

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

STUDIUM VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ A STRUKTURY
OBJEMOVÝCH NEKRYSTALICKÝCH MATERIÁLŮ
A TENKÝCH FILMŮ

Ing. Martina Vlasová

Školitel: doc. Ing. Eva Černošková CSc.

DISERTAČNÍ PRÁCE

2023

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY OF SELECTED PROPERTIES
AND STUCTURE OF BULK NON-CRYSTALLINE
MATERIALS AND THIN FILMS

Ing. Martina Vlasová

Supervisor: doc. Ing. Eva Černošková CSc.

DOCTORAL DISSERTATION

2023

Prohlašuji:

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 23.1. 2023

Martina Vlasová

Poděkování

Mé velké poděkování patří především vedoucí disertační práce doc. Ing. Evě Černoškové, Csc. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a podporu v průběhu zpracování. Ráda bych také poděkovala za pomoc při měření a zpracování výsledků prof. Ing. Zdeňku Černoškovi, CSc. a doc. Rosenu Todorovovi. Nemalé poděkování patří mé rodině za umožnění sepsování práce.

SOUHRN

Disertační práce je zaměřena na charakterizaci vlastností chalkogenidových skel a tenkých vrstev, které jsou obecně studovány pro využití především v oblasti optiky, elektroniky a mikroelektroniky. Z připravených objemových skel systémů $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ byly metodou termického napařování připraveny tenké filmy, které byly charakterizovány a studovány.

K charakterizaci získaných objemových vzorků i tenkých filmů byla použita řada metod. Pomocí rentgenové difrakční analýzy byla zjišťována nepřítomnost krystalické fáze. Složení objemových vzorků skel a tenkých filmů bylo kontrolováno pomocí energiově disperzní analýzy. Struktura připravených objemových skel a tenkých filmů byla popsána a rovněž pomocí Ramanovy spektroskopie. U připravených chalkogenidových skel byla určena teplota skelné transformace, která souvisí s rigiditou systému. Důležitými parametry byly i zjištěné optické vlastnosti tenkých filmů.

Rovněž bylo studováno stárnutí tenkých filmů za různých experimentálních podmínek. Jako modelový tenký film byl připraven a studován tenký film o složení $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$. Toto složení bylo vybráno s ohledem na jeho snadnou přípravu a aplikovatelnost. Důvodem tohoto studia byl fakt, že stárnutí tenkých filmů rozhodujícím způsobem ovlivňuje jejich aplikovatelnost.

Zjištěná experimentální data jsou diskutována pomocí publikovaných výsledků.

Klíčová slova

amorfni chalkogenidy, tenké vrstvy, tepelné napařování, tepelné vlastnosti, optické vlastnosti, struktura

SUMMARY

The dissertation is focused on the characterization of the properties of chalcogenide glasses and thin films, which are generally studied for their use mainly in the field of optics, electronics, and microelectronics. Thin films were prepared from the prepared bulk glasses with the composition of glassy systems: $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ by the thermal evaporation method. Samples were characterized, and their properties were studied.

Several methods were used to characterize the obtained bulk samples and thin films. The absence of a crystalline phase was determined by X-ray diffraction analysis. The composition of bulk samples of glasses and thin films was checked using energy dispersive analysis. The structure of the prepared bulk glasses and thin films was described using mainly Raman spectroscopy. For the prepared chalcogenide glasses, the glass transformation temperature was determined, which is related to the rigidity of the system. The determined optical properties of thin films were also important parameters.

Aging of thin films under different experimental conditions was also studied. A thin film with the composition $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$ was prepared and studied as a model thin film. This composition was chosen because of its easy preparation and applicability. The reason for this study was the fact that the aging of thin films decisively affects their applicability.

The obtained data found are discussed using the published results.

Keywords

amorphous chalcogenides, thin films, thermal evaporation, thermal properties, optical properties, structure

Obsah

Úvod	9
Cíl práce	10
Maim aim	11
1 Teoretická část	12
1.1 Chalkogenidová skla – objemové vzorky	12
1.2 Sklotvornost chalkogenidových skel, objemových vzorků.....	16
a tenkých filmů.....	16
1.2.1 Skla systému Ge-Se-As	17
1.2.2 Skla systému Ge-Se-In	17
1.2.3 Skla systému Ge-Se-Te	18
1.3 Metody přípravy chalkogenidových skel	19
1.4 Aplikace chalkogenidových skel	20
1.5 Metody přípravy tenkých filmů.....	21
1.5.1 Fyzikální metody přípravy tenkých filmů	21
1.5.1.1 Termické napařování.....	21
1.5.1.1.1 Vakuové – termické napařování	21
1.5.1.1.2 Metoda mžikového napařování	23
1.5.1.1.3 Napařování pomocí svazku elektronů.....	24
1.5.1.2 Napařování	24
1.5.2 Chemické metody přípravy tenkých filmů	24
1.5.2.1 Termické nanášení tenkých filmů	24
1.5.2.2 Nanášení tenkých filmů z roztoku	24
1.5.2.2.1 Metoda spin coating	25
1.5.3 Aplikace tenkých filmů	25
Metody studia objemových vzorků a tenkých filmů	26
1.5.4 Struktura amorfních látek a pásový model.....	26
1.5.5 Optické vlastnosti chalkogenidových skel	28

1.5.5.1	Optická propustnost chalkogenidových skel	29
1.5.2.1.1	Index lomu chalkogenidových skel	31
1.5.6	Určování tloušťky a plochy vzorku	32
1.5.7	Ramanova spektroskopie	33
1.5.8	Termické vlastnosti chalkogenidových skel	33
1.5.9	Skenovací Elektronová mikroskopie (SEM) a energiově disperzní mikroanalýza (EDX)	34
1.5.10	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	35
1.5.11	Nukleární magnetická rezonance (NMR)	36
1.5.12	Optická tenziometrie, měření smáčivosti	38
1.5.13	Elipsometrie	39
1.6	Porovnání některých vlastností objemových vzorků a tenkých filmů	41
2	Experimentální část	43
2.1	Příprava studovaných materiálů	43
2.1.1	Čištění ampulí	43
2.1.2	Příprava substrátu pro napaření tenkých filmů	43
2.1.3	Výchozí suroviny	43
2.1.3.1	Čištění arsenu	43
2.1.4	Syntéza objemových vzorků	44
2.1.5	Příprava tenkých filmů	46
2.2	Charakterizace připravených objemových vzorků a tenkých filmů	47
2.2.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	47
2.2.2	Skenovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza	47
2.2.3	Ramanova spektroskopie	48
2.2.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie	48
2.2.5	Optické vlastnosti	49
3	Vybrané výsledky a diskuse	50
5	Seznam zkratk a symbolů	63
6	Literatura	65
7	Příloha – komentované publikované práce	68

Úvod

Nekrystalické chalkogenidy, objemové vzorky a tenké filmy, jsou předmětem intenzivnějšího zájmu již asi od roku 1965, kdy byla B. T. Kolomijcem a jeho spolupracovníky [1] pozorována na některých sklech na bázi $\text{As}_2(\text{S,Se})_3$ teplotní závislost elektrické vodivosti typická pro vlastní polovodiče a tedy existence zakázaného pásu energií (E_g). Základními sklotvornými prvky chalkogenidových skel jsou atomy chalkogenu (S, Se, Te) v kombinaci s prvky obvykle IV. a V. skupiny periodického systému, zejména Ge, As, Sb.

Chalkogenidová skla jsou obvykle připravována chlazením taveniny a vlastnosti jsou závislé nejen na chemickém složení, ale i na způsobu chlazení. Rychlost chlazení ovlivňuje uspořádání na střední vzdálenost a výrazně ovlivňuje např. strukturu skel. Při velmi vysokých rychlostech chlazení dochází ke vzniku tuhé fáze velmi rychlou kondenzací plynné fáze, a může docházet i k modifikaci uspořádání na krátkou vzdálenost.

Chalkogenidová skla jsou kovalentní polovodiče, jejichž vazebné uspořádání se řídí 8-N pravidlem [2]. To znamená, že například atomy Ge poskytují do vazby 4 valenční elektrony, atomy As, Sb 3 p-valenční elektrony a atomy chalkogenu (S, Se) poskytují do vazby jen 2 p-valenční elektrony, s-elektrony As, Sb vstupují do vazby zcela výjimečně, s-elektrony chalkogenů prakticky do vazby nevstupují a zbylé 2 p-elektrony chalkogenů tvoří nevazebný elektronový pár, který u chalkogenem bohatých nebo formálně stechiometrických skel tvoří vrchol valenčního pásu. Skutečnost, že uspořádání na krátkou vzdálenost u chalkogenidových skel a tenkých amorfních filmů chalkogenidů je podobné jako u odpovídajících krystalů znamená, že elementární strukturní entity tvořící prostorovou síť skla nebo filmy jsou např. GeS_4 tetraedry, AsS_3 pyramidy, které v závislosti na chemickém složení jsou vzájemně spojeny vrcholy nebo hranami pyramid či tetraedrů [2].

Chalkogenidová skla ve formě objemových vzorků se používají pro výrobu čoček pro zobrazování v infračervené oblasti (noční vidění, termovize), dále pro výrobu difrakčních mřížek, vlnodů, optických vláken i ve zdravotnictví (mikrochirurgie).

Pokud se týká chalkogenidových tenkých filmů, řadu chemických a fyzikálních vlastností lze ovlivnit ozářením světlem o vhodné vlnové délce a vhodné intenzitě. Důležité aplikace tenkých filmů jsou v oborech optoelektroniky a pro optický záznam informací (CD, DVD a Blu-ray disky) [3].

Cíl práce

Hlavním cílem disertační práce bylo připravit chalkogenidová skla tří systémů: $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ v dostupném koncentračním rozmezí daném oblastí tvorby skla objemových vzorků a tenkých filmů. Z objemových vzorků připravit odpovídající tenké filmy metodou tepelného odpařování. Jak objemové vzorky, tak tenké filmy charakterizovat vybranými metodami.

Pozornost věnovat také procesu stárnutí tenkých filmů. Jako modelový systém pro studium stárnutí použít tenký film o složení $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$.

Práce obecně zaměřit na použitelnost studovaných systémů z hlediska jejich zajímavých optických vlastností a použitelnosti.

Maim aim

The main aim of the dissertation was to prepare chalcogenide glasses of three systems: $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{As}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{In}_x$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ in the available concentration range given by the area of the glass formation of bulk sample. The corresponding thin films prepared using the thermal evaporation method. Both bulk samples and thin films characterize by selected methods. Attention paid to the aging process of thin films.

As a model system for the aging used thin film with the composition $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$.

The work generally focused on the usability of the studied systems in terms of their interesting optical properties and applicability.

1 Teoretická část

Látky se mohou vyskytovat v krystalické nebo nekrystalické podobě. Základní rozdíl mezi krystalickou a nekrystalickou látkou je ve strukturním uspořádání a strukturní symetrii, která určuje základní vlastnosti.

Nekrystalické látky jsou charakterizovány absencí uspořádání na dlouhou vzdálenost a zachováním geometrické uspořádanosti na střední a krátkou vzdálenost [4]. Nekrystalické látky zachovávají v rozličném stupni základní strukturní rysy původní fáze, ze které vznikly v procesu přípravy. Tuto vlastnost použil Roy [5] ke klasifikaci nekrystalických látek, které rozdělil na amorfizované tuhé látky (vznikající účinkem mechanického působení, interakcí s vysokoenergetickými částicemi-neutrony, γ -zářením atd.), gely (připravené z roztoků metodou sol-gel), tenké amorfnní vrstvy a prášky (vznikající depozicí plynné fáze) a skla (vznikající chlazením taveniny za vhodných podmínek).

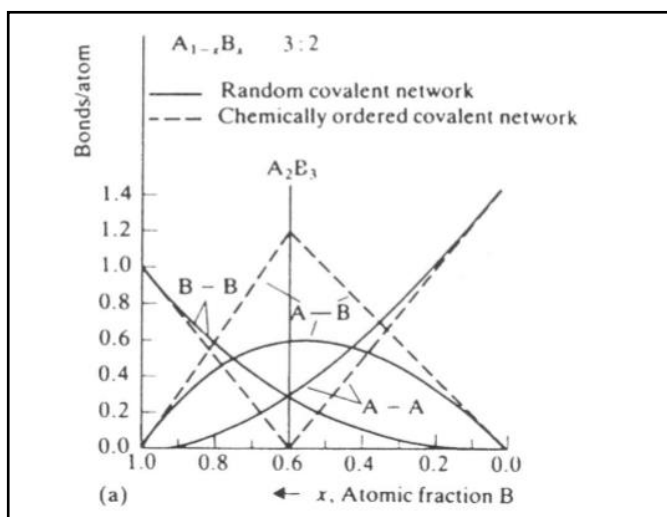
1.1 Chalkogenidová skla – objemové vzorky

Chalkogenidová skla jsou sloučeniny obsahující jeden nebo více prvků z VI. a skupiny periodické soustavy prvků, konkrétně S, Se a Te, tím se řadí mezi skla neoxidová. Tyto sloučeniny mohou být jednosložkové (S, Se), binární (např. S-Te, Ge-Se, As-S, apod.), ternární (např. Ge-As-Se, Ge-Te-Se, atd.) i vícesložkové (např. Ge-Te-Sb-S). V chalkogenidových sklech se atomy chalkogenů nejčastěji kombinují s prvky IV-A a V-A skupiny periodické soustavy prvků [4].

Obecně se chalkogenidová skla považují za polovodiče, protože šířka zakázaného pásu energií $E_g \sim 2$ eV, přičemž za polovodiče jsou považovány materiály s $E_g \sim 1-3$ eV. Šířka zakázaného pásu klesá v řadě: S-Se-Te. Na základě rozdílu elektronegativit přítomných atomů patří chalkogenidová skla mezi sloučeniny s kovalentním charakterem vazby. Mají vyšší hustotu než skla oxidová, naproti tomu mikrotvrdot i mechanická pevnost jsou podstatně nižší. Mezi významné vlastnosti chalkogenidových skel patří poměrně velké oblasti sklotvornosti, široká oblast propustnosti v infračervené oblasti a vysoký index lomu [4].

Chalkogenidy ve formě objemových vzorků se nejčastěji připravují z taveniny a následným rychlým ochlazením–zakalením. Syntéza probíhá nejčastěji v zatavených evakuovaných křemenných ampulích. Do křemenné ampule se naváží jednotlivé prvky vysoké čistoty (nejméně 99.999 %). Ampule se poté evakuuje na zbytkový tlak přibližně 10^{-6} Torr. Evakuovaná ampule se zataví a vloží do kývací elektrické pece, ve které je ampule zahřívána nad teplotu nejvýše tajícího prvku [6]. Ampule s taveninou je následně velmi rychle ochlazená – zakalena. Při pomalém chlazení by mohlo dojít k zakrystalování sklovitého materiálu.

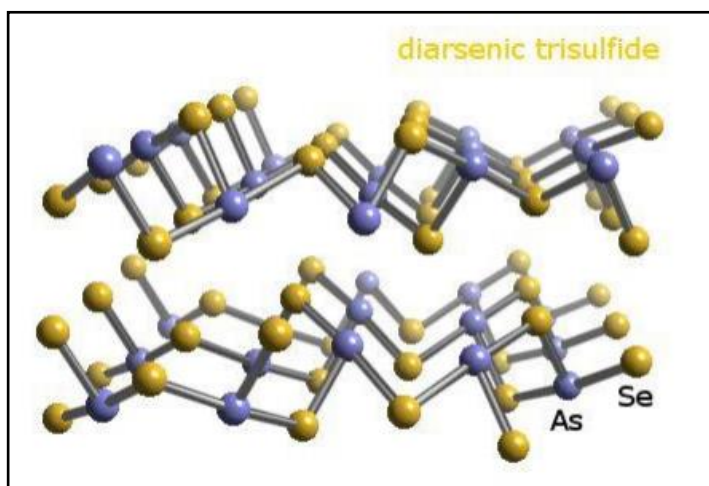
Amorfni struktura skel je popsána různými modely. Pro jednoduchost bývají modely struktury tvořeny pro binární systémy se známými parametry krystalické i amorfni fáze. Patří mezi ně např. model náhodně uspořádané mřížky [7] a model chemicky uspořádané mřížky [7] (Obr. 1). Model chemicky uspořádané mřížky je vhodnější pro popis struktury objemových skel připravených ochlazením taveniny a pro temperované tenké filmy [8].



