

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

CHALKOGENIDOVÁ SKLA
A CHALKOGENIDOVÉ TENKÉ VRSTVY
SYSTÉMU $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$

Ing. Václav Parchanski

Školitelka: Ing. Božena Frumarová, CSc.

DIZERTAČNÍ PRÁCE

2011

Prohlašuji:

Tuto práci 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., 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 12. prosince 2011

Ing. Václav Parchanski

Děkuji

Ing. Boženě „Zuzce“ Frumarové, CSc. za pomoc při výběru tématu dizertační práce, odborné vedení a za měření Ramanových spekter, prof. Ing. Miloslavu Frumarovi, DrSc. za odbornou pomoc. Za měření fyzikálně-chemických vlastností bych rád poděkoval Ing. Milanu Vlčkovi, CSc., Ing. Miloslavu Kinclovi, Ph.D., doc. Ing. Evě Černoškové, CSc., a Ing. Martinu Hrdličkovi. Ing. Pavle Staňkové děkuji za milou společnost a psychickou podporu. Dále pak rodičům Olze a Václavu Parchanským za starostlivou péči a podporu ve chvílích, kdy jsem ji potřeboval. Přátelům a kamarádům, se kterými jsem mohl trávit čas a svým spolubydlícím za to, že to se mnou vydrželi.

Anotace

Práce je věnována studiu fyzikálně-chemických vlastností chalcogenidových skel a tenkých amorfních vrstev systému $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ připravených vakuovým napařováním a pulzní laserovou depozicí. Byly studovány optické vlastnosti a struktura objemových skel a tenkých amorfních vrstev a jejich změny v závislosti na složení, na metodách přípravy tenkých vrstev a na následné expozici tenkých vrstev zářením a jejich teplotě v blízkosti teploty skelného přechodu.

Klíčová slova

chalcogenidová skla; tenké amorfní vrstvy; Ramanova spektroskopie; optické vlastnosti; fotoindukované změny

Title

Chalcogenide glasses and chalcogenide thin films of the system $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$

Annotation

This thesis is focused on the study of physico-chemical properties of chalcogenide glasses and thin amorphous films of system $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ prepared by thermal evaporation and pulsed laser deposition. Optical properties and structure of bulk glasses and thin films were studied and their changes depending on the composition, on the thin films preparation method and on the exposure of thin films and their annealing near glass transition temperature were discussed.

Keywords

chalcogenide glasses; thin amorphous films; Raman spectroscopy; optical properties; photoinduced changes

Obsah

1.	Úvod.....	9
2.	Cíl práce	10
3.	Chalkogenidová skla a tenké amorfnní vrstvy	11
3.1	Struktura amorfnních chalkogenidů	11
3.2	Optické vlastnosti amorfnních chalkogenidů	14
3.2.1	Optická propustnost.....	14
3.2.2	Index lomu [8]	19
3.2.3	Nelineární optické jevy [20,21].....	21
3.3	Opticky indukované jevy v amorfnních chalkogenidech [23]	22
3.3.1	Změny optické propustnosti, fototmavnutí, fotosvětlení.....	24
3.3.2	Fotoindukovaná změna indexu lomu.....	24
3.3.3	Fotoindukovaná krystalizace a amorfizace	25
3.4	Aplikace amorfnních chalkogenidů	25
3.5	Systém As_2Se_3 - As_2Te_3 - $SnTe$ a jeho podložky	27
4.	Použité experimentální metody.....	41
4.1	Ramanova spektroskopie.....	41
4.2	Termomechanická analýza	42
4.3	Diferenciální termická analýza - DTA	43
4.4	Diferenční skenovací kalorimetrie - DSC	43
4.5	EDX mikroanalýza	43
4.6	Měření optické propustnosti a z ní získané informace	44
4.7	Spektroskopická elipsometrie	44
4.8	Metody přípravy tenkých vrstev	45
4.8.1	Vakuové napařování	45
4.8.2	Pulzní laserová depozice	46
5.	Experimentální část.....	48
5.1	Příprava studovaných materiálů	48

5.1.1	Výchozí suroviny	48
5.1.2	Čištění ampulí.....	48
5.1.3	Příprava substrátu pro přípravu tenkých vrstev metodou vakuového napařování	48
5.1.4	Příprava substrátu pro přípravu tenkých vrstev metodou PLD	48
5.1.5	Syntéza skel	49
5.1.6	Příprava tenkých vrstev	49
5.2	Měření optických vlastností	49
5.2.1	Měření optické propustnosti	49
5.2.2	Spektrální elipsometrie	50
5.3	Měření Ramanových spekter.....	50
5.4	Elektronová mikroskopie a EDX mikroanalýza.....	51
5.5	Rentgenová difrakční analýza	51
5.6	Termické vlastnosti	52
5.6.1	Termomechanická analýza - TMA.....	52
5.6.2	Diferenciální skenování kalorimetrie - DSC	52
5.6.3	Diferenciální termická analýza – DTA.....	52
5.7	Měření hustoty skel	52
6.	Výsledky a diskuze	54
6.1	Objemová skla.....	55
6.1.1	Termické vlastnosti	57
6.1.2	Optické vlastnosti	60
6.1.3	Struktura objemových skel	62
6.2	Tenké amorfní vrstvy připravené metodou pulzní laserové depozice.....	69
6.2.1	Optické vlastnosti PLD tenkých vrstev	71
6.2.2	Struktura PLD tenkých vrstev	78
6.2.3	Opticky a teplotně indukované změny vlastností PLD tenkých vrstev.....	79
6.3	Tenké amorfní vrstvy připravené metodou vakuového napařování.....	100
6.3.1	EDX mikroanalýza	100
6.3.2	Optické vlastnosti vakuově napařených tenkých vrstev.....	102

6.3.3 Opticky a teplotně indukované změny vlastností vakuově napářených tenkých vrstev.....	106
7. Závěr	120

1. Úvod

Amorfní chalkogenidové materiály jsou již více než padesát let v centru pozornosti materiálového výzkumu. Hlavní výzkum je zaměřen na studium chemických a fyzikálních vlastností amorfních chalkogenidů, na technologie jejich přípravy a na jejich praktické aplikace. Řada fyzikálních a chemických vlastností těchto materiálů (struktura, index lomu, optická propustnost, šířka zakázaného pásu, termické vlastnosti) může být ovlivněna změnou složení skel, dotací kovy a prvky vzácných zemin a také ozářením světlem vhodné vlnové délky a vhodné intenzity (fotoindukované jevy) nebo teploty skel v blízkosti teploty skelného přechodu. Díky tomu nacházejí amorfní chalkogenidy svá uplatnění převážně v oborech optiky (aktivní i pasivní optické prvky jako např. lasery, zesilovače optického signálu, optická vlákna, hranoly, difrakční mřížky, čočky, materiály pro holografické zobrazování), optoelektronice (xerox, optické paměti, DVD a Blu-ray disky, PC-RAM, PMC) a elektroniky (spínací a paměťové prvky, fotovoltaické panely, iontově selektivní elektrody). Tyto aplikace jsou dány právě mimořádnými vlastnostmi těchto materiálů jako např. polovodivý charakter, optická propustnost v infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření, optická nelinearita, reverzibilní či ireverzibilní fotoindukované jevy.

2. Cíl práce

Cílem této dizertační práce je připravit nová chalkogenidová skla systému $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ a připravit jejich tenké vrstvy metodami vakuového napařování a pulzní laserovou depozicí (PLD). Práce je zaměřena na studium struktury objemových skel a tenkých amorfních vrstev systému $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$ Ramanovou spektroskopií a na studium jejich termických vlastností (teploty skleného přechodu, měknutí, tání, krystalizace a maximální rychlosti krystalizace) a optických vlastností včetně stanovení základních optických konstant a parametrů tenkých vrstev (tloušťka, index lomu a jeho spektrální závislost, nelineární koeficient indexu lomu třetího řádu a jeho spektrální závislost, absorpční a extinkční koeficient, optická propustnost, optická šířka zakázaného pásu, relativní permitivita, energie lineárního oscilátoru, disperzní energie) a interpretace získaných výsledků a zjištění fyzikálně chemických vlastností tohoto systému. Jedním z cílů je srovnání vlastností tenkých vrstev s objemovými vzorky a také srovnání vlastností tenkých vrstev připravených různými metodami (vakuové napařování a pulzní laserová depozice). Práce je zaměřena na studium systému, který je podle dostupných údajů málo prozkoumaný. Jeho předností je jeho velká oblast sklotvornosti, vysoká stabilita skel a potenciál v oblasti optoelektronických aplikací a iontově selektivních elektrod.

3. Chalkogenidová skla a tenké amorfní vrstvy

3.1 Struktura amorfních chalkogenidů

Pevné látky mohou existovat ve dvou stavech, ve stavu krystalickém nebo amorfním (nekrystalickém). Amorfní struktura postrádá pravidelné uspořádání (translační souměrnost) na delší vzdálenosti odpovídající několikanásobku rozměru elementární stavební jednotky. Krystalické látky mají toto uspořádání zachováno. Zachování uspořádanosti na krátkou a střední vzdálenost (do několika meziatomových vzdáleností) je charakteristické pro nekrystalické látky [1].

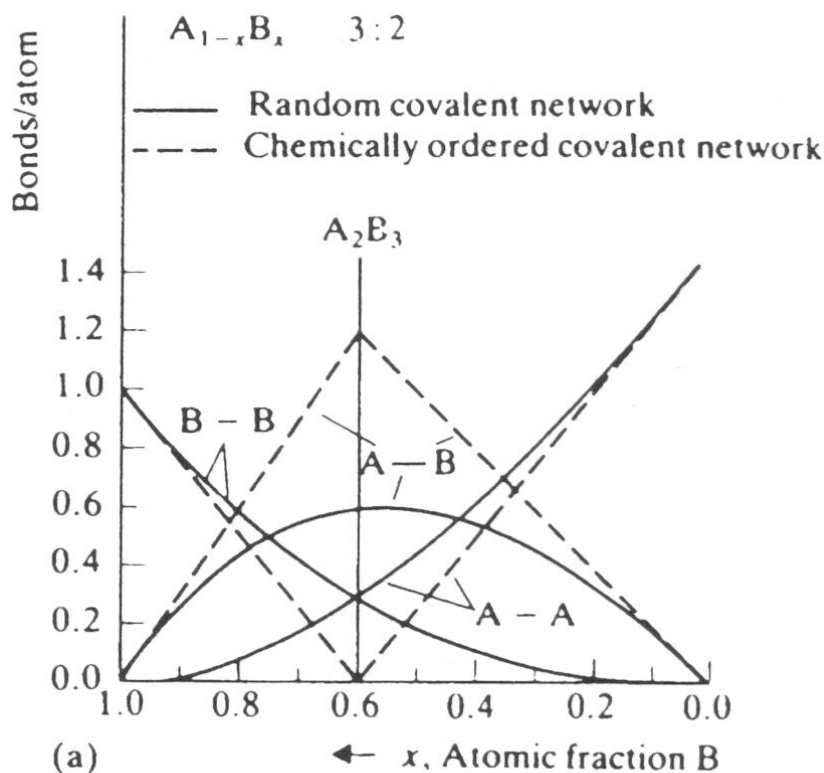
Skla jsou tuhé látky, které vzniknou ochlazením taveniny. Rychlost chlazení taveniny musí být vyšší než rychlost nukleace a rychlost růstu krystalů [2]. Z termodynamického hlediska mají skla vyšší hodnotu Gibbsovy energie než látky krystalické. Skla většinou nejsou, až na výjimky, stechiometrickými sloučeninami, ale složitějšími systémy s variabilním poměrem složek.

Chalkogenidová skla jsou studována pro jejich zajímavé fundamentální vlastnosti a praktické aplikace. Chalkogenidová skla mohou být tvořena prvky 16. skupiny kromě kyslíku. Z chalkogenových prvků tvoří ochotně skla síra a selen. Prvky 16. skupiny mohou tvořit skelné systémy mezi sebou nebo nejčastěji s prvky 13., 14. a 15. skupiny periodické soustavy prvků, ale i s dalšími prvky (alkalické kovy, lanthanoidy, stříbro, měď, halogeny)

Pro popis i praktické využití je znalost struktury důležitá, protože mnoho elektrických a optických vlastností je úzce svázáno s uspořádáním na krátkou vzdálenost. Uspořádání na krátkou vzdálenost amorfních a skelných materiálů bylo prokázáno celou řadou metod (IČ a Ramanova spektroskopie, absorpce a difrakce RTG záření, EXAFS).

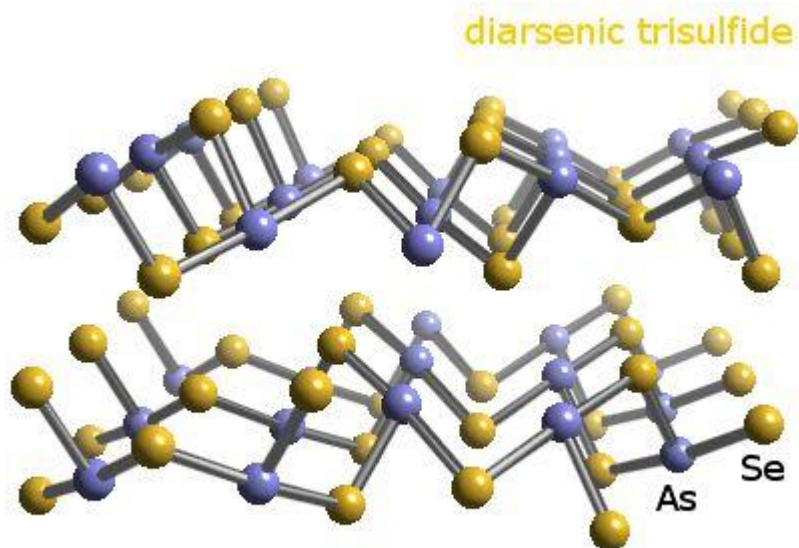
Amorfní a skelná struktura může být popsána různými modely. Patří mezi ně model statisticky uspořádané mřížky a model chemicky uspořádané mřížky (Obr. 1). V modelu statisticky uspořádané mřížky je pravděpodobnost výskytu vazby stejná pro vazby homopolární (A-A, B-B) i heteropolární (A-B). Tento model je vhodný pro popis amorfních vrstev získaných prudkým ochlazením par. Temperací takto připravených vrstev 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. Model chemicky uspořádané mřížky

předpokládá, že heteropolární vazby (A-B) jsou energeticky výhodnější než vazby homopolární (A-A, B-B) a proto i preferované. [2,3]. Model chemicky uspořádané mřížky je vhodnější pro popis struktury skel připravených ochlazením taveniny a pro dobře temperované tenké vrstvy [2].

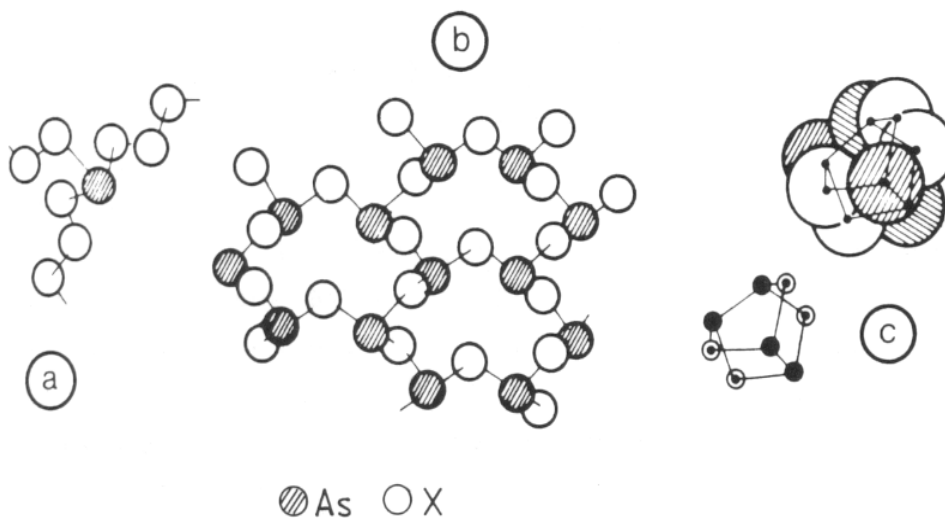


Obr. 1 Model statisticky a chemicky uspořádané mřížky (plná čára – náhodně (statisticky) uspořádaná mřížka, přerušovaná čára – chemicky uspořádaná mřížka), A-A, B-B – vazby homopolární, A-B – vazby heteropolární, A_2B_3 stechiometrická sloučenina, osa x – počet vazeb na atom, osa y – atomární množství složky B [4].

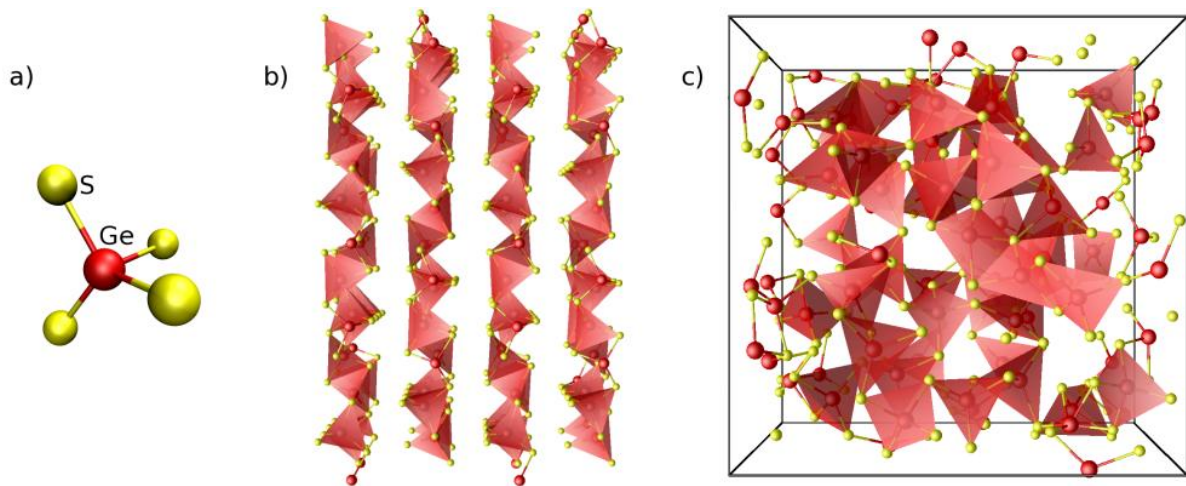
Strukturu skel a amorfních látek lze popsat i pomocí modelu molekulárních klastrů, který předpokládá přítomnost určitých stabilních strukturních jednotek, např. trigonálních pyramid AsS_3 v As_2S_3 resp $AsSe_3$ pyramid v As_2Se_3 (Obr. 2, 3), As_4S_4 , As_4Se_4 (Obr. 3c), tetraedrů GeS_4 v GeS_2 (Obr. 4a), které jsou spojeny vrcholy nebo hranami do větších struktur tvořících sklo (Obr. 4c).



Obr. 2: Vrstevnatá struktura krystalického As_2Se_3



Obr. 3 Model molekulárních klastrů As-X [4], a – pyramida AsX_3 v neuspořádané struktuře, b – struktura krystalického As_2X_3 , c – klastř As_4X_4 , kde X je chalkogen (S resp. Se).



Obr. 4: Struktura GeS_2 , a – tetraedr GeS_4 , základní strukturální jednotka, b – krystalický $\alpha\text{-GeS}_2$, c – struktura amorfního GeS_2

3.2 Optické vlastnosti amorfních chalkogenidů

Dvě z nejdůležitějších a základních optických vlastností chalkogenidových materiálů jsou index lomu n a extinkční koeficient k . Stanovení indexu lomu a extinkčního koeficientu a jejich vztah mezi nimi lze provést studiem optické propustnosti jako funkce energie procházejícího záření nebo také studiem změny parametrů elipticky polarizovaného světla při odrazu od studovaného vzorku (spektrální elipsometrie).

3.2.1 Optická propustnost

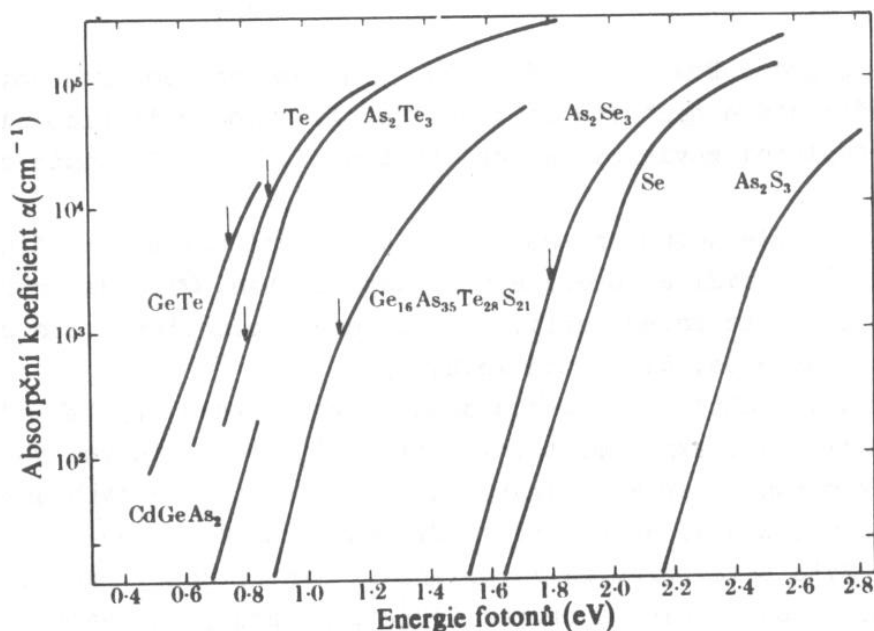
V oblasti krátkých vlnových délek je optická propustnost skel a tenkých vrstev omezena krátkovlnnou absorpční hranou (KAH) (Obr. 5, 6, 10), která je určena optickou šířkou zakázaného pásu (E_g^{opt}), kdy dochází k přechodům elektronů z valenčního do vodivostního pásu. U všech chalkogenidových skel je KAH rozšířena do propustné oblasti typickou exponenciální hranou [5-9]. S rostoucí hmotností chalkogenu se krátkovlnná absorpční hrana posouvá k nižším energiím a E_g^{opt} klesá (Obr. 5, 6, 10)

Absorpční spektrum v oblasti krátkovlnné absorpční hrany lze rozdělit na tři části. Oblast nízké, střední a vysoké absorpce. V oblasti nízké absorpce, kde absorpční koeficient $\alpha < 10 \text{ cm}^{-1}$, dochází k přechodům elektronů z a do stavů v zakázaném pásu, které jsou způsobeny příměsmi a koordinačními defekty [10]. V oblasti střední absorpce (exponenciální část absorpční hrany, Urbachova hrana) dochází k přechodům elektronů mezi lokalizovanými stavy a pásy nelokalizovaných (rozprostřených) stavů [10]. Teorie

Urbachovy hrany předpokládá rozšíření původně ostré absorpční hrany prostorovými fluktuacemi, způsobenými ztrátou uspořádání na dlouhou vzdálenost, změnou hustoty, vazebných úhlů a vzdáleností. V oblasti vysoké absorpce, kde $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$, dochází k přechodům mezi rozprostřenými stavy valenčního a vodivostního pásu. Vztah vyjadřující závislost absorpčního koeficientu na frekvenci záření byl pro tuto oblast odvozen Taucem (Rov.(3-1)) [9].

$$\alpha = B \frac{(h\nu - E_g)^x}{h\nu} \quad (3-1)$$

kde α je absorpční koeficient, B je konstanta ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$) a E_g šířka zakázaného pásu; pro nepřímé povolené přechody je $x = 2$, pro nepřímé zakázané $x = 3$, pro přímé povolené $x = 1/2$ a pro přímé zakázané $x = 3/2$ [11,12]. Tento vztah vychází z předpokladu, že rozložení hustoty stavů ve vodivostním a valenčním pásu je parabolické. Na obr. 7 a 8 je vidět pokles hodnot šířky zakázaného pásu As_2Ch_3 , Se a systému $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3$ stanovené podle Tauce s rostoucím obsahem těžšího chalkogenu.



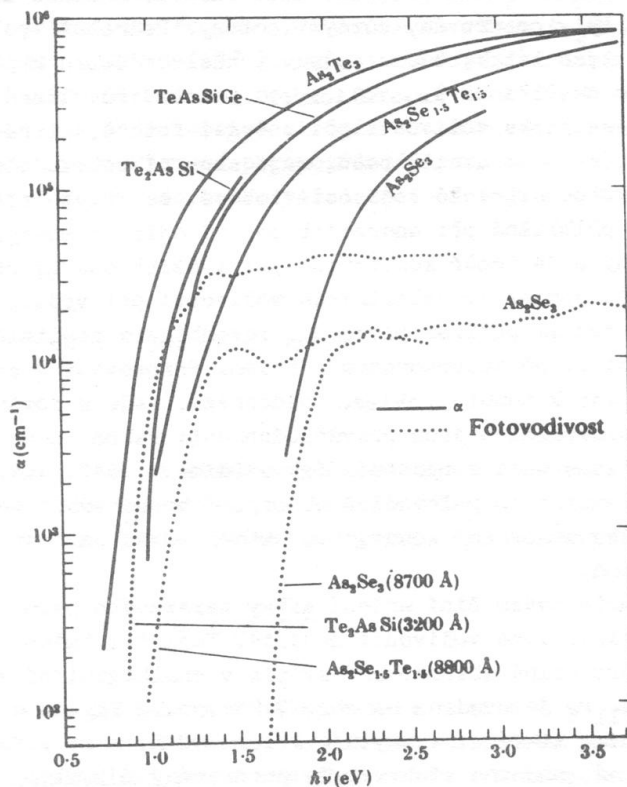
Obr. 5: Krátkovlnná absorpční hrana pro různé chalkogenidové systémy [5].

Extinkční koeficient je přímo úměrný absorpčnímu koeficientu. Vztah mezi nimi je dán rovnicí:

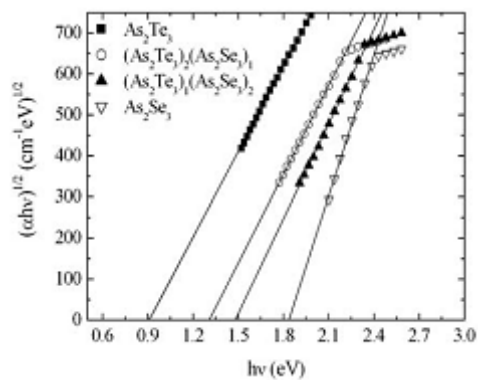
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

(3-2)

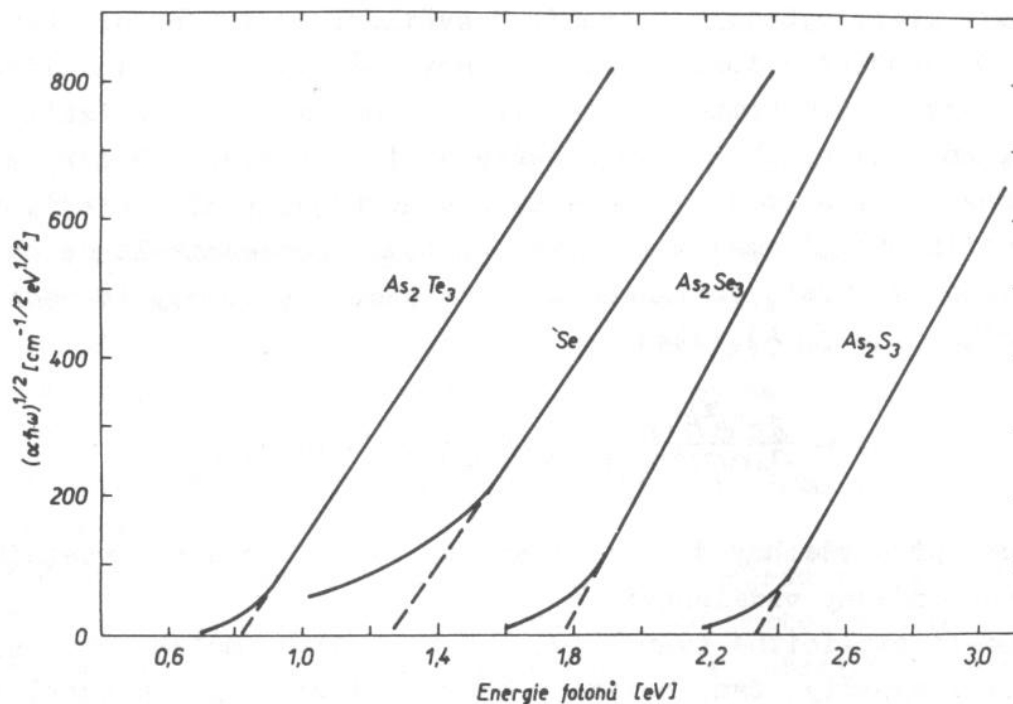
kde α je absorpční koeficient, k je extinkční koeficient a λ je vlnová délka.



Obr. 6: Spektrální závislost absorpčního koeficientu pro různé chalkogenidové systémy [5].



Obr. 7: Stanovení optické šířky zakázaného pásu dle Tauc [9] pro systém As-Se-Te [13] – extrapolací lineární části k nule. S rostoucím obsahem telluru Taucova šířka zakázaného pásu klesá [13].



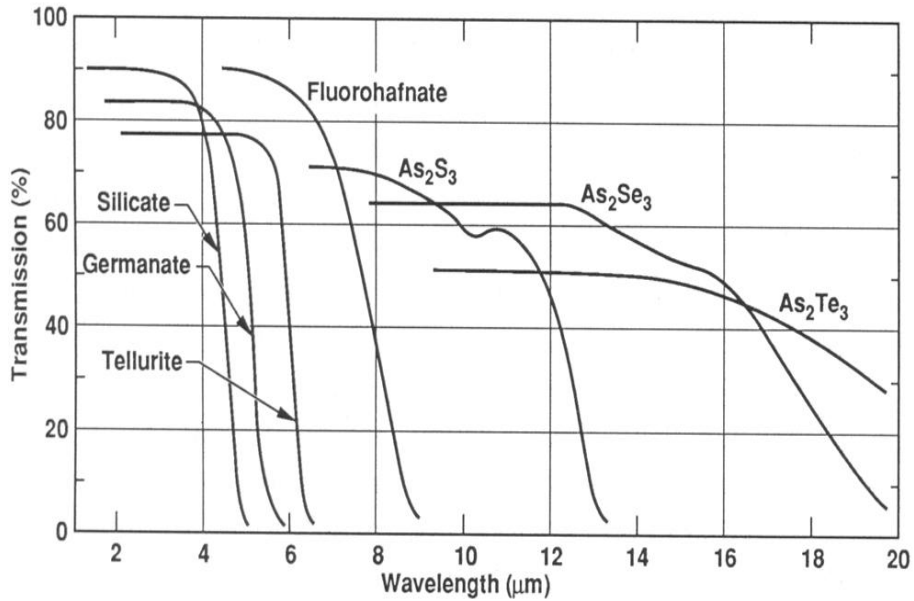
Obr. 8: Stanovení optické šířky zakázaného pásu dle Taucze [9] extrapolací lineární části závislosti k nule pro Se a chalkogenidy arsenu [5].

Podobně jako KAH také poloha dlouhovlnné absorpční hrany (DAH) závisí na chemickém složení skla [5,6,8,14]. S rostoucí hmotností chalkogenu se poloha DAH posouvá do oblasti nižších energií (delších vlnových délek) (Obr. 9, 10) [4,8,14]. Dlouhovlnná absorpční hrana chalkogenidových skel je proto oproti oxidickým sklům posunuta směrem k delším vlnovým délkám (Obr. 9). Poloha dlouhovlnné absorpční hrany se dá odhadnout na základě vztahu pro frekvenci dvouatomové vibrace.

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

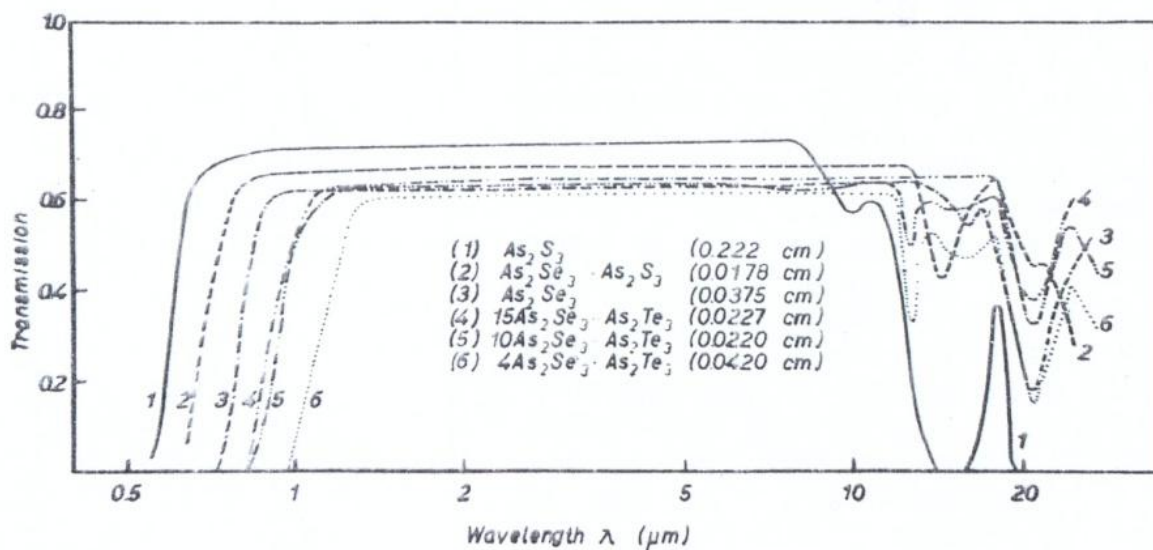
(3-3)

kde f_0 je frekvence fundamentální vibrace mezi atomy A a B, k je silová konstanta chemické vazby a μ je redukovaná hmotnost atomů A a B. Lze tedy říct, že silná vazba (vysoké k) a nízká atomová hmotnost (nízké μ) vede k vyšším frekvencím těchto vibrací a k posunu k DAH ke kratším vlnovým délkám, což je v případě aplikací v IČ oblasti nežádoucí. To je také důvod proč se používají chalkogenidová skla namísto oxidických. Selenidy propouštějí záření v rozsahu od asi 1 μm do asi 12 μm . Telluridy pak mezi 2 μm a 20-30 μm [15].



Obr. 9: Dlouhovlnná absorpční hrana oxidických a chalkogenidových skel [4]

V oblasti mezi KAH a DAH je hodnota optické propustnosti amorfních chalkogenidů limitována intrinsickým rozptylem, který je důsledkem lokálních fluktuací složení nebo hustoty, dále extrinsickým rozptylem, jehož příčinou může být kontaminace skla, a extrinsickou absorpcí spojenou s přítomností nečistot jako jsou H_2O , OH skupiny, chalkogenvodíky a dopanty, jakou jsou příměsi přechodných prvků a prvků vzácných zemin [5,14].



Obr. 10: Oblast propustnosti skel chalkogenidů arsenu [16].

3.2.2 Index lomu [8]

Index lomu je jednou z důležitých fyzikálních veličin, kterými se tato práce zabývá. V materiálech, ve kterých dochází ke ztrátám energie při průchodu záření index lomu přechází na komplexní veličinu $n^* = n - ik$, kde n^* je komplexní index lomu, n je reálná část indexu lomu, i je imaginární jednotka ($i^2 = -1$) a k je imaginární část, extinkční koeficient.

Index lomu lze rovněž popsat vztahem odvozeným z Maxwellových rovnic [17]

$$n^* = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \quad (3-4)$$

kde μ_r je relativní permeabilita a ε_r relativní permitivita.

Pro nemagnetické látky, kdy $\mu_r = 1$, dostaneme

$$n^* = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (3-5)$$

Index lomu tak souvisí s relativní permitivitou a dielektrickými vlastnostmi materiálu.

$$n^* = n - ik = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{\varepsilon' - i\varepsilon''} \quad (3-6)$$

kde ε' je reálná a ε'' imaginární část relativní permitivity.

Úpravami dostaneme

$$n^2 - k^2 = \varepsilon' \quad (3-7)$$

a

$$2nk = \varepsilon'' \quad (3-8)$$

Spektrální závislost indexu lomu popisuje několik modelů. Mezi nejpoužívanější patří Cauchyho model [18] a Wemple-DiDomenicův model lineárního oscilátoru [19].

Cauchyho vztah popisuje závislost indexu lomu v podobě:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (3-9)$$

kde A, B a C jsou konstanty a λ vlnová délka. Cauchyho vztah se používá pro normální disperzi, kdy index lomu s rostoucí vlnovou délkou klesá.

Wemple-DiDomenicův semi-empirický vztah [19] je založen na modelu lineárního oscilátoru a slouží ke stanovení indexu lomu při energiích nižších než je krátkovlnná absorpční hrana. Vztah má podobu

$$n^2 = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (3-10)$$

kde E_0 je energie lineárního oscilátoru, E_d je disperzní energie, h je Planckova konstanta a ν frekvence záření. Energie lineárního oscilátoru přímo úměrně souvisí se šířkou zakázaného pásu pro přímé přechody E_t :

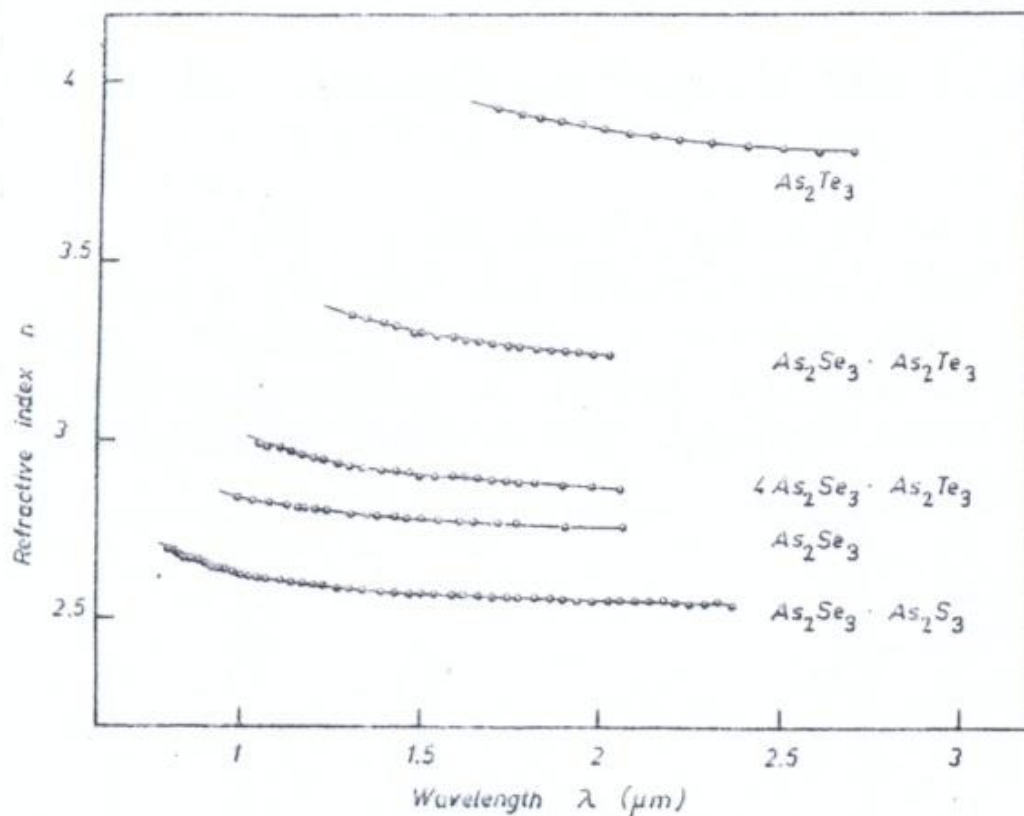
$$E_0 \approx 1,5 \cdot E_t \quad (3-11)$$

Disperzní energie vyjadřuje sílu mezipásových optických přechodů a je dána vztahem:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \quad (3-12)$$

kde N_c je efektivní koordinační číslo kationtu, Z_a je formální valence aniontu, N_e je efektivní počet valenčních elektronů na aniont a β je konstanta, která závisí na tom, je-li vazba mezi atomy kovalentní nebo iontová [8,19].

Na obr. 11 lze vidět, že s rostoucím obsahem těžšího chalcogenu (Se resp. Te), který substituuje lehčí chalcogen (S resp. Se), roste v oblasti propustnosti hodnota indexu lomu chalcogenidových skel systémů $As_2S_3-As_2Se_3$ a $As_2Se_3-As_2Te_3$.



Obr. 11: Spektrální závislost indexu lomu skel chalkogenidů arsenu v oblasti propustnosti [16]

3.2.3 Nelineární optické jevy [20,21]

U skel s vysoce polarizovatelnými atomy či ionty se předpokládá velký rozsah nelineárních optických jevů. Index lomu můžeme vyjádřit jako

$$n = n_0 + n_2 \langle E^2 \rangle \quad (3-13)$$

kde n_0 a n_2 nezávisí na intenzitě záření a $n_0 \gg n_2$. $\langle E^2 \rangle$ je střední kvadratická hodnota intenzity elektrického pole. n_2 souvisí s nelineární polarizovatelností elektronu P_{NL} .

$$P = \chi^{(1)} E + P_{NL} \quad (3-14)$$

kde

$$P_{NL} = \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 \quad (3-15)$$

kde $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \chi^{(3)}$ jsou nelineární koeficienty indexu lomu (optická susceptibilita) prvního, druhého resp. třetího řádu.

$\chi^{(1)}$ je dáno vztahem

$$\chi^{(1)} = \frac{(n^2 - 1)}{4\pi} \quad (3-16)$$

Závislost (n^2-1) vs. $(h\nu)^2$ je lineární a je popsána Wemple-DiDomenicovým (3-10) vztahem.

