku klastrů. Excitované molekuly jsou stabilizovány přenosem protonu na vzorek nebo dochází ke kationizaci molekul vzorku za vzniků iontů. K analýze se využívají UV a IČ pulzní lasery. V praxi se častěji využívají UV lasery, například dusíkový nebo Nd:YAG pulzní laser.

Ionty jsou následně urychleny do hmotnostního analyzátoru, v tomto případě analyzátoru doby letu – TOF. Analyzátor měří dobu letu iontů potřebnou pro překonání určité dráhy, ionty jsou urychleny napěťovým pulsem do letové trubice (oblast bez pole), kde letí různou rychlostí v závislosti na jejich m/z (m – relativní molekulová hmotnost vzniklého iontu, z – počet nábojů vzniklého iontu) a dopadají na detektor v různém čase.

Ionty s menší hodnotou m/z o stejné kinetické energii se pohybují rychleji, takže se rychleji dostanou na detektor (malé ionty letí rychleji). Měření spekter je velice rychlé a hmotnostní rozsah m/z není teoreticky omezen, záleží pouze na době, po kterou budeme čekat na dopad iontů (lze $m/z > 106$). Jedná se o typicky pulzní hmotnostní analyzátor, protože nejdříve jsou velmi krátkým pulsem ionty urychleny na vstupu do analyzátorové trubice a potom se přesně měří čas (řádově ns – ms), za který ionty dolétnou k detektoru,

podle čehož se určí jejich m/z . Pro zvýšení rozlišení TOF analyzátoru se používá zpožděná extrakce iontů (delayed extraction). Ionizované molekuly mají určitou distribuci kinetické energie a dopadají na detektor v různých časech, což způsobuje rozšíření píků a jejich horší rozlišení. Ionty jsou extrahovány 10–100 ns po aplikaci laserového pulzu, čímž dojde k částečnému vyrovnání jejich energií a zvýšení rozlišení. [83]

Ve spolupráci s Masarykovou Univerzitou byla změřena hmotnostní spektra objemových vzorků $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Te}_{100-x-y}$ na TOF hmotnostním spektrometru Axima CFR a AXIMA Resonance (Kratos Analytical Ltd, Manchester, UK) v obou případech s použitím dusíkového pulzního laseru pracujícího při vlnové délce 337 nm, vybavených kvadrupólovou iontovou pastí a TOF detektorem se zpožděnou extrakcí. Pro přístroj AXIMA Resonance byl použit měřicí rozsah m/z 100–400, 250–1000, 800–3500, 1500–8000 a 3000–15000. Měřená oblast m/z pro přístroj AXIMA CFR byla 100–2000. Experimenty byly provedeny s frekvencí 5 Hz (10 Hz pro AXIMA CFR), dobou pulsu 3 ns, energií 60 mJ.puls^{-1} a plošnou hustotou energie pulsu 1 J.cm^{-2} . Plný výkon laseru byl stanoven na 180 a.u. (arbitrary units – libovolné jednotky), což odpovídalo 6 mW a výkon laseru tedy mohl být měněn v intervalu 0–180 a.u., exponovaný spot měl přibližný průměr 150 μm . Kalibrace byla provedena s použitím červeného fosforu jako kalibračního standardu v obou ionizačních módech [84]. Pro měření byl použit prášek vytvořený rozemletím objemového materiálu systému Ge-As-Te. Kousky objemových vzorků systému Ge-As-Te byly rozemlety v kulovém mlýnu Fritsch Pulverisette 0, s achátovou miskou a koulí, mletí probíhalo po dobu ~5 minut a výsledné prášky byly přemístěny do skleněných zábrusových prachovnic. Prášek byl smíchán s acetonitrilem v poměru 1 mg prášku na 1 ml acetonitrilu. Všechna měření byla provedena v pozitivním i negativním iontovém módu a každé spektrum bylo nashromážděno nejméně z 1500 laserových pulsů.

3.2.6. Měření hustoty hydrostatickou metodou

Pro stanovení hustoty objemových vzorků byla použita hydrostatická metoda.

Měření hustoty látek hydrostatickou metodou se používá, má-li zkoumané těleso nepravidelný tvar a jeho objem tudíž nelze určit výpočtem. Metoda je založena na platnosti Archimédova zákona a spočívá ve dvojím vážení zkoumaného tělesa. Nejprve těleso zvážíme na vzduchu (kde vztlakovou sílu zanedbáme) a poté ve vodě či jiné kapalině

známé hustoty. Poté lze použít vztah pro výpočet hustoty dané látky za předpokladu, že platí $\rho_k \gg \rho_v$:

$$\rho = \rho_k \frac{m_v}{m_v - m_k}, \quad (7)$$

kde ρ je hustota vzorku, ρ_k je hustota použité kapaliny, ρ_v je hustota vzduchu, m_v je hmotnost vzorku na vzduchu a m_k je hmotnost vzorku ponořeného do kapaliny [85].

Hydrostatická metoda měření hustoty byla provedena na objemových vzorcích za pomoci analytických vah ALS 220-4N (KERN), jako kapalina byl použit toluen při teplotě 20 °C.

3.2.7. Měření povrchového napětí metodou přisedlé kapky

Jednou z možností stanovení povrchového napětí pevné látky, je jeho určení pomocí měření kontaktního úhlu kapaliny na pevném povrchu (obr. 15), tzv. metoda přisedlé kapky (Sessile drop). Metoda je založena na základech geometrie povrchu a využívá speciální optické zařízení. K měření se používají kapaliny o známém povrchovém napětí a po ustálení rovnováhy se změří jejich kontaktní úhel [86].

γ_{lg} – povrchové napětí na rozhraní kapalné a plynné fáze

γ_{sg} – povrchové napětí na rozhraní pevné a plynné fáze

γ_{ls} – povrchové napětí na rozhraní kapalné a pevné fáze

θ – úhel smáčení



Obr. 15

Kontaktní úhel na pevné homogenní látce.

Celkové povrchové napětí se skládá ze složky disperzní a polární. K výpočtu povrchového napětí z metody přisedlé kapky lze využít Zismanovu, Fowkesovu, Owens-Wendtovu teorii a další. Owens-Wendtova teorie využívá rovnici [87] :

$$\gamma_l = (1 + \cos\Theta) = 2 \left((\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (8)$$

kde γ_l je celkové povrchové napětí kapaliny, Θ je úhel smáčení, γ_s^p je polární složka povrchového napětí pevné látky, γ_l^p je polární složka povrchového napětí kapaliny, γ_s^d je disperzní složka povrchového napětí pevné látky a γ_l^d je disperzní složka povrchového napětí kapaliny. Z této rovnice lze odvodit veličiny A_1 a A_2 , které jsou charakteristické pro kapalinu využívané při měření povrchového napětí metodou přisedlé kapky:

$$\frac{\gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} (1 + \cos\Theta) = \frac{(\gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}}{(\gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}} \cdot (\gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^d)^{\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

kde

$$A_1 = \frac{\gamma_l}{2(\gamma_l^d)^{1/2}} \quad (10) \quad \text{a} \quad A_2 = \frac{(\gamma_l^p)^{1/2}}{(\gamma_l^d)^{1/2}}. \quad (11)$$

Pomocí těchto veličin lze povrchové napětí vzorku získat graficky nebo numericky. Graficky byla vynesena lineární závislost A_2 na $A_1 (1+\cos\Theta)$ pro všechny použité kapaliny a z rovnice přímky získáme hodnoty disperzní a polární části povrchového napětí. Pro numerické vyhodnocení sestavíme dvě Owens-Wendtovy rovnice o dvou neznámých (disperzní a polární složky povrchového napětí), každá rovnice je pro jinou kapalinu.

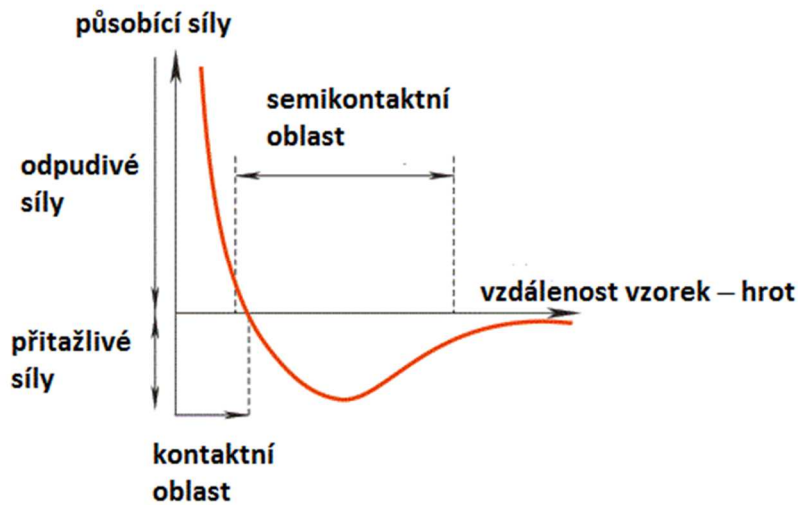
Objemové vzorky byly podrobeny měření povrchového napětí pomocí CAM-100 (KSV). Kapaliny použité pro měření byly voda, ethylen glykol, formamid a dijudmethan.

K vyhodnocení povrchového napětí byla použita numerická metoda Owens-Wendtova a grafická metoda.

3.2.8. 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. Nosník je schopen reagovat na změny síly působící na hrot v závislosti na povrchu vzorku. Síly působící na hrot mohou být odpudivé (plynouce z Pauliho vylučovacího principu či odpudivé coulombické síly) a přitažlivé (van

der Waalsova síla mezi dvěma atomy, elektrostatické či magnetické síly), jak je znázorněno na obr. 16.



Obr. 16

Síly působící na AFM hrot v závislosti na vzdálenosti od vzorku.

Pro AFM je nutné sestrojení velmi ostrého hrotu a nosníku schopného reagovat na interakční síly, obě části bývají z jednoho materiálu, nejčastěji Si popřípadě Si_3N_4 . Nosníky jsou připravovány litografickými technikami, měly by mít vysokou rezonanční frekvenci a malou setrvačnost. Těchto parametrů lze docílit jeho malou hmotností. Důležitým parametrem je také tuhost nosníku, která určuje, jak snadno bude nosník ovlivnitelný působením interakcí vzorku a hrotu. Hroty lze rozdělit do skupin podle využití, např. hrot pro měření v nekontaktním módu, kontaktním módu, vodivé hroty, magnetické hroty atd. [88]

3.2.8.1 Měření v kontaktním módu

Při velmi malé vzdálenosti mezi hrotem a povrchem, působí na hrot odpudivé síly a jedná se o měření v kontaktním režimu. Odpudivá síla se snaží ohnout nosník směrem od povrchu, pokud je tuhost nosníku příliš velká, může dojít k poškození vzorku. Při použití tvrdých hrotů v kontaktním módu je možné do povrchu rýt.

3.2.8.2 Měření v semikontaktním módu

Díky možnosti poškození vzorku byla vyvinuta metoda měření v semikontaktním módu, při kterém hrot osciluje těsně nad povrchem, přičemž je s povrchem na krátký čas v kontaktu. Při semikontaktním režimu na hrot působí relativně velké množství sil a to jak přitažlivé tak odpudivé.

Topografie tenkých vrstev $\text{Ge}_x\text{As}_y\text{Te}_{100-x-y}$ byla studována pomocí AFM přístroje Solver NEXT (NT-MDT) v semikontaktním módu s plochou $10 \times 10 \mu\text{m}$.

3.2.9. Elipsometrie

Elipsometrie je metoda založená na změně polarizace lineárně či elipticky polarizovaného světla způsobené odrazem od studovaného materiálu. Měří se spektrální závislosti elipsometrických parametrů Δ (fázový posun) a Ψ (poměr amplitud dvou polarizovaných kolmých vln po odrazu od vzorku). Pomocí elipsometrie [89] se zjišťují optické vlastnosti materiálů (jak objemových vzorků, tak tenkých vrstev) např.: 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 [90].

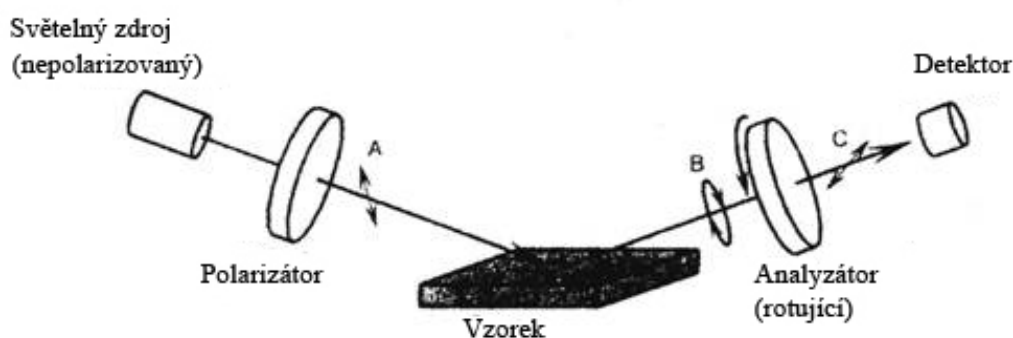
Jako zdroje záření se nejčastěji používají lasery a obloukové lampy. Lasery vydávají záření o jedné vlnové délce a používají se v elipsometrii SWE („single wavelength ellipsometers“). Výhodou laseru je zaměření paprsku na malý bod na vzorku. Obloukové lampy poskytují širokou oblast vlnových délek a používají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

Nejstarší metodou elipsometrického uspořádání 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.

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 detektorů. Tři základní typy využívané v elipsometrii jsou fotonásobič, polovodičové diody a CCD pole („charge-coupled device“).



Obr. 17

Schématické znázornění elipsometrie s rotujícím analyzátozem.

Na obrázku 17 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 [18]. Existuje také modulační elipsometrie.

Pomocí elipsometrie byly v této práci studovány optické vlastnosti objemových vzorků a tenkých vrstev systému Ge-As-Te. Měření bylo provedeno na spektrálním elipsometru s rotujícím analyzátozem a proměnným úhlem dopadu; experimentální podmínky jsou uvedeny v kap. 3.2.9.2.

3.2.9.1 Vyhodnocení elipsometrických dat

Cílem vyhodnocení elipsometrických dat je získání optických konstant, tloušťky 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 elipsometrickém softwaru vybrat vhodný, jednoduchý model pro opticky propustnou oblast spektrální závislosti (např. Ψ 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.

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]}, \quad (12)$$

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

Při vyhodnocování naměřených dat z elipsometru byly v této disertační 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:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (13)$$

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 [91]. Urbachovu absorpci lze charakterizovat mírnějším růstem s exponenciálním průběhem. Urbachova absorpce probíhá v lokalizovaných energetických stavech u hran vodivostního a valenčního pásu, které zasahují do zakázaného pásu energií a vytváří tzv. chvosty. Vznik chvostů valenčního a vodivostního pásu souvisí se ztrátou uspořádání na dlouhou vzdálenost [15].

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 [91]:

$$\varepsilon_{2CL} = 2n(E).k(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E - E_t)}{E_U}\right\}; & 0 < E \leq E_t; \\ G(E)L(E) = \frac{(E - E_g^{opt})^2}{(E - E_g^{opt})^2 + E_p^2} \left[\frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2) + \Gamma^2 E^2} \right]; & E > E_t, \end{cases} \quad (14)$$

kde $G(E)$ je funkce popisující absorpci u hrany pásu empirickým vztahem $G(E) \propto [(E - E_g^{opt})^2 / (E - E_g^{opt})^2 + E_p^2]$ a $L(E)$ je Lorentzův oscilátor. E_g^{opt} značí optickou šířku zakázaného pásu energií, E_t je energie odlišující mezipásovou absorpci a absorpci Urbachovu, E_U odpovídá Urbachově energii. E_l je definována tak, aby při energii $E = E_t$: $E_1 = E_t L(E_t) G(E_t)$ byla zachována kontinuita ε_2 . E_p je energie, která odděluje náběh 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, rezonanční energii a šířku Lorentzova oscilátoru. Reálná část dielektrické funkce $\varepsilon_1(E) = n^2(E) - k^2(E)$ je získána Kramers-Kronigovou transformací $\varepsilon_2(E)$ [19]. Připomínáme, že dielektrická funkce je komplexní veličina, která se skládá z reálné části ε_1 a imaginární části ε_2 .

Hodnoty indexu lomu a extinkčního koeficientu lze snadno získat z následujících vztahů:

$$n(E) = \left\{ \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1 \right] / 2 \right\}^{1/2} \quad (15)$$

$$k(E) = \left\{ \left[(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1 \right] / 2 \right\}^{1/2}. \quad (16)$$

3.2.9.2 Experimentální podmínky spektrální elipsometrie

Pomocí spektrální elipsometrie s proměnným úhlem dopadu (VASE, J. A. Woollam Co., Inc., obrázek 18) byly proměřeny tenké vrstvy a terče systému Ge-As-Te ve spektrální oblasti 300-2300 nm s krokem vlnové délky 10 nm (tenké vrstvy o tloušťce ~1000 nm) a 20 nm (objemové vzorky a tenké vrstvy o tloušťce ~300 nm) a úhly dopadu 50°, 60° a 70°

pro objemová skla a tenké vrstvy na skelném substrátu, pro křemíkový substrát se používají úhly dopadu 65° , 70° , a 75° .



Obr. 18

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

Optické funkce amorfních chalkogenidů byly získány pomocí CL modelu. Pro vyhodnocení experimentálních elipsometrických dat byl použit model, který byl složen ze tří částí (obr. 19). Spodní vrstvu tvořil substrát z mikroskopického skla (jehož optické parametry byly modelovány předem 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	1,588 nm
1 Tenká vrstva	346,510 nm
0 Substrát	1 mm

Obr. 19

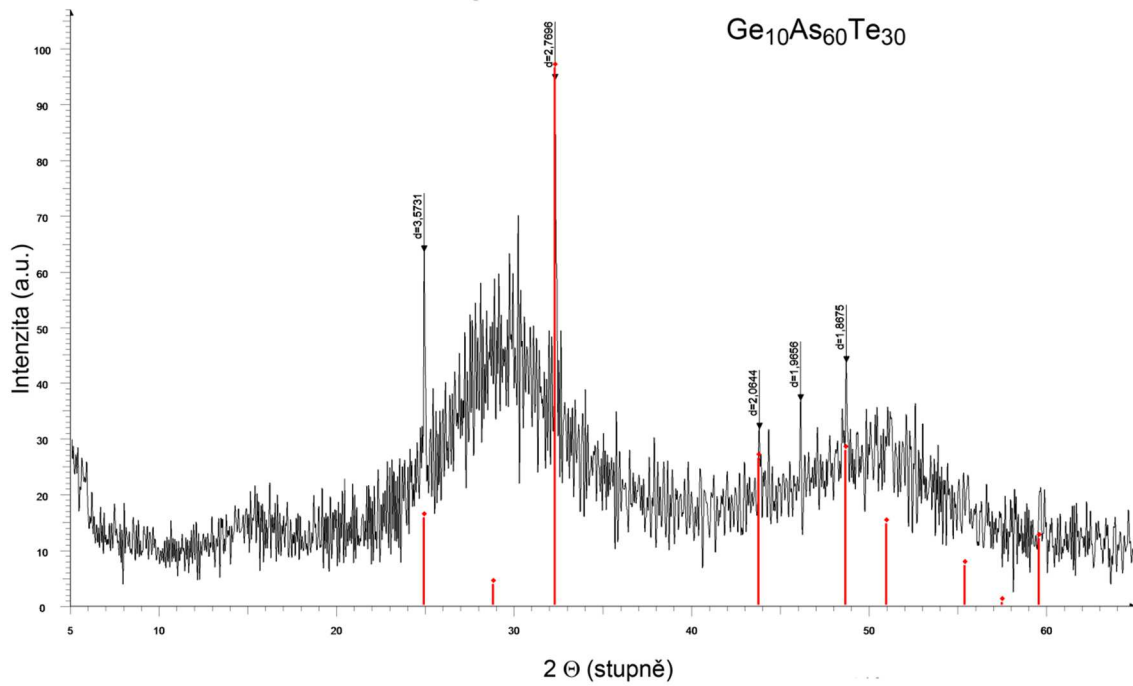
Model použitý pro experimentální elipsometrická data.

3.3. Experimentální výsledky a diskuze

Cílem této disertační práce byla příprava objemových skel systémů $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, 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. Objemová skla byla kromě určení složení také podrobena analýze na hmotnostním spektrometru, termické analýze DSC a stanovení hustoty a povrchového napětí.

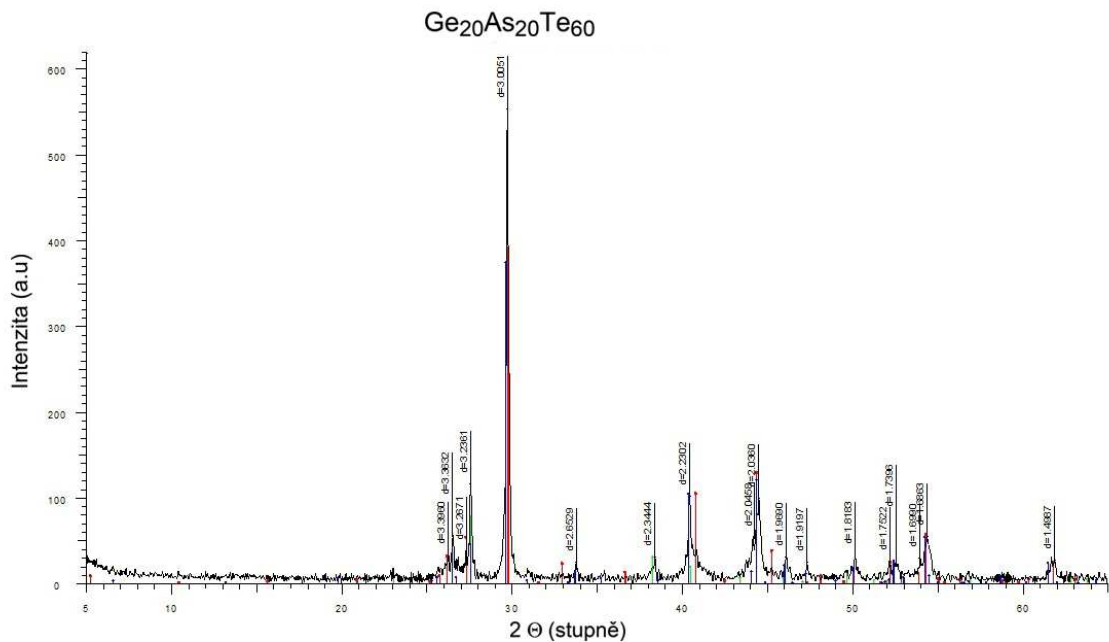
3.3.1. Rentgenová difrakce

Z výsledků rentgenové difrakce vyplývá, že čtyři objemové vzorky byly amorfní, objemový vzorek $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ byl částečně krystalický a vzorek o složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ byl zcela krystalický. Obrázky 20 a 21 zobrazují detekované krystalické fáze, složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ (prostorová grupa R-3m) obsahovalo rhomboedrální arsen a složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ obsahovalo rhomboedrální GeAs_2Te_4 (prostorová grupa R-3m), hexagonální tellur (prostorová grupa P3121) a hexagonální $\text{Ge}_2\text{As}_2\text{Te}_5$ (prostorová grupa P-3m1). Díky vhodně zvolené technice přípravy tenkých vrstev byly všechny připravené tenké filmy systému Ge-As-Te amorfní (viz obrázek 22), ačkoli ne všechny výchozí objemové materiály byly těže povahy.