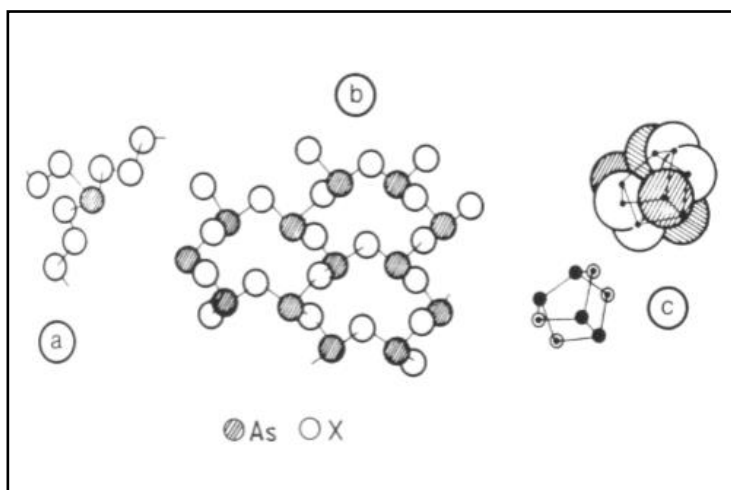
Obr. 1 Model náhodně (plná čára) a chemicky uspořádané mřížky (čárková čára) pro stechiometrickou sloučeninu $A_{(1-x)}B_x$, kde

A-A, B-B jsou homopolární vazby, A-B jsou heteropolární vazby. Osa x představuje koncentraci atomové frakce B. Na ose y je počet vazeb na atom [7].

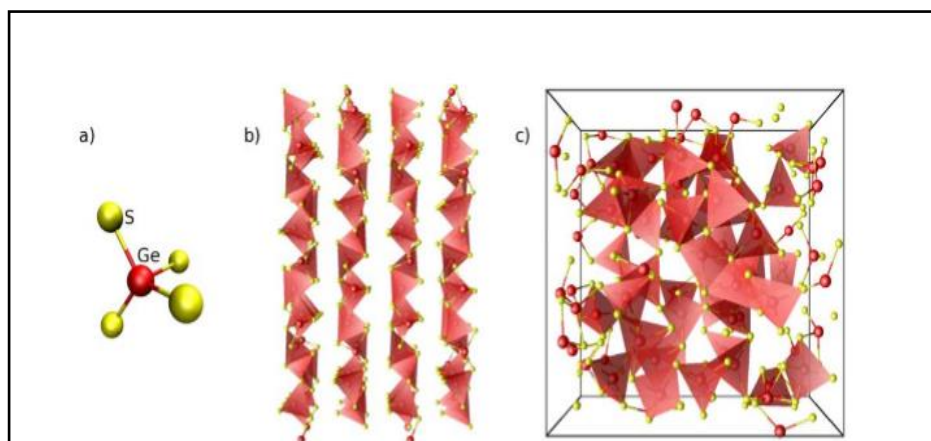
Strukturu skel lze popsat i pomocí modelu molekulárních klastrů [7], který předpokládá existenci určitých stabilních strukturních jednotek, např. trigonálních pyramid AsS_3 v As_2S_3 , resp. AsSe_3 pyramid v As_2Se_3 (Obr. 2, 3), As_4S_4 , As_4Se_4 (Obr. 3c), tetraedrů GeS_4 v GeS_2 (Obr. 4a), které jsou spojeny vrcholy nebo hranami do větších struktur tvořících sklo (Obr. 4c). Tyto strukturní jednotky mohou být ve struktuře skel různě uspořádány např. do vrstev v případě As_2S_3 nebo As_2Se_3 . Mezi vrstvami pak existují slabší Van der Waalsovy vazby. Na rozdíl od krystalů zde není uspořádání na dlouhou vzdálenost. V modelu statisticky uspořádané mřížky je pravděpodobnost výskytu vazby stejná pro vazby homopolární (A-A, B-B) i heteropolární (A-B). Tento model je vhodný pro popis struktury tenkých filmů. Temperací takto připravených filmů může dojít k přeskupení vazeb a změnám vazebných úhlů, k chemickým reakcím mezi atomy a systém se přiblíží chemické rovnováze. Takový systém pak může být popsán modelem chemicky uspořádané mřížky. Ten předpokládá, že heteropolární vazby (A-B) jsou energeticky výhodnější než vazby homopolární (A-A, B-B) a proto i preferované [8; 9].



Obr. 2 Navržená vrstevnatá struktura sklovitého As_2Se_3 [8; 9].



Obr. 3 Model molekulárních klastrů As-X [5], a) pyramida AsX_3 v neuspořádané struktuře, b) struktura krystalického As_2X_3 , c) molekulární klastř As_4X_4 , kde X je chalkogen (S resp. Se) [8; 9].



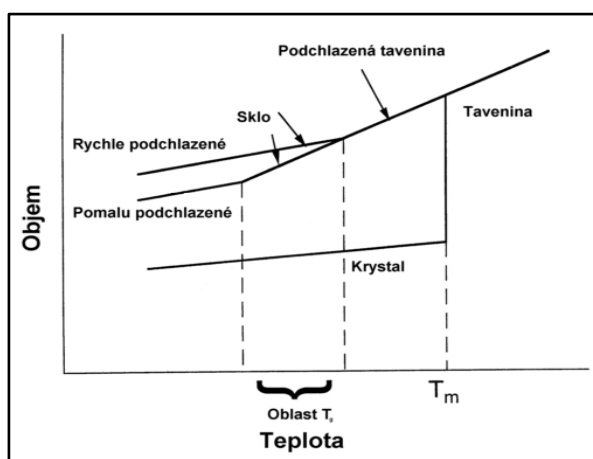
Obr. 4 Navržená struktura sklovitého GeS_2 , a) základní strukturální jednotka – tetraedr GeS_4 , b) struktura krystalického vrstevnatého $\alpha\text{-GeS}_2$, c) struktura amorfního GeS_2 [8; 9].

1.2 Sklotvornost chalkogenidových skel, objemových vzorků

a tenkých filmů

Chalkogenidová skla se nejčastěji připravují ve formě objemových vzorků nebo v tenkých filmů. Oblast sklotvornosti chalkogenidových skel, jak objemových vzorků, tak tenkých filmů závisí obecně na složení a podmínkách přípravy. K faktorům ovlivňujícím výslednou strukturu a tím i fyzikálně-chemické vlastnosti připravených skel patří především rychlost chlazení a čistota vstupních materiálů [10]. Obecně je oblast sklotvornosti tím menší, čím těžší jsou atomy, které sklo tvoří [11]. Na obrázku 5 je schematicky ukázána závislost objemu taveniny na teplotě, vzhledem k teplotě skelné transformace a teplotě krystalizace, pro dvě různé rychlosti chlazení taveniny pro totéž složení. Pomocí tenkých filmů dochází ke zvětšení oblasti sklotvornosti.

Dále obecně platí, že chalkogenidová skla snadněji tvoří systémy s vyšším obsahem chalkogenu [11] a rovněž, že v daném systému se oblast sklotvornosti zvětšuje s rostoucí rychlostí chlazení taveniny. Problém sklotvornosti řeší např. i Philips [12;13] a uvádí, že chalkogeny dobře tvoří binární skla, jejichž střední koordinační číslo r má hodnotu ~ 2.4 .

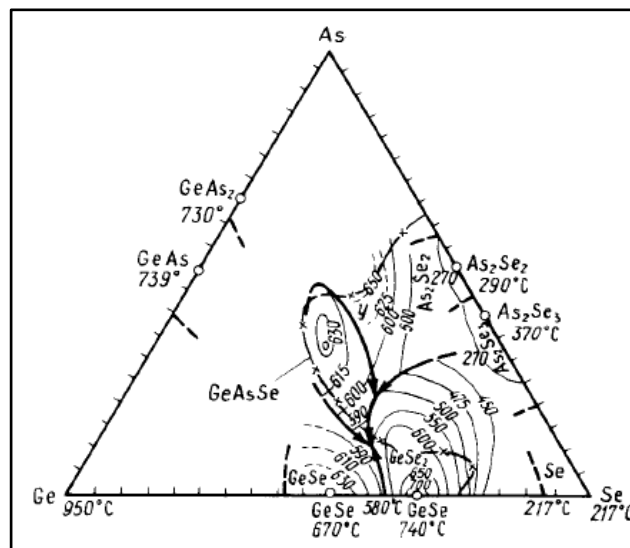


Obr. 5 Teplotní závislost změny objemu sklovitého systému: sklo – podchlazená tavenina [14].

1.2.1 Skla systému Ge-Se-As

Jako základ pro studium, tedy systém, od kterého byla odvozena studovaná skla, bylo zvoleno sklo o složení $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{(70-x)}$. Do tohoto skla byly postupně jako další prvek přidáván arsen, indium nebo tellur, a byla tedy syntetizována a podrobně studována skla ternárních systémů Ge-Se-As, Ge-Se-In a Ge-Se-Te.

Největší oblast sklotvornosti z vybraných ternárních systémů má systém Ge-Se-As [15]. Oblast sklotvornosti je na obrázku 6. S tím souvisí i relativně snadná syntéza objemových vzorků (včetně chlazení na vzduchu), a tím i možnost velká variace možných kombinací jednotlivých atomů [16]. Jednotlivé prvky mají blízké hodnoty elektronegativit, čímž se blíží ideálnímu kovalentnímu systému [17]. Další předností skel tohoto systému je vysoký index lomu, důležitý u hlediska aplikovatelnosti.

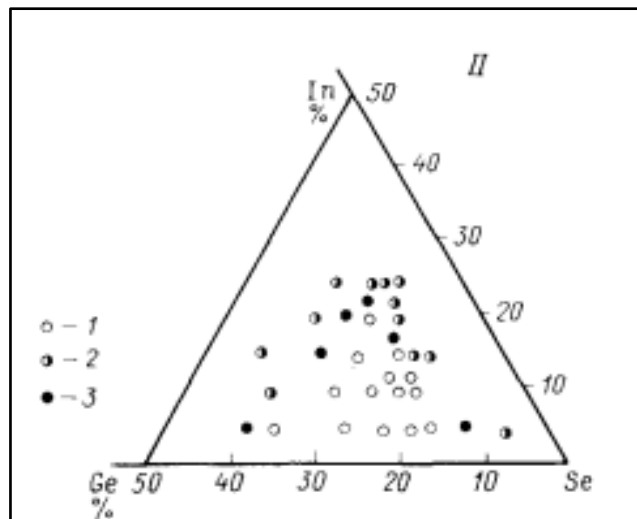


Obr. 6 Oblast sklotvornosti, teploty přípravy a v některých případech i krystalizace skel systému Ge-Se-As [16].

1.2.2 Skla systému Ge-Se-In

Skla systému Ge-Se-In systému vykazují poměrně malou oblast sklotvornosti [15]. Tato skla však mají velmi zajímavé, elektrické a optické vlastnosti. Snazší je, bohužel,

jejich krystalizace, protože se snižující teplotou velmi roste viskozita a tím i pohyblivost strukturních jednotek.

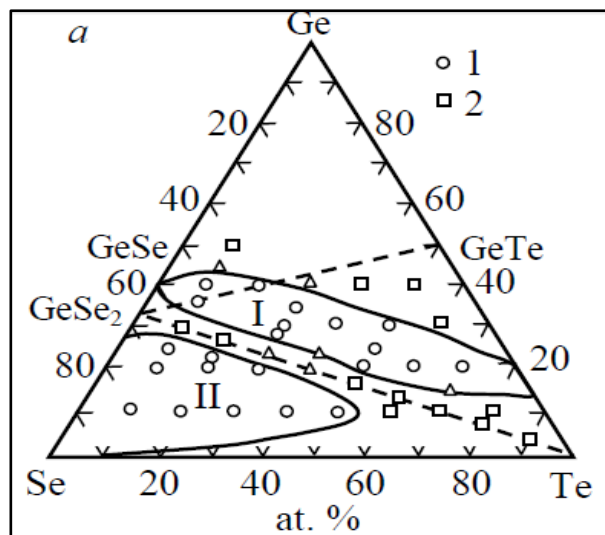


Obr. 7 Oblast sklotvornosti skel systému Ge-Se In, kde prázdná kolečka (fáze 1) představují skelnou fázi, částečně plná kolečka (fáze 2) kde podle rentgenové difrakce došlo k částečnému zakrystalování. Plná kolečka (fáze 3) jsou v práci připravené krystalické vzorky. Je vidět, že částečně plná a plná kolečka vymezují oblast sklotvornosti [15].

1.2.3 Skla systému Ge-Se-Te

Oblastí sklotvornosti skel systému Ge-Se-Te se zabývali autoři [17]. Zjistili, že oblast sklotvornosti skel systému Ge-Se-Te je oproti ostatním studovaným systémům ovlivněna tím, že telluru je polokov. Celá oblast sklotvornosti může být pro zjednodušení rozdělena do dvou částí—dvou trojúhelníků (viz obrázek 8). Oblast označená I je v oblasti s vysokou koncentrací Ge a Te (čárkovaná čára) a je vymezena trojúhelníkem mezi složeními GeSe_2 a GeTe a Te . V oblasti značené II byly pozorovány sloučeniny s přebytkem Se, tedy nadstechimetrické selenem. Tato oblast je tvořena trojúhelníkem, který má ve vrcholech složení GeSe_2 a Se a Te a má jednu stranu trojúhelníka společnou s oblastí sklotvornosti binárního systému Ge–Se. Z této oblasti vyplývá, že nahrazením

20 at.% selenu tellurem v systému GeSe, dochází ke zúžení oblasti sklotvornosti z ternárního na binární systém.



Obr. 8 Oblast sklotvornosti systému Ge-Se-Te rozdělená do dvou podoblastí schematicky vymezených dvěma trojúhelníky [18], podrobnosti viz text disertační práce.

1.3 Metody přípravy chalcogenidových skel

Základním předpokladem každé metody přípravy amorfních materiálů je dostatečně vysoká rychlost chlazení, aby se zabránilo krystalizaci. Krystaly jsou termodynamicky stabilnější, a proto pokud to podmínky umožní, vznikají na úkor amorfní fáze. Rychlost krystalizace podchlazené kapaliny závisí na rychlosti nukleace a přechodu částic přes nově vzniklé fázové rozhraní kapalina-pevná látka. Rychlost krystalizace je silně závislá na teplotě podchlazení a teplotní závislosti viskozit. Čím je vyšší podchlazení, tím rychlost krystalizace prudce klesá.

Nejběžnější metodou přípravy objemových chalcogenidových skel je přímá syntéza z prvků. Prvky o vysoké čistotě se naváží do křemenné ampule, ta se evakuuje na zbytkový tlak až 10^{-6} torrů, zataví a vloží se do pece. Pro lepší homogenizaci taveniny se používá kývací pece. Při dostatečně vysoké teplotě dojde k tání prvků a jejich reakci

v tavenině v zatavené evakuované ampuli. Ampuli je možné po vytažení nechat chladnout pomalu na vzduchu, nebo mnohem rychleji okamžitým ponořením (vhozením) do studené vody či chladícího roztoku. Takto je možné dosáhnout rychlosti chlazení v rozmezí 10^{-2} – 10^3 K.s⁻¹. Touto metodou se běžně připravují objemové vzorky chalkogenidových skel o hmotnosti 1–10 g. Vzorky o vyšší hmotnosti je možné touto metodou také připravit, ale velký objem taveniny se již nemusí ochladit celý stejně rychle. Rychlost chlazení uvnitř vzorku objemového skla může být mnohem nižší než rychlost chlazení u stěn ampule. Následkem toho může být připravený materiál na povrchu amorfni a uvnitř částečně nebo zcela krystalický. Důležité parametry pro metodu přímé syntézy z prvků jsou tedy teplota, při níž probíhá syntéza, rychlost chlazení, množství vzorku a rozměry ampule [19].

1.4 Aplikace chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla našla celou řadu aplikací. Některá chalkogenidová skla obsahují ve své struktuře těžké atomy např. Se nebo Te, což se projevuje posunem absorpční hrany do IČ oblasti [20]. Mají také vyšší index lomu než skla na bázi SiO₂. Některé aplikace jsou proto zaměřeny právě na IČ oblast. Chalkogenidová skla se využívají pro tvorbu jak čoček, optických mřížek, hranolů a jiných optických prvků [11;21]. Ty se připravují například selektivním leptáním v alkalických roztocích nebo fotoindukovanou změnou objemu, která je vyvolána intenzivním laserovým paprskem [21]. Lze je využít také v optoelektronice ve formě optických vláken, např. ve vojenské oblasti a v lékařství [10]. Využití vláken pro přenos signálu na dlouhou vzdálenost je omezena vysokým útlumem řádově desítky až tisíce dB/km při průměru vlákna cca 3 μm [10]. Optická vlákna z chalkogenidových skel se využívají pro přenos signálu na krátkou vzdálenost, v CO₂ laserech v chirurgii jako laserový skalpel nebo pro svařování a řezání [22]. Mezi další aplikace amorfni chalkogenidů lze zařadit využití při tepelné detekci objektů v tepelných zaměřovačích [23] nebo jako antireflexní vrstvy pro IČ optiku [22].