$\chi^{(3)}$ lze vyjádřit např. pomocí n_0 nebo $\chi^{(1)}$

$$\chi^{(3)} = A(\chi^{(1)})^4 \quad (3-17)$$

pak

$$\chi^{(3)} = A \left[\frac{E_d E_0}{4\pi(E_0^2 - h\nu)^2} \right]^4 \quad (3-18)$$

a pro $h\nu \rightarrow 0$ dostaneme

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{(4\pi)^4} \left(\frac{E_d}{E_0} \right)^4 = \frac{A}{(4\pi)^4} (n^2 - 1)^4 \quad (3-19)$$

kde A je konstanta získaná experimentálně, jejíž hodnota je $A \approx 1,7 \times 10^{-10}$ (pro $\chi^{(3)}$ v esu) [22]. U mnoha chalkogenidových skel je nelineární koeficient indexu lomu $\chi^{(3)}$ o několik řádů vyšší než u oxidických skel jako např. SiO_2 a křemičitá skla, což je řadí mezi vhodné kandidáty pro aplikace využívající nelineární optické jevy.

3.3 Opticky indukované jevy v amorfních chalkogenidech [23]

Fotoindukované jevy zahrnují změny elektronové a atomární struktury, změny složení, fáze a fyzikálně chemických vlastností způsobené expozicí materiálu záření o určité vlnové délce a intenzitě. V širším pohledu zahrnují také fotovodivost, fotovoltaiické

jevy, fotoluminiscenci a nelineární optické jevy. Jsou studovány jako zajímavý objekt základního výzkumu pevných látek kvůli jejich současným i budoucím aplikacím v oblasti optoelektroniky a optiky [24,25].

Fotoindukované změny byly pozorovány a studovány v amorfních a skelných chalkogenidech [23,25,26]. Mechanismus fotoindukovaných jevů může být různý. Prvním krokem je interakce záření (UV, VIS, NIR, γ - nebo RTG) s materiálem, při které dojde k absorpci energie, excitaci elektronů nebo děr, vzniku nebo zesílení fononů. To může vyvolat změny struktury, elektrické vodivosti, náboje. Expozice může vést k přeskupení chemických vazeb a změnám vazebných úhlů, k fotoindukované krystalizaci či amorfizaci, ke změně chemické reaktivity, profilu povrchu, optické propustnosti a odrazivosti, indexu lomu [27].

V amorfních chalkogenidech je struktura neuspořádaná. Jejich hustota je obecně nižší než u jejich krystalických analogů, protože mají větší volný objem. Volný objem a široká oblast možného složení jsou příznivé pro vznik strukturních poruch. Fotoindukované změny struktury atomů jsou pak větší a fotoindukované změny silnější než u krystalických látek [25,26,28,29].

Fakt, že fotoindukované jevy struktury a vlastností jsou v amorfních chalkogenidech větší než u jiných sloučenin má několik příčin:

Atomy chalkogenů jsou v amorfních chalkogenidech obvykle koordinační číslo $Z = 2$ a úhly mezi kovalentními vazbami chalkogenů jsou mezi $90\text{--}109^\circ$. Taková struktura je pružná a vazebný úhel je snadno deformovatelný. Vibrace strukturních jednotek spojených atomy chalkogenu jsou prakticky nezávislé a lze je popsat jako vibrace nezávislých oscilátorů [23].

Chalkogeny a také některé další prvky mohou vytvářet vazby mezi svými atomy. Energie takové vazby je blízká energii vazby kov–chalkogen. To umožňuje změny koordinace atomů. Defekty spojené se změnou koordinace atomu jsou obvykle nabitě, mohou zvýšit hustotu lokalizovaných stavů v chvostech pásu a způsobují posun absorpční hrany [23].

Fotoindukované jevy mohou být reverzibilní nebo ireverzibilní. Ireverzibilní změny byly pozorovány u exponovaných a čerstvě napařených vrstev, zatímco reverzibilní změny se obvykle vyskytují u vrstev temperovaných a u objemových skel.

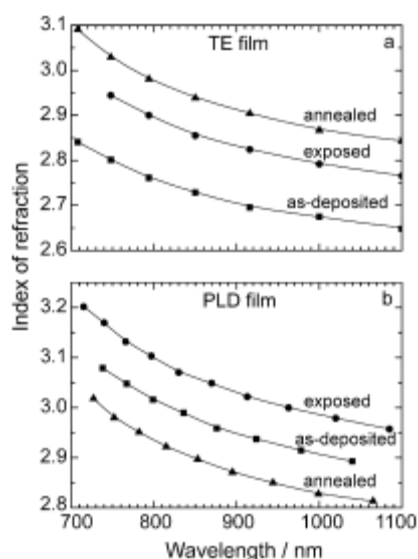
Původní stav materiálu před expozicí může být obnoven relaxací nebo temperováním při teplotě T_g , ale pro čerstvě napařené vrstvy to neplatí [23].

3.3.1 Změny optické propustnosti, fototmavnutí, fotosvětlení

Při expozici amorfních tenkých vrstev dochází k většímu posuvu jejich krátkovlnné absorpční hrany buď k delším vlnovým délkám, tzv. červený posuv, fototmavnutí, nebo ke kratším vlnovým délkám, modrý posuv, fotosvětlení. Vysvětlení těchto posuvů je založeno na průběhu fotolytických a fotosyntetických reakcí a na vzniku defektů a lokalizovaných stavů elektronů v chvostech valenčního a vodivostního pásu, přičemž dochází ke zmenšení šířky pásu zakázaných energií. [23].

3.3.2 Fotoindukovaná změna indexu lomu

Expozice čerstvě napařených nebo temperovaných vrstev může také způsobit změny indexu lomu (Obr. 12). Změny indexu lomu čerstvě napařených vrstev jsou větší než u vrstev temperovaných, a to hlavně v systémech As-Se, Ge-S [30]. Změny indexu lomu mohou také záviset na způsobu přípravy tenkých vrstev, i když je chemické složení stejné, např. růst indexu lomu po expozici vakuově napařených tenkých vrstev i PLD tenkých vrstev a pokles indexu lomu u PLD vrstev po temperaci, zatímco u vakuově napařených vrstev index lomu po teperaci dále stoupá (Obr. 12).



Obr. 12: Opticky a tepelně indukovaná změna indexu lomu tenkých vrstev As₂Se₃ připravených vakuovým napařováním (TE) a pulzní laserovou depozicí (PLD [31])

3.3.3 Fotoindukovaná krystalizace a amorfizace

Fotoindukovaná krystalizace byla pozorována v mnoha systémech, např.: S, Se, Sb-S, Ge-Se, Ge-Sb-S, Ge-Sb-Te a v materiálech, které tvoří nestabilní skla nebo skla svým složením odpovídající okraji sklotvorné oblasti. Absorpce světla s energií blízkou E_g^{opt} může způsobit oslabení chemických vazeb. To může vést k zahájení nukleace a k růstu krystalů. Světlo dodává energii potřebnou k překonání energetické bariéry nukleace a kinetické bariéry růstu krystalů. Čas potřebný pro ireverzibilní krystalizaci může být velmi malý, řádově 10^{-9} s, což je výhodné při výrobě optických pamětí nebo při optickém záznamu dat. Fotoindukovaná krystalizace a amorfizace se využívá hlavně pro optický záznam dat v DVD a Blu-ray discích a elektrických paměťových prvcích.

3.4 Aplikace amorfních chalcogenidů

Chalcogenidová skla a amorfní tenké vrstvy našly v průběhu let, kdy jsou zkoumány, celou řadu užitečných aplikací.

Pro záznam informací jsou využívány fotoindukované změny optických nebo elektrických vlastností. Jedná se hlavně o změny reflektivity a elektrického odporu, ale i absorpčního koeficientu a změny indexu lomu. Ve vrstvách pro optický záznam dat se využívá fotoindukované krystalizace a amorfizace (3.3.3) [32]. Vhodné jsou zejména systémy Ge-Te nebo Ge-Sb-Te, ale i řada dalších.

Amorfní chalcogenidy mají mnoho vlastností vhodných pro využití při přípravě optických pamětí a optickém záznamu dat. Jedná se o vysokou rozlišovací schopnost, vysokou hustotu zápisu, možnost přípravy vrstev s velkou plochou. Využívá se i nevratných fotoindukovaných změn, zejména pro archivaci dat. Pořízený záznam nemůže být přepsán nebo změněn jako u magnetických médií. Existuje snaha vyvinout média na bázi chalcogenidových vrstev, s vysokou hustotou záznamu dat a rychlým přístupem k nim. Rychlost čtení se předpokládá řádově v Gb/s. V současné době se rychlost čtení komerčně dostupných optických disků pohybuje v řádech desítek až stovky Mb/s, u magnetických médií to jsou stovky Mb/s.

Phase-change RAM (PRAM) (také známá jako PRAM, PCRAM, Chalcogenide RAM C-RAM) je typ netěkavých počítačových pamětí. PRAM využívají přechodu mezi

dvěma stavy chalkogenidového materiálu, krystalickým a amorfním. Krystalický a amorfní stav mají odlišnou hodnotu elektrického odporu a oba jsou dostatečně stabilní po dobu života záznamu (stovky let), a to je základ uchování dat v těchto pamětech. Amorfní, vysokoodporový, stav reprezentuje binární 0 a je způsoben krátkým proudovým impulzem, a krystalický, nízkooodporový, stav reprezentuje binární 1, který vzniká delšími proudovými impulzy. Při čtení informace je zjišťován odpor paměťových prvků. Výhoda oproti paměti typu flash vyplývající z technologie uložení dat je velmi vysoká stabilita uložené informace. Jedná se např. o odolnost vůči záření, což znevýhodňuje flash paměti v použití např. ve vojenství či kosmonautice. Další výhody jsou nízká přístupová doba (300ns), možnost opakovaného zápisu (až 10^{12} cyklů), dlouhá doba uchování informace, jednoduchá výroba, možnost nahrazení pamětí typu Flash. Fázová změna probíhá velmi rychle, okolo 5 ns, což je srovnatelné s běžnými těkavými paměťmi typu DRAM (2ns).

Chalkogenidová skla obsahují ve své struktuře na rozdíl od oxidických skel těžké atomy S, Se nebo Te. Projevují se tak vysokou propustností v blízké a střední IČ oblasti elektromagnetického spektra. Mají také vyšší index lomu než skla na bázi SiO_2 . Některé aplikace jsou proto zaměřeny právě na tuto oblast spektra [24]. Využívají se jako čočky, mřížky, hranoly a jiné optické prvky [26]. Používají se ve formě vláken, tenkých vrstev i jako objemová skla [33]. Lze je využívat jako aktivní nebo pasivní prvky [21].

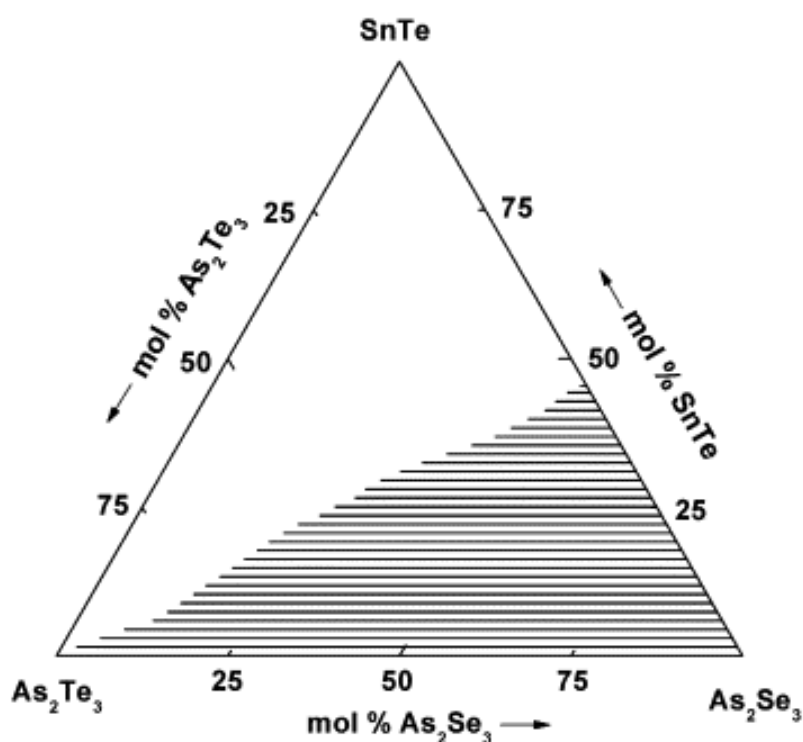
Chalkogenidová skla jsou studována pro jejich potenciální využití v integrované optice jako aktivní či pasivní členy [21,26]. Lze je využít také v optoelektronice ve formě optických vláken ve vojenské i civilní oblasti a v lékařství [33]. Využití vláken pro přenos signálu na dlouhou vzdálenost je omezena vysokým útlumem řádově desítky až tisíce dB/km při průměru vlákna cca 3 μm [33]. Optická chalkogenidová vlákna se využívají pro přenos signálu na krátkou vzdálenost, v CO_2 laserech v chirurgii jako laserový skalpel nebo pro svařování a řezání [34].

Mezi další aplikace amorfních chalkogenidů lze zařadit využití při detekci tepelných objektů v tepelných zaměřovačích [35] nebo jako antireflexní vrstvy pro IČ optiku [33].

Amorfní chalkogenidy se využívají jako difrakční prvky v optice (mikročočky, mřížky). Přípravují se selektivním leptáním v alkalických roztocích nebo fotoindukovanou změnou objemu, která je vyvolána intenzivním laserovým paprskem [26].

3.5 Systém As_2Se_3 - As_2Te_3 - SnTe a jeho podložky

Chalkogenidová skla systému As_2Se_3 - As_2Te_3 - SnTe nebyla v minulosti příliš studována. Do popředí zájmu se dostala až v poslední době pro jejich potenciální aplikaci v oblasti iontově selektivních elektrod, a to díky své termické a chemické stabilitě. Oblast sklotvornosti (Obr. 13) a termické vlastnosti skel tohoto systému studovali V. Vassilev a kol. [36].



Obr. 13 Oblast sklotvornosti (šrafovaná část) systému As_2Se_3 - As_2Te_3 - SnTe [36].

Z obr. 13 je patrné, že As_2Se_3 tvoří s As_2Te_3 sklo ve všech poměrech a že s SnTe tvoří sklo až do obsahu cca 45 mol. % SnTe . Skla tohoto systému jsou velmi stabilní s minimálním efektem krystalizace na DTA křivkách [36].

Tabulka 1: Termické vlastnosti skel systému $(As_2Se_3)_x(As_2Te_3)_y(SnTe)_z$, kde T_g je teplota skelného přechodu, T_{cr} teplota krystalizace, T_m teplota tání a K_G Hrubého kritérium, $m = y/(x+y)$ [36].

No	Composition, mol%			m	T_g , °C	T_{cr} , °C	T_m , °C	K_G
	x	y	z					
1	67.5	22.5	10	0.25	150	189	453	0.15
2	54	36	10	0.40	145	218	447	0.32
3	36	54	10	0.60	169	–	447	–
4	22.5	67.5	10	0.75	185	–	450	–
5	13.5	76.5	10	0.85	189	342	443	1.51
6	4.5	85.5	10	0.95	189	–	443	–
8	48	32	20	0.40	150	217	460	0.28
9	32	48	20	0.60	174	285	470	0.62
10	20	60	20	0.75	189	318	453	0.96
11	12	68	20	0.85	193	323	457	0.97
12	28	42	30	0.60	172	232	481	0.24
13	18.75	51.25	30	0.73	186	246	474	0.26
14	10.5	59.5	30	0.85	190	250	468	0.28

Teplota tání (T_m) skel připravených Vasillevem [36] se pohybují v rozmezí teplot 450°C – 480 °C pro všechna složení. Teploty skelného přechodu leží v okolí 170°C – 190°C.

Obdobným systémem As_2Se_3 - Ag_4SSe - $SnTe$ se zabývala Boycheva v pracích [37,38]. $SnTe$ zvyšuje iontovou vodivost chalkogenidových skel [37]. Boycheva a kol. stanovili optickou šířku zakázaného pásu skel As_2Se_3 - Ag_4SSe - $SnTe$ mezi 1,41 a 1,58 eV v závislosti na složení. S rostoucím obsahem Ag_4SSe rostla hodnota E_g k 1,58 eV [37,38].

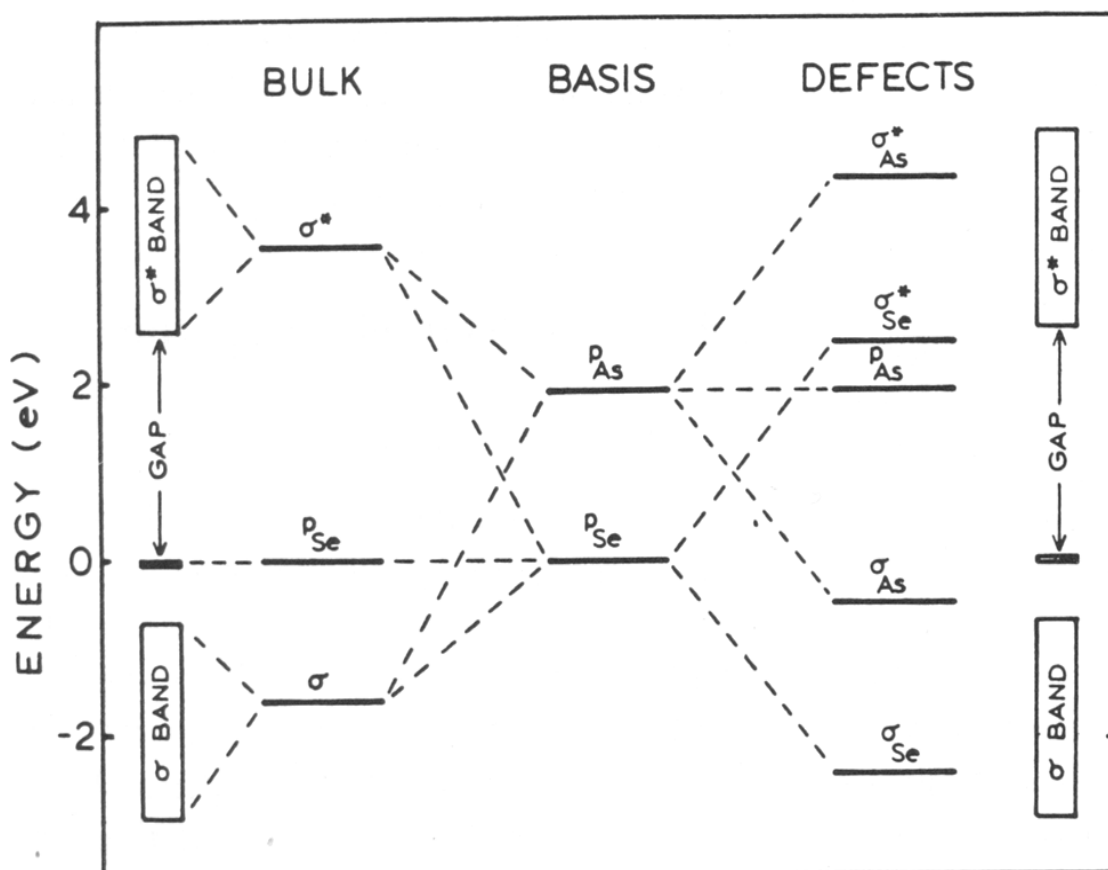
Jelikož pseudoternární systém As_2Se_3 - As_2Te_3 - $SnTe$ je dosud málo prozkoumaný, je další část literární rešerše zaměřena na jeho jednotlivé komponenty a jejich vzájemné kombinace.

3.5.1.1 As_2Se_3

V krystalické formě je As_2Se_3 izostrukturální s krystalickým As_2S_3 a krystalizuje v monoklinické vrstevnaté struktuře, kde každý atom As je vázán na tři atomy Se třemi valenčními elektrony a tvoří tak pyramidu s trojúhelníkovou základnou z atomů Se a vrcholem, který tvoří atom As. Zbylé dva elektrony pak tvoří nevázebný orbital, který tvoří horní část valenčního pásu, proto jsou amorfní chalkogenidy nazývány jako „lone-pair“ polovodiče (Obr. 14). Vazby jsou v důsledku blízkých hodnot elektronegativit

chalkogenu a jeho vazebných partnerů kovalentní s podílem iontovosti maximálně okolo 6% [27].

MO diagram a pásová struktura As-Se jsou uvedeny na obr. 14. Pásová struktura, typická pro krystalické látky, je v amorfních chalkogenidech zachována i přesto, že uspořádání na dlouhou vzdálenost zachováno není. Na rozdíl od dokonalého krystalu, kde jsou hrany pásů ostré, jsou hranice pásů v amorfních látkách rozmyté a v zakázaném pásu jsou přítomny lokalizované stavy způsobené fluktuacemi složení, vazebných úhlů a vazebných vzdáleností, přítomností příměsí. Z obr. 14 je zřejmé, že v objemovém vzorku (v diagramu jako „bulk“) tvoří vazebný orbital valenční pás, protivazebný orbital vodivostní pás a nevazebný orbital, jak již bylo uvedeno výše, tvoří horní část valenčního pásu. Atomové orbitály jednotlivých prvků účastnících se vazby (As, Se) jsou uvedeny v diagramu ve sloupci „basis“. σ resp. σ^* jsou vazebné resp. protivazebné molekulové orbitály. Vzdálenost „gap“ označuje šířku zakázaného pásu mezi valenčním a vodivostním pásem.

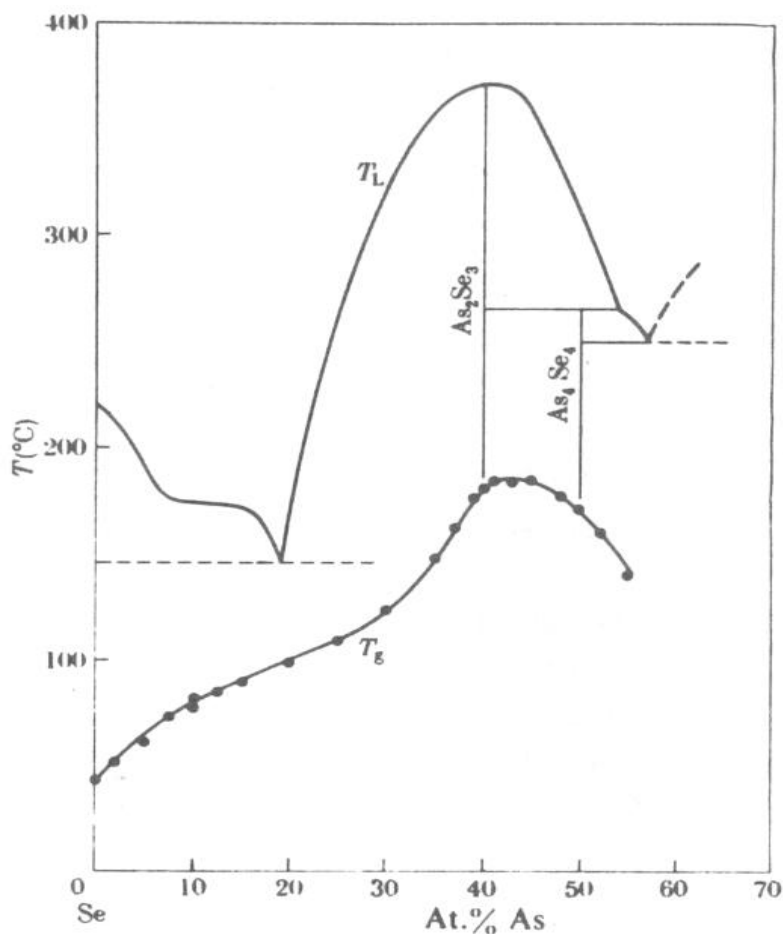


Obr. 14: MO diagram a pásová struktura As-Se [4]

Krystalický As_2Se_3 tvoří vrstvy dvanáctičlenných kruhů (AsSe_3 pyramidy spojené vrcholy) nebo řetězců, které jsou vázány van der Walsovými silami [14,27]. Kromě As_2Se_3 můžeme v krystalickém stavu pozorovat i jiné molekuly jako např. As_4Se_3 a As_4Se_4 , který je na rozdíl od As_4S_4 stabilní i ve skelném stavu.

Oblast sklotvornosti je v systému As-Se posunuta oproti systému As-S k oblasti s vyšším obsahem As. Mohou být připravena skla od elementárního Se až po skla obsahující až 70% As.

Na obr. 15 je znázorněn fázový diagram systému As-Se s vyznačením sloučenin As_2Se_3 a As_4Se_4 , které jsou stabilní ve skelném stavu a také závislost teploty skelného přechodu na složení. T_g dosahuje maxima pro složení blízké stechiometrickému složení As_2Se_3 .

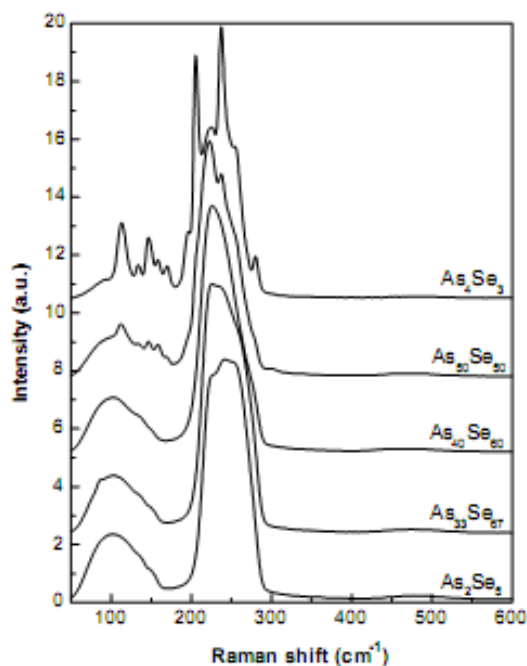


Obr. 15: Fázový diagram systému As-Se a závislost T_g na složení [5].

As_2Se_3 má krátkovlnnou absorpční hranu u 800 nm (Obr. 10). Optická šířka zakázaného pásu As_2Se_3 je dle různých autorů mezi 1,7 a 1,85 eV (Obr. 7, 8), což je zhruba dvojnásobek aktivační energie elektrické vodivosti [13]. King a kol. udávají pro As_2Se_3 index lomu při 10 μm $n = 2,76$ [39]. Ležal uvádí index lomu pro objemová skla 2,79 [40]. Závislosti indexu lomu na vlnové délce pro různé chalkogenidy arsenu jsou uvedeny na obr. 11.

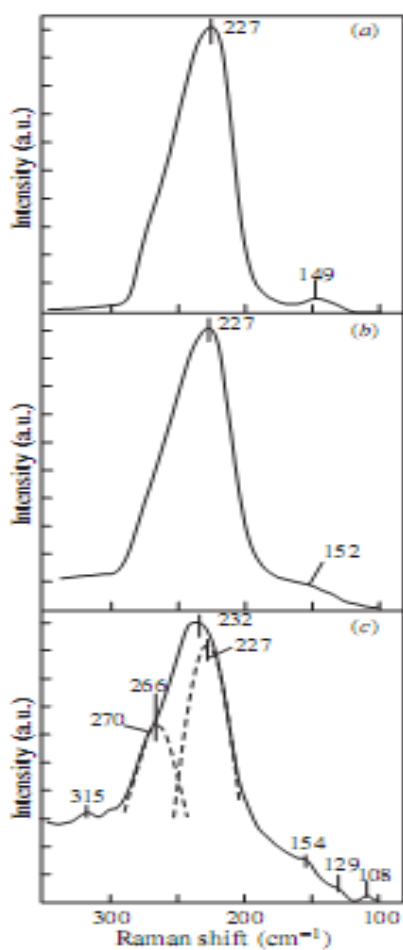
Optická šířka zakázaného pásu tenkých vrstev byla stanovena mezi 1,80 a 1,83 eV pro čerstvě vakuově napařené vrstvy [29,31,41]. Pro PLD tenké vrstvy stanovil Němec šířku zakázaného pásu na 1,73 eV [31]. Pro RF napařené tenké vrstvy byla stanovena šířka zakázaného pásu na 1,72 eV [41].

Na obr. 16 jsou uvedena Ramanova spektra objemových skel systému As-Se. Ve spektrech všech objemových skel tohoto systému lze identifikovat pás při 227 cm^{-1} , který přísluší vibracím trigonálních pyramid AsSe_3 [41-47]. Ve sklech s nadbytkem selenu lze dále pozorovat pásy při vyšších vlnočtech 238 cm^{-1} (Se_n řetězce) a 252 cm^{-1} (Se_8 kruhy). Ve sklech s nadbytkem arsenu dochází ke snížení intenzity pásu 227 cm^{-1} na úkor nově objevujících se pásů 205 cm^{-1} (As_4Se_4) a 237 cm^{-1} (As_4Se_3). Při nižších vlnočtech pak můžeme identifikovat pásy mezi $125\text{-}180\text{ cm}^{-1}$, které potvrzují přítomnost homopolárních vazeb As-As [42].

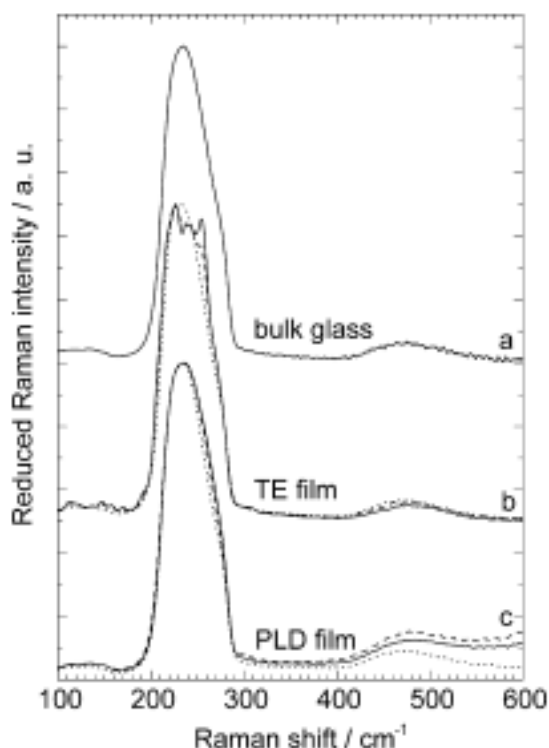


Obr. 16: Ramanova spektra objemových skel systému As-Se [42]

Sarsembinov na obr. 17 uvádí kromě Ramanova spektra pro objemové sklo As_2Se_3 také spektra tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním (TE) a radiofrekvenčním napařováním (RF). Vakuově napařené tenké vrstvy mají podobné spektrum jako objemové sklo. Ve spektru tenkých vrstev připravených metodou RF je hlavní pás při 232 cm^{-1} tvořen překryvem pásů při 227 cm^{-1} a 266 cm^{-1} . Podle Lukić je pás mezi $260\text{--}275\text{ cm}^{-1}$ důsledkem oscilací vazeb v amorfním selenu [48]. Lukić dále přiřazuje pásy 220 cm^{-1} pro ν_3 vibraci pyramidy AsSe_3 a 183 cm^{-1} pro deformační vibrace As-Se-As [48]. Symetrickou valenční vibraci ν_1 uvádí Henrion při 240 cm^{-1} [16]. Němec (Obr. 18) kromě hlavního pásu mezi $190\text{--}270\text{ cm}^{-1}$ identifikoval další čtyři pásy u PLD tenkých vrstev ($112, 136, 147$ a 172 cm^{-1}) a osm pásů u vakuově napařovaných tenkých vrstev ($113, 121, 137, 147, 158, 170$ a 179 cm^{-1}) mezi $110\text{--}180\text{ cm}^{-1}$. Tyto pásy přiřadil vibracím homopolárních vazeb As-As a Se-Se a vibracím molekul As_4Se_4 [31].



Obr. 17: Ramanova spektra As_2Se_3 – (a) – objemové sklo, (b) – tenká vrstva připravena vakuovým napařováním, (c) – tenká vrstva připravena radiofrekvenčním napařováním [41].



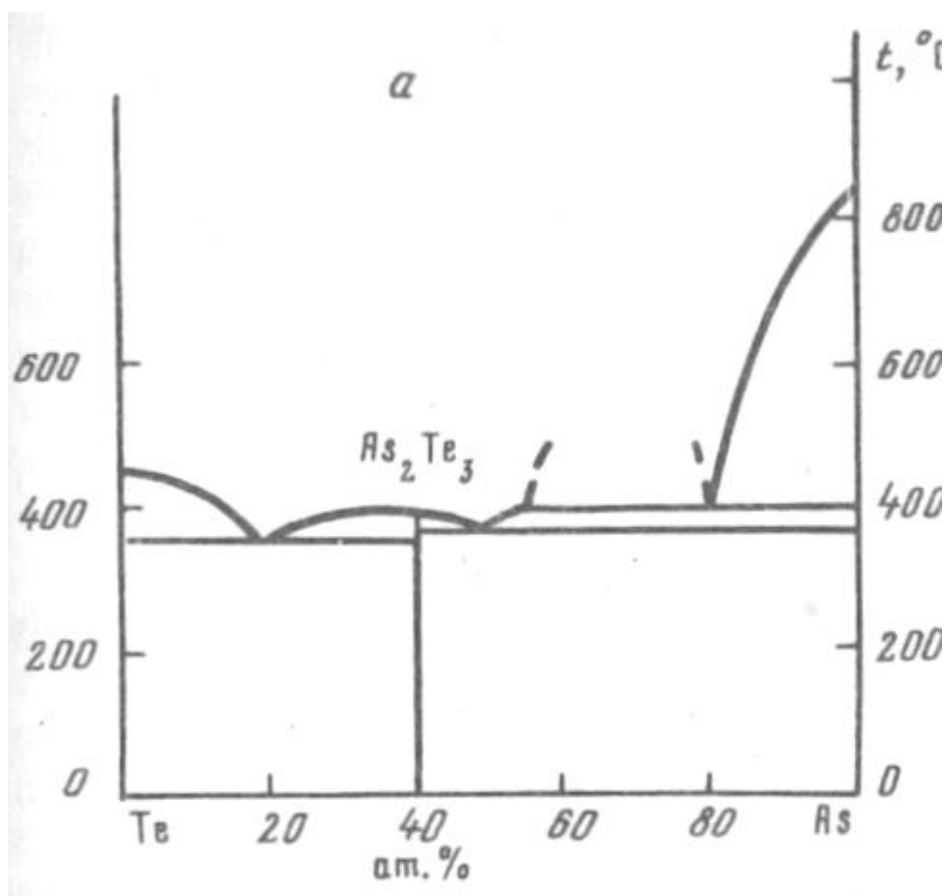
Obr. 18: Redukovaná Ramanova spektra As_2Se_3 . a – objemový vzorek, b – vakuově napařená tenká vrstva, c – tenká vrstva připravená metodou PLD [31]

3.5.1.2 As_2Te_3

Stechiometrický As_2Te_3 krystalizuje v monoklinické soustavě. Ze strukturního hlediska se jedná o přechod mezi strukturou orpimentu (trigonální pyramidy) a tetradymitu (oktaedrická struktura) [27]. Obr. 19 znázorňuje fázový diagram systému As-Te s vyznačením sloučeniny As_2Te_3 .

Během chlazení taveniny má As_2Te_3 malou tendenci k tvorbě skla (je zapotřebí vysoká rychlost chlazení). T_g amorfního As_2Te_3 je $105\text{ }^\circ\text{C}$ a je blízko krystalizační teplotě $123\text{ }^\circ\text{C}$, kdy přechází na monoklinickou strukturu a dále na plošně centrovanou kubickou strukturu při $142\text{ }^\circ\text{C}$ [49]. Teplota tání amorfního As_2Te_3 byla stanovena na $390\text{ }^\circ\text{C}$ [49]. Depozicí z plynné fáze je snadné připravit amorfni vrstvy [27]. Amorfni tellur je velmi obtížné připravit ve formě objemového vzorku, je nutno použít velmi vysoké rychlosti

chlazení, aby se předešlo nukleaci a růstu krystalů. Malé přídavky prvků (Cu, Ag, Sb, Ga, In, Tl, Pb, Sn, S, Se, I) zvyšují sklotvornost systému As-Te [50].



Obr. 19: Fázový diagram systému As-Te [50].

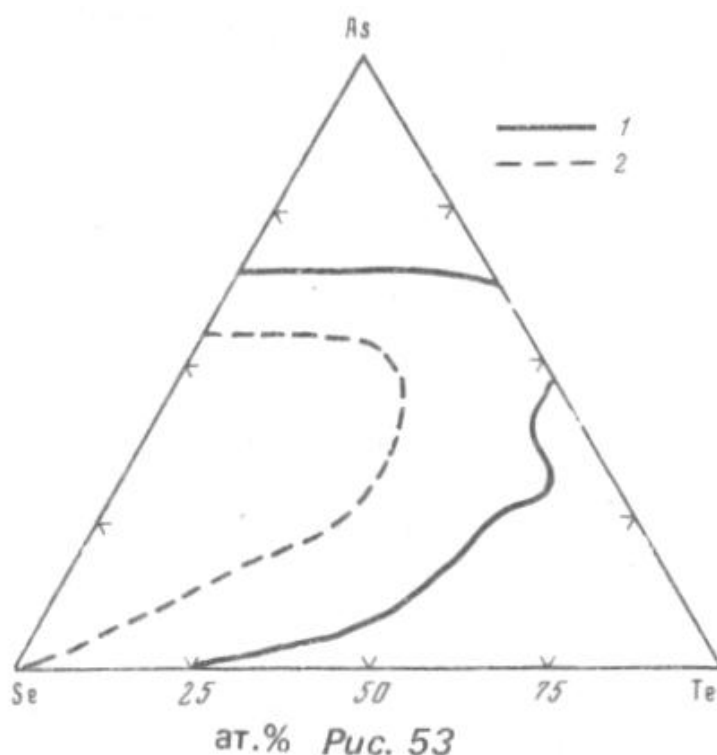
V Ramanových spektrech objemových vzorků As_2Te_3 lze identifikovat několik pásů, které přísluší vibracím As-Te (184 cm^{-1} [16], 195 cm^{-1} [48]), vibracím Te-Te (mezi 150 a 155 cm^{-1} [51,52]).

Taylor uvádí IČ aktivní vibrace pro sklo s nadbytkem arsenu $\text{As}_{45}\text{Te}_{55}$ při vlnočtech 70 , 102 , 183 , 235 cm^{-1} [53].

Optická šířka skelného As_2Te_3 byla stanovena mezi $0,82$ a $0,87\text{ eV}$ [27]. Baidakov a kol. uvádí $0,62\text{ eV}$ pro skelný As_2Te_3 a $0,48\text{ eV}$ pro krystalický As_2Te_3 [54]. Fayek a kol. stanovili pro As_2Te_3 $E_g^{\text{opt}} = 0,92\text{ eV}$ [13].

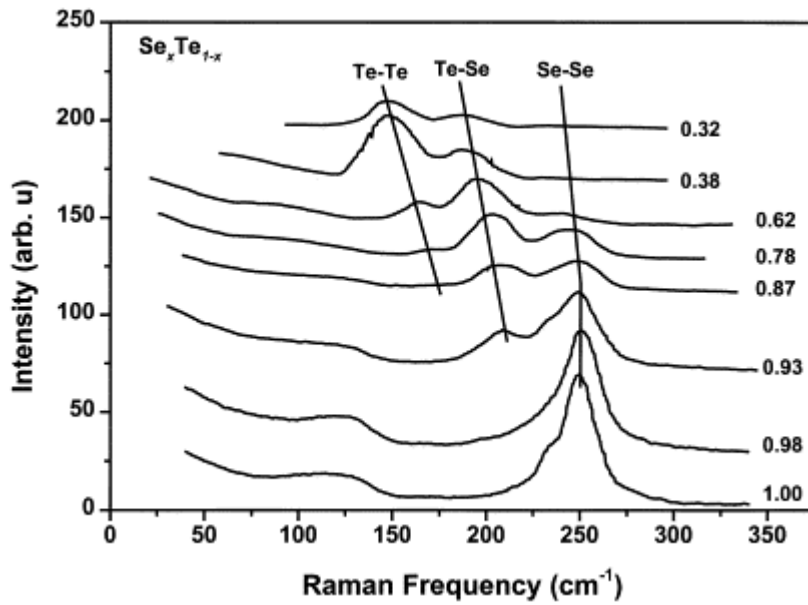
3.5.1.3 Systém $As_2Se_3-As_2Te_3$

Směsný pseudobinární systém $As_2Se_3-As_2Te_3$ tvoří skla v téměř celém rozsahu složení [50]. Oblast sklotvornosti systému As-Se-Te je znázorněna na obr. 20 [50].



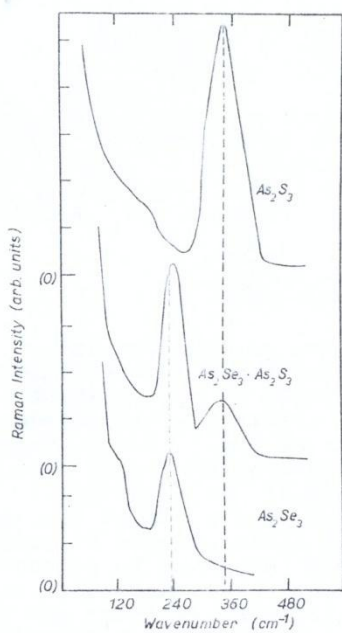
Obr. 20: Oblast sklotvornosti systému As-Se-Te [50], plná 1 a čárkovaná 2 čára vymezují oblasti sklotvornosti pro různé rychlosti chlazení [50].

