

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Bc. Hynek Ondráček

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Příprava a charakterizace tenkých vrstev  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  pro aplikace ve  
střední infračervené oblasti

Diplomová práce

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Department of Graphic Arts and Photophysics

Fabrication and characterization of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  thin films for applications  
in Mid-IR domain

Master's thesis

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2024/2025

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Hynek Ondráček**  
Osobní číslo: **C23242**  
Studijní program: **N0531A130013 Polygrafie**  
Téma práce: **Příprava a charakterizace tenkých vrstev  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  pro aplikace ve střední infračervené oblasti**  
Téma práce anglicky: **Fabrication and characterization of  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  thin films for applications in Mid-IR domain**  
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

## Zásady pro vypracování

- Literární rešerše zaměřená na amorfni chalcogenidy a jejich využití ve střední infračervené části elektromagnetického spektra
- Experimentální práce zaměřena na přípravu tenkých vrstev systému  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  technikou více-zdrojového magnetronového naprašování
- Experimentální práce zaměřena na studium vlastností připravených tenkých vrstev ve střední infračervené části elektromagnetického spektra pomocí vhodných technik.
- Závěrečná část práce zahrnující diskusi dosažených výsledků a perspektivu pro další studium v této oblasti

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Tomáš Halenkovič, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Oponent diplomové práce: **Ing. Lukáš Střížík, Ph.D.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **19. února 2025**  
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.** v.r.  
děkan

L.S.

**doc. Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.** v.r.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 19. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Příprava a charakterizace tenkých vrstev  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  pro aplikace ve střední infračervené oblasti jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 9. 5. 2025

Jméno a příjmení autora v.r.

Bc. Hynek Ondráček

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji mému vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Halenkoviči, Ph.D. za pomoc, rady a trpělivost při tvorbě této práce, Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. z centra materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) za charakterizaci metodami SEM a EDS, Ing. Vladimíru Kuckovi, Ph.D z katedry obecné a anorganické chemie za proměření vzorků metodou XRD a Prof. Virginie Nazabal za měření  $\mu$ -Ramanovy spektroskopie. Dále bych chtěl poděkovat rodině za neutuchající podporu.

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



## **ANOTACE**

Diplomová práce se zabývá studiem amorfních tenkých vrstev ternárního systému Ga-Sb-S připravených metodou RF magnetronového naprašování za simultánního použití dvou terčů pro potencionální aplikace ve střední infračervené oblasti elektromagnetického spektra. V diskuzi jsou uvedeny základní atributy ve smyslu topografie, složení, lokální struktury a lineární optické vlastnosti v závislosti na složení.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Amorfní chalkogenidy, tenké vrstvy, naprašování, optické vlastnosti

## **TITLE**

Fabrication and characterization of Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films for applications in Mid-IR domain

## **ANNOTATION**

The thesis deals with the study of amorphous Ga-Sb-S ternary thin films prepared by RF magnetron sputtering method using two targets simultaneously for potential applications in the mid-infrared region of the electromagnetic spectrum. Basic attributes in terms of topography, composition, local structure and linear optical properties as a function of composition are discussed.

## **KEYWORDS**

Amorphous chalcogenides, thin films, sputtering, optical properties

# OBSAH

SEZNAM ZKRATEK.....	11
SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK.....	12
ÚVOD.....	14
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	15
1.1 Optické vlastnosti amorfních chalcogenidů.....	15
1.1.1 Absorpční hrana a optická absorpce.....	15
1.1.2 Index lomu.....	19
1.1.3 Abbeho číslo.....	21
1.1.4 Transmisní oblast chalcogenidů.....	22
1.2 Struktura amorfních chalcogenidů.....	23
1.2.1 Vazebná struktura chalcogenidů.....	24
1.3 Tenké vrstvy.....	25
1.3.1 Techniky depozice tenkých vrstev.....	26
1.3.2 Naprašování.....	27
1.3.2.1 Radiofrekvenční (RF) magnetronové naprašování.....	28
1.3.2.2 Vícezdrojové naprašování.....	29
1.4 Charakterizace amorfních tenkých vrstev.....	30
1.4.1 Elipsometrie.....	30
1.4.1.1 Modely a vyhodnocování dat.....	31
1.4.2 UV-VIS-NIR spektrofotometrie.....	32
1.4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	32
1.4.4 Ramanova spektroskopie.....	33
1.4.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	34
1.4.6 Rentgenová difrakční (XRD) analýza.....	35
1.4.7 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	36

1.4.7.1	Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDS) .....	36
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	38
2.1	Příprava, složení, morfologie a topografie tenkých vrstev Ga-Sb-S .....	38
2.2	Optické vlastnosti tenkých vrstev Ga-Sb-S .....	41
2.3	Lokální struktura tenkých vrstev Ga-Sb-S.....	46
3	ZÁVĚR .....	48
	ZDROJE.....	49
	PŘÍLOHY .....	57

## SEZNAM ZKRATEK

$E_g$  – šířka zakázaného pásu energií

DOS – hustota elektronových stavů

$\alpha$  – absorpční koeficient

WAT – slabý absorpční chvost

$R$  – reflektance

$n$  – index lomu

$k$  – extinkční koeficient

$N$  – komplexní index lomu

$Z$  – koordinační číslo

IČ – infračervená oblast elektromagnetického záření

RF – radiofrekvenční

$\psi$  – poměr amplitudy mezi p- a s-polarizovanými vlnami

$\Delta$  – fázový rozdíl mezi p- a s-polarizovanými vlnami

CL – model Codyho-Lorentzova oscilátoru

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

MSE – průměrná kvadratická chyba

AFM – mikroskopie atomárních sil

XRD – rentgenová difrakční analýza

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

EDS – energiově disperzní rentgenová spektroskopie

$S_q$  – střední kvadratická drsnost

# SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

<b>Obrázek 1.1:</b> Prostorové fluktuace okrajů pásů (uprostřed), DOS (vlevo), mobilita jako funkce energie elektronů v amorfním polovodiči.....	15
<b>Obrázek 1.2:</b> Absorpční hrana spektra s vyznačenými oblastmi A, B a C.....	18
<b>Obrázek 1.3:</b> Transmisní spektra různých skel (tloušťka 2–3 mm) .....	22
<b>Obrázek 1.4:</b> Snímky selenidového skla z termokamery FLIR E5 ve zvoleném režimu – digitální kamera (vlevo); tepelný režim (uprostřed); snímek bez selenidového skla v tepelném režimu (vpravo).....	23
<b>Obrázek 1.5:</b> Hranově (vlevo) a rohově (vpravo) sdílený tetraedr $\text{GeS}_4$ v $\text{GeS}_2$ .....	24
<b>Obrázek 1.6:</b> Redukované Ramanovo spektrum pro systém $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$ – upraveno .....	25
<b>Obrázek 1.7:</b> Vícezdrojový naprašovací systém s dvěma katodami aktivními a jednou stíněnou .....	29
<b>Obrázek 1.8:</b> Odraz lineárně polarizované světelné vlny .....	30
<b>Obrázek 1.9:</b> Pružný a nepružný rozptyl dopadajícího záření na molekule – Rayleighho rozptyl (pružný); Stokesův a anti-Stokesův rozptyl (nepřužný) .....	34
<b>Obrázek 1.10:</b> AM-AFM schéma s lock-in zesilovačem pro detekci změny nastavené hodnoty .....	35
<b>Obrázek 1.11:</b> Schématické znázornění Braggovi podmínky .....	36
<b>Obrázek 2.1:</b> XRD difraktogramy vzorků tenkých vrstev $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ – difrakční úhly byly měřeny při pokojové teplotě od $5^\circ$ do $90^\circ$ ( $2\theta$ ) v krocích po $0,01^\circ$ .....	39
<b>Obrázek 2.2:</b> AFM snímky vzorků tenkých vrstev $\text{Ga}_2\text{Sb}_3$ , $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – (a) $x = 0$ , velikost snímku $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ; (b) $x = 0$ , velikost snímku $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ; (c) $x = 100$ , velikost snímku $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ; (d) $x = 100$ , velikost snímku $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .....	40
<b>Obrázek 2.3:</b> AFM snímky (velikost $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) vybraných vzorků tenkých vrstev $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ – (a) $x = 20$ ; (b) $x = 50$ ; (c) $x = 80$ .....	41
<b>Obrázek 2.4:</b> Spektrální závislosti pro systém tenkých vrstev $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ – (a) Závislost indexu lomu; (b) závislost extinkčního koeficientu .....	43
<b>Obrázek 2.5:</b> Transmisní a reflexní spektrální závislost pro vzorek tenké vrstvy $x = 50$ – tečkované křivky odpovídají substrátu (optické sklo BK7).....	44
<b>Obrázek 2.6:</b> Fundamentální krátkovlnná absorpční hrana vzorků tenkých vrstev systému $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ .....	45

**Obrázek 2.7:** Oblast fundamentální dlouhovlnné absorpční hrany pro vzorky systému – **(a)**  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ; **(b)**  $(\text{Ge}_2\text{S}_3)(\text{Sb}_2\text{S}_3)$  .....46

**Tabulka 1.1:** Vybrané materiály používané v optice pro infračervenou oblast,  $n_1$ ,  $n_5$ ,  $n_{10}$  označuje index lomu při vlnové délce 1, 5 respektive 10  $\mu\text{m}$ ,  $v_4$  a  $v_{10}$  značí částečnou disperzi v rozmezí 3–5 respektive 8–12  $\mu\text{m}$ . .....23

**Tabulka 2.1:** Parametry depozice tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ , ze zdrojových terčů  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , výkon přiváděný na katody, čas depozice, vypočítaná rychlost depozice a tloušťka stanovená pomocí VASE. ....38

**Tabulka 2.2:** Složení připravených tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  stanovené pomocí EDS a nominální složení. ....39

**Tabulka 2.3:** Výsledné hodnoty elipsometrického měření pro vzorky tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  –  $E_g$  značí optickou šířku zakázaného pásu energií;  $n [1,55 \mu\text{m}]$  odpovídá indexu lomu při vlnové délce 1,55  $\mu\text{m}$ ; MSE je rovna střední kvadratické chybě vyhodnocených VASE dat určitým modelem. ....42

**Tabulka 2.4:** Abbeho čísla pro vzorky tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ , pro viditelnou, střední infračervenou a vzdálenou infračervenou oblast elektromagnetického spektra. ....44

# ÚVOD

Chalkogenidová skla, jak z názvu vyplívá, sestávají z prvků S, Se a Te doplněné pro formulaci stabilních skelných materiálů o řadu jiných prvků jako například Ge, Sb, Ga a As [1; 2; 3]. Jako optické materiály jsou chalkogenidová skla známá přes 50 let [4].

Ve střední infračervené oblasti elektromagnetického spektra, okolo 5  $\mu\text{m}$ , jsou oxidová skla netransparentní, ale chalkogenidová skla jsou transparentní až do 20  $\mu\text{m}$  a díky těmto vlastnostem se rozšiřuje technologický vývoj a nejrůznější aplikace chalkogenidů [5]. Chalkogenidové tenké vrstvy, díky optickým vlastnostem jako je široká oblast propustnosti ve střední infračervené oblasti a přizpůsobitelný index lomu, jsou vhodné pro aplikace v oblasti fotoniky, jako jsou vlnovody pro detekci ve střední infračervené oblasti a jiné [6]. Optická vlákna a tenké vrstvy chalkogenidových skel s obsahem Ga mohou sloužit jako dobrá matrice pro dotaci prvky vzácných zemin a vznikají tak vhodné materiály pro studium fotoluminiscence [7]. V civilní i obranné sféře se chalkogenidy hojně využívají při výrobě termokamer a nočního vidění, ale objevuje se tlak na vývoj nových materiálů pro tyto aplikace, jelikož dosud nejpoužívanější prvek v této oblasti je Ge, který tvoří poměrně vysoké náklady při výrobě [8].

Struktura amorfních chalkogenidů je značně rozličná od například spojitě náhodné struktury amorfního křemíku, která je izotropní ve třech směrech. Amorfní chalkogenidy tvoří lokální vrstevnaté nebo řetězovité struktury, které jsou spojeny slabými van der Waalsovými vazbami, díky čemuž se tyto materiály snadno přizpůsobují změnám ve struktuře [9]. Struktura atomárních vazeb je u chalkogenidů obecně pevnější než u organických polymerů a pružnější než u oxidových skel. Tyto materiály vykazují vysoké hodnoty lineárního i nelineárního indexu lomu a nízkou energii fononů [10]. Depozice tenkých vrstev metodou naprašování za simultánního použití vícero terčů je efektivní jak z pohledu nákladů na depozici, tak z hlediska širokého rozsahu chemického složení připravených vrstev. Další výhodou této metody je příprava amorfních tenkých vrstev v takovém chemickém složení, které je mimo sklotvornou oblast studovaného systému [7].

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu tenkých vrstev systému Ga-Sb-S metodou magnetronového naprašování a následnou charakterizaci. Připravené tenké vrstvy byly studovány zejména z hlediska optických vlastností ve střední infračervené oblasti elektromagnetického spektra. Dále byla charakterizace provedena v rámci topografie, složení a lokální struktury.

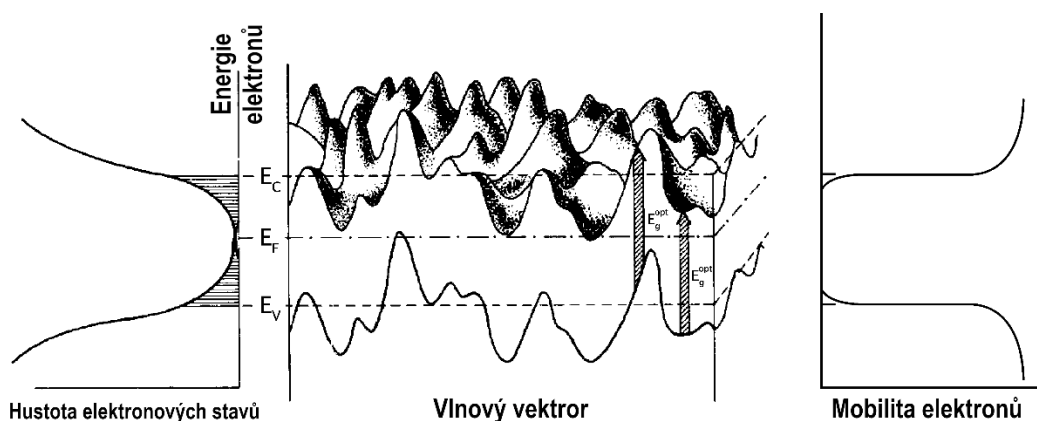
# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Optické vlastnosti amorfních chalcogenidů

### 1.1.1 Absorpční hrana a optická absorpce

Podle [11] lze psát, že v krystalických polovodičích  $E_g^o = E_g^e$ , kde jsou opticky a elektricky určeny  $E_g^o$  a  $E_g^e$  (z optické absorpční hrany a ze závislosti elektrické vodivosti na teplotě) jako šířka zakázaného pásu energií. Z rozsáhlých studií bylo zjištěno, že pro amorfni polovodiče je možné psát  $E_g^o > E_g^e$ .

Na obr. 1.1 je vidět jak se hustoty elektronových stavů (z angl. *Density of states*, DOS) postupně snižují na okrajích pásů až exponenciálně zanikají v zakázaném pásu. Hrana mobility odděluje lokalizované a delokalizované stavy ve vodivostním nebo valenčním pásu a svou hodnotu na hraně pásů nespojitě mění na nulu při teplotě 0 K. Z tohoto modelu vyplívá, že se hodnota  $E_g^o$  řídí pomocí DOS a  $E_g^e$  odpovídá hodnotě mezi hranami mobility [11; 12].