1.5 Metody přípravy tenkých filmů

Vzhledem k tomu, že i v odborné literatuře nepanuje jednotný názor na rozdíl mezi výrazem *vrstva*, *film* a *tenký film*, bude v této práci používáno pro materiály připravené termickým napařováním výraz *tenký film*. Podle jedné z často užívaných „definic“ je *tenký film* vysoce čistý materiál (amorfni, krystalický) o tloušťce mezi 0.1 nm–100 μm deponovaný (napařený, napařovaný atd.) na substrát (sklo, kov, křemík, plast).

Tenké filmy mohou být vodivé, polovodivé nebo nevodivé. Tenké filmy mohou být vodivé, polovodivé nebo nevodivé. Tenký film získává specifické vlastnosti oproti objemovým vzorkům stejného složení, např. vyšší elektrický odpor, ale také zvýšený výskyt strukturních poruch [24]. Tenké filmy se připravují různými technikami. Důležitými vlastnostmi tenkých filmů jsou dobrá adheze k podložce, rovnoměrnost tloušťky, absence povrchových defektů atd. Nejběžnějšími metodami přípravy tenkých filmů je termické (vakuové) napařování, elektronová nebo laserová depozice, napařování případně spin-coating nebo magnetronové napařování a další.

1.5.1 Fyzikální metody přípravy tenkých filmů

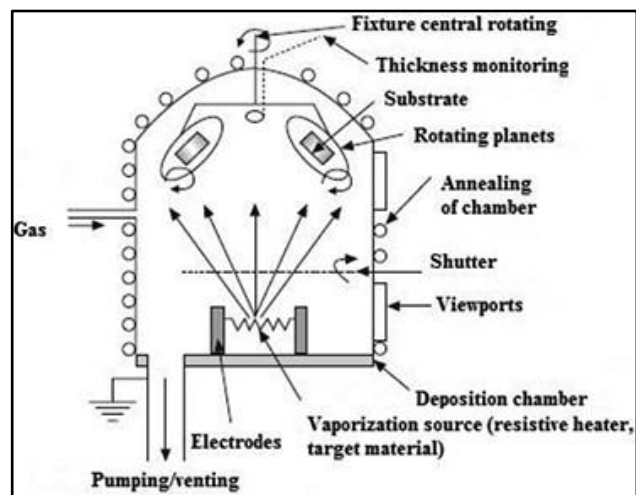
Pro přípravu tenkých filmů metodami fyzikální depozice přes plynnou fázi—physical vapour deposition (*PVD*) je společným znakem depozice vzorku bez chemické reakce mezi zdrojem a substrátem, např. termické napařování a napařování. [25].

1.5.1.1 Termické napařování

1.5.1.1.1 Vakuové – termické napařování

Podstatou vakuového napařování je rychlá kondenzace plynné fáze napařovaného materiálu na podložce–substrátu. Je tak zamezeno vzniku energeticky výhodnějšího krystalického stavu. Tato technika je náročná na parametry vakua vzhledem k závislosti střední volné dráhy částic na tlaku. Je také nutné zajistit čistotu substrátu a vhodnou rychlost napařování. Mezi základními parametry pro posuzování tenkých filmů, jak již bylo řečeno, patří i homogenita. Ta je zajišťována, v případě planetárního napařovacího systému, pomocí rotujících držáků substrátů (obrázek 9). Systém se skládá ze tří

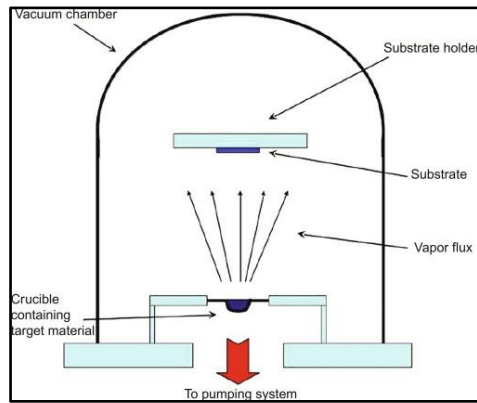
rotujících kopulí nebo pěti rotujících desek nad zdrojem deponované látky. Tyto držáky vzorků vykonávají během vlastního napařování dvojitou rotaci – kolem své osy a zároveň rotují jako celek nad lodičkou se napařovaným materiálem. Tato metoda zajišťuje ideální polohu substrátů vůči zdroji a dosahuje se s ní nejlepší homogenity filmu ($\pm 1\%$). Na kvalitu finálního filmu má vliv i rychlost napařování [24].



Obr. 9 Zjednodušené schéma planetárního napařovacího systému se třemi rotujícími kopulovitými držáky substrátů [26].

Zdroj napařovaného materiálu – objemový vzorek skla – je uložen v tantalové nebo vanadové lodičce a je zahříván nejčastěji odporovou spirálou.

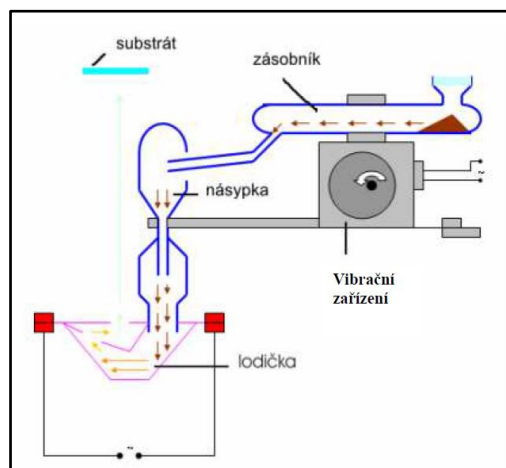
Systém vakuové jednoduché napařovačky (bez rotace) je na schématu na obrázku 10.



Obr. 10 Schéma jednoduchého vakuového napařování [26].

1.5.1.1.2 Metoda mžikového napařování

Metoda mžikového napařování, jinak také nazývaná *flash* metoda je v podstatě modifikované vakuové napařování. Napařovaný materiál je do napařovací lodičky dopravován v malých dávkách v pravidelných intervalech. Výrazně se tak zamezí frakčnímu odpařování jednotlivých prvků z napařovaného materiálu, a proto je tato metoda ideální pro napařování vícesložkových systémů. V ideálním případě je vzorek předehříván na vysokou teplotu, a po styku s odporovou spirálou se okamžitě vypařuje. To přispívá k tomu, že vzorky mají naprosto totožné složení jako napařovaný objemový vzorek a jsou homogenní [25].



Obr. 11 Schéma zařízení pro mžikové napařování [25].

1.5.1.1.3 Napařování pomocí svazku elektronů

Tato metoda – *elektron beam evaporation method (EBE)*-se liší od odporového napařování tím, že kinetická energie je daná urychleným elektronovým svazkem. Druhým rozdílem je to, že lodička bývá chlazená [26].

1.5.1.2 Naprašování

Naprašování je jedna z nejběžnějších metod depozice užívaných pro přípravu tenkých filmů. Její výhody spočívají v lepší adhezi filmu k substrátu. Je rovněž možno připravit tenké filmy z materiálů a slitin o vysoké teplotě tání. V neposlední řadě je depozici možno provádět na větší plochy. Princip této metody spočívá v odebrání naprašovaného materiálu z katody a jeho přenášení plazmou na terčík, který je anodou.

1.5.2 Chemické metody přípravy tenkých filmů

Tyto metody – *chemical vapor deposition (CVD) methods* – spočívají v chemické depozici přes plynnou fázi. Jsou založeny na principu tepelného rozkladu těkavých reaktantů nebo jejich reakci s jinou sloučeninou v plynné fázi. Produkt takové reakce se pak ukládá na substrát v podobě tenkých filmů [26].

1.5.2.1 Termické nanášení tenkých filmů

Metoda *chemical vapor deposition (CVD)* spočívá v termické iniciaci odporovým nebo vysokofrekvenčním ohřevem nebo pomocí infračerveného záření, kdy dochází k reakci plynných sloučenin v těsné blízkosti nebo přímo na vyhřívaném substrátu za vzniku tenkých filmů. Výhodou této metody je hlavně její reprodukovatelnost a výroba čistých a dobře přilnavých tenkých filmů. *CVD* metody se dělí podle tlaku, při kterém se tenké filmy připravují (od *atmospheric pressure (AP CVD)* až po *ultra vacuum (UH CVD)*) [26].

1.5.2.2 Nanášení tenkých filmů z roztoku

Touto metodou se připravují tenké filmy nejen z chalkogenidů ale i například polymerové povlaky (např. polymer + těkavé rozpouštědlo), ochranné kovové povlaky

(např. poniklování), máčení v tavenině roztoku (např. pozinkování, pocínování), nebo elektrolytická depozice katodických/anodických vrstev a další.

1.5.2.2.1 Metoda spin coating

Podstatou této metody přípravy tenkých filmů je nanesení materiálu, ze kterého chceme tenké filmy vytvořit (rozpustit nejlépe v těkavém rozpouštědle) na substrát. Poté se substrát se vzorkem odstředí v centrifuze po definovanou dobu při definovaných otáčkách [24]. Film tak vzniká díky radiálnímu proudění kapaliny v důsledku rotace s postupným odpařováním těkavého rozpouštědla. V poslední části přípravy se některé filmy temperují. Tvorbu filmů metodou *spin coating* ovlivňuje typ rozpouštědla, viskozita roztoku, složení rozpuštěného vzorku, rychlost otáček, doba odstředování, doba temperace a jiné. Tato metoda je používána hlavně z důvodů její technické nenáročnosti. Je hojně používána v mikroelektronice při přípravě tenkých filmů polymerů na křemíkových destičkách, dále pak při mikrolitografii, atd. [27;28].

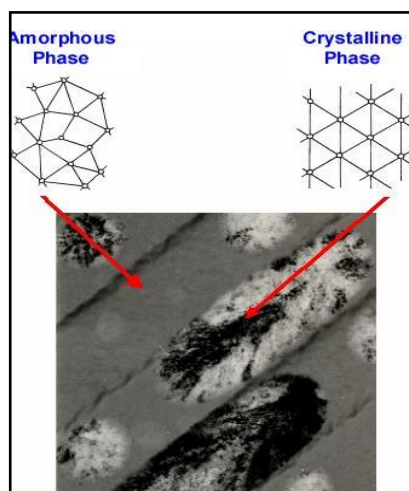
1.5.3 Aplikace tenkých filmů

Obecně se tenké filmy používají pro úsporu materiálu (zmenšení rozměrů) zlepšení některých vlastností, např. optických vlastností, elasticity, snížení elektrické vodivosti atd. a jsou použitelné pro nesčetné množství aplikací, např. tvorba čipů, magnetických disků, jako fotovoltaičné materiály, optický záznam informací, optické vlastnosti v IČ oblasti.

Amorfní tenké filmy mají mnoho vlastností vhodných pro využití při přípravě optických pamětí a při optickém záznamu informací. U optického záznamu informací je požadovaná vysoká rozlišovací schopnost, vysoká hustotu zápisu, možnost přípravy filmů s velkou plochou i přepisovatelnost záznamu. Pro archivaci dat se naopak využívá nevratných fotoindukovaných změn. Existuje snaha vyvinout média na bázi chalkogenidových vrstev, s vysokou hustotou záznamu dat a rychlým přístupem k nim.

Optický záznam informací je založen na tzv. *phase-change* efektu. Tento efekt využívá přechodu mezi dvěma stavy chalkogenidového materiálu, krystalickým a amorfním (viz obrázek 12). Krystalický a amorfní stav mají odlišnou hodnotu optických parametrů i elektrického odporu a oba jsou dostatečně stabilní po dobu života záznamu. Při čtení informací je zjišťován např. odlišný odpor obou fází. Amorfní, stav s vysokým

odporem reprezentuje binární 0 a je způsoben krátkým proudovým impulzem. Krystalický stav, s nižším elektrickým odporem, je stav reprezentuje binární 1.



Obr. 12 Amorfni a krystalická fáze existující při optickém zápisu informací. Obrázek je pořízen pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. V horní části je schematicky ukázán rozdíl ve struktuře amorfni a krystalické fáze [29].

Metody studia objemových vzorků a tenkých filmů

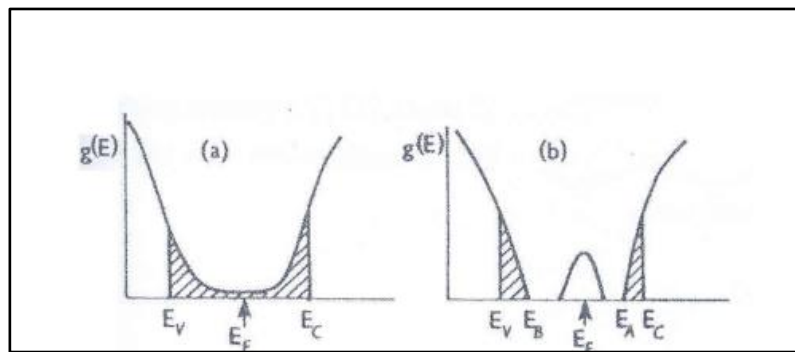
1.5.4 Struktura amorfni látek a pásový model

Základní charakteristikou pevné látky je závislost hustoty stavů $g(E)$, na energii E , viz obrázek 13. Tato závislost je určena uspořádáním na krátkou vzdálenost, ovlivňují ji však také změny v uspořádání druhých a dalších sousedících atomů. Pro amorfni látky je charakteristická ztráta uspořádání na dlouhou vzdálenost, tedy změna uspořádání druhých a dalších sousedů daného atomu. Uspořádání na krátkou vzdálenost (vzdálenost několika mřížkových konstant) však zůstává zachováno. Ze strukturních výzkumů pomocí řady metod (RTG difrakcí a absorpcí, infračervenou a Ramanovou spektroskopií, metodou EXAFS) vyplývá, že skla lze považovat za látky s tzv. *neperiodickou* mřížkou. Základní strukturní entity si zachovávají stejná koordinační čísla jako v krystalických sloučeninách. Energetická struktura chalkogenidových skel si zachovává pásový charakter s pásy dovolených a zakázaných stavů, které mají přibližně stejnou šířku jako u krystalických modifikací daných látek. U amorfni látek jsou však hranice pásů

rozmyté a v zakázaném pásu je různá hustota lokalizovaných stavů. hustoty. To souvisí se fluktuacemi složení, vazebných úhlů a vazebných vzdáleností i prasklých vazeb [30]. Velká hustota lokalizovaných stavů fixuje polohu Fermiho meze E_f blízko středu zakázaného pásu. Proto pro většinu chalkogenidových skel platí, že šířka optického zakázaného pásu E_g^{opt} (v našem případě energie, při které je absorpční koeficient

$\alpha=10^3-10^4 \text{ cm}^{-1}$) je rovna přibližně dvojnásobku aktivační energie elektrické vodivosti E_σ , někdy značené E_g .

Na základě modelů dvojvazné chalkogeny využívají ve vazbě jen dva (z poloviny zaplněné) ze tří p-orbitalů, takže na každém zůstává jeden nevazebný elektronový pár (tzv. *lone-pair*). Orbitaly-s mají nízkou energii, a proto k vazbě nepřispívají. Zaplněné nevazebné p-orbitaly tvoří nejvyšší obsazené stavy valenčního pásu, prázdné protivazebné orbitaly tvoří pás vodivostní [31].



Obr.13 Pásové modely amorfních polovodičů [30] a) model Cohen-Fritzsche-Ovshinského kde E_v je hranice rozprostřených elektronových stavů u hrany valenčního pásu, E_c je hranice rozprostřených elektronových stavů u hrany vodivostního pásu, E_F je poloha Fermiho meze. Vyšrafovaně jsou označeny lokalizované stavy u hran valenčního a vodivostního pásu b) model Motta a Davise předpokládá překryv lokalizovaných stavů za tvorby oddělené Fermiho meze. Šířka lokalizovaných stavů je v porovnání s modelem Cohen-Fritzsche-Ovshinského užší.

1.5.5 Optické vlastnosti chalkogenidových skel

Při dopadu elektromagnetického záření na povrch materiálu dochází především k absorpci, rozptylu a odrazu dopadajícího záření. Energetickou bilanci tohoto jevu můžeme vyjádřit rovnicí (1):

$$I_0 = I_R + I_A + I_T + I_D, \quad (1)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, I_R je intenzita odraženého záření, I_A je intenzita absorbovaného záření, I_T odpovídá intenzitě prošlého záření, I_D je intenzita rozptýleného záření.

Optická reflektivita R je definována rovnicí (2):

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} = \frac{I_R}{I_0}, \quad (2)$$

kde je n index lomu, k je index absorpce. Je-li studovaný materiál dostatečné tloušťky, tj. nejsou-li pozorovány viditelné interference, lze propustnost materiálu T popsat rovnicí (3):

$$T = \frac{(1-R^2) \cdot (1 + \frac{k^2}{n^2})}{\exp(K \cdot d) - R^2 \cdot \exp(-2 \cdot Kd)} = \frac{I_T}{I_0}, \quad (3)$$

kde d je tloušťka vzorku, I_T je intenzita prošlého záření, I_0 intenzita dopadajícího záření, K je absorpční koeficient, který představuje pokles intenzity záření vyvolaný absorpcí záření vzorkem tloušťky $d \sim 1$ cm. Hodnota absorpčního koeficientu K se udává jako výsledek měření v propustné oblasti a platí pro něj vztah:

$$K = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda}, \quad (4)$$

kde λ je vlnová délka dopadajícího záření, k je index absorpce.