V Ramanových spektrech skel systému $As_2Se_3-As_2Te_3$ byly kromě vibrační strukturních jednotek $AsSe_3$ a $AsTe_3$ pozorovány i vibrace příslušející vazbám mezi selenem a tellurem a homopolárním vazbám Se-Se a Te-Te. Na obr. 21 jsou zobrazena Ramanova spektra systému Se-Te, která tyto vibrace popisují. Vibrace při vyšších vlnočtech kolem 250 cm^{-1} patří vibracím amorfního selenu [31,48,51,55,56]. Pásky v okolí 150 cm^{-1} byly přiřazeny vibracím amorfního telluru resp. vazbám Te-Te [51,52]. Pás při 200 cm^{-1} byl identifikován jako vibrace vazeb Se-Te [51,56].

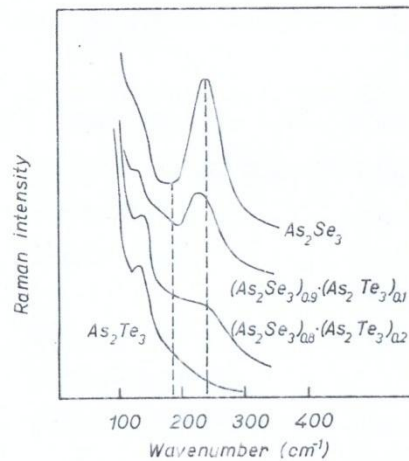


Obr. 21: Ramanova spektra systému $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ [51].

Spektra chalkogenidových systémů $\text{As}-\text{Ch}_1-\text{Ch}_2$ (Obr. 22, 23) byla popsána výše v kapitolách 3.5.1.1 a 3.5.1.2.



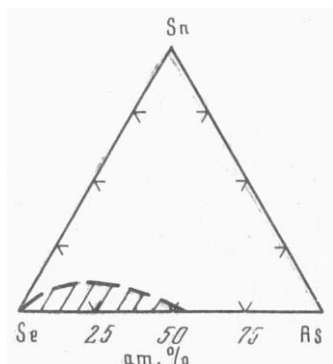
Obr. 22: Ramanova spektra skel systému $\text{As}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$ [16]



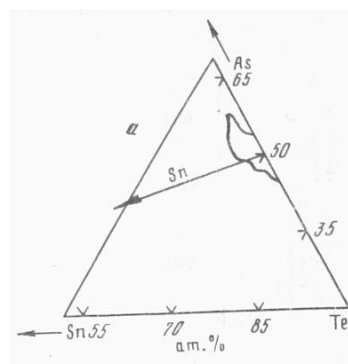
Obr. 23: Ramanova spektra skel systému $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{As}_2\text{Te}_3$ [16].

3.5.1.4 Systém As-Sn-Ch (Se, Te)

Systémy As-Sn-Ch, kde Ch je chalkogen Se nebo Te, mají malou oblast sklotvornosti, jak je patrné z (Obr. 24, 25)



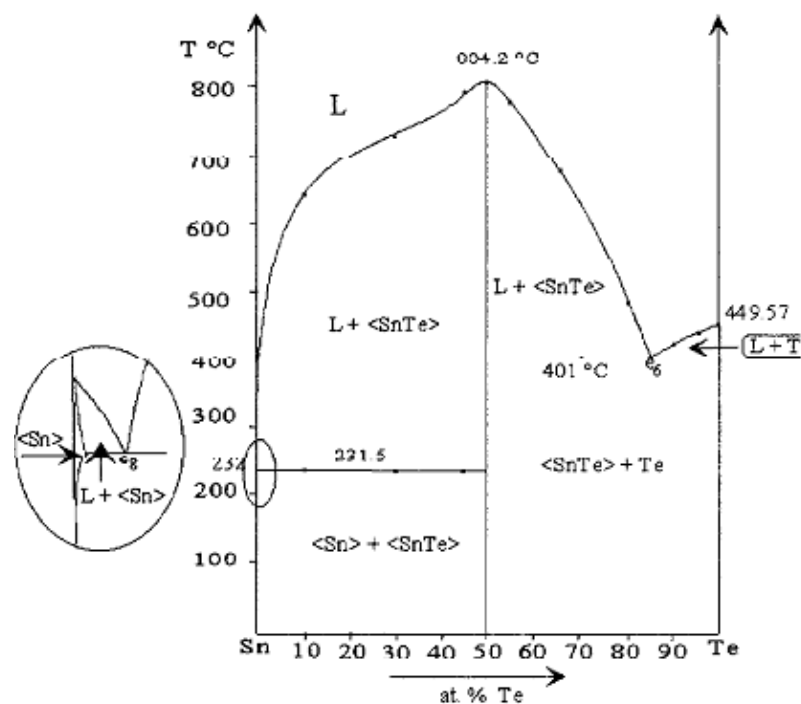
Obr. 24: Oblast sklotvornosti systému As-Sn-Se [50]



Obr. 25: Oblast sklotvornosti systému As-Sn-Te [50]

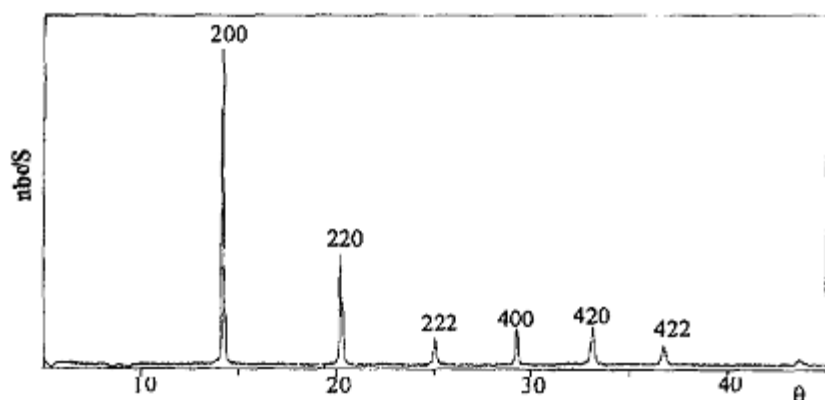
3.5.1.5 Systém Sn-Ch (Se, Te)

SnTe sklo netvoří, je studován pouze jako součást jiných skelných systémů. Krystalický SnTe je polovodič typu p se šířkou zakázaného pásu $E_g = 0,26$ eV [27]. SnTe taje kongruentně při 804,2 °C (Obr. 26). Eutektické složení (15% Sn, 85% Te) taje při 401 °C (Obr. 26) [57].



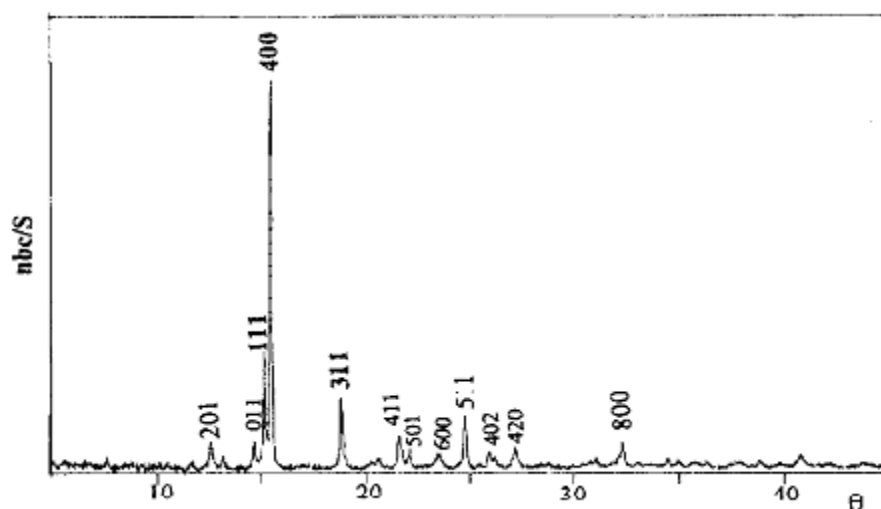
Obr. 26: Fázový diagram systému Sn-Te [57]

Na Obr. 27 a Obr. 28 jsou znázorněny difraktogramy krystalických vzorků SnTe a SnSe.



Obr. 27: RTG difraktogram SnTe [57].

SnTe krystalizuje v kubické soustavě typu NaCl ($a=6,313 \text{ \AA}$)



Obr. 28: RTG difraktogram SnSe [57].

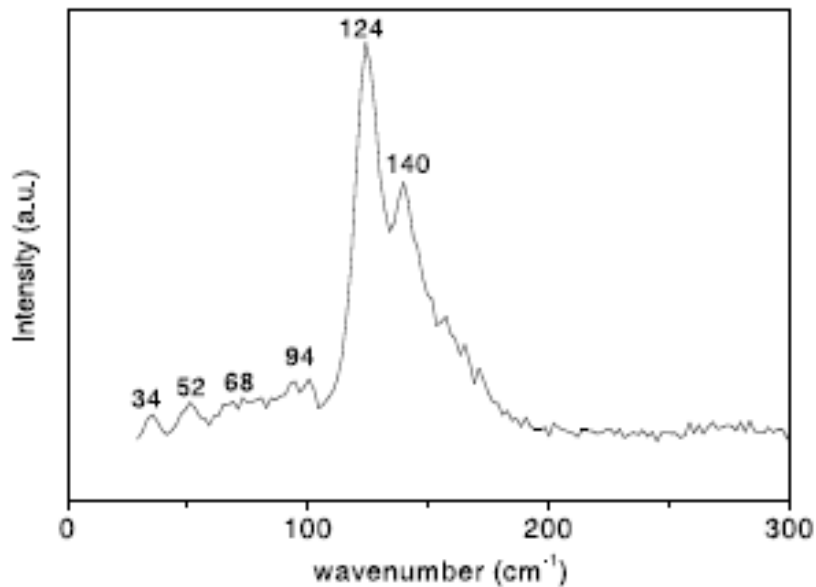
SnSe krystalizuje v orthorombické soustavě ($a=4,46 \text{ \AA}$, $b=4,119 \text{ \AA}$, $c=11,57 \text{ \AA}$) [58].

SnTe má v Ramanových spektrech (Obr. 29) intenzivní pás při 124 cm^{-1} , který přísluší longitudinálním optickým fononům a středně intenzivní pás při 140 cm^{-1} odpovídající transverzálním optickým fononům [59].

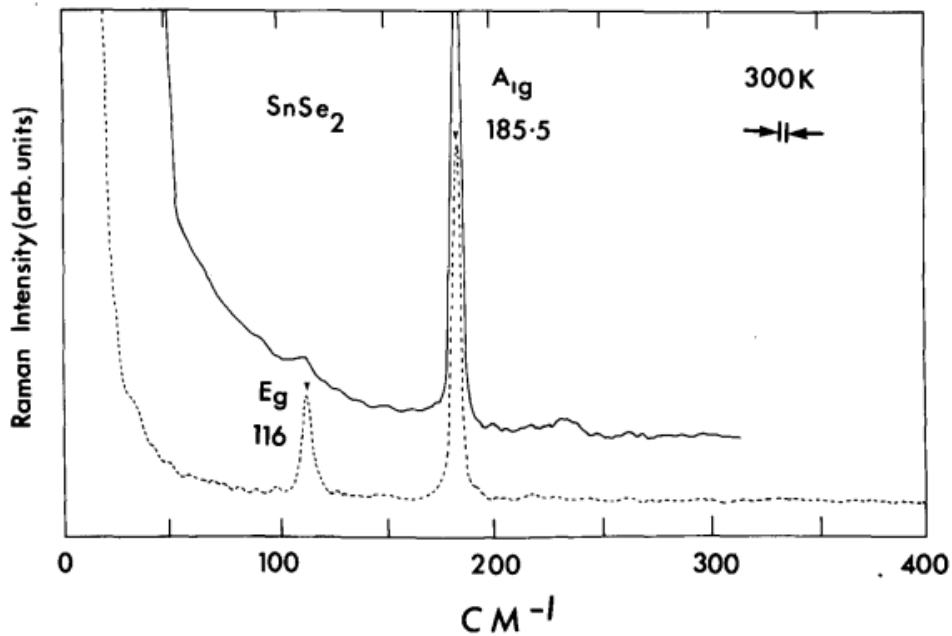
Krystalický SnSe má v Ramanových spektrech aktivní vibrace se symetrií A_g (35 , 72 , 134 a 152 cm^{-1}), B_{3g} (39 a 113 cm^{-1}) [60] a B_{1g} (57 a 133 cm^{-1}) [58].

V Ramanových spektrech krystalického SnSe_2 (Obr. 29) (hexagonální mřížka typu CdI_2) lze identifikovat pásy při 116 cm^{-1} (vibrace E_g) [61,62] a 185 cm^{-1} (vibrace A_{1g}) [61-63]. Vibrace se symetrií A_{1g} a E_g jsou aktivní v Ramanově spektru, vibrace A_{2u} a E_u

jsou aktivní v IČ spektrech při vlnočtech 144 cm^{-1} (E_u), 204 cm^{-1} (E_u), 241 cm^{-1} (A_{2u}) a 248 cm^{-1} (A_{2u}) [62].



Obr. 29: Ramanovo spektrum SnTe [59].



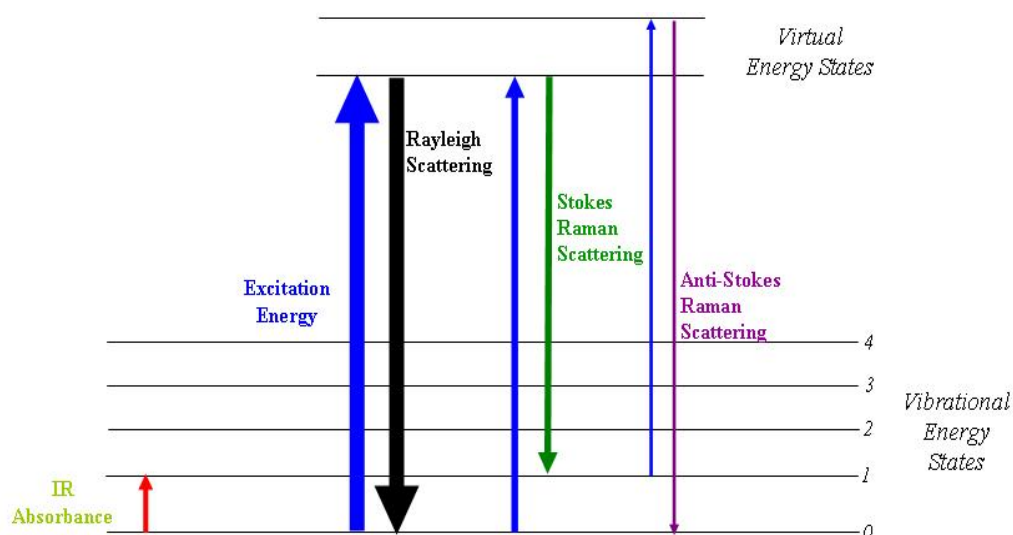
Obr. 30: Ramanovo spektrum krystalického SnSe₂ při pokojové teplotě (vlnová délka excitačního záření 488nm) [61].

Index lomu monokrystalu SnSe_2 je 2,69 [12]. Pro monokrystalu chalcogenidů cínu byly získány hodnoty šířky zakázaného pásu pro nepřímé přechody E_g SnSe 0,90 eV [64], SnSe_2 1,00-1,03 eV [11,2,61,64,65] a SnS_2 2,06 eV [65]. Evans uvádí E_g pro nejnižší přímý přechod 1,62 eV [12].

4. Použité experimentální metody

4.1 Ramanova spektroskopie

Strukturu chalcogenidových skel a tenkých amorfních vrstev můžeme studovat pomocí Ramanovy spektroskopie. Tato metoda vibrační spektroskopie je pojmenována po indickém fyzikovi Ch. V. Ramanovi, který tento jev pozoroval spolu s K. S. Krišnanem roku 1928 [66]. Podstatou Ramanova jevu je zářivý přechod mezi dvěma stacionárními stavy molekuly, jejichž energie jsou E_1 a E_2 , vyvolaný interakcí se zářením o frekvenci $\nu_0 > (E_2 - E_1) / h$, kde h je Planckova konstanta. Při pozorování rozptýleného záření ze vzorku se kolem linie Rayleighova rozptylu (elastický rozptyl na optických fononech) objevují dvě symetricky rozložené Ramanovy linie - v oblasti vyšších frekvencí je to anti-Stokesův rozptyl a u nižších frekvencí Stokesova část Ramanova spektra. Z obr. 31 je patrné, že Stokesova část odpovídá absorpci fononu, kdežto anti-Stokesova část odpovídá emisi fononu. Intenzita Rayleighova záření je zhruba o 5 až 12 řádů vyšší než intenzita Ramanových linií, což klade na detekci Ramanových spekter zvláštní nároky. Intenzita Ramanova rozptylu pro vodu je velmi nízká a optické materiály používané v Ramanově spektroskopii nejsou citlivé na vlhkost.



Obr. 31: Schéma vzniku Ramanova rozptylu

kde červená šipka značí absorpenci IČ záření, modrá excitační energii, černá Rayleighův rozptyl, zelená znázorňuje Stokesovu část a fialová Anti-Stokesovu část Ramanova rozptylu.

Velkou výhodou Ramanovy spektroskopie je možnost snadného měření tenkých povrchových filmů, pevných vzorků a krystalů a to i ve velmi malém množství měřené látky (Ramanova mikroskopie). Výhodou při analýze pevných látek je možnost měření bez jakékoli úpravy vzorku.

Experimentálně získané intenzity Ramanových spekter jsou teplotně závislé. Teplotní faktor se projevuje hlavně při nízkých vlnočtech Ramanova rozptylu. Korekce intenzit jednotlivých spekter může být provedena Gammon–Shukerovou redukcí [67]. Redukovaná intenzita je dána vztahem:

$$I^{red}(\omega) = (\omega_L - \omega)^{-4} \cdot \omega \left(1 - e^{-\hbar\omega/kT}\right) \cdot I(\omega) \quad (4-1)$$

kde I^{red} je redukovaná intenzita, ω frekvence rozptýleného záření, ω_L frekvence excitačního záření, \hbar je redukovaná Planckova konstanta, k je Boltzmannova konstanta.

4.2 Termomechanická analýza

Termomechanická analýza (TMA) měří deformaci při statickém či dynamickém zatížení v závislosti na čase nebo teplotě. TMA vyžaduje velmi citlivé měření změn rozměru vzorku. Na rozdíl od DMA (dynamická mechanická analýza) je vzorek podroben konstantnímu přitlaku. Vedle sledování expanze vzorku v závislosti na teplotě (dilatometrie), lze sledovat penetraci indentoru do kompaktního vzorku, která umožní sledovat měknutí vzorku a jeho viskozitní vlastnosti. Podle použité metody měření lze analýzou naměřených dat zjistit např. koeficient teplotní roztažnosti v daném teplotní intervalu, bod měknutí a tání, teplotu skelného přechodu, viskozitu tuhých látek, objemovou relaxaci nekystalických materiálů, změnu viskoelastických vlastností látek, zbytkové pnutí v materiálu [68,69].

4.3 Diferenciální termická analýza - DTA

Diferenciální termická analýza (DTA) je dynamická tepelně analytická metoda, při které se sledují teplotní efekty spojené s fyzikálními nebo chemickými změnami při plynulém lineárním ohřevu či ochlazování zkoumaného vzorku. Metodou DTA se měří rozdíly v teplotě vzorku zkoumaného a vzorku srovnávacího (referenčního) při jejich současném ohřevu. Každá chemická reakce nebo fyzikální změna vytvoří na křivce DTA teplotní efekt zvaný pík, ze kterého lze usuzovat na teplotu probíhající přeměny, na její reakční teplo i na rychlost probíhajícího procesu. Sledované fyzikální a chemické jevy jsou vysvětlovány na základě matematické teorie přenosu tepla a hmoty (difúze). U tuhých látek převládá mechanismus přenosu tepla vedením, který se používá při odvození rovnic pro DTA křivky [68].

4.4 Diferenční skenovací kalorimetrie - DSC

Při metodě DSC se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Teplota vzorku je tedy udržována izotermní se vzorkem srovnávacím. Množství tepla, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo na teplotě. Neměří se tedy teplotní rozdíl jako u DTA, ale elektrický příkon, potřebný k udržení izotermních podmínek. Použití miligramových množství na kovových foliích snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (desítky K/min) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost [68].

4.5 EDX mikroanalýza

Při ozáření materiálu elektrony vzniká rentgenové záření, které dosahuje pro každý prvek jisté specifické energie, která je užita k identifikaci prvků obsažených ve vzorku. Buzení rentgenového záření se dělí na brzdné záření a záření charakteristické pro určité prvky. Spojité brzdné záření vzniká zbrzděním primárních elektronů ve vzorku. Charakteristické RTG záření prvků vzniká, pokud jsou zásahem primárních elektronů vyraženy jednotlivé elektrony vnitřních slupek atomu. Ty jsou nahrazeny elektrony z vyšších energetických hladin a rozdíl energie je ve formě záření. Tato energie je charakteristická pro každý jednotlivý prvek. Na záznamu z analyzátoru se brzdné záření

podílí na spojitém pozadí a charakteristické záření prvků obsažených ve vzorku tvoří píky.

Tato nedestruktivní rentgenová mikroanalýza může být prováděna na vzorcích o objemech v řádu mm^3 . Průměr analyzované oblasti lze nastavit od 0,05 mm do 3 mm. Pomocí užitého detektoru lze analyzovat prvky s atomovými čísly 5 - 92, tj. od bóru až po uran.

4.6 Měření optické propustnosti a z ní získané informace

Spektrální závislosti optické propustnosti vykazují u tenkých vrstev interferenční jevy v důsledku odrazů záření na fázových rozhraních tenké vrstvy a skládání vln odražených a prošlých paprsků. Metoda, pomocí níž lze z poloh (vlnová délka a hodnota optické propustnosti) interferenčních minim a maxim v oblasti s nízkou absorpcí (vysokou optickou propustností) získat základní optické parametry a tloušťku tenké vrstvy, byla vypracována a matematicky formulována R. Swanepoelem pro vrstvy křemíku s homogenním i nehomogenním průběhem tloušťky [70,71]. Pomocí Swanepoelovy metody lze tedy z poloh interferenčních lokálních extrémů a jejich odpovídajícím hodnotám na obalové křivce minim (resp. maxim) první aproximaci indexu lomu, pomocí které získáme i první přibližnou hodnotu tloušťky tenké vrstvy. V dalším kroku pak lze získat druhou aproximaci tloušťky, která je již dostatečně přesná a také druhou aproximaci indexu lomu pro vlnovou délku odpovídající danému interferenčnímu minimu či maximu. Spojením s Wempleovým DiDomenicovým modelem (3-10) pak získáme hodnoty indexu lomu a relativní permitivity pro energie blížíící se nule [19].

Stanovení optické šířky zakázaného pásu pomocí Tauovy metody [9] je popsáno v kapitole 3.2.1. Hodnoty absorpčního koeficientu potřebného ke stanovení lze získat z hodnot indexu lomu a optické propustnosti nebo z hodnot optické odrazivosti a propustnosti.

4.7 Spektroskopická elipsometrie

Elipsometrie je univerzální optická metoda sloužící ke zkoumání optických vlastností tenkých vrstev (komplexní index lomu, relativní permitivita). Elipsometrie

nalezla své uplatnění v mnoha různých odvětvích od polovodičové fyziky přes mikroelektroniku až k biologii. Od základního výzkumu až po průmyslové aplikace. Elipsometrie je nedestruktivní a bezkontaktní metoda.

Analýzou změny polarizace záření odraženého od vzorku lze získat informace o vrstvách, které jsou tenčí, než je vlnová délka použitého záření. Elipsometrie se využívá k charakterizaci vrstev nebo vícevrstvých systémů o tloušťce od několika angströmů do několika mikrometrů s vysokou přesností.

Základní princip elipsometrie je měření změny parametrů elipticky polarizovaného záření po odrazu nebo průchodu vzorkem. Běžně se však používá uspořádání s odrazem záření. Změna polarizace je dána vlastnostmi vzorku (tloušťka, komplexní index lomu, tenzor permitivity). Principem je měření poměru komplexních reflektivit ρ pomocí elipsometrických parametrů Ψ (poměr amplitud dopadajícího a odraženého polarizovaného světla a Δ (fázový rozdíl dopadajícího a odraženého polarizovaného světla) [72] podle vztahu:

$$\rho = \tan(\Psi) \cdot e^{i\Delta} \quad (4-2)$$

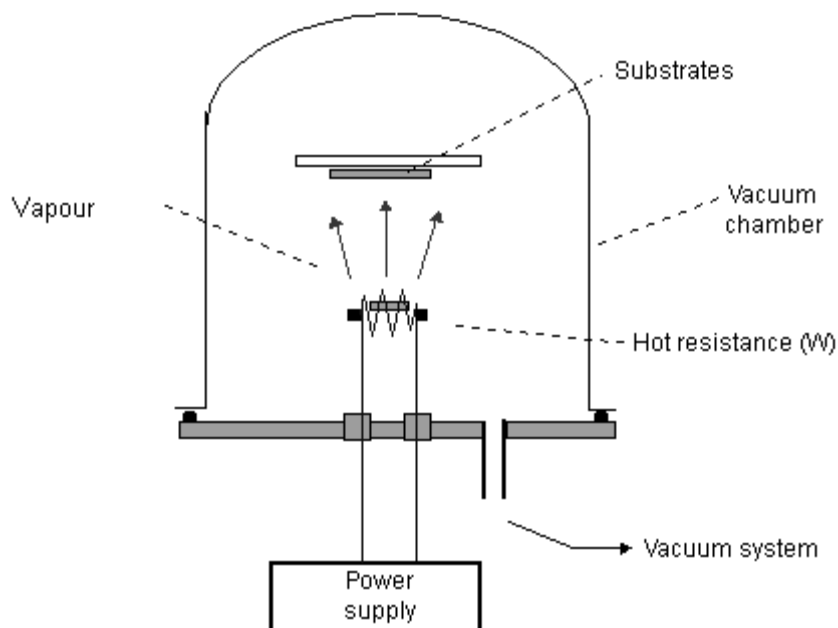
4.8 Metody přípravy tenkých vrstev

4.8.1 Vakuové napařování

Standardním způsobem přípravy amorfních chalkogenidových vrstev je metoda vakuového napařování. Při této metodě se materiál v lodičce z vhodného materiálu (křemen, molybden) zahřívá nad teplotu tání. Energie potřebná pro vypaření materiálu z lodičky může být dodána odporovým záhřevem, bombardováním elektrony, osvětlením laserem. Vzniklé páry pak kondenzují prudkým ochlazením na chladné podložce. Vzniklá tenká vrstva je složena z nízkomolekulárních fragmentů a atomů, které jsou náhodně uspořádány (model statisticky uspořádané mřížky). Vakuovým napařování lze připravit amorfní vrstvy látek, které samy tvoří sklo i látek, u kterých nelze taveninu ochladit tak rychle, aby vzniklo sklo. Tenké vrstvy mohou být jednosložkové i vícesložkové ve formě tuhých roztoků i sloučenin [73].

Z termodynamického hlediska jsou tenké amorfní vrstvy stejně jako objemová skla v metastabilním (nerovnovážném) stavu. Mají tedy snahu přejít na stabilnější krystalickou formu.

Schéma komory pro přípravu tenkých vrstev metodou vakuového napařování je zobrazeno na obr. 32.



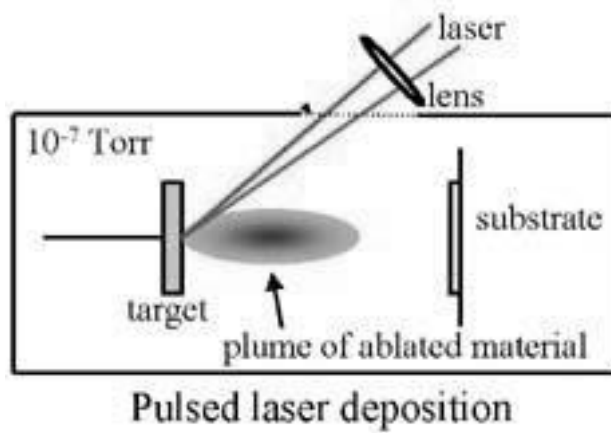
Obr. 32: Schéma vakuového napařování

4.8.2 *Pulzní laserová depozice*

Pulzní laserová depozice, (laserová ablace), využívá vysokoenergetický, krátkovlnný puls z plynového excimerového laseru k vypaření materiálu. Může také využívat intenzivní pulsy IR, VIS nebo UV záření.

Při absorpci energie povrchem materiálu dojde k přeměně energie fotonů na energii tepelnou, chemickou, elektronovou a dokonce i na mechanickou. Záření zvyšuje lokální teplotu terčiku materiálu, který se vypařuje ve vakuové komoře. Teplota povrchu může být velmi vysoká. Teplota, při níž dochází k vypařování mnoha kovů a oxidů, často přesahuje 3000 K. Chalkogenidy jsou obecně těkavější a teplota jejich povrchu by měla být nižší. Působení intenzivního laserového pulsu ultrafialového excimerového laseru (F_2 , ArF, KrF, XeCl, XeF) má za následek atomizaci a vypaření materiálu. Ve vzniklém plazmatu lze nalézt atomy, molekuly, ionty, elektrony, klastry. Tyto částice jsou postupně nanášeny na vhodný substrát. Proces PLD může být ovlivňován úpravou parametrů laseru (vlnová délka a intenzita použitého záření, frekvence pulsů, složení a tlak okolní atmosféry) [73].

Vysoká energie pulsů excimerového laseru umožňuje vypařování nejen chalcogenidových skel, ale i kovů, diamantu, karbidů, silicidů, tvrdých nitridů, atd.



Obr. 33: Schéma pulzní laserové depozice

5. Experimentální část

5.1 Příprava studovaných materiálů

5.1.1 Výchozí suroviny

Pro syntézu objemových vzorků studovaných chalkogenidových skel bylo použito prvků arsenu, selenu, telluru a cínu polovodičové čistoty (5N tj. 99,999% resp. 4N5 tj. 99,995%)

5.1.2 Čištění ampulí

Křemenné ampule byly čištěny v lučavce královské (směs HNO_3 : HCl v poměru 1 : 3) po dobu 24 hodin. Poté byly vymyty destilovanou vodou, následně propláchnuty izopropylalkoholem a vysušeny v sušárně při teplotě 110 °C po dobu asi dvou hodin.

5.1.3 Příprava substrátu pro přípravu tenkých vrstev metodou vakuového napařování

Jako substrát pro přípravu tenkých vrstev byla použita podložní řezaná mytá mikroskopická skla Superior Marienfeld o velikosti 76x26x1 mm. Podložní mikroskopická skla byla smáčena v lučavce královské 24 hodin. Poté byla omyta destilovanou vodou, izopropylalkoholem a následně dosušena v sušárně při teplotě 110 °C po dobu 2 hodin.

5.1.4 Příprava substrátu pro přípravu tenkých vrstev metodou PLD

Příprava podložních mikroskopických skel byla stejná jako v bodě 5.1.3. Skla nařezaná na potřebnou velikost 10x15 mm byla 10 minut čištěna v ultrazvukové lázni ve vodě se saponátem, 10 minut v ultrazvukové lázni ve směsi H_2SO_4 s H_2O_2 v poměru 1 : 1 a 10 minut v ultrazvukové lázni v izopropylalkoholu. Skla byla poté dočištěna v redestilované vodě a v čistém izopropylalkoholu a dosušena horkovzdušnou pistolí.

5.1.5 Syntéza skel

Studovaná skla byla připravena přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty. Do vyčištěných křemenných ampulí byly v odpovídajících množstvích naváženy prvky As, Se, Te, Sn pro systém As-Sn-Se-Te. Celková navážka byla 10 gramů. Křemenné ampule s navážkou surovin byly evakuovány a zataveny. Syntézy byly provedeny v kývací trubkové peci s odporovým záhřevem. Skla byla syntetizována při teplotě 970 °C. Poté byly ampule s taveninou prudce ochlazeny vhozením do vodní lázně s ledem.

5.1.6 Příprava tenkých vrstev

Získané objemové vzorky byly rozemlety a získaný prášek byl použit pro vakuové napařování. Aparatura byla evakuována na zbytkový tlak $2 \cdot 10^{-5}$ Pa. Rychlost depozice tenkých vrstev byla cca $2,5 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Tenké amorfní vrstvy byly exponovány zářením. Jako zdroj záření byla použita Xe-lampa (1000W) o hustotě energie (intenzitě záření) cca $250 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ po dobu 15 minut a temperovány v odporové temperanční peci při teplotě blízké T_g ($T_g - 20^\circ\text{C}$) v inertní atmosféře po dobu jedné hodiny. Část skel v podobě prášku byla vylišována do tablety o průměru 25 mm. Tablety byly použity jako terčík (target) pro přípravu vrstev metodou PLD. Jako substrát byla použita nařezaná a vyčištěná skla. Depozice byla provedena KrF excimerovým laserem COMPEX 100 Lambda Physik, vakuový systém UP850 (Vacuum Systems) v laboratoři Výzkumného centra LC523. Podložní mikroskopická skla s napařenými vrstvami byla uchovávána v temném inertním bezprašném prostředí, aby nedošlo ke kontaminaci vrstev prachovými částicemi a zářením z okolního prostředí a znehodnocení povrchu tenkých vrstev.

5.2 Měření optických vlastností

5.2.1 Měření optické propustnosti

Měření optické propustnosti tenkých vrstev ve viditelné a blízké infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření bylo provedeno na spektrofotometru Jasco V-570 v rozsahu vlnových délek od 600 nm do 2 000 nm. Měření bylo provedeno na vrstvách čerstvě deponovaných, exponovaných a temperovaných. Spektra optické propustnosti byla zpracována Swanepoelovou [70,71], Wemple-DiDomenicovou

metodou [19] a Taucovou metodou [9], pomocí kterých byly získány základní optické parametry tenkých vrstev jako relativní permitivita ϵ_r , energie lineárního oscilátoru E_0 , disperzní energie E_d , absorpční koeficient α , extinkční koeficient k , optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} , index lomu n_0 , spektrální závislost indexu lomu, nelineární koeficient třetího řádu indexu lomu $\chi^{(3)}$ a jeho spektrální závislost. Přitom platí následující vztahy popsané v kapitolách 3.2.2 a 3.2.3.

Swanepoelova metoda vychází z určení poloh interferenčních minim a maxim na křivce T vs. λ v oblasti středně silné a slabé absorpce a ze znalosti propustnosti substrátu. Tato metoda využívá interferenčních jevů, ke kterým dochází při průchodu záření vlnové délce srovnatelné s tloušťkou vrstvy touto vrstvou [70,71].

5.2.2 Spektrální elipsometrie

Optické parametry tenkých vrstev připravených metodou vakuového napařování a PLD byly získány měřením na elipsometru J.A. Woolam VASE Co., Inc. (VASE – Various Angle Spectral Ellipsometer) V rozsahu vlnových délek od 300 nm do 2 300 nm při úhlech 60° , 65° a 70° . Optické parametry byly stanoveny za použití softwaru WVASE32 v3.622. Elipsometrické parametry Δ a Ψ byly fitovány Cody-Lorentzovým modelem, přičemž v úvahu byla brána drsnost povrchu dána modelem efektivního prostředí podle Bruggemanna (50 obj.% voids + 50 obj.% materiálu) a tloušťková neuniformita. Model Cody-Lorentzova oscilátoru je vhodným modelem pro amorfni polovodiče a je v něm zahrnuta mezipásová absorpce, Urbachova hrana a transparentní oblast (Cauchyho vztah) a Tauc-Lorentzovým modelem popsaným v pracích Jellisona a Modina [72].

5.3 Měření Ramanových spekter

Stanovení spektrálních závislostí Ramanova signálu objemových vzorků a tenkých vrstev bylo provedeno na spektrofotometru FT IR Bruker IFS 55 vybavený Ramanovským modulem FRA 106, jehož zdrojem je laser Nd:YAG, $\lambda = 1\,064$ nm a na spektrofotometru Dimension-P2 Raman (Lambda Solution), jehož zdrojem je laserová dioda, $\lambda = 532$ nm. Pro měření tenkých vrstev byla část vrstvy seškrábána ze substrátu.

5.4 Elektronová mikroskopie a EDX mikroanalýza

Snímky objemových vzorků a tenkých vrstev byly pořízeny skenovacím elektronovým mikroskopem JEOL JSM-5500LV. Analýza objemových vzorků a tenkých vrstev byla provedena rentgenovým energiově disperzním (EDX) mikroanalyzátozem IXRF Systems (detektor GRESHAM Sirius 10).

Nedestruktivní rentgenová mikroanalýza může být prováděna na vzorcích o objemech v řádu mm³. Průměr analyzované oblasti lze nastavit od 0,05 mm do 3 mm. Pomocí užitého detektoru lze analyzovat prvky s atomovými čísly 5 - 92, tj. od bóru až po uran. Přístroj lze použít pro povrchovou charakterizaci vodivých i nevodivých materiálů (JEOL) s rozlišením až 4 nm (rozlišení různých fází či nehomogenit). Skenovacím elektronovým mikroskopem lze docílit zvětšení 18x - 300 000x (136 kroků). Přístroj umožňuje práci v nízkém vakuu 1-270 Pa (možnost pozorování nevodivých vzorků bez nutnosti jejich pokovení).

5.5 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza byla provedena u objemových vzorků, které byly rozemlety na jemný prášek. Vzorky byly měřeny na difraktometru Bruker D8 v rozmezí úhlu 2θ od 5° do 65°.

Základním matematickým vztahem popisujícím podmínky pro vznik difrakce je Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \nu$$

(5-1)

kde n je řád difrakce, λ vlnová délka, d mezivrstevná vzdálenost a ν úhel dopadu RTG paprsku.

5.6 Termické vlastnosti

5.6.1 Termomechanická analýza - TMA

Termické vlastnosti (teplota skelného přechodu T_g , dilatační teplota měknutí T_m , koeficient lineární teplotní roztažnosti α) objemových vzorků chalkogenidových skel byly studovány termomechanickou analýzou na analyzátoru R.M.I. TMA CX03RA-T za konstantního přítlaku 10 mN a konstantní rychlosti ohřevu 5 °C/min. Vzorky byly vyleštěny do podoby hranolu s planoparalelními plochami a byla měřena závislost výšky vzorku na teplotě. Závislost má lineární charakter a při teplotě T_g a T_m se její směrnice mění. Koeficient lineární teplotní roztažnosti byl určen ze směrnice závislosti výšky vzorku na teplotě v oblasti $T < T_g$. T_g a T_m odpovídají oblasti, v níž dochází ke změnám směrnice závislosti výšky vzorku na teplotě.

5.6.2 Diferenciální skenování kalorimetrie - DSC

Teplota skelného přechodu byla měřena u práškových vzorků skel metodou diferenciální skenovací kalorimetrie na teplotně-vodivostním DSC analyzátoru DSC 12E Mettler Toledo v rozmezí teplot od 50 °C do 400 °C při konstantní rychlosti ohřevu 10 °C/min. Práškové vzorky byly měřeny v hliníkových kelímcích.

5.6.3 Diferenciální termická analýza – DTA

Diferenciální termická analýza byla použita ke stanovení teploty skleného přechodu, teploty krystalizace, teploty tání. Vzorky byly měřeny na analyzátoch R.M.I. DTA-03 (R.M.I. Electronic Measuring Instruments, ČR) v rozmezí teplot od 50 °C do 800 °C při konstantní rychlosti ohřevu 10 °C/min. Práškové vzorky byly měřeny v zatavených křemenných ampulkách.

5.7 Měření hustoty skel

Pro přesné a rychlé stanovení hustoty je vhodná metoda dvojího vážení, a to na vzduchu a v imerzní kapalině, v našem případě v toluenu. Je výhodná zejména u neporézních vzorků. K měření hustoty touto metodou byly použity upravené laboratorní váhy tak, že na háček nad miskou vahadla byl zavěšen daný vzorek, který byl zvážen

nejdřív na vzduchu. Pro zvážení vzorku v toluenu byla postavena na můstek pod upevněný vzorek kádinka s toluenem, jehož hladina byla tak vysoko, aby byl vzorek zcela ponořený.

Po zvážení byl proveden výpočet hustoty podle vztahu:

$$\rho_{vz} = \frac{m_k}{m_k - m_v} \cdot \rho_k \quad (5-2)$$

kde m_v je hmotnost vzorku na vzduchu, m_k je hmotnost vzorku v toluenu a ρ_k je hustota kapaliny (toluenu). Hmotnost měděného drátku, na kterém byl vzorek skla zavěšen, byla v poměru k hmotnosti měřeného vzorku, zanedbána.

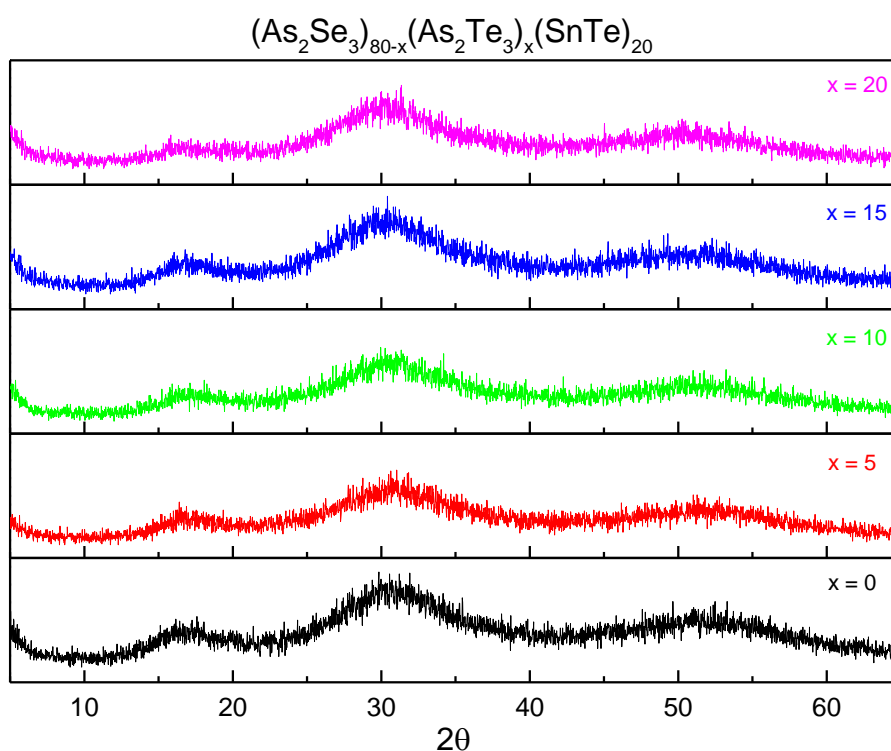
6. Výsledky a diskuze

V předložené dizertační práci jsme se zabývali studiem struktury a optických vlastností amorfních chalkogenidů systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$. Struktura objemových skel a tenkých vrstev byla studována pomocí rentgenové strukturní analýzy, Ramanovy spektroskopie, EDX analýzy a elektronové mikroskopie. Termické vlastnosti objemových skel byly zkoumány pomocí metod diferenční termické analýzy (DTA), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termomechanické analýzy (TMA). Z optických vlastností jsme se zaměřili na studium optické propustnosti, indexu lomu, nelineárního koeficientu indexu lomu a jejich spektrální závislosti, absorpčního a extinkčního koeficientu a jejich spektrální závislosti, optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , relativní permitivitu ϵ_r , disperzní energii E_d , energii lineárního oscilátoru E_0 . Dále jsme studovali změny struktury a optických vlastností tenkých vrstev v důsledku expozice zářením vhodné intenzity a vlnové délky a v důsledku temperace vrstev v blízkosti teploty skelného přechodu.