**Obrázek 1.1:** Prostorové fluktuace okrajů pásů (uprostřed), DOS (vlevo), mobilita jako funkce energie elektronů v amorfni polovodiči—upraveno [11]

Ze zdroje [12] vyplívá, že v amorfni polovodičích rozdělení valenčního a vodivostního pásu nekončí přímo na okrajích těchto pásů. Místo toho se zde objevují tzv. chvostové stavy (z angl. *Tail states*), které zasahují do oblasti zakázaného pásu. Kromě těchto chvostových stavů se vyskytují další lokalizované stavy hluboko v oblasti zakázaného pásu. K těmto lokalizovaným stavům v amorfni polovodičích přispívají defekty. Za tyto defekty se považují všechny případy odchylky od vaznosti nejbližšího okolí. Jako příklady defektů lze uvést přerušené nebo visící vazby (typické pro amorfni křemík) nebo nad- a pod- koordinované atomy (páry střídavé valence v chalcogenidových sklech). Makroskopické defekty mohou být

například dutiny, póry nebo trhliny. Tyto lokalizované chvostové a hluboké defektní stavy dávají amorfním polovodičům unikátní vlastnosti.

Nejjednodušší a nejpřímější metoda pro zjištění pásové struktury polovodičů je měření absorpčního spektra. Po stanovení nejrůznějších elektronových přechodů je možné získat mnoho informací o rozložení elektronových stavů. Obecně lze absorpci vyjádřit pomocí absorpčního koeficientu  $\alpha(\hbar\omega)$ , který je definován jako relativní pokles intenzity záření  $L(\hbar\omega)$  podél jeho dráhy šíření [13].

$$\alpha = \frac{1}{L(\hbar\omega)} \frac{d[L(\hbar\omega)]}{dx}$$

Rovnice 1.1

V případě amorfních polovodičů je možné absorpci v okolí absorpční hrany popsat třemi oblastmi, které odpovídají přechodům mezi elektronovými stavy [12; 11; 14]. Oblast s nejvyšší absorpcí odpovídá přechodu mezi delokalizovaným a delokalizovaným stavem, kde tento přechod odpovídá  $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Tuto oblast lze popsat rovnicí podle Taucé,

$$\alpha\hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_g^T)^s$$

Rovnice 1.2

kde  $E_g^T$  je optická šířka zakázaného pásu podle Taucé, hodnota parametru  $s$  byla odvozena od ideálních tvarů DOS a může nabývat hodnoty 2 pro materiály jako  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  [11].

Pro oblast s absorpcí odpovídající přechodu z lokalizovaného chvostového stavu nad okrajem valenčního pásu a delokalizovaného stavu vodivostního pásu, anebo přechod z delokalizovaného stavu valenčního pásu do lokalizovaných chvostových stavů pod vodivostním pásem, lze použít Urbachovo pravidlo [12]. Tento popis odpovídá oblasti  $10^3 \geq \alpha \geq 10^0 \text{ cm}^{-1}$ ,

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_0}{E_U}\right)$$

Rovnice 1.3

kde  $\alpha_0$  ( $= 10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $E_0$  ( $E_0 > E_g^T$ ) definují tzv. Urbachův bod a  $E_U$  odpovídá Urbachově energii [11]. Předpokládá se, že Urbachova hrana odráží některé druhy poruch, které mohou zvyšovat  $E_U$ , jako jsou tepelné, heterogenní, nebo odchylky ve složení, avšak pro Urbachovu energii nejspíše existuje minimální hodnota  $E_U \geq 50 \text{ meV}$ . Tuto hodnotu lze připsat vnitřní

fluktuaaci hustoty předvídatelné z Einsteinovy-Smoluchowského rovnice pro jednoduché kapaliny, s prostorovými stupnicemi středního rozsahu  $\sim 1$  nm, které mohou poskytovat tepelně aktivované vedení perkolační dírou [15].

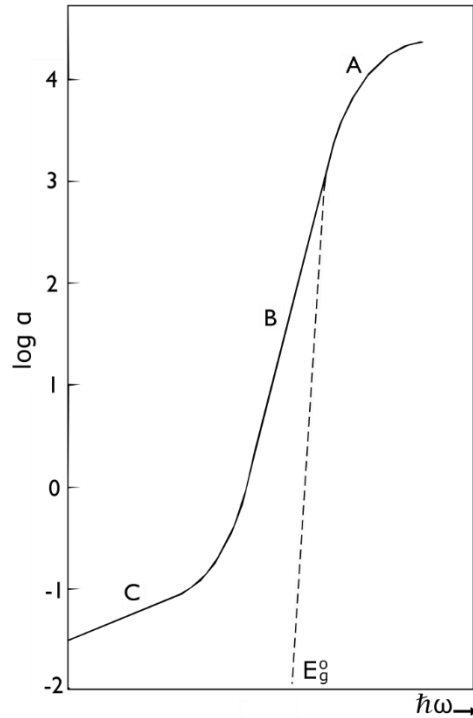
Slabý absorpční chvost (z angl. *Weak absorption tail*, WAT) je oblast, která popisuje přechody mezi chvostovými stavy. K výskytu lokalizovaných chvostových stavu amorfních polovodičů přispívají defekty, a tedy absolutní hodnota absorpce v této oblasti může být do jisté míry dána hustotou defektů v materiálu [12]. WAT nebo také residuální absorpce popisuje oblast pod  $\alpha \sim 10^1 \text{ cm}^{-1}$ .

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_w}\right)$$

Rovnice 1.4

Obecně je měření této absorpce poměrně složité z důvodu nízké hodnoty  $\alpha$ , která se musí rozlišit od rozptylu (např. pro  $\text{As}_2\text{S}_3$  je hodnota  $E_w \approx 200$  meV) [11]. Podle [15] je WAT v podstatě zodpovědný za omezení optické průhlednosti, v čistém skle  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  se jeví jako odraz fotoelektronových přechodů z valenčního pásu do neobsazených lokalizovaných stavů pod vodivostní pásem. Tyto stavy jsou vytvářeny protivazebnými ( $\sigma^*$ ) hladinami homopolárních vazeb jako As–As, které (v kovalentních sklech) existují v koncentracích několika procent. Stav ( $\sigma^*$ ) zachytí elektrony a učiní je prakticky nehybnými.

Křivka absorpční hrany na obr. 1.2 odpovídá mnoha amorfním polovodičům a je složena z oblastí A, která odpovídá oblasti vysoké absorpce podle rov. 1.2, oblasti B, která odpovídá exponenciální části podle rov. 1.3 a oblast C odpovídá WAT [16].



**Obrázek 1.2:** Absorpční hrana spektra s vyznačenými oblastmi A, B a C – upraveno [16]

Pro stanovení absorpčního koeficientu se dá využít, ze zdroje [13], hodnoty transmitance získané měřením. Tenké vrstvy (obvykle deponované na substrát) vykazují mnohonásobný odraz záření, které do nich vstupuje, tudíž koeficienty transmitance a reflektance jsou určovány vícenásobnými jevy interference vln. Koeficient transmitance je definován jako poměr prošlého ku dopadajícímu záření,  $I / I_0$ . Pokud má vzorek tloušťku  $x$ , absorpční koeficient  $\alpha$  a reflektanci  $R$ , tak záření procházející prvním a druhým rozhraním jsou definovány jako  $(1 - R)I_0$  respektive  $(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$  a pouze zlomek záření  $(1 - R)(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$  vzorkem prochází. Pouze část záření vzorkem prochází, ale vlivem vnitřní reflexe ve vzorku je značně tlumené. V konečném důsledku je transmitance dána vztahem.

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)}$$

Rovnice 1.5

Když je součin  $\alpha x$  větší, lze druhý člen v rov. 1.5 zanedbat a potom.

$$T \approx (1 - R)^2 \exp(-\alpha x)$$

Rovnice 1.6

Je-li známa hodnota  $R$  a  $x$  je možné z rov. 1.5 vyjádřit  $\alpha$ .

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln \left[ \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right]$$

Rovnice 1.7

Pro stanovení  $\alpha$  pouze ze znalosti transmisního spektra lze využít metody podle Swanepoela [17], kterou představil pro charakterizaci optických konstant amorfního křemíku. Transmittance systému tenké vrstvy na transparentním substrátu je dána komplexní funkcí  $T = T'(\lambda, n, s, d, \alpha)$ , ve které jsou zahrnuty parametry  $s$  pro index lomu substrátu,  $d$  pro tloušťku tenké vrstvy,  $n$  pro index lomu tenké vrstvy a  $\lambda$  pro vlnovou délku elektromagnetického záření.

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2}$$

Rovnice 1.8

Kde pro komplexní funkce  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  a  $D'$  platí

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] 2\cos\varphi - k[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] 2\sin\varphi$$

$$D' = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda, x = \exp(-\alpha d), a = 4\pi k/\lambda.$$

### 1.1.2 Index lomu

Z reference [12] se pro optické nebo dielektrické prostředí indexem lomu rozumí poměr mezi rychlostí světla ve vakuu ( $c$ ) a rychlostí světla v daném prostředí ( $v$ ),  $n = c/v$ . Pro index lomu v látce lze psát  $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ , kde  $\epsilon_r$  je relativní permitivita (dielektrická konstanta) a  $\mu_r$  je relativní magnetická permeabilita. V případě látky nevykazující magnetické vlastnosti platí  $\mu_r = 1$ , a tedy lze psát  $n = \sqrt{\epsilon_r}$ , kdy je možné porovnávat dielektrické a optické vlasti materiálu při požadované frekvenci. Jak  $\epsilon_r$  tak i  $n$  závisí na vlnové délce a tato závislost se nazývá disperze. Elektromagnetická vlna při průchodu materiálem, který záření absorbuje nebo rozptyluje, ztrácí část energie v důsledku různých ztrátových mechanismů (generace fononů

a fotonů, absorpce na volném nosiči nebo rozptylem). V takovýchto materiálech je index lomu komplexní funkcí frekvence elektromagnetického záření.

Komplexní index lomu  $N$ , sestává z reálné složky  $n$  a imaginární složky  $k$  (extinkční koeficient) související s komplexní relativní permitivitou.

$$N = n - ik = \sqrt{\varepsilon_c} = \sqrt{\varepsilon_1 - i\varepsilon_2}$$

Rovnice 1.9

Z rov. 1.9 lze vyjádřit reálnou a imaginární složku relativní permitivity jako.

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ a } \varepsilon_2 = 2nk$$

Rovnice 1.10

Pro popis spektrální závislosti indexu lomu u materiálů se používá několik modelů. V případě závislosti  $n$  na  $\lambda$  v propustné oblasti elektromagnetického záření u normálních disperzí, které vykazují snížení indexu lomu se zvyšující se vlnovou délkou záření, se často používá Cauchyho disperzní vztah

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

Rovnice 1.11

nebo také Sellmeierova disperzní rovnice.

$$n^2(\lambda) = A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C} + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - E}$$

Rovnice 1.12

Konstanty  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  a  $E$  v rov. 1.11, 1.12 jsou vztaženy pro zkoumaný materiál.

Pro stanovení indexu lomu u amorfních polovodičů je podle [18] možné použít Wemple–DiDominicovův disperzní vztah podle modelu jednoho oscilátoru. Tento vztah je odvozen z Kramers–Kronigových rovnic [19] a výsledná rovnice pro komplexní index lomu má tvar,

$$n^2(\omega) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2}$$

Rovnice 1.13

kde  $E_0$  je energie efektivního disperzního oscilátoru, typicky v oblasti hlavního vrcholu spektra imaginární složky dielektrické funkce  $\varepsilon_2$ ,  $E$  je energie fotonu a  $E_d$  je takzvaná disperzní energie.  $E_d$  téměř nezávisí na  $E_0$  ani na měřítku spektra  $\varepsilon_2$  nebo na objemové hustotě valenčních elektronů. Hodnoty  $E_d$  a  $E_0$  jsou získány z vynesené přímky závislosti  $(n^2 - 1)^{-1}$  proti  $(\hbar\omega)^2$ . Index lomu z rov. 1.13 je vztažený ke specifickému směru polarizace světla [18].

### 1.1.3 Abbeho číslo

Disperze je, s odkazem na [20] derivace indexu lomu v závislosti na vlnové délce a hraje významnou roli při konstrukci optických přístrojů. Změna indexu lomu má za následek změnu ohniskové vzdálenosti u čoček nebo odchytku v případě optických hranolů. Nenulová disperze vede ke vzniku chromatické aberace. Obecně platí, že optický systém s nižším Abbeho číslem vykazuje větší chromatickou aberaci, a tedy pro přesné optické systémy jako mikroskopy a jiné se používají optické systémy s vysokým Abbeho číslem [21]. Ke kvantitativnímu popisu disperze se obvykle používá hodnota Abbeho čísla podle vztahu,

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

Rovnice 1.14

kde  $n_d$  je index lomu v oblasti d-linie helia (587,6 nm),  $n_F$  v oblasti modré line vodíku (486,13 nm) a  $n_C$  v oblasti červené linie vodíku (656,27 nm). U materiálů používaných v infračervené oblasti, které nepropouštějí vlnové délky z rov. 1.14, je částečná disperze definována takto [14].

$$v_{S-L} = \frac{n_M - 1}{n_S - n_L}$$

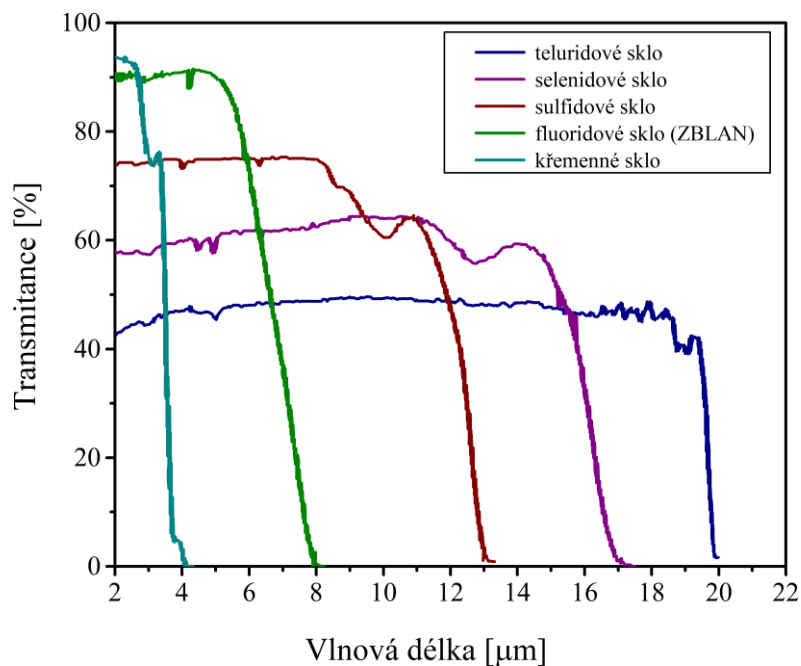
Rovnice 1.15

V rovnici  $S$  a  $L$  značí nejnižší, respektive nejvyšší vlnovou délku, které jsou oblastí zájmu a  $M$  odpovídá vlnové délce mezi hodnotami  $S$  a  $L$ . Pro střední infračervenou oblast je možné použít rozsah vlnových délek 3–5  $\mu\text{m}$  ( $v_{3-5}$ ) a pro vzdálenou infračervenou oblast 8–12  $\mu\text{m}$  ( $v_{8-12}$ ).

### 1.1.4 Transmisní oblast chalkogenidů

S odkazem na [22] je široká optická propustnost parametrem velmi charakteristickým pro chalkogenidová skla. Jejich schopnost propouštět ve střední infračervené oblasti je totiž způsobena nízkou frekvencí základních vibračních módů chalkogenidových matic.

Na obr. 1.3 jsou znázorněna transmisní spektra několika skupin skel. Křemenné sklo propouští pouze do 3  $\mu\text{m}$ , protože vykazuje vysoké frekvence vlastních vibračních módů způsobených protažením vazby Si–O. Fluoridové sklo má infračervenou hranu někde okolo 7  $\mu\text{m}$ , jelikož vibrační módy jsou na nižších frekvencích než v případě křemenného skla. V chalkogenidových sklech se frekvence vibračních módů nachází na ještě nižších úrovních z důvodu obsahu těžších prvků v materiálu.