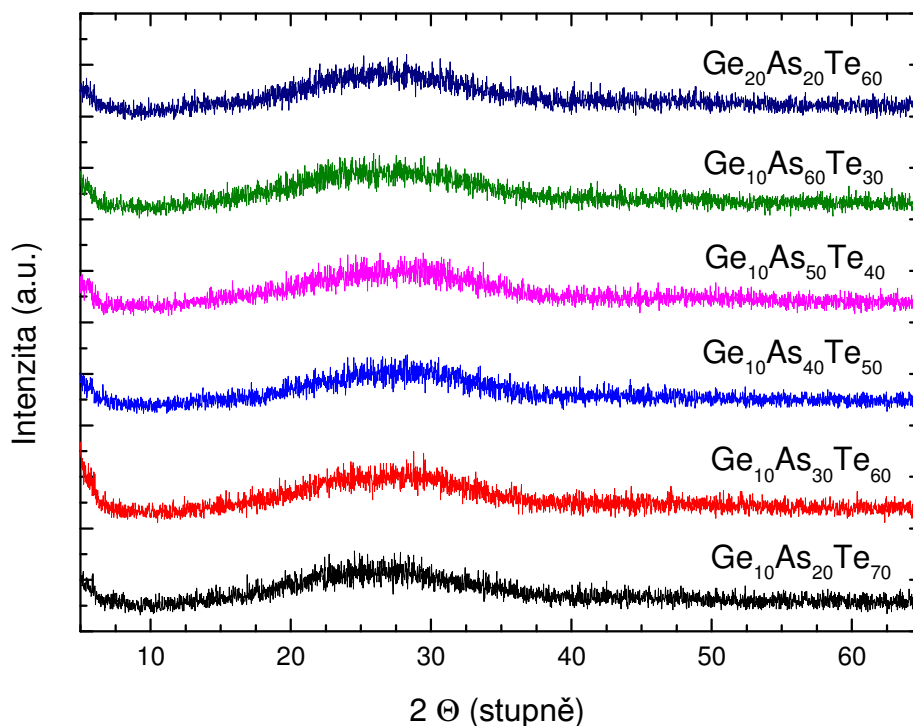
Obr. 20

Difraktogram objemového vzorku Ge₁₀As₆₀Te₃₀ s vyznačenou krystalickou fází.



Obr. 21

Difraktogram objemového vzorku Ge₂₀As₂₀Te₆₀ s vyznačenými krystalickými fázemi.



Obr. 22

Difraktogramy tenkých vrstev systému Ge-As-Te připravených pulzní laserovou depozicí.

3.3.2. Mikroskopie atomárních sil

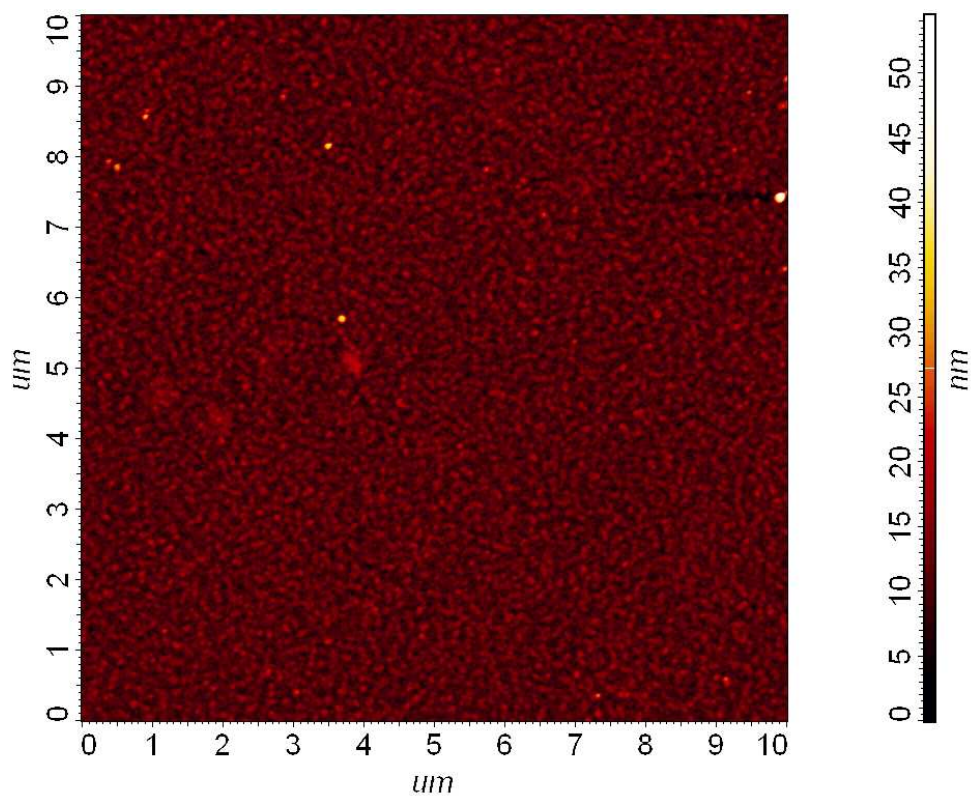
Tenké vrstvy byly dále studovány pomocí AFM. Skeny byly provedeny na ploše $100 \mu\text{m}^2$ ($10 \times 10 \mu\text{m}$). Většina vzorků ukazovala hladký povrch, bez nehomogenit, kapek. Drsnost povrchu je zobrazena v tabulce 5. Pro sérii ~ 300 nm byla drsnost rovna nebo menší 1,72 nm a pro sérii ~ 1000 nm byla drsnost povrchu rovna nebo menší 1,81 nm. Vyjma vzorku $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$, který měl hrubost 13,17 nm, takto vysoká hrubost je pravděpodobně způsobena vysokým obsahem arsenu; tyto vrstvy vykazovaly přítomnost defektů (kapek s průměrem 0,1–1 μm). Drsnost samotného křemíkového substrátu byla 0,33 nm ($\pm 0,02$), výsledná hodnota drsnosti Si substrátu je v porovnání s nejlepším výsledkem (0,56 nm) studie [92] nižší, i přes to její vliv na drsnost tenkých vrstev systému Ge-As-Te není nezanedbatelný. Obrázky 23–26 ukazují povrch tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$

v různých stádiích (panenská, exponovaná, temperovaná, temperovaná + exponovaná vrstva), z obrázků je patrné, že nedošlo k žádným změnám na povrchu tenkých vrstev.

Tab. 5

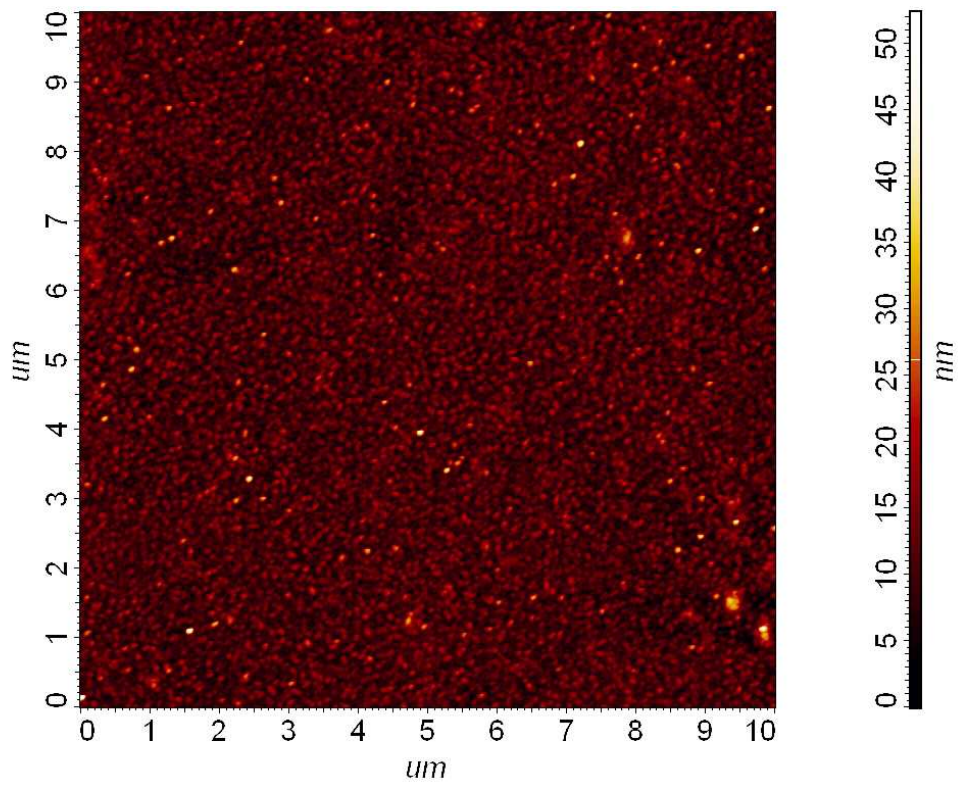
Hodnoty drsnosti povrchu tenkých vrstev systému Ge-As-Te získaných pomocí AFM.

složení	drsnost (nm) série ~300 nm	drsnost (nm) série ~1000 nm
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$	$1,72 \pm 0,15$	$1,77 \pm 0,15$
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$	$1,06 \pm 0,11$	$1,68 \pm 0,15$
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$	$1,05 \pm 0,11$	$0,78 \pm 0,09$
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$	$0,89 \pm 0,09$	$0,89 \pm 0,09$
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$	$1,08 \pm 0,11$	$13,17 \pm 1,30$
$\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$	$1,26 \pm 0,12$	$1,81 \pm 0,16$



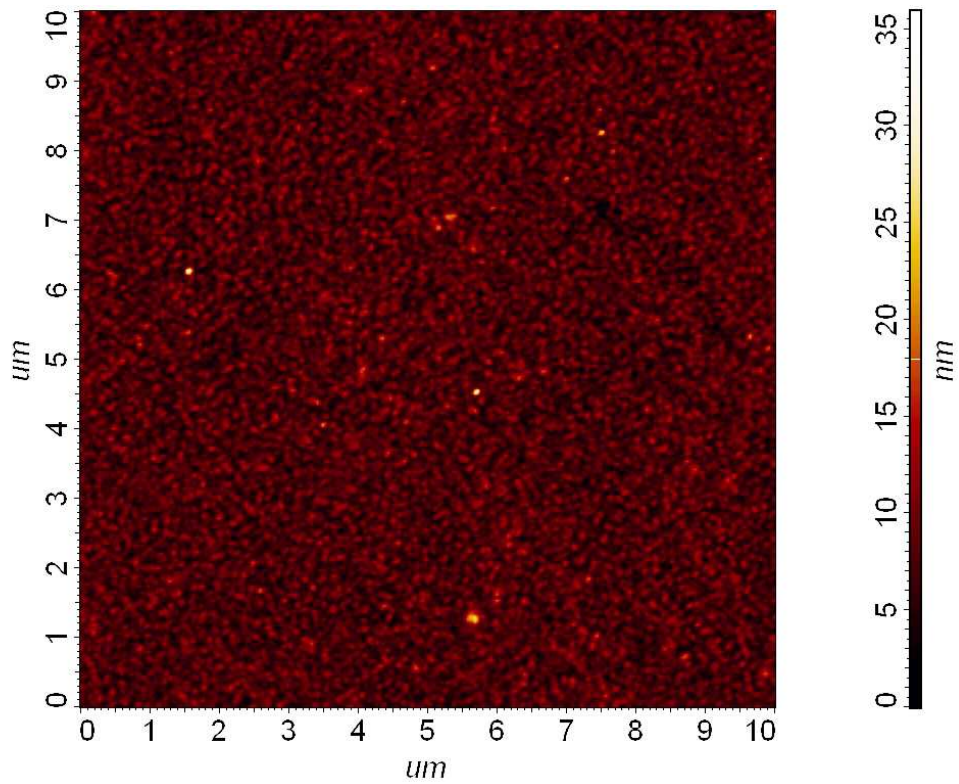
Obr. 23

Povrch panenské vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$.



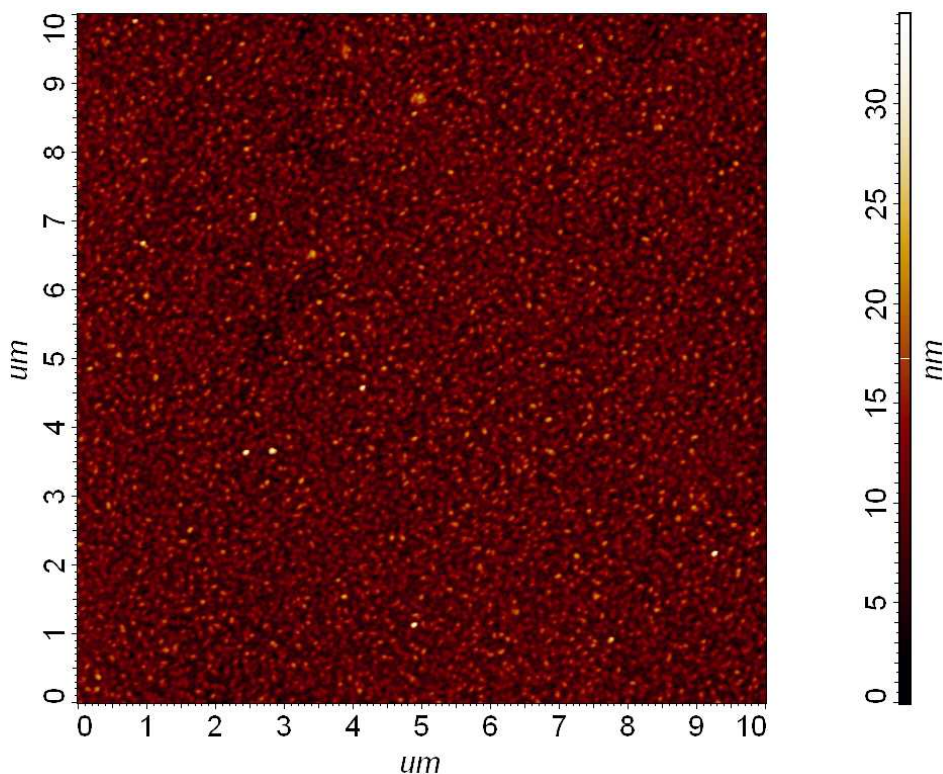
Obr. 24

Povrch exponované vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$.



Obr. 25

Povrch temperované vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Se}_{60}$.



Obr. 26

Povrch temperované a exponované vrstvy $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$.

3.3.3. Skenovací elektronový mikroskop s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem

Složení objemových skel a tenkých vrstev bylo určeno pomocí SEM spojeným s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem (EDX). Tabulka 6 zobrazuje zastoupení jednotlivých prvků v materiálu v atomových procentech. Reálné složení objemových materiálů se od teoretického složení lišilo maximálně o 2,9 at. %, kromě složení $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$. Díky obsahu krystalických oblastí v tomto objemovém vzorku, byly v místech měření zjištěny velké rozdíly v procentuálním zastoupení jednotlivých prvků. Tenké vrstvy se v reálném složení lišily od teoretického složení maximálně o 9,9 at. %, a to pouze v případě složení $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$, které už vykazovalo velké rozdíly ve složení pro objemový vzorek. Reálné složení objemových skel i tenkých vrstev se výrazně nelišilo od teoretického složení, průměrně byl rozdíl mezi teoretickým a reálným složením ~2,7 at. %. Porovnáním chemického složení objemového skla a tenkých vrstev lze soudit, že změny ve složení jsou malé a depoziční proces lze charakterizovat jako děj zachovávající stechiometrické složení materiálu.

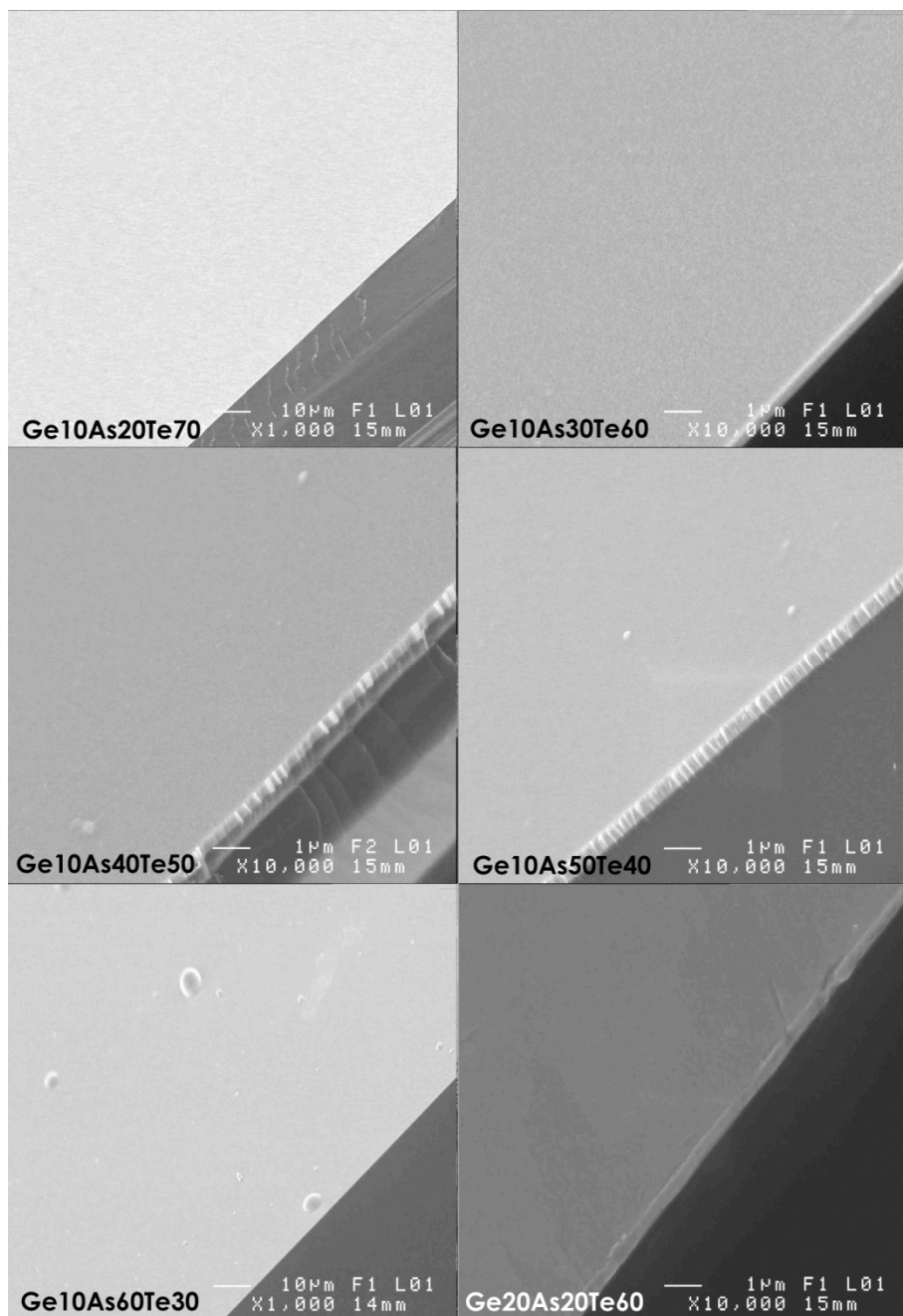
Tab. 6

Chemické složení objemových skel a tenkých vrstev systému Ge-As-Te pomocí SEM-EDX ($\pm 0,5$ at. %) s uvedenými středními koordinačními čísly (MCN – teoretické a MCN – reálné).*

Složení a (MCN)	Forma vzorku	Ge (at. %)	As (at. %)	Te (at. %)	MCN*
Ge₁₀As₂₀Te₇₀ (2,4)	objemový vzorek	9,6	18,3	72,1	2,37
	tenká vrstva	13,3	23,0	63,7	2,50
Ge₁₀As₃₀Te₆₀ (2,5)	objemový vzorek	10,8	29,1	60,1	2,51
	tenká vrstva	11,6	30,1	58,2	2,53
Ge₁₀As₄₀Te₅₀ (2,6)	objemový vzorek	9,8	39,2	51,0	2,59
	tenká vrstva	12,2	38,6	49,2	2,63
Ge₁₀As₅₀Te₄₀ (2,7)	objemový vzorek	10,2	47,1	42,7	2,67
	tenká vrstva	10,3	50,9	38,8	2,72
Ge₁₀As₆₀Te₃₀ (2,8)	objemový vzorek	10,4-24,1	21,9-57,1	32,5-54,0	2,70-2,78
	tenká vrstva	14,1	46,0	39,9	2,74
Ge₂₀As₂₀Te₆₀ (2,6)	objemový vzorek	20,1	19,2	60,7	2,59
	tenká vrstva	22,5	19,2	58,3	2,64

Calvez ve své práci [60] studoval fotoindukované změny struktury systému Ge-As-Se, konkrétně fototmavnutí. Výsledkem bylo, že fototmavnutí není pozorováno u skel s MCN = 2,6. Tento výrok není zcela v souladu s výsledky studia systému Ge-As-Te v této disertační práci. Složení Ge₂₀As₂₀Te₆₀ s hodnotou MCN = 2,6 vykazuje známky fotostability (jak je detailně uvedeno v kap. 3.3.7.). Naproti tomu tenké vrstvy složení Ge₁₀As₄₀Te₅₀ nejsou zcela fotostabilní, ačkoli MCN = 2,6. Lze usuzovat, že hodnota MCN není rozhodujícím parametrem, který ovlivňuje fotostabilní chování v AC. Dle Khana [93] je důležitějším parametrem poměr mezi Ge:As.

Morfologie připravených tenkých vrstev získané pomocí SEM je ilustrována obrázkem 27. Z obrázku 27 je zřejmé, že připravené tenké vrstvy jsou homogenní, povrch je hladký, bez trhlin a kapky o průměru maximálně jednotek mikrometrů se objevují v malém množství. Další defekty nejsou přítomny. Uvedená fakta ukazují na vhodnost použití depoziční techniky pro přípravu studovaných tenkých vrstev.