Cílem tohoto studia bylo připravit chalkogenidová skla a tenké vrstvy s obsahem těžkých (a polarizovatelných) atomů (Sn), u kterých lze předpokládat vliv na zvýšení indexu lomu a vysoké hodnoty nelineárního koeficientu indexu lomu χ^3 , které jsou důležité pro optické zpracování signálu.

6.1 Objemová skla

Vzorky připravené postupem uvedeným v experimentální části (5.1.5) byly černé barvy s lasturovitým lomem, typickým pro skelné materiály. Vzorky objemových skel byly připravovány z navážených prvků a uvedené vzorce složení jsou pouze schematické, odpovídající navažovaným množství složek. Ty v připraveném skle vzájemně reagují. Bezpochyby vznikají strukturální jednotky typu $\text{As}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ eventuelně i složitější strukturální jednotky. Nepřítomnost jakékoliv krystalické fáze připravených skel byla potvrzena měřením pomocí rentgenové difrakce (Obr. 34) a transmisních spekter (Obr. 38). Při analýze elektronovou mikroskopií (Obr. 35) nebyly zjištěny žádné nehomogenity ani fázová separace skel.



Obr. 34: RTG difraktogramy objemových skel $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$

Složení připravených skel bylo studováno EDX mikroanalýzou (5.4).

V tabulce 2 jsou uvedena složení připravených objemových skel a jejich srovnání s teoretickým složením, které je uvedeno v závorkách. Intenzivní L_α linie As a Se se překrývají, proto byla koncentrace odečtena z intenzit K_α čar, které mají nízkou intenzitu i při poměrně dlouhém načítání spekter. Také L_α linie Sn a Te se překrývají a jsou poměrně

slabé. Z těchto důvodů jsou maximální odchylky složení (As: 5,4%, Sn: 4,5%, Se: 3,7% a Te: 5,5%) trochu vyšší.

Hustota připravených objemových skel byla měřena metodou popsanou v kapitole 5.7 (Tabulka 3). Hodnota hustoty objemových skel roste lineárně s rostoucím obsahem přidávaného těžšího telluru a pohybují se v intervalu 4,78 – 5,01 g/cm³.

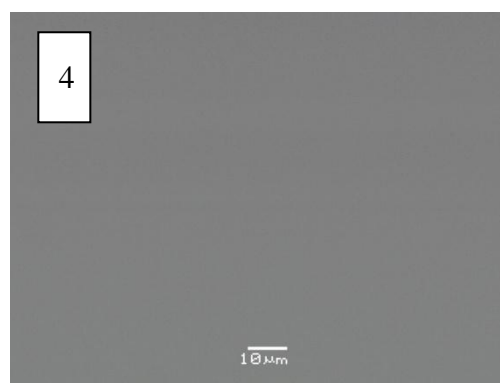
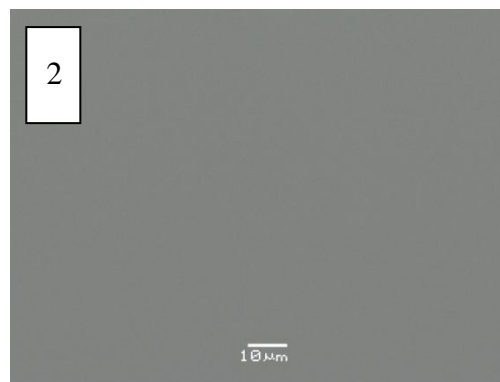
Tabulka 2: Složení objemových skel

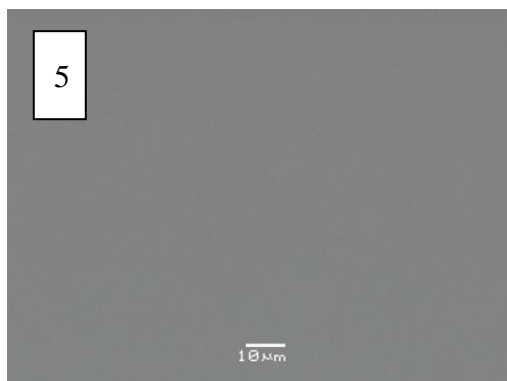
	As [at.%]	Sn [at.%]	Se [at.%]	Te [at.%]
(As ₂ Se ₃) ₈₀ (SnTe) ₂₀	36,2 (36,5)	4,4 (4,5)	55,0 (54,5)	4,4 (4,5)
(As ₂ Se ₃) ₇₅ (As ₂ Te ₃) ₅ (SnTe) ₂₀	34,7 (36,5)	4,6 (4,5)	52,9 (51,0)	7,7 (8,0)
(As ₂ Se ₃) ₇₀ (As ₂ Te ₃) ₁₀ (SnTe) ₂₀	34,6 (36,5)	4,3 (4,5)	49,5 (48,0)	11,6 (11,0)
(As ₂ Se ₃) ₆₅ (As ₂ Te ₃) ₁₅ (SnTe) ₂₀	36,9 (36,5)	4,4 (4,5)	44,5 (44,5)	14,2 (14,5)
(As ₂ Se ₃) ₆₀ (As ₂ Te ₃) ₂₀ (SnTe) ₂₀	37,1 (36,5)	4,3 (4,5)	40,0 (41,0)	18,6 (18,0)

molární složení připravených objemových vzorků, v závorkách jsou uvedena teoreticky vypočtená množství.

Tabulka 3: Hustoty objemových skel

složení	hustota [g.cm ⁻³]
(As ₂ Se ₃) ₈₀ (SnTe) ₂₀	4,78
(As ₂ Se ₃) ₇₅ (As ₂ Te ₃) ₅ (SnTe) ₂₀	4,83
(As ₂ Se ₃) ₇₀ (As ₂ Te ₃) ₁₀ (SnTe) ₂₀	4,92
(As ₂ Se ₃) ₆₅ (As ₂ Te ₃) ₁₅ (SnTe) ₂₀	4,92
(As ₂ Se ₃) ₆₀ (As ₂ Te ₃) ₂₀ (SnTe) ₂₀	5,01





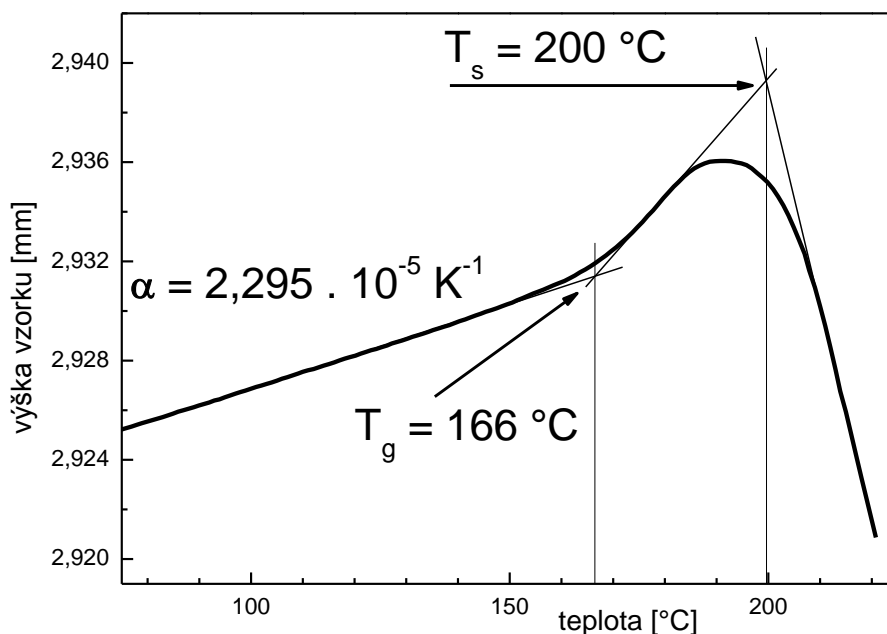
Obr. 35: Snímek ze SEM objemového skla:

- 1- $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$,
- 2- $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$,
- 3- $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$,
- 4- $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$,
- 5- $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$

6.1.1 Termické vlastnosti

Termické vlastnosti objemových skel byly studovány několika metodami. Metodou termomechanické analýzy (TMA) byly stanoveny hodnoty teploty skelného přechodu T_g , dilatační teploty měknutí T_s a lineárního koeficientu teplotní roztažnosti α (Tabulka 4). TMA křivky byly měřeny v oblasti teplot 25 – 250 °C a lineární koeficient teplotní roztažnosti byl stanoven ze směrnice TMA křivek v oblasti teplot nižších než teplota skelného přechodu (Obr. 36). Teplota T_g byla odečtena jako teplota odpovídající poloze průsečíku extrapolace lineárních částí TMA křivky pro teploty $T < T_g$ (část před ohybem odpovídajícím změně teplotní roztažnosti) a $T > T_g$ (část za ohybem). Dilatační teplota měknutí T_s byla stanovena jako teplota odpovídající na TMA křivce průsečíku lineárních částí křivky v oblasti $T > T_g$, kdy roztažnost ještě stoupala a části, kdy se vzorek začal bortit vlastní vahou. Jak je patrné z tabulky 4 a obr. 37, lineární koeficient teplotní roztažnosti s rostoucím obsahem telluru roste téměř lineárně od hodnoty $2,15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pro sklo o složení $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$ až po hodnotu $2,41 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pro sklo s obsahem 20 mol. % As_2Te_3 . Tyto hodnoty jsou v dobré shodě s hodnotami α pro čistý As_2Se_3 : $2,15 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [74] a $1,96 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [75].

Dilatační teplota měknutí klesá se vzrůstajícím obsahem As_2Te_3 (Tabulka 4).



Obr. 36: TMA křivka objemového skla $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{10}(\text{SnTe})_{20}$ s vyznačenými teplotami T_g a T_s .

Teplota skelného přechodu byla stanovena jak termomechanickou analýzou (Tabulka 4), tak i diferenciální termickou analýzou (DTA) a diferenciální skenovací kalorimetrií (DSC) (Tabulka 5). Rozdíly v hodnotách T_g měřených metodou TMA od metod DTA a DSC jsou způsobeny rozdíly v metodice měření, odlišnou rychlostí ohřevu vzorku, jeho přípravou (pro metodu TMA byly použity vzorky ve formě objemových skel, pro metody DTA a DSC práškové vzorky) a také ve způsobu odečtu z TMA, DTA a DSC křivek. Přesto jsou navzájem ve velmi dobré shodě. Hodnoty teploty skelného přechodu klesají od hodnot T_g pro čistý As_2Se_3 (193 °C) [76-78] směrem k hodnotám pro As_2Te_3 (105 °C) [79]. V práci Vassileva [36], který se tímto systémem také zabýval, jsou uvedeny hodnoty T_g vyšší než v této práci a s rostoucím obsahem As_2Te_3 roste. To lze vysvětlit tím, že v jeho práci jsou chybně značené tabulky, týkající se složení studovaných skel, ve kterých zaměnil As_2Se_3 za As_2Te_3 .

Hodnoty změny měrného tepla mezi skelným stavem a podchlazenou kapalinou ΔC_p při T_g jsou uvedeny v tabulce 5 a pohybují se mezi 0,25 a 0,18 J/gK. Tyto hodnoty jsou srovnatelné s hodnotami jiných chalkogenidových skel, studovaných v pracích [76-78].

Další charakteristické teploty studovaných skel (teploty počátku krystalizace T_x , teploty maximální rychlosti krystalizace T_c a tání T_m) jsou také uvedeny v tabulce 5. Hodnoty T_x se pohybují v rozmezí 303 – 258 °C, T_c v rozmezí 343 – 298 °C a T_m v rozmezí 404 – 340 °C.

Skla s dobrou skelnou stabilitou mají obvykle na DSC nebo DTA křivkách jen malý krystalizační pás (ΔH krystalizace je malé), který leží většinou blízko teploty tání a daleko od T_g . U nestabilních skel se exotermní pás nachází blíže teploty skelné transformace a brzo po měknutí dochází ke krystalizaci skla. Stabilita skel může být proto posuzována podle rozdílu mezi T_c a T_g ($T_c - T_g$) nebo ji lze posuzovat podle Hrubého kritéria ($K_H = (T_c - T_g) / (T_m - T_c)$), které bere v úvahu i rozdíl mezi teplotou tání a krystalizace. Z hlediska kritéria ΔT je stabilita studovaných skel srovnatelná, přičemž jako nejstabilnější se jeví sklo $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$ s největším rozdílem mezi T_c a T_g . Podle Hrubého kritéria jsou nejstabilnější skla s vyšším obsahem As_2Te_3 . U skel s obsahem As_2Te_3 15% a 20% došlo ke skokovému zvýšení Hrubého kritéria a ke snížení krystalizační entalpie (Tabulka 5). To je zřejmě způsobeno odlišnou strukturou skel s vyšším obsahem As_2Te_3 .

Tabulka 4: Termické vlastnosti získané metodou TMA

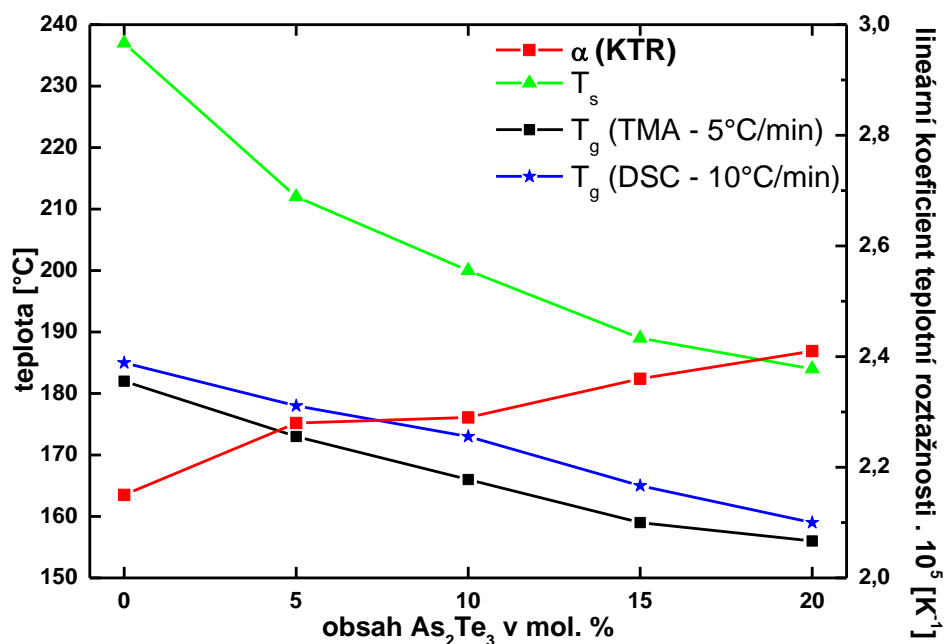
složení skel	$\alpha [K^{-1}]$	$T_g [^{\circ}C]$	$T_s [^{\circ}C]$
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	$2,15 \cdot 10^{-5}$	182	237
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	$2,28 \cdot 10^{-5}$	173	212
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$	166	200
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	$2,36 \cdot 10^{-5}$	159	189
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	156	184

kde α je lineární koeficient teplotní roztažnosti, T_g teplota skelného přechodu a T_s dilatační teplota měknutí.

Tabulka 5: Termické vlastnosti získané metodami DSC a DTA

složení skel	$T_g [^{\circ}C]$ (DSC)	$T_g [^{\circ}C]$ (DTA)	$T_x [^{\circ}C]$	$T_c [^{\circ}C]$	$T_m [^{\circ}C]$	K_H	$\Delta T [^{\circ}C]$	ΔC_p (DSC) [J/gK]	ΔH_c (DSC) [J/g]
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	185	184	303	343	404	2,61	159	0,25	49
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	178	174	264	320	392	2,02	146	0,21	40
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	173	169	264	321	400	1,92	152	0,24	30
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	165	165	256	306	340	4,15	141	0,23	17
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	159	156	258	298	340	3,38	142	0,18	20

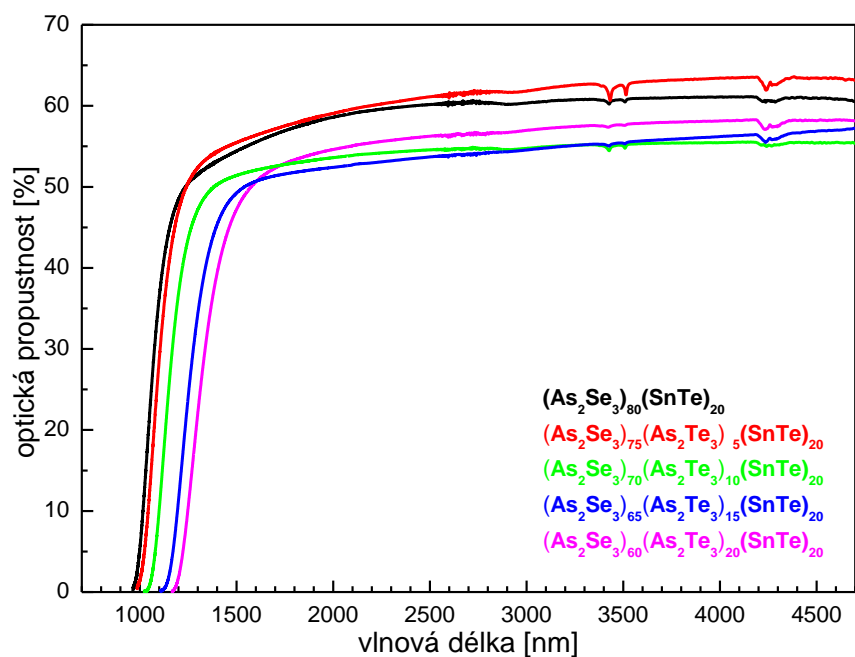
T_g = teplota skelného přechodu, T_x = teplota začátku krystalizace, T_c = teplota maximální rychlosti krystalizace, K_H = Hrubého kritérium, ΔT je rozdíl $T_c - T_g$



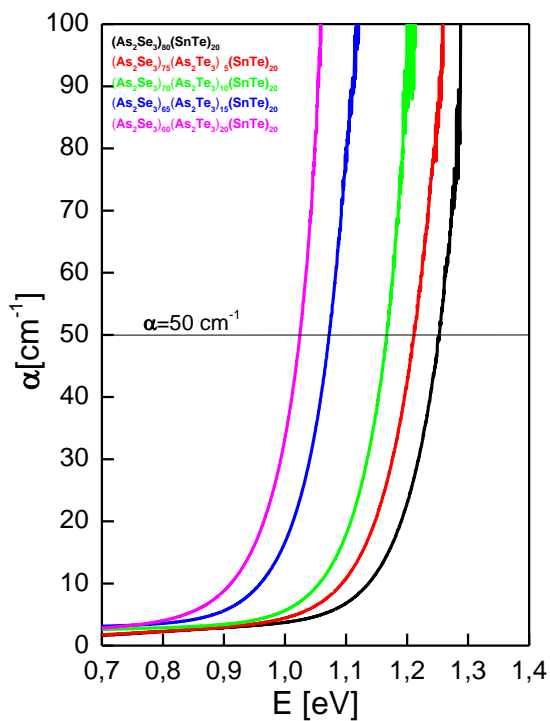
Obr. 37: Termické vlastnosti objemových skel v závislosti na složení. α je lineární koeficient teplotní roztažnosti, T_g teplota skelného přechodu a T_s dilatační teplota měknutí.

6.1.2 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti objemových skel byly studovány měřením optické propustnosti v blízké a střední infračervené oblasti spektra. Z transmisních spekter (Obr. 38) je v oblasti krátkovlnné absorpční hrany patrný posun oblasti propustnosti k delším vlnovým délkám s rostoucím obsahem As_2Te_3 . Je to důsledek snížení šířky zakázaného pásu při substituci selenu tellurem ve sklech. Hodnoty optické propustnosti v oblasti nízké absorpce (vysoké propustnosti) dosahují pro vzorky o tloušťce 0,5-0,6 mm 55-63% (Obr. 38).



Obr. 38: Spektrální závislost optické propustnosti objemových skel $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$



Obr. 39: Závislost absorpčního koeficientu objemových skel $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ na energii záření.

složení skel	E_g^{opt} [eV]
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	1,29
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	1,26
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	1,20
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	1,12
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	1,06

Tabulka 6: Optická šířka zakázaného pásu

objemových skel $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

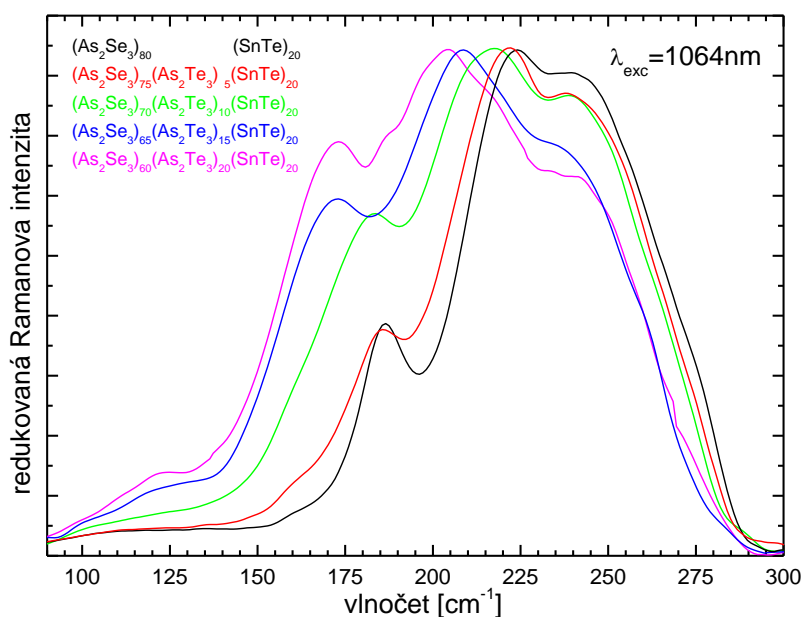
Z hodnot optické propustnosti a odrazivosti byly spočítány hodnoty absorpčního koeficientu v závislosti na energii záření (Obr. 39). Z této závislosti byla stanovena hodnota šířky zakázaného pásu objemových skel E_g^{opt} jako energie odpovídající absorpčnímu koeficientu $\alpha = 50 \text{ cm}^{-1}$. Stanovené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6. Šířka zakázaného pásu objemových skel s rostoucím obsahem As_2Te_3 klesá, jak se předpokládalo na základě prací zabývajících se systémy As-Se-Te [5,13,16]. U objemových skel nebylo možno použít Taucovu metodu stanovení šířky zakázaného pásu, protože ta je použitelná jen v oblasti vysoké absorpce, kde absorpční koeficient dosahuje hodnot vyšších než $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

6.1.3 Struktura objemových skel

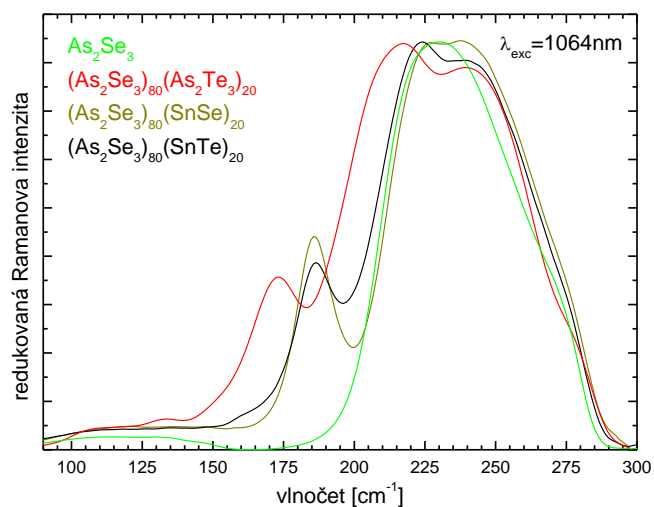
Struktura objemových skel systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie v rozsahu posuvu 100 cm^{-1} až 300 cm^{-1} od Rayleighovy linie, kde se nachází hlavní Ramanovské pásy objemových skel studovaného systému. Spektra byla redukována Gammon-Shukerovou redukcí (4-2) k odstranění teplotních vlivů na signál při nízkých hodnotách Ramanova posuvu a normována na stejnou hodnotu maxima.

Na následujících obrázcích (Obr. 40, 41) jsou Ramanova spektra objemových vzorků systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$, která byla měřena při excitačním záření o vlnové délce 1064 nm. Pro srovnání jsou na obr. 41 uvedena i spektra skel As_2Se_3 , $(As_2Se_3)_{80}(SnSe)_{20}$ a $(As_2Se_3)_{80}(As_2Te_3)_{20}$. Ramanovy pásy amorfního As_2Te_3 a krystalického SnSe a SnTe se při tomto budícím záření nepodařilo registrovat. Struktura skelného As_2Se_3 je podrobně popsána v řadě publikací [31,43-46,80-82]. Základními strukturálními jednotkami jsou $[AsSe_{3/2}]$ trigonální pyramidy, které jsou spojené svými vrcholy. Pyramidální jednotky XY_3 mají čtyři možné optické mody, přičemž symetrická valenční vibrace ν_1 je v Ramanově spektru dominantní a lze jí přiřadit maximum u 228

cm^{-1} . Rameno pásu u $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ svědčí o přítomnosti dalších strukturních jednotek. Přidáním SnSe dochází k rozdělení vrcholu u 228 cm^{-1} na dvě maxima u ~ 225 a $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ a vzniká nové úzké a hluboké rameno u $\sim 185 \text{ cm}^{-1}$. Podobný charakter má i spektrum s přidavkem SnTe, jen se narozdíl od SnSe maximum u 225 cm^{-1} posouvá ke kratším vlnočtům a snižuje se intenzita u pásu 240 cm^{-1} . Ještě k většímu posunu a snížení intenzity dochází v případě přidavku As_2Te_3 k As_2Se_3 . Na obr. 40 jsou uvedena spektra skel $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$, ve kterých je patrný velmi široký dominantní pás v oblasti $170\text{-}290 \text{ cm}^{-1}$ s minimálně 3 maximy. Tento pás se s přidavky As_2Te_3 rozšiřuje do oblasti kratších vlnočtů. Protože jde o poměrně složitý systém, byl tento pás rozložen na jednotlivé gaussovsko-lorentzovské subpásy (Obr. 43). Abychom mohli interpretovat tyto jednotlivé subpásy, musíme předpokládat platnost modelu nezávislých oscilátorů, podle kterého jsou individuální vibrace jednotlivých strukturních jednotek ve studovaných sklech téměř nezávislé. Při rozkladu jsme postupovali tak, že jsme nejdříve rozložili poměrně jednoduché spektrum $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SnTe})_{20}$ za pomoci znalostí struktury As_2Se_3 z literatury. Při rozkladu spekter složitějších systémů jsme povolovali změny intenzit, zatímco změny poloh pásů jsme buď zakázali nebo povolili jen v nezbytné míře. Teprve pak jsme přidávali další pásy. Změny intenzit jednotlivých subpásů jsou uvedeny na obr. 44.



Obr. 40 Redukovaná Ramanova spektra objemových skel systému $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$



Obr. 41: Redukovaná Ramanova spektra objemových skel

Přiřazení jednotlivých pásů z rozložených Ramanových spekter je následující:

Ramanův pás 224 cm⁻¹

Nejintenzivnější pás ve skle $(As_2Se_3)_{80}(SnSe)_{20}$ má maximum u 224 cm^{-1} a lze jej, podobně jako v As_2Se_3 , přiřadit symetrické valenční vibraci $\nu_1[AsSe_3]$ trigonálních pyramid, které jsou pospojované svými vrcholy [31,41,42,44,46,81,82]. S přidávkou Te do systému intenzita tohoto pásu klesá (Obr. 43, 44).

Ramanův pás 272 cm⁻¹

Pás u 272 cm^{-1} tvoří rameno širokého Ramanovského pásu. intenzita tohoto pásu klesá s přidávkou Te a pokles má podobnou tendenci jako u pásu 224 cm^{-1} . V literatuře je tento pás připisován valenčním vibracím Se-Se v As-Se-Se-As strukturních jednotkách [46,82,83].

Ramanovy pásy 242 cm⁻¹ a 256 cm⁻¹

Intenzita pásu u 242 cm^{-1} klesá s přidávkou Te. Na základě práce [84] ho můžeme pravděpodobně přiřadit ν_2 vibracím As_4Se_3 molekul.

Pás u 256 cm^{-1} je v literatuře [51,82] připisován vibracím Se-Se vazeb nebo As-Se vibracím v As_4Se_3 molekule [81,84,85]. Vzhledem k podobné směrnici poklesu jako u pásu u 242 cm^{-1} je druhá možnost pravděpodobnější (Obr. 44).

Ramanovy pásy 218 cm⁻¹, 206 cm⁻¹ a 190 cm⁻¹

Pásy u 218 a 206 cm⁻¹ se objevují teprve po přidání Te do systému a leží blízko pásu 224 cm⁻¹, který byl přiřazen vibracím [AsSe₃] trigonálních pyramid. Můžeme předpokládat, že přítomnost Te způsobuje vznik nových strukturních jednotek - [AsSe_(3-x)Te_x] pyramid, ve kterých jsou jeden nebo dva atomy Se nahrazeny atomy Te. Díky vyšší atomové hmotnosti Te budou vibrace těchto pyramid posunuty k nižším vlnovým číslům [82]. Vzhledem ke strmějšímu nárůstu intenzit pásu u 206 cm⁻¹ než u 218 cm⁻¹ je pravděpodobné, že se na vzniku tohoto pásu budou podílet nejen vibrace [AsSe₂Te] pyramid ale i jiných strukturních jednotek. Předpokládáme, že tento pás může být také přiřazen vibracím Se-Te vazeb, podobně jako v systému Se_{1-x}Te_x [51] nebo v As-Se-Te sklech [83,86].

Pás u 190 cm⁻¹ se objevuje i ve skle (As₂Se₃)₈₀(SnSe)₂₀ tedy bez obsahu telluru a lze ho v tomto případě přiřadit vibracím As₄Se₃ molekul. Intenzita tohoto pásu však s přidávkou Te roste a pás se vyskytuje i ve spektru amorfního As₂Te₃ (Obr. 45). Spektrum amorfního As₂Te₃ bylo měřeno za použití budícího záření o vlnové délce 532 nm, protože při použití Nd-YAG laseru nebyl vybuzen signál. V literatuře [87] byl tento pás přiřazen vibracím [AsTe₃] pyramid.

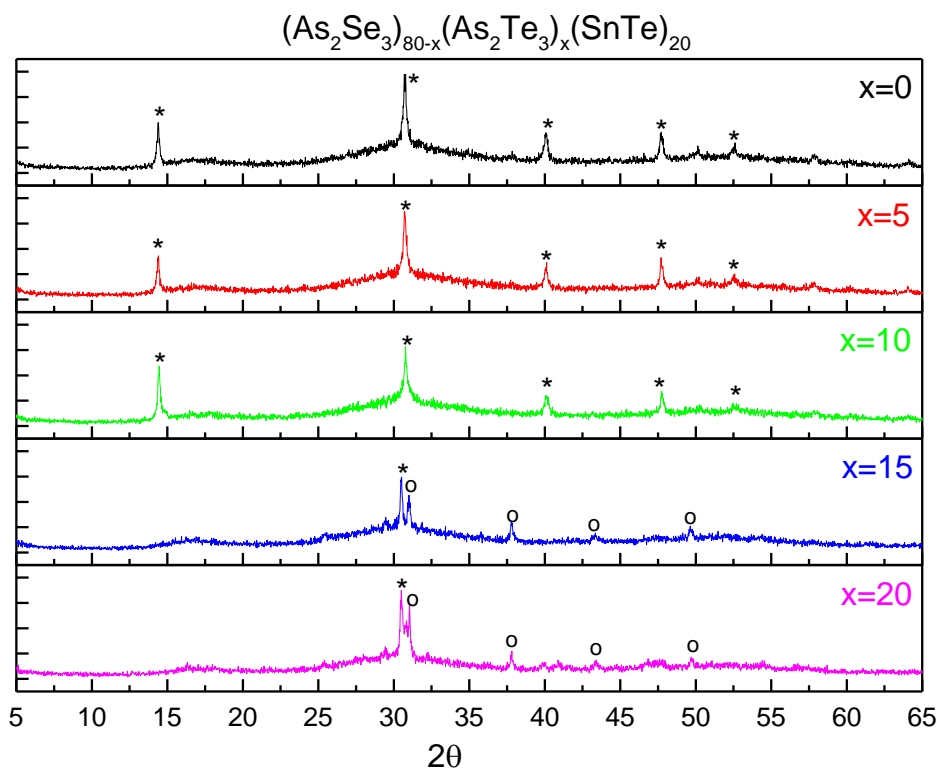
V našem případě lze tedy konstatovat, že pás u 218 cm⁻¹ přísluší vibracím [AsSe₂Te] pyramid a pás u 206 cm⁻¹ vibracím [AsSeTe₂] pyramid a vibracím Se-Te vazeb. Pás u 190 cm⁻¹ přísluší vibracím [AsTe₃] pyramid ale i As₄Se₃ molekul. Intenzita tohoto pásu stoupá s přidávkou Te jen mírně, protože sice stoupá koncentrace [AsTe₃] pyramid ale naopak klesá množství As₄Se₃ klastrů.

Ramanův pás 185 cm⁻¹

Poměrně úzký a intenzivní pás u 185 cm⁻¹ se vyskytuje ve všech sklech s obsahem Sn a má nejvyšší intenzitu ve skle (As₂Se₃)₈₀(SnSe)₂₀. Jeho intenzita se zmenšuje s přidávkou Te. V krystalickém SnSe₂ je tento pás přiřazen A_{1g} vibracím [61,63,88].

Se zmenšováním intenzity pásu u 185 cm⁻¹ dochází ke zvětšení intenzit v oblasti ~ 120 – 150 cm⁻¹. V této oblasti leží vibrace v SnSe (131 a 150 cm⁻¹) [62,88]. Přítomnost strukturních jednotek podobných jako v krystalickém SnSe₂ a SnSe byla potvrzena i RTG analýzou skel, která byla zahřívána na teplotu maximální rychlosti krystalizace T_c zjištěné z DSC měření. U vzorků s obsahem As₂Te₃ 0%, 5% a 10% byly identifikovány difrakční píky slabé intenzity (*) při hodnotách 2θ 14°, 31°, 40° a 48°, které odpovídají krystalické

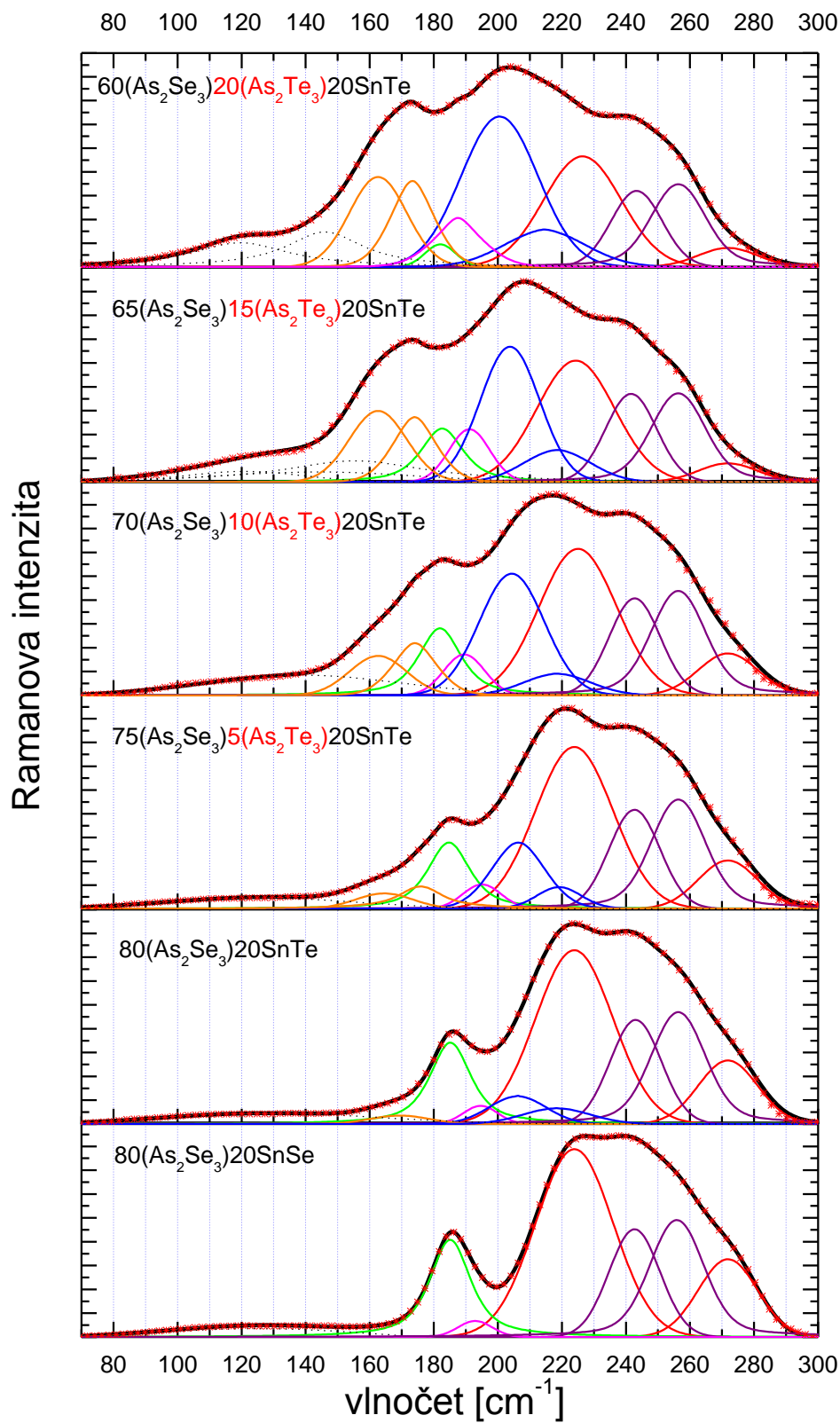
fázi SnSe₂. U vzorků s 15% a 20% As₂Te₃ byly identifikovány slabé píky (°) při 30°, 38°, 44° a 50°, které odpovídají krystalům SnSe a také velmi slabé píky odpovídající SnSe₂. Naměřené difraktogramy jsou zobrazeny na obr. 42.