**Obrázek 1.3:** Transmisní spektra různých skel (tloušťka 2–3 mm) – upraveno [23]

S odkazem na [24] infračervené kamery pracují v oblasti vlnových délek 8–12  $\mu\text{m}$  a jsou schopny účinně detekovat foton vyzařovaný tělesem jehož záření absolutně černého tělesa dosahuje maxima při 10  $\mu\text{m}$ . Trendy integrace těchto infračervených kamer do běžné elektroniky jako například mobilní telefony a jiné nahrává aplikaci chalkogenidových skel (čochky kamery). Tyto materiály jsou totiž velice konkurenceschopné z hlediska nákladů a zpracovatelnosti než materiály jako monokrystalické Ge nebo chemicky napařený  $\text{ZnSe}_2$ . Výhodou chalkogenidových skel oproti krystalickým materiálům v relativně snadné úpravě

složení což je výhodné při definici například indexu lomu nebo rozptylu. Propustnost chalkogenidových skel v IČ oblasti je demonstrována na obr. 1.4, kde je možné pozorovat osobu přes selenidové sklo pouze v tepelném režimu.



**Obrázek 1.4:** Snímky selenidového skla z termokamery FLIR E5 ve zvoleném režimu – digitální kamera (vlevo); tepelný režim (uprostřed); snímek bez selenidového skla v tepelném režimu (vpravo).

Pro konkrétnější představu o materiálech používaných pro komerční aplikace v oblasti optiky infračervené oblasti je uvedena tab. 1.1.

**Tabulka 1.1:** Vybrané materiály používané v optice pro infračervenou oblast,  $n_1$ ,  $n_5$ ,  $n_{10}$  označuje index lomu při vlnové délce 1, 5 respektive 10  $\mu\text{m}$ ,  $v_4$  a  $v_{10}$  značí částečnou disperzi v rozmezí 3–5  $\mu\text{m}$  respektive 8–12  $\mu\text{m}$ .

název	složení	$n_1$	$n_5$	$n_{10}$	$v_4$	$v_{10}$	reference
Vitron IG-6	$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	2,931	2,791	2,778	168	159	[25]
Vitron IG-4	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$	2,725	2,619	2,609	198	179	
Vitron IG-5	$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{50}$	2,728	2,619	2,603	176	108	
IRG 26	$\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$	2,932	2,791	2,778	-	-	[26]
IRG 24	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{40}\text{Se}_{50}$	2,725	2,619	2,609	-	-	
IRG 25	$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	2,728	2,618	2,603	-	-	
ZnSe	ZnSe	2,489	2,431	2,403	-	-	[27]
ZnS	ZnS	2,292	2,241	2,192	-	-	[28]

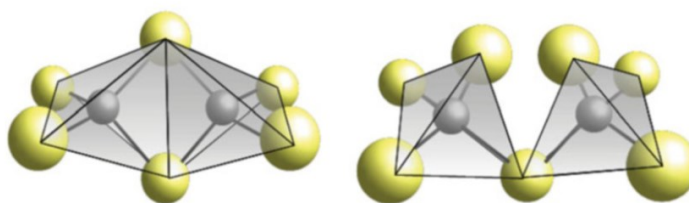
## 1.2 Struktura amorfních chalkogenidů

Charakterizaci amorfní struktury v atomárním měřítku je možné rozdělit do dvou skupin [11]. Jako první je normální vazebná struktura a tu lze rozdělit na uspořádání na krátkou nebo střední vzdálenost. Uspořádání na krátkou vzdálenost popisuje oblast, ve které atom tvoří vazby se svými nejbližšími sousedy [29] a zahrnuje koordinační číslo ( $Z$ ), délku vazeb a vazebné úhly. Uspořádání na střední vzdálenost popisuje prostorový úhel, intermolekulární a prstencovou strukturu. Jako druhou skupinu lze definovat defekty, které zahrnují poruchy vazeb jako visící vazbu a špatnou vazbu neboli homopolární vazbu [11].

### 1.2.1 Vazebná struktura chalkogenidů

Podle reference [29] je velké množství chalkogenidů molekulárně pevnými látkami, ve kterých se uplatňují silné kovalentní vazby v kombinaci se slabými intermolekulárními silami, nejčastěji Van der Waalsovými silami. V závislosti na rozsahu makroskopického rozšíření kovalentně vázané jednotky je možné zavést pojem dimenze sítě. Například síra tvoří molekulu  $S_8$  (nulový rozměr), selen tvoří prodloužené řetězce Se (jednorozměrný) a molekuly  $As_2S(Se)_3$  jsou dvojrozměrné. Materiály na bázi Ge mohou tvořit trojrozměrné sítě.

Při uspořádání na střední vzdálenost, kdy atom tvoří vazby se čtyřmi nejbližšími sousedy, se strukturální jednotky zapojují do rohového nebo hranového sdílení strukturálních jednotek [11]. Chalkogenidy na bázi Ge jako například  $GeS(e)_2$  mají jako hlavní strukturální jednotku  $GeS(e)_4$  tetraedr, jak je znázorněno na obr. 1.5, kde mohou být tyto tetraedry spojeny rohově nebo hranově [29].

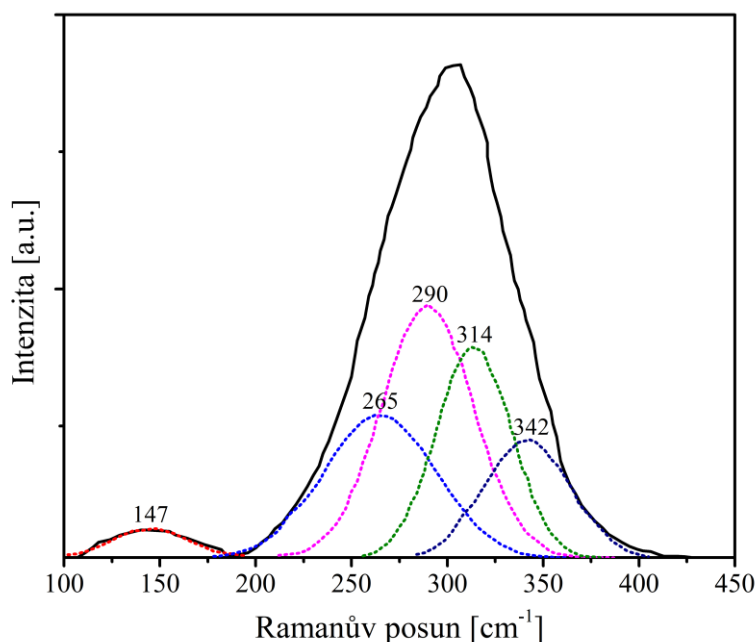


**Obrázek 1.5:** Hranově (vlevo) a rohově (vpravo) sdílený tetraedr  $GeS_4$  v  $GeS_2$  – přebráno z [11]

Chalkogenidová skla jsou kovalentní materiály, a tedy si lze dobře představit defekty jako homopolární vazby, například  $As-As$  a  $S(Se)-S(Se)$  v  $As_2S(Se)_3$ , které lze odvodit například ze studia Ramanova rozptylu [11].

V případě, kdy je počet valenčních elektronů větší než 4, je možné pro výpočet  $Z$  (koordinační číslo) použít pravidlo  $8-N$  ( $N$  je počet valenčních elektronů) [29]. Zdroj [30] říká že, v chalkogenidových sklech se tvorba kovalentně vázané sítě řídí  $Z$  pro skupinu 14, 15 a 16 periodického systému, které splňují podmínku pravidla  $8-N$ . Prvky skupiny 13, jako je například Ga, při začlenění do těchto skel přebírají  $Z = 4$ . S odkazem na [31], Ga disponuje třemi valenčními elektrony a při vytvoření čtyřvazné struktury (např.  $[GaS_4]$ ) se osamocené elektronový pár na atomu S podílí na tvorbě koordinačně kovalentní vazby  $Ga-S$ , což vede k tvorbě kompaktní struktury. Toto tvrzení je podpořeno faktem, že systém  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$  vykazuje větší hustotu než  $Ge_8Sb_{32}S_{60}$ , i když atomy Ga mají o něco málo menší atomovou hmotnost, a tedy Ge i Ga jsou čtyřvazné. V článku [31] jsou interpretována redukována spektra Ramanova rozptylu pro systém chalkogenidového skla  $Ga_8Sb_{32}S_{60}$  a  $Ge_8Sb_{32}S_{60}$ .

Na obr. 1.6 jsou znázorněny pro první zmíněný systém pásy Ramanova spektra, které odpovídají vibracím  $[\text{GaS}_4]$  ( $\sim 147, \sim 342 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{S}_3\text{Ga}-\text{GaS}_3$  ( $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$ ) a  $[\text{SbS}_3]$  ( $\sim 290, \sim 314 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Obrázek 1.6:** Redukované Ramanovo spektrum pro systém  $\text{Ga}_8\text{Sb}_{32}\text{S}_{60}$  – upraveno [31]

V případě vícesložkových skel  $\text{Ge}_x\text{-P}_y\text{-Ch}_z$  je, s odkazem na [32], možné psát pro množství  $R$ ,

$$R = \frac{z \cdot Z_{Ch}}{x \cdot Z_{Ge} + y \cdot Z_P}$$

Rovnice 1.16

kde  $x$ ,  $y$ , a  $z$  jsou atomové zlomky germánia, pniktogenu a chalkogenu. Koordinační číslo  $Z_i$  odpovídá hodnotě každého atomu jako 4 pro  $Z_{Ge}$ , 3 pro  $Z_P$  a 2 pro  $Z_{Ch}$ . V případě existence pouze heteropolárních vazeb platí  $R = 1$ . Hodnota  $R > 1$  značí, že systém je bohatý na chalkogen a naopak  $R < 1$  značí, že systém je na chalkogen chudý.

### 1.3 Tenké vrstvy

Reference uvádí [22], že amorfni materiál nebo amorfni tenká vrstva je nekrytalická pevná látka bez uspořádání na dlouhou vzdálenost a je možné mluvit o sklovité tenké vrstvě vykazující oblast skelného přechodu. Amorfni tenké vrstvy otevírají nové možnosti funkčních materiálů tím, že mohou mít specifické fyzikálně-chemické vlastnosti, kontrolované malé

rozměry nebo konformní konstrukci, které u velkoobjemového skla stejného složení nelze dosáhnout. Je možná kombinace vlastností dvou a více materiálů včetně substrátu, tvorba heterostruktury nebo kompozitního materiálu, kde podobné vlastnosti velkoobjemového materiálu jsou obtížně dosažitelné nebo neadekvátně drahé. Optické a další vlastnosti (tepelné, mechanické, chemické, fotocitlivé a jiné) jsou závislé na metodě depozice (z par, z roztoku nebo reakcí), která odpovídá vzniklé stechiometrii a defektním stavům v připravené tenké vrstvě [33].

### 1.3.1 Techniky depozice tenkých vrstev

Cílem každé depoziční techniky je podle reference [33] připravit tenkou vrstvu reprodukovatelným, kontrolovatelným a předvídatelným způsobem. Některé formulace, například  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , nelze připravit v podobě velkoobjemového materiálu, který je špatně sklotvorný a má vysokou kritickou rychlost chlazení, a právě takové rychlosti ochlazování lze dosáhnout při depozici tenké vrstvy. U amorfních chalkogenidů mají tenké vrstvy jisté nevýhody (při srovnání s objemovými protějšky), jako například horší tepelná stabilita, uvolňování některých látek (např. S při vyšší teplotě), snížená teplota skelného přechodu nebo snížená mechanická odolnost. Klíčové kroky v procesu depozice tenké vrstvy jsou pro každou techniku jiné, a tím ovlivňují stechiometrii, uspořádání na krátkou a střední vzdálenost nebo defektní strukturu. Změny ve struktuře a vlastnostech lze snížit pomocí žíhání. Ze zdroje [22] vyplývá, že existuje řada technik depozice tenkých vrstev různé tloušťky. Obecně všechny techniky využívají 3 základní prvky. Prvním je zdroj odpovídající místu, kde má být materiál deponován a kde probíhají základní fyzikální jevy jako rozptýlení materiálu ve formě atomů, iontů a molekul. Druhým je prostředí mezi zdrojem a substrátem, ve kterém se objevují jevy přenosu materiálu nebo chemické reakce mezi atomy materiálu, který má být nanesen a například reaktivním plynem. Třetím je substrát, na kterém dochází ke kondenzačnímu jevu.

#### *Chemická depozice z plynné fáze*

Interpretací zdroje [22] se jedná o techniku, kde se pevný materiál z par nanáší pomocí chemické reakce probíhající v blízkosti nebo přímo na substrátu. Charakteristickou vlastností této techniky je tvorba velmi rovnoměrných vrstev s nízkou pórovitostí i na poměrně komplikovaně tvarovaných substrátech. Tato metoda má mnoho variant jako například chemická depozice z par za vysokého tlaku, nízkého tlaku, vysokého vakua nebo s přímým vstříkem kapaliny, podporou mikrovlnným plazmatem, horkým drátem, použitím organokovových prekurzorů. Chemické reakce běžící při metodě chemické depozice z par je

možné iniciovat a udržovat teplem, fotony, elektrony nebo plazmou, ale v každém případě se do reaktoru zavádí plynné reaktanty. Reaktory lze charakterizovat mnoha parametry, avšak hlavní dva typy jsou reaktor s horkou stěnou a reaktor se studenou stěnou.

### *Fyzikální depozice z plynné fáze*

Vakuové napařování je proces, při němž se materiál odpařuje z kapalného nebo pevného zdroje ve formě atomů nebo molekul a v podobě páry se transportují vakuem nebo nízkotlakým plynem, popřípadě plazmatem, na substrát, kde dochází ke kondenzaci [34]. Techniky depozice tenkých vrstev využívající plazmatu jsou jedny z nejrozšířenějších ve fyzikální depozici z par a typicky to je napařování, pulzní laserová depozice, depozice obloukovým výbojem a iontové pokovování [22]. Napařování je, spolu s chemickou depozicí z par, nejuniverzálnější technikou pro depozici tenkých vrstev chalcogenidů a lze s ní připravovat jakékoli binární (např. As–S), ternární (např. Ge–Sb–S) nebo vícesložkové vrstvy (např. Ge–As–Se–Te) [33].

### **1.3.2 Napařování**

Podle reference [29] je napařování proces, kdy je materiál ze zdrojového terče bombardován ionty o vysoké energii z elektrického plazmatu v plynu. Uvolněný materiál je na substrát přenášen v podobě ionizovaných atomů nebo klastrů atomů. Použitím inertního plynu v systému je dosaženo jednoduchého přenosu (fyzikálního) materiálu na substrát, ale v případě použití reaktivního plynu je výsledná tenká vrstva vytvořena chemickým napařováním, tedy syntézou materiálu ze zdrojového terče s plynem. Nejjednodušší cestou jak zapříčinit proces napařování je zavést do systému vysoké stejnosměrné napětí. Napařování pomocí stejnosměrného napětí probíhá podle zdroje [22] tak, že je zdrojový terč katodou a substrát anodou. Elektrický výboj vytvářející plazma je iniciován při nízkém tlaku přivedením stejnosměrného napětí mezi obě elektrody. Výbojový proud je ke katodě přenášen převážně kladnými ionty  $\text{Ar}^+$  z plazmatu a k anodě elektrony pocházejícími rovněž z plazmatu. Rozdíl v pohyblivosti mezi ionty a elektrony plazmatu způsobuje, že většina přiloženého napětí je na katodovém plášti (prostor kolem katody). Ionty  $\text{Ar}^+$  vytvořené v plazmatu jsou urychlovány elektrickým polem pláště katody a bombardují povrch terče, přičemž uvolňují povrchové atomy a sekundární elektrony materiálu. Uvolněné částice jsou v podstatě neutrální atomy v základním stavu. Sekundární elektrony jsou zase urychlovány potenciálem pláště a pronikají do plazmatu, kde se srážejí s atomy plazmatu, ionizují je, čímž udržují plazma. Povrchové atomy terče se dostávají do napařovací komory, kde jsou vysokou rychlostí směřovány k substrátu a zde

zkondenzují a vytvářejí tenkou vrstvu. Výhodou stejnosměrného naprašování je, že plazma může být vytvořeno rovnoměrně na velké ploše. Katoda při stejnosměrném výboji musí být elektrickým vodičem, protože na izolačním povrchu se vytvoří povrchový náboj, který zabrání bombardování povrchu ionty. Z této podmínky vyplývá, že naprašování ve stejnosměrném elektrickém poli se musí používat k naprašování jednoduchých elektricky vodivých materiálů, jako jsou kovy, ačkoli proces je ve srovnání s vakuovým napařováním poměrně pomalý a nákladný. Když je zdrojový materiál dielektrikum, tento proces způsobí rychlé hromadění náboje na povrchu, až do doby, dokud se ionty argonu nepřestanou přitahovat, elektrony se neuvolňují a plazma se nezažehne.