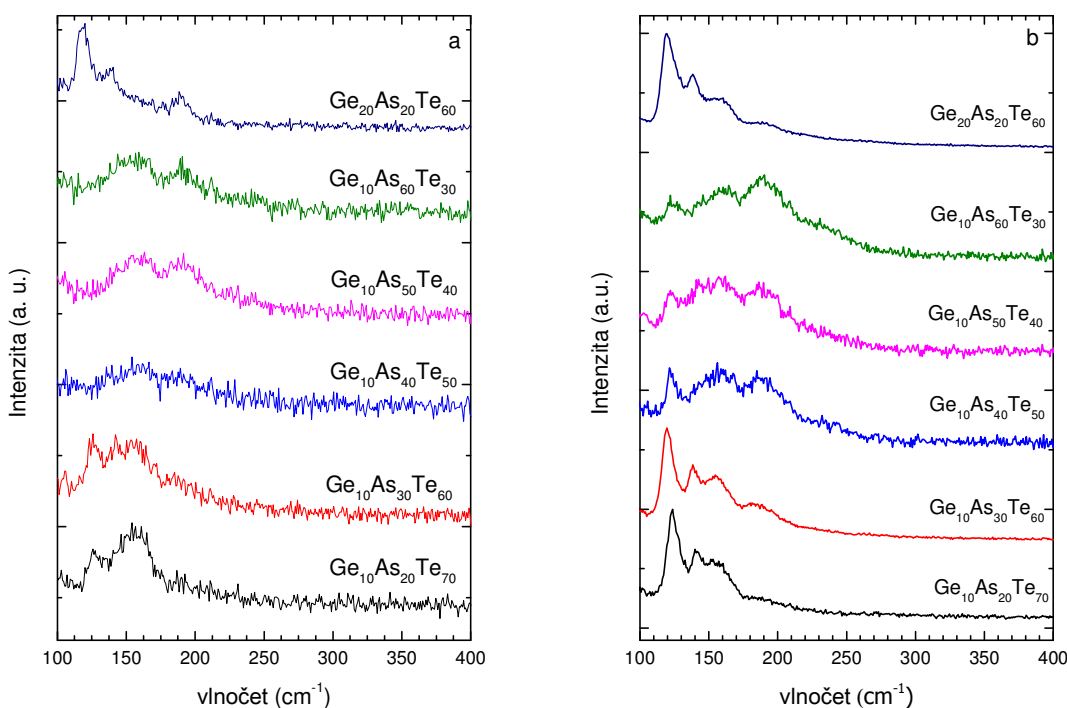


Obr. 27

Morfologie tenkých vrstev systému Ge-As-Te pomocí metody SEM.

3.3.4. Ramanova spektroskopie

Struktura tenkých vrstev i objemových vzorků byla studována Ramanovou spektroskopií. Ramanova spektra jsou uvedena na obrázku 28.



Obr. 28

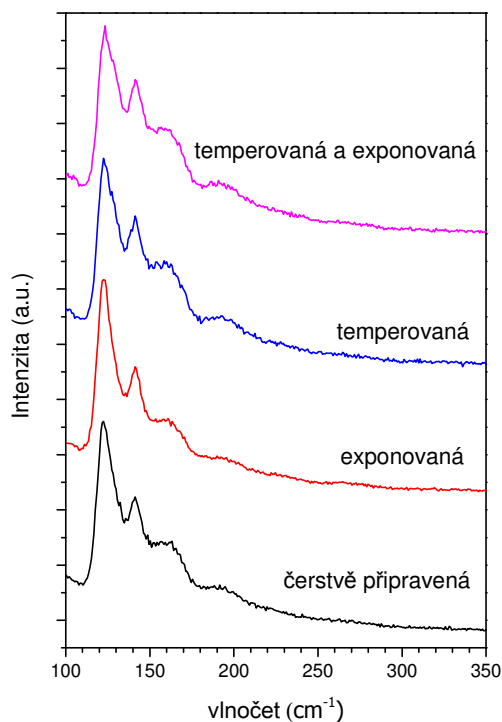
Ramanova spektra objemových vzorků Ge-As-Te (a) a odpovídajících tenkých vrstev připravených metodou PLD (b).

Ramanova spektra objemových vzorků a odpovídajících tenkých vrstev obsahují stejné pásy v různých amplitudách. Pásy v Ramanových spektrech objemových vzorků a tenkých vrstev systému Ge-As-Te se nacházejí v oblasti $\sim 110\text{--}240\text{ cm}^{-1}$. Úzký Ramanův pás v oblasti $\sim 123\text{ cm}^{-1}$ odpovídá vibracím tetraedrů GeTe_4 (A_1 symetrický valenční vibrační mód) [94], $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n = 1, 2$) sdílejících vrcholy (A_1 mód) [94] a deformačním symetrickým vibracím AsTe_3 pyramid (A_1 mód) [58]. Dále se v tomto páse mohou vyskytovat vibrace trigonálních jednotek Te (A_1 symetrický valenční vibrační mód), které mohou být v kombinaci s vibracemi Te-Te vazeb [58, 95]. Ramanovský pás při $\sim 141\text{ cm}^{-1}$ je připisován krátkým neuspořádaným řetězcům v amorfním Te (experimentálně nalezeném při vlnočtu $\sim 157\text{ cm}^{-1}$, posun vlnočtu je vlivem interakce mezi řetězci na dlouhou vzdálenost [96]) a také anti-symetrickým valenčním vibracím v krystalickém Te (E mód) [58, 95]. Za zmínku stojí také $\alpha\text{-GeTe}$ (Γ_1 fononový mód) při tomto vlnočtu [97]. Při vlnočtu $\sim 159\text{ cm}^{-1}$ dochází k vibracím pyramidálních jednotek AsTe_3 (deformační anti-symetrická vibrace, E mód) [58], GeTe_4 tetraedrů sdílených hranami (A_1 vibrační mód) [94] a/nebo vibracím vazeb Te-Te odpovídajícím amorfnímu telluru [96]. Další vibrační

pás je v oblasti $\sim 185\text{--}195\text{ cm}^{-1}$ a souvisí s vibracemi $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n = 1,2$) tetraedrálních jednotek sdílejících hrany (A_1 mód) [94] a As pyramidálních jednotek (A_1 symetrický valenční vibrační mód) [58]. V analogii s prací Voleské a kol. [98] nelze vyloučit ani přítomnost vibrační strukturních jednotek GeTe_3 s pásem při $\sim 185\text{--}195\text{ cm}^{-1}$. Vibrace tetraedrů $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$, F_2 mód (anti-symetrický valenční vibrační mód) [94] a As pyramidálních jednotek (E anti-symetrický valenční vibrační mód) [58] se nachází při vlnočtech $\sim 220\text{--}230\text{ cm}^{-1}$.

Pokud porovnáme spektra objemových vzorků a tenkých vrstev o stejném složení, jsou z obrázku 28 patrné rozdíly v amplitudách některých pásů při totožném vlnočtu. Což je způsobeno rozdíly v chemickém složení objemových vzorků a tenkých vrstev, například složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$ má v podobě tenké vrstvy o 3,7 at. % arsenu více (viz tabulka 6), než stejné objemové sklo, proto je pás v oblasti $\sim 123\text{ cm}^{-1}$ této tenké vrstvy vyšší amplitudy.

Ramanova spektra vykazují pokles amplitudy pásů obsahujících strukturní jednotky s atomem Te s klesajícím obsahem Te v objemových vzorcích i tenkých vrstvách systému Ge-As-Te.



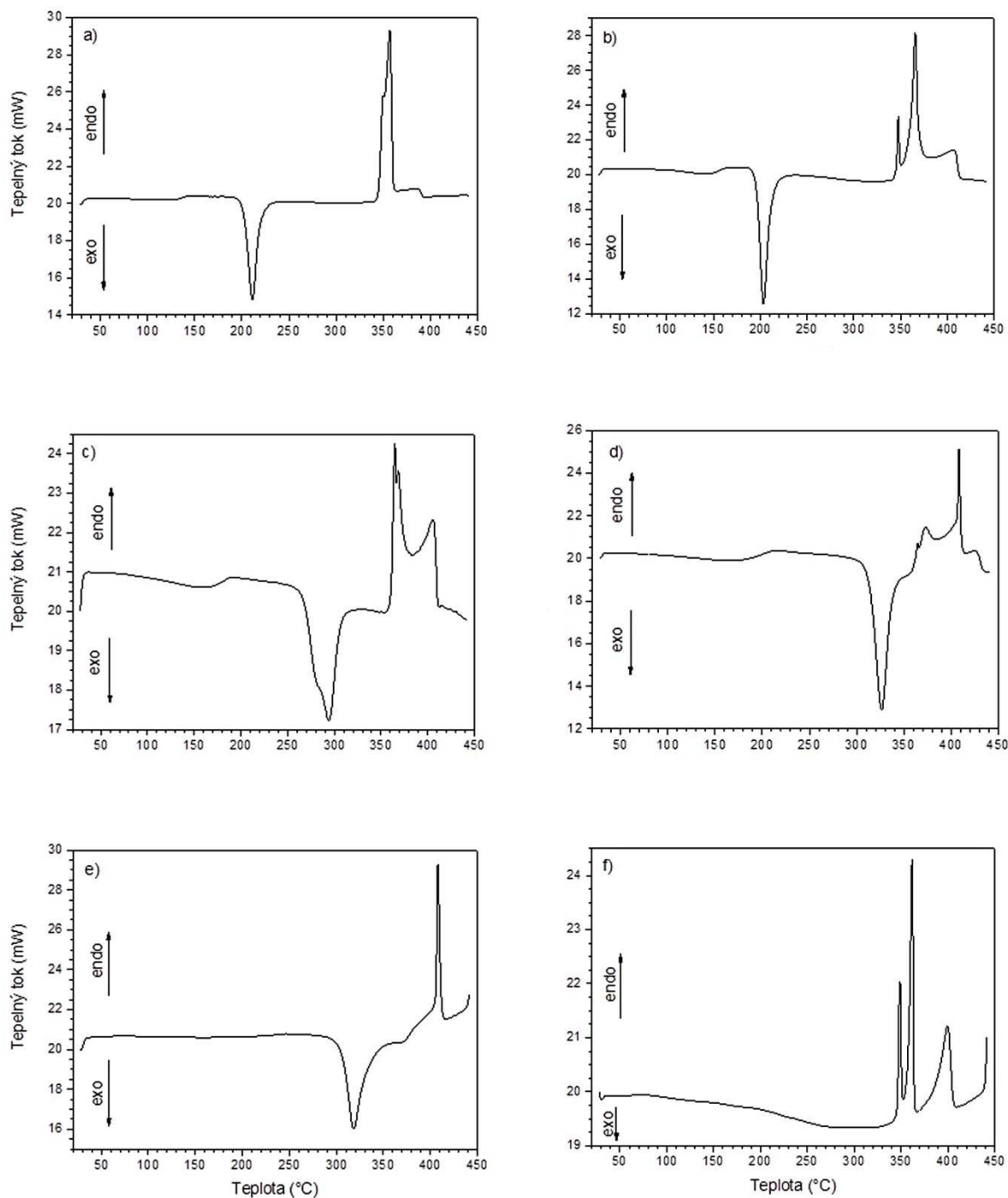
Obr. 29

Ramanova spektra tenkých vrstev o složení $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ v různých stavech (čerstvě připravená, exponovaná 1342 nm, temperovaná 165°C a exponovaná 1342 nm po předešlé temperaci 165°C).

Na obrázku 29 je uvedeno Ramanovo spektrum složení $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$, u kterého jsou změny ve struktuře vlivem expozice nebo teploty velmi malé. U pásů v oblasti $\sim 123\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 141\text{ cm}^{-1}$ došlo vlivem teploty k mírnému snížení intenzity pásů, naproti tomu se zvýšila intenzita pásů při vlnových $\sim 159\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 185\text{--}195\text{ cm}^{-1}$. Důvodem je mírný vzrůst počtu $GeTe_{4-n}Gen$ ($n = 0,1,2$) tetraedrálních jednotek sdílejících hrany oproti původním jednotkám sdílejících vrcholy. Nelze vyloučit ani strukturní změny Te-Te vazeb v rámci teploty. Pokud budeme posuzovat Ramanovo spektrum z obr. 29 v rámci fotostability, lze říci, že temperované vrstvy podrobené expozici nevykazují žádné významnější strukturní změny.

3.3.5. Diferenční skenovací kalorimetrie, hustota, povrchové napětí

Na grafech uvedených v obrázku 30 jsou vidět jednotlivé teplotní přechody. První změnou v tepelném toku je mírný endotermický děj odpovídající teplotě skelného přechodu T_g , pro vzorek se složením $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ je tato změna méně patrná, jelikož toto složení bylo částečně krystalické. Složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ bylo zcela krystalické a tudíž T_g nemohla být stanovena pomocí DSC, proto byla použita práce H. Krebse a P. Fischera [51] a T_g byla stanovena dle výsledků uvedené práce.



Obr. 30

DSC grafy objemových vzorků se složením a) $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$, b) $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ c) $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$, d) $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$, e) $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ a f) $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$.

Jednotlivé hodnoty T_g jsou uvedeny v tabulce 7 a korespondují se vzrůstem koordinačního čísla až po složení $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ a následným poklesem pro složení $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ (jak teoretické, tak i reálné MCN). Dále jsou na obrázku 30 patrné dva píky,

exotermický pík odpovídá dějům spojeným s krystalizací a endotermický pík je spojený s teplotou tání objemového materiálu.

Tab. 7

Tabulka porovnávající teplotu skelného přechodu (* T_g složení $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ stanoveno dle Krebse [51]), hustoty a povrchového napětí stanoveného grafickou a početní metodou se středním koordinačním číslem teoretickým i reálným (pro objemové vzorky).

složení	MCN		T_g	T_x	T_c	T_m	ρ ($g \cdot cm^{-3}$)	γ (mN/m)	
	teor.	reál.						(°C) $\pm 1^\circ C$	
$Ge_{10}As_{20}Te_{70}$	2,4	2,37	136	202	211	357	5,56 $\pm 0,01$	42,90 (0,89)	54,08
$Ge_{10}As_{30}Te_{60}$	2,5	2,51	155	196	203	366	6,13 $\pm 0,12$	41,82 (0,85)	54,58
$Ge_{10}As_{40}Te_{50}$	2,6	2,59	177	267	294	365	5,39 $\pm 0,01$	45,93 (0,90)	57,45
$Ge_{10}As_{50}Te_{40}$	2,7	2,67	196	314	326	409	5,32 $\pm 0,01$	43,07 (0,77)	61,72
$Ge_{10}As_{60}Te_{30}$	2,8	2,70 - 2,78	220	306	318	408	5,36 $\pm 0,02$	42,95 (0,84)	56,76
$Ge_{20}As_{20}Te_{60}$	2,6	2,59	185*	-	-	362	6,10 $\pm 0,02$	40,39 (0,75)	58,65

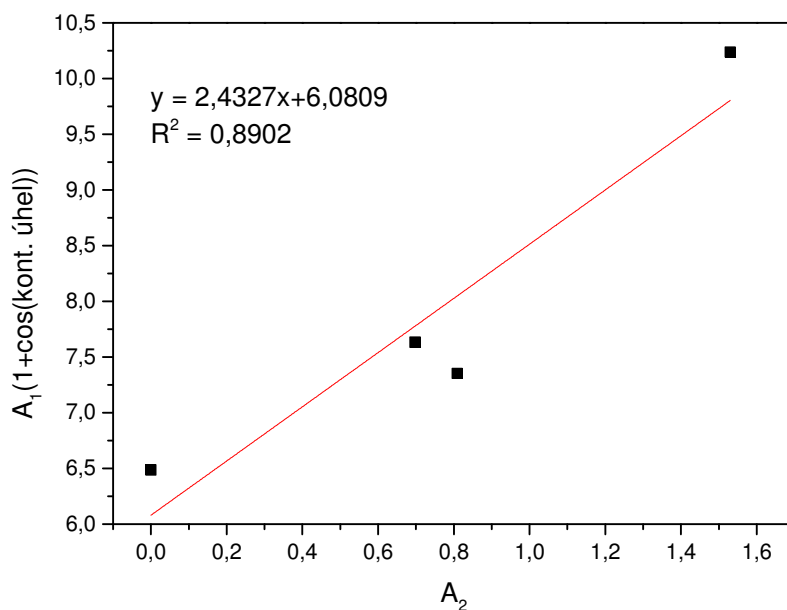
Výsledné hodnoty T_g , T_x (extrapolovaný počátek krystalizace), T_c (teplota krystalizace) a T_m (teplota tání) byly porovnány s vybranými termickými vlastnostmi, které uvádí S. Savage [56] a L. Aldon [57] (viz tab. 2 a tab. 3, kapitola 2.4.). Dle práce S. Savage je T_g a T_m pro složení $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$, $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$, $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$, $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ a $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ nižší v porovnání s námi dosaženými výsledky (T_g o 1–9°C a T_m o 8–52°C) a teplota T_x naopak vyšší o 16–41°C. V práci L. Aldona lze porovnat dvě složení $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ a $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$, u kterých jsou hodnoty T_g , T_c (resp. T_{c1}) a T_m nižší v porovnání s výsledky v této disertační práci (T_g o 6 a 20°C, T_c o 40 a 50°C a T_m o 20 a 33°C). Rozdílné výsledky lze vysvětlit odlišnými podmínkami měření. Navážka byla u obou citovaných prací 50 mg, v případě této práce 10 mg. Dalším rozdílem byla rychlost

ohřevu vzorku, která v práci S. Savage byla 20°C/min. V této práci byla rychlost ohřevu totožná s prací L. Aldona 10°C/min.

Dle výsledků DSC lze konstatovat, že syntéza objemových skel při námi použitých podmínkách je možná pro složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$. Zbývá dvě složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ nebyla dostatečně rychle zchlazena pro tvorbu čistě skelného materiálu.

Výsledky stanovení hustoty objemových vzorků (tab. 7) nekorespondují s rostoucími hodnotami středního koordinačního čísla. Složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$ lze porovnat s prací L. Aldona [57], kde jsou obě hodnoty vyšší. Důvodem jsou rozdílné podmínky chlazení, teplota taveniny dle Aldona byla 1000°C a chlazení probíhalo v ledové vodě o teplotě 0°C, námi připravené objemové vzorky byly chlazeny ve studené vodě (blíže nespecifikované teploty) a teplota taveniny byla 1050°C .

Hodnoty povrchového napětí γ byly stanoveny graficky a početně. Grafická metoda udává velkou chybu měření (R^2), která je způsobena malým počtem použitých kapalin pro výslednou lineární závislost (příklad uveden na obr. 31). Porovnáním povrchového napětí stanoveného graficky i numericky neprokazuje jednoznačnou souvislost s hodnotami středního koordinačního čísla. Práce T. D. Mel'nichenka [99] se snaží určit povrchové napětí chalkogenidových skel systému As-S, Ge-As-S, Ge-S, Ge-Sb-S a As-Se pomocí různých matematických vzorců a předpokládá dle D. S. Sanditova [100], že povrchové napětí pevných látek je podobné s jejich kapalnými protějšky. Průměrné vzdálenosti mezi atomy a působení meziatomárních sil je přibližně stejné pro pevné i kapalně látky, protože uspořádání na krátkou vzdálenost je identické, jak v kapalinách, tak v pevných látkách. Nejvíce se hodnoty povrchového napětí objemových vzorků Ge-As-Te podobají hodnotám vypočtených dle vzorce J. Frenkela [101], kde se hodnoty povrchového napětí pohybují v rozmezí 0,03–0,18 N.m a konkrétní hodnoty pro vybraná složení jsou: $\text{Ge}_{13}\text{As}_{24}\text{S}_{63}$ $\gamma = 0,063$ N.m, $\text{Ge}_{20}\text{As}_{16}\text{S}_{64}$ $\gamma = 0,058$ N.m a $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{16}\text{S}_{64}$ $\gamma = 0,048$ N.m.



Obr. 31

Grafická metoda vyhodnocení povrchového napětí pro objemový vzorek $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$.

3.3.6. Hmotnostní spektrometrie LDI-TOF MS

Hmotnostní spektrometrie LDI-TOF MS využívá pulzní laser, jehož energie se absorbuje ve vzorku. Dochází k desorpci vzorku, vzniku klastrů. Stabilizace excitovaných molekul se děje pomocí přenosu protonu na vzorek či dochází ke kationizaci molekul vzorku za vzniků iontů. Na hmotnostním analyzátoru TOF se měří doba letu urychlených iontů potřebná pro překonání určité dráhy. Ionty s menší hodnotou m/z o stejné kinetické energii se pohybují rychleji k detektoru. Díky využití pulzního laseru lze předpokládat, že děje probíhající při ionizaci jsou stejné nebo velmi podobné dějům odehrávajícím se v plazmatu při pulzní laserové depozici, a tudíž i částice (klastry) detekované LDI-TOF MS jsou stejné či podobné těm, které obsahuje plazma při PLD.

Hmotnostní spektra byla získána jak v pozitivním, tak i negativním iontovém módu a klastry detekované v plazmatu byly určeny pomocí analýzy izotopových obálek a modelování pomocí počítačového softwaru.

3.3.6.1 Pozitivní mód

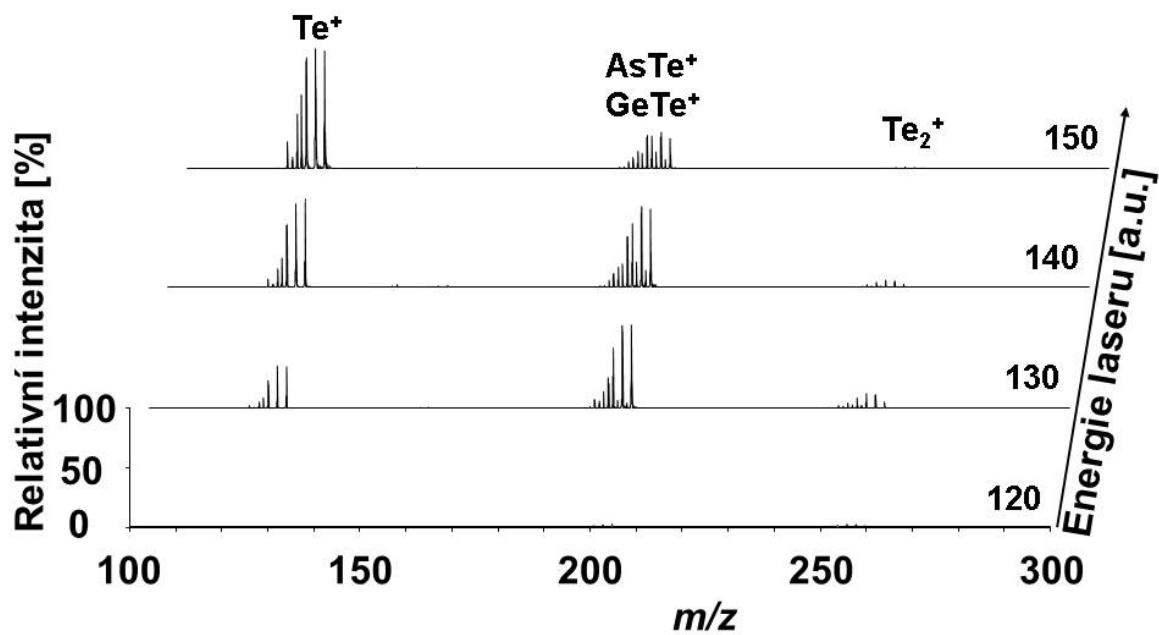
Nejprve byl studován vliv energie pulzního laseru na objemové vzorky Ge-As-Te v rozsahu 110–150 a. u. (obrázek 32 a 33), kde bylo nalezeno nejvíce klastrů a spektra poskytují dostatečné rozlišení a intenzitu signálu. S laserovou energií vyšší než 120 a. u. dochází k poklesu intenzit většiny píků ve spektrech z důvodu rozkladu klastrů [102]. Pouze klastr Te^+ zvyšuje svou intenzitu se vzrůstající energií laseru (obr. 32).

Tab. 8

Přehled klastrů pozorovaných v pozitivním módu hmotnostních spekter objemových vzorků Ge-As-Te, z označuje počet atomů telluru v klastru a v závorkách jsou uvedeny klastry, které mají podobné hodnoty m/z, a proto dochází v hmotnostních spektrech k jejich překryvu.