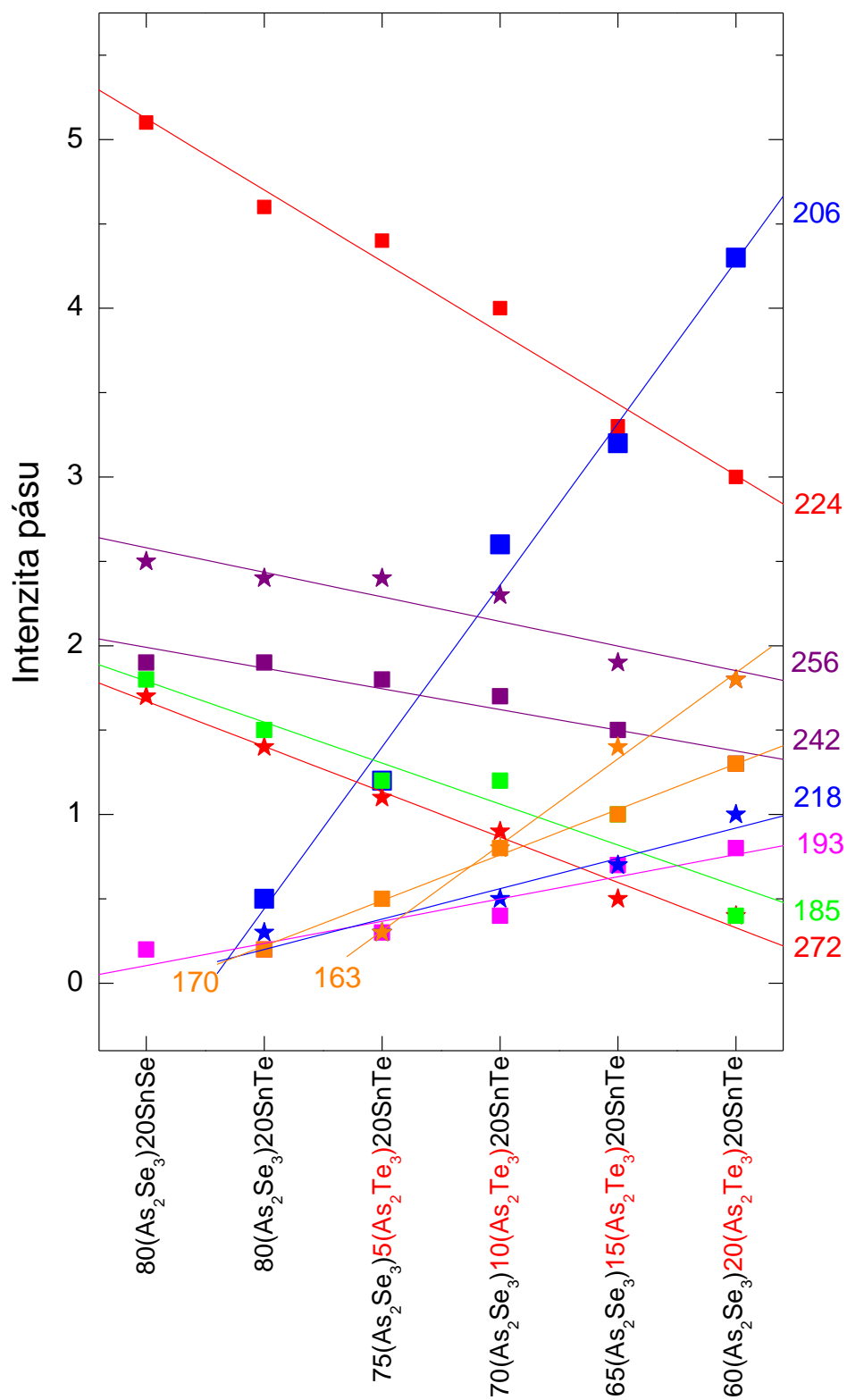
Obr. 42: RTG difraktogramy zakrystalovaných objemových skel

Ramanovy pásy 163 cm⁻¹ a 170 cm⁻¹

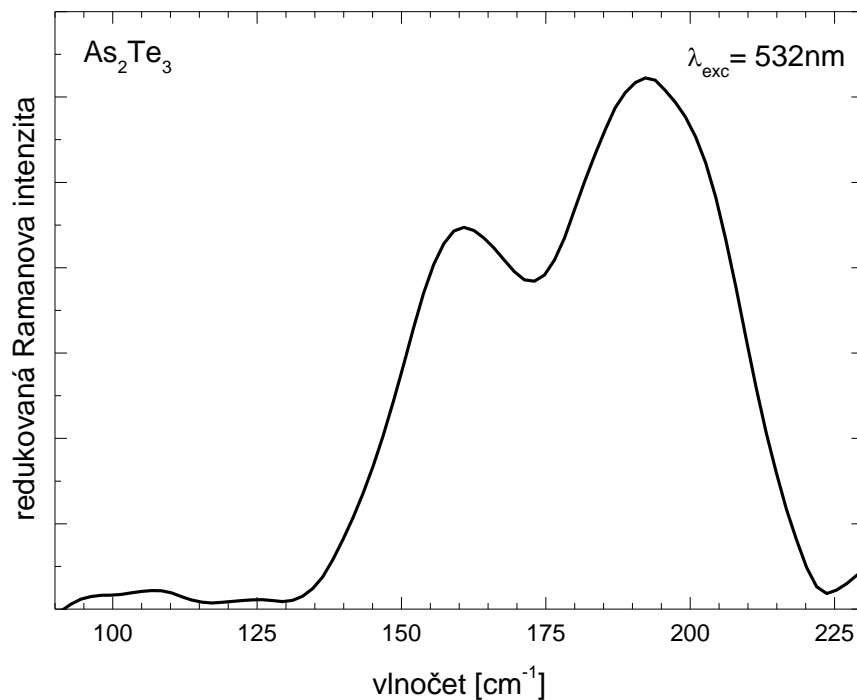
Tyto pásy se ve spektrech objevují až po přidání Te do systému. Pás u 163 cm⁻¹ se také nalézá ve spektru amorfního As₂Te₃ (Obr. 45). V práci [51] byla studována Ramanova spektra Se_{1-x}Te_x vrstev. Pás, který se v závislosti na složení pohyboval mezi 155 a 173 cm⁻¹, byl přiřazen vibračním Te-Te vazeb. Předpokládáme, že v našich sklech by tyto pásy mohly být přiřazeny vibračním vazeb Te-Te, kterými je pospojovaná část různých strukturních jednotek (pyramid AsTe₃, resp. AsSeTe₂ nebo AsSe₂Te) [86].



Obr. 43: Ramanova spektra objemových skel systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$



Obr. 44: Intenzity Ramanových pásů objemových skel $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ v závislosti na složení.



Obr. 45: Ramanovo spektrum As_2Te_3

6.2 Tenké amorfnní vrstvy připravené metodou pulzní laserové depozice

Tenké amorfnní vrstvy byly připraveny metodou pulzní laserové depozice (PLD) popsanou v kapitole 4.8.2 a postupem popsaným v experimentální části (5.1.6). Vrstvy byly na pohled homogenní bez viditelných nehomogenit, jakými mohou být například škrábance nebo zbytky původního materiálu.

Čerstvě deponované tenké vrstvy byly stejně jako objemová skla a vakuově napařené tenké vrstvy podrobeny EDX mikroanalýze ke stanovení složení a ke zjištění nehomogenit pomocí elektronového mikroskopu.

V tabulce 7 jsou uvedena složení jednotlivých vrstev a jejich srovnání s původním objemovým sklem.

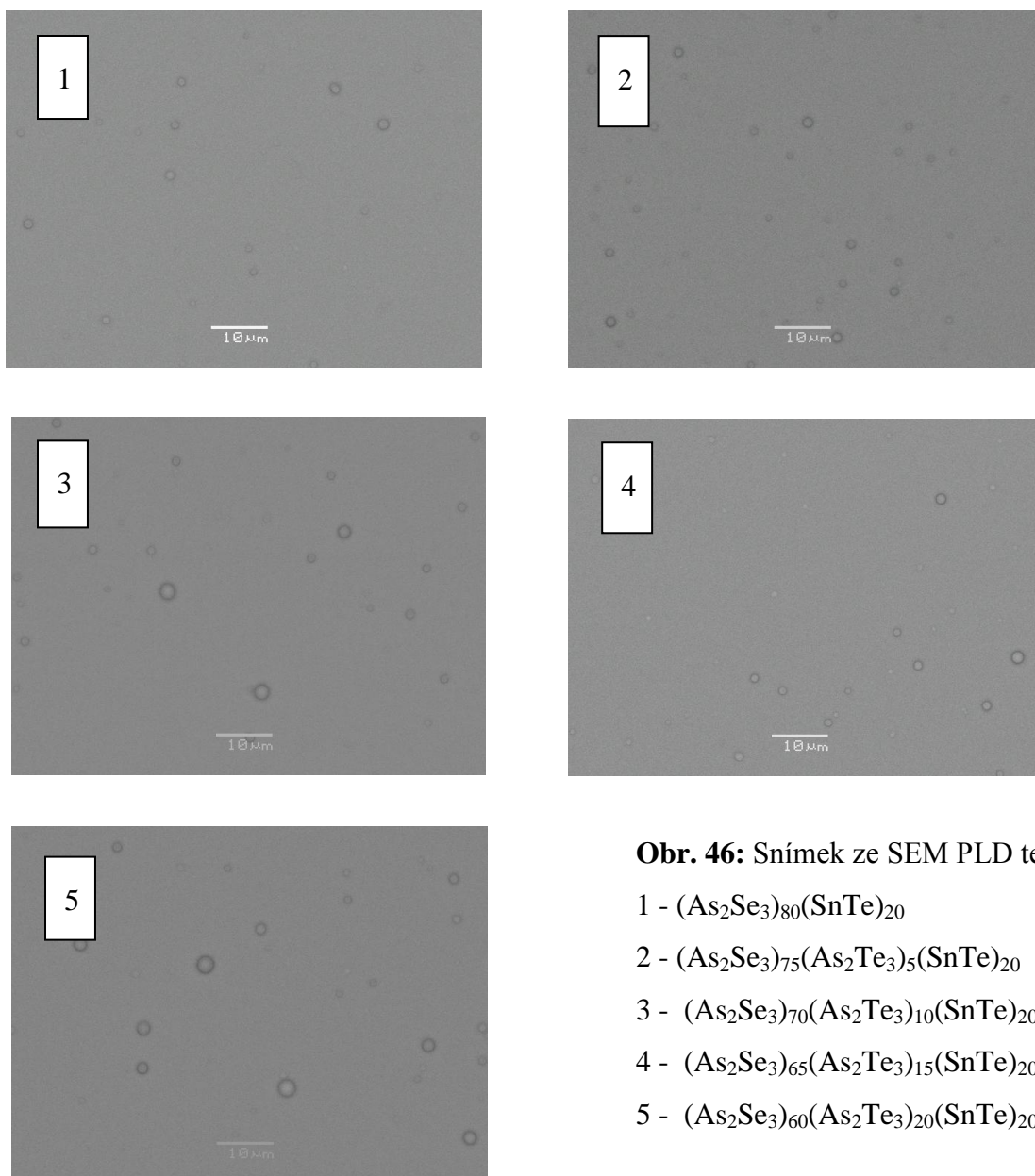
Složení PLD tenkých vrstev je v dobré shodě se složením terče původního materiálu. Problematika překrytu L_α čar As a Se a L_α čar Sn a Te byla diskutována v kapitole týkající se objemových skel 6.1. Složení PLD vrstev odpovídá složení

výchozího objemového skla víc než je tomu u vakuově napařovaných vrstev. U PLD dojde vlivem laserových pulzů k okamžitému lokálnímu odpaření všech složek objemového skla při velmi vysoké teplotě, takže na rozdíl od vakuového napařování dojde k depozici vrstvy o stejném složení jako výchozí materiál. PLD tenké vrstvy tak mají i podobnou strukturu jako výchozí materiál.

Obr. 46 znázorňuje povrch tenkých vrstev připravených metodou PLD. Jsou na nich patrné kapkovité útvary, které vznikají během depozice při kondenzaci plazmy na chladném substrátu, neovlivňují však další vlastnosti tenkých vrstev.

Tabulka 7: Složení PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ a srovnání s teoretickým složením a složením výchozího objemového skla. Složení je uvedeno v molárních procentech.

	x = 0			x = 5			x = 10			x = 15			x = 20		
	teor	bulk	PLD	teor	bulk	PLD	teor	bulk	PLD	teor	bulk	PLD	teor	bulk	PLD
As	36,5	36,2	35,3	36,5	34,7	34,8	36,5	34,6	34,5	36,5	36,9	38,2	36,5	37,1	38,5
Se	54,5	55,0	56,0	51,0	52,9	54,3	48,0	49,5	51,1	44,5	44,5	45,7	41,0	40,0	42,1
Sn	4,5	4,4	4,6	4,5	4,6	4,1	4,5	4,3	4,1	4,5	4,4	3,8	4,5	4,3	3,6
Te	4,5	4,4	4,1	8,0	7,7	6,8	11,0	11,6	10,4	14,5	14,2	12,5	18,0	18,6	15,8



Obr. 46: Snímek ze SEM PLD tenkých vrstev

1 - $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SnTe})_{20}$

2 - $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}(\text{As}_2\text{Te}_3)_5(\text{SnTe})_{20}$

3 - $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{70}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{10}(\text{SnTe})_{20}$

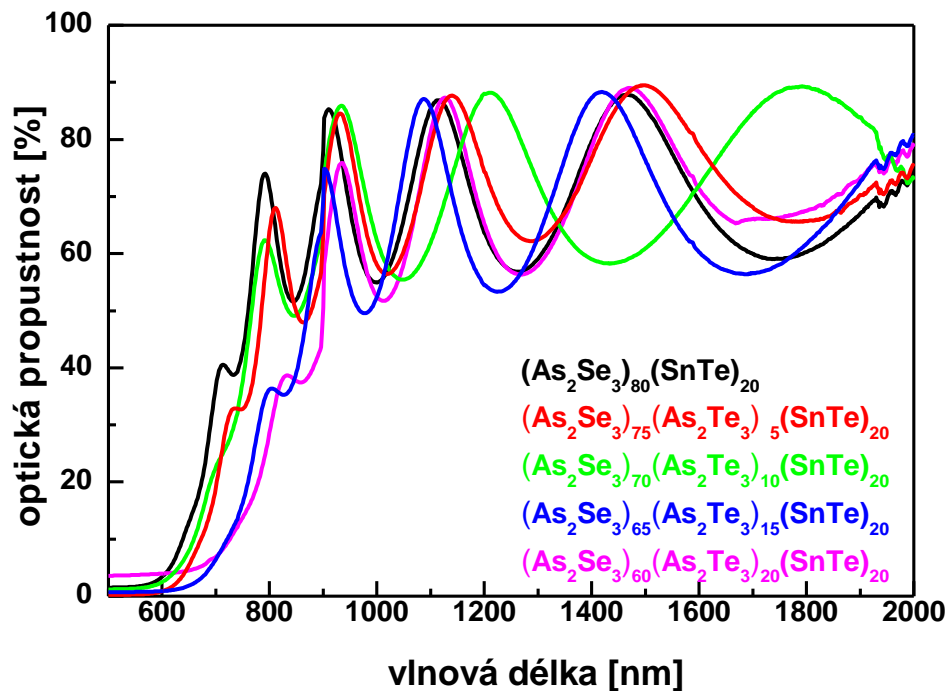
4 - $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{65}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{15}(\text{SnTe})_{20}$

5 - $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{60}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{SnTe})_{20}$

6.2.1 Optické vlastnosti PLD tenkých vrstev

6.2.1.1 Optická propustnost

Tenké amorfní vrstvy připravené metodou pulzní laserové depozice byly studovány v rozmezí vlnových délek od 500 nm do 2300nm. V transmisních spektrech PLD tenkých vrstev jsou patrné interferenční jevy, které vznikají při průchodu záření vrstvou o tloušťce srovnatelné s vlnovou délkou procházejícího záření.



Obr. 47: Spektrální závislost optické propustnosti tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ připravených metodou pulzní laserové depozice

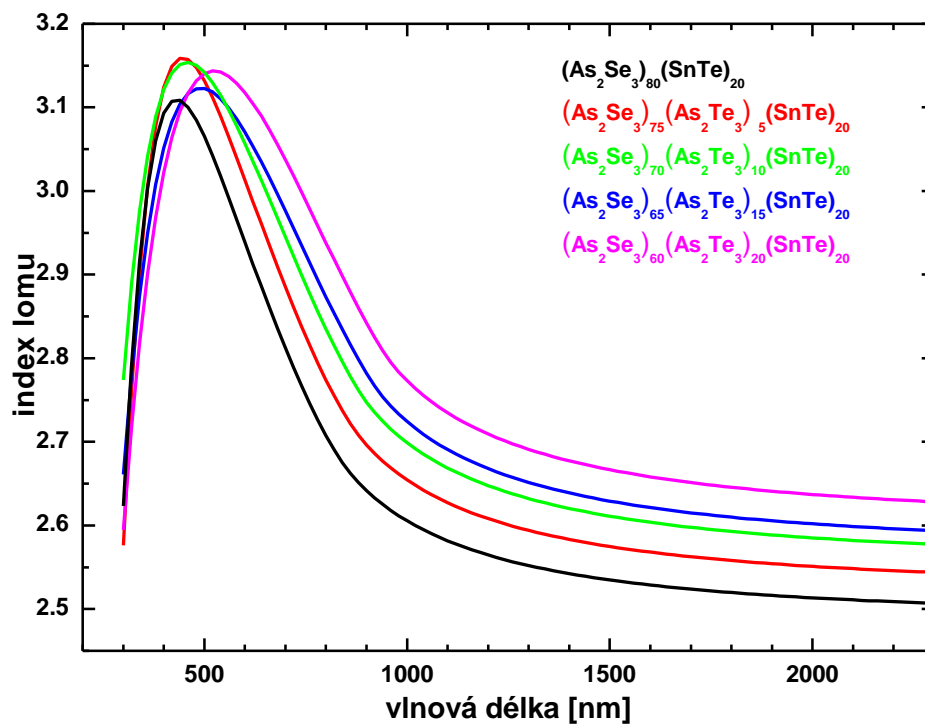
Z obr. 47 je patrný posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k delším vlnovým délkám s rostoucím obsahem telluru. To je důsledek snížení šířky zakázaného pásu při předpokládané substituci selenu tellurem.

6.2.1.2 Index lomu

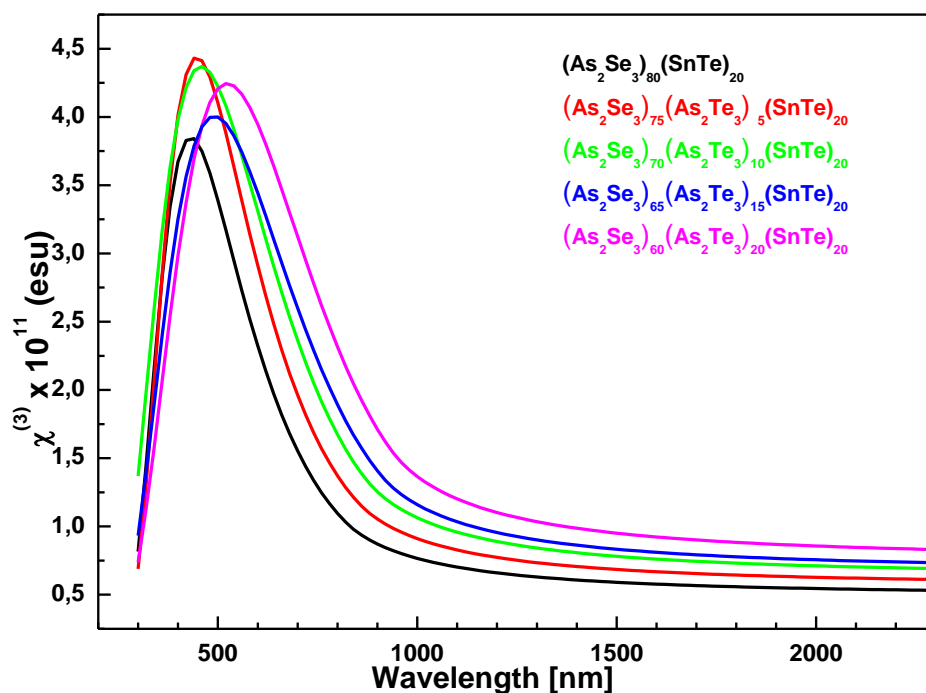
Spektrální závislost indexu lomu PLD tenkých vrstev (Obr. 48) byla stanovena metodou spektroskopické elipsometrie popsanou v kapitolách 4.7 a 5.2.2.

Index lomu PLD tenkých vrstev, popsaný Cauchyho vztahem, s rostoucím obsahem telluru stoupá v důsledku přítomnosti polarizovatelnějších atomů telluru ve struktuře vrstev, a tím i se zmenšením šířky zakázaného pásu (Obr. 48). Stejná příčina vysvětluje i růst nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu PLD tenkých vrstev, který úzce souvisí s lineárním indexem lomu (Obr. 49). Naměřené hodnoty nelineárního koeficientu indexu lomu $\chi^{(3)}$ (Tabulka 8) jsou vyšší než u jiných chalkogenidových skel ($\chi^{(3)}(As_2S_3) = 1,5-2,2 \times 10^{-12}$ esu, $GeS_2 = 1 \times 10^{-12}$ esu) a o několik řádů vyšší než např. u

SiO₂ ($2,8 \times 10^{-14}$ esu) [20]. V oblasti vysoké optické propustnosti je disperze nízká a index lomu se s vlnovou délkou příliš nemění. V oblasti krátkovlnné absorpční hrany index lomu roste.



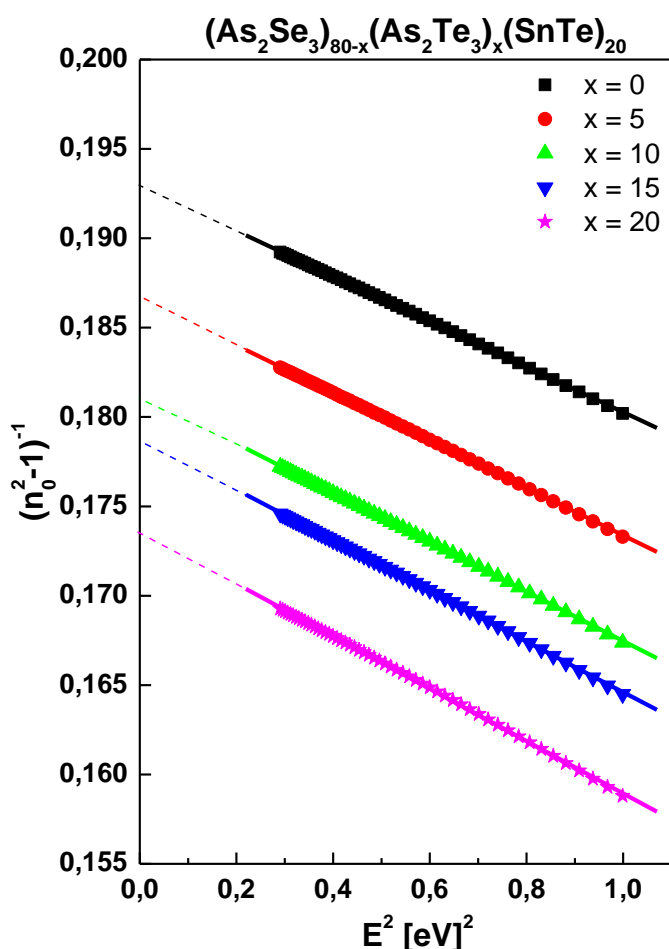
Obr. 48: Spektrální závislost indexu lomu PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$



Obr. 49: Spektrální závislost nelineárního koeficientu indexu lomu $\chi^{(3)}$ PLD tenkých vrstev systému $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$

Podle semiempirického Wemple-DiDomenicova modelu lineárního oscilátoru [19] byly stanoveny základní parametry PLD tenkých vrstev, a to index lomu n_0 , relativní permitivita ϵ_r , Energie lineárního oscilátoru E_0 a disperzní energie E_d (Obr. 50, Tabulka 8). Změna indexu lomu se složením PLD tenkých vrstev byla diskutována výše. Relativní permitivita souvisí s indexem lomu vztahem odvozeným z Maxwellových rovnic [17] a pro nemagnetické látky je druhou mocninou indexu lomu. Proto i změna relativní permitivity s obsahem telluru má stejný trend jako změna indexu lomu a rovněž závisí na dielektrických vlastnostech studovaných vrstev, tj. na polarizovatelnosti základních stavebních jednotek. Energie lineárního oscilátoru označuje tzv. „average gap“, tj. průměrnou hodnotu mezi valenčním a vodivostním pásem a empiricky je $E_0 \approx 1,5 \cdot E_t$, kde E_t je šířka zakázaného pásu pro přímé přechody. Pro námi studované PLD tenké vrstvy energie lineárního oscilátoru klesá s rostoucím obsahem telluru, tudíž s klesající šířkou zakázaného pásu. Disperzní energie E_d vyjadřuje sílu mezipásových optických přechodů a souvisí s dalšími parametry jako koordinační číslo kationtu, formální valence aniontu,

efektivní počet elektronu na aniont, je-li materiál kovalentní či iontový. E_d se v námi studovaných PLD tenkých vrstvách mění jen nepatrně. Z toho lze usuzovat, že se substitucí selenu tellurem nedochází ke změnám koordinačního čísla kationtu a efektivní počet valenčních elektronů na aniont zůstává stejný. Hodnoty indexu lomu získané pomocí Wemple-DiDomenicova modelu [19] jsou nižší než hodnoty získané spektrální elipsometrií, protože při vyhodnocení lineárních závislosti podle Wemple-DiDomenicova modelu [19] se hodnota indexu lomu stanovuje z hodnot $(n^2-1)^{-1}$ extrapolovaných pro nulovou hodnotu energie. Při elipsometrickém měření se hodnoty indexu lomu této hodnotě blíží limitně při nekonečné vlnové délce, tj. nulové energii záření. Hodnota n_0 stanovená z Wemple-DiDomenicova modelu [19] tak odpovídá konstantě A z Cauchyho vztahu [18].



Obr. 50: Závislost indexu lomu systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ na energii záření linearizovaná podle Wemple-DiDomenicova vztahu.

Tabulka 8: Optické parametry PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ stanovené z Obr. 50

složení	n_0	ϵ_r	E_0 [eV]	E_d [eV]	$\chi^{(3)}$ (esu). 10^{12}
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	2,49	6,18	3,90	20,2	4,92
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	2,52	6,36	3,75	20,1	5,62
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	2,55	6,52	3,62	20,0	6,32
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	2,57	6,59	3,55	19,9	6,68
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	2,60	6,76	3,44	19,8	7,51

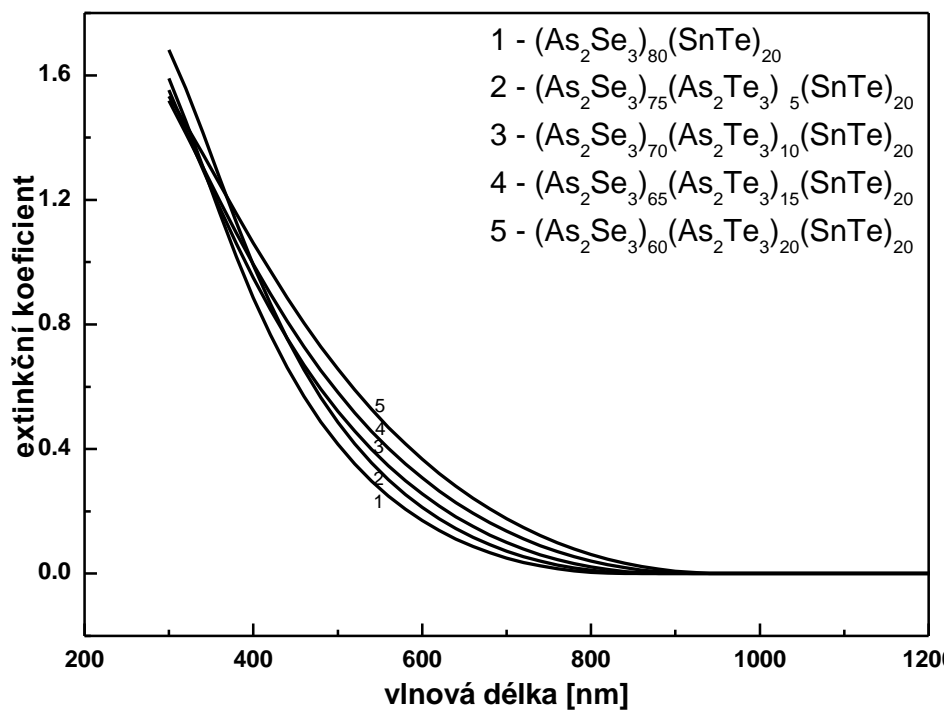
6.2.1.3 Absorpční a extinkční koeficient

V oblasti s vysokou propustností záření se index lomu chová jako reálná veličina, v oblasti, kde je záření absorbováno, přechází index lomu na komplexní veličinu. Extinkční koeficient neboli imaginární část komplexního indexu lomu tedy v oblasti krátkovlnné absorpční hrany klesá k nule. Posun jeho závislosti k delším vlnovým délkám (Obr. 51) je tudíž způsoben posunem oblasti propustnosti k delším vlnovým délkám (Obr. 47). S extinkčním koeficientem souvisí vztahem (3-2) absorpční koeficient, jehož závislost na energii záření je zobrazena na obr. 52. Z této závislosti je možno určit šířku zakázaného pásu E_g^{03} , která odpovídá energii záření při hodnotě $\alpha = 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Druhý způsob stanovení šířky zakázaného pásu, který byl použit, byla Taucova metoda [9] popsaná v kapitole 3.2.1. Na obr. 53 je znázorněna závislost absorpčního koeficientu dle Tauc na energii záření. Extrapolací lineární části energetické závislosti $(\alpha hv)^{1/2}$ k nulové hodnotě $(\alpha hv)^{1/2}$ byla stanovena hodnota E_g^{opt} (optická šířka zakázaného pásu) čerstvě deponovaných tenkých vrstev. Posun závislostí absorpčního koeficientu k nižším hodnotám energií s rostoucím obsahem telluru v PLD tenkých vrstvách je způsoben snížením hodnoty optické šířky zakázaného pásu při substituci selenu tellurem (Obr. 52).

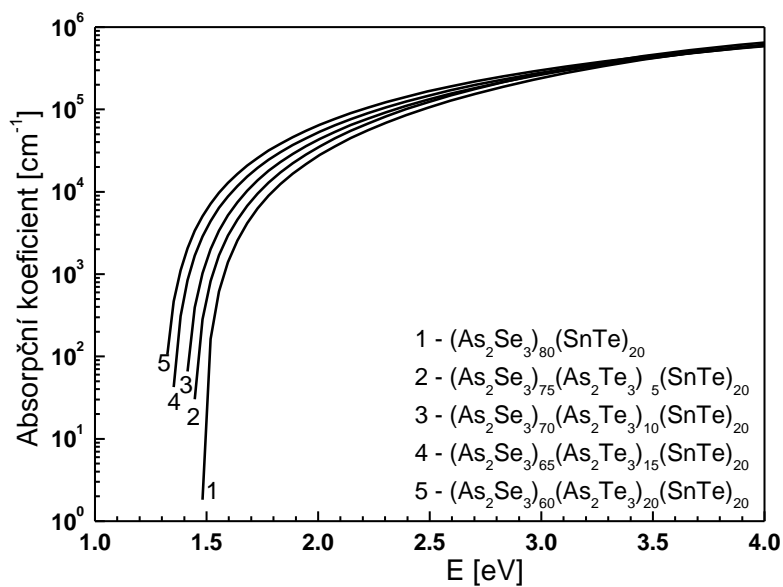
Tabulka 9: Šířka zakázaného pásu čerstvě deponovaných PLD vrstev stanovená ze závislosti absorpčního koeficientu na energii záření a Taucovou metodou

složení	E_g^{03} [eV]	E_g^{opt} [eV]
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	1,59	1,60
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	1,54	1,53
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	1,48	1,50
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	1,42	1,34
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	1,38	1,27

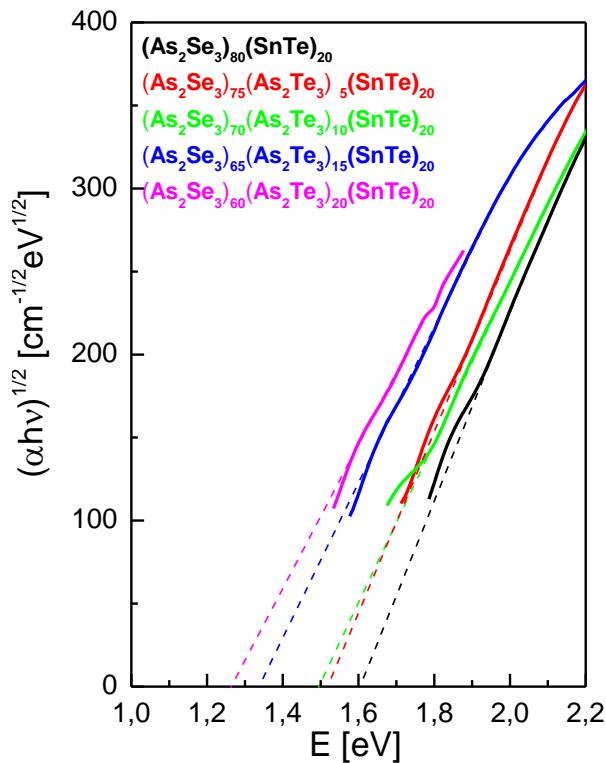
Číselné hodnoty šířky zakázaného pásu čerstvě deponovaných tenkých vrstev stanovených ze závislosti absorpčního koeficientu na energii záření a Taucovou metodou [9] jsou uvedeny v tabulce 9.



Obr. 51: Spektrální závislost extinkčního koeficientu PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$



Obr. 52: Závislost absorpčního koeficientu PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ na energii záření.

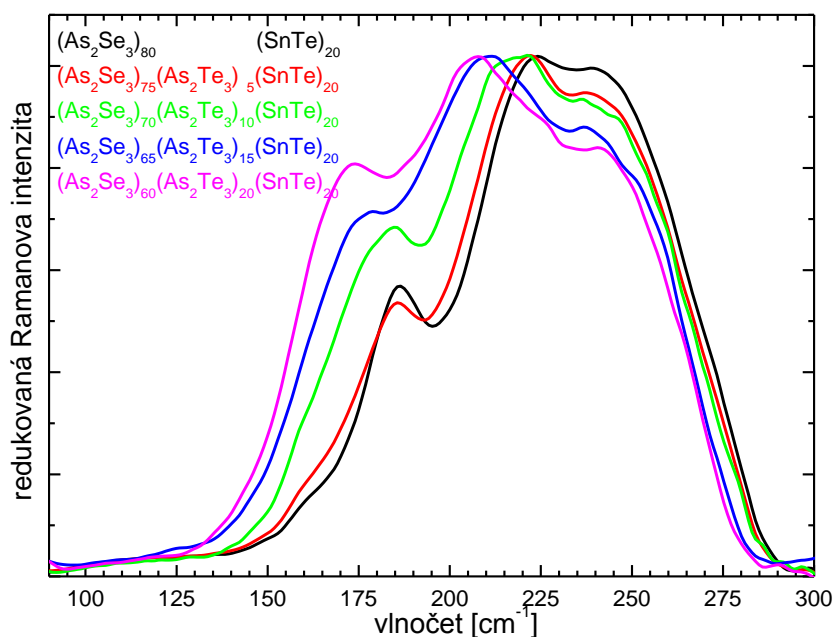


Obr. 53: Stanovení šířky zakázaného pásu Taucovou metodou PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

6.2.2 Struktura PLD tenkých vrstev

Struktura PLD tenkých vrstev byla studována Ramanovou spektroskopií v rozsahu posunu 100 cm^{-1} až 300 cm^{-1} od Rayleighovy linie. Stejně jako u objemových skel, byla spektra PLD tenkých vrstev redukována Gammon-Shukerovou redukcí k odstranění teplotních vlivů při nízkých hodnotách posunu a normována na stejnou hodnotu maxima.

Na obr. 54 jsou redukována Ramanova spektra PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ měřena při vlnové délce excitačního laseru 1064 nm . Ramanova spektra PLD tenkých vrstev jsou velmi podobná Ramanovým spektrům objemových skel, ze kterých byly tyto vrstvy připraveny, což je výhoda pulzní laserové depozice oproti jiným metodám přípravy tenkých vrstev, jak bylo popsáno výše.



Obr. 54: Redukovaná Ramanova spektra PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

Ramanova spektra PLD tenkých vrstev byla rovněž rozložena na jednotlivé subpásky, které byly následně identifikovány a přiřazeny vibracím konkrétních strukturních jednotek. Vzhledem k podobnosti Ramanových spekter objemových skel a PLD tenkých vrstev, kdy jsou polohy jednotlivých subpásů při stejných hodnotách vlnočtu, lze předpokládat, že jsou tvořeny stejnými strukturními jednotkami. Jejich výklad a přiřazení bude tedy stejné jako u objemových skel v kapitole 6.1.3.

6.2.3 Opticky a teplotně indukované změny vlastností PLD tenkých vrstev

Opticky a teplotně indukovaných změn optických vlastností PLD tenkých vrstev bylo docíleno expozicí tenkých vrstev zářením Xe lampy a teplotací v blízkosti T_g , jak bylo zmíněno v experimentální části (5.1.6). Pro každé složení byla tedy připravena vrstva čerstvě deponovaná, vrstva exponovaná po depozici, temperovaná po depozici a temperovaná po expozici. Následná měření byla totožná s měření čerstvě deponovaných vrstev, ke stanovení spektrálních závislostí optické propustnosti, indexu lomu, nelineárního koeficientu indexu lomu (optické susceptibility), extinkčního koeficientu,

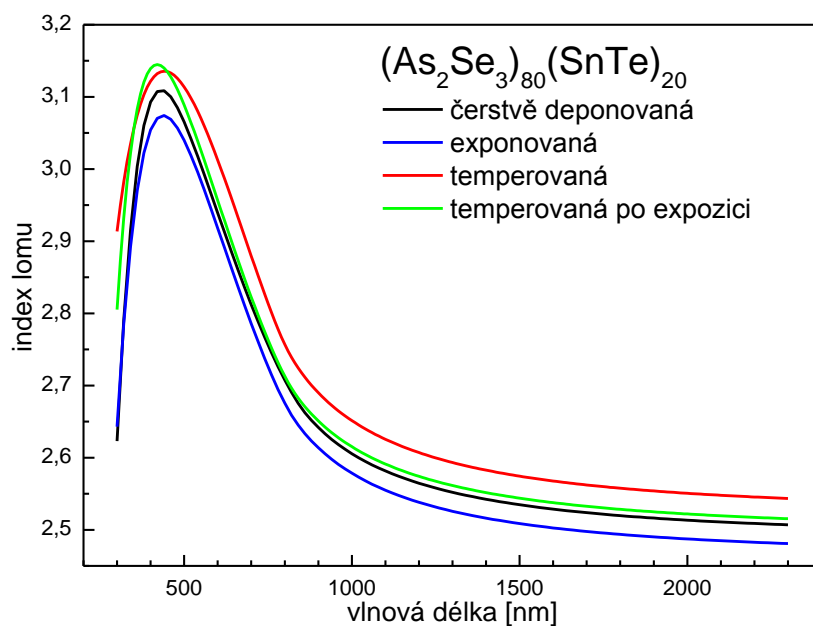
absorpčního koeficientu a stanovení základních optických parametrů vypočtených Wemple-DiDomenicovou metodou a Taucovou metodou, tj. indexu lomu n_0 , relativní permitivity ϵ_0 , energie lineárního oscilátoru E_0 , disperzní energie E_d , optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a nelineárního koeficientu indexu lomu $\chi^{(3)}$.

6.2.3.1 Změna indexu lomu PLD tenkých vrstev

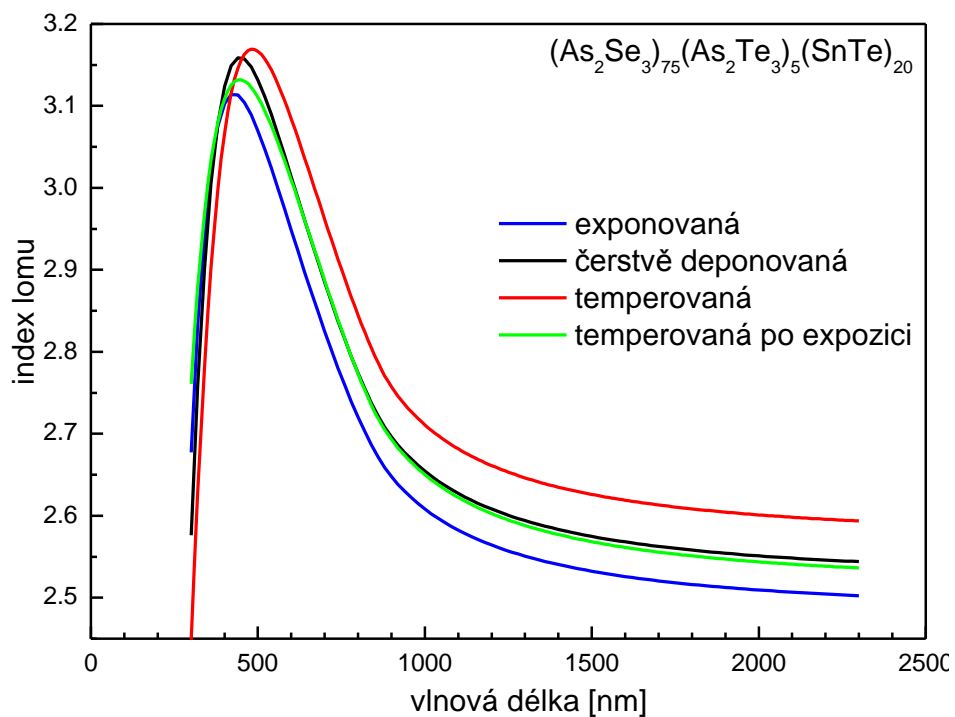
V indexu lomu tenkých amorfních vrstev připravených metodou PLD došlo v důsledku expozice zářením čerstvě deponovaných vrstev a temperací čerstvě deponovaných i exponovaných vrstev k posunu hodnot, což je patrné na grafech závislostí indexu lomu na vlnové délce (Obr. 55-59), resp. při použití Wemple-DiDomenicovy metody závislostí $(n^2-1)^{-1}$ na druhé mocnině energie záření.

V PLD tenkých vrstvách s obsahem As_2Te_3 0%, 5% a 15% dochází ke snížení indexu lomu po expozici zářením Xe lampy (Obr. 55-57). Ve vrstvách s obsahem As_2Te_3 15% a 20% naproti tomu dochází ke zvýšení hodnot indexu lomu (Obr. 58, 59). Následnou temperací exponovaných vrstev, ale i temperací vrstev čerstvě deponovaných, dochází ve všech případech studovaných vrstev ke zvýšení hodnot indexu lomu.