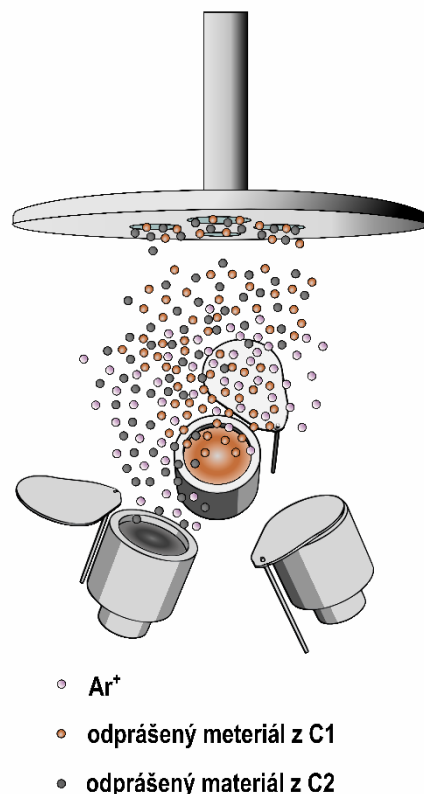
### **1.3.2.1 Radiofrekvenční (RF) magnetronové naprašování**

Ve zdroji [34] je uvedeno, že při frekvencích nad 500 kHz nemají ionty dostatečnou pohyblivost, aby umožnily vytvoření stejnosměrného výboje podobného systému se stejnosměrným napětím. Elektrony získávají dostatečnou energii, aby způsobily ionizační srážky v prostoru mezi elektrodami, a tak generování plazmatu probíhá v celém prostoru mezi elektrodami. Když je vysokofrekvenční potenciál s velkým vrcholovým napětím kapacitně spojen s elektrodou, objeví se na povrchu střídavý kladný/záporný potenciál. Během části každého polovičního cyklu je potenciál takový, že ionty jsou urychlovány k povrchu s dostatečnou energií, aby způsobily naprašování, zatímco při střídavých polovičních cyklech se elektrony dostávají na povrch, aby se zabránilo nahromadění náboje. Rádiové frekvence používané pro naprašování jsou v rozsahu 0,5–30 MHz, přičemž 13,56 MHz je komerční frekvence, která se často používá. Radiofrekvenční naprašování lze použít k naprašování elektricky izolačních materiálů, i když rychlost naprašování bývá nízká. Hlavní nevýhodou vysokofrekvenčního naprašování z terčů dielektrických požadovaných materiálů je, že většina elektricky izolačních materiálů má špatnou tepelnou vodivost, vysoký koeficient tepelné roztažnosti a jsou obvykle křehké. Protože většina energie bombardování produkuje teplo, mohou, při vysokém výkonu, být generovány velké tepelné gradienty, které vedou k rozbití terče. Podle reference [22] se magnetronové zařízení skládá ze soustředných magnetů opačných polarit umístěných pod katodou. Magnetické pole je soustředěno v blízkosti terče a orientováno tak, aby siločáry pole byly rovnoběžné s povrchem bombardovaným ionty. Magnetické pole přidané do stejnosměrného nebo RF naprašovacího systému vychýlí sekundární elektrony tak, že se budou pohybovat v uzavřené dráze na povrchu terče. Elektrony emitované dopadem iontů jsou totiž zachyceny před terčem, což zvyšuje pravděpodobnost, že se setkají s argonovým iontem. Toto omezení zvyšuje rychlost ionizace atomů argonu. Tento proud elektronů vytváří

plazma s vysokou hustotou, z něhož lze získat ionty Ar k rozprašování materiálu terče a zvyšuje tak rychlost rozprašování. V blízkosti nízkotlaké katody se tak může vytvořit husté plazma, které umožňuje urychlit ionty z plazmatu ke katodě bez ztráty energie v důsledku srážek. Elektronové se pohybují po šroubovicových drahách kolem magnetických siločar a podstupují více ionizujících srážek s plynnými neutrálními atomy v blízkosti povrchu terče, než by tomu bylo za jiných okolností. Při snižování výkonu přiváděného na terč je pak pozorováno zvýšení rychlosti depozice a snížení elektronového bombardování rostoucí vrstvy. Nevýhodou planární konfigurace magnetronu je, že plazma je na povrchu terče nerovnoměrné. Dodatečné ionty argonu, které vznikají v důsledku těchto srážek, vedou k vyšší rychlosti depozice.

### 1.3.2.2 Více zdrojové naprašování

Použití více katod při RF magnetronovém naprašování přináší různé výhody. Řízením elektrického výkonu přiváděného na jednotlivé katody lze dosahovat požadovaného složení výsledné tenké vrstvy. Na obr. 1.7 je znázorněn systém se třemi katodami pro RF naprašovací zařízení, kde jsou aktivní dvě elektrody odkrytím stínítka.

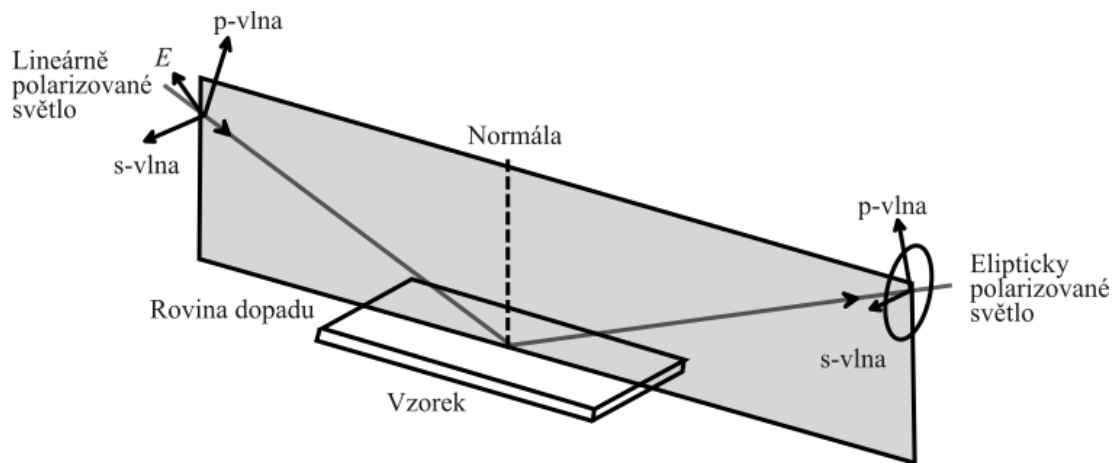


**Obrázek 1.7:** Více zdrojový naprašovací systém s dvěma katodami aktivními a jednou stíněnou

## 1.4 Charakterizace amorfních tenkých vrstev

### 1.4.1 Elipsometrie

S odkazem na [35] lze elipsometrii specifikovat jako optickou metodu pro měření odrazu světla od vzorku, konkrétně je měřena změna polarizace světla po odrazu od vzorku. Elipsometrií jsou měřeny dvě veličiny  $\psi$  je označení pro poměr amplitudy a  $\Delta$  jako fázový rozdíl mezi p- a s-polarizovanými vlnami. Při p-polarizaci světelné vlny kmitá její elektrické pole  $E_p$  rovnoběžně s rovinou dopadu a naproti tomu elektrické pole  $E_s$  s-polarizované světelné vlny kmitá kolmo na rovinu dopadu. Na obr. 1.8 je znázorněn jeden paprsek lineárně polarizovaného světla, který dopadá na vzorek a tím se mění polarizace paprsku na eliptickou. Změna polarizace je závislá na parametrech světla a vzorku jako třeba úhel dopadu nebo index lomu [36].



**Obrázek 1.8:** Odraz lineárně polarizované světelné vlny – upraveno [36]

Hodnoty  $\psi$ ,  $\Delta$  měřené při elipsometrii jsou definovány jako komplexní poměr dopadajících (dop) a odražených (od) elektrických polí  $E_p$  a  $E_s$  následující rovnicí,

$$\rho = \tan\psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_p^{od}/E_p^{dop}}{E_s^{od}/E_s^{dop}}$$

Rovnice 1.17

kde  $r_p$  s  $r_s$  jsou Fresnelovy parametry odrazu, které původně vychází z poměrů  $E^{dop}$  a  $E^{od}$ , z jejich poměru poté vychází  $\tan\psi e^{i\Delta}$  [35].

V referenci [37] se uvádí, že elipsometrie má vysokou citlivost což je odvozeno od měření  $\psi$  a  $\Delta$  tedy měření relativní změny polarizace (poměru nebo rozdílu hodnot dvou parametrů, nikoli absolutní hodnoty jednoho z nich). V případě spektroskopické elipsometrie

jsou při každé vlnové délce měřeny také dvě hodnoty (parametry  $\psi$  a  $\Delta$ ) a díky tomu je získáno větší množství dat než u jiných optických reflexních metod. Velkou výhodou elipsometrie je možnost přímého vyhodnocení reálné a imaginární složky komplexní dielektrické funkce (viz. kapitola 1.1.2), na čemž závisí index lomu  $n$  a extinkční koeficient  $k$ , za použití parametrů  $\psi$  a  $\Delta$ . Určení komplexní dielektrické funkce umožňuje zkoumat elektronovou strukturu materiálu, která přímo souvisí s hustotou lokalizovaných stavů pro mezipásovou absorpci.

#### 1.4.1.1 Modely a vyhodnocování dat

Analýzou dat, jak se uvádí v referenci [35], ze spektroskopické elipsometrie je důležité získat dielektrickou funkci měřeného vzorku, pokud není tato funkce známá je třeba použít model pro dielektrickou funkci. Existuje mnoho modelů, a tedy je důležité vybrat ten správný s ohledem na optické vlastnosti vzorku. V případě modelování dielektrické funkce v oblasti, kde ( $\varepsilon_2 \sim 0$ ) se uplatňuje index lomu, se používá Sellmeierova nebo Cauchyho modelu (viz. kapitola 1.1.2). Pro získání dobré optické odezvy v oblasti blízkého okolí pásu a nad pásem je imaginární složka vypočítaná, podle [38], jako součin proměnné funkce hrany pásu a funkce Lorentzova oscilátoru. Pro popis optických odezvy u amorfních polovodičů je možné použít modelu Codyho-Lorentzova (CL) oscilátoru pro imaginární část dielektrické funkce v následujícím znění,

$$\varepsilon_{2CL}(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E - E_t)}{E_u}\right\}, & 0 < E < E_t, \\ G(E)L(E) = \frac{(E - E_g^o)^2}{(E - E_g^o)^2 + E_p^2} \frac{AE_0\Gamma E}{[(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2]}, & E > E_t \end{cases}$$

Rovnice 1.18

kde  $G(E)$  je označení pro proměnnou funkci hrany pásu a  $L(E)$  značí funkci Lorentzova oscilátoru. V CL modelu pro imaginární část dielektrické funkce je funkce  $G(E)$  dána empirickým výrazem  $G(E) \propto [(E - E_g^o)^2 / (E - E_g^o)^2 + E_p^2]$  odvozeným za předpokladu parabolických pásů a konstantního dipólového maticového prvku. V rov. 1.18  $E_t$  značí hraniční energii mezi Urbachovým chvostem a přechodem z pásu do pásu. Při energiích nižších než je  $E_t$  ( $0 < E \leq E_t$ ) rovnice vede na Urbachův vzorec pro absorpční koeficient  $\alpha(E) \propto \exp(E/E_u)$ , kde  $E_u$  značí Urbachovu energii. Dále je v rov. 1.18 definováno  $E_1$ , které udržuje spojitost pro  $\varepsilon_2$  při  $E = E_t$ :  $E_1 = E_t L(E_t) G(E_t)$ . V případě, kdy platí  $E > E_t$ , je  $\varepsilon_{2CL}$  dáno součinem funkcí  $L(E_t)$  a  $G(E_t)$ ,  $E_p$  je energie přechodu, dána součtem  $E_p + E_g^o$ , oddělující začátek absorpce [pro  $E < (E_p + E_g^o)$ ] od průběhu Lorentzova oscilátoru [pro  $E > (E_p + E_g^o)$ ]. Parametry

popisující Lorentzův oscilátor v rov. 1.18 jsou  $A$ , amplituda Lorentzova oscilátoru (tedy jeho síla),  $E_0$ , energie rezonance a  $\Gamma$  značí šířku oscilátoru.

Reálná část dielektrické funkce je pak získána správnou Kramersovou-Kronigovou transformací imaginárního ekvivalentu dielektrické funkce CL modelu [38].

Po proložení experimentálních dat vybraným modelem následuje porovnání hodnot veličin stanovených z modelu a těch experimentálně proměřených. Přesnost vybraného modelu, podle odkazu [39], závisí především na tom, jak model odpovídá křivce experimentálních dat a k tomuto účelu slouží průměrná kvadratická chyba (MSE). MSE kvantifikuje rozdíl mezi modelem a experimentálními daty pro všechny regresní hodnoty veličin a může mít následující tvar,

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

Rovnice 1.19

kde  $N$  je počet všech experimentálních párů parametrů  $\psi$  a  $\Delta$  a  $M$  je počet všech hodnot získaných z modelu.  $\sigma_{\psi,i}^{exp}$  a  $\sigma_{\Delta,i}^{exp}$  jsou odhady chyb experimentu.

#### 1.4.2 UV-VIS-NIR spektrofotometrie

Měření metodou UV-VIS-NIR spektrofotometrie se, dle reference [40], zaměřuje na útlum elektromagnetického záření při průchodu absorbující látkou nebo při interakci s takovou látkou. Útlum záření může být způsoben absorpcí, rozptylem, odrazem nebo interferencí. Pro posouzení vhodnosti optického materiálu pro danou aplikaci není většinou důležitá znalost mechanismu útlumu, ale měření celkové spektrální propustnosti nebo odrazivosti. V případě přesné kvantitativní analýzy je nutné měřit pouze absorpci, kterou způsobuje absorbující látka v měřeném vzorku.

#### 1.4.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Vibrační spektroskopie je, ze zdroje [41], technika používána pro analýzu struktury molekul zkoumáním interakce mezi elektromagnetickým zářením a vibracemi atomových jader v molekulách. Typickým elektromagnetickým zářením používaným ve vibrační spektroskopii je infračervené záření, protože energie tohoto záření odpovídá vibračním energiím v molekulách. Vibrační spektroskopie detekuje molekulové vibrace buď absorpcí infračerveného záření nebo nepružným rozptylem záření molekulou.

Dvěma důležitými složkami absorpce infračerveného záření, jak je uvedeno ve zdroji [42], jsou frekvence záření a molekulový dipólmoment. Interakci záření s molekulou lze popsat jako rezonanční stav, kdy specifická frekvence kmitání záření odpovídá vlastní frekvenci určitého normálového typu molekulových vibrací. Podmínkou absorpce energie fotonu infračerveného záření molekulou je změna molekulového dipólmomentu. IČ neaktivní může být například jednoduchý atom, jelikož mu chybí vazby, anebo symetrická molekula například  $H_2$ , protože má nulový dipólmoment. Ale například molekula fluorovodíku je IČ aktivní molekula, protože se při interakci s IČ zářením náboj přenáší směrem k atomu fluoru a to vede ke změně dipólmomentu molekuly. Je možné říct, že dvě molekuly s různou strukturou nemají stejné infračervené spektrum, ale některé části spektra mohou být stejné.