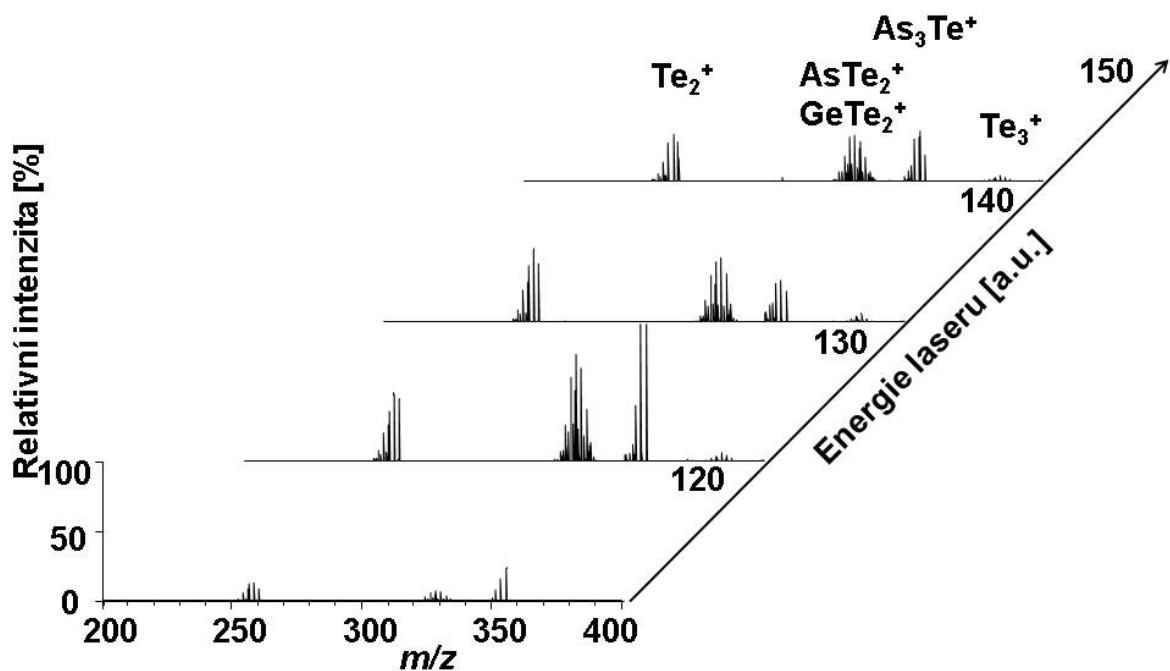
z	Klastry
0	Ge_2H_6^+ , GeAsH_{12}^+
1	Te^+ , (AsTe^+), (GeTe^+), (GeAsTe^+), (As_2Te^+), As_3Te^+
2	Te_2^+ , AsTe_2^+ , GeTe_2^+ , GeAsTe_2^+ , $\text{GeAsTe}_2\text{H}_3^+$
3	Te_3^+ , AsTe_3^+ , GeTe_3^+ , As_2Te_3^+
4	Te_4^+ , AsTe_4^+
5	Te_5^+

Tabulka 8 dává přehled o všech nalezených klastrech v pozitivním módu. Pík s nejnižší hodnotou m/z obsahoval klastr Te^+ spolu s klastry Ge_2H_6^+ a GeAsH_{12}^+ , které byly v překryvu (17 a 83% relativní intenzity). Další píky při hodnotě m/z vyšší než 200 obsahovaly klastry Te_n^+ ($n = 2-5$) a v překryvu byly indetifikovány klastry AsTe_n^+ a GeTe_n^+ , kde $n = 1-3$ (relativní zastoupení 80 a 20%). Dále byly nalezeny klastry As_3Te^+ , As_2Te_3^+ , AsTe_4^+ a GeAsH_{12}^+ . Izotopová obálka s klastrem Te_4^+ se nachází v blízkosti klastru Ge_6As^+ . Ge_6As^+ pravděpodobně není ve spektru přítomen z důvodu chemického složení zkoumaných objemových vzorků. Binární klastr As_2Te^+ byl nalezen v překryvu s ternárním klastrem GeAsTe^+ (58 a 42%) a ternární klastr GeAsTe_2^+ se nacházel v překryvu s klastrem $\text{GeAsTe}_2\text{H}_3^+$ (8 a 92%). Nejintenzivnější pík ve spektrech pozitivního módu byl pro klastr As_3Te^+ . Pro objemový vzorek $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ byl nejintenzivnější pík s binárními klastry AsTe_2^+ a GeTe_2^+ v překryvu.



Obr. 32

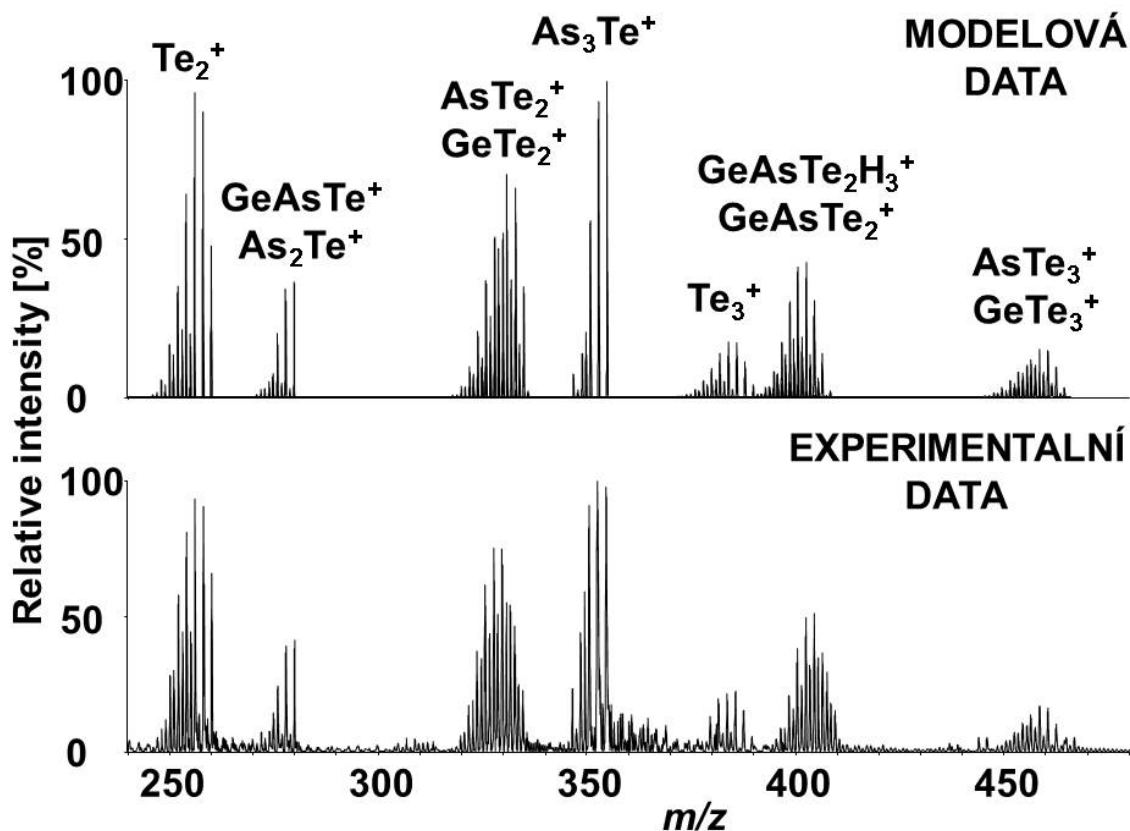
Vliv energie laseru na hmotnostní spektra materiálu o složení $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ v oblasti $\sim 100\text{--}300$ m/z v pozitivním iontovém módu (energie laseru v rozmezí 120–150 a. u., relativní intenzita normalizována na 4600 mV.



Obr. 33

Vliv energie laseru na hmotnostní spektra materiálu o složení $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ v oblasti $\sim 200\text{--}400$ m/z v pozitivním iontovém módu (energie laseru v rozmezí 110–140 a. u., relativní intenzita normalizována 600 mV).

Obrázek 34 ukazuje výbornou shodu experimentálních a modelových dat ve vybrané části hmotnostního spektra v pozitivním módu i s uvedenými klastry. Hmotnostní modelové i experimentální spektrum je zobrazeno v rozsahu 190–480 m/z pro objemový vzorek $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$. Určeny byly píky pro klastry Te_2^+ , As_3Te^+ a Te_3^+ . Dále pak izotopové obálky s klastry v překryvu $AsTe_n^+$ a $GeTe_n^+$ ($n = 2\text{--}3$), $GeAsTe^+$ s As_2Te^+ a také klastry $GeAsTe_2H_3^+$ s $GeAsTe_2^+$. Energie laseru pro experiment byla nastavena na 130 a. u..



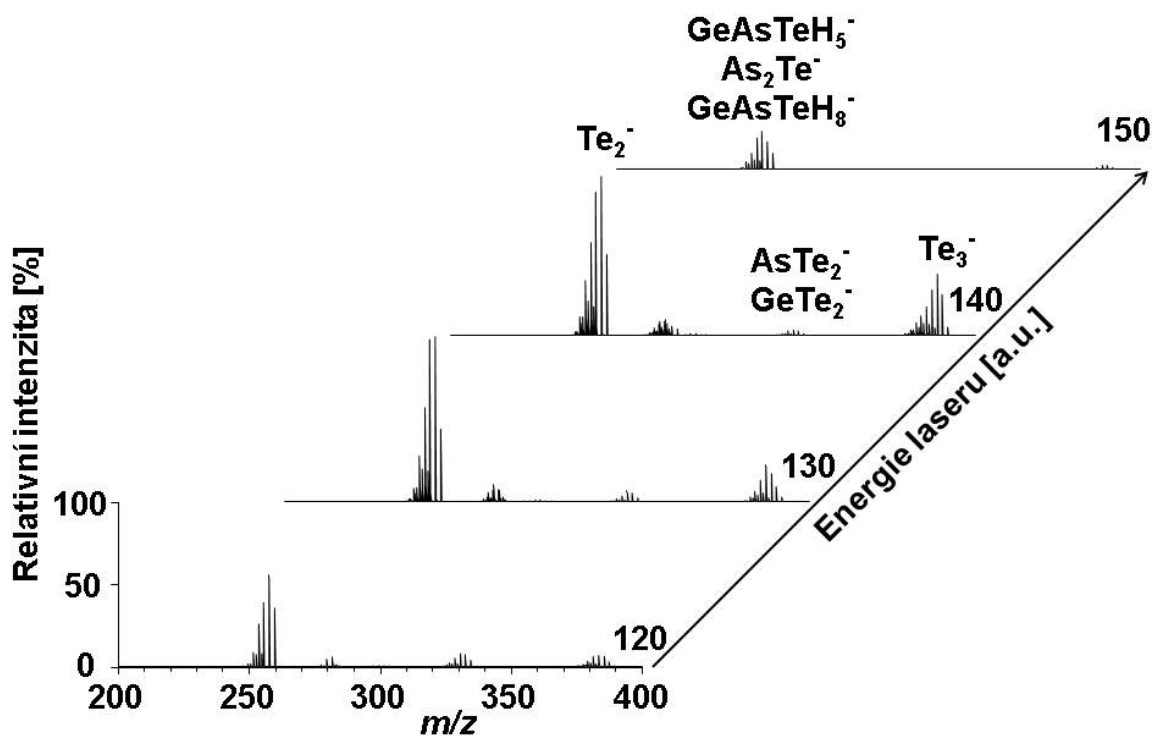
Obr. 34

Vybraná část hmotnostního spektra materiálu o složení $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ v pozitivním módu (energie laseru 130 a.u.).

3.3.6.2 Negativní mód

Vliv energie laseru byl také studován v negativním módu. Energie, při které započala ionizace vzorku byla téměř totožná jako v pozitivním módu ~ 120 a. u., při energii vyšší jak 150 a.u. rapidně klesal počet klastrů a některé klastry ($GeAsTeH_5^-$, $GeAsTeH_8^-$ a $AsTe_2^-$) nebyly přítomny vůbec (obrázek 35). Ve spektrech pro složení $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ je pozorována se zvyšující se laserovou energií zvyšující se intenzita klastru Te_2^- , zatímco snížení intenzity nebo již nemožná detekce byla pozorována pro klastry $GeAsTeH_5^-$, $GeAsTeH_8^-$ a $AsTe_2^-$. Stejný efekt je pozorován i pro ostatní objemové vzorky. Nejvíce klastrů bylo detekováno při laserové energii ~ 120 – 130 a. u., kde hmotnostní spektra poskytovala dostatečné rozlišení a intenzitu signálu, stejně jako v pozitivním módu. Byly nalezeny následující klastry: Te_n^- ($n = 1$ – 4) a překryvy binárních klastrů $AsTe_n^-$ a $GeTe_n^-$, kde $n = 1$ – 3 (80 a 20%). Dále byl identifikován klaster $Ge_2H_6^-$ v překryvu s ternárními klastry $GeAsH_6^-$ a $GeAsH_5^-$ (relativní zastoupení 50, 10 a 40%). Ternární klaster $GeAsTe_2^-$

byl v překryvu s klastrem $\text{GeAsTe}_2\text{H}_3^-$ (8 a 92%), byl také detekován překryv klastřů As_2Te^- (16%), GeAsTeH_5^- (80%) a GeAsTeH_8^- (4%). Nejintenzivnější pík ve spektrech negativního módu byl pro klastr Te_2^- . Pro objemový vzorek $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$ byl tento klastr intenzivní nejméně.



Obr. 35

Vliv energie laseru na hmotnostní spektra materiálu o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$ v oblasti $\sim 200\text{--}400$ m/z v negativním iontovém módu (energie laseru v rozmezí 120–150 a. u., relativní intenzita normalizovaná na 2400 mV).

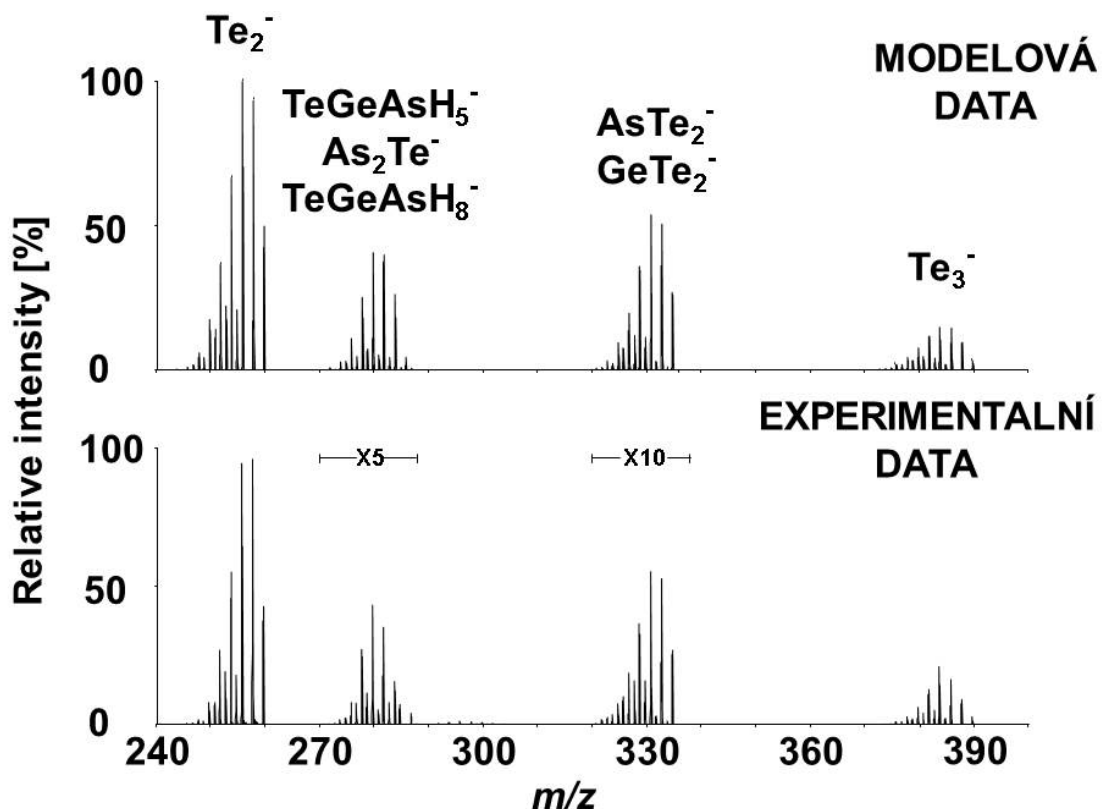
V tabulce 9 je uveden přehled veškerých klastřů (včetně těch, u kterých dochází k překryvu) detekovaných v negativním módu. Klastry jsou rozděleny podle počtu atomů telluru v nich obsažených.

Tab. 9

Přehled klastrů pozorovaných v negativním módu hmotnostních spekter objemových vzorků Ge-As-Te, z označuje počet atomů telluru v klastru a v závorkách jsou uvedeny klastry, které mají podobné hodnoty m/z, a proto dochází v hmotnostních spektrech k jejich překryvu.

z	Klastry
0	GeAsH ₆ ⁻ , Ge ₂ H ₆ ⁻ , GeAsH ₅ ⁻
1	Te ⁻ , (AsTe ⁻), (GeTe ⁻), (GeAsTeH ₅ ⁻), (As ₂ Te ⁻), (GeAsTeH ₈ ⁻)
2	Te ₂ ⁻ , AsTe ₂ ⁻ , GeTe ₂ ⁻ , GeAsTe ₂ ⁻ , GeAsTe ₂ H ₃ ⁻
3	Te ₃ ⁻ , AsTe ₃ ⁻ , GeTe ₃ ⁻
4	Te ₄ ⁻

Na obrázku 36 jsou zobrazeny vybrané části spekter modelových a experimentálních dat v negativním módu pro objemový vzorek Ge₁₀As₃₀Te₆₀ v rozsahu 240–390 m/z. Data jsou ve výborné shodě. Byl určen pík s klastrem Te₂⁻, izotopová obálka s klastry v překryvu GeAsTeH₅⁻, AsTe₂⁻ a GeAsTeH₈⁻. Další klastry byly také v překryvu AsTe₂⁻ s GeTe₂⁻. Posledním identifikovaným klastrem byl Te₃⁻. Energie laseru pro experiment byla nastavena na 130 a. u..



Obr. 36

Vybraná část hmotnostního spektra materiálu o složení $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ v negativním módu (energie laseru 130 a.u.).

Všechny detekované klastry v hmotnostních spektrech objemových vzorků systému Ge-As-Te jsou shrnuty v tabulkách 8 a 9. V oblasti m/z vyšší než 650 byly detekovány stopy nečistot ve formě uhlíku a zoxidovaného arsenu (As_yO_x)_n, ale nebyly zde přítomny žádné klastry objemových skel Ge-As-Te. Uhlíkové nečistoty jsou neznámého původu.

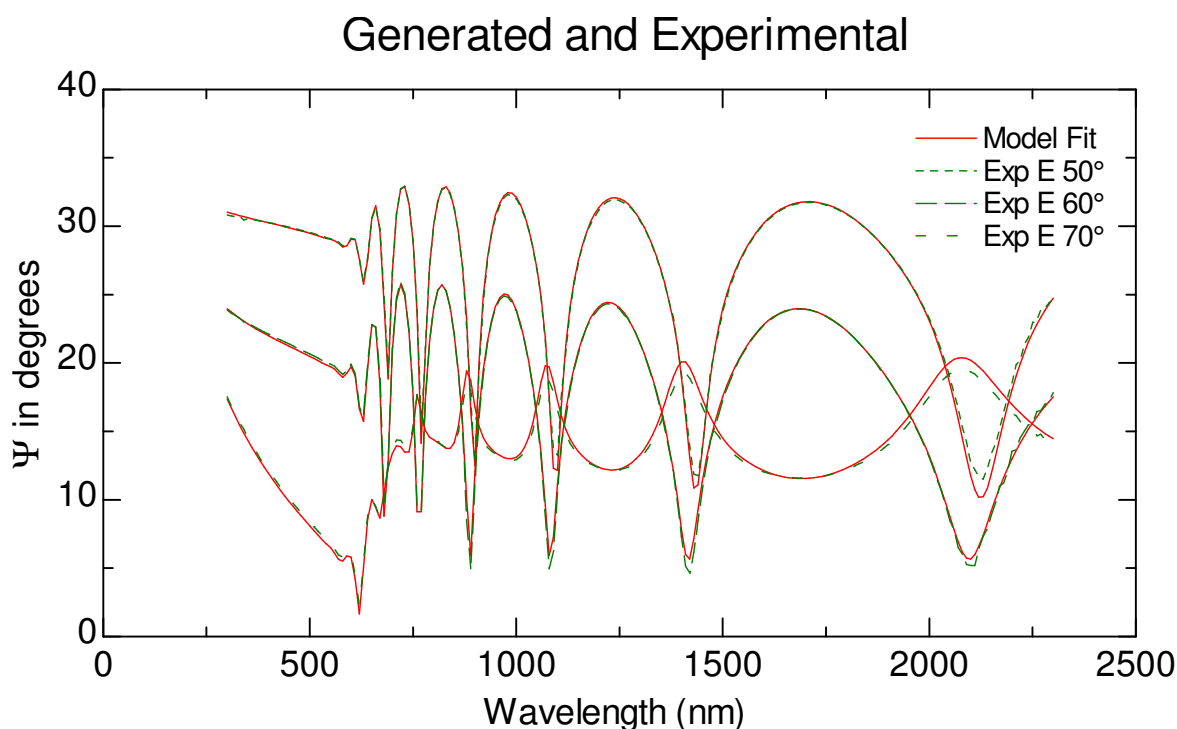
Porovnání výsledků LDI-TOF MS s výše zmíněnou Ramanovou spektroskopií objemových vzorků Ge-As-Te poskytuje důkaz přítomnosti alespoň některých strukturních jednotek. Klastry $Te_n^{+/-}$ ($n = 2-4$) a Te^{5+} potvrzují přítomnost Te řetězců ve struktuře objemových materiálů Ge-As-Te. Klastry $AsTe_3^{+/-}$, $AsTe_2^{+/-}$ nebo $AsTe^{+/-}$ se shodují s pyramidálními strukturními jednotkami $AsTe_3$. Dále LDI-TOF MS detekovala přítomnost klastrů $GeTe_3^{+/-}$, $GeTe_2^{+/-}$ nebo $GeTe^{+/-}$, které jsou ve shodě s tetraedry $GeTe_{4-n}Ge_n$ ($n = 0,1,2$). Strukturní jednotky obsahující arsen mohou být v rámci LID-TOF MS reprezentovány klastry $As_2Te_3^+$, As_3Te^+ nebo $As_2Te^{+/-}$. Ternární (či terciární) klastry detekované v hmotnostních spektrech nejsou ve shodě se strukturními jednotkami

pozorovanými v Ramanových spektrech, příčinou mohou být reakce v plazmatu, ke kterým dochází díky vysokým energiím iontů a klastrů.

Ionty a klastry vzniklé při interakci objemového materiálu Ge-As-Te s laserovým paprskem se mohou do určité míry podobat strukturním jednotkám objemového materiálu Ge-As-Te, jelikož stechiometrie klastrů a iontů se příliš nemění ani při zvyšování energie laseru a proto lze předpokládat, že se jedná o klastry, které jsou alespoň částečně fragmenty původního objemového materiálu.