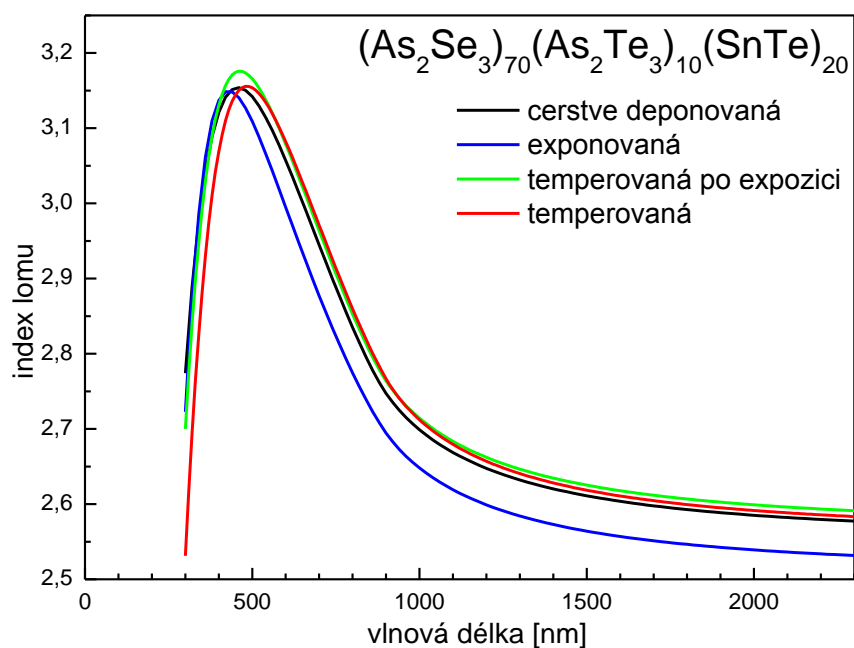
Obdobná situace nastává i v případě nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu (optické susceptibility třetího řádu), trend změn jeho spektrálních závislostí je stejný (Obr. 60-64) a je způsoben změnami lineárního indexu lomu.



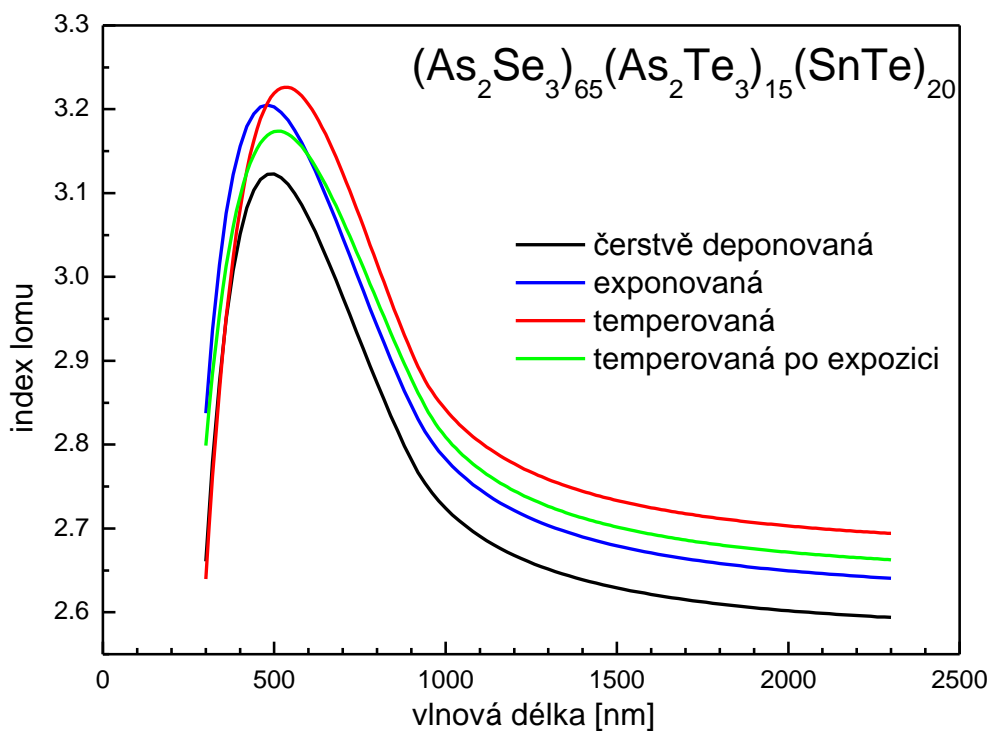
Obr. 55: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$



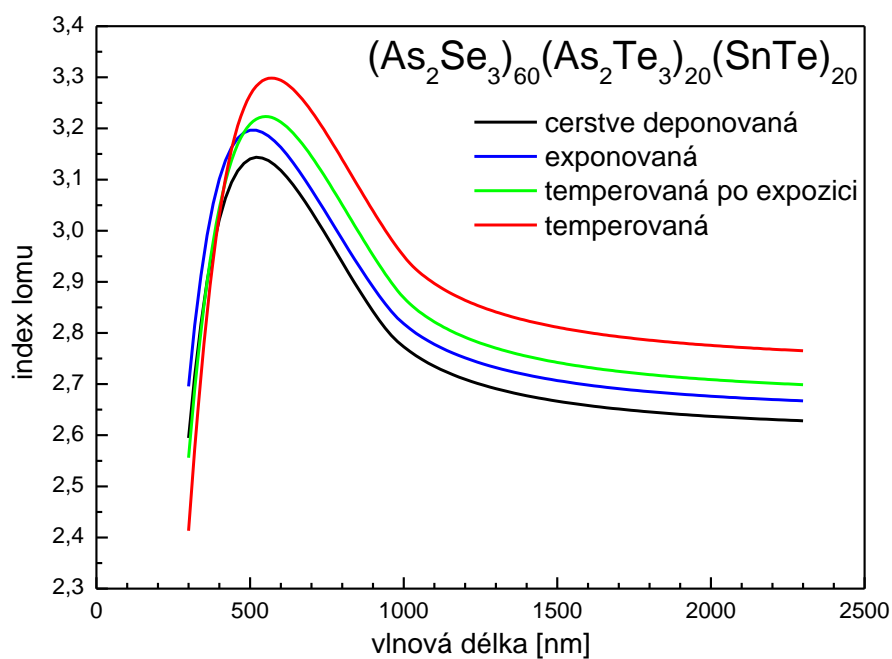
Obr. 56: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$



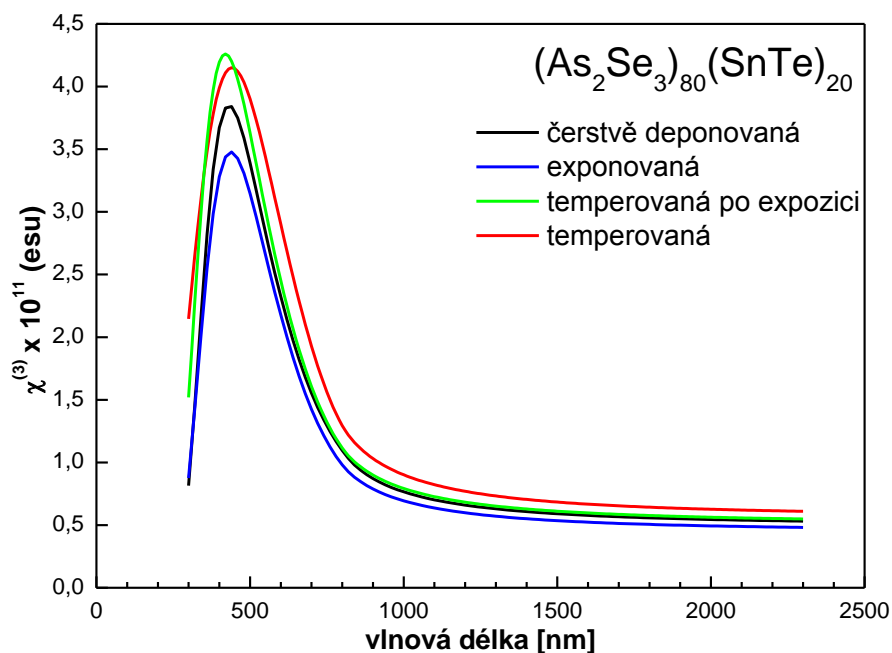
Obr. 57: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$



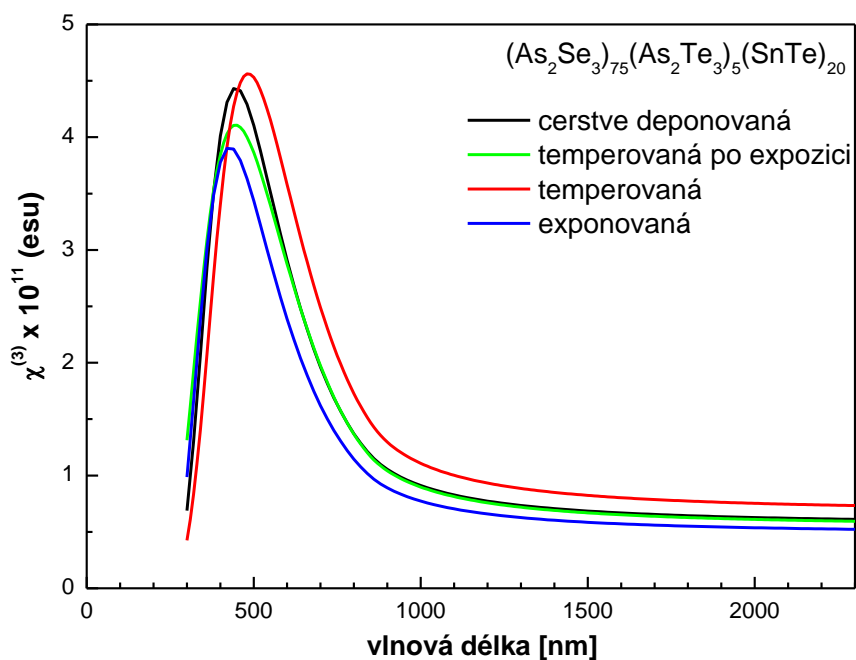
Obr. 58: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislost indexu lomu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$



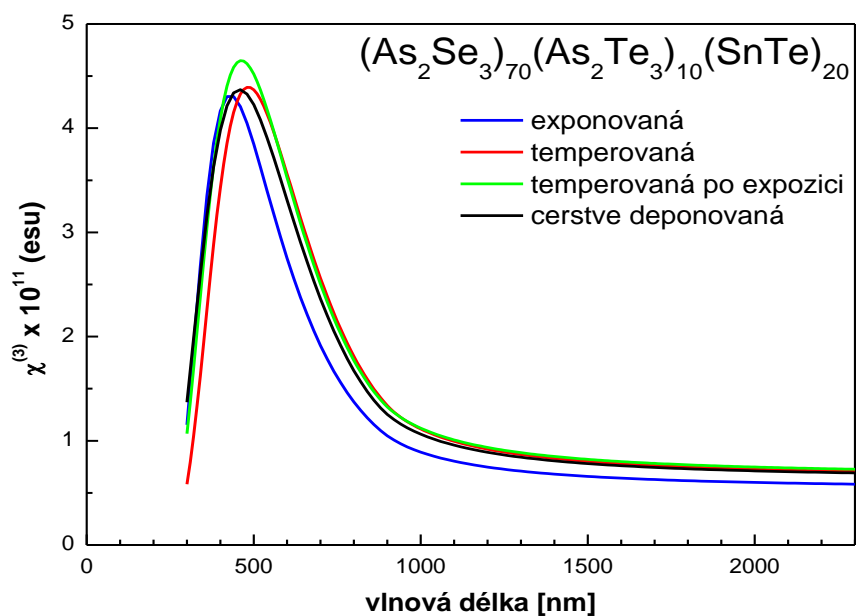
Obr. 59: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$



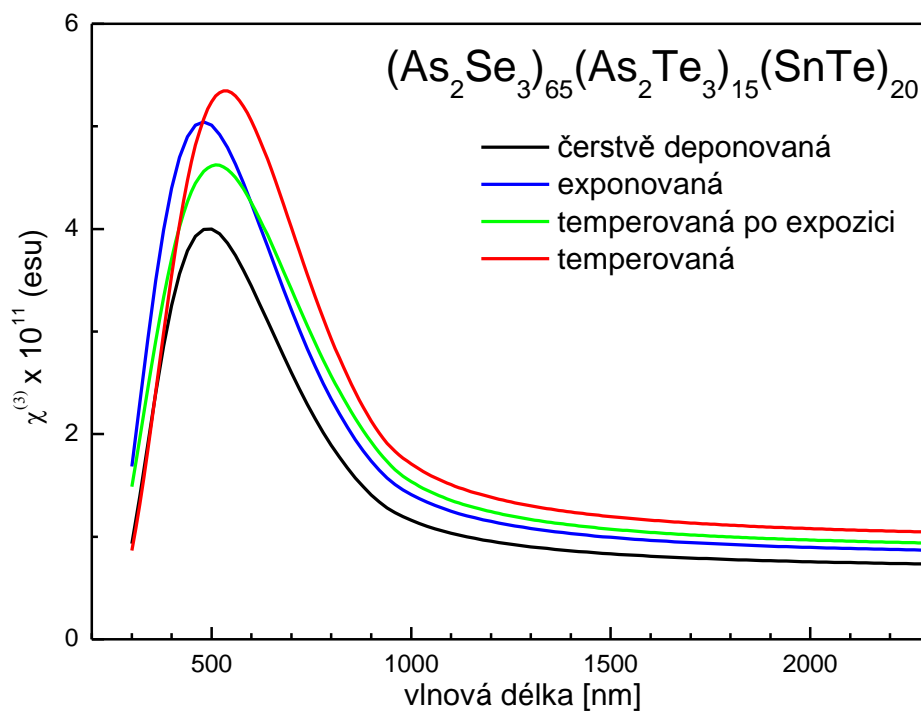
Obr. 60: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$



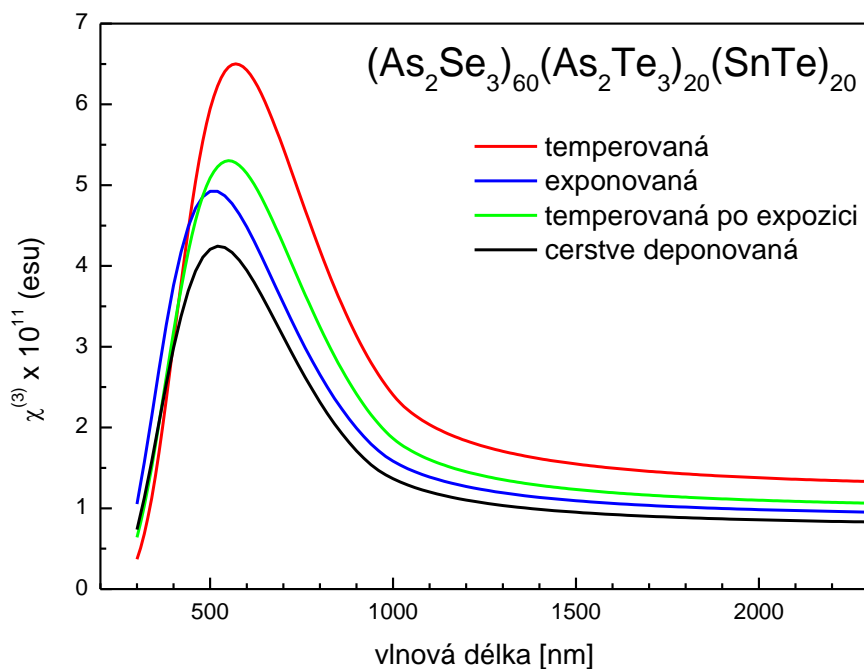
Obr. 61: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$



Obr. 62: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$



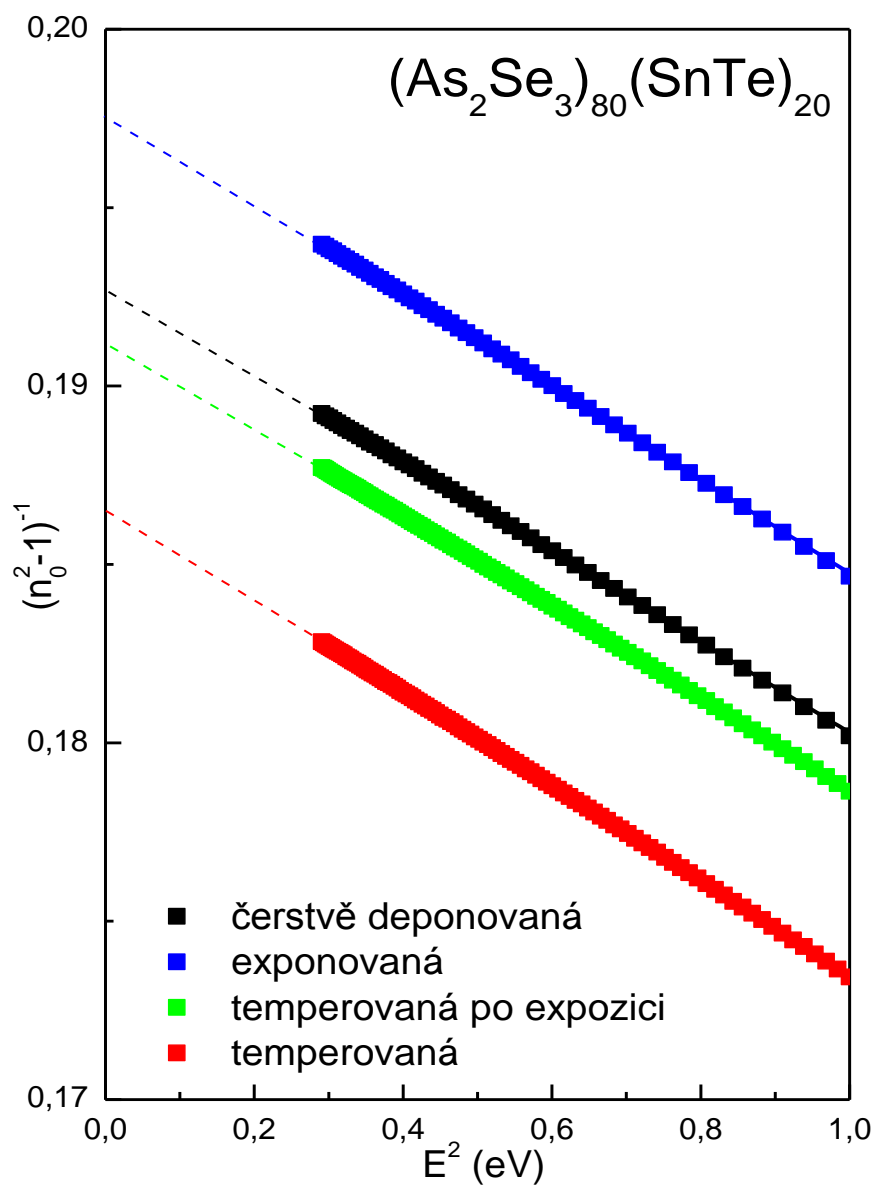
Obr. 63: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$



Obr. 64: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$

Linearizací závislostí indexu lomu na druhé mocnině energie záření podle modelu Wemple-DiDomenica [19] byly stanoveny hodnoty indexu lomu, relativní permitivity, energie lineárního oscilátoru, disperzní energie a nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu pro PLD tenké vrstvy čerstvě deponované, exponované, temperované a temperované po expozici. (Obr. 65-69)

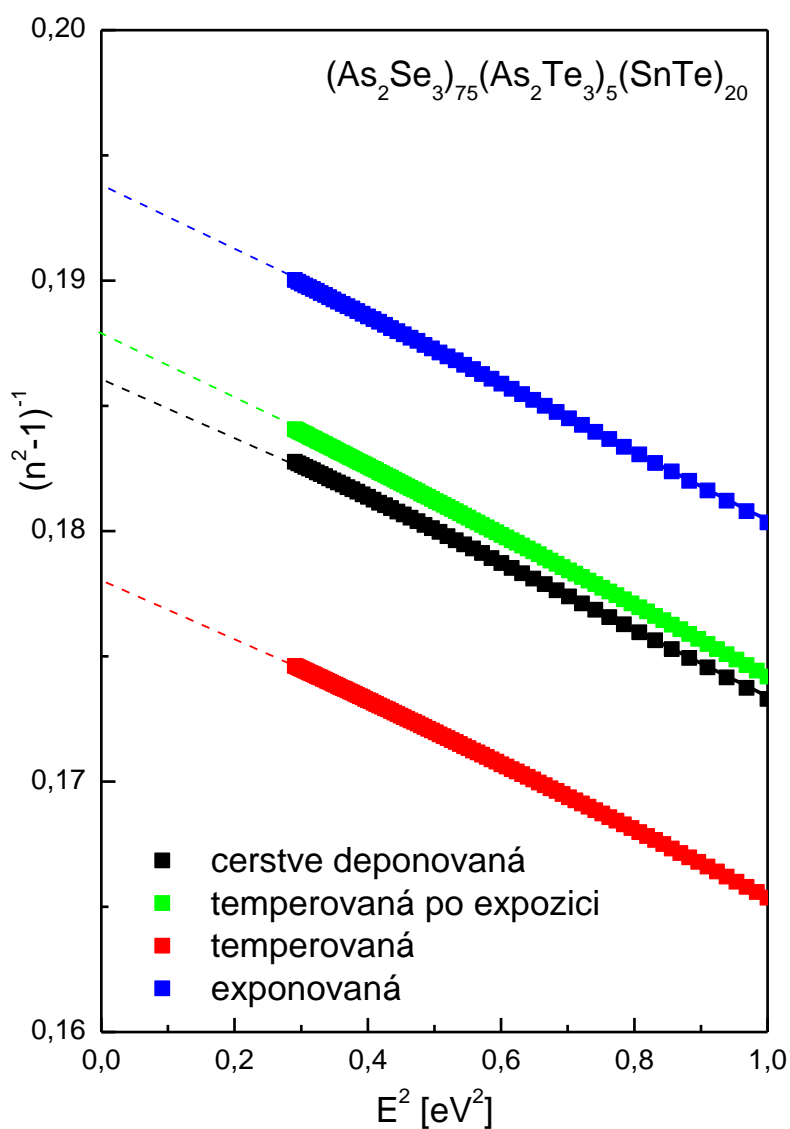
Opticky a tepelně indukované změny hodnot indexu lomu, relativní permitivity a nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu pro energii blízkou nule ($E \rightarrow 0$) kopírují chování spektrálních závislostí těchto optických parametrů. V hodnotách energie lineárního oscilátoru a disperzní energie nenastaly vlivem expozice a temperace význačnější změny. Hodnoty vypočtené z lineárních částí závislostí $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 jsou uvedeny v tabulkách 10-14.



Obr. 65: Opticky a tepelně indukované změny závislosti $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$

Tabulka 10: Opticky a tepelně indukované změny základních optických parametrů PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$

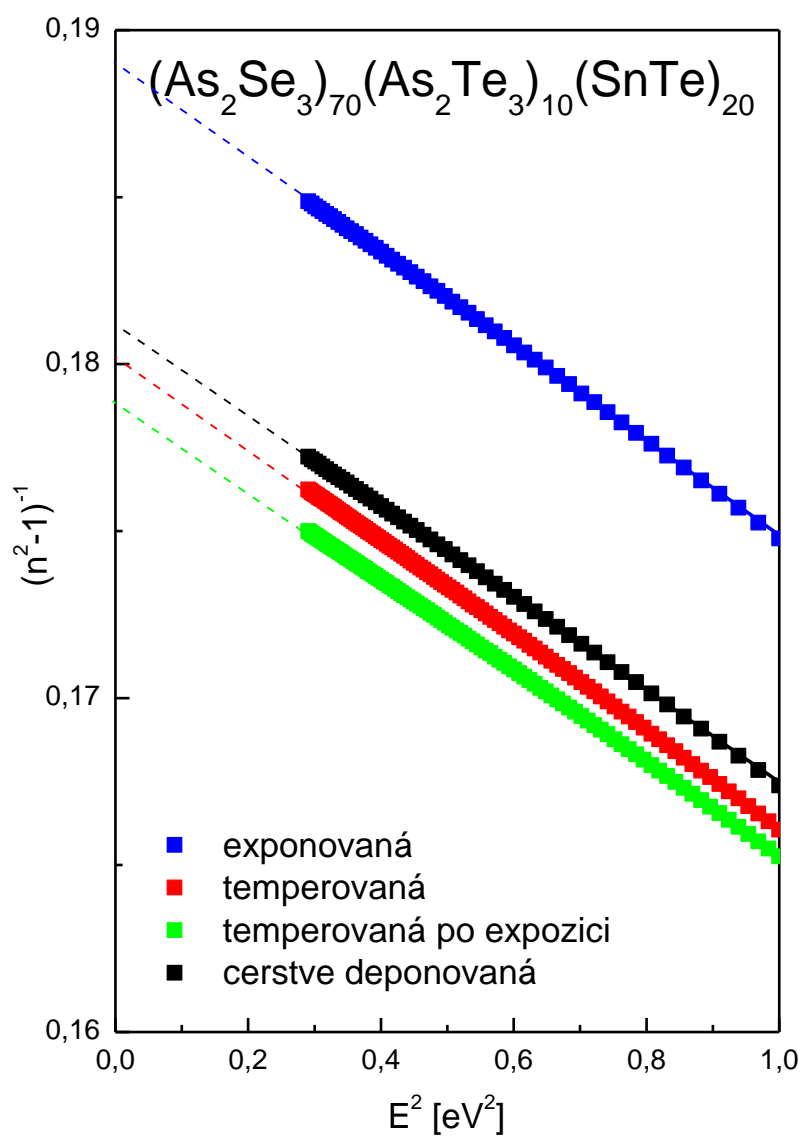
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	n_0	ϵ_r	E_0 [eV]	E_d [eV]	$\chi^{(3)}$ (esu) $\cdot 10^{12}$
čerstvě deponovaná	2,49	6,18	3,9	20,2	4,92
exponovaná	2,46	6,06	3,9	19,7	4,45
temperovaná	2,52	6,36	3,8	20,1	5,61
temperovaná po expozici	2,49	6,22	3,9	20,2	5,08



Obr. 66: Opticky a tepelně indukované změny závislosti $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$

Tabulka 11: Opticky a tepelně indukované změny základních optických parametrů PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$

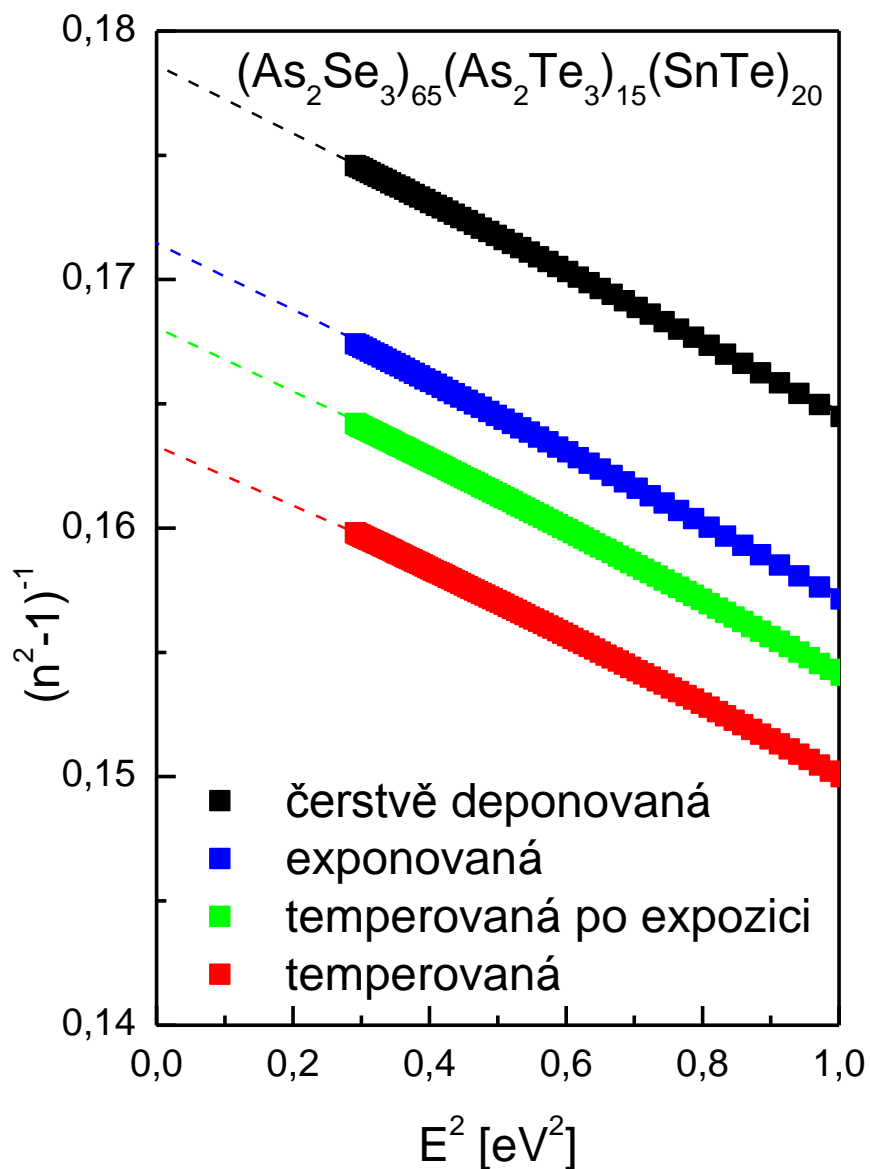
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	n_0	ϵ_r	$E_0 [eV]$	$E_d [eV]$	$\chi^{(3)} (esu) \cdot 10^{12}$
čerstvě deponovaná	2,52	6,36	3,8	20,1	5,62
exponovaná	2,48	6,15	3,8	19,5	4,81
temperovaná	2,57	6,60	3,7	20,8	6,73
temperovaná po expozici	2,51	6,32	3,7	19,6	5,44



Obr. 67: Opticky a tepelně indukované změny závislosti $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$

Tabulka 12: Opticky a tepelně indukované změny základních optických parametrů PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$

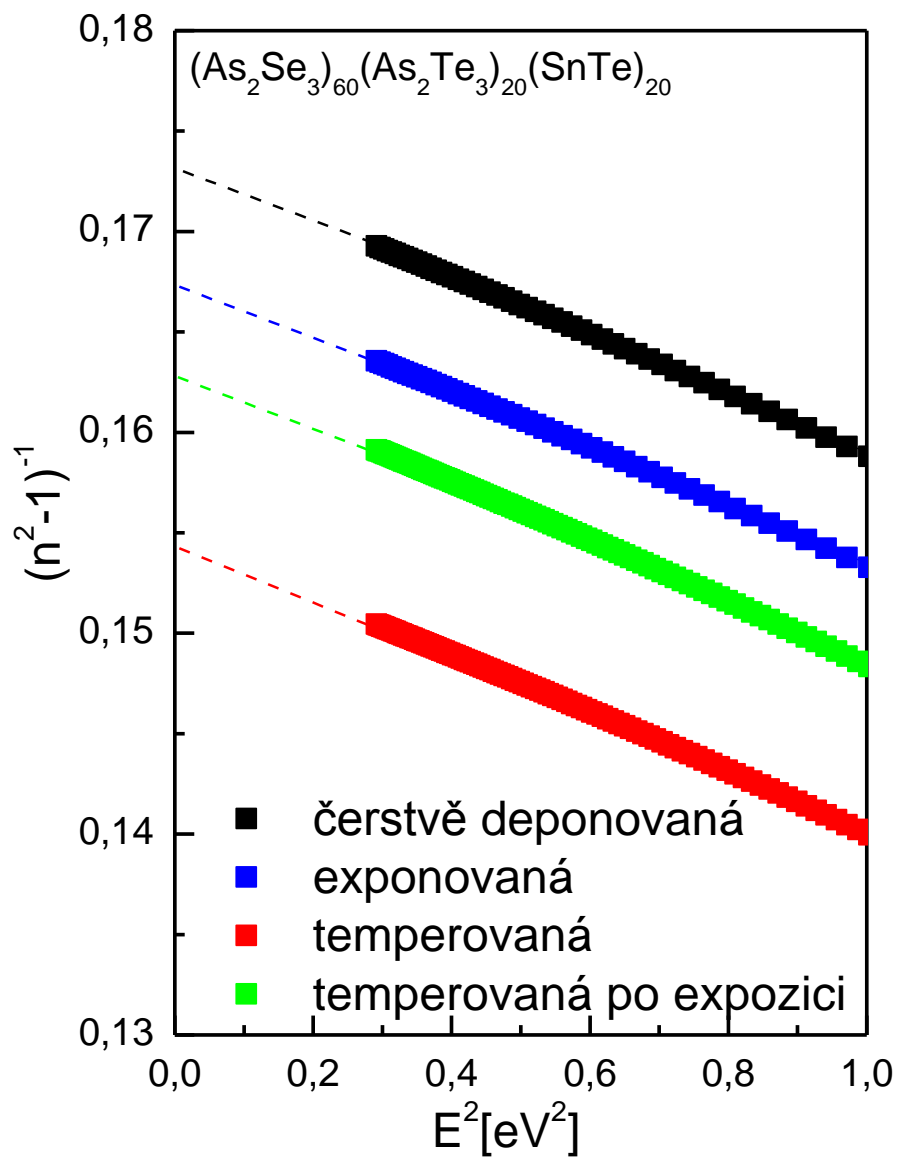
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	n_0	ϵ_r	E_0 [eV]	E_d [eV]	$\chi^{(3)}$ (esu) $\cdot 10^{12}$
čerstvě deponovaná	2,55	6,52	3,6	20,0	6,32
exponovaná	2,51	6,29	3,6	19,3	5,34
temperovaná	2,56	6,54	3,6	19,7	6,44
temperovaná po expozici	2,56	6,59	3,6	20,2	6,64



Obr. 68: Opticky a tepelně indukované změny závislosti $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$

Tabulka 13: Opticky a tepelně indukované změny základních optických parametrů PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$

$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	n_0	ϵ_r	$E_0 [eV]$	$E_d [eV]$	$\chi^{(3)} (esu) \cdot 10^{12}$
čerstvě deponovaná	2,57	6,59	3,6	19,9	6,68
exponovaná	2,61	6,82	3,5	20,1	7,85
temperovaná	2,66	7,10	3,5	21,1	9,46
temperovaná po expozici	2,63	6,94	3,5	20,6	8,49



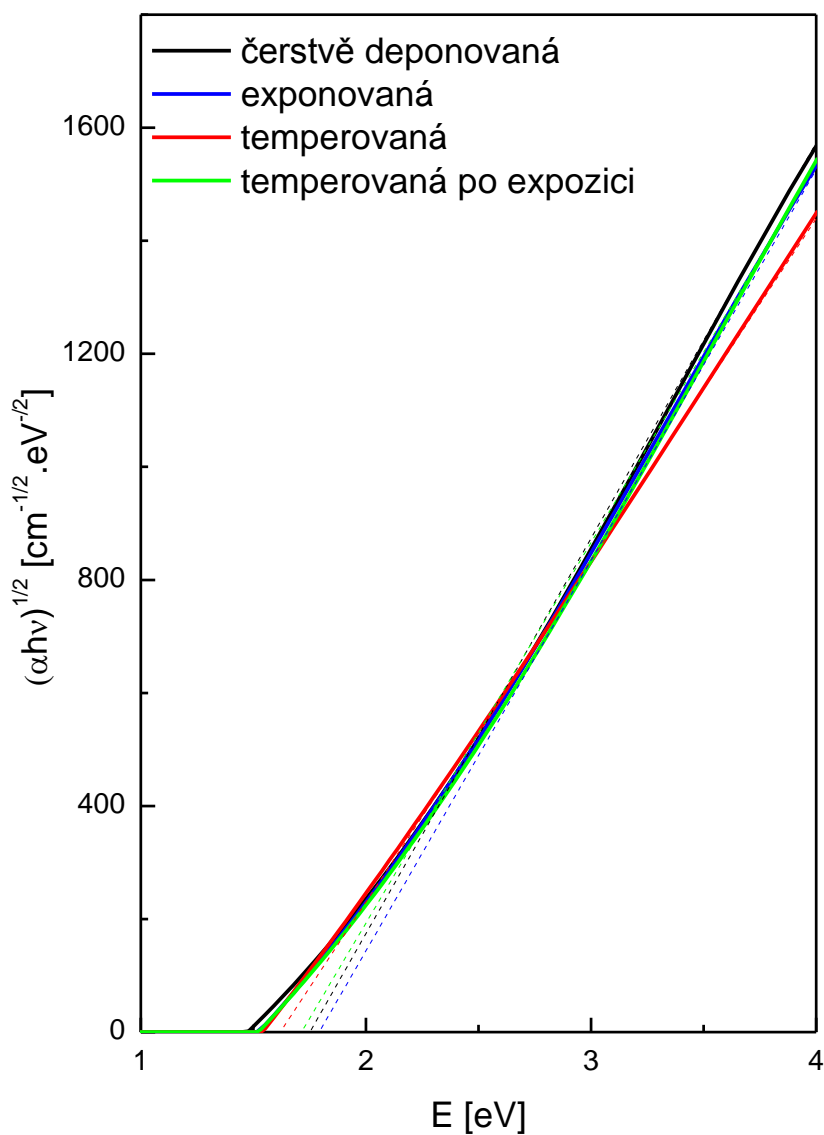
Obr. 69: Opticky a tepelně indukované změny závislosti $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 PLD tenkých vrstev $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{60}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{SnTe})_{20}$

Tabulka 14: Opticky a tepelně indukované změny základních optických parametrů PLD tenkých vrstev $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{60}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{SnTe})_{20}$

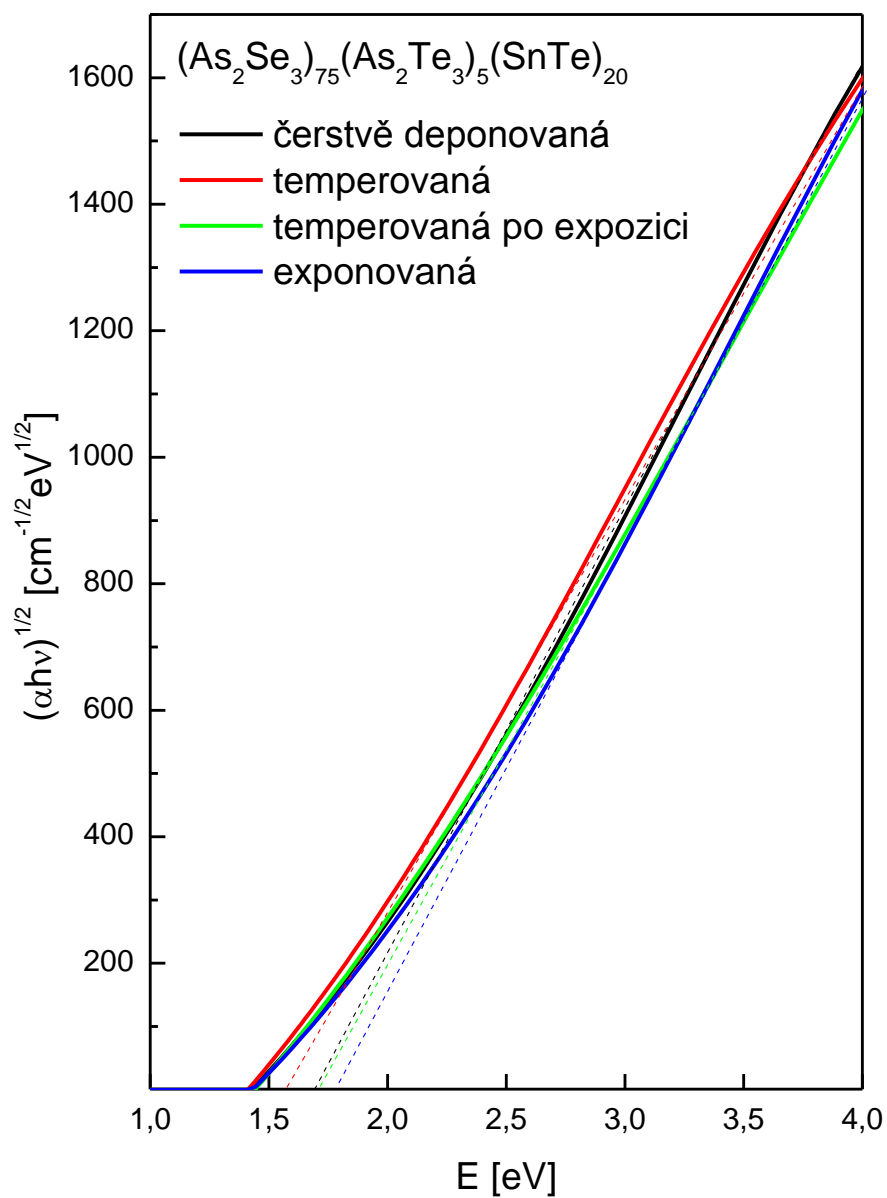
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{60}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{SnTe})_{20}$	n_0	ϵ_r	E_0 [eV]	E_d [eV]	$\chi^{(3)}$ (esu) · 10^{12}
čerstvě deponovaná	2,60	6,76	3,5	19,9	7,51
exponovaná	2,64	6,96	3,4	20,4	8,60
temperovaná	2,73	7,45	3,3	21,1	11,9
temperovaná po expozici	2,67	7,11	3,3	20,2	9,52

6.2.3.2 Změna absorpčního koeficientu a šířky zakázaného pásu

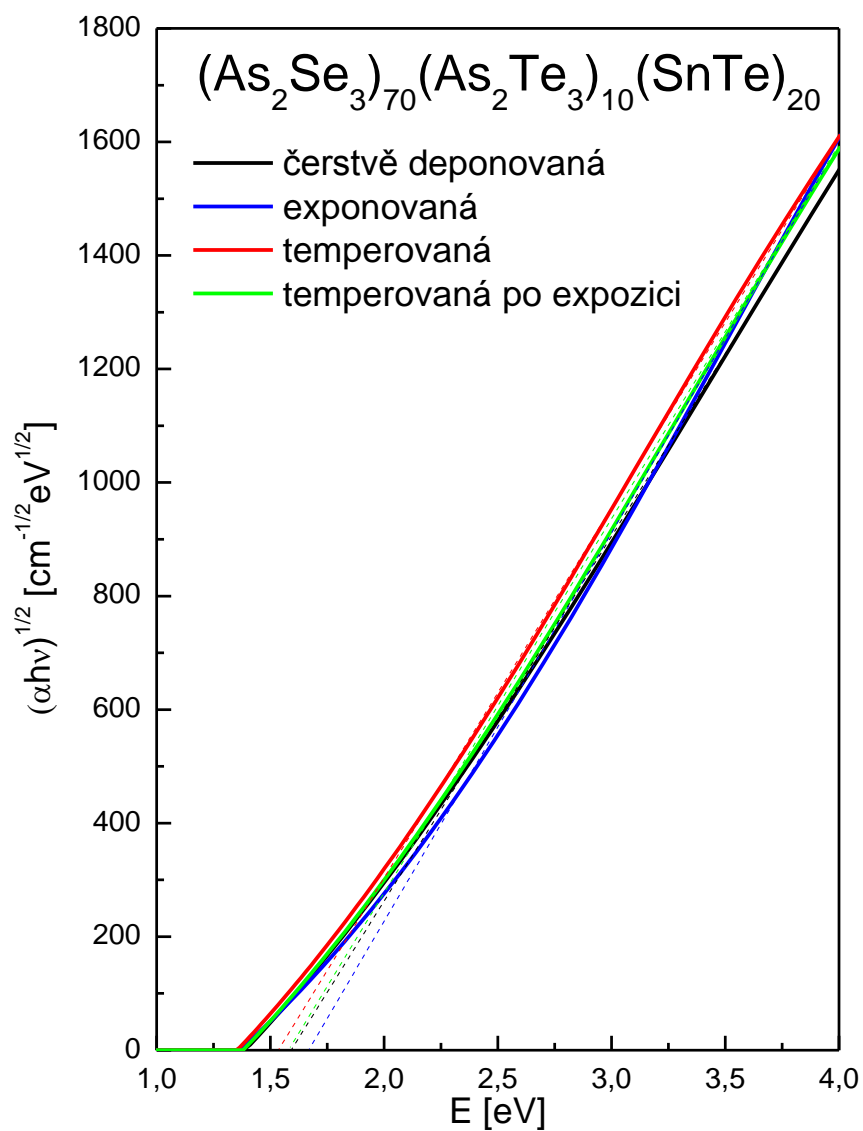
Vlivem expozice PLD tenkých vrstev zářením a temperance čerstvě deponovaných i již exponovaných PLD tenkých vrstev dochází ke změnám absorpčního koeficientu a s ním související optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} .