Pro charakterizaci optických vlastností tenkých filmů se používá Swanepoelova metoda [32], která vychází z určení poloh interferenčních minim a maxim na křivce

závislosti transmise T na vlnové délce λ v oblasti středně silné a slabé absorpce a ze znalosti optických vlastností (propustnost, index lomu). K interferenčním jevům dochází při průchodu záření o vlnové délce srovnatelné s tloušťkou měřeného vzorku [33].

1.5.5.1 Optická propustnost chalkogenidových skel

Oblast propustnosti záření v látkách je omezena dvěma hranami, krátkovlnnou a dlouhovlnnou. V oblasti krátkých vlnových délek je optická propustnost chalkogenidových skel a tenkých vrstev omezena krátkovlnnou absorpční hranou, která určuje optickou šířku zakázaného pásu (E_g^{opt}). Krátkovlnná absorpční hrana je dána přechody elektronů z lokalizovaných stavů u valenčního do delokalizovaných stavů ve vodivostním pásu. Prakticky u všech chalkogenidových skel je krátkovlnná absorpční hrana rozšířena až do propustné oblasti typickou exponenciální hranou [33-37].

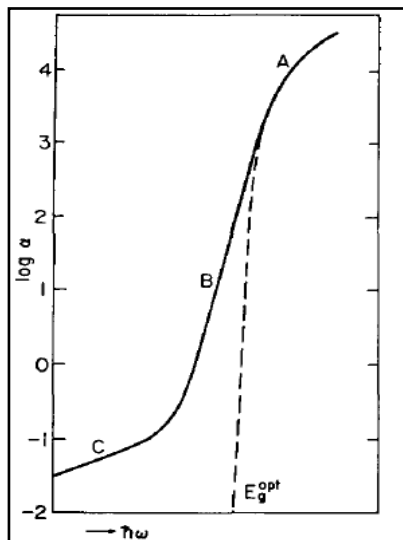
V oblasti krátkovlnné absorpční hrany, kde $k^2 \gg n^2$, přechází rovnice (5) na tvar:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \cdot \exp(-K \cdot d)}{(1 - R)^2 \cdot \exp(-2 \cdot K \cdot d)}, \quad (5)$$

Z rovnice (5) pak získáme vztah pro výpočet absorpčního koeficientu K :

$$K = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R)^2 + [(1 - R)^4 + 4 \cdot R^2 \cdot T^2]^{\frac{1}{2}}}{2 \cdot T}, \quad (6)$$

Nejpřesnější hodnoty absorpčního koeficientu lze ze vztahu získat v takové oblasti energií, kde je součin absorpčního koeficientu a tloušťky vzorku přibližně roven jedné: $K_d \approx 1$. Ze spektrální závislosti absorpčního koeficientu lze určit hodnotu optické šířky zakázaného pásu. U chalkogenidových skel lze podle Tauc [33] rozdělit krátkovlnnou absorpční hranu na tři základní části (A, B, C), viz obrázek 14.



Obr. 14 Krátkovlnná absorpční hrana chalkogenidových skel [33].

Závislost absorpčního koeficientu K na energii $\hbar\omega$ v oblasti krátkovlnné absorpční hrany, pro hodnoty absorpčního koeficientu v oblasti $K \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$, lze popsat vztahem:

$$K(\hbar\omega) \approx (\hbar\omega - E_g^{opt})^r, \quad (7)$$

kde h je Boltzmannova konstanta, ω je frekvence záření. Hodnota exponentu r je pro většinu skel rovna 2. U složitějších sklovitých systémů je tato hodnota rovna 3. Tato část křivky je nazývána *Taucův gap*, který souvisí s optickou šířkou zakázaného pásu E_g^{opt} . Optickou šířku zakázaného pásu lze pak stanovit extrapolací lineární závislosti $(\hbar\omega)^{1/r}$ versus $\hbar\omega$ pro hodnoty $(\hbar\omega)^{1/r} = 0$ [33].

Podobně jako krátkovlnná absorpční hrana závisí také poloha dlouhovlnné absorpční hrany na chemickém složení skla [38;39]. S rostoucí hmotností chalkogenu se poloha dlouhovlnné absorpční hrany posouvá do oblasti nižších energií, tj. delších vlnových délek. Dlouhovlnná absorpční hrana chalkogenidových skel je proto oproti oxidovým sklům posunuta směrem k delším vlnovým délkám. Poloha dlouhovlnné absorpční hrany souvisí s frekvencí vibrací molekul a je dána vztahem:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (8)$$

kde f_0 je frekvence fundamentální vibrace např. atomů A a B, k je silová konstanta chemické vazby a μ je redukovaná hmotnost atomů A a B. Z toho vyplývá, že silná vazba (vysoké k) a nízká atomová hmotnost (nízké μ) vede k vyšším frekvencím těchto vibrací a k posunu dlouhovlnné absorpční hrany ke kratším vlnovým délkám, což je v případě aplikací v IR oblasti nežádoucí. To je také jeden z důvodů proč se pro některé aplikace používají chalkogenidová skla místo oxidových [40].

V oblasti mezi krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou je u chalkogenidových skel poměrně vysoká optická propustnost, která je limitována tzv. *intrinsicým* rozptylem, který je důsledkem lokálních fluktuací složení nebo hustoty, dále tzv. *extrinsicým* rozptylem, jehož příčinou může obsah příměsí, a také tzv. *extrinsicou* absorpcí spojenou s přítomností nečistot, např. - OH skupiny, kyslík, chalkogenodíky a příměsí přechodných prvků [34;41]. Míru *intrinsicého* rozptylu je možné ovlivnit tepelným zpracováním skla, např. rychlostí chlazení nebo teplotami. *Extrinsicý* rozptyl je určen koncentrací příměsí. Optická propustnost závisí také na indexu lomu skla n a na hodnotě absorpčního koeficientu K při dané vlnové délce. Index lomu amorfních chalkogenidů stoupá s rostoucím protonovým číslem atomu chalkogenu, a proto optická propustnost s rostoucím protonovým číslem chalkogenu klesá [41].

1.5.2.1.1 Index lomu chalkogenidových skel

Index lomu je definován jako podíl rychlosti záření ve vakuu a fázové rychlosti v daném prostředí. Index lomu závisí na konkrétní vlnové délce záření. Tento jev je způsoben *disperzí záření* v optickém prostředí. Rychlost záření v prostředí není konstantní, ale je závislá na frekvenci (vlnové délce) záření. Díky tomuto jevu lze např. rozkládat bílé světlo na optických hranolech a mřížkách. Hodnota indexu lomu klesá s rostoucí vlnovou délkou λ [41]. Pro index lomu transparentních materiálů platí tzv. Lorenz – Lorentzův zákon, který udává závislost mezi indexem lomu látky n a její hustotou ρ :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{N}{M} = konst. \quad (9)$$

kde N a M jsou jednotlivé molekulové frakce. Např. pro vzduch a vlnovou délku světla $\lambda = 632,8$ nm je molekulová frakce $N = 4,3465 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ a pro $\lambda = 457,9$ nm se molekulová frakce změní na hodnotu $N = 4,3980 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$. Pro naftalen a vlnovou délku světla $\lambda = 632,8$ nm je molekulová frakce $N = 44,13 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ a pro $\lambda = 457,9$ nm se molekulová frakce změní na hodnotu $N = 46,28 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$.

1.5.6 Určování tloušťky a plochy vzorku

Pro měření optických vlastností je důležité znát přesnou tloušťku vzorku. Tloušťku je možné zjišťovat několika způsoby.

Připravujeme-li tenké filmy napařováním, první možností měření tloušťky může být již při samotné přípravě, a to za pomoci monokrystalu křemíku umístěného v horní části vakuové napařovačky.

Dále je možné tloušťku napařených vrstev stanovit pomocí Swanepoelovy metody [32]. Tato metoda využívá interferenčních jevů, ke kterým dochází při průchodu záření o vlnové délce λ vrstvou o tloušťce d [32;42]. Swanepoelova metoda, jak již bylo řečeno, vychází z určení poloh interferenčních minim a maxim na křivce spektrální závislosti optické propustnosti T na vlnové délce záření λ .

Tloušťku je také možno určit pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) využívá dopadu urychlených elektronů na povrch vzorku a jejich interakcí s ním dochází k odrazení elektronů, jež jsou zachyceny detektorem [43].

Pro určení plochy vzorků lze použít tzv. *prahování*, které patří mezi nejstarší a nejjednodušší segmentační metody. Je to metoda založená na představě, že objekty a pozadí mají rozdílnou úroveň intenzity odrazu. Objekty jsou charakterizovány konstantní odrazivostí povrchu. V takovém případě můžeme využít hodnoty jasu k oddělení objektů od pozadí. V ideálním případě je výstupem metody *prahování* kompletní segmentace na jednotlivé oblasti. V případě nehomogenního vzorku nelze určit jednotný práh, proto se používá tzv. *adaptivní prahování* [44;45].

1.5.7 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie [46] je analytická metoda umožňující zkoumání struktury látek na molekulární úrovni. Tato vibrační metoda umožňuje identifikaci látek, poskytuje informace o složení a prostorovém uspořádání molekul a molekulárních entit [47].

Principem metody je měření rozptýleného záření, které vzniká interakcí monochromatického záření z oblasti viditelné až blízké infračervené, s molekulami vzorku za současné změny jejich vibračních a rotačních stavů [48]. Některé vibrace jsou aktivní jak v IČ, tak v Ramanově spektroskopii. Některé se neprojevují v IČ spektru (nejsou provázeny změnou dipólového momentu), kdežto v Ramanově spektru jsou aktivní (jsou spojené se změnou polarizovatelnosti). Výsledky získané z IČ a Ramanových spekter se doplňují a přinášejí více informací než jednotlivé samostatné metody [49]. Ramanova spektroskopie má celou řadu výhod. Mezi nesporné přednosti této metody patří fakt, že se jedná o nekontaktní a nedestruktivní techniku, která ve většině případů nevyžaduje žádnou nebo pouze minimální přípravu měřených vzorků. Protože je založena na měření rozptýleného záření, je silně závislá na kvalitě měřeného povrchu [48].

1.5.8 Termické vlastnosti chalkogenidových skel

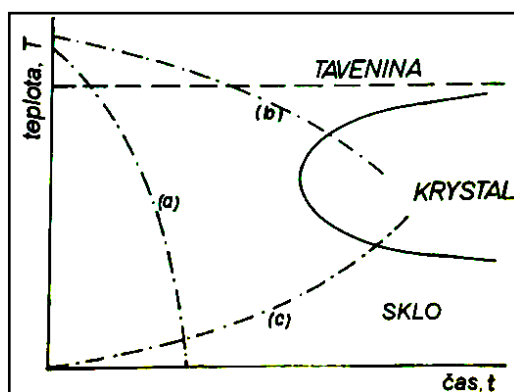
Velmi důležitými parametry při studiu chalkogenidových skel jsou termické vlastnosti, např. teplota skelné transformace T_g , teplota krystalizace T_c a teplota tání T_m .

Skelnému přechodu odpovídá určitý teplotní interval, který charakterizujeme pomocí jedné definované vybrané teploty–teploty skelné transformace. Skelný přechod není považován za materiálovou konstantu. Vedle chemického složení závisí T_g na tepelné historii přípravy skel i na použité experimentální technice (rozdíl např. mezi TMA a DSC) Hodnota T_g výrazně závisí na použité rychlosti měření. Často však bývá extrapolována k nulové rychlosti měření. Změny, ke kterým v oblasti skleného přechodu dochází, jsou doprovázeny změnou makroskopických parametrů, jakými jsou například

tuhost, měrné teplo a koeficient tepelné roztažnosti. Skelný přechod je možno definovat i pomocí viskozity, a to jako teplotu, při které je viskozita $10^{13.3}$ Pa.s [48].

Pokud bereme skelný přechod jako kinetický efekt můžeme z každé podchlazení kapaliny připravit sklo, pokud je rychlost chlazení dostatečně vysoká. Např. pro vodu by musela rychlost chlazení být 10^{12} K s⁻¹, což je jen velmi těžce dosažitelné. Na druhé straně rychlostí chlazení 10^6 K s⁻¹ je možno připravit amorfní kovová skla [50].

Přechody mezi taveninou, sklem a krystalickou fází lze ilustrovat pomocí tzv. TTT diagramů (*Time–Temperature–Transformation*). Příklad je uveden na obrázku 15. Proto, aby vzniklo sklo, musí být křivka chladnutí taveniny (a) tak strmá, aby neprotínala tzv. *nos* křivky krystalické fáze, v obrázku 16 znázorněn plnou čarou. K lokální zpětné krystalizaci může dojít i v již připraveném vzorku, když chladnutí není dostatečně rychlé a rovnoměrné v celém jeho objemu [50].



Obr. 15 Obecný příklad TTT diagramu. Křivka (a) odpovídá chladnutí taveniny. Průběhu krystalizace odpovídá křivka (b), průběhu zpětné krystalizace odpovídá křivka (c). K lokální zpětné krystalizaci může dojít i v již připraveném vzorku, když chladnutí není dostatečně rychlé a rovnoměrné v celém jeho objemu [50].

1.5.9 Skenovací Elektronová mikroskopie (SEM) a energiově disperzní mikroanalýza (EDX)

Důležité výsledky jsou získávány spojením dvou metod a to (SEM) s (EDX). V elektronovém mikroskopu jsou elektrony urychlovány elektrickým polem a fokusovány na povrch vzorku. Povrch vzorku je skenován/snímán po řádcích, ze kterých se skládá

obraz vzorku. SEM využívá k zobrazení vzorku jednak *sekundární elektrony* (přinášejí informace z povrchové vrstvy vzorku, z hloubky méně než několik nanometrů) a jednak *zpětně odražené elektrony*. Ze zpětně odražených elektronů lze získat informaci o složení vzorků, protože počet odražených elektronů je závislý na protonovém čísle atomů [51].

Pomocí použitého EDX detektoru lze analyzovat prvky s atomovými čísly 5–92, tj. od bóru až po uran. Přístroje podle jejich typu/stáří lze použít pro povrchovou charakterizaci vodivých i nevodivých materiálů s rozlišením až 4 nm (rozlišení různých fází či nehomogenit). Skenovacím elektronovým mikroskopem lze docílit zvětšení až 1000 000x. Uvedené přístroje pracují za různé vysokého vakua. V některých případech umožňují pozorování nevodivých vzorků bez nutnosti jejich pokovení [51].

1.5.10 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza slouží ke identifikaci struktury krystalických látek. Využívá dopadu rentgenového záření na látku. V případě krystalů dochází k rozptylu záření a jeho následné interferenci. Intenzita rozptýleného záření závisí na druhu a uspořádání atomů. Výsledné interference se navzájem ruší nebo znásobují.

Zdrojem rentgenového záření je trubice, tzv. *rentgenka*, která je tvořena dvěma elektrodami s vysokým rozdílem potenciálů, který urychluje emitované elektrony. Elektrony jsou emitovány katodou (obvykle žhavená wolframová spirála) a zachyceny anodou (nejčastěji z mědi, chrómu či kobaltu). Anodu je nutno velmi intenzivně chladit [52].

Základním matematickým vztahem popisujícím vznik difrakcí je Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \nu \quad (10)$$

kde n řád difrakce, λ vlnová délka rentgenového záření, ν úhel dopadu rentgenového záření, d mezivrstevná vzdálenost krystalových rovin.

1.5.11 Nukleární magnetická rezonance (NMR)

Při měření NMR je potřeba na jádra atomů působit zároveň silným magnetickým polem a radiovým zářením. Magnetické pole vyvolá rozštěpení energetických hladin atomů (*Zeemanův jev*), mezi kterými pak může následně dojít k přeskokům vyvolaným absorpcí záření.

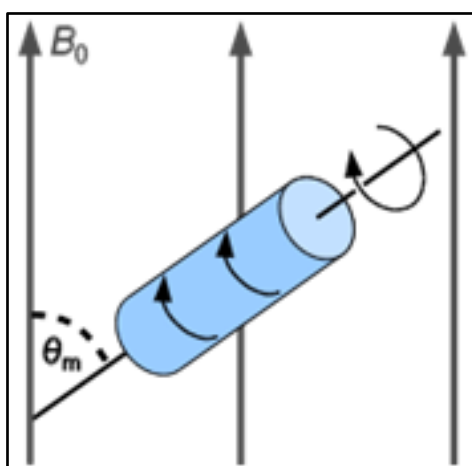
Princip NMR spočívá v rotaci jádra daného atomu umístěno ve vnějším magnetickém poli o intenzitě B_0 , kdy dojde ke srovnání magnetických momentů μ (os rotace) jader s vnějším magnetickým polem. Výsledkem je, že osa jádra bude rotovat ve směru působícího vnějšího magnetického pole. Přístroj označený 600 (použitá frekvence 600 MHz) je na obrázku 17.