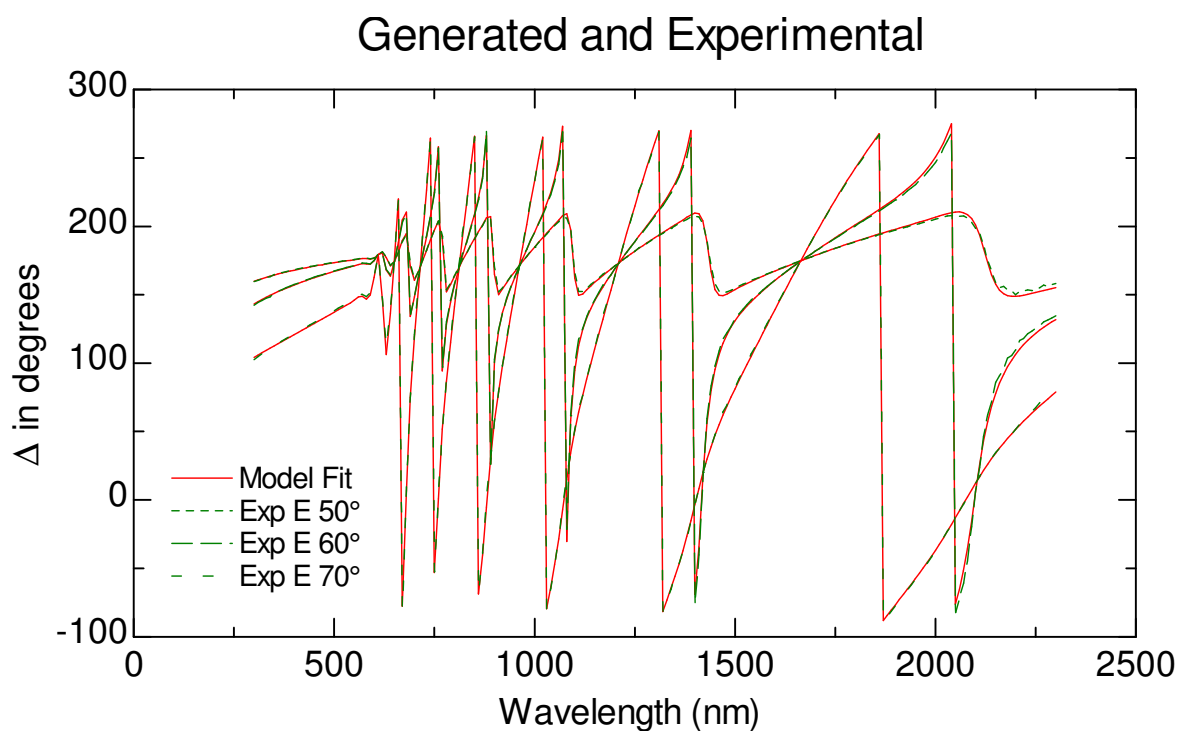
3.3.7. Spektrální elipsometrie

Příklad spektrálních závislostí elipsometrických parametrů Δ a Ψ pro tři různé úhly dopadu (50° , 60° a 70°) ukazují obrázky 37 a 38. Obrázky 37 a 38 zobrazují naměřená experimentální data pro dané úhly dopadu a tato data jsou porovnána s daty vypočtenými na základě modelu popsaného v kapitole 3.2.9.1. Je zřejmé, že vypočtená a experimentální data jsou ve velmi dobré shodě, což ukazuje na správnost použitého modelu.



Obr. 37

Spektrální závislost Ψ na vlnové délce pro úhly dopadu 50° , 60° a 70°
(panenská tenká vrstva $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ ~série 300 nm).



Obr. 38

Spektrální závislost Δ pro úhly dopadu 50° , 60° a 70° (panenská tenká vrstva $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ ~série 300 nm).

Modelováním deseti parametrů (rovnice 14) lze určit základní optické funkce tenkých vrstev v širokém spektrálním rozsahu. Příklad vypočteného souborů parametrů je uveden v tabulce 10. Amplituda A je číslo bezrozměrné, jednotky parametrů od E_0 až po E_U jsou elektronvolty, další popisy parametrů byly již uvedeny u rovnice 14. Parametry t_2 a t_1 odpovídají tloušťkám vrstev uvedených na obrázku 19 (hodnoty jsou uvedeny v nanometrech) a poslední parametr t_{uni} ukazuje stejnorodost tloušťky („thickness non-uniformity“) v %.

Tab. 10

Vypočtené parametry pro určení optických funkcí tenkých vrstev, složení $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$.

MSE = 4,382	
A	69,562±1,2
E₀	3,7072±0,0245
Γ	5,1491±0,109
E_g^{opt}	0,89501±0,00732
E_P	0,58773±0,0268
E_t	0,17135±0,0528
E_U	0,081154±0,00446
t₂	346,510±0,553
t₁	1,588±0,135
t_{uni}	7,9285±0,221

Pro studium fotoindukovaných změn optických funkcí bylo použito dvou sérií vzorků tenkých vrstev, z nichž v každé sérii byla rozdělena na dvě skupiny. Ireverzibilní fotoindukované jevy byly zkoumány v první skupině tenkých vrstev, které byly exponovány laserovým zářením vlnové délky 1064 nm a 1342 nm (pro sérii ~300 nm) a 1342 nm a 1550 nm (pro sérii ~1000 nm) o intenzitě ~160 mW.cm⁻². Expozice byla prováděna 2 hodiny. Reverzibilní fotoindukované změny byly studovány na druhé skupině vzorků, 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.

3.3.7.1 Tenké vrstvy Ge₁₀As₂₀Te₇₀

Z obrázků 39–42 je patrné, že index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule.

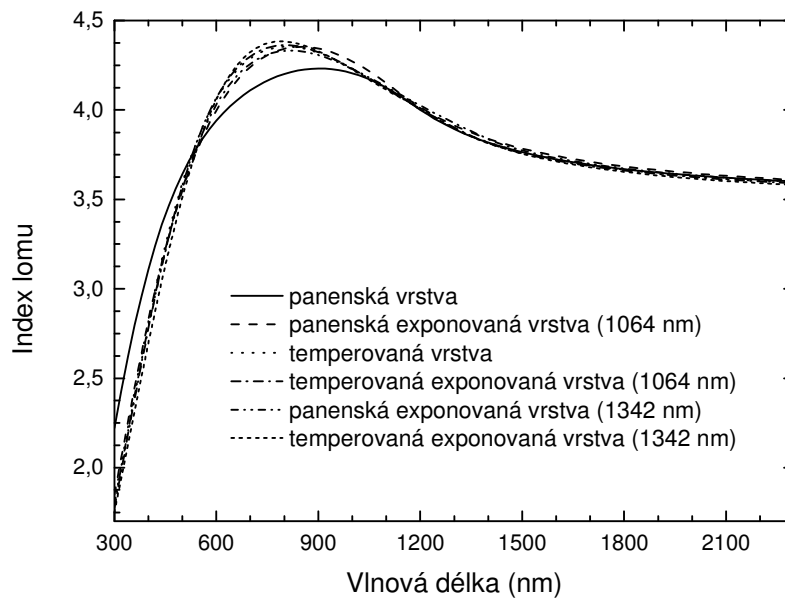
Pro sérii ~300 nm (obrázek 39) po expozici laserem o vlnové délce 1064 nm u panenské vrstvy došlo ke snížení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,07$ eV a index lomu zůstal nezměněn. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu a E_g^{opt} (Δn (1540 nm) = 0,01 a $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,01$ eV). Pro vlnovou délku 1342 nm použitou pro expozice tenkých vrstev Ge₁₀As₂₀Te₇₀ série ~300 nm se po expozici panenské indexu lomu nezměnil, naproti tomu dochází ke

snížení hodnoty E_g^{opt} , $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,11$ eV. Po expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu oproti temperovanému vzorku (Δn (1540 nm) = 0,01) a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,09$ eV.

Na obrázku 40 je následkem expozic a temperací pokles extinkčního koeficientu v užším rozsahu vlnových délek, jak pro panenskou exponovanou, temperovanou i temperovanou exponovanou vrstvu (pro expozice lasery 1064 nm a 1342 nm).

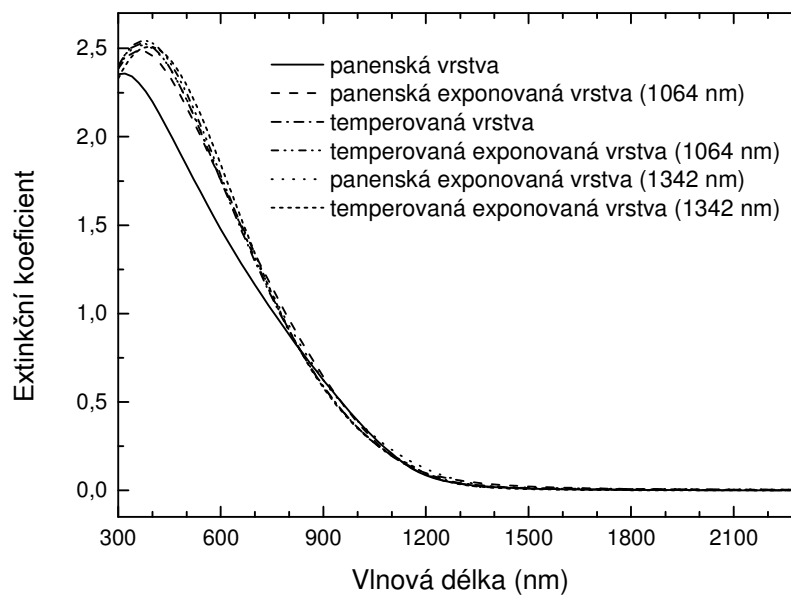
Tenké vrstvy série ~1000 nm (obrázek 41) byly exponovány laserem o vlnové délce 1342 nm. Po expozici panenské vrstvy došlo ke zvýšení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,07$ eV a index lomu zůstal nezměněn. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku dochází k malému zvýšení indexu lomu a E_g^{opt} , Δn (1550 nm) = 0,02 a $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,02$ eV. Obrázek 41 zobrazuje tenké vrstvy série ~1000 nm, které byly exponovány laserem o vlnové délce 1550 nm. Po expozici panenské vrstvy se index lomu zanedbatelně zvýšil (Δn (1550 nm) = 0,01), dochází i k zanedbatelnému snížení hodnoty E_g^{opt} . Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku Δn (1550 nm) = 0,04 a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku nezměnila.

Spektrální závislost extinkčního koeficientu na obrázku 42 (lasery 1342 nm a 1550 nm) klesá v užším rozsahu vlnových délek jak pro panenskou exponovanou, temperovanou, tak i pro temperovanou exponovanou vrstvu.



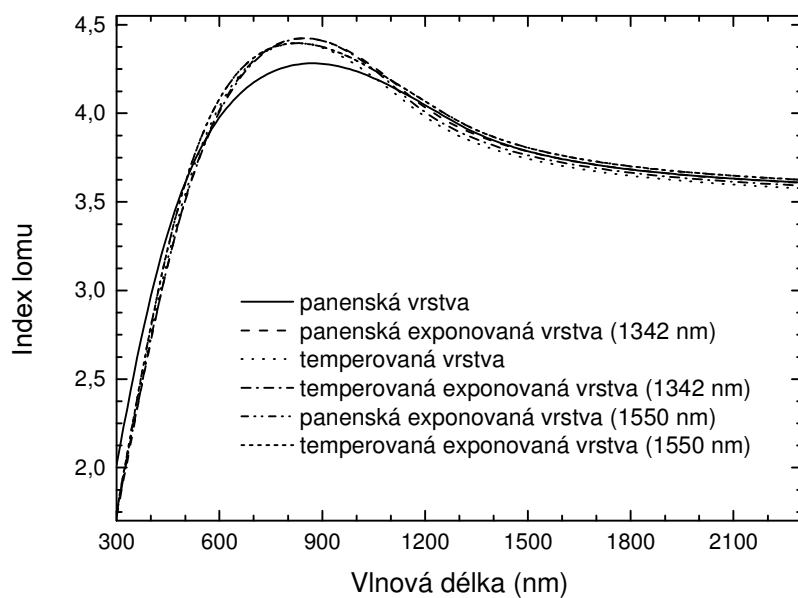
Obr. 39

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~300 nm (expozice laserem 1064 nm a 1342 nm).



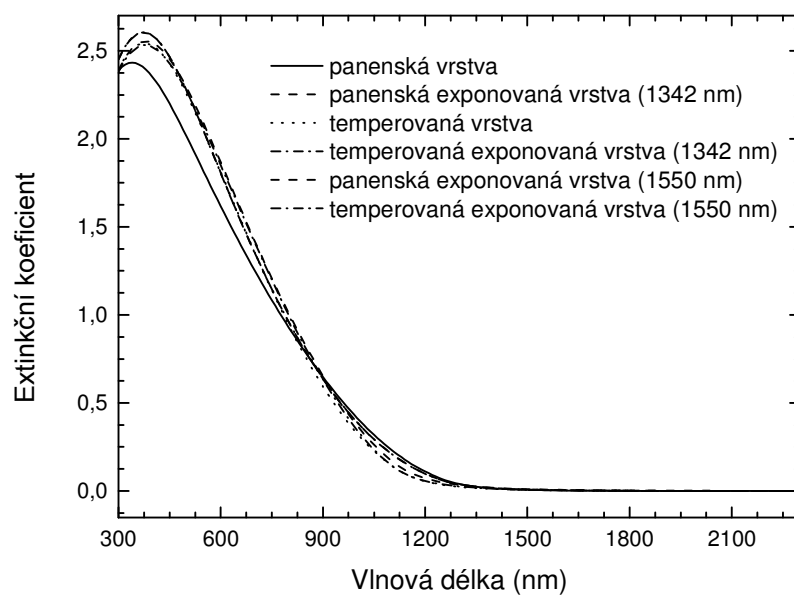
Obr. 40

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~300 nm (expozice laserem 1064 nm a 1342 nm).



Obr. 41

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).



Obr. 42

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).

Tabulka 11 dokládá veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$. Pro sérii ~300nm byla tloušťka vzorků exponovaných laserem 1064 nm ~280 nm a pro vzorky exponované laserem 1342 nm ~270 nm. Tenké vrstvy série ~1000 nm byly o tloušťce ~1070 nm (laser 1342 nm) a ~1040 nm (laser 1550 nm).

Tab. 11

Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro tenké vrstvy $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~300 nm a série ~1000 nm (chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV a $n \pm 0,01$).

$Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ tenké vrstvy série ~300 nm										
	laser 1064 nm	panenská		temperovaná		laser 1342 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,90	0,83	0,83	0,82		0,90	0,79	0,86	0,77
n (1540 nm)		3,77	3,77	3,75	3,74		3,76	3,76	3,75	3,74
tenké vrstvy série ~1000 nm										
	laser 1342 nm	panenská		temperovaná		laser 1550 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,85	0,92	0,92	0,94		0,85	0,84	0,92	0,92
n (1550 nm)		3,76	3,76	3,72	3,74		3,77	3,78	3,74	3,78

Z výsledků uvedených v tabulce 11 pro sérii ~ 300 nm vyplývá, že při použití laseru 1064 nm dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu i E_g^{opt} pro temperované a exponované vrstvy. Tenké vrstvy $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~ 300 nm můžeme zařadit mezi fotostabilní. Při použití laseru o vlnové délce 1342 nm dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu a dochází i ke snížení hodnoty E_g^{opt} o 0,09 eV pro temperované a exponované vrstvy. Fotostabilita pro laser 1342 nm se prokázala pouze z pohledu indexu lomu.

Pro tenké vrstvy $Ge_{10}As_{20}Te_{70}$ série ~1000 nm z výsledků vyplývá, že při použití laseru 1342 nm nejsou tenké vrstvy zcela fotostabilní. Při použití laseru o vlnové délce 1550 nm dochází ke zvýšení indexu lomu o 0,04 a hodnota E_g^{opt} se nemění pro temperované a exponované vrstvy. Fotostabilita pro laser 1550 nm se tedy prokázala pouze z pohledu optické šířky zakázaného pásu energií.

3.3.7.2 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$

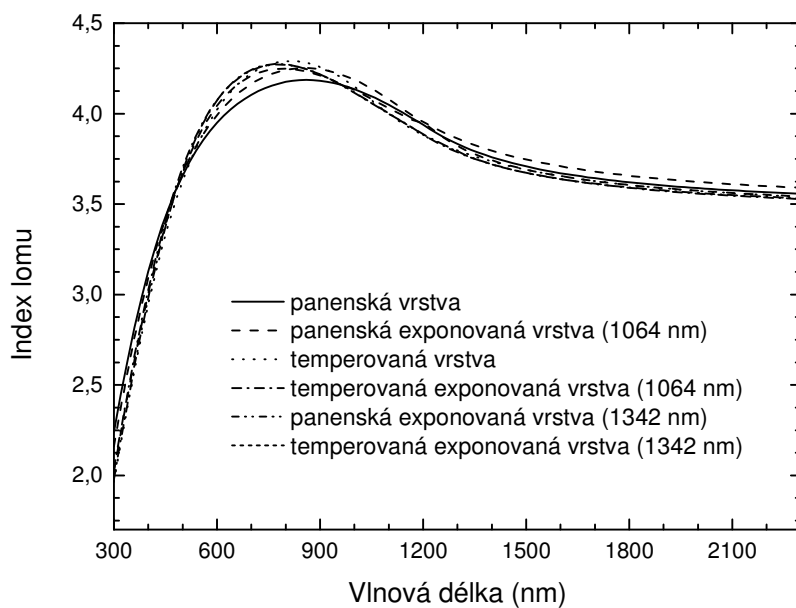
Obrázky 43–46 mají stejný průběh, index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule.

Expozice pro tenké vrstvy série ~ 300 nm byla provedena laserem o vlnové délce 1064 nm. Na obrázku 43 došlo po expozici panenské vrstvy k zanedbatelnému zvýšení optické šířky zakázaného pásu energií i indexu lomu. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke snížení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $\Delta n(1540 \text{ nm}) = 0,02$ a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,05 \text{ eV}$. Další expozice tenkých vrstev série ~ 300 nm byla provedena laserem o vlnové délce 1342 nm. Po expozici panenské vrstvy index lomu zanedbatelně poklesl a pokles indexu lomu je doprovázen poklesem hodnoty E_g^{opt} o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,05 \text{ eV}$. Po expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu oproti temperovanému vzorku a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,08 \text{ eV}$.

Spektrální závislost extinkčního koeficientu na obrázku 44 (pro expozice lasery 1064 nm a 1342 nm) klesá v užším rozsahu vlnových délek jak pro panenskou exponovanou, temperovanou, tak i pro temperovanou exponovanou vrstvu.

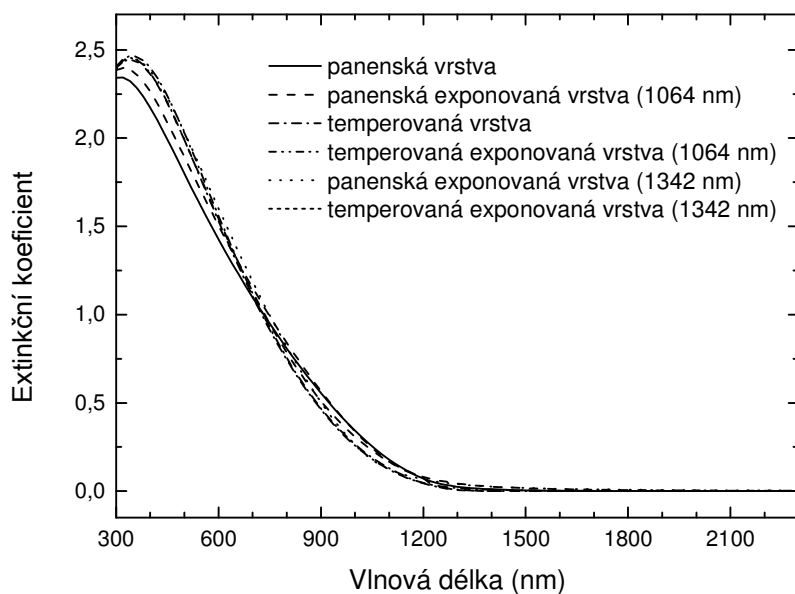
Tenké vrstvy série ~ 1000 nm byly exponovány laserem o vlnové délce 1342 nm a 1550 nm (obrázek 45). Po expozici laserem o vlnové délce 1342 nm došlo u panenské vrstvy ke snížení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,04 \text{ eV}$, pokles optické šířky zakázaného pásu energií je doprovázen zanedbatelným snížením hodnoty index lomu ($\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,01$). Po temperaci a expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému zvýšení E_g^{opt} a index lomu zůstal nezměněný. Pro laser 1550 nm má exponovaná panenská vrstva (série ~ 1000 nm) zanedbatelně nižší index lomu a hodnota E_g^{opt} se nezměnila. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,02$ a hodnota E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,05 \text{ eV}$.

Na obrázku 46 dochází následkem expozic (lasery 1342 nm a 1550 nm) a temperace k poklesu extinkčního koeficientu v užším rozsahu vlnových délek.



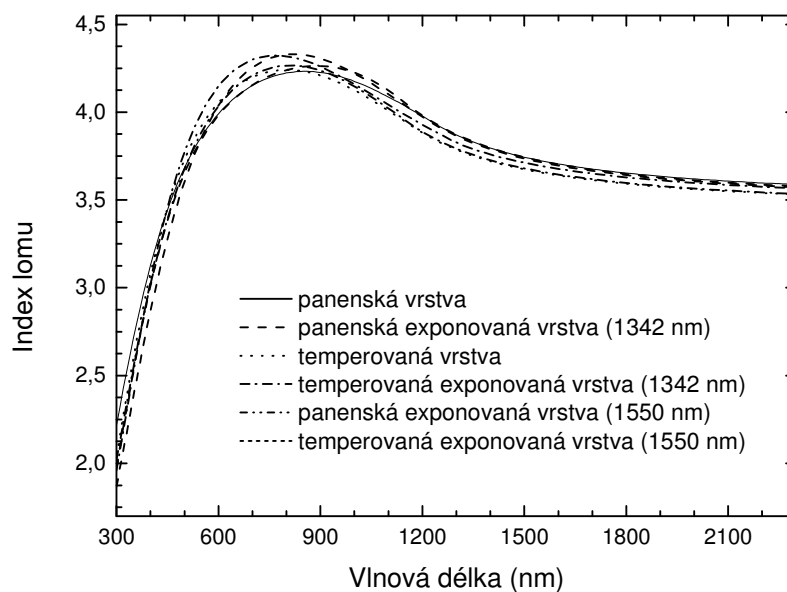
Obr. 43

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ série ~300 nm (expoziční laserem 1064 nm a 1342 nm).