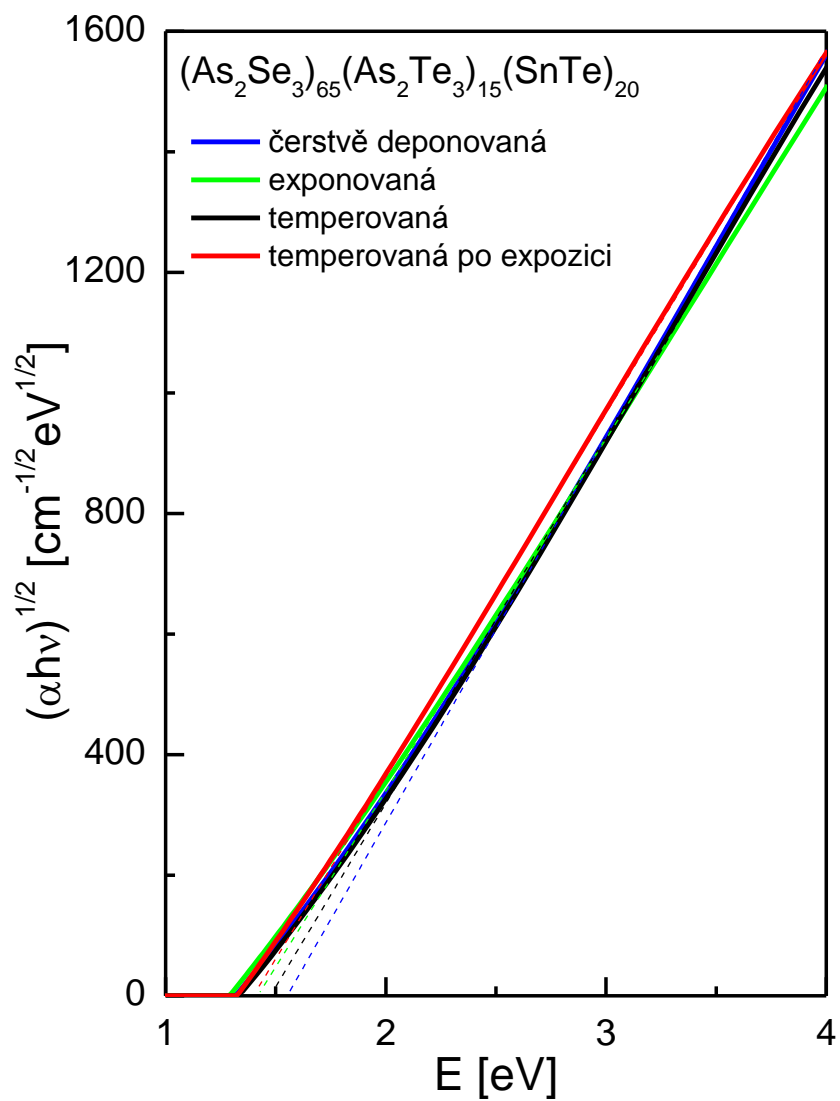
Obr. 70: Závislost absorpčního koeficientu na energii záření podle Tauc pro PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$



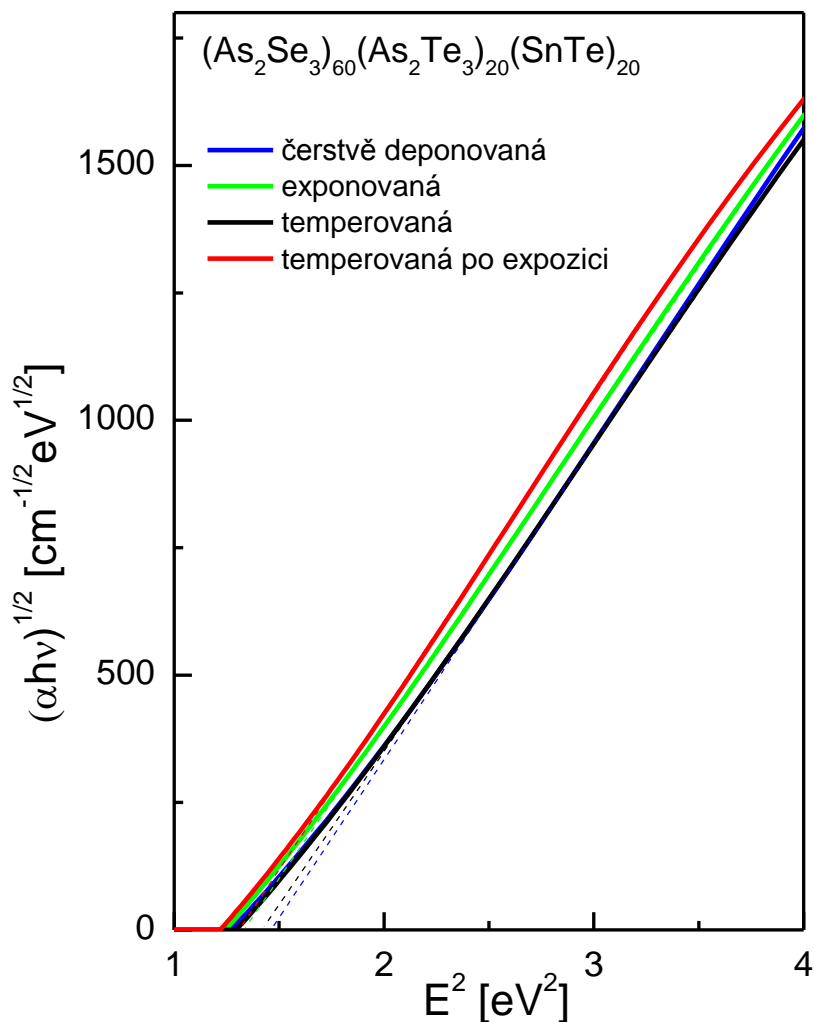
Obr. 71: Závislost absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucův PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$



Obr. 72: Závislost absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucův PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$



Obr. 73: Závislost absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucův PLD tenkých vrstev $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{65}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{15}(\text{SnTe})_{20}$



Obr. 74: Závislost absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucův PLD tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$

Tabulka 15: Změny optické šířky zakázaného pásu PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ po expozici zářením, teplotě při T_g a teplotě exponovaných vrstev.

	x = 0	x = 5	x = 10	x = 15	x = 20
čerstvě deponovaná	1,66	1,60	1,55	1,49	1,41
exponovaná	1,73	1,66	1,70	1,54	1,45
temperovaná	1,52	1,51	1,50	1,43	1,33
temp. po expozici	1,63	1,57	1,55	1,44	1,32

Na obr. 70-74 jsou uvedeny závislosti absorpčního koeficientu ve formě $(\alpha h\nu)^{1/2}$ na energii záření. Extrapolací lineárních částí k nulové hodnotě $(\alpha h\nu)^{1/2}$ byly stanoveny optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} pro jednotlivé PLD tenké vrstvy, a to pro čerstvě deponované, exponované, temperované a temperované po expozici. Hodnoty takto stanovených optických šířek zakázaných pásů jsou uvedeny v tabulce 15.

Expozicí PLD tenkých vrstev dochází ke zvětšení šířky zakázaného pásu, temperací čerstvě deponovaných i již exponovaných vrstev dochází ke zmenšení šířky zakázaného pásu (Tabulka 15).

6.2.3.3 Změna struktury PLD tenkých vrstev

Po expozici PLD tenkých vrstev zářením byly pozorovány změny intenzit pásů při 185 cm^{-1} , 242 cm^{-1} a 256 cm^{-1} u vrstev s $x = 0; 5; 10$ a pásů při 170 cm^{-1} , 242 cm^{-1} a 256 cm^{-1} u vrstev s $x = 15$ a 20 (Obr. 75). Stejně jako u změn optických vlastností (index lomu, $\chi^{(3)}$, E_g^{opt}) i změny Ramanových spekter jsou odlišné pro vrstvy s nižším obsahem As_2Te_3 ($x = 0; 5; 10$) a vrstvy s vyšším obsahem As_2Te_3 ($x = 15$ a 20). Pro $x = 0; 5$ a 10 klesá intenzita pásu při 185 cm^{-1} po expozici klesá a intenzita pásů při 242 cm^{-1} a 256 cm^{-1} roste, zatímco pro vrstvy s $x = 15$ a 20 intenzita pásu při 170 cm^{-1} roste a intenzita pásů při 242 cm^{-1} a 256 cm^{-1} klesá.

6.2.3.4 Diskuze opticky indukovaných změn PLD tenkých vrstev

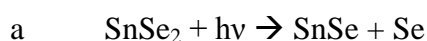
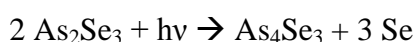
Čerstvě deponované vrstvy jsou z hlediska strukturního a chemického v nerovnovážném stavu. Při kondenzaci par na substrátu při depozici je struktura tenkých vrstev značně neuspořádána s lokálními nehomogenitami. Vlivem teploty v blízkosti T_g dochází k homogenizaci a strukturní relaxaci tenkých vrstev, dokončení chemických reakcí mezi fragmenty tvořící tenkou vrstvou a tenká vrstva se dostává do stabilnějšího stavu. Růst indexu lomu po temperaci čerstvě deponovaných a exponovaných tenkých vrstev může být způsoben homogenizací tenké vrstvy, uspořádáním strukturních jednotek tvořících tenkou vrstvou za současného zániku homopolárních vazeb a vzniku vazeb

heteropolárních. Předpokládáme, že změna optických parametrů čerstvě deponovaných vrstev expozicí zářením a teplotami v blízkosti T_g je změna nevratná.

Z výše uvedených spektrálních závislostí indexu lomu, jeho nelineárního koeficientu $\chi^{(3)}$, závislosti $(n^2-1)^{-1}$ vs. E^2 a Ramanových spekter lze usoudit na dva odlišné případy chování PLD tenkých vrstev po expozici zářením.

1. případ: x [As₂Te₃] = 5; 10

Expozicí PLD tenkých vrstev se nepatrně zvyšuje relativní intenzita Ramanova pásu As₄Se₃ při 242 cm⁻¹ a 256 cm⁻¹ a snižuje se intenzita Ramanova pásu SnSe₂ při 185 cm⁻¹, pravděpodobně díky fotolytickým reakcím, jež lze schematicky vyjádřit jako:

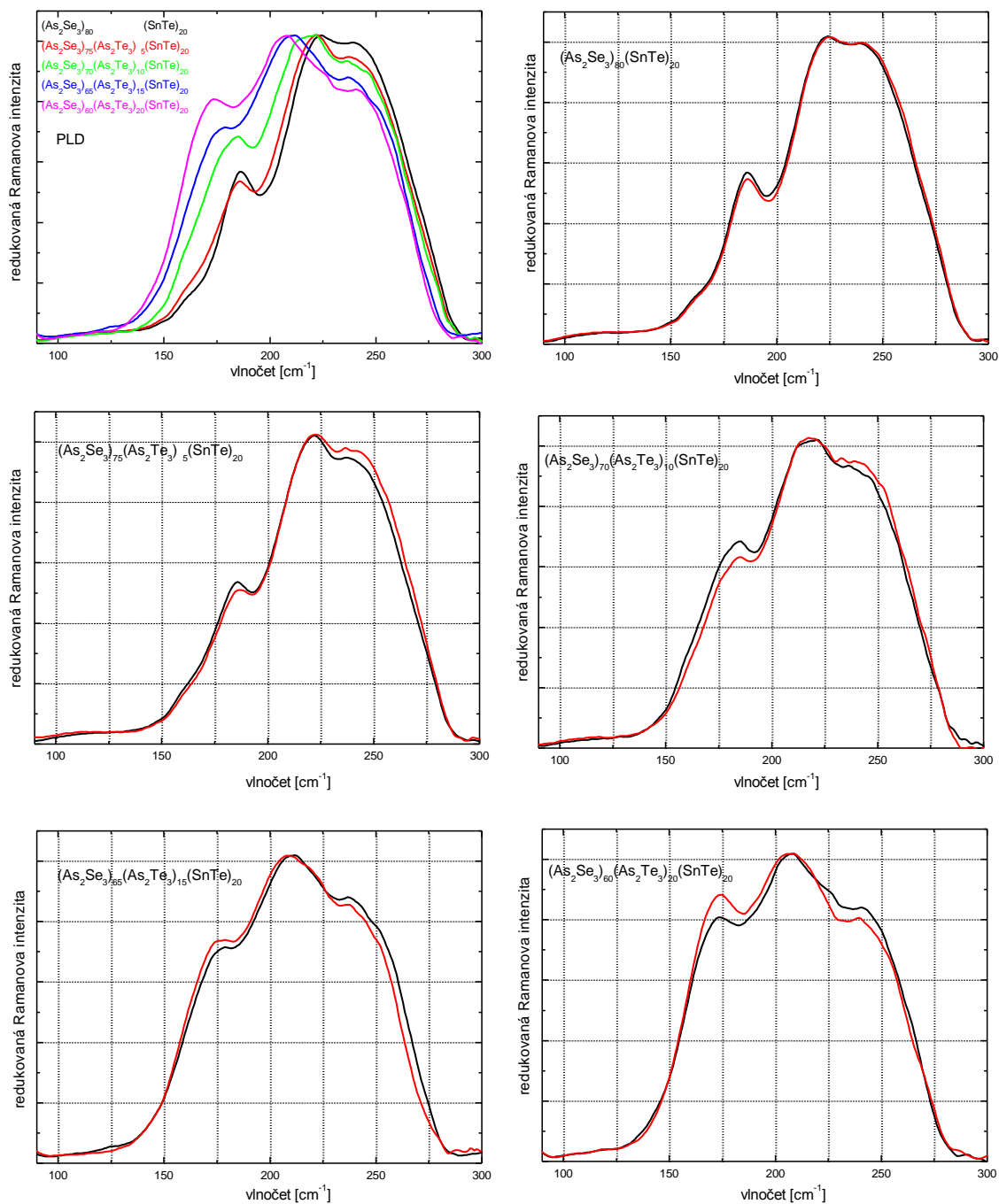


Změny jsou ale malé a Ramanovy pásy se překrývají s dalšími pásy (tvořící rameno pásu). Jednoznačný výklad si vyžádá další studie.

2. případ: x [As₂Te₃] = 15; 20

Při vyšším obsahu As₂Te₃ (x = 15; 20) stoupá po expozici hodnota indexu lomu a klesá hodnota E_g^{opt} , což je v souladu s Mossovým pravidlem. Ramanovy pásy As₄Se₃ mají po expozici nižší intenzitu. Ramanovy pásy vibrací Te-Te, SnSe₂, Se-Te, které se překrývají, mají naopak intenzitu vyšší. V tomto případě se systém podobá systému As₅₇Se₄₃, ve kterém Ramanovy pásy As₄Se₃ snižují po expozici svoji intenzitu. Lze předpokládat, že při vyšší koncentraci As₂Te₃ je větší podíl As₂Te₃ transformován při tvorbě skla na As₂Se₃ a vznikají struktury typu As₂(Se,Te)₃. Ty jsou ale z části disociovány na As₄Se₃ a po expozici je disociace snižována. Změny Ramanových pásů jsou však malé a výklad je proto pouze kvalitativní a vyžádá si další studii.

Na základě srovnání s fotoindukovanými změnami podobných chalkogenidových systémů předpokládáme, že přítomnost cínu v tenkých vrstvách může působit jako stabilizační prvek vůči změnám způsobeným expozicí zářením a změnám způsobeným teplotami. Malé fotoindukované změny propustnosti a struktury skel a tenkých vrstev naznačují, že by mohla být vhodná pro přípravu optických členů, protože se působení záření nemění jejich vlastnosti a struktura.



Obr. 75: Ramanova spektra PLD tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$. Černá křivka – spektrum čerstvě deponované vrstvy, červená křivka – spektrum vrstvy po expozici zářením.

6.3 Tenké amorfní vrstvy připravené metodou vakuového napařování

Tenké amorfní vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování popsanou v kapitole 4.8.1 postupem popsaným v experimentální části (5.1.6). Vrstvy byly na pohled homogenní bez viditelných nehomogenit, jakými mohou být například kapky nebo zbytky původního materiálu.

6.3.1 EDX mikroanalýza

Čerstvě deponované tenké vrstvy byly stejně jako objemová skla podrobeny EDX mikroanalýze ke stanovení složení a ve spojení s elektronovým mikroskopem také ke zjištění povrchových nehomogenit, krystalické fáze případně fázových separací. Tloušťka tenkých vrstev stanovená Swanepoelovou metodou z transmisních spekter a metodou spektrální elipsometrie se pohybuje od 1074 nm do 1395 nm.

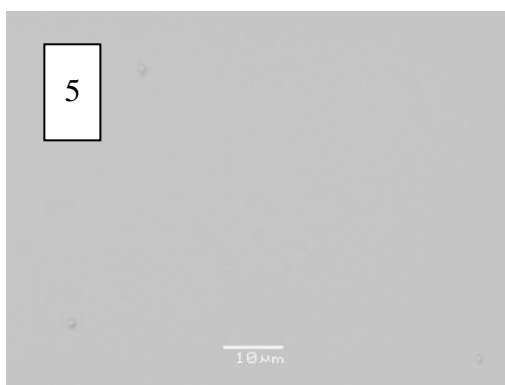
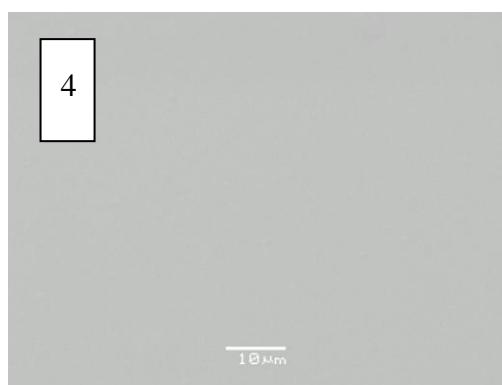
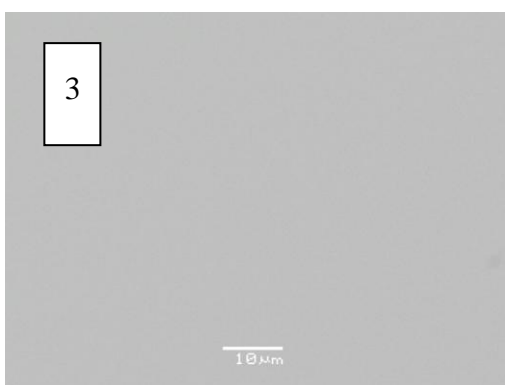
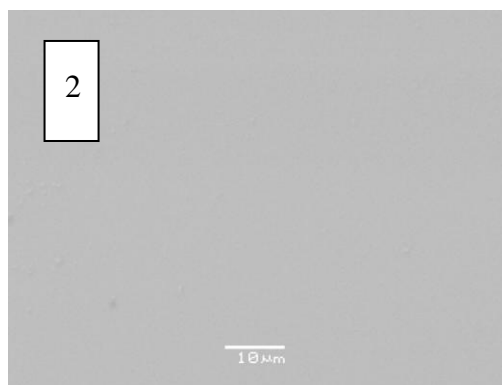
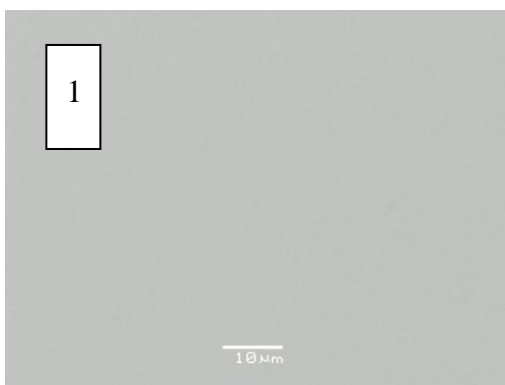
V tabulce 16 jsou uvedena molární složení jednotlivých vrstev, jejich srovnání s původním objemovým sklem a s teoreticky navažovaným složením.

Tabulka 16: Složení tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

	x = 0			x = 5			x = 10			x = 15			x = 20		
	teor	bulk	TE	teor	bulk	TE	teor	bulk	TE	teor	bulk	TE	teor	bulk	TE
As	36,5	36,2	40,6	36,5	34,7	44,2	36,5	34,6	42,0	36,5	36,9	45,3	36,5	37,1	43,6
Se	54,5	55,0	53,8	51,0	52,9	49,0	48,0	49,5	46,5	44,5	44,5	41,6	41,0	40,0	41,2
Sn	4,5	4,4	0,23	4,5	4,6	0,31	4,5	4,3	0,18	4,5	4,4	0,24	4,5	4,3	0,16
Te	4,5	4,4	5,31	8,0	7,7	6,4	11,0	11,6	11,3	14,5	14,2	12,9	18,0	18,6	15,1

Z EDX mikroanalýzy je patrné, že složení vakuově napařených tenkých vrstev neodpovídá složení výchozího objemového skla. Při vakuovém napařování došlo patrně k odpaření materiálu obsahující $As_2(Se_xTe_{1-x})_3$ a nedošlo k depozici části výchozího materiálu obsahujícího Sn. Připravené tenké vrstvy tak mají svým složením pravděpodobně blíže k systému As-Se-Te s podstechiometrií telluru.

Na snímcích vakuově napařených tenkých vrstev ze skenovacího elektronového mikroskopu (Obr. 76) nebyly zjištěny žádné povrchové nehomogenity, fázová separace či přítomnost krystalické fáze.



Obr. 76: Snímek ze SEM vakuově napařených tenkých vrstev

1 - $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$

2 - $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$

3 - $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$

4 - $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$

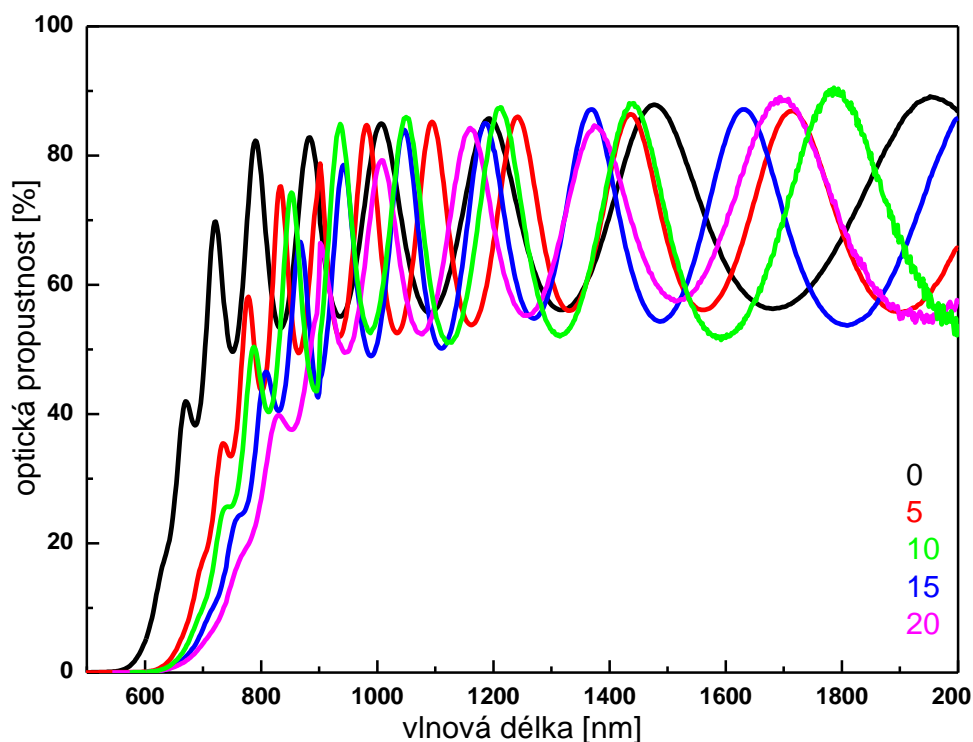
5 - $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$

6.3.2 Optické vlastnosti vakuově napařených tenkých vrstev

Čerstvě deponované vakuově napařené tenké vrstvy byly studovány v blízké infračervené oblasti elektromagnetického spektra, tj. v oblasti krátkovlnné absorpční hrany.

6.3.2.1 Optická propustnost

Metodami popsanými v kapitolách 4.6 a 5.2.1 byla stanovena optická propustnost tenkých vrstev (Obr. 77).

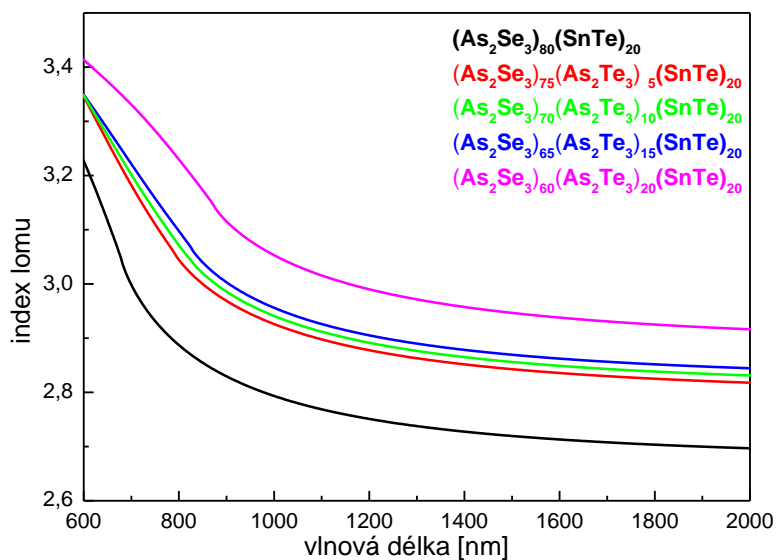


Obr. 77: Optická propustnost čerstvě deponovaných vakuově napařených tenkých vrstev systému $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$

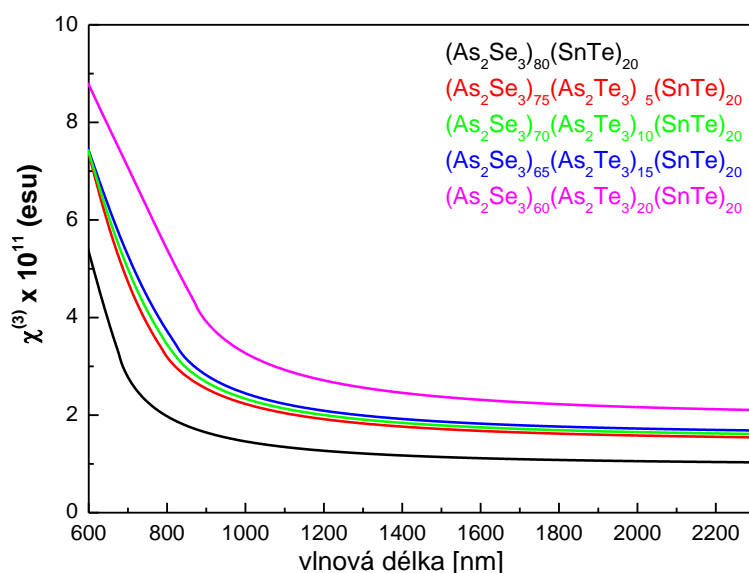
Z obr. 77 je patrný posuv oblasti optické propustnosti tenkých vrstev směrem k delším vlnovým délkám s rostoucím obsahem telluru. To souvisí se snížením šířky zakázaného pásu, ke kterému dochází při předpokládané substituci selenu tellurem. Transmisní spektra mají charakteristický interferenční charakter. K interferencím dochází při průchodu záření s vlnovou délkou srovnatelnou s tloušťkou vrstvy.

6.3.2.2 Index lomu

Metodou spektrální elipsometrie byly stanoveny spektrální závislosti indexu lomu tenkých vrstev (Obr. 78), ze kterých byly vypočítány spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu $\chi^{(3)}$ uvedené na obr. 79.



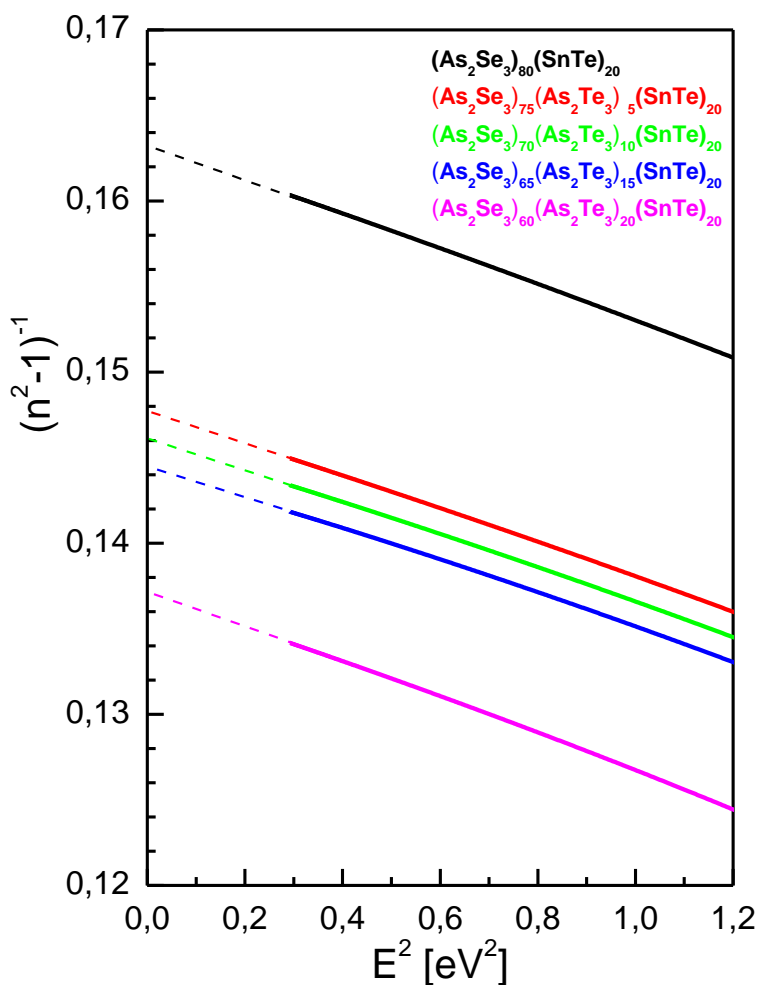
Obr. 78: Spektrální závislost indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$



Obr. 79: Spektrální závislost nelineárního koeficientu indexu lomu $\chi^{(3)}$ vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

Index lomu se v souladu s Cauchyho modelem v oblasti vysoké propustnosti příliš nemění, disperze je nízká. V oblasti krátkovlnné absorpční hrany index lomu roste.

Linearizací závislosti indexu lomu na energii záření byly podle Wemple-DiDomenicovy metody [19] stanoveny hodnoty indexu lomu n_0 , energie lineárního oscilátoru E_0 , disperzní energie E_d , nelineárního koeficientu indexu lomu $\chi^{(3)}$ a relativní permitivity ε_r pro energii blížící se nule. Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 17.



Obr. 80: Závislosti $(n^2-1)^{-1}$ na druhé mocnině energie záření podle Wemple-DiDomenica vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

Tabulka 17: Optické parametry čerstvě deponovaných vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$.

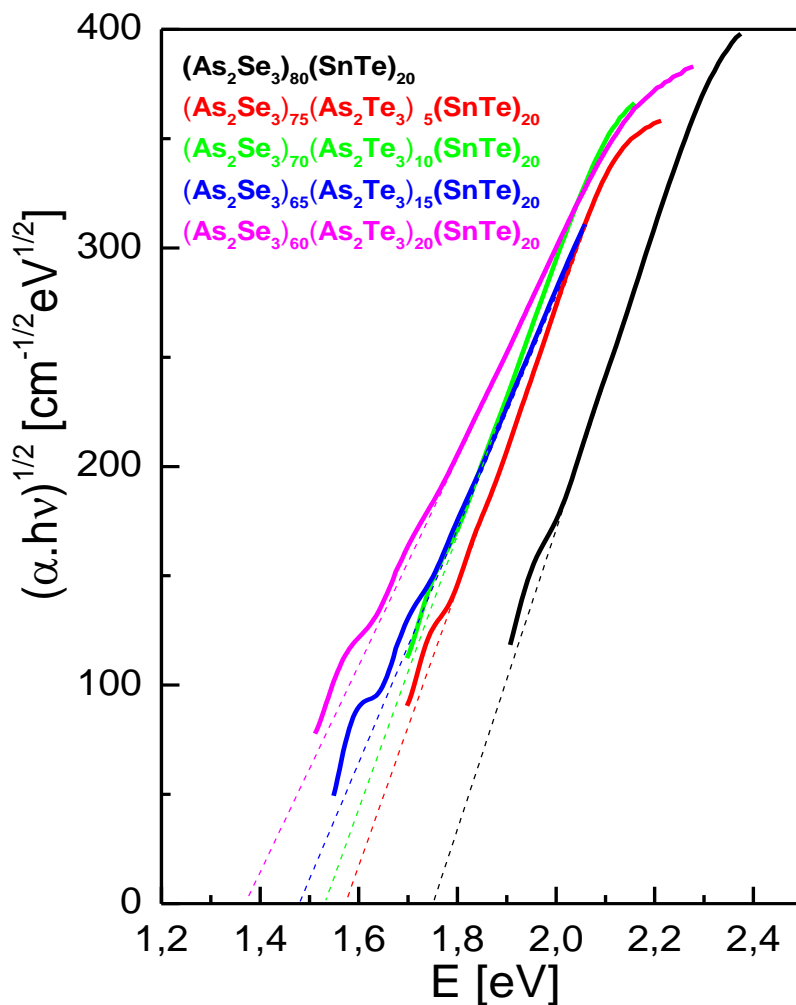
složení vrstvy	n_0	ε_r	E_0 [eV]	E_d [eV]	$\chi^{(3)}$ (esu). 10^{12}
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	2,67	7,12	4,0	24,3	9,6
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	2,78	7,76	3,9	26,4	14,2
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	2,80	7,84	3,9	26,7	14,9
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	2,82	7,92	3,9	27,1	15,6
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	2,88	8,28	3,6	26,4	19,2

Z obr. 80 a tabulky 17 je patrné zvýšení indexu lomu s předpokládaným rostoucím obsahem As_2Te_3 v tenkých vrstvách. To je způsobeno zvýšením obsahu těžkých dobře polarizovatelných atomů Te a také snížením šířky zakázaného pásu, která byla stanovena Taucovou metodou (Obr. 81). Takto stanovené hodnoty optické šířky zakázaného pásu jsou uvedeny v tabulce 18. Šířka zakázaného pásu klesá od 1,75 eV pro $x = 0$ k 1,37 eV pro $x = 20$. Energie lineárního oscilátoru, která souvisí s šířkou zakázaného pásu pro přímé přechody, se snižuje z hodnoty 4,0 eV k hodnotě 3,6 eV. Disperzní energie se příliš

Tabulka 18: Šířka zakázaného pásu čerstvě vakuově napařených vrstev stanovena Taucovou metodou

složení vrstev	E_g^{opt} [eV]
$(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$	1,75
$(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$	1,58
$(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$	1,53
$(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$	1,48
$(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$	1,37

nemění se složením a její hodnota se pohybuje okolo 26,5 eV. Nelineární koeficient indexu lomu $\chi^{(3)}$ roste stejně jako index lomu a nabývá hodnot od $9,6 \times 10^{-12}$ esu pro $x = 0$ do $19,2 \times 10^{-12}$ esu pro $x = 20$.



Obr. 81: Stanovení šířky zakázaného pásu Taucovou metodou vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

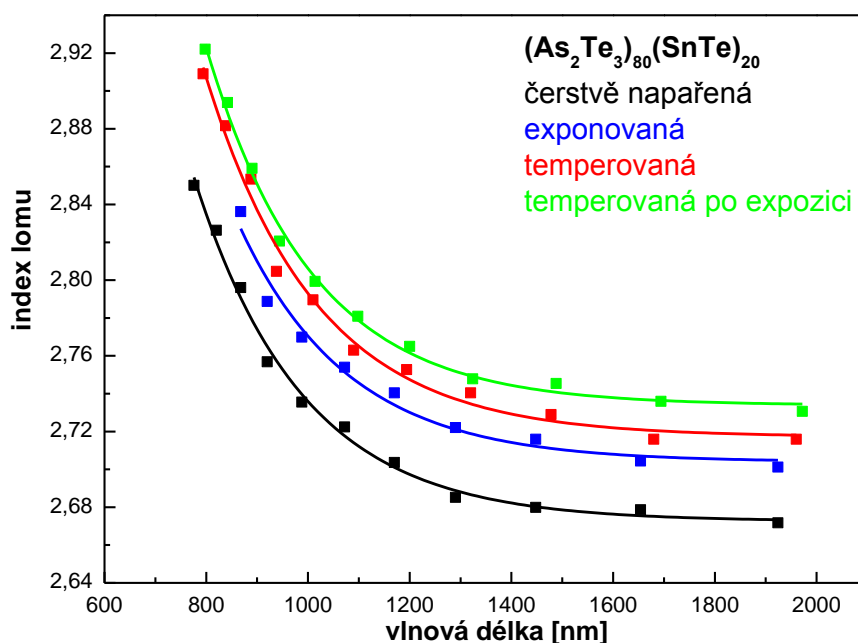
6.3.3 Opticky a teplotně indukované změny vlastností vakuově napařených tenkých vrstev

Opticky a teplotně indukovaných změn vakuově napařených tenkých vrstev bylo docíleno postupem popsáním v experimentální části (5.1.6). Stejně jako PLD tenkých vrstev byla pro každé složení připravena a studována vrstva čerstvě napařená, exponovaná zářením Xe lampy, temperovaná v blízkosti T_g a vrstva temperovaná po expozici. Následně byly měřeny změny optické propustnosti, ze kterých byly stanoveny změny indexu lomu, koeficientu $\chi^{(3)}$ a dalších základních optických parametru

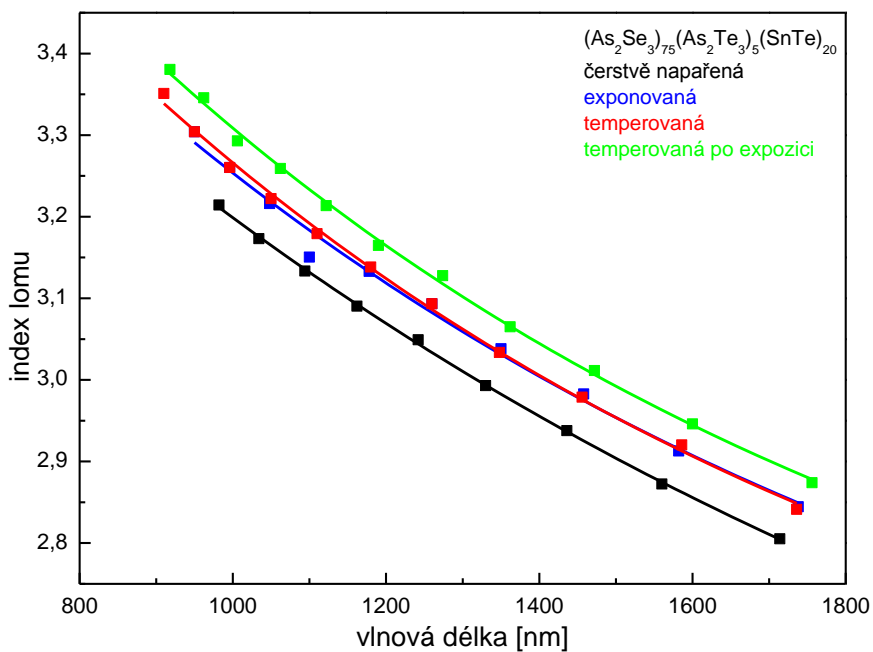
vypočtených podle Wemple-DiDomenicova modelu. Dále byly studovány změny struktury Ramanovou spektroskopií po expozici a teplotě.