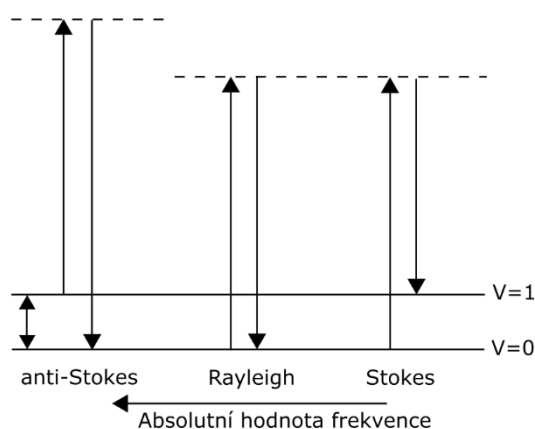
FTIR je nejpoužívanější vibrační spektroskopická technika. Tato technika dovoluje získat infračervená spektra ze všech vlnových délek současně. Proto tato technika v dnešní době nahradila disperzní metodu IČ spektroskopie, která tvoří spektra pro každou vlnovou délku zvlášť a má horší poměr signál šum než FTIR. Klíčovou součástí FTIR spektrometru, která dovoluje použití Fourierové transformace je interferometr [41].

#### 1.4.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je komplementární metodou k IČ absorpční spektroskopii. V případě IČ spektroskopie je rozhodující změna dipólmomentu molekuly po absorpci fotonu IČ záření a pro Ramanovu spektroskopii je pro aktivní vibrace rozhodující změna polarizovatelnosti [43]. Indukovaný dipólmoment vzniká v důsledku molekulové polarizovatelnosti, kde polarizovatelnost je schopnost elektronového oblaku kolem molekuly deformovat v důsledku vnějšího elektrického pole [44]. Při ozáření materiálu monochromatickým elektromagnetickým zářením se mohou fotony na molekule rozptylovat jak pružně, rozptýlené záření má stejnou frekvenci jako dopadající záření, tak i nepružně, rozptýlené záření má jinou frekvenci než dopadající záření. Pružný rozptyl se nazývá Rayleighův a nepružný Ramanův rozptyl. Právě na jevu Ramanova rozptylu je založena Ramanova spektroskopie [41].

Na obr. 1.9 jsou uvedeny dva typy Ramanova rozptylu Stokesův a anti-Stokesův. Molekuly, které jsou původně v základním vibračním stavu, vyvolávají Stokesův Ramanův rozptyl ( $\nu_f - \nu_{vib}$ ), zatímco molekuly, které jsou původně ve vibračně excitovaném stavu, vyvolávají anti-Stokesův Ramanův rozptyl, ( $\nu_f + \nu_{vib}$ ) [44]. Pokud nastane návrat z excitované

vibrační hladiny na hladinu základní, nedochází k přenosu energie z fotonu na molekulovou vibraci a jedná se o pružný rozptyl (obr 1.9).



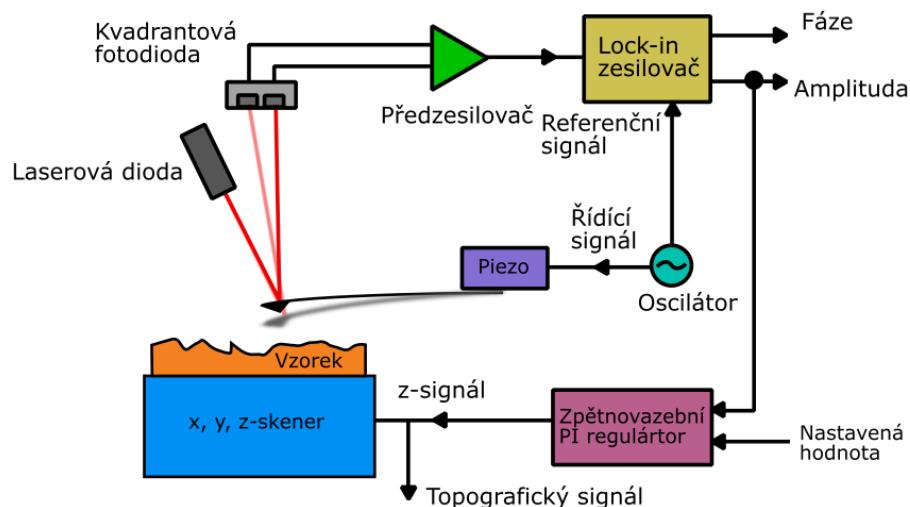
**Obrázek 1.9:** Pružný a nepružný rozptyl dopadajícího záření na molekule – Rayleighův rozptyl (pružný); Stokesův a anti-Stokesův rozptyl (nepružný) přebráno [41]

#### 1.4.5 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie skenovací sondou zahrnuje velkou skupinu mikroskopických metod, které mají společné dva prvky, a to použití ostré sondy (hrot) a mechanismus zpětné vazby. Smyčka zpětné vazby je charakterizována udržováním konstantní hodnoty interakčního parametru během skenování sondy po povrchu vzorku [45]. V případě dynamické mikroskopie atomárních sil, podle [46], cantilever (sestává z hrotu a nosníku, který přenáší sílu snímanou hrotem na měřitelnou výchylku a je ze zadní strany opatřen reflexní vrstvou) osciluje na řídicí frekvenci, která je blízká rezonanční frekvenci volného cantileveru. Vzhledem k interakci mezi hrotem a povrchem vzorku se rezonanční frekvence cantileveru mění a to tak, že přitažlivé síly snižují rezonanční frekvenci a odpudivé síly zvyšují rezonanční frekvenci cantileveru. Při amplitudově modulované mikroskopii atomárních sil cantilever osciluje při pevné frekvenci a pevné amplitudě. V důsledku interakce hrotu se vzorkem se mění rezonanční frekvence, která vede ke změně frekvence a amplitudy mezi budící frekvencí a cantileverem a tato změna je měřitelná. Hodnota amplitudy je využita jako parametr mapování topografie povrchu [45].

Experimentální uspořádání mikroskopie atomárních sil s amplitudovou modulací, z reference [46], je znázorněno na obr. 1.10. Řídicí signál s pevnou frekvencí je generován oscilátorem a ten následně vybudí piezoelektrický akční člen, který pohání základnu cantileveru, což vede k oscilaci s amplitudou. Výchylka cantileveru (sinusový signál) se měří

pomocí výchylky paprsku, který dopadá na kvadrantovou fotodiodu a z ní je signál pomocí předzesilovače převeden na napěťový signál úměrný výchylce cantileveru.



**Obrázek 1.10:** AM-AFM schéma s lock-in zesilovačem pro detekci změny nastavené hodnoty – upraveno [46]

#### 1.4.6 Rentgenová difrakční (XRD) analýza

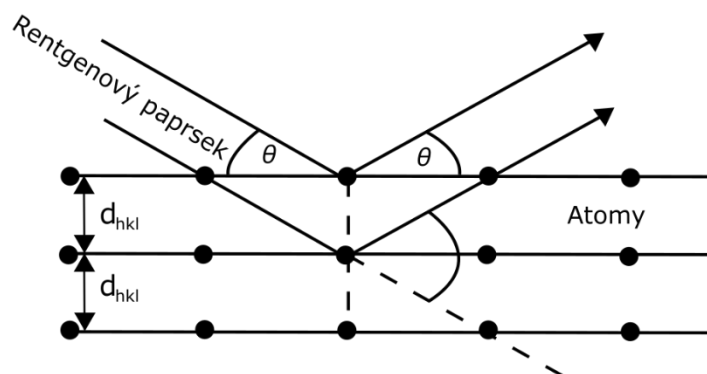
Metodika XRD analýzy je založena na schopnosti krystalů difraktovat rentgenové záření charakteristickým způsobem, což umožňuje studovat strukturu krystalické fáze [47].

Podle zdroje [41], rentgenové záření dopadá na krystalickou pevnou látku a je rozptýleno v krystalografických rovinách, jak je znázorněno na obr. 1.11. Dvě vlny kmitající se stejnou fází dopadají na dvě krystalové roviny a po odrazu budou tyto vlny kmitat se stejnou fází, pokud bude splněna Braggova podmínka, která má následující tvar.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Rovnice 1.19

V rovnici je  $n$  řád difrakce,  $\lambda$  je vlnová délka dopadajícího paprsku v nm,  $d_{hkl}$  je vzdálenost mezi krystalovými rovinami v nm a  $\theta$  je úhel difraktovaného paprsku ve stupních [47].



**Obrázek 1.11:** Schématické znázornění Braggovy podmínky – přebráno z [47]

### 1.4.7 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Hlavní funkcí skenovací elektronové mikroskopie je zvětšovat malé objekty, které jsou pouhým okem nepostřehnutelné. Podle reference [48] se takového zvětšení dosahuje elektronovým svazkem, jenž má vysokou energii a nízkou vlnovou délku, který skenuje povrch vzorku. Díky elektronovému svazku je možné zvětšit objekty až milionkrát. Skenovací elektronový mikroskop využívá elektronové dělo ke generaci elektronového svazku, který je dále zaostřen pomocí elektromagnetických čoček do koherentního monochromatického elektronového svazku. Následně je elektronový svazek působením vychylovacích cívek rozmítán tak, že po řádcích skenuje povrch vzorku.

Dopadající elektrony urychlené směrem ke vzorku mají značnou kinetickou energii a při penetraci do povrchu vzorku interagují se vzorkem několika způsoby, jak popisuje zdroj [42]. Interakcí mezi dopadajícími elektrony a jádry atomů a elektrony vzorku mohou být generovány sekundární elektrony, zpětně rozptýlené elektrony, fotony (rentgenové záření) a viditelné světlo (katodoluminiscence). Tyto signály jsou shromažďovány elektronovými kolektory (detektory) a zpracovány na informace tvořící obraz. Podle detekovaného signálu se vyhodnocují různé informace o vzorku, například sekundární elektrony indikují morfologii a topografii vzorku, zpětně odražené elektrony jsou použity pro demonstraci kontrastu při vícefázovém složení vzorku nebo rentgenové záření charakteristické pro každý prvek.

#### 1.4.7.1 Energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDS)

Když vysoce energetický elektronový svazek, podle zdroje [49] interaguje s materiálem, může dopadající elektron dodat dostatek energie elektronu vázanému v atomu a ten může atom opustit při procesu tzv. ionizace. Tímto procesem se atom dostává do excitovaného stavu, aby se atom dostal zpět na základní energetickou hladinu musí se vakance zaplnit elektronem

z vyšší energetické hladiny, a tímto přechodem se uvolní rozdíl energie v podobě rentgenového záření, které je charakteristické pro každý atom. EDS detektor je velmi často součástí vybavení skenovacího elektronového mikroskopu.

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Příprava, složení, morfologie a topografie tenkých vrstev Ga-Sb-S

Tenké vrstvy systému Ga-Sb-S byly připraveny metodou vícezdrojového magnetronového naprašování pseudo-binárního systému  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ . Jako zdroje pro naprašování byly použity komerční terče (ALB technology, USA)  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (čistota 5N) a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (čistota 4N). Tenké vrstvy byly deponovány na tři druhy substrátu, a to pro studium optických vlastností borosilikátové sklo BK7 (Crystran, UK), pro studium topografie jednostranně leštěná monokrystalická křemíková deska (OnSemi, CZ) a z důvodu měření metodou FTIR spektroskopie byly deponovány vzorky na substrát KBr (Crystran, UK).

Depozice tenkých vrstev proběhla v multikomorovém depozičním systému MPE600 (Plassys Bestek, FR), se symetrickým konfokálním uspořádáním tří katod, za pokojové teploty. Experimentální podmínky při depozici byly: základní tlak  $\leq 1 \times 10^{-5}$  Pa, vzdálenost od terčů k substrátům  $\sim 9$  cm, tlak argonu 0,5 Pa, průtok argonu 75 sccm, a rychlost otáček držáku 5 rpm. Cílová tloušťka vrstev byla  $\sim 1$   $\mu\text{m}$ . Výkon na katodách pro dosažení cílového složení s krokem 20 mol. % v pseudo-binárním systému  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$  byl vypočítán na konstantní depoziční rychlost  $\sim 7,5$   $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$  podle [50]. Stejným způsobem byl vypočítán výkon na katodách potřebný pro složení s poměrem 50:50.

Konkrétní hodnoty výkonů, depozičních časů, vypočítaná rychlost depozice a tloušťka připravených tenkých vrstev stanovená elipsometrickým měřením (VASE, J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE, USA) jsou uvedeny v tab. 2.1

**Tabulka 2.1:** Parametry depozice tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ , ze zdrojových terčů  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , výkon přiváděný na katody, čas depozice, vypočítaná rychlost depozice a tloušťka stanovená pomocí VASE.

$(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$	výkon [W]		čas [min]	rychlost [ $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	tloušťka [nm]
	$\text{Ga}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$			
$x = 0$	20	-	540	2,02	1089,7
$x = 20$	40	7	133	7,68	1021,7
$x = 40$	31	10	140	7,14	1000,1
$x = 50$	28	12	133	7,81	1038,5
$x = 60$	25	14	125	8,40	1049,9
$x = 80$	15	16	133	7,78	1034,6
$x = 100$	-	20	120	8,60	1032,3

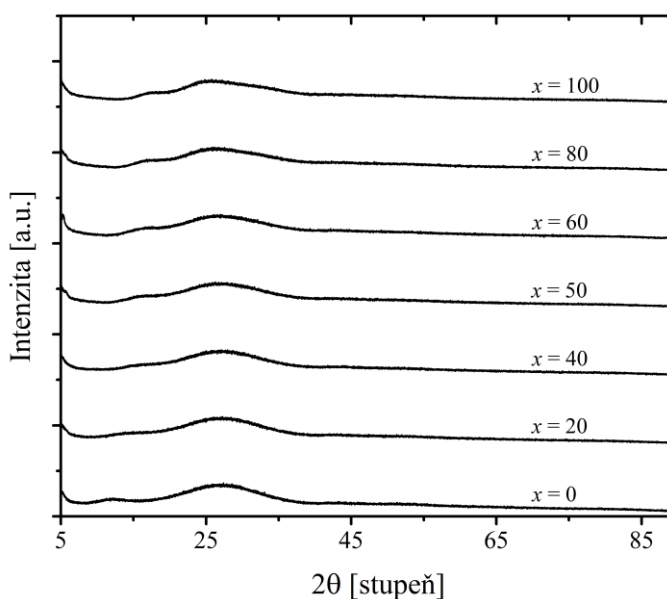
Složení připravených tenkých vrstev Ga-Sb-S byla stanovena pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (EDS detektor Aztec X-Max 20, Oxford Instrument, UK) ve spojení

se skenovacím elektronovým mikroskopem (SEM, LYRA 3, Tescan, CZ). Každý vzorek byl měřen na pěti místech ( $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ ) při urychlovacím napětí 10 kV a na třech místech při 20 kV. V tab. 2.2 jsou uvedena složení stanovené pomocí EDS ve srovnání s nominálními hodnotami. Naměřené hodnoty (at. %) složení jsou ve velmi dobré shodě s hodnotami nominálními.

**Tabulka 2.2:** Složení připravených tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  stanovené pomocí EDS a nominální složení.