Vložíme-li jádro do magnetického pole, uspořádají se rotační osy jader studovaných látek rovnoběžně se siločarami vnějšího magnetického pole. V elektromagnetickém poli se vedle kladně nabitého jádra v orbitalech pohybují i záporně nabitě elektrony, které mají svůj vlastní *spin* tj. vytvářejí své vlastní magnetické pole. O intenzitě B . Atomová jádra se sudým nukleonovým číslem nemají magnetický moment, protože se jejich magnetické momenty ruší a nelze je používat pro NMR zobrazení. Atomová jádra s lichým nukleonovým číslem si svůj magnetický moment zachovávají. Nejčastěji je pro studium NMR používán atom vodíku ^1H , který má jeden proton a vykazuje velký magnetický moment. Další dobře detekovatelná jádra jsou např. ^{13}C , ^{19}F , ^{23}Na , ^{31}P .

Velké množství látek měřených pomocí NMR je v kapalné fázi. Mnoho sloučenin se však vyskytuje pouze v pevném stavu. Pomocí NMR můžeme získat informace i o jejich struktuře. Základním problémem při měření NMR pevných látek (amorfních, krystalických a polymerních) je nízké rozlišení jejich spekter a velké šířky jednotlivých pásů. Důvod rozšíření NMR pásů je jednak tvorba lokálních magnetických polí, která mohou působit na studované jádro a jednak anizotropie chemického posunu. V pevných látkách mají molekuly v různých orientacích vůči magnetickému poli různý chemický posun. V pevných látkách se molekuly vůči vnějšímu magnetickému poli, oproti roztokům, velmi pomalu orientují. Pro měření pevné fáze se používá tzv. *magic angle spinning* NMR (MAS NMR), viz obr. 16. Anizotropie chemického posunu se tak průměruje pomocí rychlé rotace vzorku (desítky kHz) pod tzv. *magickým úhlem* ($54^\circ 44'$) vzhledem k magnetickému poli – je to vlastně snaha napodobit situaci v kapalinách.



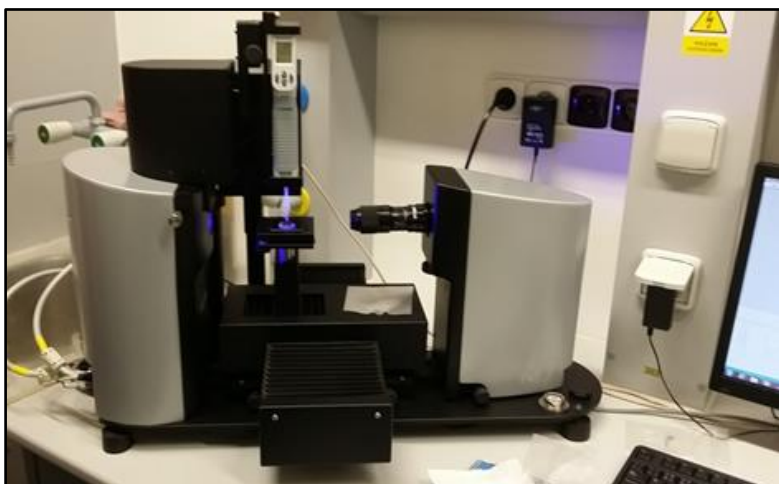
Obr. 16 Přístroj pro měření NMR 600 - Ultra Shield (Bruker, Německo).



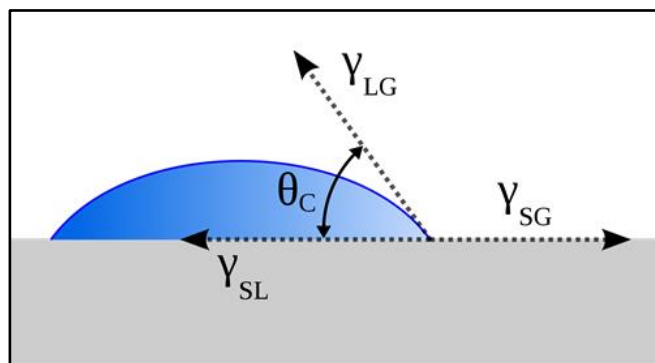
Obr. 17 Schéma tzv. *magického úhlu* θ_m ($54^\circ 44'$), který svírá při měření pevných látek osa rotace vzorku v kapsli se směrem vnějšího magnetického pole o intenzitě B_0 .

1.5.12 Optická tenziometrie, měření smáčivosti

Jednou z metod měření smáčivosti a výpočtu povrchové energie pevných látek je metoda přisedlé kapky (*sessile drop*). Princip zjišťování povrchové energie pevných látek spočívá v měření kontaktního úhlu kapalin o známém povrchovém napětí pomocí optického tenziometru, obrázek 18. Kontaktní úhel – úhel smáčení θ charakterizuje rovnováhu mezi třemi fázemi: pevnou látkou (*s*)–kapalinou (*l*)–plynem (*g*). Kontaktní úhel smáčení je dán jako $\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}$, viz obrázek 19 a vychází z Youngovy rovnice $\gamma_{SG} = \gamma_{LG} + \gamma_{SL} \cdot \cos \theta$, kde γ_{SG} je povrchová energie na rozhraní pevná látka–plyn, γ_{LG} je povrchové energie na rozhraní kapalná a plynná fáze a γ_{SL} je povrchová energie na rozhraní pevné a kapalná fáze. Čím menší je kontaktní úhel, tím je lepší smáčivost povrchu [53].



Obr. 18 Optický tenziometr Theta (Biolin Scientific, Finsko).

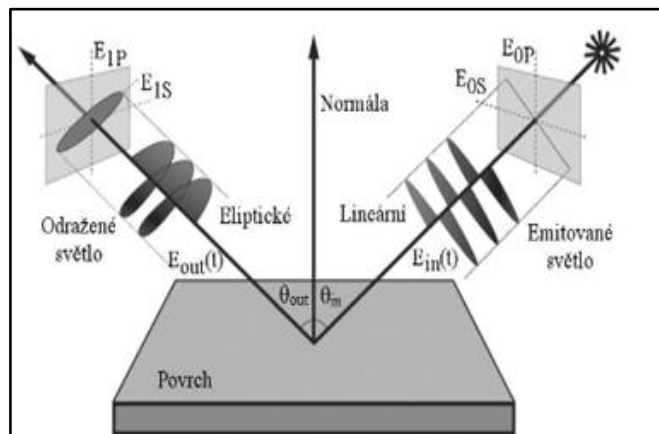


Obr. 19 Charakterizace kontaktního úhlu pomocí rovnováhy na povrchu pevné fáze popsatelné pomocí Youngovy rovnice, podrobnosti viz text.

1.5.13 Elipsometrie

Tato metoda je založena na změně polarizace světla mezi dopadajícím a odraženým světlem (v širokém spektrálním rozmezí od blízké infračervené oblasti do oblasti ultrafialové) a umožňuje získat některé optické parametry, např. index lomu a index absorpce a rovněž hodnotu tloušťky vzorku. Elektromagnetické záření je vyzařováno ze světelného zdroje a je lineárně polarizováno pomocí polarizátoru. Poté dopadá na vzorek pod úhlem θ_m . Měří se polarizační stav odraženého světla daný úhlem θ_{out} , viz obrázek 20. Jsou zaznamenávány parametry Ψ a Δ v závislosti na vlnové délce λ . Funkce Ψ vyjadřuje změnu amplitudy tzv. vln p , tj. vln před odrazem tzv. vln s , tj. vln po odrazu. Funkce Δ je fázový posun těchto vln. Příklad elipsometru je na obrázku 21.

Výhodou elipsometrie je rychlost, nedestruktivní charakter měření a současného stanovení více parametrů. Její použití je zejména v oborech jako je mikroelektronika, optoelektronika, fotovoltaika apod. [54].



Obr. 20 Schéma elipsometrického) měření [54].



Obr. 21 Elipsometr (SEMTECH, Německo).

1.6 Porovnání některých vlastností objemových vzorků a tenkých filmů

Podmínkami přípravy (rychlost chlazení, ale i velikostí navážky, velikostí ampule a typem použitých vstupních materiálů) je možno ovlivnit při stejném složení strukturu a tím i vlastnosti objemových vzorků. Objemové vzorky skel mohou být připraveny z jednotlivých prvků např. As, Se, Sb nebo ze sulfidů, např. As_2Se_3 a Sb_2Se_3 . Jsou-li takto připravené objemové vzorky použity pro termické napařování tenkých filmů, může při jejich přípravě dojít ke změně struktury a tím i vlastností tenkých filmů [55].

V mnoha případech je oblast sklotvornosti tenkých filmů větší než oblast sklotvornosti objemových vzorků. To rovněž znamená, že pomocí tenkých filmů je možno připravit amorfní fáze o složení, které by jako objemové vzorky nebylo možno připravit. Základní otázkou je, do jaké míry odpovídá, při stejném složení, struktura objemového vzorku struktuře tenkého filmu. Jedním z účelů tvorby tenkých filmů může být právě získání materiálů s odlišnými vlastnostmi, než mají objemové vzorky. Samotné metody tvorby tenkých filmů, zejména obsahujících dva nebo více chemických prvků, implikují rozdíl ve vlastnostech. I malé rozdíly ve struktuře mohou podstatně ovlivnit jejich vlastnosti. Depozice tenkých filmů probíhá přes jednotlivé strukturní fragmenty což může vést k rozdílu ve struktuře [55].

Při srovnání optických vlastností objemových vzorků a tenkých filmů, se index lomu n se příliš nemění. Z některých prací vyplývá, že index lomu objemových vzorků je o ~4-6 % vyšší než index lomu tenkých filmů [55]. Pokud je objemový vzorek při určité vlnové délce transparentní, transparentní bude i z něho vytvořený film. Pokud je objemový vzorek neprůhledný, protože absorbuje vlnovou délku kratší, než je vlnová délka viditelného záření, může být tenký film průhledný. Dokonce některé kovové tenké filmy (např. Au), jsou pro viditelné záření propustné [56].

Pokud se týká elektrických vlastností, specifická vodivost je vyjádřena vztahem: $\sigma = \sum i(q_i \cdot n_i \cdot \mu_i)$, kde q je náboj nositelů proudu, n je koncentrace nositelů proudu a μ je jejich pohyblivost. Přejít-li od objemových vzorků k tenkému filmu, bude se v tomto vztahu měnit koncentrace nositelů proudu a pohyblivost. Většinou se však elektrická vodivost objemových vzorků a tenkých filmů příliš neliší. V některých případech je však elektrická vodivost tenkých filmů nižší, než u objemových vzorků [57].

Pro charakterizaci mechanických vlastností objemových vzorků i tenkých filmů je často používán *modul elasticity*. Hodnota tohoto modulu souvisí s pevností atomových vazeb, která je u objemových vzorků a filmů přibližně stejná. Pouze v případě velmi tenkých filmů, tj. kdy počet atomů na povrchu nebo blízko povrchu je porovnatelný s celkovým počtem atomů v objemu filmu, dochází k jeho výraznému zvýšení. Jinými slovy: v případě, že tloušťka filmu je v řádu velikosti atomů, jsou vazebné poměry odlišné a modul elasticity tenkého filmu se změní. Vedle elasticity je důležitým parametrem pro charakterizaci mechanických vlastností i plasticita daná tzv. *kritickou mezí kluzu*. Její hodnota závisí na mnoha faktorech, avšak většinou bývá daleko vyšší pro film než pro objemový vzorek. Jedním z faktorů je i hustota dislokací a jejich vzdálenost. Výsledkem je, že některé filmy vydrží daleko větší mechanické namáhání než objemové vzorky. Při napaření tvrdého a křehkého materiálu, např. Si na flexibilní substrát na něm vznikne tenký Si film. Při zkroucení tohoto substrátu se tenký Si film nezlomí, pokud nebude poloměr zkroucení menší než jeho tloušťka.

Rozvoj mikroelektroniky je v mnoha případech založen právě na specifických vlastnostech tenkých filmů [57].

2 Experimentální část

2.1 Příprava studovaných materiálů

2.1.1 Čištění ampulí

Studované amorfnní materiály byly syntetizovány v křemenných ampulích. Křemenné ampule byly čištěny v lučavce královské (směs HNO_3 a HCl v poměru 1:3) po dobu 24 hodin. Poté byly vymyty destilovanou vodou, následně propláchnuty izopropylalkoholem a vysušeny v prachotěsné sušárně při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu asi dvou hodin. Po vychladnutí, byly použity pro navážky velmi čistých materiálů.

2.1.2 Příprava substrátu pro napaření tenkých filmů

Jako substrát pro přípravu tenkých filmů byla použita podložní řezaná mytá podložní mikroskopická skla a Si substráty. Tato podložní skla a Si substráty byly čištěny stejně jako křemenné ampule, tj. vložením do lučavky královské po dobu 24 hodin. Poté byly omyty destilovanou vodou, izopropylalkoholem a následně dosušeny v prachotěsné sušárně při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin a poté ponechány v sušárně do vychladnutí. Substráty byly dále uchovávány před použitím v exsikátoru.

2.1.3 Výchozí suroviny

Pro syntézu objemových vzorků studovaných chalkogenidových skel bylo použito prvků germania, selenu, telluru, arsenu a antimonu polovodičové čistoty (5 N, tj. 99.999%). Arsen byl před navažováním čištěn, protože snadno podléhá oxidaci.

2.1.3.1 Čištění arsenu

Arsen je prvek, který velmi snadno oxiduje, proto bylo potřeba arsen nejdříve vyčistit, tj. odstranit vrstvu povrchových oxidů. K odstranění povrchových oxidů bylo

použito vakuové odžihávání. Odžihávání bylo prováděno 1 hodinu v rozmezí teplot 280–300 °C při tlaku $\sim 10^{-2}$ Pa. Vzniklé oxidy byly odsávány a následně sublimovaly v křemenné trubici chlazené ponořením do kapalného dusíku (obrázek 22). Očištěný arsen byl poté velmi rychle navážen do ampulí a ampule byly zataveny. Zbylý arsen je uchováván v evakuovaných zatavených ampulích.



Obr. 22 Aparatura pro čištění arsenu, navržená a postavená v laboratoři.

2.1.4 Syntéza objemových vzorků

Studovaná skla byla připravena přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty v křemenných ampulích. A jak již bylo řečeno, před syntézou musely být ampule vyčištěny. Křemenné ampule s navázkou velmi čistých prvků byly evakuovány na zbytkový tlak $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Pa a zataveny (obrázek 23). Do vyčištěných křemenných ampulí byly v odpovídajících množstvích naváženy jednotlivé prvky: a to pro systém Ge-Se-As, to byly Ge, Se a As, pro skla systému Ge-Se-In byly použity čisté Ge, Se a In, pro systém Ge-Se-Te bylo v odpovídajících poměrech naváženo Ge, Se a polokovový Te. Již je přípravě skel bylo potřeba vzít v úvahu polokovový charakter telluru. Celková navážka byla pro všechny syntézy 5 gramů.

Dále bylo připraveno jedno sklo systému Ge-Sb-S a to konkrétně $(\text{GeS}_2)_{0.8}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0.2}$. Jak již bylo řečeno, toto složení bylo vybráno pro snadnou přípravu (jedná se o stechiometrické složení) a dobrou aplikovatelnost z něj připravených tenkých filmů. Tenký film připravený z objemového vzorku byl sloužit jako modelový pro studium stárnutí tenkých filmů za různých podmínek.



Obr. 23 Zatahování ampulí kyslíko-vodíkovým hořákem.

Syntézy byly provedeny v odporové kývací peci (obrázek 24). Skla byla syntetizována při teplotě vyšší, než je teplota nejvýše tajícího prvku, tj. v případě germania nad 950 °C. Poté byly ampule s taveninou prudce ochlazeny vhozením do ledové lázně, a následně temperovány pod teplotou skelné transformace odpovídajícího složení, aby bylo odstraněno vnitřní pnutí. Na obrázku 25 je ukázka vzorku v evakuované ampuli a vzorku po vyjmutí z ampule.

Pro jednotlivé systémy byla připravena skla o následujících složení: pro systém $\text{Ge}_{30}\text{As}_x\text{Se}_{(70-x)}$ pro $x = 0, 10, 15, 20, 30,$ a 40 ; $\text{Ge}_{30}\text{In}_x\text{Se}_{(70-x)}$ pro $x = 4, 10, 15$; $\text{Ge}_{30}\text{Te}_x\text{Se}_{(70-x)}$ pro $x = 0, 10, 20$. Rozmezí koncentrací bylo dáno odpovídající oblastí sklotvornosti.



Obr. 24 Odporová kývací pec pro syntézu objemových vzorků skel.



Obr. 25 Ampule se vzorkem po zakalení v zatavené křemenné ampuli a temperovaný objemový vzorek skla po rozbití ampule (délka vzorku 10 cm, průměr 1 cm).