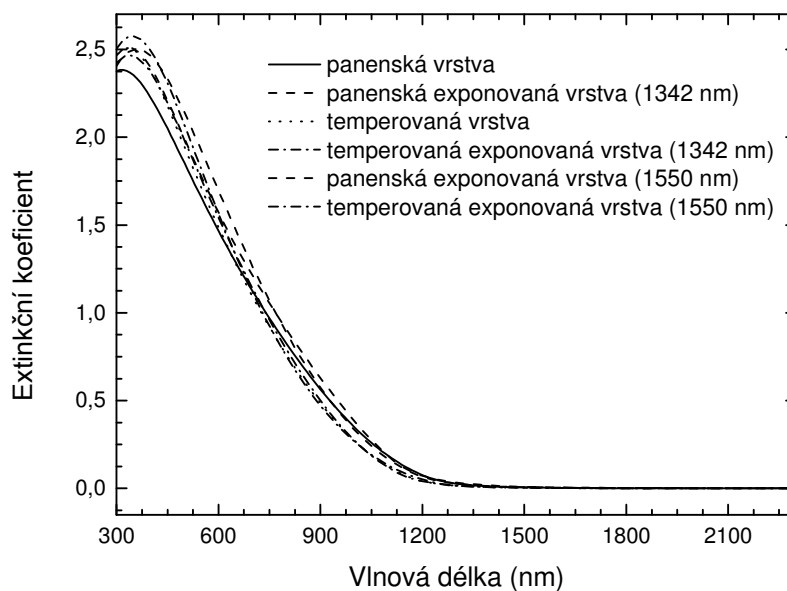
Obr. 44

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ série ~300 nm (expoziční laserem 1064 nm a 1342 nm).



Obr. 45

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).



Obr. 46

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).

V tabulce 12 jsou uvedeny veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$, jejichž tloušťka pro sérii ~ 300 nm byla pro vzorky exponované laserem (1064 nm) ~270 nm a pro vzorky exponované laserem (1342 nm) také ~270 nm. Lze konstatovat, že tenké vrstvy složení $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ série ~300 nm nevykazují zcela fotostabilní optické parametry, pouze temperované tenké vrstvy exponované laserem 1342 nm vykazují fotostabilitu z pohledu indexu lomu.

Tenké vrstvy série ~1000 nm o složení $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ byly exponované lasery 1342 nm i 1550 nm a tloušťka vrstev pro expozice oběma lasery byla ~870 nm. Z tabulky 12 pro sérii ~1000 nm vyplývá, že při použití laseru 1342 nm můžeme tenké vrstvy považovat za fotostabilní. Při použití laseru o vlnové délce 1550 nm dochází ke zvýšení indexu lomu o 0,02 a snížení hodnoty E_g^{opt} o 0,05 eV pro temperované a exponované vrstvy. Fotostabilita pro laser 1550 nm se tedy neprokázala.

Tab. 12

Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro tenké vrstvy $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$ série ~300 nm a série ~1000 nm (chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV a $n \pm 0,01$).

$Ge_{10}As_{20}Te_{70}$										
tenké vrstvy série ~300 nm										
	laser 1064 nm	panenská		temperovaná		laser 1342 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,90	0,91	0,94	0,89		0,89	0,84	0,96	0,88
n (1540 nm)		3,72	3,73	3,68	3,66		3,69	3,68	3,67	3,66
tenké vrstvy série ~1000 nm										
	laser 1342 nm	panenská		temperovaná		laser 1550 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,88	0,84	0,92	0,93		0,88	0,88	0,93	0,88
n (1550 nm)		3,72	3,71	3,66	3,66		3,72	3,71	3,67	3,69

3.3.7.3 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$

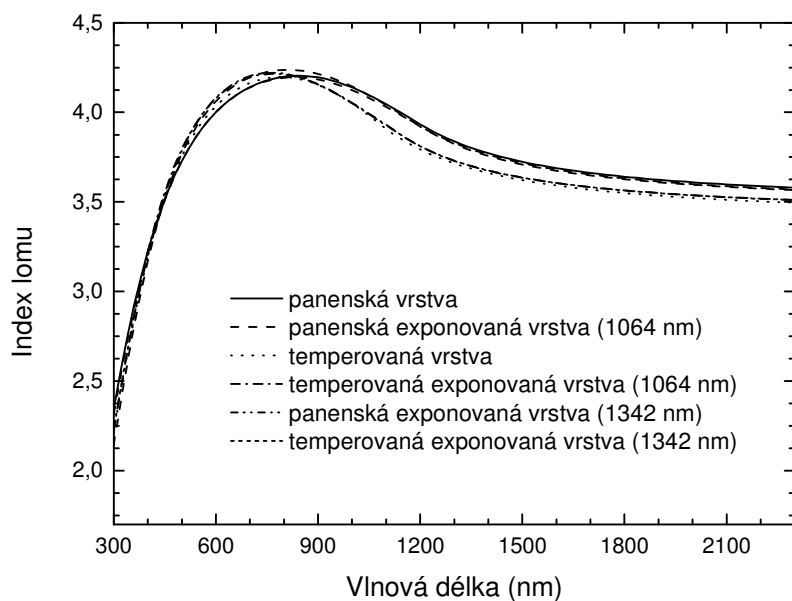
Z obrázků 47–50 je patrné, že index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule.

$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$ vrstvy série ~ 300 nm byly exponovány laserem o vlnové délce 1064 nm a 1342 nm (obr. 47). Po expozici laserem o vlnové délce 1064 nm nedošlo u panenské vrstvy k žádné změně hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}) a index lomu se snížil pouze zanedbatelně. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému zvýšení indexu lomu a hodnota E_g^{opt} se zvýšila $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,03$ eV. Dále byly tenké vrstvy exponovány laserem o vlnové délce 1342 nm. Po expozici panenské vrstvy se indexu lomu snížil zanedbatelně a hodnota E_g^{opt} nevykazovala žádné změny. Po expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku ($\Delta n(1540 \text{ nm}) = 0,01$) a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,04$ eV.

Na obrázku 48 je následkem expozic a temperace pokles extinkčního koeficientu v užším rozsahu vlnových délek (pro expozice lasery 1064 nm a 1342 nm).

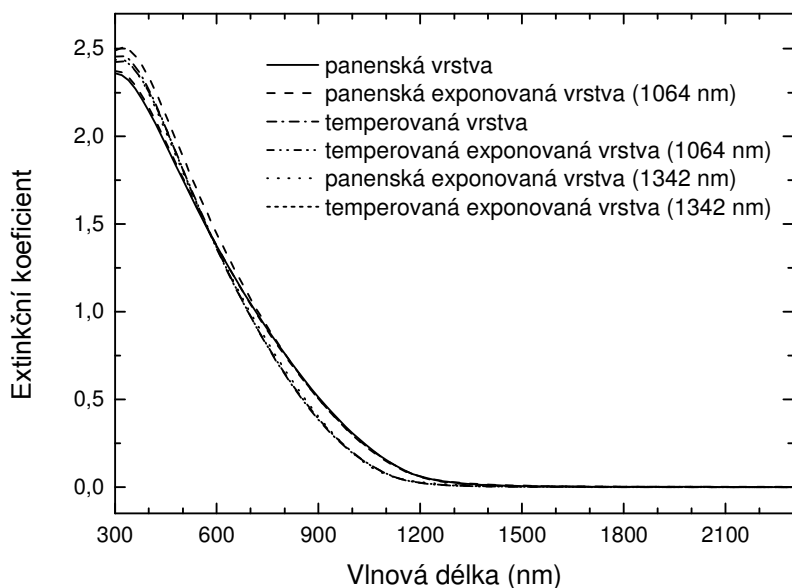
Obrázek 49 zobrazuje spektrální závislost indexu lomu pro tenké vrstvy série ~ 1000 nm exponované lasery o vlnové délce 1342 nm a 1550 nm. Po expozici (laserem 1342 nm) panenské vrstvy došlo ke zvýšení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,03$ eV, naproti tomu index lomu se snížil $\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,02$. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku nedochází k žádným změnám v hodnotách indexu lomu a E_g^{opt} . Po expozici laserem o vlnové délce 1550 nm panenské tenké vrstvy série ~ 1000 nm se index lomu snížil $\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,02$, naproti tomu dochází ke zvýšení hodnoty E_g^{opt} , $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,03$ eV. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,02$ a hodnota E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,07$ eV.

Spektrální závislost extinkčního koeficientu (pro lasery 1342 nm a 1550 nm) na obrázku 50 klesá v užším rozsahu vlnových délek jak pro panenskou exponovanou, temperovanou, tak i pro temperovanou exponovanou vrstvu.



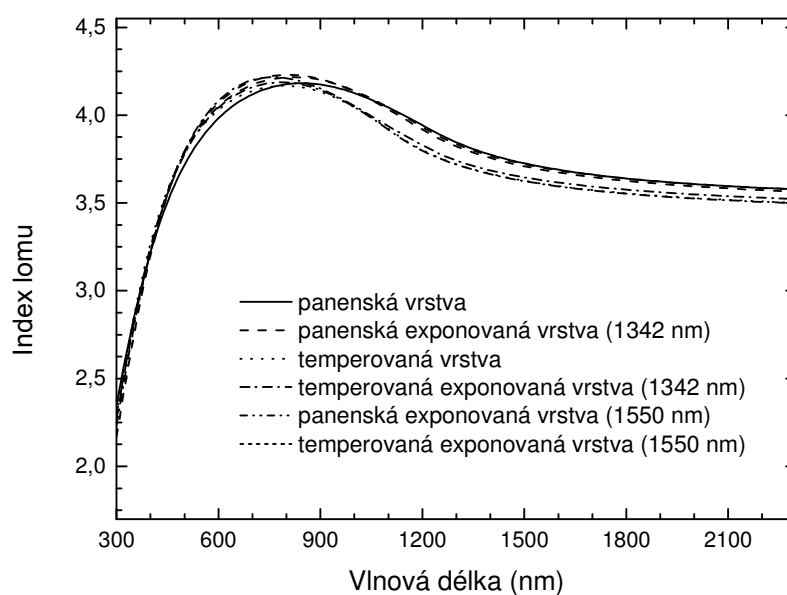
Obr. 47

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ série ~300 nm (expoze laserem 1064 nm a 1342 nm).



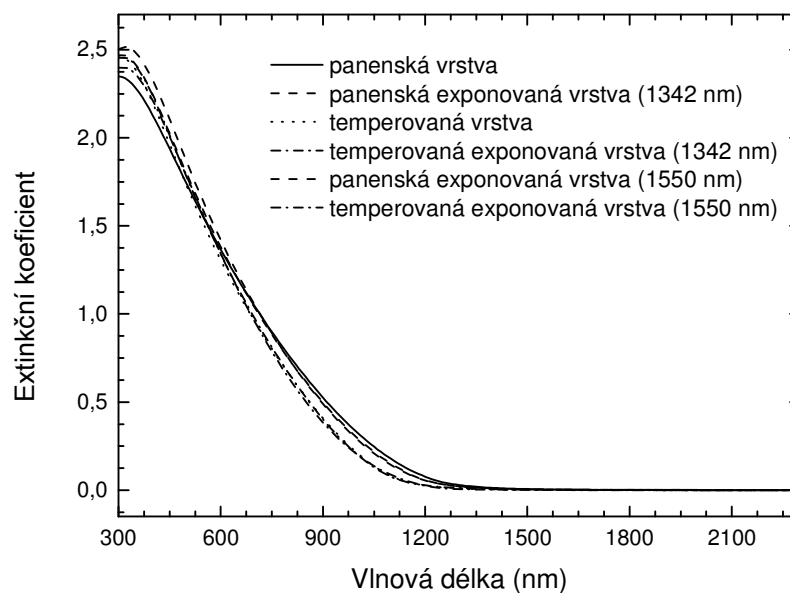
Obr. 48

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ série ~300 nm (expoze laserem 1064 nm a 1342 nm).



Obr. 49

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).



Obr. 50

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).

Tabulka 13 dokládá veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy série ~300 nm a série ~1000 nm o složení $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$. Tloušťka byla pro vzorky série ~300 nm exponované laserem (1064 nm) ~270 nm a pro vzorky exponované laserem (1342 nm) také ~270 nm. Tloušťka tenkých vrstev série ~ 1000 nm byla pro vzorky exponované laserem 1342 nm i 1550 nm ~810 nm.

Tab. 13

Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro tenké vrstvy $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ série ~300 nm a série ~1000 nm (chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV a $n \pm 0,01$).

$Ge_{10}As_{40}Te_{50}$										
tenké vrstvy série ~300 nm										
	laser 1064 nm	panenská		temperovaná		laser 1342 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,89	0,89	0,96	0,99		0,90	0,90	0,99	0,95
n (1540 nm)		3,70	3,69	3,61	3,62		3,71	3,70	3,61	3,62
tenké vrstvy série ~1000 nm										
	laser 1342 nm	panenská		temperovaná		laser 1550 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,87	0,90	0,97	0,97		0,87	0,90	0,99	0,92
n (1550 nm)		3,71	3,69	3,61	3,61		3,72	3,70	3,61	3,63

Z výsledků uvedených v tabulce 13 pro sérii ~ 300 nm vyplývá, že při použití laserů 1064 nm a 1342 nm dochází ke změnám v hodnotách E_g^{opt} pro temperované a exponované vrstvy. Naproti tomu index lomu se mění pouze zanedbatelně, proto můžeme tenké vrstvy $Ge_{10}As_{40}Te_{50}$ série ~ 300 nm považovat za fotostabilní z pohledu indexu lomu. Dále z tabulky 13 pro sérii ~1000 nm vyplývá, že při použití laseru 1342 nm vykazují temperované a následně exponované vrstvy fotostabilitu jak z pohledu indexu lomu, tak i z pohledu optické šířky zakázaného pásu energií. Při použití laseru o vlnové délce 1550 nm dochází ke zvýšení indexu lomu o 0,02 a hodnota E_g^{opt} se snížila o 0,07 eV pro temperované a exponované vrstvy. Fotostabilita pro laser 1550 nm se neprokázala.

3.3.7.4 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$

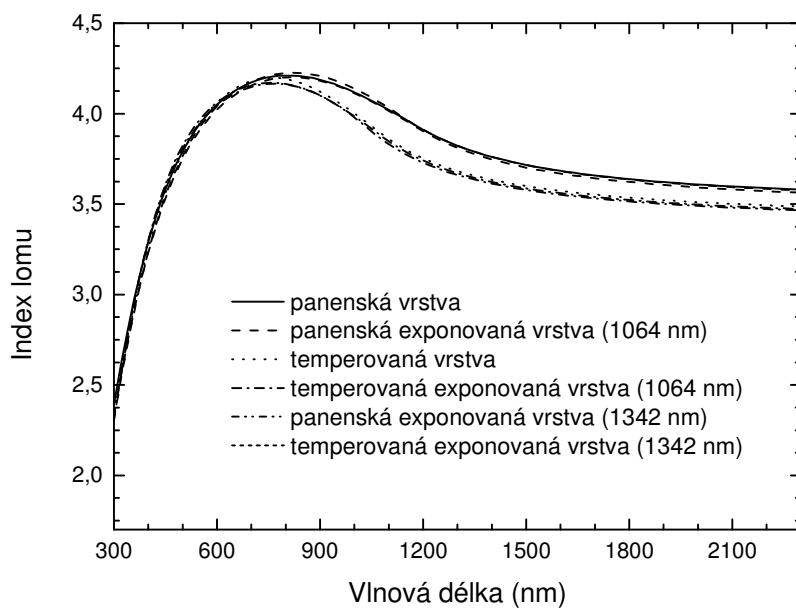
Obrázky 51–54 mají stejný průběh, index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule.

Expozice tenkých vrstev $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$ série ~ 300 nm byla provedena laserem o vlnové délce 1064 nm a 1342 nm (viz obrázek 51). Po expozici panenské vrstvy laserem o vlnové délce 1064 nm došlo ke zvýšení optické šířky zakázaného pásu energií o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,03$ eV a indexu lomu se zvýšil zanedbatelně. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke snížení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $\Delta n(1540 \text{ nm}) = 0,02$ a E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku nezměnila. Při expozici laserem o vlnové délce 1342 nm index lomu panenské vrstvy zanedbatelně poklesl a hodnota E_g^{opt} se nezměnila. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke snížení indexu lomu oproti temperovanému vzorku o $\Delta n(1540 \text{ nm}) = 0,02$ a hodnota E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku se zanedbatelně zvýšila.

Spektrální závislost extinkčního koeficientu na obrázku 52 ukazuje posun strmé části směrem k nižším hodnotám vlnové délky pro temperovanou a temperovanou exponovanou vrstvu (pro expozice lasery 1064 nm a 1342 nm).

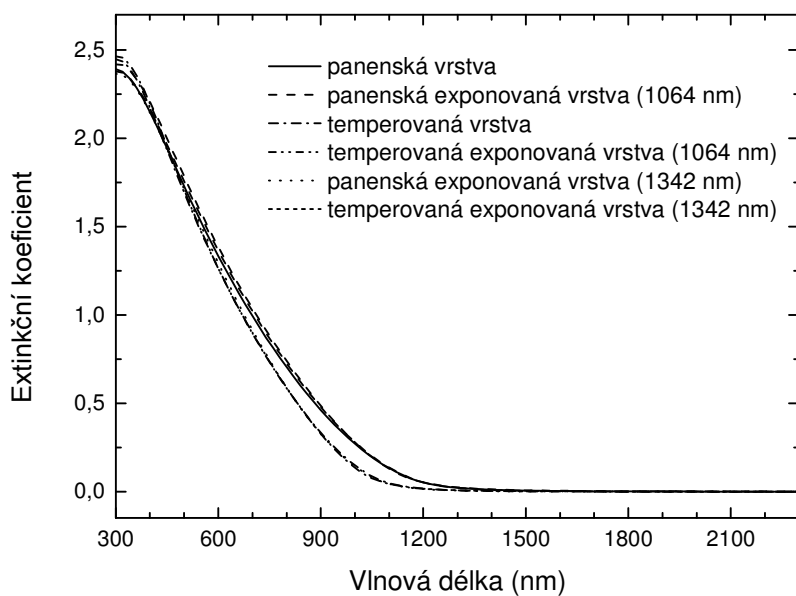
Na obrázku 53 byly vrstvy série ~1000 nm exponovány laserem o vlnové délce 1342 nm a 1550 nm. Po expozici panenské vrstvy (1342 nm) došlo ke zvýšení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,05$ eV, pokles optické šířky zakázaného pásu energií je doprovázen snížením hodnoty indexu lomu $\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,02$. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku nedochází k žádné změně v hodnotě E_g^{opt} a indexu lomu. Pro laser o vlnové délce 1550 nm má expozice panenské vrstvy zanedbatelný vliv na hodnotu indexu lomu a hodnota E_g^{opt} se zvýšila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,04$ eV. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku $\Delta n(1550 \text{ nm}) = 0,02$ a hodnota E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku zanedbatelně snížila.

Na obrázku 54 dochází následkem expozic (lasery 1342 nm a 1550 nm) a temperace k poklesu extinkčního koeficientu v jeho spektrální závislosti v užším rozsahu vlnových délek pro vrstvu panenskou exponovanou, temperovanou a temperovanou exponovanou.



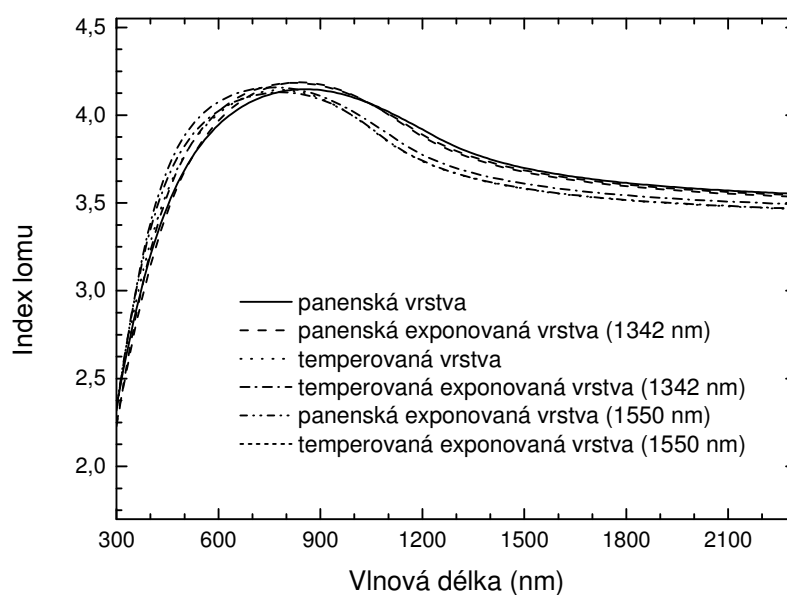
Obr. 51

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ série ~300 nm (expoziční laserem 1064 nm a 1342 nm).



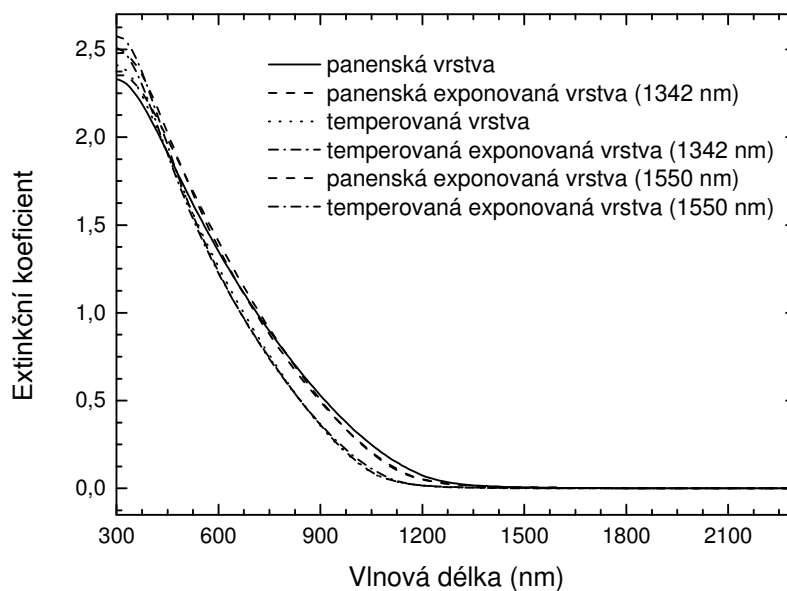
Obr. 52

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ série ~300 nm (expoziční laserem 1064 nm a 1342 nm).



Obr. 53

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).



Obr. 54

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).

Tab. 14

Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro tenké vrstvy $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ série ~300 nm a série ~1000 nm (chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV a $n \pm 0,01$).

$Ge_{10}As_{50}Te_{40}$										
tenké vrstvy série ~300 nm										
	laser 1064 nm	panenská		temperovaná		laser 1342 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,89	0,92	1,00	1,00		0,90	0,90	1,00	1,01
n (1540 nm)		3,69	3,70	3,60	3,58		3,70	3,69	3,59	3,57
tenké vrstvy série ~1000 nm										
	laser 1342 nm	panenská		temperovaná		laser 1550 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,88	0,93	1,02	1,02		0,88	0,92	1,00	0,99
n (1550 nm)		3,68	3,66	3,57	3,57		3,68	3,67	3,58	3,60

V tabulce 14 jsou uvedeny veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy o složení $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$, jejichž tloušťka pro sérii ~ 300 nm byla pro vzorky exponované laserem (1064 nm) ~340 nm a pro vzorky exponované laserem (1342 nm) také ~340 nm. Lze konstatovat, že tenké vrstvy temperované a exponované o složení $Ge_{10}As_{50}Te_{40}$ série ~300 nm vykazují fotostabilní optické parametry z pohledu optické šířky zakázaného pásu energií pro laser 1064 nm i 1342 nm. Index lomu vykazuje nezanedbatelné změny pro temperované a exponované vrstvy. Tenké vrstvy série ~1000 nm o složení $Ge_{10}As_{30}Te_{60}$, měly tloušťku vzorků exponovaných laserem 1342 nm ~950 nm a pro laser 1550 nm ~940 nm. Z tabulky 14 pro sérii ~1000 nm vyplývá, že při použití laseru 1342 nm můžeme tenké vrstvy považovat za fotostabilní. Při použití laseru o vlnové délce 1550 nm dochází ke zvýšení indexu lomu o 0,02 a hodnota E_g^{opt} se nemění. Fotostabilita pro laser 1550 nm se tedy prokázala pouze z pohledu optické šířky zakázaného pásu energií.