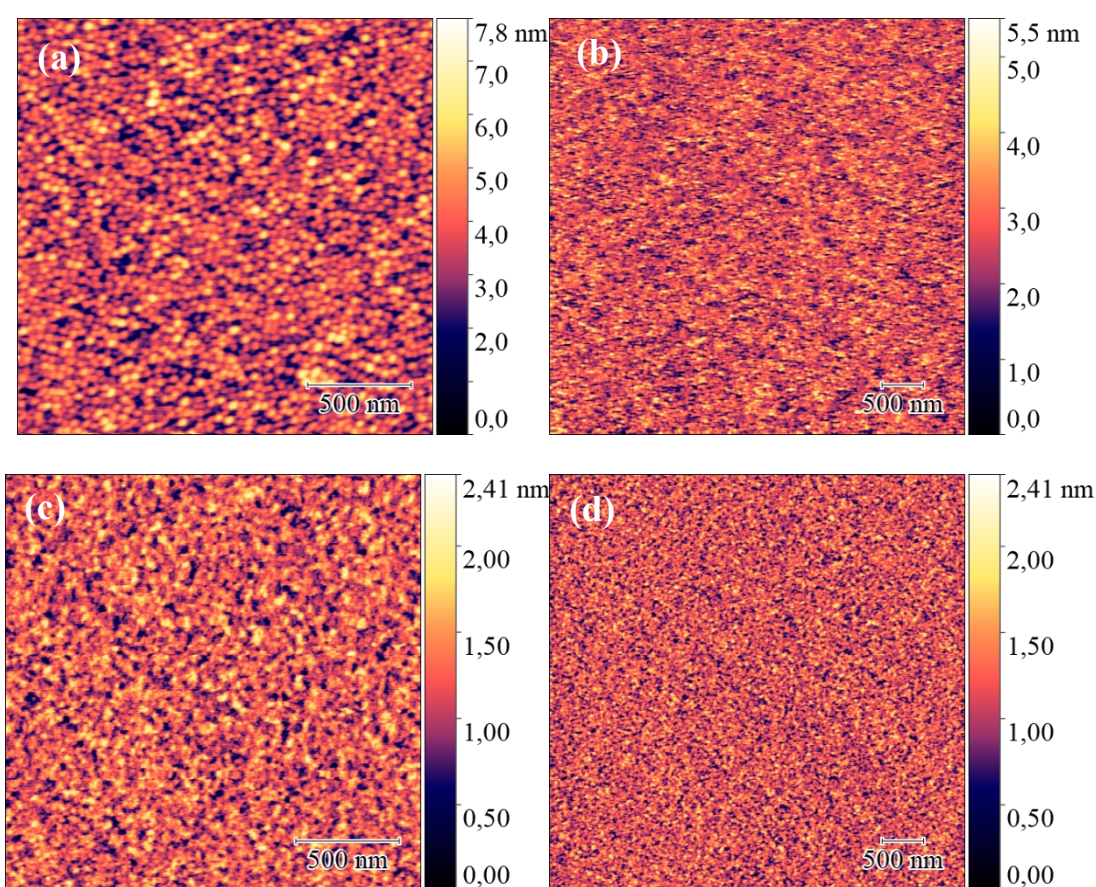
x	EDS složení (at. %, $\pm 1$ at. %)						nominální složení (at. %)			nominální složení (mol. %)	
	10 kV			20 kV			Ga	Sb	S	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
	Ga	Sb	S	Ga	Sb	S					
0	42,7	-	57,3	40,3	-	59,7	40	-	60	100	-
20	35,1	7,7	57,2	34,4	6,9	58,6	32	8	60	80	20
40	26,9	16	57,1	27	14,3	58,7	24	16	60	60	40
50	21,6	21,1	57,3	21,7	19,2	59,1	20	20	60	50	50
60	17,5	25,2	57,3	17,8	23	59,3	16	24	60	40	60
80	8,5	33,6	58	8,8	31,3	59,9	8	32	60	20	80
100	-	41,9	58,1	-	39,6	60,6	-	40	60	-	100

Připravené tenké vrstvy Ga-Sb-S vykazují amorfni strukturu, což potvrzují difraktogramy XRD analýzy na obr. 2.1. Pro XRD analýzu bylo využito difraktometru D8-Advance (Bruker AXS, DE) s Bragg-Brentanovou  $\theta$ - $\theta$  geometrií za použití záření CuK $\alpha$  (40 kV, 30 mA,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) se sekundárním grafitovým monochromátorem a s detektorem Lynxeye XE-T.



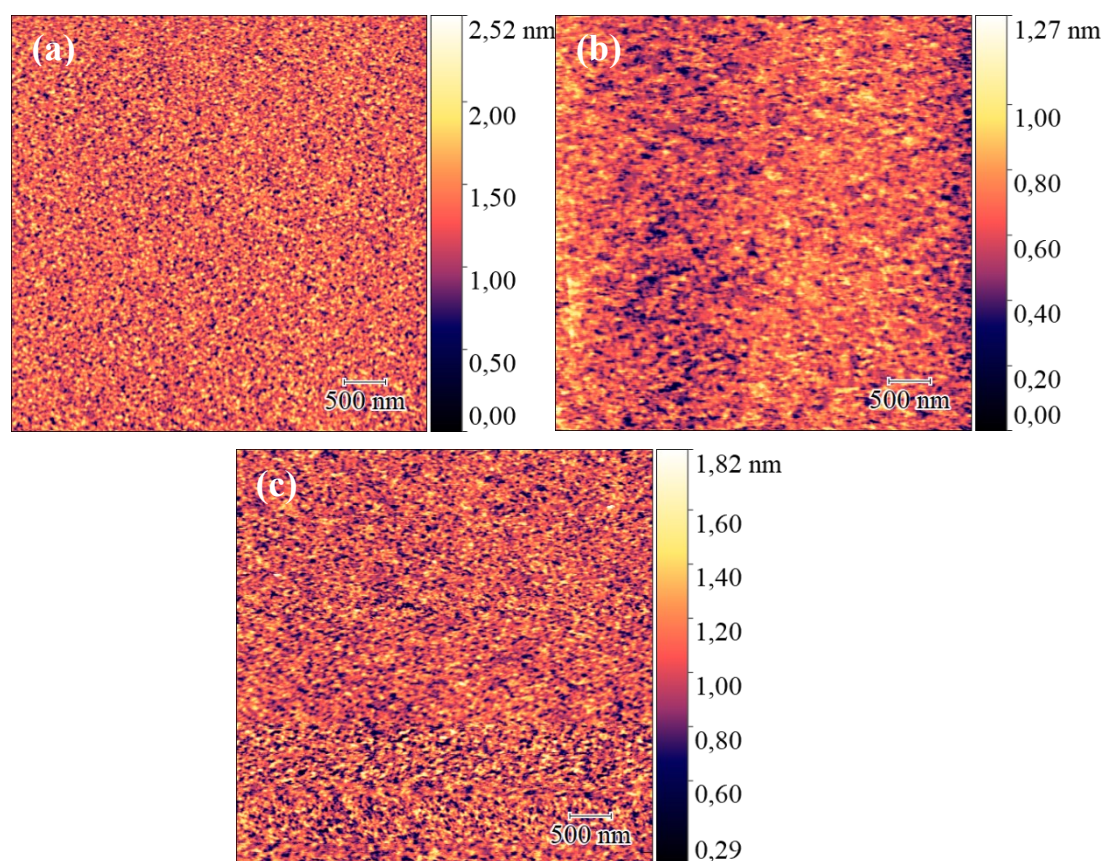
**Obrázek 2.1:** XRD difraktogramy vzorků tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  – difrakční úhly byly měřeny při pokojové teplotě od  $5^\circ$  do  $90^\circ$  ( $2\theta$ ) v krocích po  $0,01^\circ$ .

Studium topografie tenkých vrstev Ga-Sb-S bylo provedeno pomocí metody AFM. Pro toto měření byly použity vzorky deponované na jednostranně leštěnou monokrystalickou křemíkovou desku. Funkce polynomu druhého řádu byla použita pro proložení dat horizontálních linií. Na obr. 2.2 jsou AFM snímky tenkých vrstev  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , které se od pohledu liší. Střední kvadratická drsnost ( $Sq$ ) se při porovnání také liší. Tenké vrstvy připravené z  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  obr. 2.2 a, b vykazují hodnoty  $Sq$  v případě velikosti snímku  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$   $0,97 \pm 0,1\ \text{nm}$  a pro velikost snímku  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$   $0,61 \pm 0,1\ \text{nm}$ . V případě tenkých vrstev připravených z  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  c, d jsou hodnoty  $Sq$  snímku velikosti  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$   $0,3 \pm 0,1\ \text{nm}$  a pro velikost snímku  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$   $0,27 \pm 0,1\ \text{nm}$ . Vzorky obr. 2.2 a, b při porovnání s obr. 2.2 c, d vykazují větší míru drsnosti.



**Obrázek 2.2:** AFM snímky vzorků tenkých vrstev  $\text{Ga}_2\text{Sb}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – **(a)**  $x = 0$ , velikost snímku  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ; **(b)**  $x = 0$ , velikost snímku  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ; **(c)**  $x = 100$ , velikost snímku  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ ; **(d)**  $x = 100$ , velikost snímku  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .

AFM snímky vzorků tvořící systém  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  jsou na obr. 2.3. Střední kvadratická drsnost těchto vzorků je průměrně  $\sim 0,2 \pm 0,1\ \text{nm}$ . Nejmenší míru drsnosti je možné pozorovat na obr. 2.3 (b), kde se změnou poměru složení viz obr. 2.3 (a, c) se drsnost zvyšuje.



**Obrázek 2.3:** AFM snímky (velikost  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ) vybraných vzorků tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  – (a)  $x = 20$ ; (b)  $x = 50$ ; (c)  $x = 80$ .

## 2.2 Optické vlastnosti tenkých vrstev Ga-Sb-S

Výsledky elipsometrické analýzy VASE jsou uvedeny v tab. 2.3. VASE data byla vyhodnocena pomocí Tauc-Lorentzova modelu a Cody-Lorentzova modelu. Při porovnání těchto metod vyhodnocení se lépe jeví model Cody-Lorentze, jelikož vykazuje nižší hodnoty MSE u všech měřených vzorků. Optická šířka zakázaného pásu energií byla také vyhodnocena pomocí lineární extrapolace z grafu podle Tauc. Hodnoty indexu lomu se zvyšují od 2,18 do 2,80 což může být způsobeno zvyšujícím se podílem atomů Sb, které jsou těžší a způsobují vyšší polarizovatelnost. Při porovnání indexu lomu vzorků tenkých vrstev se skelnými vzorky tloušťky 2 mm jsou hodnoty tenkých vrstev nižší. Porovnatelné vzorky mají složení rovné  $x = 80$  a hodnoty  $n$  ( $1,55 \mu\text{m}$ ) jsou, podle [51], 2,776 a podle [52], 2,751.

**Tabulka 2.3:** Výsledné hodnoty elipsometrického měření pro vzorky tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  –  $E_g$  značí optickou šířku zakázaného pásu energií;  $n$  (1,55  $\mu\text{m}$ ) odpovídá indexu lomu při vlnové délce 1,55  $\mu\text{m}$ ; MSE je rovna střední kvadratické chybě vyhodnocených VASE dat určitým modelem.

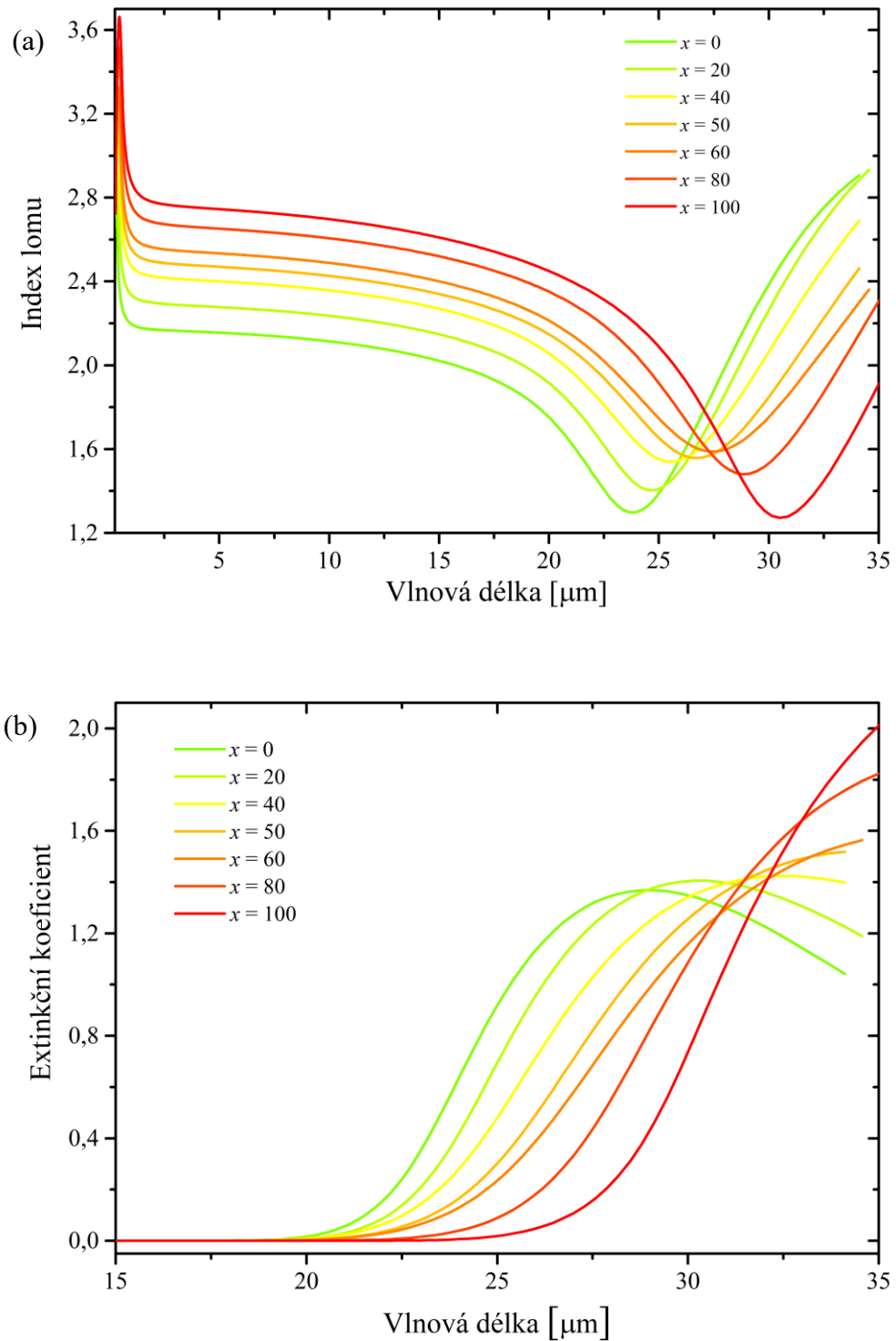
$x$	Tauc	Tauc-Lorentz				Cody-Lorentz			
	$E_g$ [eV]	$E_g$ [eV]	$n$ (1,55 $\mu\text{m}$ )	tloušťka [nm]	MSE	$E_g$ [eV]	$n$ (1,55 $\mu\text{m}$ )	tloušťka [nm]	MSE
0	3,01	2,91	2,18	1089,4	3,14	2,88	2,18	1089,7	2,83
20	2,46	2,39	2,30	1023,4	0,73	2,43	2,31	1021,7	0,46
40	2,33	2,29	2,44	1000,2	1,40	2,35	2,44	1000,1	1,23
50	2,20	2,20	2,51	1038,3	2,11	2,25	2,51	1038,5	1,74
60	2,16	2,15	2,58	1049,7	1,95	2,21	2,58	1049,9	1,69
80	2,09	1,98	2,70	1035,2	0,72	2,07	2,70	1034,6	0,52
100	1,98	1,89	2,82	1026,3	0,80	1,99	2,79	1035,9	0,77

Pro úplný popis indexu lomu vzorků tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  jsou na obr. 2.4 a 2.5 spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu. Ve střední infračervené oblasti byla VASE data vyhodnocována pomocí dvou Lorentzových oscilátorů (pólů) s nulovou šířkou, které simulují disperzi reálné složky dielektrické funkce ( $\epsilon_1$ ) způsobené absorpcí mimo měřenou spektrální oblast. Jedná se o pólové oscilátory funkčně ekvivalentní k Sellmeierovým oscilátorům. Pro pólový oscilátor platí rovnice,

$$\epsilon_{n\_pole} = \frac{A_n}{E_n^2 - E^2}$$

Rovnice 2.1

kde  $A_n$  je amplituda ( $\text{eV}^2$ ) a  $E_n$  je energie oscilátoru ( $\text{eV}$ ), která leží mimo hranice platného spektrálního rozsahu modelu,  $n = 1, 2$ . V oblasti dlouhovlnné absorpční hrany, kde  $\epsilon_2 \neq 0$ , byl do modelu přidán jeden Gaussův oscilátor. Parametry druhého členu pólových oscilátorů byly ponechány na výchozí hodnoty  $E_n = 0,001 \text{ eV}$  a  $A_n = 0 \text{ eV}^2$ .