2.1.5 Příprava tenkých filmů

Získané amorfní objemové vzorky byly použity pro vakuové napařování. Aparatura, (vnitřek viz obrázek 26) byla evakuována na zbytkový tlak $p \sim 3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Rychlost depozice tenkých filmů byla $\sim 0.5\text{--}06 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Tloušťky připravených filmů se pohybovaly mezi 100 nm a 1-2 μm a byly rovněž přizpůsobeny použité experimentální metodě. Tenké filmy byly napařeny na mikroskopická skla nebo na Si substrát a byly uchovávány v temném inertním prostředí, aby nedošlo k jejich nežádoucí reakci a jejich vlastnosti nebyly ovlivněny světelným zářením. Toho bylo dosaženo uložením v začerněném exsikátoru nad sušidlem.

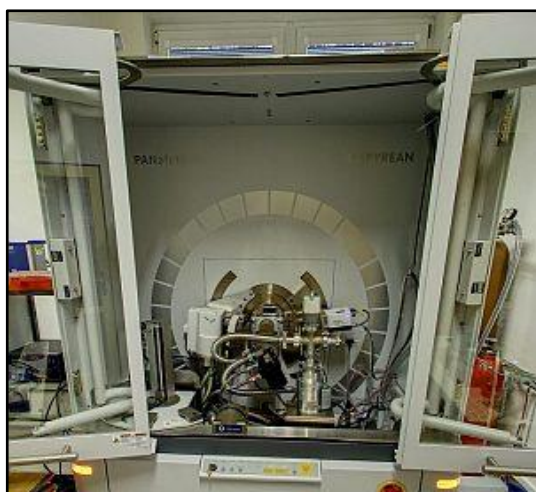


Obr. 26 Vnitřek napařovacího planetového zařízení (napařovačky) použitého pro přípravu tenkých filmů.

2.2 Charakterizace připravených objemových vzorků a tenkých filmů

2.2.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Nepřítomnost krystalické fáze byla kontrolována pomocí rentgenové difrakční analýzy, jak u objemových vzorků, tak u tenkých filmů. Analýzy byly prováděny pomocí D 8 Advance difraktometru (Bruker, Německo), (obrázek 27), za použití záření $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54178 \text{ \AA}$ ($5.000^\circ - 65.000^\circ$, krok 0.020° , čas 15.0 s). Všechny difraktogramy byly porovnány s údaji v databázi PDF - 4 +; verze 2019.



Obr. 27 Vnitřek difraktometru D8-Advance (Bruker, Německo).

2.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Složení objemových vzorků a tenkých filmů bylo kontrolováno skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-5500LV, (obrázek 28). Analýza objemových vzorků i tenkých filmů byla provedena rentgenovým energiově disperzním mikroanalýzátorem (EDX) IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10). Měření bylo prováděno s přesností na $\sim 1-2 \text{ at. \%}$.



Obr. 28

Elektronový mikroskop JEOL JSM-5500LV s EDX analyzátozem.

2.2.3 Ramanova spektroskopie

Struktura objemových vzorků i tenkých filmů byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie ramanovským mikroskopem Labram HR (Horiba Jobin Yvon, Francie), (obrázek 29). Ramanovský mikroskop byl použit s objektivem 10 x, laser o vlnové délce 785 nm. Výkon laseru byl 12 mW na vzorku, s dobou expozice 5 s a akumulací 10 x.



Obr. 29

Ramanovský mikroskop Labram HR (Horiba Jobin Yvon, Francie)

2.2.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Připravené objemové vzorky i tenké filmy (po seškrabání) byly studovány pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie pomocí DSC Diamond (PerkinElmer, USA).

Výkonově kompenzační diferenciální skenovací kalorimetr, (obrázek 30) byl kalibrován jak teplotně, tak i enthalpicky pomocí odpovídajících standardů. DSC bylo měřeno v rozsahu teplot 35–550 °C, použité rychlosti ohřevu byly 10-100 °C/min. Vzorky byly měřeny v hliníkových kelímcích. Navážky pro objemové vzorky byly ~ 10 mg, pro filmy ~ 2 mg.



Obr. 30

Diferenciální skenovací
kalorimetr DSC Diamond
(Perkin Elmer, USA).

2.2.5 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti tenkých filmů (propustnost T a reflektivita R) byly měřeny pomocí UV-VIS-NIR spektrometru Cary 5E (Varian, Kanada) v oblasti 400–2500 nm, s přesností transmise: $\pm 0.1\%$ a reflektivity $\pm 0.5\%$. Spektra optické propustnosti byla zpracována Swanepoelovou [42] a Taucovou metodou [33], pomocí kterých byly získány základní optické parametry tenkých filmů, tj. optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} a index lomu n .



Obr. 31

UV-VIS-NIR spektrometr Cary
5E (Varian, Kanada).

3 Vybrané výsledky a diskuse

Cílem práce přiloženého článku (9 stránek) *Studium elektronových stavů a optických vlastností tenkých filmů systému $Ge_{30}Se_{70-x}As_x$ pomocí elipsometrie* (R. Todorov, E. Černošková, M. Vlasová, T. Hristova-Vasileva, A. Anatasova, V. Katrova, *Spectroscopic ellipsometry investigation of electronic states and optical properties of thin films from $Ge_{30}As_xSe_{70-x}$ system*, Journal of Non-Crystalline Solids 538 (2022) 120048) bylo studium optických vlastností tohoto systému, zejména hodnoty indexu lomu n a komplexní permitivity ($\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) pomocí optické elipsometrie. Byly stanoveny i teplotní koeficienty délkové roztažnosti α , termo-optický koeficient dn/dT a optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . Pozornost byla věnována i závislosti optické šířky zakázaného pásu na tloušťce připravených filmů a na teplotě temperace. Výsledky jsou v přiložené práci uvedeny na obrázcích 1–9 a v tabulkách 1–3. Tato práce souvisí s prací [58], která se zabývala studiem objemových vzorků skel tohoto systému.

Jak již bylo zmíněno, díky velké oblasti sklotvornosti tohoto systému bylo možno připravit objemové vzorky a z nich tenké filmy v širokém koncentračním rozmezí. Pro odstranění vnitřního stresu byly připravené tenké filmy nejprve temperované 50 °C pod odpovídající teplotou skelné transformace.

V tabulce 1 v přiložené práci je porovnání složení objemových vzorků a připravených tenkých filmů. Bylo zjištěno, že v porovnání s objemovými vzorky jsou tenké filmy ochuzeny o 1-3 at.% germania. Na obrázcích 1 a 2 v přiložení práci jsou uvedeny výsledky výpočtu podle dvou použitých elipsometrických modelů pro parametr I_s . Hodnota parametru I_s ($I_s = \sin 2\psi \cdot \cos \Delta$) souvisí s elipsometrickými úhly ψ a Δ použitými pro výpočet. Na obrázku 1 je spektrální závislost parametru I_s pro UV-Vis oblast. V přiložené práci je rovněž podrobně popsán vliv jednotlivých parametrů modelu na shodu s experimentem. Podíl a vliv jednotlivých elektronových hladin pro vybraná složení a vazby v nich je znázorněn na obrázku 3 pomocí rozkladů Gausovských pásů, tj. reálné ϵ_1 a imaginární části ϵ_2 komplexní permitivity $\hat{\epsilon}$, která podle rovnice 4a v přiložené práci definuje index lomu n . Pro rozklad pro složení $Ge_{30}Se_{70}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{10}Ge_{30}S_{60}$ a $As_{30}Ge_{30}S_{40}$ byly vazebné energie jednotlivých elektronových stavů (lp elektrony, vazebné elektrony heteropolární (Ge-Se a Ge-As) i homopolární (Ge-Ge, As-As a Se-Se), vazeb převzaty z literárních dat citovaných jako [33-38] v přiložené práci. Bylo zjištěno, že v případě tenkých filmů systému Ge-As-Se vazby As-As přispívají k nízkoenergetické

komponentě Gausova rozdělení energií. Rovněž bylo zjištěno, že temperace těchto tenkých filmů posouvá Gausovské komponenty k nižším energiím, viz obrázek 4 v příložené práci.

Důležité výsledky jsou shrnuty v tabulce 2 a 3. Z tabulky 2 vyplývá, že E_g^{opt} čerstvě napařených vzorků se pohybuje od 1.67 eV pro tenký film o složení $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ do 1.06 eV pro složení $As_{40}Ge_{30}Se_{30}$. Z tabulky 2 je rovněž patrné, že pro temperovaná tenké filmy je E_g^{opt} ve všech případech vzrostla. Pokud se týká tloušťky, po temperaci došlo k objemové expanzi pro složení $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ a $As_{15}Ge_{30}Se_{55}$, naopak ke kontrakci u tenkých filmů s obsahem arsenu vyšším, než 20 at.%. Vysvětlení tohoto efektu je podáno s odkazem na práce [12 a 13] citované v příložené práci a s největší pravděpodobností tedy souvisí s tvorbou homopolárních vazeb Ge-Ge a As-As. Ze shrnutí v tabulce 3 je patrné, že s rostoucím obsahem arsenu rostou obě hodnoty, tj. nelineární index lomu γ a nelineární absorpční koeficient β_{NL} (pro vlnovou délku $\lambda = 1550$ nm). Důležitým výsledkem je i určení hodnoty koeficientu β_{Eg} , který popisuje teplotní závislost optické šířky zakázaného pásu pro studované tenké filmy. Obrázky 7 a 9 se týkají teplotní závislosti optické šířky zakázaného pásu a změny tloušťky tenkých filmů s teplotou pro vybraná složení. Na obrázku 7 je pro jednotlivá složení vidět zanedbatelný vliv hodnoty koeficientu β_{Eg} , viz i tabulka 3. Pokles E_g^{opt} v závislosti na rostoucí teplotě je v souladu s růstem nelineárního absorpčního koeficientu. Experimentální data na obrázku 7 jsou popsána a v souladu s fitem podle citace [48] uvedené v příložené práci. Na souvisejícím obrázku 9 je relativní změna tloušťky vzorku při temperaci v rozmezí teplot 50-250 °C. Relativní změna tloušťky vzorku $\Delta d/d_o$ (%) ve všech případech s teplotou roste. Jednou z příčin může být detekovaný růst hodnoty teplotní koeficient lineární expanze α až o jeden řád s rostoucím obsahem arsenu z hodnoty $(7.0 \pm 0.1) 10^{-5} K^{-1}$ pro tenký film o složení $As_{10}Ge_{30}Se_{60}$ na $(1.8 \pm 0.02) 10^{-4} K^{-1}$ pro tenký film $As_{30}Ge_{30}Se_{40}$. Dalšími parametry, které budou ovlivňovat změnu tloušťky je i větší neuspořádanost tenkých filmů daná jejich přípravou a jejich nižší hustota. Pro výpočet indexu lomu n byly použity výsledky rozkladu Gausovské závislosti imaginární části dielektrické konstanty ϵ_2 a polohy maxim této komponenty v závislosti na obsahu arsenu, viz obrázky 3 a 4 v příložené práci.

Krátké shrnutí příložené práce s názvem *Studium elektronových stavů a optických vlastností tenkých filmů systému $Ge_{30}Se_{70-x}As_x$* pomocí elipsometrie:

Bylo zjištěno, že absorpce ve spektrální oblasti 2.0–6.5 eV souvisí s vazebnými a protivazebnými p orbitaly germania, selenu a arsenu. Přičemž lp elektronové stavy atomů selenu tvoří horní hranu valenčního pásu $\text{Ge}_{30}\text{As}_x\text{Se}_{70-x}$ filmů. Vzrůst koncentrace homopolárních As-As vazeb přispívá k posunu absorpční hrany k nižším energiím. Pokud se týká optických parametrů, s rostoucím obsahem arsenu roste lineární a nelineární index lomu. V oblasti vlnové délky $\lambda = 1550$ nm dochází k poklesu optické šířky zakázaného pásu pro skla s obsahem arsenu vyšším než 15 at.%.

Název druhého přiloženého článku (6 stránek) je *Teplotní závislost optických vlastností tenkých filmů systému Ge-Se-In* (R. Todorov, E. Černošková, P. Knotek, Z. Černošek, **M. Vlasová**, *Temperature dependence of the optical properties of thin Ge-Se-In films*, Journal of Non-Crystalline Solids 498 (2018) 415-421.) V tomto případě byly studovány tenké filmy připravené napařením ze dvou lodiček zároveň, tzv. *ko-evaporací*, a to pomocí skel systému *Ge-Se* z jedné lodičky a *sloučeniny In₂Se₃* z druhé lodičky. Aby bylo dosaženo homogenního tenkého filmu bylo se substráty v průběhu napařování bylo navíc rotováno. Držák substrátu je ve tvaru kupolovitá sféry, kterou lze považovat za segment koule. Zdroje napařování jsou umístěny blízko středu této koule. Struktura a vlastnosti takto připravených tenkých filmů byly studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy, Ramanovy spektroskopie a elipsometrie. Rovněž byly určeny teplotní koeficienty lineární expanze α a teplotní změny šířky zakázaného pásu β_{Eg} .

Výsledky jsou této v přiložené práci uvedeny na obrázcích 1–6 a v tabulkách 1 a 2. V tabulce 1 jsou shrnuty informace o složení a poměru obou složek použitých pro ko-evaporaci, teoretická a skutečná složení tenkých filmů a teploty temperace. Teplotou temperace (odlišnou pro každé měření) je míněna teplota, při které bylo, vedle pokojové teploty, prováděno měření. Je vidět, že obsah germania v připravených vzorcích je ve všech případech nižší, než odpovídalo výpočtu, což pravděpodobně souvisí s fázovou separací použitých skel systému *Ge-Se* popsanou v citaci [22] v přiložené práci. V tabulce 2, se kterou souvisí obrázek 1, je uvedena hodnota parametru *RMS* (Root Mean Square), který charakterizuje hrubost připravených tenkých filmů. Hodnota *RMS* klesá s rostoucím obsahem india. Rovněž bylo zjišťováno, jak metoda napařování ze dvou lodiček ovlivnila homogenitu připravených filmů. Na základě parametru *RMS* získaného pomocí AFM (obrázek 1) bylo zjištěno, že povrch všech vzorků můžeme popsat jako „*grains-like*“ tj. zrnitý, s rozměrem zrn mezi 20-50 nm, a že připravené filmy jsou tedy v řádech desítek nanometrů homogenní, a tedy i homogenní z hlediska chemického složení. Chemické složení byl ověřeno i pomocí EDX analýzy.

Jako teploty temperace byly zvoleny teploty 50 °C pod odpovídajícím T_g , a následně byly při této teplotě měřeny optické vlastnosti. Takto získané hodnoty byly následně porovnány s optickými vlastnostmi změřenými na čerstvě napařených filmech, (viz tabulka 1) a rovněž s optickými vlastnostmi filmů měřenými po ochlazení zpět na teplotu 25 °C. Např. na obrázku 2 a) byly pro film o složení $Ge_{30}Se_{70}$ měřeny optické vlastnosti (v tomto případě index lomu v závislosti na vlnové délce v oblasti 400–2000 nm, tzv.

disperze indexu lomu) pro tři různé podmínky: okamžitě po přípravě při teplotě 25 °C, temperované na teplotě 310 °C po dobu 90 minut a následně po ochlazení zpět na teplotu 25 °C. Z výsledků vyplývá, že jak neizotermický ohřev, tak izotermická temperace vzorků vede díky změně objemu a přeuspořádání vazeb ve skelní matici filmu ke změně indexu lomu n . V případě temperací (vždy 50 °C pod teplotou skelné transformace) u vzorku o složení $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ se index lomu n snižoval s rostoucí koncentrací india. Na obrázku 3 v příložené práci je s tím související změna tloušťky, optické šířky zakázaného pásu a parametry Tauc-Lorenzovy rovnice (rovnice 2 v příložené práci) měřená během a po ohřevu/temperaci pro vzorky tenkých filmů o složení Ge-Se-In. Např. pro film o složení $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ roste tloušťka vzorku s rostoucí teplotou, avšak při následném ochlazení vzorku zpět na teplotu 25 °C došlo k jeho objemové kontrakci (teoretická hodnota $\Delta d/d_0 = -1.2\%$). Pokles indexu lomu může souviset s expanzí vrstevnaté struktury při ohřevu, a tím i se snížením hustoty. Optická šířka zakázaného pásu měřená při teplotě temperace klesá pro tenké filmy s rostoucí koncentrací india z hodnoty 1.93 eV pro vzorek $\text{Ge}_{25.0}\text{Se}_{72.0}\text{In}_3$ na hodnotu 1.29 eV pro $\text{Ge}_{26.2}\text{Se}_{56.7}\text{In}_{17.1}$. Vypočítaná tloušťka tenkého filmu vykazuje po temperaci efekt podobný fotoindukované kontrakci, což je v souladu s prací [26] v příložené práci, podle které při temperaci čerstvě připravených vzorků dochází ke změně tloušťky i jejich struktury. Pokud se týká struktury zjištěné pomocí Ramanových spekter, viz obrázek 4, tenký film $\text{Ge}_{30}\text{S}_{70}$ je tvořen hranou spojenými tetraedry GeSe_4 , které mohou být spojeny Se-Se můstky za tvorby flexibilní mřížky. Ve struktuře mohou být i homopolární vazby typu Ge-Ge, které mohou interagovat s dalšími homopolárními vazbami Se-Se.