3.3.7.5 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$

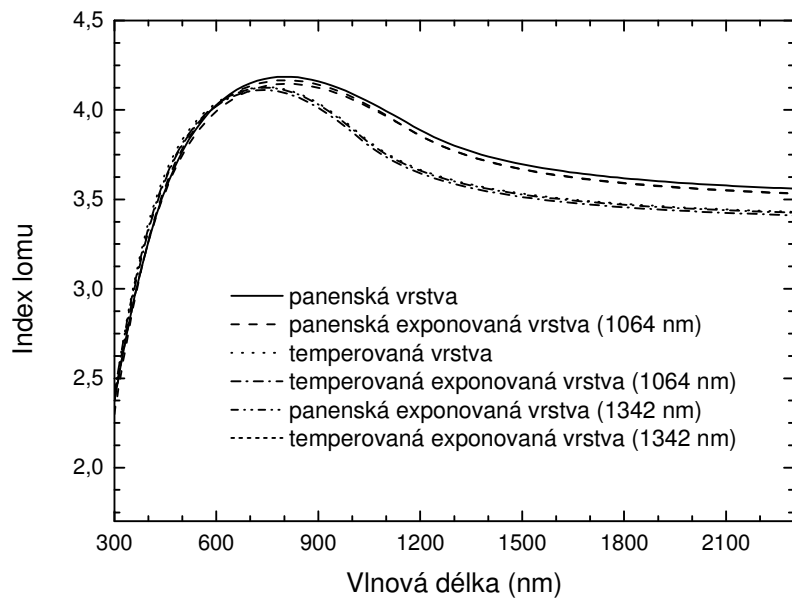
Z obrázků 55–58 je patrné, že index lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule.

Vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ série ~ 300 nm byly exponovány laserem o vlnové délce 1064 nm (obrázek 55). Po expozici panenské vrstvy nedošlo k žádné změně hodnoty optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}) a index lomu se snížil pouze zanedbatelně. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku dochází ke snížení indexu lomu Δn (1540 nm) = 0,03 a hodnota E_g^{opt} se zvýšila $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,02$ eV. Obrázek 55 také zobrazuje vrstvy exponované laserem o vlnové délce 1342 nm. Po expozici panenské vrstvy se indexu lomu snížil o Δn (1540 nm) = 0,02 a naproti tomu hodnota E_g^{opt} se zvýšila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,03$ eV. Po expozici temperovaného vzorku nedochází k žádným změnám hodnot, jak pro index lomu, tak i pro optickou šířku zakázaného pásu energií.

Na obrázku 56 došlo k mírnému posunu strmé části spektrální závislosti extinkčního koeficientu k nižším vlnovým délkám, jak pro panenskou exponovanou, temperovanou, tak i temperovanou a exponovanou tenkou vrstvu pro oba použité lasery (1064 nm a 1342 nm).

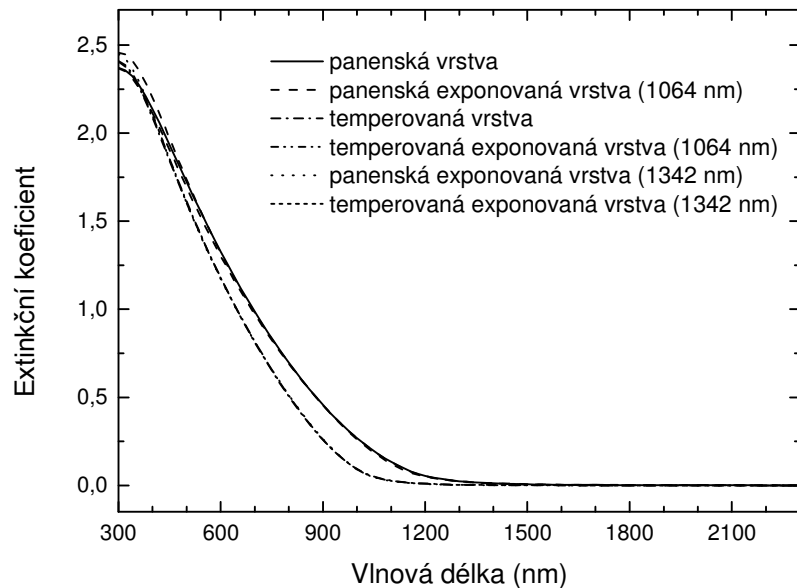
Expozice na tenkých vrstvách $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ série ~ 1000 nm byly provedeny lasery o vlnové délce 1342 nm a 1550 nm (viz obrázek 57). Po expozici panenské vrstvy laserem o vlnové délce 1342 nm došlo ke snížení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,02$ eV, naproti tomu index lomu se zvýšil Δn (1550 nm) = 0,02. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému snížení hodnoty E_g^{opt} a zanedbatelnému zvýšení indexu lomu ($\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,01$ eV a Δn (1550 nm) = 0,01). Dále byly tyto vrstvy exponovány laserem o vlnové délce 1550 nm. Po expozici panenské vrstvy se index lomu i hodnota E_g^{opt} snížily zanedbatelně. Po expozici temperovaného vzorku dochází ke zvýšení indexu lomu oproti temperovanému vzorku Δn (1550 nm) = 0,05 a hodnota E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku snížila o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,05$ eV.

Spektrální závislost extinkčního koeficientu na obrázku 58 se posouvá k nižším hodnotám vlnových délek pro temperovanou a temperovanou exponovanou vrstvu (pro lasery o vlnových délkách 1342 nm a 1550 nm).



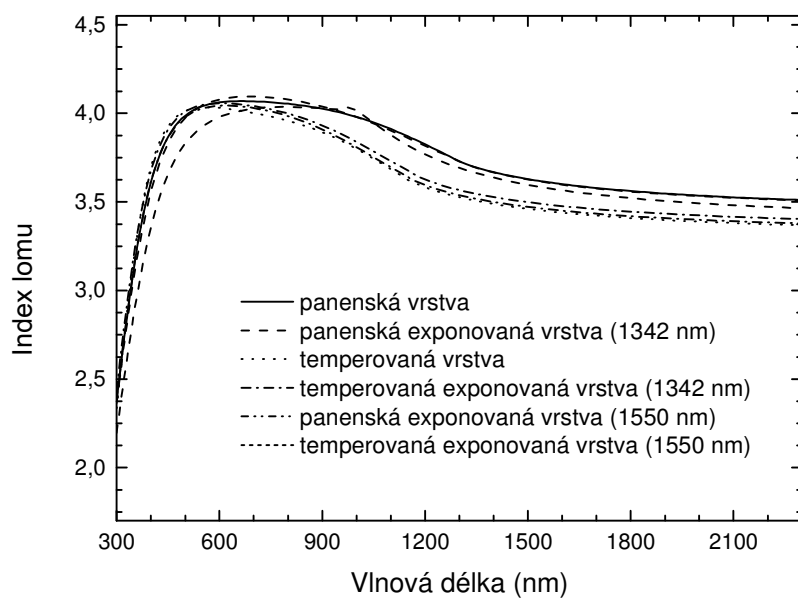
Obr. 55

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ série ~300 nm (expozice laserem 1064 nm a 1342 nm).



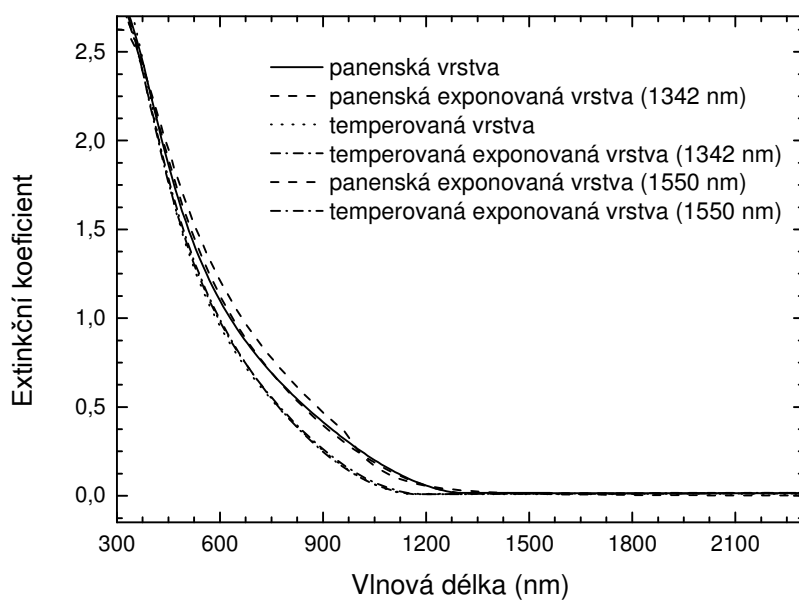
Obr. 56

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ série ~300 nm (expozice laserem 1064 nm a 1342 nm).



Obr. 57

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).



Obr. 58

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).

Tabulka 15 dokládá veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy série ~300 nm a ~1000 nm o složení $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$. Tloušťka vzorků série ~300 nm byla pro expozice laserem (1064 nm) ~370 nm a pro vzorky exponované laserem (1342 nm) ~380 nm. Tenké vrstvy série ~1000 nm o složení $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$, byly tloušťky ~1000 nm pro oba použité lasery (1342 nm a 1550 nm).

Tab. 15

Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro tenké vrstvy $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ série ~300 nm a série ~1000 nm (chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV a $n \pm 0,01$).

$Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ tenké vrstvy série ~300 nm										
	laser 1064 nm	panenská		temperovaná		laser 1342 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,90	0,90	1,04	1,06		0,89	0,92	1,07	1,07
n (1540 nm)		3,66	3,65	3,53	3,50		3,68	3,66	3,52	3,52
tenké vrstvy série ~1000 nm										
	laser 1342 nm	panenská		temperovaná		laser 1550 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,89	0,87	1,02	1,01		0,88	0,87	1,06	1,01
n (1550 nm)		3,59	3,61	3,45	3,46		3,59	3,58	3,44	3,49

Z výsledků uvedených v tabulce 15 pro sérii ~ 300 nm vyplývá, že při použití laseru 1064 nm dochází ke změnám v hodnotách E_g^{opt} i indexu lomu pro temperované a exponované vrstvy a pro tento použitý laser nelze tenké vrstvy $Ge_{10}As_{60}Te_{30}$ série ~ 300 nm považovat za fotostabilní. Naproti tomu pro laser o vlnové délce 1342 nm můžeme tyto tenké vrstvy považovat za fotostabilní, protože index lomu ani optická šířka zakázaného pásu energií nevykazují žádné změny v hodnotách. Pro sérii ~1000 nm pak z tabulky 15 vyplývá, že při použití laseru 1342 nm vykazují temperované a následně exponované vrstvy fotostabilitu jak z pohledu indexu lomu, tak i z pohledu optické šířky zakázaného pásu energií, jelikož změny v hodnotách jsou zanedbatelné. Při použití laseru o vlnové délce 1550 nm dochází ke zvýšení indexu lomu o 0,05 a hodnota E_g^{opt} se snížila o 0,05 eV pro temperované a exponované vrstvy. Fotostabilita pro laser 1550 nm se neprokázala.

3.3.7.6 Tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$

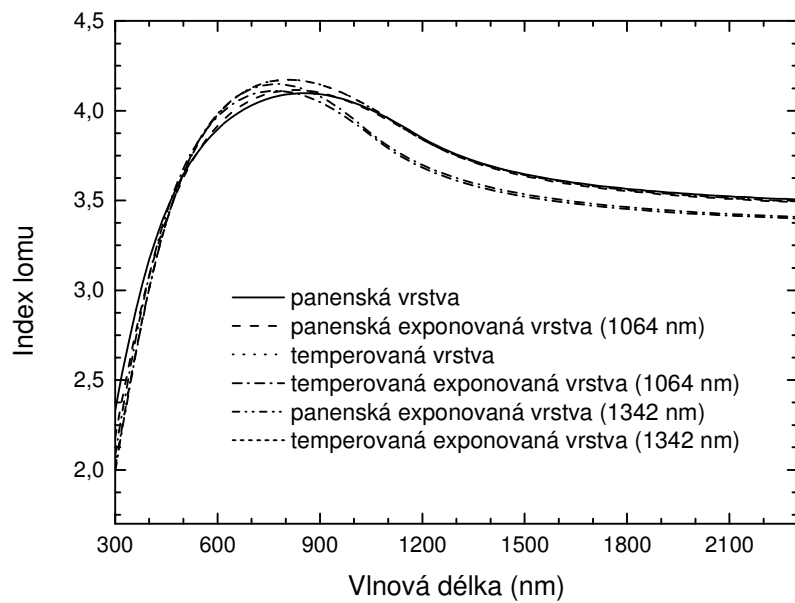
Průběh indexu lomu v oblasti propustnosti studovaného materiálu klesá a extinkční koeficient limituje k nule (obrázky 59–62).

Expozice tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ série ~ 300 nm byla provedena laserem o vlnové délce 1064 nm a 1342 nm. Na obrázku 59 došlo po expozici (laserem 1064 nm) panenské vrstvy ke snížení optické šířky zakázaného pásu energií o $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,03$ eV a indexu lomu se nezměnil. Po expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu a E_g^{opt} . Vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ série ~ 300 nm byly také exponovány laserem o vlnové délce 1342 nm. Po expozici panenské vrstvy se hodnota indexu lomu nezměnila a hodnota E_g^{opt} se snížila pouze zanedbatelně. Po expozici temperovaného vzorku dochází k zanedbatelnému snížení indexu lomu i hodnoty E_g^{opt} .

Spektrální závislost extinkčního koeficientu na obrázku 60 klesá v užším rozsahu vlnových délek temperovanou i temperovanou exponovanou vrstvou (pro lasery 1064 nm a 1342 nm).

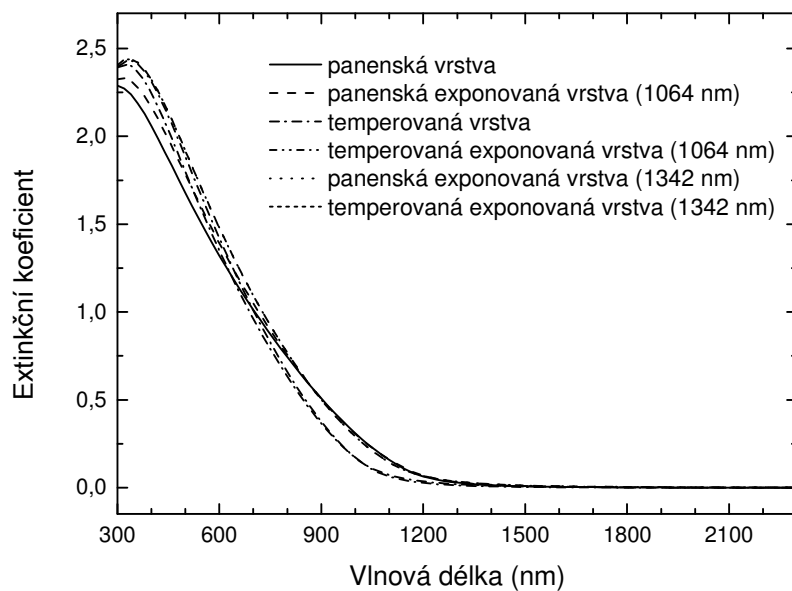
Obrázek 61 zobrazuje tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ série ~ 1000 nm, které byly exponovány lasery o vlnové délce 1342 nm a 1550 nm. Po expozici panenské vrstvy laserem o vlnové délce 1342 nm došlo ke zvýšení optické šířky zakázaného pásu energií (E_g^{opt}), $\Delta E_g^{\text{opt}} = 0,06$ eV a hodnota index lomu se nezměnila. Po temperaci a expozici temperovaného vzorku nedochází k žádné změně v hodnotě E_g^{opt} a index lomu se snížil pouze zanedbatelně. Při expozicích za pomoci laseru o vlnové délce 1550 nm (série ~ 1000 nm) měla panenská vrstva má stejný index lomu jako vrstva panenská a hodnota E_g^{opt} se zvýšila zanedbatelně. Po expozici temperovaného vzorku nedochází k žádné změně v indexu lomu a hodnota E_g^{opt} se expozicí temperovaného vzorku zanedbatelně snížila.

Obrázek 62 zobrazuje posunu strmé části spektrální závislosti extinkčního koeficientu směrem k nižším hodnotám vlnové délky pro panenskou exponovanou, temperovanou, tak i temperovanou exponovanou vrstvou (lasery 1342 nm a 1550 nm).



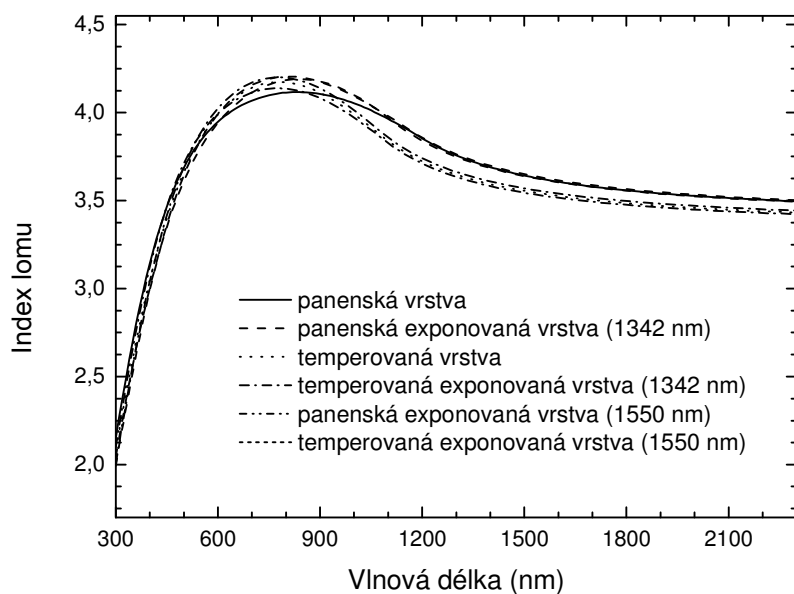
Obr. 59

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ série ~300 nm (expozice laserem 1064 nm a 1342 nm).



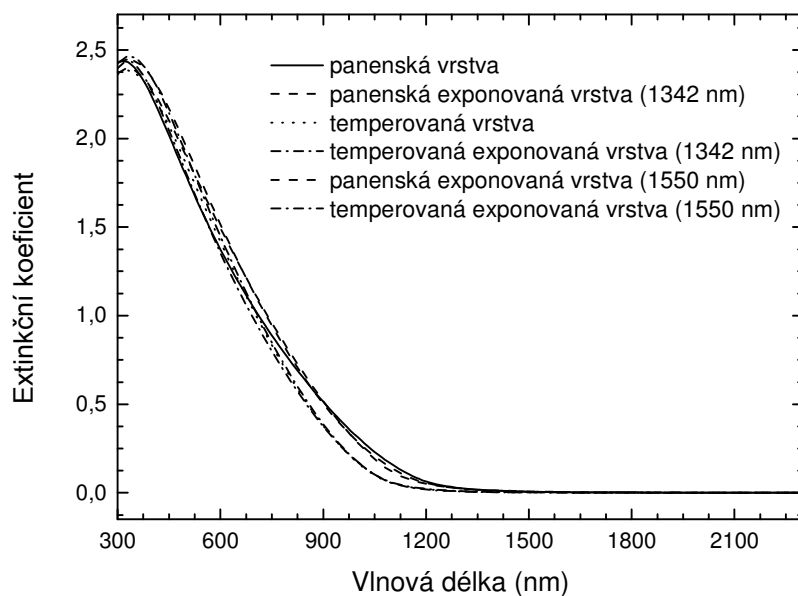
Obr. 60

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ série ~300 nm (expozice laserem 1064 nm a 1342 nm).



Obr. 61

Závislost indexu lomu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).



Obr. 62

Závislost extinkčního koeficientu na vlnové délce tenkých vrstev $Ge_{20}As_{20}Te_{60}$ série ~1000 nm (expozice laserem 1342 nm a 1550 nm).

Tab. 16

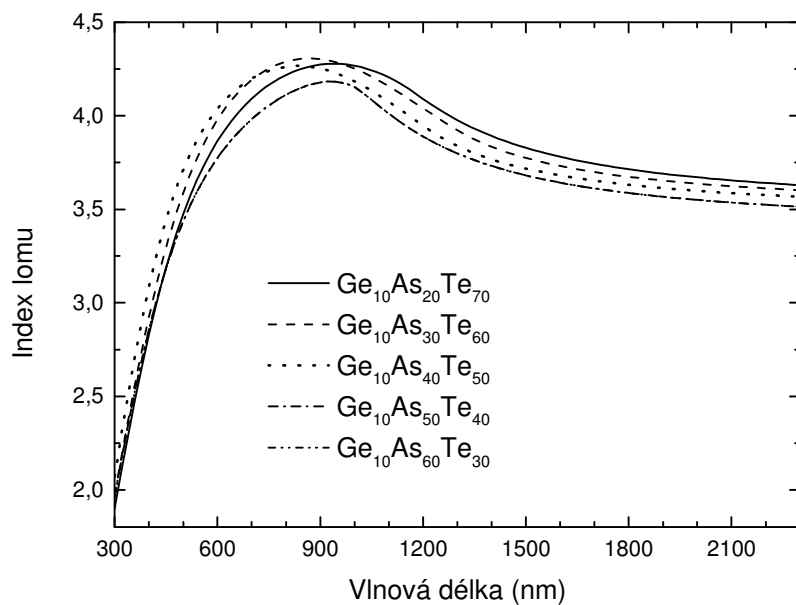
Přehled indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií pro tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ série ~300 nm a série ~1000 nm (chyba při stanovení hodnot E_g^{opt} byla $\pm 0,01$ eV a $n \pm 0,01$).