**Obrázek 2.4:** Spektrální závislosti pro systém tenkých vrstev  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  –  
**(a)** Závislost indexu lomu; **(b)** závislost extinkčního koeficientu

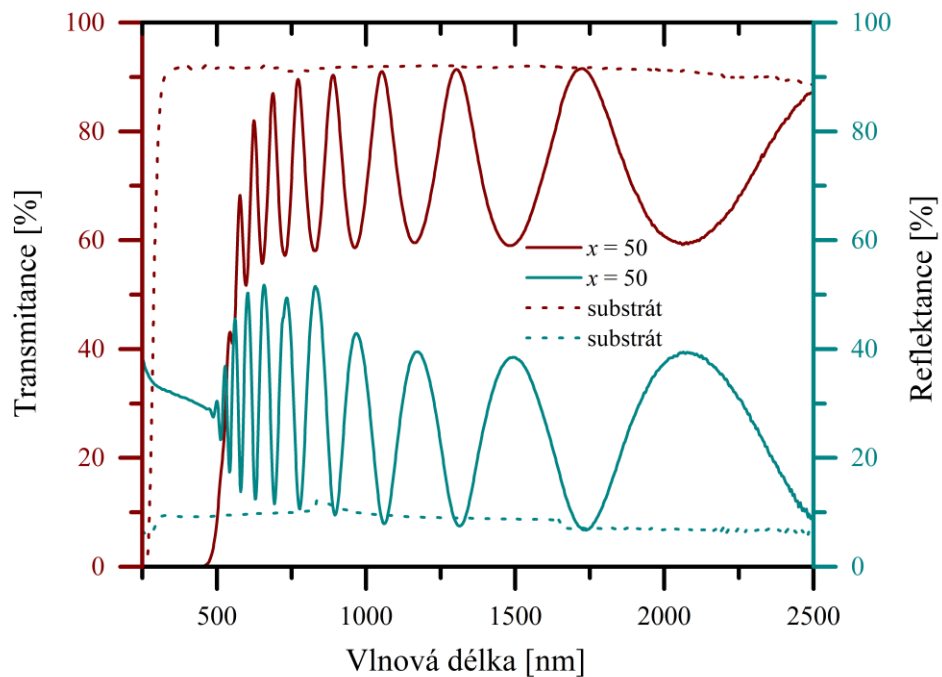
Ze spektrální závislosti indexu lomu byla vyhodnocena Abbeho čísla vzorků tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  pro viditelnou oblast ( $\nu_d$ ), střední infračervenou oblast ( $\nu_f$ ) a dalekou infračervenou oblast ( $\nu_{l0}$ ) elektromagnetického spektra. Abbeho čísla v tab. 2.4 ukazuje, že nejvyšší hodnoty jsou dosaženy ve střední infračervené oblasti, což podporuje

využití tohoto tenkovrstvého systému pro optické aplikace ve střední infračervené oblasti elektromagnetického spektra.

**Tabulka 2.4:** Abbeho čísla pro vzorky tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ , pro viditelnou, střední infračervenou a vzdálenou infračervenou oblast elektromagnetického spektra.

$x$	0	20	40	50	60	80	100
$v_d$	14	9	6	5	5	4	5
$v_4$	121	114	115	113	109	109	107
$v_{10}$	23	26	28	29	30	32	33

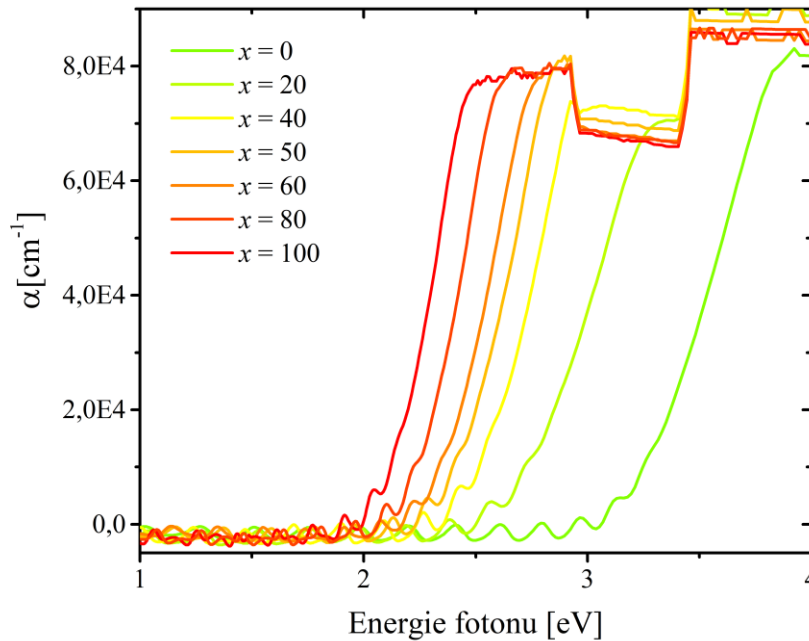
Transmisní a reflexní spektra byla měřena v rozsahu vlnových délek 180 – 3300 nm pomocí spektrofotometru UV-3600 Plus (Shimadzu Co., JPN). Při měření reflexních spekter byl použit nástavec s uspořádáním pro spekulární reflektanci s úhlem dopadu  $5^\circ$ . Spektrální průběh reflektance a transmittance pro vzorek  $x = 50$  je na obr. 2.6 (ostatní vzorky viz. Příloha A). V oblasti vlnových délek 830 a 1650 nm dochází ve spektrofotometru ke změně detektoru a tato změna může mít vliv na průběh spektra.



**Obrázek 2.5:** Transmisní a reflexní spektrální závislost pro vzorek tenké vrstvy  $x = 50$  – tečkované křivky odpovídají substrátu (optické sklo BK7)

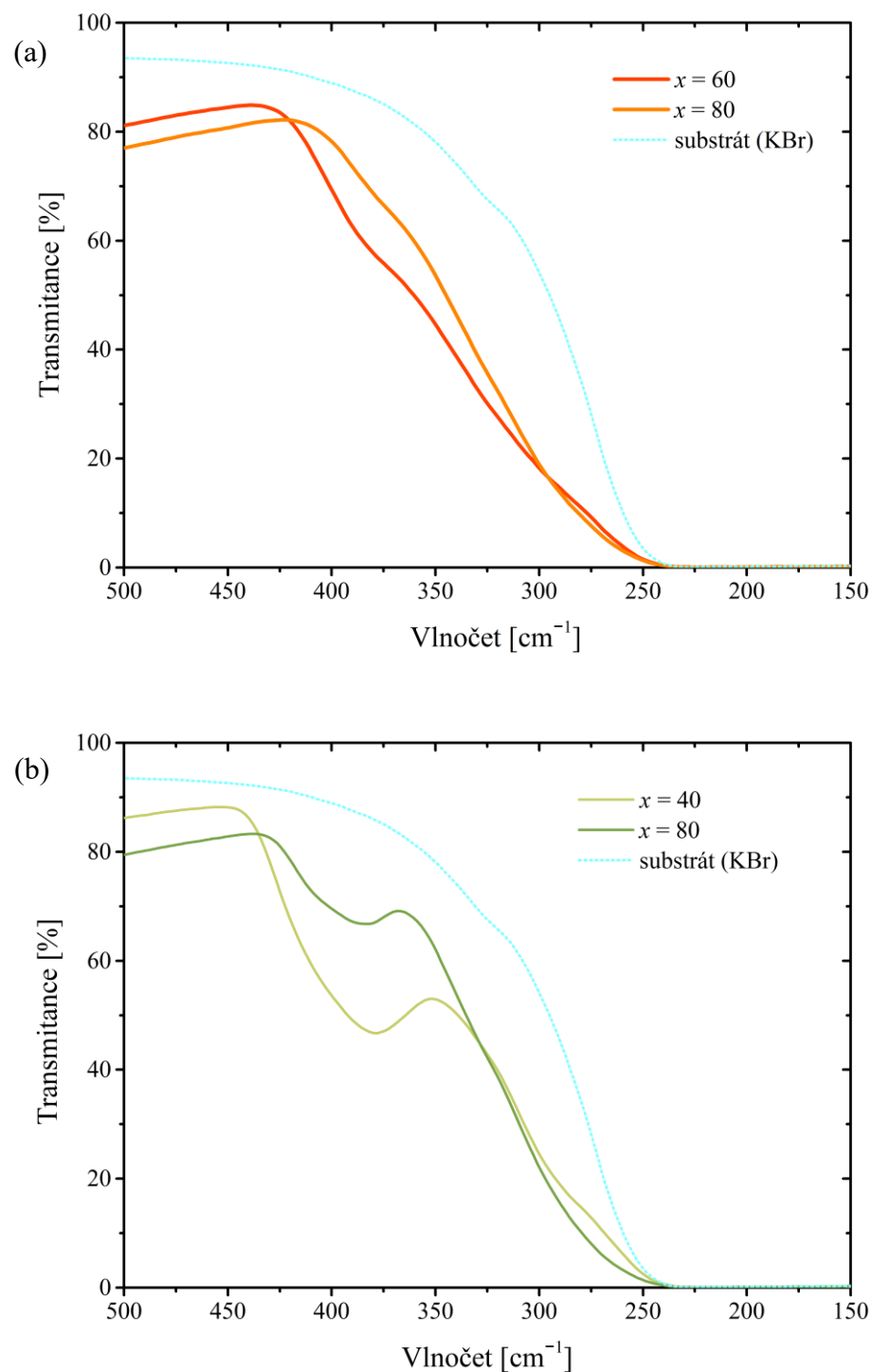
Z dat transmittance a reflektance byl stanoven absorpční koeficient a následně graf pro fundamentální absorpční hranu, jak je vidět na obr. 2.6. Fundamentální absorpční hrana se

posouvá k nižším energiím fotonu (delším vlnovým délkám) se zvyšujícím se obsahem Sb v tenkých vrstvách.



**Obrázek 2.6:** Fundamentální krátkovlnná absorpční hrana vzorků tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$

Infračervená oblast elektromagnetického spektra byla proměřena pomocí FTIR spektrometru Vertex 70v (Bruker, AXS, DE) s nastavením kroku  $2 \text{ cm}^{-1}$  a počtem skenů 128. Pro toto měření byly použity vzorky  $x = 60$  a  $x = 80$  pro systém  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ . Vzorky byly deponovány na substrát KBr z důvodu propustnosti v IČ oblasti. Na obr. 2.7 je zobrazena oblast dlouhovlnné absorpční hrany vzorků pro systém  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  a pro porovnání systém  $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ . Průběh fundamentální dlouhovlnné absorpční hrany u obou systému tenkých vrstev se posouvá k nižším reciprokým centřům a nižším procentům transmitance se zvyšujícím se podílem atomů Sb v systému. Při porovnání obou systému vzájemně lze pozorovat, že systém  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$  vykazuje klidnější a hladší průběh.



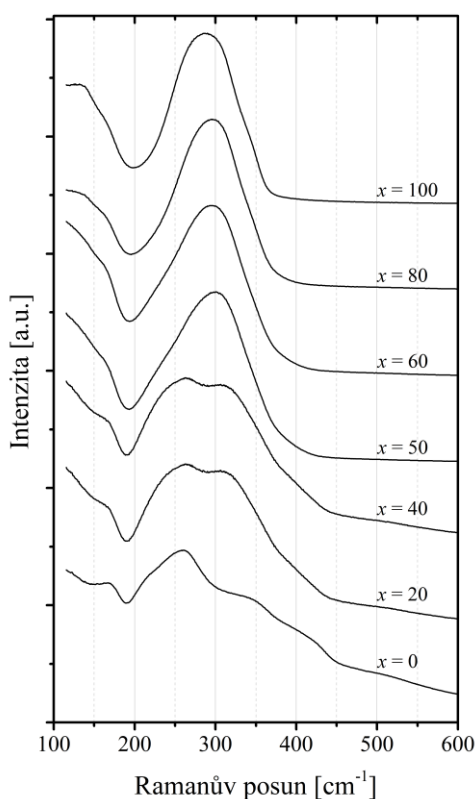
**Obrázek 2.7:** Oblast fundamentální dlouhovlnné absorpční hrany pro vzorky systému –  
**(a)**  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ ; **(b)**  $(\text{GeS}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$

### 2.3 Lokální struktura tenkých vrstev Ga-Sb-S

Struktura připravených tenkých vrstev byla studována pomocí mikro-Ramanovy spektroskopie. Ramanova spektra byla měřena při pokojové teplotě s excitační vlnovou délkou zdroje 785 nm pomocí přístroje LabRam HR Evolution (Horiba scientific, JPN) ve spojení

s mikroskopem Olympus  $\times 100$ . Teplotní závislost spekter byla korigována a redukovaná intenzita byla určena pomocí Boseho-Einsteinovy distribuční funkce a Shukerova Gammonova vzorce. Všechna spektra byla normalizována dělením jejich maximální hodnoty intenzity.

Ramanova spektra pro tenkovrstvý systém Ga-Sb-S na obr. 2.8 vykazují maxima, u vzorků s nižším podílem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , v oblasti 263 respektive  $314 \text{ cm}^{-1}$  a v případě vzorků s vyšším podílem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  v oblasti  $290$  až  $300 \text{ cm}^{-1}$ . U vzorku  $x = 0$  se maximum vyskytuje při  $263 \text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá vibraci strukturální jednotky  $\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3$ , která se podle [53] vyskytuje okolo vlnočtu  $265 \text{ cm}^{-1}$ . Symetrické valenční vibraci tetraedru  $[\text{GaS}_4]$  se připisuje oblast  $340 \text{ cm}^{-1}$  a tato vibrace tvoří menší příspěvek ve vzorku  $x = 0$  [53]. U vzorků  $x = 20$  a  $40$  se objevuje druhé maximum v oblasti  $314 \text{ cm}^{-1}$ , které náleží strukturální jednotce  $[\text{SbS}_3]$  [54]. Vzorek  $x = 50$  má na rozdíl od vzorků  $x = 40$  a  $20$  jiný průběh spektra způsobený vyšším podílem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a to se projevuje jedním maximem v oblasti  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Vzorky  $x = 60, 80$  a  $100$  mají podobný průběh, ale pouze u vzorku  $x = 100$  se maximum posouvá na  $290 \text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá, podle [55], strukturální jednotce  $[\text{SbS}_3]$ .



**Obrázek 2.8:** Redukovaná Ramanova spektra tenkých vrstev systému  $(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$

### 3 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byly připraveny amorfnní tenké vrstvy systému Ga-Sb-S metodou RF magnetronového naprašování za simultánního zapojení terčů  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Metodou EDS byla potvrzena velmi dobrá shoda ve složení připravených vrstev s nominálním složením. Amorfnní struktura připravených vzorků byla ověřena pomocí XRD analýzy. Snímky AFM ukazují, že střední kvadratická drsnost je nejvyšší u vzorků  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  a nejnižší drsnost vykazují vzorky  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Vzorky systému Ga-Sb-S pak dosahují průměrné střední kvadratické drsností  $\sim 0,2 \pm 0,1$  nm.

Elipsometrická data byla vyhodnocena pomocí Tauc-Lorentzova modelu a Cody-Lorentzova modelu, který dosáhl menší hodnoty střední kvadratické chyby, a tedy je přesnější. Z vyhodnocených dat je patrné, že se stoupajícím podílem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ve vzorku se hodnota optické šířky zakázaného pásu energií snižuje a hodnota indexu lomu při vlnové délce  $1,55 \mu\text{m}$  zvyšuje. Hodnoty indexu lomu se v porovnání s literaturou liší, avšak v literatuře se uvádí hodnoty pouze pro objemové vzorky. Data z elipsometrického měření byla použita pro vytvoření spektrální závislosti indexu lomu a extinkčního koeficientu ve střední infračervené oblasti spektra. Hodnoty indexu lomu soužily pro výpočet Abbeho čísla pro viditelnou, střední infračervenou a dalekou infračervenou spektrální oblast, přičemž výsledky podporují aplikaci tohoto systému v optice střední infračervené oblasti. Díky UV-VIS-NIR spektrofotometrii byly naměřeny transmisní a reflexní spektra vzorků, které dále posloužili k výpočtu absorpčního koeficientu a v návaznosti na to bylo vytvořeno spektrum krátkovlnné absorpční hrany. Při porovnání průběhu krátkovlnné absorpční hrany se u vzorků s vyšším podílem atomů Sb hrana posouvá k delším vlnovým délkám. Dlouhovlnná absorpční hrana byla získána pomocí měření FTIR spektroskopie a při porovnání se vzorky systému Ge-Sb-S jeví klidnější průběh.