Krátké shrnutí příložené práce s názvem *Teplotní závislost optických vlastností tenkých filmů systému Ge-Se-In*:

Tenké filmy systému Ge-Se-In se podařilo připravit metodou napařování ze dvou lodiček, a to pomocí skel systému Ge-Se a sloučeniny In_2Se_3 , což vedlo k lepší homogenitě připravených materiálů než při použití objemového vzorku skla odpovídajícího složení při napařování z jedné lodičky. Bylo zjištěno, že v řadě složení od $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ do $\text{Ge}_{26.2}\text{Se}_{56.7}\text{In}_{17.1}$ vzrostl index lomu z hodnoty 2.39 eV na hodnotu 2.56 eV, zatímco šířka zakázaného pásu poklesla z hodnoty 2.03 eV na 1.29 eV. Temperace tenkých filmů vedla ve všech případech ke vzrůstu optické šířky zakázaného pásu. Hodnoty teplotního koeficientu lineární expanze α a teplotní změna optické šířky zakázaného pásu β_{E_g} byly určeny pro temperované tenké filmy a po zpětném ochlazení na teplotu 25 °C. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem india z 0 to 17 at.%, hodnota α klesla z (2.49 ± 0.01)

$\times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ na hodnotu $(4.55 \pm 0.08) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Koeficient β_{Eg} klesl z $(-1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ to $(-0.7 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Z výsledků studia struktury je vidět, že zvyšováním obsahu india (podle SEM analýzy $x = 3, 8, 9$ a $17.1 \text{ at.}\%$) do skel systému Ge-Se dochází ke zlepšení parametrů α a β_{Eg} , kdy dochází ke zlepšení stability a tím i optických vlastností, čehož by mohlo být využito při přípravě optických vlnovodů. Rovněž kombinace materiálů s vyšší a nižší hodnotou teplotního koeficientu lineární expanze by mohlo najít využití i pro interferometrické optické vlákno v teplotních senzorech, ve shodě s odkazem [39] v příložené práci.

Název dalšího přiloženého článku (8 stránek) je *Vlastnosti a struktura skel a tenkých filmů skel systému Ge-Se-Te* (Z. Černošek, E. Černošková, M. Hejdová, J. Holubová, *The properties and structure of Ge-Se-Te glasses and thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids 460 (2017) 169-177.). Článek se zabývá charakterizací objemových vzorků a tenkých filmů o složení $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{(70-x)}\text{Te}_x$ pro $x = 0, 10$ a 20 at.%. Vyšší přídavky telluru vedly k částečnému nebo dokonce úplnému zakrystalování vzorků detekovanému pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) a rentgenové difrakční analýzy (XRD). Důvodem je velmi pravděpodobně to, že ve skupině chalcogenidů má tellur „nejkovovější“ chování – chová se jako polokov. Pro charakterizaci byly použity také Ramanova spektroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Pro studium lokální struktury (uspořádání na krátkou vzdálenost) byla použita nukleární magnetická rezonance v pevné fázi, a to pro okolí atomů selenu ^{77}Se MAS NMR a pro okolí atomů telluru ^{125}Te MAS NMR. Důležitou vlastností tenkých filmů jsou jejich optické vlastnosti, proto byl studován i index lomu n připravených tenkých filmů. Výsledky studia objemových vzorků a tenkých filmů byly porovnány.

Přiložená práce obsahuje obrázky 1–8 a v tabulkách 1–4. V tabulce 1 jsou shrnuty výsledky měření termických vlastností objemových vzorků skel systému Ge-Se-Te. S tabulkou 1 souvisí obrázek 1. Z obou vyplývá, že s rostoucím obsahem telluru roste hodnota teploty skelné transformace T_g a hodnota enthalpie krystalizace, ΔH . Pomocí XRG byly nalezeny jednotlivé krystalické fáze, vzniklé při ohřevu v průběhu měření DSC.

Informace o uspořádání na krátkou vzdálenost jsou shrnuty na obrázcích 2 a 3 v přiložené práci. Na obrázcích 2a (měření) a 2b (fit pásu a jeho rozklad) jsou zpracovány výsledky měření pomocí ^{77}Se MAS NMR, kdy byly pro sklo $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ nalezeny rezonanční linie, tj hodnoty chemických posunů pro Ge-Se-Ge (388 ppm), odpovídající ve struktuře vrcholem spojeným tetraedřům GeSe_4 a linie Ge-Se-Se-(Ge) (474 ppm), které souvisejí se selenovými můstky spojujícími tetraedry GeSe_4 . Resonanční linie Ge-Se-Ge (388 ppm) zůstává dominantní i v případě obsahu telluru 10 a 20 at.%. Naopak jednotka s můstkovým selenem Ge-Se-Se-(Ge) (474 ppm) s rostoucím obsahem telluru mizí a je nahrazena fragmenty Ge-Se-Te-(Se-Ge) (567 ppm nebo 531 ppm). Existence těchto fragmentů byla potvrzena i měřením pomocí ^{125}Te MAS NMR, viz obrázek 3 v přiložené práci. V tabulce 3 jsou shrnuty detaily měření MAS MNR pro jednotlivá studovaná jádra: hodnoty chemického posunu, přiřazení pásů jednotlivým strukturním jednotkám, jejich procentuální zastoupení, včetně výsledků fitů. Na obrázku 4 jsou výsledky studia

Ramanových spekter objemových vzorků. Výsledky studia Ramanových spekter jsou v souladu s výsledky zjišťování struktury získané na základě měření MAS NMR.

Pokud se týká studia tenkých filmů systému Ge-Se-Te, je třeba podotknout, že z hlediska techniky měření DSC je potřeba, aby hmotnost tenkého filmu byla minimálně 1-2 mg na jedno měření. Při tloušťce napařeného filmu $\sim 2 \mu\text{m}$ bylo nutno připravit velké množství/velkou plochu tenkých filmů, které bylo seškrábáno ze substrátu. Na obrázku 5 je pro ilustraci uvedeno DSC měření seškrábaného materiálu – tenkého filmu $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ při třech různých rychlostech ohřevu. Vysoké hodnoty rychlosti ohřevu byly zvoleny pro lepší rozlišení. V tabulce 3 jsou shrnuty výsledky DSC měření tenkých filmů. Je tedy možné porovnání s DSC parametry objemových vzorků, viz tabulka 1 v příložené práci. Teplota skelné transformace nebyla v případě tenkých filmů detekována, pravděpodobně v důsledku velmi malé změny enthalpie ΔC_p mezi sklovitou fází a podchlazenou taveninou, což je v souladu s literaturou [24–27] v příložené práci. Menší krystalizační enthalpie v případě tenkých filmů indikuje, že podchlazená tavenina tenkých filmů je uspořádanější ve srovnání s podchlazenou taveninou objemových vzorků.

Na obrázku 6 je porovnání Ramanových spekter objemových vzorků a tenkých filmů. Z měření vyplývá, že uspořádání na krátkou vzdálenost u objemových vzorků a tenkých filmů Ge-Se-Te se liší jen zanedbatelně. Rovněž byla měřena Ramanova spektra tenkých filmů po seškrábání ze substrátu a bylo zjištěno, že struktura filmu nebyla seškrábáním změněna.

Jak již bylo řečeno, důležitým optickým parametrem tenkých filmů je index lomu n . Změřená spektrální závislost indexu lomu (obrázek 7) byla fitována pomocí Sellmeirovy rovnice (rovnice 1 v příloženém článku). Z obrázku je patrné, že nahrazení selenu tellurem způsobuje vzrůst indexu lomu v celé studované spektrální oblasti tj. 600 – 2 200 nm. Optické parametry studovaných tenkých filmů jsou shrnuty v tabulce 4. Vypočtená hodnota n_{1550} (tj. pro tzv. *telekomunikační vlnovou délku 1550 nm*) se zvýšila o hodnotu 0.5 z 2.39 eV na 2.89 eV při změně složení z $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ na $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$, což je ve shodě s citací [40] v příložené práci. Na obrázku 8 je Taucova závislost absorpčního koeficientu $(\alpha h\nu)^{1/2}$ na energii fotonů $(h\nu)$. Pro výpočet byly použity rovnice 1 a 2 v příložené práci. Je vidět, že krátkovlnná absorpční hrana se s rostoucím obsahem telluru posouvá k nižším energiím a hodnota tzv. Taucova gapu klesá z hodnoty 2.02 eV pro sklo bez telluru na hodnotu 1.36 eV pro sklo s obsahem telluru 20 at.%. Parametr $B^{1/2}$ (viz rovnice 3 v příložené práci) souvisí s neuspořádaností struktury a rovněž s šířkou

lokalizovaných stavů v zakázaném pásu. Z toho vyplývá, pokud klesá parametr $B^{1/2}$ s rostoucím obsahem telluru, klesá neuspořádanost připravených tenkých filmů, což je v souladu kovovějším chováním telluru ve srovnání se selenem a tím i menší schopnost podchlazených tavenin obsahujících tellur tvořit skla.

Krátké shrnutí příložený práce s názvem: *Vlastnosti a struktura skel a tenkých filmů skel systému Ge-Se-Te*:

Bylo zjištěno, že teplota skelné transformace byla stejná jak pro objemové vzorky, tak pro tenké filmy, zatímco hodnota ΔC_p byla v případě tenkých filmů nižší, což souvisí s větší neuspořádaností tenkých filmů. Pokud se týká koncentrační závislosti, skla obsahující tellur vykazují pokles T_g i ΔC_p s rostoucím obsahem telluru. Substituce selenu tellurem vedla k poklesu 3D propojování struktury a tím i poklesu stability jednotlivých skel. To souvisí i s poklesem teploty krystalizace. Teplota krystalizace byla podobná pro objemové vzorky i tenké filmy. Enthalpie krystalizace byla menší pro tenké filmy.

Pokud se týká struktury měřené pomocí ^{77}Se MAS NMR bylo zjištěno, že struktura skla $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ je popsitelná tzv. *short-range order modelem* (SROM). Kombinace ^{77}Se MAS NMR a ^{125}Te MAS NMR byla použita pro charakterizaci struktury skel s obsahem telluru. Bylo zjištěno, že germanium se ve těchto sklech vyskytuje jako Ge^{2+} , což je v souladu s fázovým diagramem systému Ge-Te, viz citace [36] v příložené práci. To vysvětluje i nepřítomnost tetraedrů GeTe_4 jak v objemových vzorcích, tak v tenkých filmech. Ramanova spektra potvrdila, že spořádání na krátkou vzdálenost je velmi podobné jak v objemových vzorcích, tak v tenkých filmech. Redukce oxidačního stavu germania z IV^+ na II^+ vedla k snížení propojení nekystalické trojrozměrné struktury, což vedlo ke snížení schopnosti systému Ge-Se-Te tvořit skelnou fázi.

Při studiu optických vlastností tenkých filmů bylo zjištěno, že index lomu rostl s rostoucím obsahem telluru, jak pro objemové vzorky, tak pro tenké filmy. Např. náhrada 20 at.% selenu tellurem způsobila vzrůst indexu lomu pro vlnovou délku 1 550 nm z hodnoty 2.39 eV pro $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ na hodnotu 2.89 eV pro $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$. Optická šířka zakázaného pásu klesla z 2.02 eV na 1.36 eV s rostoucím obsahem telluru.

Práce s názvem *Stárnutí tenkého filmu $Ge_{24.9}Sb_{11.6}S_{63.5}$ při různých podmínkách* (10 stran) (P. Knotek, P. Kutálek, **M. Vlasová**, E. Černošková, P. Janíček, Z. Černošek, L. Tichý, Ageing of $Ge_{24.9}Sb_{11.6}S_{63.5}$ thin films under various conditions, Materials Chemistry and Physics 195 (2017) 236-246.) se zabývá podmínkami ovlivňujícími dlouhodobé uchování filmů, a to stanovením kinetiky stárnutí po dobu jednoho roku. Tyto informace jsou velmi důležité pro praktické použití tenkých filmů a charakterizují efekty, které se nazývají souhrnným názvem *ageing*, tj. stárnutí. Práce se snaží o jisté zobecnění podmínek. Sledovanými parametry bylo chemické složení, povrchová topografie, struktura, smáčivost a rovněž změny optických vlastností v závislosti na čase. Všechny výše uvedené vlastnosti jsou zvláště důležité při použití v optice, například pro tzv. *phase-change memories*.

Příložená práce obsahuje obrázky 1-8 a tabulky 1-3 a v tzv. *supplementary materials* je přiložena tabulka S1. Literární údaje o stárnutí chalcogenidových tenkých filmů jsou shrnuty v uvedené práci citacích 6–16. Pro studium byl zvolen tenký film o stechiometrickém složení $(GeS_2)_{0.8}(Sb_2S_3)_{0.2}$ – jako ternární systém rozepsáno jako $Ge_{24.9}Sb_{11.6}S_{63.5}$. Tenké filmy byly připraveny z předem syntetizovaných objemových vzorků termickým napařováním a byly dále uchovávány/ponechány stárnout při různých podmínkách a to:

- a) ve tmavém exsikátoru za nepřístupu vzduchu–vzorky byly označeny (DES).
- b) ve tmavém exsikátoru při relativní vlhkosti 75 %. Tato relativní vlhkost byla dosažena pomocí nasyceného roztoku NaCl–vzorky byly označeny (RH75).
- c) na denním světle při pokojové teplotě a relativní vlhkosti 35 %. Tento krok simuluje běžné podmínky uchování v laboratoři – vzorky označeny (SUN). Předpokladem bylo, že okenní sklo okna laboratoře odfiltruje světlo o vlnové délce kratší než 330 nm. Intenzita světla (střídání dne/noc) byla monitorována automatickou meteorologickou stanicí.

Některé vzorky byly před i po zestárnutí také osvětleny CW laserem vlnové délky 532 nm (2.33 eV) po dobu 150 min a označeny (ill 532).

Po stárnutí byly všechny filmy kontrolovány pomocí XRD analýzy. Optické vlastnosti byly měřeny u čerstvě napařených vzorků a u vzorků po všech výše uvedených krocích stárnutí. Na optická transmisní spektra byla aplikována modifikovaná Swanepoelova metoda a byly určeny indexu lomu n a tloušťka vzorku d . Rovněž byla zjišťována optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} a hodnoty parametru $B^{1/2}$, který souvisí s mírou neuspořádanosti skelné matrice, jak již bylo uvedeno výše. Pro filmy označené

(DES) po různých dobách stárnutí byla měřena infračervená a Ramanova spektra. Změna topografie/hrubosti povrchu čerstvě napařených i filmů po stárnutí byla měřena pomocí AFM. Při stárnutí některých vzorků bylo zjištěno ovlivnění povrchu oxidací a hydratací. Proto byl povrch tenkých filmů studován i pomocí elipsometru. Předpoklady použité pro vyhodnocování vlastností tenkých filmů studovaných za různých podmínek byly převzaty z literárních údajů uvedených v příložené práci jako citace [30-33].

Na obrázku 1 v této práci je modelová představa tenkého filmu ponechaného stárnout, tj. substrát a na něm napařený tenký chalkogenidový film, který je v některých případech překrytý vrstvou oxidu, pravděpodobně GeO_2 . Výsledná měřená topografie jsou potom ovlivněna právě vznikem této vrstvy. Obrázky 2 a 3 v příložené práci ilustrují spektrální závislost optické transmise pro různým stárnutím ovlivněné tenké filmy včetně určení absorpční koeficientu, změny šířky zakázaného pásu a hodnotu parametru $B^{1/2}$. Z výsledků vyplývá, že E_g^{opt} čerstvě napařeného filmu byla 2.190 eV a vzrostla v závislosti na podmínkách stárnutí. Jeho hodnota se změnila z hodnoty 2.190 eV pro čerstvě napařený film na 2.530 eV pro stárnutí označené (SUN), tj. na denním světle při pokojové teplotě a relativní vlhkosti 35 %. Pro stárnutí označené (RH75), tj. ve tmavém exsikátoru při relativní vlhkosti 75 % se změnila hodnota E_g^{opt} na hodnotu 2.288 eV a pro metodu (DES), tj. ve tmavém exsikátoru za nepřístupu vzduchu po dobu 9 432 hodin byla 2.261 eV. Na obrázku 3B je shrnutí hodnot E_g^{opt} při stárnutí v závislosti na čase, a také na osvětlení v případě typu stárnutí (SUN). Na obrázku 3C v příložené práci je kinetika procesu stárnutí za různých výše uvedených podmínek pomocí časové závislosti změny směrnice krátkovlnné absorpční hrany, parametru $B^{1/2}$ a indexu lomu n . Kinetiku všech typů stárnutí lze popsat pomocí exponenciální funkce typu *stretch exponential function* ve tvaru: $\Delta E_g^{opt}(t) = (E_g^{opt}(inf) - E_g^{opt}(v)) \times [1 - \exp(-kt)^\beta]$, kde $E_g^{opt}(inf)$ je hodnota E_g^{opt} extrapolovaná pro nekonečný čas stárnutí, t je čas stárnutí, k je rychlostní konstanta, β je koeficient této exponenciální funkce. Nejvyšší rychlostní konstanta k byla zjištěna pro tenký film uchovávaný za podmínek typu (RH75), pomalejší pro stárnutí typu (SUN) a nejpomalejší bylo stárnutí filmu při uchovávaní za podmínek (DES). Z výsledků je patrné, že nejvíce bylo stárnutí ovlivněné hydratací povrchu tenkého filmu v prostředí o 75 % relativní vlhkosti. Naopak kinetický exponent β této rovnice byl ve všech případech velmi podobný, a pohyboval se mezi 0.54 a 0.6. Stárnutí tedy vede k malé změně neuspořádanosti. Změny indukované pomocí denního světla i pomocí tepelného efektu vedly ke světlání, tj. vzrůstu hodnoty E_g^{opt} a také změně parametru $B^{1/2}$ viz také obrázek 3A.