$\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ tenké vrstvy série ~300 nm										
	laser 1064 nm	panenská		temperovaná		laser 1342 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,89	0,86	1,02	1,01		0,90	0,89	1,01	1,00
n (1540 nm)		3,62	3,62	3,52	3,51		3,63	3,63	3,53	3,52
tenké vrstvy série ~1000 nm										
	laser 1342 nm	panenská		temperovaná		laser 1550 nm	panenská		temperovaná	
		neex.	exp.	neex.	exp.		neex.	exp.	neex.	exp.
E_g^{opt} (eV)		0,89	0,95	1,00	1,00		0,89	0,90	1,02	1,01
n (1550 nm)		3,62	3,62	3,54	3,53		3,63	3,63	3,55	3,55

V tabulce 16 jsou uvedeny veškeré hodnoty indexu lomu a E_g^{opt} pro tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, jejichž tloušťka pro sérii ~ 300 nm byla pro vzorky exponované laserem (1064 nm) ~330 nm a pro vzorky exponované laserem (1342 nm) ~320 nm. Lze konstatovat, že tenké vrstvy temperované a exponované o složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ série ~300 nm vykazují fotostabilní optické parametry pro lasery 1064 nm a 1342 nm z pohledu indexu lomu i optické šířky zakázaného pásu energií, jelikož změny v hodnotách jsou zanedbatelné. Složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ série ~1000 nm byly tloušťky ~1010 nm pro vzorky exponované lasery 1342 nm a pro laser 1550 nm ~1000 nm. Z tabulky 16 pro sérii ~1000 nm opět vyplývá, že změny v hodnotách indexu lomu i optické šířky zakázaného pásu energií jsou minimální při použití laseru 1342 nm i 1550 nm. Fotostabilita se tedy prokázala pro oba použité lasery. Z výsledků všech zkoumaných složení systému GeAsTe vyplývá, že vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ (obou sérií) vykazují největší známky fotostability, jelikož fotostabilitu lze prokázat u všech použitých laserů.

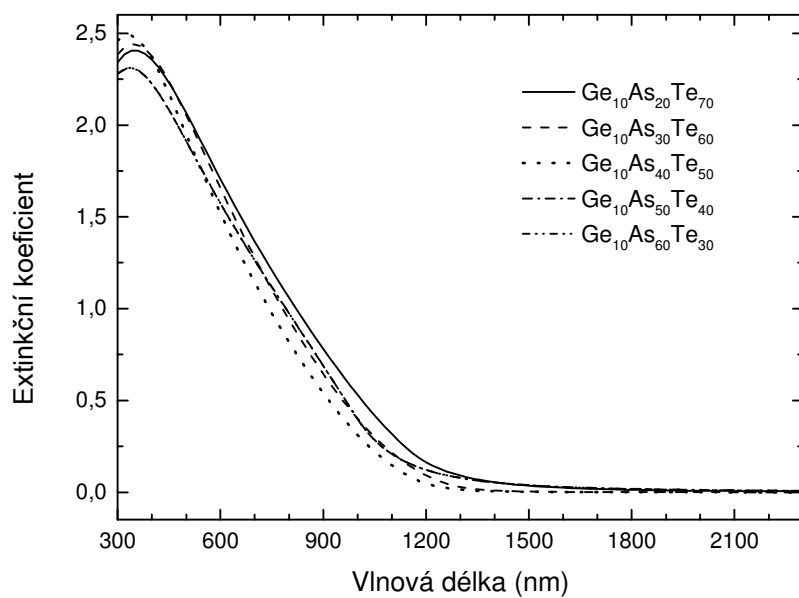
3.3.7.7 Objemové vzorky

Spektrální závislost indexu lomu (Obr. 85) a extinkčního koeficientu (Obr. 86) zobrazuje optické funkce s podobným chováním objemových vzorků a jim odpovídajících tenkých vrstev, na obrázcích není zobrazeno složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, protože vyhodnocení elipsometrických dat pro krystalický vzorek je problematické.



Obr. 85

Spektrální závislost indexu lomu pro objemové vzorky systému GeAsTe.



Obr. 86

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

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 3.3.7.1 – 3.3.7.6) jsou v tabulce 22 uvedeny indexy lomu objemových vzorků.

Tab. 22

Indexy lomu pro objemové vzorky systému Ge-As-Te.

složení	n (1540 nm)
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$	3,81
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$	3,76
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$	3,70
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$	3,66
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$	3,66

4. ZÁVĚR

V předložené disertační práci byla studována příprava a charakterizace vybraných objemových vzorků a amorfních tenkých vrstev ze systému Ge-As-Te se zaměřením na výzkum jejich fotostability jak v reverzibilním, tak v irreverzibilním režimu. Pomocí pulzní laserové depozice byly připraveny tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$, a $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ ve dvou sériích s přibližnou tloušťkou vrstvy ~ 300 nm a ~ 1000 nm.

S ohledem na tloušťku tenkých vrstev byly tyto exponovány vybranými lasery tak, aby bylo dodrženo kritérium penetrační hloubky, která byla větší či stejná jako tloušťka vrstev připravených vrstev. Tenké vrstvy série ~ 300 nm byly exponovány lasery o vlnových délkách 1064 nm a 1342 nm, pro sérii ~ 1000 nm se jednalo o lasery o vlnových délkách 1342 nm a 1550 nm. Intenzita záření u všech expozic byla na hodnotě ~ 160 mW.cm⁻². Temperace byly prováděny v inertní atmosféře argonu po dobu 120 minut při teplotě o 20°C nižší, než je teplota skelného přechodu objemového skla.

Rentgenovou difrakcí bylo potvrzeno, že tenké vrstvy jsou amorfní, čímž se prokázala vhodnost použité techniky pro přípravu tenkých vrstev. Mikroskopie atomárních sil poskytla informace o povrchu tenkých vrstev a potvrdila, že vrstvy jsou hladké, bez nehomogenit a kapek. Kromě tenké vrstvy o složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ série ~ 1000 nm, která pravděpodobně díky vysokému obsahu arsenu obsahovala větší množství mikrokapek.

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 mikrokapičky ani trhliny.

Z Ramanových spekter byla zjištěna struktura objemových skel a tenkých vrstev. Spektra objemových skel i tenkých vrstev jsou podobná a ve struktuře se objevují strukturální jednotky GeTe_4 , $\text{GeTe}_{4-n}\text{Ge}_n$ ($n = 1,2$), AsTe_3 , pyramidální jednotky As a přítomny jsou také vazby Te-Te. Nelze vyloučit ani přítomnost strukturálních jednotek GeTe_3 a $\alpha\text{-GeTe}$ (Γ_1 fononový mód).

Objemové materiály byly dále zkoumány diferenční skenovací kalorimetrií, byla stanovena jejich hustota a povrchové napětí. DSC poskytla informace o teplotě skelného přechodu potřebné pro temperace tenkých vrstev, vyjma složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$, u kterého byla stanovena teplota skelného přechodu s pomocí práce H. Krebse a P. Fischera [51].

Hodnoty měrného objemu a povrchového napětí nevykazovaly žádnou spojitost s koordinačními čísly jednotlivých složení.

Objemové materiály byly dále analyzovány za pomoci TOF hmotnostní spektrometrie, která díky využití pulzního laseru může přiblížit děje probíhající při pulzní laserové depozici a poskytnout informaci o klastrech, které obsahuje plazma. Hmotnostní spektra objemových vzorků odpovídají přítomnosti mnoha klastrů; u některých z nich docházelo k překryvu. V pozitivním módu byly detekovány tyto klastry: Te_n^+ ($n = 1-5$), AsTe_n^+ ($n = 1-4$), GeTe_n^+ ($n = 1-3$), As_nTe^+ ($n = 1-3$), GeAsTe^+ a GeAsTe_2^+ . V módu negativním to byly klastry Te_n^- ($n = 1-4$), AsTe_n^- ($n = 1-3$), GeTe_n^- ($n = 1-3$), As_nTe^- ($n = 1-2$) a GeAsTe_2^- . Díky přítomnosti nečistot ve formě vodíku/kyslíku/uhlíku ve zkoumaných sklech systému GeAsTe byly detekovány klastry $\text{Ge}_2\text{H}_6^{+/-}$, $\text{GeAsH}_n^{+/-}$ ($n = 5, 6$), GeAsH_{12}^+ , $\text{GeAsTeH}_n^{+/-}$ ($n = 5, 8$), $\text{GeAsTe}_2\text{H}_3^{+/-}$ a $(\text{As}_y\text{O}_x)_n$.

Metodou VASE byla studována fotostabilita, jak v reverzibilním, tak ireverzibilním režimu. Bylo prokázáno, že při použití laseru vlnové délky 1064 nm tenké vrstvy (série ~300 nm) složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{50}\text{Te}_{40}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{60}\text{Te}_{30}$ nejsou zcela fotostabilní. Dochází k rozdílům v indexu lomu a/nebo hodnotě optické šířky zakázaného pásu energií exponovaných a temperovaných vrstev. Laser o vlnové délce 1342 nm neprokázal fotostabilitu tenkých vrstev série ~300 nm u složení $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{10}\text{As}_{30}\text{Te}_{60}$ a $\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Te}_{50}$ a u série ~1000 nm pouze pro tenké vrstvy $\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$. Opět docházelo k rozdílům v indexu lomu a/nebo hodnotě optické šířky zakázaného pásu energií pro exponované a temperované vrstvy. Posledním laserem použitým pro expozice byl laser o vlnové délce 1550 nm. Tenké vrstvy série ~1000 nm o složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ jako jediné prokázali fotostabilitu. Po temperaci a expozici docházelo pouze k minimálním změnám indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu energií. Z výsledků vyplývá, že největší známky fotostability vykazovalo složení $\text{Ge}_{20}\text{As}_{20}\text{Te}_{60}$ pro obě série tenkých vrstev. Fotostabilní tenké vrstvy mají potenciální využití v oblasti infračervené optiky.

SEZNAM LITERATURY

- [1] M. Frumar, *Chemie pevných látek I*, VŠCHT, Pardubice, 1992.
- [2] M. A. Popescu, ed., *Non crystalline chalcogenides*, Kluwer academic, 2000.
- [3] A. V. Kolobov, ed., *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*, Wiley-VCH GmbH and Co. KGaA, 2003.
- [4] L. Eckertová, ed., *Fyzika tenkých vrstev*, SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha, 1973.
- [5] S. Slang, P. Janicek, K. Palka, and M. Vlcek, *Optical Materials Express* 6 (2016) 1973.
- [6] R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1908.
- [7] K. V. A. A. R. Barik, R. Naik, R. Ganesan, G. Yang, D. Zhao, H. Jain a K. Shimakawa, *Optics express* 19 (2011)
- [8] S. B. F. Xia, H. Wang, W. Hua, H. Zeng, X. Zhang a G. Chen, *Journal of non-crystalline solids* 354 (2008)
- [9] M. A. Abdel-Rahim, M. M. Hafiz, M. M. El-Nahass, and A. M. Shamekh, *Physica B* 387 (2007) 383.
- [10] S. R. Ovshinsky, *Journal of Non-Crystalline solids* 141 (1992) 200.
- [11] S. R. Elliott, *Materials science and technology*, VCH Weinheim, 1991.
- [12] H. Hisakuni and K. Tanaka., *Science* 270 (1995) 974.
- [13] A. Zakery and S. R. Elliott, *Journal of Non-Crystalline Solids* 08 (2003)
- [14] J. S. Sanghera and I. D. Aggarwal, *Journal of Non-Crystalline Solids* 256 (1999) 6.
- [15] G. J. Adriaenssens, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., 2001, p. 283.
- [16] J. Tauc, *Journal of Non-Crystalline Solids* 8-10 (1972) 569.
- [17] N.F. Mott and E. A. Davis, eds., *Elektronové procesy v nekystalických látkách*, Jednota československých matematiků a fyziků, Praha, 1974.
- [18] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic ellipsometry and reflectometry*, John Wiley and sons, inc., Canada, 1999.
- [19] P. Němec, S. Zhang, V. Nazabal, K. Fedus, G. Boudebs, A. Moreac, M. Cathelinaud, and X.-H. Zhang., *Optics Express* 18 (2010) 22944.
- [20] K. Tanaka, *Journal of Non-Crystalline Solids* 35&36 (1980) 1023.
- [21] V. Pamukchieva and E. Savova., *Thin Solid Films* 347 (1999) 226.

- [22] D. Arsova, V. Pamukchieva, E. Vateva, and E. Skordeva., *Journal of Material Science - Materials in Electronics* 14 (2003) 835.
- [23] P. Loeffler, T. Schwarz, H. Sautter, and D. Lezal., *Journal of Non-Crystalline Solids* 234 (1998) 526.
- [24] S. R. Elliot, *Journal of Non-Crystalline Solids* 81 (1986) 71.
- [25] J. Teteris, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 4 (2002) 687.
- [26] V. Lyubin, M. Klebanov, M. Mitkova, and T. Petkova, *Journal of Non-Crystalline Solids* 227 (1998) 739.
- [27] V. I. Mikla and I. P. Mikhalko., *Journal of Non-Crystalline Solids* 180 (1995) 236.
- [28] M. Frumar, A. P. Firth, and A. E. Owen., *Journal of Non-Crystalline Solids* 59-6 (1983) 921.
- [29] G. Yang, H. S. Jain, A. T. Ganjoo, D. H. Zhao, Y. S. Xu, H. D. Zeng, and G. R. Chen, *Optics Express* 16 (2008) 10565.
- [30] Y. Kuzukawa, A. Ganjoo, K. Shimakawa, and Y. Ikeda., *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties* 79 (1999) 249.
- [31] R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solid*, John Willey, New York, 1983.
- [32] M. Vlček and M. Frumar., *Journal of Non-Crystalline Solids* 97-98 (1987) 1223.
- [33] M. Vlček, M. Frumar, and A. Vidourek., *Journal of Non-Crystalline Solids* 90 (1987) 513.
- [34] P. Němec, ed., *Příspěvek ke studiu chalkogenidových skel a amorfních chalkogenidových tenkých vrstev*, Univerzita Pardubice, 2005.
- [35] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, London and New York, 1974.
- [36] M. Frumar, Z. Černošek, J. Jedelský, B. Frumarová, and T. Wágner., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 3 (2001) 177.
- [37] Q. M. Liu and F. X. Gan., *Materials Letters* 53 (2002) 411.
- [38] K. Tanaka, *Thin Solid Films* 66 (1980) 271.
- [39] A. V. Kolobov, B. T. Kolomietz, V. M. Lyubin, N. Sebastian, M. A. Tagirdzhanov, and T. Haito., *Fizika Tverdogo Tela* 24 (1982) 1062.
- [40] P. Hawlova, F. Verger, V. Nazabal, R. Boidin, and P. Nemeč, *Scientific Reports* 5 (2015)
- [41] K. Shimakawa, N. Yoshida, A. Ganjoo, Y. Kuukawa, and J. Singh, *Philosophical Magazine Letters* 77 (1998) 153.

- [42] K. Tanaka, *Journal of Non-Crystalline Solids* 266 (2000) 889.
- [43] C. Y. Yang, M. A. Paesler, and D. E. Sayers, *Physical Review B* 36 (1987) 9160.
- [44] G. Chen, H. Jain, M. Vlcek, and A. Ganjoo, *Physical Review B* 74 (2006)
- [45] P. Hawlová, M. Olivier, F. Verger, V. Nazabal, and P. Němec, *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3860.
- [46] R. Pinto, *Thin Solid Films* 7 (1971) 391.
- [47] S. Prakash, S. Asokan, and D. B. Ghare, *Journal of Physics D: Applied Physics* 29 (1996) 2004.
- [48] R. M. Mehra, A. Pundir, A. Kapoor, and P. C. Mathur, *Journal Optics* 27 (1996) 139.
- [49] S. Marian, D. Tsiulyanu, and H.-D. Liees, *Sensors and Actuators B* 78 (2001) 191.
- [50] S. Sen, S. Soyer Uzun, C. J. Benmore, and B. G. Aitken, *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010) 405401 (9pp).
- [51] H. Krebs and P. Fischer, *Discussions of the Faraday Society* 50 (1970)
- [52] R.A. Ligeró, J. Vazquez, P. Villares, and R. Jiménez-Garay, *Materials Letters* 5 (1987)
- [53] K. Ramesh, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2045.
- [54] R.A. Ligeró, J. Vazquez, P. Villares, and R. Jiménez-Garay, *Materials Letters* 8 (1989)
- [55] J. Vazquez, C. Wagner, P. Villares, and R. Jiménez-Garay, *Materials Chemistry and Physics* 58 (1999) 187.
- [56] J. A. Savage, *Journal of Materials Science* 6 (1971) 964.
- [57] L. Aldon, P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, and J. C. Jumas, *Chalcogenide Letters* 7 (2010) 187.
- [58] S. Sen, E. L. Gjersing, and B. G. Aitken, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2083.
- [59] A. Srinivasan, K. N. Madhusoodanan, and E. S. R. Gopal, *Philosophical Magazine B* 65 (1992) 99.
- [60] L. Calvez, Z. Y. Yang, and P. Lucas, *Physical Review Letters* 101 (2008) 177402.
- [61] D. A. P. Bulla, R. P. Wang, A. Prasad, A. V. Rode, S. J. Madden, and B. Luther-Davies, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 96 (2009) 615.
- [62] S. H. Mohamed, M. M. Wakkad, A.M. Ahmed, and A. K. Diab, *The European Physical Journal Applied Physics* 34 (2006) 165.

- [63] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager, E. E. Haller, I. Miotkowski, A. K. Ramdas, C. H. Su, I. K. Sou, R. C. C. Perera, and J. D. Denlinger, *Physical Review B* 67 (2003) 035207.
- [64] S. M. Green and e. al., *PLD of thin films*, J. Wiley, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [65] F. Gontad, A. Lorusso, A. Klini, A. Manousaki, A. Perrone, and C. Fotakis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 799 (2015) 70.
- [66] C. S. Casari, C. S. Giannuzzi, and V. Russo, *Carbon* 104 (2016) 190.
- [67] L. Duta, G. E. Stan, H. Stroescu, M. Gartner, M. Anastasescu, Zs. Fogarassy, N. Mihailescu, A. Szekeres, S. Bakalova, and I. N. Mihailescu, *Applied Surface Science* 374 (2016) 143.
- [68] E. Svoukis, C. N. Mihailescu, V. H. Mai, O. Schneegans, K. Breza, C. Lioutas, and J. Giapintzakis, *Applied Surface Science* 381 (2016) 22.
- [69] B. Li, Q. Liu, Y. Zhang, Z. Liu, and L. Geng, *Journal of Alloys and Compounds* 680 (2016) 343.
- [70] K. Miriyala and R. Ramadurai, *Materials Letters* 178 (2016) 23.
- [71] Y. Wang, R. Medwal, N. Sehdev, B. Yadian, T. L. Tan, P. Lee, A. Talebitaher, U. Ilyas, R. V. ramanujan, Y. Huang, and R. S. Rawat, *Applied Surface Science* 288 (2014) 381.
- [72] P. Němec and M. Frumar., *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 5 (2003) 1047.
- [73] A. Gupta, *PLD of thin films*, J. Willey, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [74] C. Maddi, F. Bourquard, T. Tile, A.-S. Loir, C. Donnet, F. Garrelie, V. Barnier, K. Wolski, P. Fortgang, N. Zehani, M. Braiek, F. Lagarde, C. Chaix, N. Jaffrezic-Renault, T. C. Rojas, and J. C. Sánchez-López, *Diamond and Related Materials* 65 (2016) 17.
- [75] M. Frumar, B. Frumarová, P. Němec, T. Wágner, J. Jedelský, and M. Hrdlička, *Journal of Non-Crystalline Solids* 11 (2006) 544.
- [76] M. Frumar , P. Němec , B. Frumarová, and T. Wágner, Vol. 2, INOE Publishing House, 2005.
- [77] J. A. Greer, *PLD of thin Films*, J. Willey, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [78] J. T. Cheung, *PLD of thin films*, J. Wiley, Intersci. Publ., New York, 1994.
- [79] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Third Edition, Taylor & Francis Inc., London, New York, 2001.

- [80] I. R. Lewis and H. G. M. Edwards, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2001.
- [81] E. W. Nuffield, X-Ray Diffraction Methods, Wiley, New York, 1966.
- [82] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [83] J. H. Gross, Mass Spectrometry: A Textbook, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [84] K. Sládková, J. Houška, and J. Havel, Rapid Communications in Mass Spectrometry 23 (2009) 3114.
- [85] R. M. Besancon, The Encyclopedia of Physics, Third Edition, Springer Science, Business Media, New York, 1990.
- [86] K. L. Mittal, Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 6, VSP, London, Boston, 2009.
- [87] D. K. Owens and R. C. Wendt, Journal of Applied Polymer Science 13 (1969) 1741.
- [88] S. Morita, F. J. Geissibl, E. Meyer, and R. Wiesendanger, Noncontact Atomic Force Microscopy, Volume 3, Springer, Switzerland, 2015.
- [89] J. C. Lindon, G. E. Trauter, and J. L. Holenes., Academic Press, London, 2001.
- [90] H. Fujiwara, ed., Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, John Wiley & Sons, 2007.
- [91] P. Němec, V. Nazabal, and M. Frumar., Journal of Applied Physics 106(2) (2009) 023509.
- [92] Z. Dong, S. Gao, H. Huang, R. Kang, and Z. Wang, International Journal of Advanced Manufacturing Technology 83 (2016) 1231.
- [93] P. Khan, H. Jain, and K. V. Adarsh, Scientific Reports 4 (2014)
- [94] K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, G. A. Voyiatzis, A. V. Kolobov, M. Ribes, and J. Tomigana, Journal of Physics-Condensed Matter 18 (2006) 965.
- [95] A. S. Pine and G. Dresselhaus, Physical Review B 4 (1971) 356.
- [96] M. H. Brodsky, J. E. Smith, Y. Yacoby, and R. J. Gambino, Physica Status Solidi B-Basic Research 52 (1972) 609.
- [97] E. F. Steigmeier and G. Harbeke, Solid State Communications 8 (1970) 1275.
- [98] I. Voleska, J. Akola, P. Jovari, J. Gutwirth, T. Wagner, T. Vasileiadis, S. N. Yannopoulos, and R. O. Jones, Physical Review B 86 (2012)
- [99] T. D. Mel'nichenko, V. I. Fedelezh, T. N. Mel'nichenko, D. S. Sanditov, S. S. Badmaev, and D. G. Damdinov, Glass Physics and Chemistry 35 (2009) 32.

- [100] D. S. Sanditov and G. M. Bartenev, *Physical Properties of disordered Structures*, Novosibirsk: Nauka, 1982.
- [101] J. Frenkel, *The Kinetic Theory of Liquids*, Leningrad: Nauka, 1975.
- [102] K. Sutorová, P. Hawlová, L. Prokeš, P. Němec, R. Boidin, and J. Havel, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 29 (2015) 408.

5. ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Amorfní chalkogenidové tenké vrstvy Amorphous chalcogenide thin films
Autor práce	Ing. Petra Hawlová
Vedoucí práce	prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
Rok obhajoby	2017
Anotace	Disertační práce se zabývá přípravou a studiem objemových materiálů a amorfních tenkých vrstev systému Ge-As-Te. Tenké vrstvy byly připraveny technikou pulzní laserové depozice. Připravené tenké vrstvy a objemové vzorky byly studovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově-disperzním rentgenovým analyzátozem, Ramanovou spektroskopií, rentgenovou difrakcí, mikroskopií atomárních sil, diferenční skenovací kalorimetrií, hmotnostní spektrometrií LDI-TOF MS, měření povrchového napětí metodou přisedlé kapky a měření hustoty hydrostatickou metodou. Pomocí spektrální elipsometrie s proměnným úhlem dopadu byla studována fotostabilita vrstev jak v reverzibilním, tak i v ireverzibilním režimu.
Klíčová slova	amorfní chalkogenidy, GeAsTe, fotoindukované jevy, fotostabilita, pulzní laserová depozice, spektrální elipsometrie