Lokální struktura byla studována mikro-Ramanovou spektroskopií. Z Ramanových spekter bylo interpretováno, že největší část ve vzorku čistého  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  tvoří valenční vibrace vazby  $\text{S}_3\text{Ga-GaS}_3$  s menším příspěvkem strukturní jednotky  $[\text{GaS}_4]$ . Vzorky s podílem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obsahují valenční vibrace odpovídající strukturní jednotce  $[\text{SbS}_3]$ .

Výše diskutované výsledky studia tenkých vrstev systému Ga-Sb-S naznačují, že studovaný materiál je vhodný pro aplikace v optice a fotonice infračervené oblasti elektromagnetického spektra. Tento systém tenkých vrstev je relevantní pro další výzkum například v oblasti dotace prvky vzácných zemin nebo studia nelineárních optických vlastností.

## ZDROJE

- [1] SANGHERA, J. S., I. D. AGGARWAL, L. B. SHAW, et al. APPLICATIONS OF CHALCOGENIDE GLASS OPTICAL FIBERS AT NRL. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* [online]. 2001, **3**(3), 627 - 640 [cit. 2024-10-24]. Dostupné z: [https://old.joam.inoe.ro/arhiva/Pdf3\\_3/Sanghera.pdf](https://old.joam.inoe.ro/arhiva/Pdf3_3/Sanghera.pdf)
- [2] SAVAGE, J.A. Optical properties of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1982, **47**(1), 101-115 [cit. 2024-10-24]. ISSN 1873-4812. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(82)90349-0
- [3] ZAKERY, A. a S.R. ELLIOTT. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2003, **330**(1-3), 1-12 [cit. 2024-10-24]. ISSN 1873-4812. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064
- [4] SHIRYAEV, V. S., M. F. CHURBANOV a X. ZHANG. 1 - Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In: ADAM, J. L., ed. *Chalcogenide glasses Preparation, properties and applications* [online]. Woodhead Publishing, 2014 [cit. 2025-04-24]. ISBN 978-0-85709-356-1. Dostupné z: 10.1533/9780857093561.1.3
- [5] WANG, X., G. FARRELL, Z. ZHAO, et al. Chapter 4 Chalcogenide Glass Composition, Processing and Structure Characterization. In: *Mid-Infrared Fluoride and Chalcogenide Glasses and Fibers* [online]. Springer, 2022 [cit. 2025-04-24]. ISBN 978-981-16-7941-4.
- [6] BAILLIEUL, M., E. BAUDET, K. MICHEL, et al. Toward Chalcogenide Platform Infrared Sensor Dedicated to the In Situ Detection of Aromatic Hydrocarbons in Natural Waters via an Attenuated Total Reflection Spectroscopy Study. *Sensors* [online]. 2021, (21), 2449 [cit. 2025-04-30]. Dostupné z: doi:10.3390/s21072449

- [7] HALENKOVIC, T., J. GUTWIRTH, M. BOUSKA, L. CALVEZ, P. NEMEC a V. NAZABAL. Amorphous Ga–Sb–Se thin films fabricated by co-sputtering. *Optics Letters* [online]. 2020, **45**(1), 29-32 [cit. 2025-04-30]. Dostupné z: doi:10.1364/OL.45.000029
- [8] LECOMTE, A., V. NAZABAL, D. LE COQ a L. CALVEZ. Ge-free chalcogenide glasses based on Ga-Sb-Se and their stabilization by iodine incorporation. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2018, (481), 543-547 [cit. 2025-04-30]. ISSN 1873-4812. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.046
- [9] ZAKERY, A. a S. R. ELLIOTT. An Introduction to Chalcogenide Glasses. In: *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications* [online]. Springer Berlin, Heidelberg, 2007, s. 1–28 [cit. 2025-04-24]. ISBN 978-3-540-71068-4.
- [10] AHLUWALIA, G.K. Chapter 1 Fundamentals of Chalcogenides in Crystalline, Amorphous, and Nanocrystalline Forms. In: AHLUWALIA, G.K., ed. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te* [online]. Springer International Publishing Switzerland, 2017 [cit. 2025-04-30]. ISBN 978-3-319-41190-3.
- [11] TANAKA, Keiji a Koichi SHIMAKAWA. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* [online]. 2. Springer Cham, 2021 [cit. 2024-11-20]. ISBN 978-3-030-69598-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-69598-9
- [12] KASAP, Safa a Peter CAPPER. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* [online]. 2. Springer International Publishing, 2017 [cit. 2024-11-20]. ISBN 978-3-319-48933-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-48933-9
- [13] I. PANKOVE, Jacques. *Optical processes in semiconductors*. 1975. ISBN 0-486-60275-5-3.
- [14] SANGHERA, J. a D. GIBSON. 5 - Optical properties of chalcogenide glasses and fibers. In: ADAM, Jean-Luc a Xianghua ZHANG, ed. *Chalcogenide*

- Glasses Preparation, Properties and Applications* [online]. Woodhead Publishing, 2014 [cit. 2024-11-27]. Dostupné z: 10.1533/9780857093561.1.113
- [15] TANAKA, Keiji. Have we understood the optical absorption edge in chalcogenide glasses? *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2016, **431**, 21-24 [cit. 2024-11-27]. ISSN 1873-4812. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.006
- [16] TAUC, J., ed. *AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS* [online]. Plenum Publishing, 1974 [cit. 2024-11-30]. ISBN 978-1-4615-8707-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4615-8705-7
- [17] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* [online]. 1983, **16**(12) [cit. 2024-12-14]. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3735/16/12/023
- [18] WEMPLE, S. H. Refractive-Index Behavior of Amorphous Semiconductors and Glasses. *Physical review B* [online]. 1973, **7**(8), 3767-3777 [cit. 2024-12-14]. Dostupné z: doi:10.1103/physrevb.7.3767
- [19] WEMPLE, S. H. a M. DIDOMENICO, JR. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *Physical review B* [online]. 1971, **3**(4), 1338-1351 [cit. 2024-12-14]. Dostupné z: doi:10.1103/physrevb.3.1338
- [20] EDGAR, A. 8 Optical Properties of Glasses. In: SINGH, J., ed. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications* [online]. John Wiley & Sons, 2006 [cit. 2025-02-02].
- [21] LIN, Che-Hsin a Shin-Yu SU. Depth position detection for fast moving objects in sealed microchannel utilizing chromatic aberration. *Biomicrofluidics* [online]. 2016, **10**(1), 011904 [cit. 2025-02-26]. Dostupné z: doi:10.1063/1.4939943
- [22] HU, J. a L. CALVEZ, MUSGRAVES, J., ed. *Springer Handbook of Glass* [online]. Springer Cham, 2019 [cit. 2024-12-22]. ISBN 978-3-319-93728-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-93728-1\_37

- [23] SANGHERA, J. S., L. B. SHAW a I. D. AGGARWAL. Applications of chalcogenide glass optical fibers. *Comptes Rendus Chimie* [online]. 2002, **5**(12), 873-883 [cit. 2025-02-03]. ISSN 1631-0748. Dostupné z: doi:10.1016/S1631-0748(02)01450-9
- [24] LEE, Jun Ho, Ju Hyeon CHOI, Jeong Han YI, Woo Hyung LEE, Eui Sam LEE a Yong Gyu CHOI. Unravelling interrelations between chemical composition and refractive index dispersion of infrared-transmitting chalcogenide glasses. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(15482) [cit. 2025-02-03]. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-33824-x
- [25] VITRON. *Specifications Infrared Transmissive Chalcogenide Glasses* [online]. [cit. 2025-02-03]. Dostupné z: <https://www.vitron.de/en/ir-glasses/specifications>
- [26] SCHOOT. *Technical Details of Infrared Glasses and Materials* [online]. [cit. 2025-02-03]. Dostupné z: <https://www.schott.com/en-cz/products/infrared-glasses-and-materials-p1000261/technical-details>
- [27] CONTINENTAL TRADE. *Zinc Selenide (ZnSe)* [online]. [cit. 2025-02-03]. Dostupné z: <https://www.continentaltrade.com.pl/en/our-offer/technical-glass/types-of-materials/zinc-selenide-znse>
- [28] CRYSTRAN. *Zinc Sulphide (Zinc Sulfide) FLIR (ZnS)* [online]. [cit. 2025-02-03]. Dostupné z: <https://www.crystran.com/optical-materials/zinc-sulfide-zns-flir>
- [29] KOLOBOV, A. V. a J TOMINAGA. *Chalcogenides, Metastability and Phase Change Phenomena* [online]. 2012 [cit. 2024-12-17]. ISBN 978-3-642-28705-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-28705-3
- [30] MAO, A. W., B. G. AITKEN, R. E. YOUNGMAN, D. C. KASEMAN a S. SEN. Structure of Glasses in the Pseudobinary System Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–GeSe<sub>2</sub>: Violation of Chemical Order and 8-N Coordination Rule. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. 2013, **117**(51), 16594–16601 [cit. 2024-12-18]. Dostupné z: doi:10.1021/jp410017k

- [31] YANG, A., M. ZHANG, L. LI, Y. WANG, B. ZHANG, Z. YANG a D. TANG. Ga–Sb–S Chalcogenide Glasses for Mid-Infrared Applications. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2015, **99**(1), 12-15 [cit. 2024-12-19]. Dostupné z: doi:10.1111/jace.14025
- [32] TICHÝ, L. a H. TICHÁ. On the chemical threshold in chalcogenide glasses. *Materials Letters* [online]. 1994, **21**(3-4), 313-319 [cit. 2025-02-02]. ISSN 1873-4979. Dostupné z: doi:10.1016/0167-577X(94)90196-1
- [33] ORAVA, J. a T. WAGNER. 9 - Deposition techniques for chalcogenide thin films. In: ADAM, J. L. a X. ZHANG, ed. *Chalcogenide Glasses Preparation, Properties and Applications* [online]. 2014, s. 265-309 [cit. 2024-12-22]. ISBN 978-0-85709-345-5.
- [34] MATTOX, D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* [online]. 2. Elsevier, 2010 [cit. 2024-12-29]. ISBN 978-0-8155-2037-5. Dostupné z: doi:10.1016/C2009-0-18800-1
- [35] FUJIWARA, H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* [online]. 2017 [cit. 2025-01-02]. ISBN 9780470060193. Dostupné z: doi:10.1002/9780470060193
- [36] ZHENG, Y. X., R. J. ZHANG a L. Y. CHEN. Ellipsometry and Its Applications in Stoichiometry. KAMARULZAMAN, N., INNOCENTI, A., ed. *Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter* [online]. [cit. 2025-01-02]. Dostupné z: doi:10.5772/34175
- [37] LOSURDO, M., M. BERGMAR, G. BRUNO, et al. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2009, **11**, 1521–1554 [cit. 2025-01-02]. Dostupné z: doi:10.1007/s11051-009-9662-6
- [38] NĚMEC, P., V. NAZABAL a M. FRUMAR. Photoinduced phenomena in amorphous As<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> pulsed laser deposited thin films studied by spectroscopic

- ellipsometry. *Journal of Applied Physics* [online]. 2009, **106**(2) [cit. 2025-01-03]. Dostupné z: doi:10.1063/1.3173279
- [39] HILFIKER, J. N., N. SINGH, T. TIWALD, D. CONVEY, S. M. SMITH, J. H. BAKER a H. G. TOMPKINS. Survey of methods to characterize thin absorbing films with Spectroscopic Ellipsometry. *Thin Solid Films* [online]. 2008, **516**(22), 7979-7989 [cit. 2025-01-03]. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2008.04.060
- [40] TISSUE, B.M. Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. *Characterization of Materials* [online]. John Wiley & Sons, 2012, 1-13 [cit. 2025-04-17]. Dostupné z: doi:10.1002/0471266965.com059.pub2
- [41] LENG, Yang. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods, 2nd Edition*. 2. WILEY, 2013. ISBN 978-3-527-33463-6.
- [42] SHARMA, Surender Kumar, ed. *Handbook of Materials Characterization* [online]. Springer Cham, 2018 [cit. 2025-01-29]. ISBN 978-3-319-92955-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-92955-2
- [43] CIALLA-MAY, Dana, Michael SCHMITT a Jürgen POPP. Theoretical principles of Raman spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* [online]. 2019, **4**(6), 20170040 [cit. 2025-02-02]. Dostupné z: doi:10.1515/psr-2017-0040
- [44] LARKIN, Peter J. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2011. ISBN 9780123869845.
- [45] GARCÍA, Ricardo. *Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy* [online]. WILEY-VCH Verlag & Co., 2010 [cit. 2025-01-27]. ISBN 978-3-527-40834-4.
- [46] VOIGTLÄNDER, Bert. *Atomic Force Microscopy* [online]. 2. Springer Cham, 2019 [cit. 2025-01-27]. ISBN 978-3-030-13654-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-13654-3
- [47] EPP, J. 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation*

- (NDE) *Methods* [online]. Woodhead, 2016, 81-124 [cit. 2025-02-02]. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3
- [48] UL-HAMID, Anwar. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* [online]. Springer Cham, 2018 [cit. 2025-01-29]. ISBN 978-3-319-98482-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-98482-7
- [49] BELL, D. C. a A. J. GARRATT-REED. *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope* [online]. BIOS, 2003 [cit. 2025-04-10]. ISBN 9780203483428. Dostupné z: doi:10.4324/9780203483428
- [50] GUTWIRTH, J., M. KOTRLA, T. HALENKOVIČ, V. NAZABAL a P. NĚMEC. Tailoring of Multisource Deposition Conditions towards Required Chemical Composition of Thin Films. *Nanomaterials* [online]. 2022, **12**(11), 1830 [cit. 2025-04-10]. Dostupné z: doi:10.3390/nano12111830
- [51] XU, Z., S. DAI, Ch. LIU, Z. WU a L. XU. Investigation of the Ga-Sb-S chalcogenide glass with low thermo-optic coefficient as an acousto-optic material. *Ceramics International* [online]. 2022, **48**(15), 21663-21670 [cit. 2025-04-17]. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2022.04.144
- [52] SUN, M., A. YANG, X. ZHANG, H. MA, M. ZHANG, K. TIAN, X. FENG a Z. YANG. Ga-Sb-S-I chalcogenide glasses and fibers for mid-infrared applications. *The American Ceramic Society* [online]. 2019, **102**, 6600–6605 [cit. 2025-04-17]. Dostupné z: doi:10.1111/jace.16528
- [53] HEO, J., J. M. YOON a S.Y. RYOU. Raman spectroscopic analysis on the solubility mechanism of La<sup>3+</sup> in GeS<sub>2</sub>–Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1998, **238**(1-2), 115-123 [cit. 2025-04-29]. ISSN 1873-4812. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(98)00577-8
- [54] FRUMAROVÁ, B., P. NEMEC, M. FRUMAR a J. OSWALD. Synthesis and properties of Ge-Sb-S: NdCl<sub>3</sub> glasses. *Semiconductors* [online]. 1998, (32), 812–816 [cit. 2025-04-29]. ISSN 1090-6479. Dostupné z: doi:10.1134/1.1187512
- [55] WATANABE, I., S. NOGUCHI a T. SHIMIZU. Study on local structure in amorphous Sb-S films by Raman scattering. *Journal of Non-Crystalline Solids*

[online]. 1983, **58**(1), 35-40 [cit. 2025-04-29]. ISSN 1873-4812. Dostupné z:  
doi:10.1016/0022-3093(83)90100-X

# PŘÍLOHY

## Příloha A: Transmisní a reflexní spektra tenkých vrstev Ga-Sb-S