Jedním z důvodů použití tenkého filmu o složení $Ge_{24.9}Sb_{11.6}S_{63.5}$ byla i jeho velká fotocitlivost. Bylo zjištěno, že fotocitlivost tenkých filmů (osvit CW laserem vlnové délky 532 nm ((2.33 eV) po dobu 150 min) klesá v závislosti na typu uchovávání v pořadí (DES) <(RH75) < (SUN), což je opačné pořadí než při ovlivnění filmů pouze stárnutím bez osvitu.

Pomocí EDX analýzy, FTIR, Ramanovy spektroskopie, tenziometrie, AFM a elipsometrie byly studovány změny struktury při různých typech stárnutí. Výsledky jsou uvedené na obrázcích 4–8 a v tabulce 2 a 3. Stárnutí po dobu 9 432 hodin čerstvě připraveného vzorku ve tmavém exsikatoru vedlo ke změně struktury tenkého filmu, což se projevilo poklesem šířky pasů 380 cm^{-1} (tetraedry GeS_4) a 300 cm^{-1} (pyramidy SbS_3) na FTIR spektrech.

Na Ramanových spektrech byla pozorována změna intenzity vibračních pásů při vlnočtu 330 cm^{-1} (vibrace GeS_4 tetraedrů spojených rohem) a pásů při vlnočtu 370 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (vibrace GeS_4 tetraedrů spojených hranou a rohem) a rovněž vibrační pásu při vlnočtu 280 cm^{-1} (vibrace pyramidálních jednotek SbS_3). V případě tenkých filmů uchovávaných za podmínek (DES) a (RH75) byly pozorovány navíc pásy při vlnočtech 460 cm^{-1} a 550 cm^{-1} . Vibrace při vlnočtu 460 cm^{-1} odpovídá strukturním jednotkám Ge-O-Ge. Vibrace při vlnočtu 550 cm^{-1} souvisí s přítomností oxo-sulfidů typu $S_xO_{3-x}Ge-O-GeO_{3-x}S_x$.

Protože je známo, že kontaktní úhel, tj. smáčivost, je velmi citlivá na chemické složení, byly tenké filmy rovněž studovány pomocí časové závislosti smáčivosti. Jako testovací kapalina byl zvolen glycerol. Pokud se týká ovlivnění kontaktního úhlu chemickým složením, povrch tenkých filmů uchovávaných metodou (SUN) byl velmi pravděpodobně ovlivněn oxidací/hydratací. Na obrázku 8B je vidět že ovlivnění povrchu filmu oxidací/hydratací povrchu způsobila i pokles indexu lomu, což bylo zjištěno pomocí elipsometrie. Dále bylo rovněž zjištěno, že na začátku měření smáčivosti (do 5 sekund) došlo k rychlému poklesu kontaktního úhlu. Po 15 sekundách měření již byl pokles kontaktního úhlu v rámci experimentální chyby zanedbatelný, viz obrázek 6 v příložené práci. Druhým parametrem, který významně ovlivňuje smáčivost je hrubost povrchu, která byla sledovaná pomocí měření topografie povrchu. Nejlepší smáčivost (nejmenší kontaktní uhel) byla zjištěna pro filmy s největší hrubostí. Pro filmy s nejmenší hrubostí byl zjištěn velký kontaktní úhel – tedy špatná smáčivost.

Krátké shrnutí příložené práce s názvem *Stárnutí tenkého filmu $Ge_{24.9}Sb_{11.6}S_{63.5}$ při různých podmínkách:*

Tenký film uchovávaný ve tmavém exsikátoru vykazoval nízkou hodnotu světlání (tzv. *modrý posun* optické šířky zakázaného pásu, kde modrým posunem se rozumí posun absorpční hrany k nižším vlnovým délkám) a to o 71 meV, což je 3.2 % hodnoty optické šířky zakázaného pásu čerstvě připraveného tenkého filmu. Tento modrý posun byl doprovázen zlepšením uspořádání strukturní sítě tenkého filmu, což bylo prokázáno měření FTIR. Částečné změny v povrchu vzorku vlivem oxidace/hydratace v průběhu stárnutí byly detekovány pomocí Ramanovy spektroskopie a elipsometrie.

Tenký film uchovávaný za laboratorních podmínek při denním světle vykazoval velký modrý posun 320 meV, což je 15.5 % hodnoty optické šířky zakázaného pásu čerstvě připraveného tenkého filmu. V tomto případě byl modrý posun způsoben převážně oxidací/hydratací povrchové vrstvy za tvorby GeO₂ entit, což bylo prokázáno pomocí EDX analýzy a elipsometrie. Pomocí AFM a elipsometrie bylo rovněž zjištěno, že stárnutí filmu za těchto podmínek vedlo k nárůstu hrubosti jeho povrchu. Kinetika všech studovaných typů stárnutí byla popsána pomocí tzv. *stretch exponential* funkcí s parametrem β v rozmezí 0.54 - 0.6.

Stárnutím byla ovlivněna i fotocitlivost tenkého filmu (osvit CW laserem vlnové délky 532 nm, po dobu 150 min). Fotoindukovaný modrý posun hodnoty optické šířky zakázaného pásu čerstvě připraveného tenkého filmu je 196 meV, tj. 8.9 % celkové hodnoty optické šířky zakázaného pásu čerstvě připraveného tenkého filmu. V případě tenkého filmu uchovávaného za laboratorních podmínek 9 432 hodin na denním světle byla zjištěna hodnota modrého posunu 77 meV tj. 3.5 % celkové hodnoty optické šířky zakázaného pásu čerstvě připraveného tenkého filmu.

Jedním z důležitých závěrů této práce je, že podmínky uchovávání tenkých filmů jsou limitujícím faktorem pro jejich aplikací.

5 Seznam zkratek a symbolů

CD	- Compact Disc
DVD	- Digital Versatile Disc
E_g^{opt}	- Optická šířka zakázaného pásu
IR	- Infračervená oblast záření
SEM	- Skenovací elektronový mikroskop
EDX	- Energiově disperzní analýza
T_m	- Teplota tání
T_g	- Teplota skelné transformace [°C]
T_x	- Teplota krystalizace [°C]
T_c	- Teplota maximální rychlosti krystalizace [°C]
DSC	- Diferenciální skenovací kalorimetrie
TTT	- Time Temperature Transformation
R	- Optická reflektivita
ν	- Úhel dopadu rentgenového záření
r	- Koordinační číslo
k	- Absorpční koeficient
d	- Tloušťka vzorku [cm]
d	- Mezirovinná vzdálenost krystalových rovin
K	- Absorpční koeficient
λ	- Vlnová délka dopadajícího záření
k	- Boltzmannova konstanta
ω	- Frekvence záření
f_0	- Frekvence fundamentálních vibrací atomů
k	- Silová konstanta chemické vazby
μ	- Redukovaná hmotnost atomů
h	- Planckova konstanta
n	- Index lomu
T	- Optická propustnost [%]
h_c	- Kontaktní hloubka [nm]
H_{ind}	- Nanoindentační tvrdost [GPa]
h_{max}	- Maximální hloubka vysunutí hrotu [nm]

E_f	- Fermiho meze
I_0	- Intenzita dopadajícího záření
I_R	- Intenzita odraženého záření
I_A	- Intenzita absorbovaného záření
I_T	- Intenzita prošlého záření
I_D	- Intenzita rozptýleného záření
ϵ	- Konstanta indentoru typu Berkowich
NMR	- Nukleární magnetická rezonance
XRD	- Rentgenová difrakční analýza
PVD	- Physical vapour deposition
CVD	- Chemical vapor deposition
$\hat{\epsilon}$	- Komplexní permitivita
γ	- Nelineární index lomu
γ_{SG}	- Povrchová energie na rozhraní pevná látka-plyn
γ_{LG}	- Povrchová energie na rozhraní kapalina-plyn
γ_{SL}	- Povrchová energie na rozhraní pevná látka-kapalina
β_{NL}	- Nelineární absorpční koeficient
β_{Eg}	- Teplotní závislost optické šířky zakázaného pásu
L_p	- Elektronové stavy
ΔC_p	- Změna enthalpie
Ψ	- Funkce vyjadřující změnu amplitudy
Δ	- Funkce fázového posunu vln
σ	- Specifická vodivost
α	- Teplotní koeficient délkové roztažnosti
dn/dT	- Termo-optický koeficient
SROM	- Short-range model (model uspořádání na krátkou vzdálenost)

6 Literatura

- [1] KOLOMIETS, B.T., GELMONT, G.L., TSENDIN, K.D.: Impurity of chalcogenide vitreous semiconductors, Leningrad 1985.
- [2] MOTT, N. F., DAVIS, E. A.: Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Oxford, Oxford Univ. Press 1979.
- [3] ELLIOTT, S. R.: Chalcogenide Glasses, Materials Science and Technology, Vol. 9, Glasses and Amorphous Materials, Zarzycki, Ed. J., VCH Publishers Inc., NY(USA), str. 377, 1991.
- [4] VOLF, M.B.: Chemie skla, SNTL, Praha 1978.
- [5] ROY, R.: J. Non-Cryst.Sol.3, str.33, 1970.
- [6] FRUMAR, M., Chemie pevných látek I, Pardubice: VŠCHT Pardubice, 1992.
- [7] MOTT, N.F., DAVIS, E.A., Elektronové procesy v nekrystalických látkách. Praha, Jednota československých matematiků a fyziků, 1974.
- [8] MORA, M.T.: Chalcogenide Glasses v knize Thorpe M.F. a Mitkova M.I., Amorphous Insulators and Semiconductors, Kluwer Academic Publishers, str. 45-69, 1997.
- [9] ZARZYCKI, J.: Materials Science and Technology vol.9. Weinheim VCH, 1991.
- [10] SAMGHERA J.S., AGGARWAL, I.D.: J. Non-cryst. Solids, 256-257, str.6-16, 1999.
- [11] PETROVSKI G.T. J.: Non-cryst. Solids,123, str.240-249, 1990.
- [12] PHILLIPS, J. C.: J.Non-Cryst. Solids 34, str. 153, 1979.
- [13] THORPE, M. F.: J.Non-Cryst. Solids 57, str. 355, 1983.
- [14] KOBLOV, A.: Photo – Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, Wiley VCH, New York, 2003.
- [15] BORISOVA, Z.U.: Glassy Semiconductors, Plenum press, New york, str. 21, 1981.
- [16] BULLA, D.A.P., ed.: Applied Physics and Materials Science and Processing, 96, str. 615, 2009.
- [17] FELTZ, A.: Amorfnye a stekloobraznye norganičeskie tvjordye tela, MIR, Moskva, str. 283, 1986.
- [18] BORISOVA, Z.U.: Glassy Semiconductors, Plenum press, New york, str. 206, 1981.

- [19] TIMOFEYEVA, N.V., ed.: Zh. Neorg. Khim, 15, str. 3391, 1970.
- [20] SEDDON, A.B.: J. Non-cryst. Solids, str.44-50, 1995.
- [21] ZAKERY, A., ELLIOT, S.R.: J. Non-cryst. Solids, 330, str. 1-12, 2003.
- [22] BARNSTEIN, A., CROITORU, N.: *J. Non-cryst. Solids*, 77-78, str. 1277, 1985.
- [23] ANDRIESH, A. M.: J. Non-cryst. Solids, 77-78, str. 1219, 1985.
- [24] CHERN, G. C., LAUKS, I.: J. Appl. Phys., 10, str.6979-6982, 1982.
- [25] ECKERTOVÁ, L.: Fyzika tenkých vrstev, SNTL Praha, 1973.
- [26] GLOCKER, D. A.: Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [27] LAUKS, T., ed.: Electrochem. Soc. Proc, 93, 1982.
- [28] EZE, F.C.: Physica B, 160, str. 365-368, 1990.
- [29] CHERN, G. C., LAUKS I.: Spin-Coated amorphous chalcogenide films, Journal Appl. Phys., 53, str. 6979, 1982.
- [30] FRUMAR, M.: Chemie pevných látek I, VŠCHT Pardubice, 1992.
- [31] LEŽAL, D., MACKO, P.: Nekryštalické polovodiče, Alfa Bratislava, 1988.
- [32] SWANEPOEL, R.: Journal of Physics E – Scientific Instruments, 16, str.1214-1222, 1983.
- [33] TAUC, J.: Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum, New York, 1974.
- [34] MOTT, N. F., DAVIS, E. A.: Electronic processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University Press, 1979.
- [35] JENKINS, F. A., WHITE, H. E.: Fundamentals of Optics, 4th Ed. New York, McGraw-Hill, 2001.
- [36] RAWSON, H.: Properties and Applications of Glass. Amsterdam, Elsevier, 1980.
- [37] SINGH, J.: Optical Properties of Condensed Matter. Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 2006.
- [38] TICHÝ, L., TRÍSKA, A., TICHÁ, H., FRUMAR, M., KLIKORKA, J.: Solid State Commun., str.41, 751, 1982.
- [39] TICHÝ, L., TRÍSKA, A., BARTA, Č., TICHÁ, H., FRUMAR, M.: Philos. Mag. B, str. 46, 365, 1982.
- [40] HILTON, R. A.: Chalcogenide glasses for infrared optics, New York, McGraw-Hill, 2010.

- [41] LEŽAL, D., MACKO, P.: Nekryštalické polovodiče, Alfa, Bratislava, 1988.
- [42] SWANEPOEL, R.: Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films, *Journal of Physics E*, 17, str. 896, 1984.
- [43] ŠULCOVÁ, P., BENEŠ, L.: Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, Pardubice, 2002.
- [44] SAHOO, P. K., SOLTANI, S., WONG, A. K. C.: *Comput. Vision Graph.* 41, str. 233, 1988. 233
- [45] KNOTEK, P., VLČEK, M., KINCL, M., TICHÝ, L., On the ultraviolet light induced oxidation of amorphous As_2S_3 film. *Thin Solid Films* 520 (16), str. 5472, 2012.
- [46] KLOUDA, P.: *Moderní analytické metody*, str. 90, 2003.
- [47] SCHNITT, M., ed.: Raman spectroscopy at the beginning of the twenty – first century, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, str. 20, 2006.
- [48] FELTZ, A.: *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH, Weinheim, 1993.
- [49] HOLZBECHER, Z., CHURÁČEK, J.: *Analytická chemie*, SNTL, Praha 1987.
- [50] KRATOCHVÍL, B., ed.: *Úvod do studia materiál*, VŠCHT, Praha 2005.
- [51] SMITH, E., ed.: *Modern Raman Spectroscopy: A practical Approach*, John Wiley, 2004.
- [52] GARDINER, D., ed.: *Practical Raman spectroscopy*, Springer – Verlag, New York, 1998.
- [53] BARTOVSKÁ, L., ŠÍŠKOVÁ, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 6th ed. VŠCHT Praha, ISBN 978-80-7080-745-3, 2010.
- [54] STEVENS, M., ed.: *Phys. Rev. B.*, 31, 2, str. 981-987, 1985.
- [55] VARMA, G. S., ed: *J. Non-Cryst. Solids*, 358, str.3103-3108, 2012.
- [56] ORAVA, J., ed.: *Nature mater.* 11, str.79-302, 2012.
- [57] ČERNOŠKOVÁ, E., ed.: *J. Therm. Anal. Calorm*, 118, str. 105-1110, 2014.
- [58] ČERNOŠEK, Z., ČERNOŠKOVÁ, E., TODOROV, R., HOLUBOVÁ, J.: $Ge_{30}Se_{70}As_{70-x}$ bulk glasses from the point of view of chemistry, *Jornal of solid state chemistry*. Str. 291, 2020.