6.3.3.1 Změna indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev

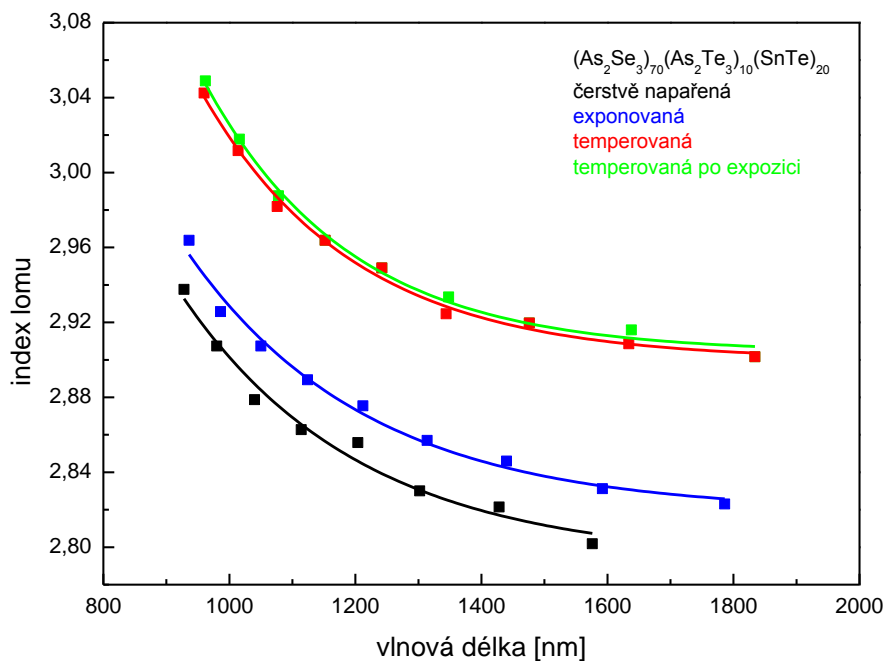
Po expozici vakuově napařených tenkých vrstev došlo k nepatrnému zvýšení hodnot indexu lomu. Po teplotě čerstvě napařených vrstev i vrstev exponovaných v blízkosti T_g , došlo také ke zvýšení hodnot indexu lomu. Změny indexu lomu po teplotě jsou přibližně $\Delta n = 0,1$. To zřejmě souvisí s tím, že čerstvě po napaření je tenká vrstva značně nestabilní, neproběhly ještě všechny reakce při kondenzaci par na chladném substrátu. Teplotě v blízkosti T_g dojde v tenké vrstvě k dokončení těchto reakcí a k ustálení struktury tenké vrstvy. Změny spektrálních závislostí indexu lomu vakuově tenkých vrstev po expozici zářením, teplotě v blízkosti T_g a po teplotě exponovaných vrstev jsou znázorněny na obr. 82-86.



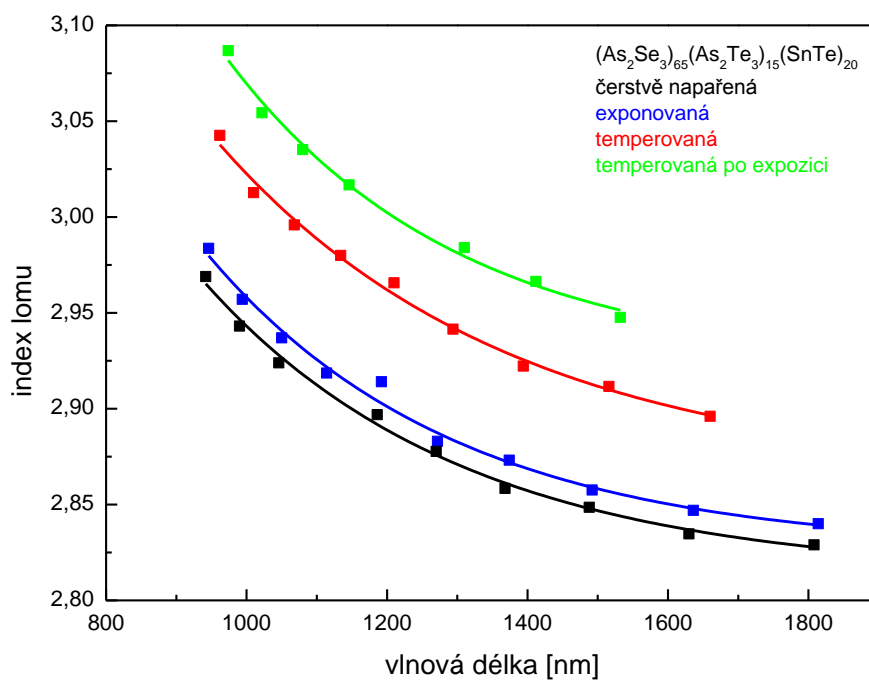
Obr. 82: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$



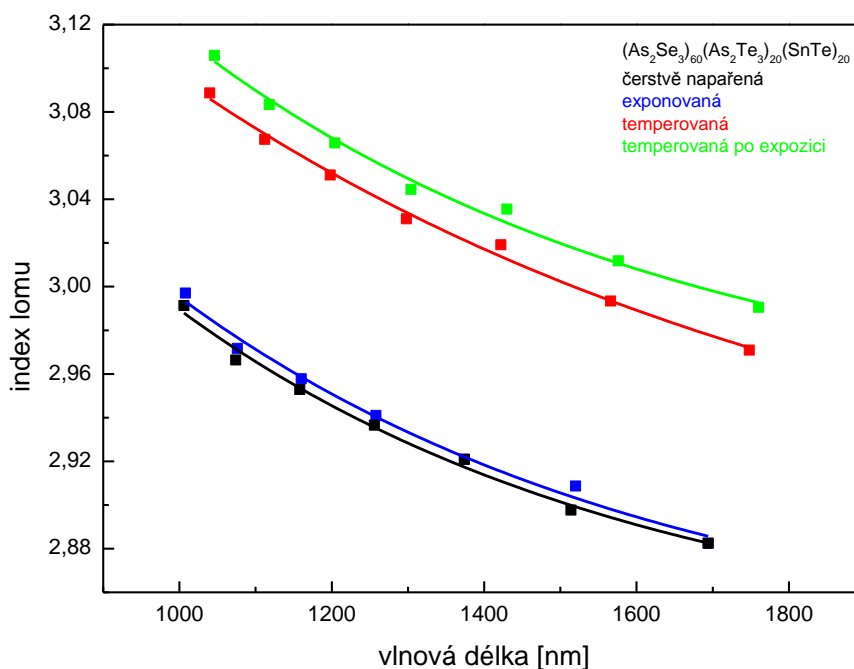
Obr. 83: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$



Obr. 84: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$

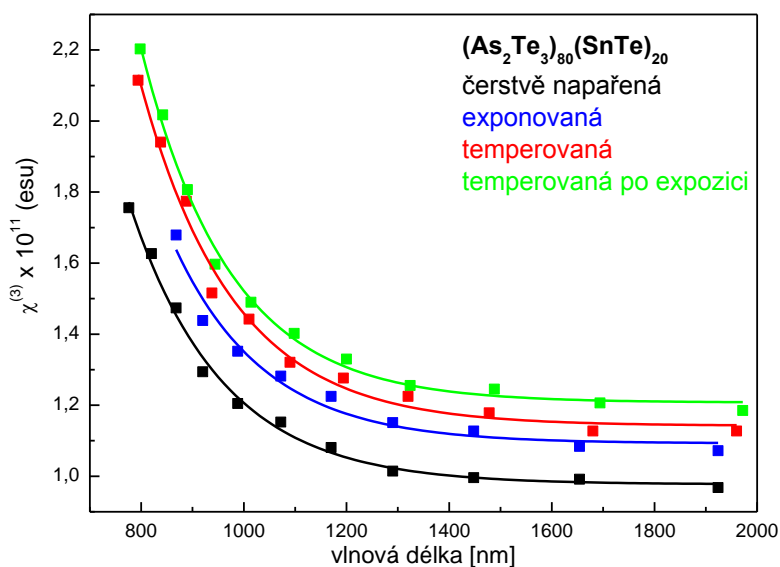


Obr. 85: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$

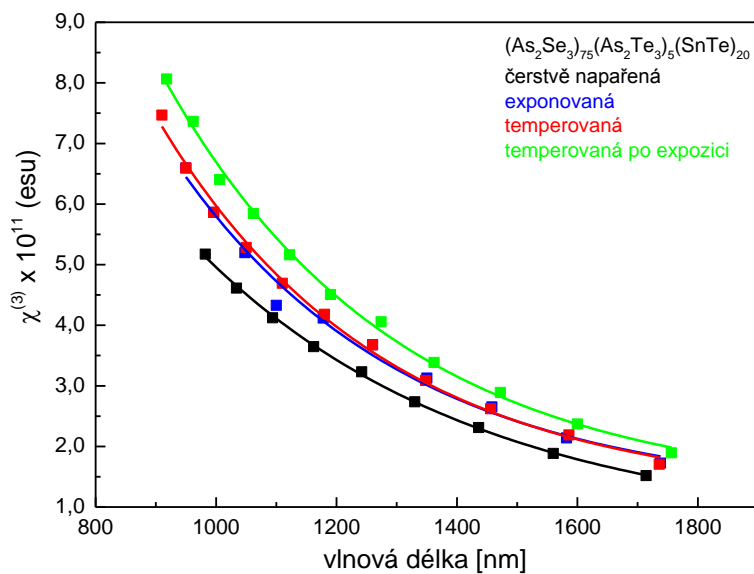


Obr. 86: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$

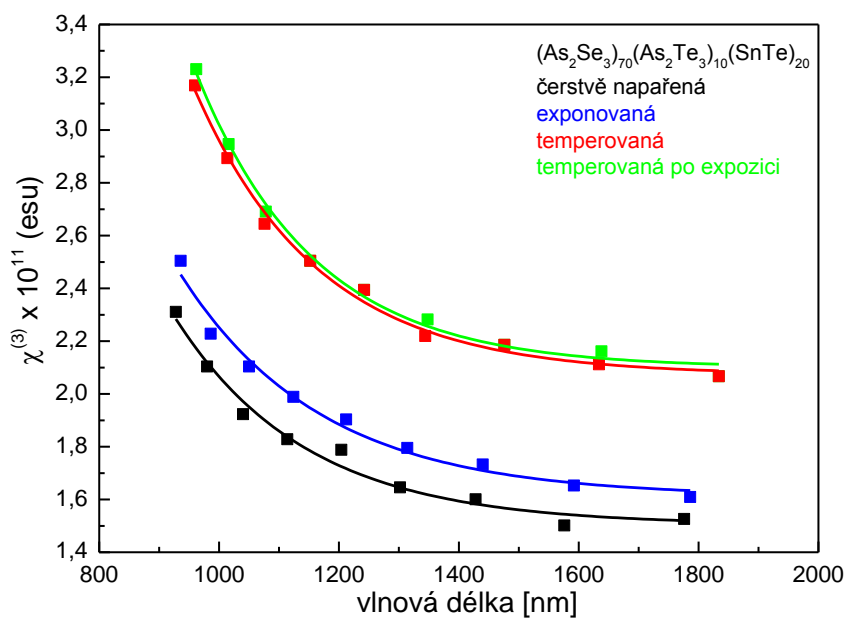
Ve spektrálních závislostech nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu $\chi^{(3)}$ byly pozorovány stejné změny jako v případě spektrálních závislostí indexu lomu. Opět došlo k růstu koeficientu $\chi^{(3)}$ po expozici zářením i teplotaci v blízkosti T_g .



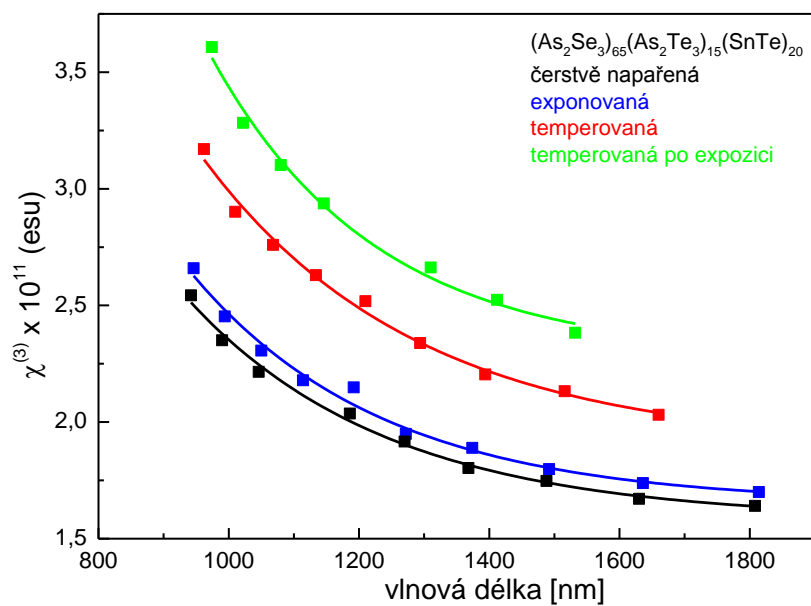
Obr. 87: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu vakuově napařených tenkých vrstev (As₂Se₃)₈₀(SnTe)₂₀



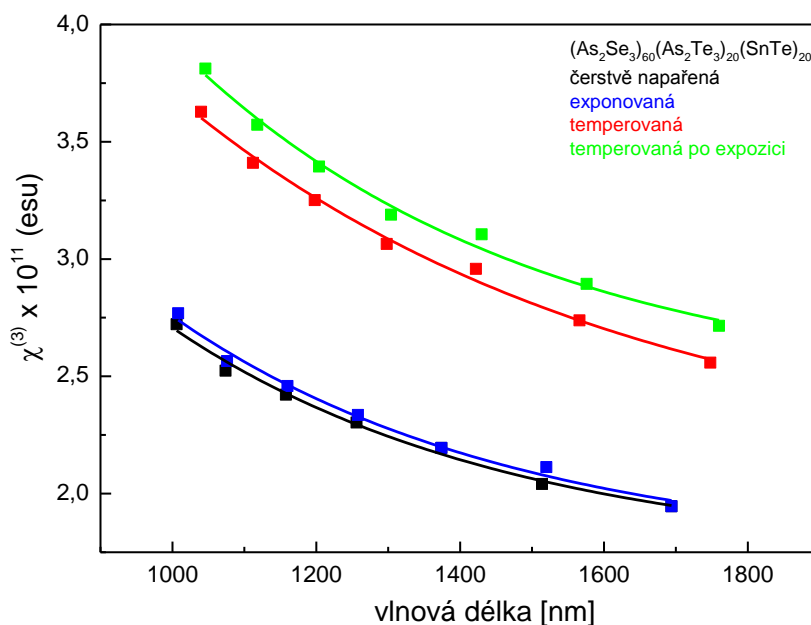
Obr. 88: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu vakuově napařených tenkých vrstev (As₂Se₃)₇₅(As₂Te₃)₅(SnTe)₂₀



Obr. 89: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$



Obr. 90: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$



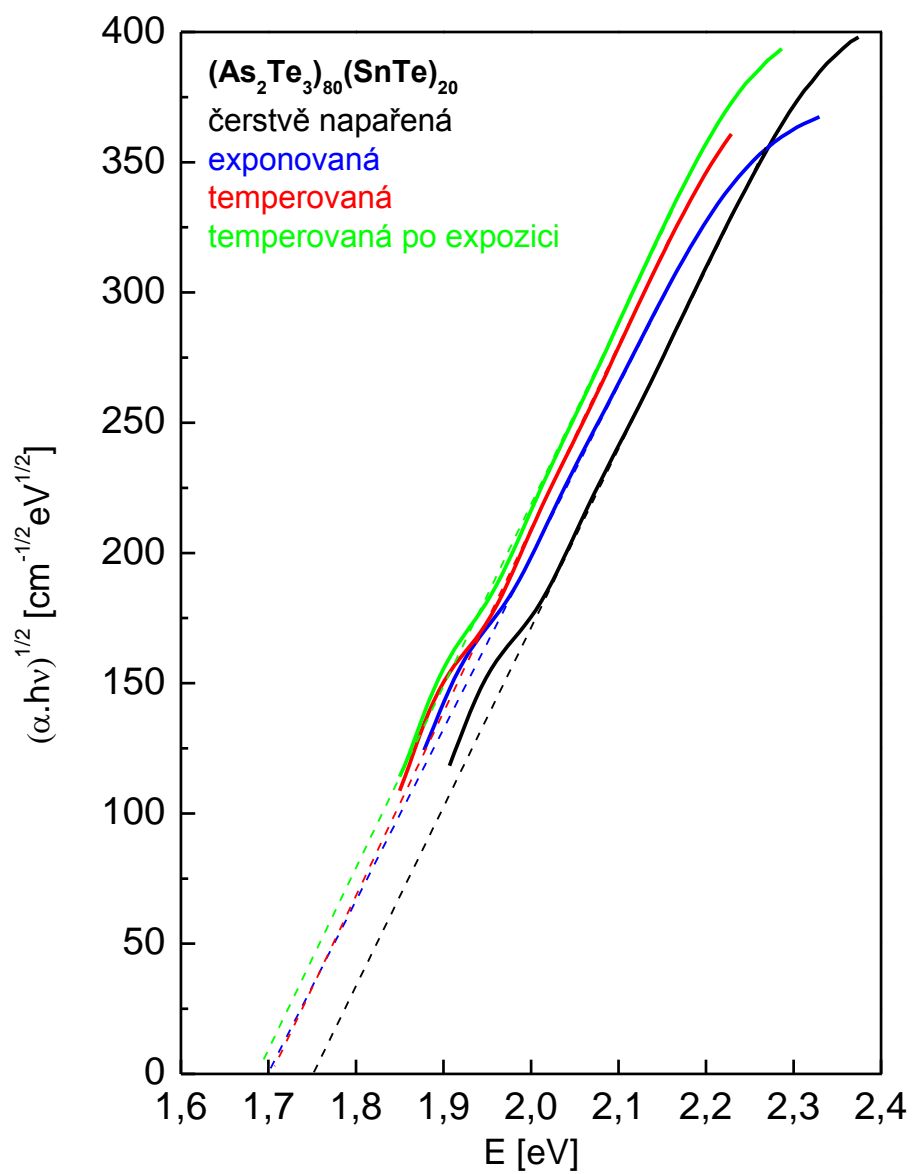
Obr. 91: Opticky a tepelně indukované změny spektrální závislosti nelineárního koeficientu indexu lomu třetího řádu vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$

6.3.3.2 Změna absorpčního koeficientu a šířky zakázaného pásu

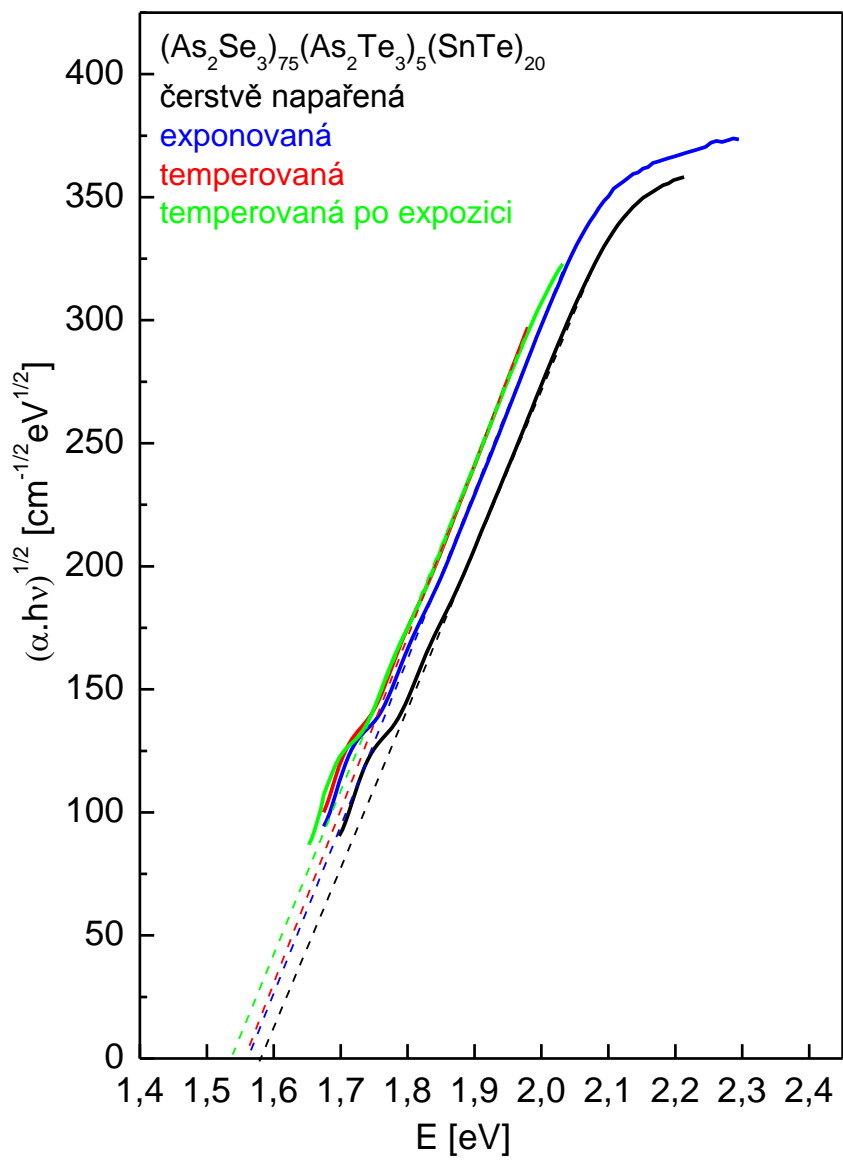
Optická šířka zakázaného pásu vakuově napařených tenkých vrstev se vlivem expozice zářením a operace v blízkosti T_g příliš nemění. Změny v hodnotě E_g^{opt} jsou nepatrné v řádu setin eV (Tabulka 19). Pozorovat lze pouze zvětšení směrnice lineární části Taucových křivek po temperaci tenkých vrstev (Obr. 92-96).

Tabulka 19: Změny optické šířky zakázaného pásu vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$ po expozici zářením, temperaci při T_g a temperaci exponovaných vrstev.

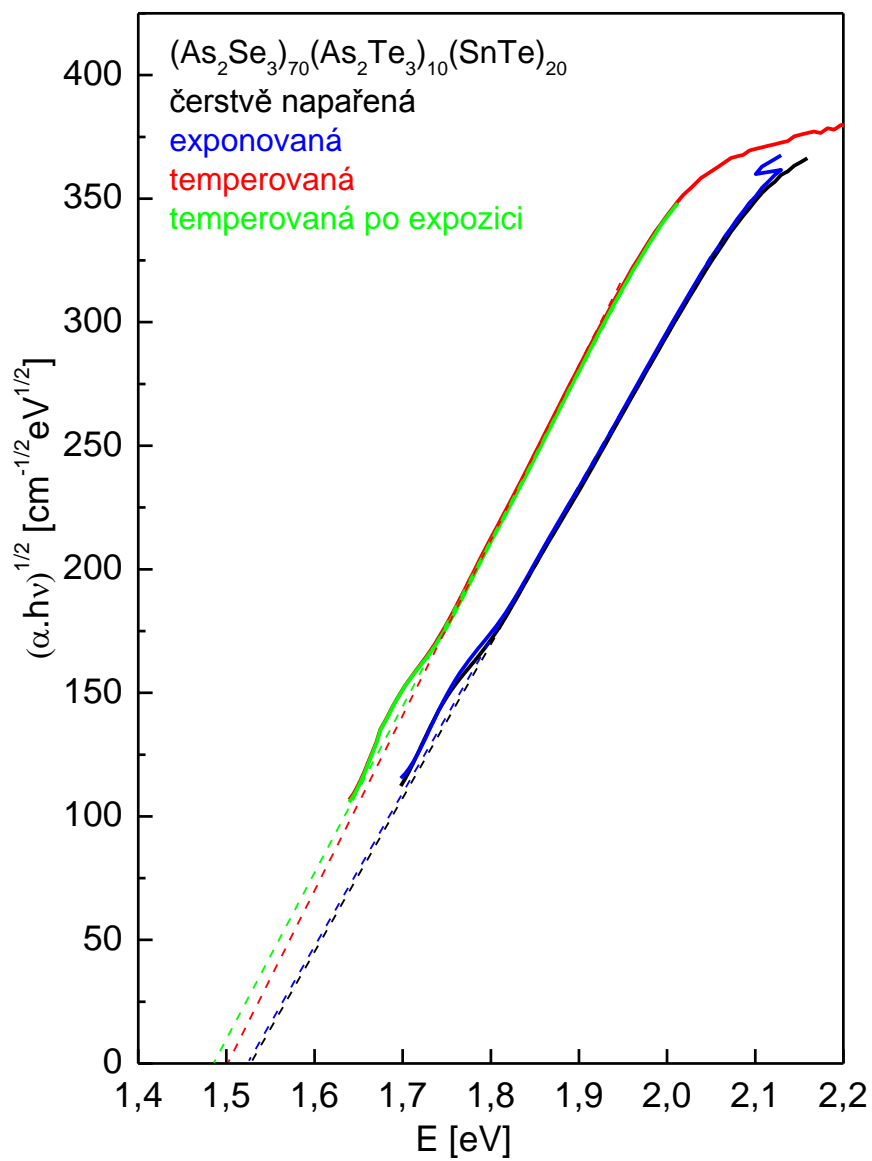
	x = 0	x = 5	x = 10	x = 15	x = 20
čerstvě napařená	1,75	1,58	1,53	1,47	1,39
exponovaná	1,70	1,56	1,52	1,47	1,38
temperovaná	1,70	1,55	1,50	1,47	1,38
temp. po expozici	1,68	1,54	1,49	1,46	1,37



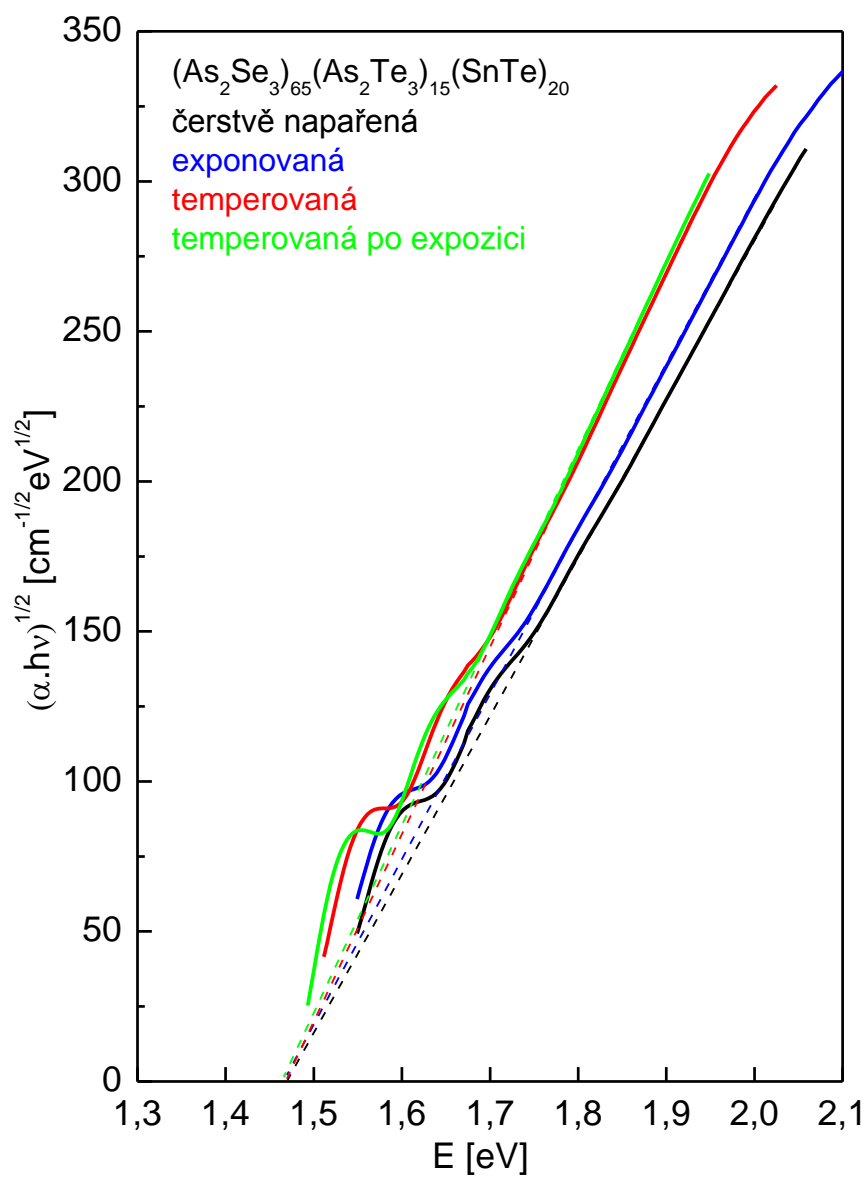
Obr. 92: Změna závislosti absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucův vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{80}(SnTe)_{20}$



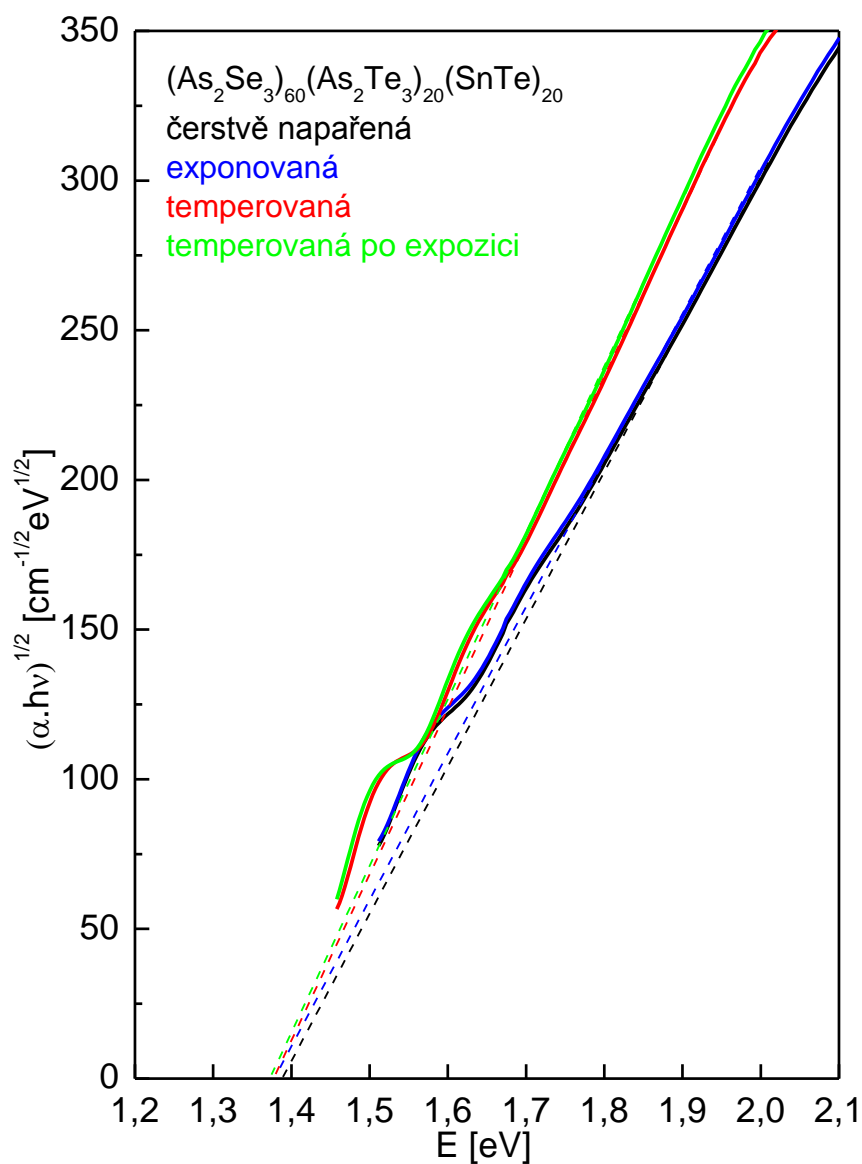
Obr. 93: Změna závislosti absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucův vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{75}(As_2Te_3)_5(SnTe)_{20}$



Obr. 94: Změna závislosti absorpčního koeficientu na energii záření podle Tauců vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{70}(As_2Te_3)_{10}(SnTe)_{20}$



Obr. 95: Změna závislosti absorpčního koeficientu na energii záření podle Taucce vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{65}(As_2Te_3)_{15}(SnTe)_{20}$



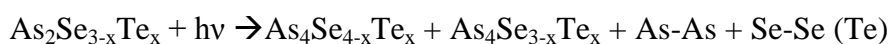
Obr. 96: Změna závislosti absorpčního koeficientu na energii záření podle Tauců vakuově napařených tenkých vrstev $(As_2Se_3)_{60}(As_2Te_3)_{20}(SnTe)_{20}$

6.3.3.3 *Struktura vakuově napařovaných tenkých vrstev a její fotoindukované změny*

Struktura vakuově napařených tenkých vrstev byla stejně jako v případě objemových skel a PLD tenkých vrstev studována metodou Ramanovy spektroskopie v rozsahu Ramanova posuvu 100 cm^{-1} až 300 cm^{-1} (Obr. 97). Také u vakuově napařených vrstev byla provedena Gammon Shukerova redukce a následná normalizace spekter na stejnou hodnotu maxima.

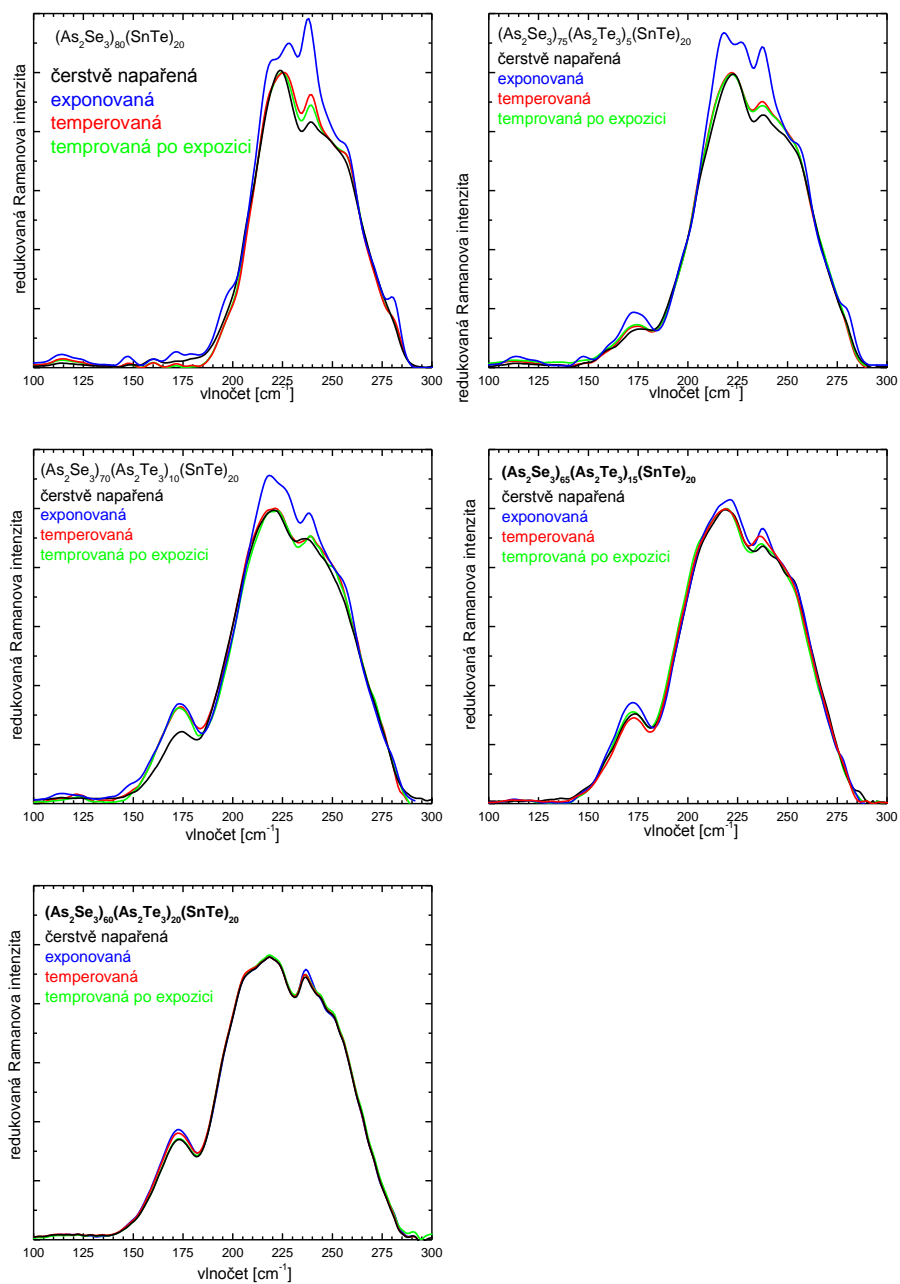
Z EDX analýzy vyplývá, že vakuově napařené tenké vrstvy téměř neobsahují cín, podobají se tedy systému As-Se-Te s podstechiometrií chalkogenu. V Ramanových spektrech čerstvě napařených vrstev je patrný široký pás s maximem u 224 cm^{-1} odpovídající vibracím pyramid AsSe_3 [31,41,42,44,46,81,82], který se s přísávkou As_2Te_3 posouvá k nižším vlnočtům. S přísávkou As_2Te_3 se také objevuje pás u 173 cm^{-1} , který jsme v případě objemových skel (6.1.3) přiřadili vibracím vazeb Te-Te [51]. Pro všechna složení je patrný pás $236\text{--}240\text{ cm}^{-1}$, který může odpovídat vibracím vazeb Se-Se [51] a/nebo As_4Se_3 [84] v případě vrstev s nízkou koncentrací Te.

Expozicí vakuově napařených tenkých vrstev rostou pásy u 114 cm^{-1} (As-As, Se_8) [31], 147 cm^{-1} (As_4Se_4) [31], 160 cm^{-1} (Te-Te) [51], 173 cm^{-1} (Se-Te) [51], 198 cm^{-1} (As_4Se_3) [85], 228 cm^{-1} (As-As v a-As) [44], 238 cm^{-1} (As_4Se_3) [85], Se_n [31,80], 256 cm^{-1} (As_4Se_3) [81,84,85], (Se_8) [51,82], 280 cm^{-1} (As_4Se_3 , Se_8) [85] a 219 cm^{-1} . Pás u 219 cm^{-1} předpokládá i vznik strukturních jednotek $\text{As}_4\text{Se}_2\text{Te}$ [51,82].



Temperací tenkých vrstev v blízkosti T_g se intenzity pásu vrací zpět.

S přísávkou As_2Te_3 se vrstvy stávají méně citlivé vůči fotoindukovaným změnám, což je výhodné pro potenciální aplikace v oblasti IČ optiky. Vrstvy se stávají stabilnějšími vůči změnám způsobených zářením.



Obr. 97: Opticky a tepelně indukované změny Ramanových spekter vakuově napařených tenkých vrstev systému $(As_2Se_3)_{80-x}(As_2Te_3)_x(SnTe)_{20}$

7. Závěr

V předložené dizertační práci byla studována chalkogenidová skla a chalkogenidové tenké vrstvy systému $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3\text{-SnTe}$. Složení objemových skel i tenkých amorfních vrstev připravených metodou PLD bylo v dobré shodě s teoreticky vypočteným složením. Amorfní charakter objemových skel a tenkých vrstev byl potvrzen RTG difrakcí a elektronovou mikroskopií. Teplota skelného přechodu byla stanovena od $185\text{ }^\circ\text{C}$ pro skla o složení $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}(\text{SnTe})_{20}$ do $159\text{ }^\circ\text{C}$ pro složení $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{60}(\text{As}_2\text{Te}_3)_{20}(\text{SnTe})_{20}$. Kritéria teplotní stability skel stanovená z hodnot teploty skelného přechodu, teploty krystalizace a teploty tání potvrdila dobrou stabilitu skel a nízkou tendenci ke krystalizaci.

S rostoucím obsahem As_2Te_3 v objemových sklech a tenkých vrstvách docházelo ke zmenšení šířky zakázaného pásu a k posunu krátkovlnné absorpční hrany směrem k delším vlnovým délkám. U tenkých vrstev došlo také ke zvýšení hodnot indexu lomu a jeho nelineárního koeficientu $\chi^{(3)}$ s rostoucím obsahem As_2Te_3 . Energie lineárního oscilátoru klesala s klesající hodnotou šířky zakázaného pásu. Disperzní energie se změnila jen nepatrně.

Analýzou Ramanových spekter objemových skel a tenkých vrstev bylo zjištěno, že objemová skla a tenké vrstvy připravené metou PLD mají téměř totožnou strukturu, kterou tvoří převážně trigonální pyramidy AsSe_3 , AsTe_3 a směsné pyramidy $\text{AsSe}_{3-x}\text{Te}_x$ ($x = 1, 2$). Dále pak molekuly As_4Se_3 , SnSe a SnSe_2 . Byla prokázána i přítomnost homopolárních vazeb chalkogenových prvků Se-Se, Te-Te. Lze tedy říci, že metoda PLD je velmi vhodná pro přípravu tenkých vrstev o stejném složení jako má výchozí materiál objemového skla.

Optické vlastnosti a struktura tenkých amorfních vrstev byly studovány po expozici zářením Xe lampy a po temperaci při teplotě $T_g - 20\text{ }^\circ\text{C}$. Po expozici PLD vrstev došlo u vrstev s 0%, 5% a 10% As_2Te_3 k poklesu hodnot indexu lomu i jeho nelineárního koeficientu $\chi^{(3)}$, zatímco u vrstev s obsahem As_2Te_3 15% a 20% došlo po expozici ke zvýšení hodnot indexu lomu i koeficientu $\chi^{(3)}$. Po temperaci čerstvě deponovaných i exponovaných PLD tenkých vrstev došlo ke zvýšení hodnot indexu lomu a jeho nelineárního koeficientu u všech složení vrstev. Domníváme se, že je toto odlišné chování vrstev s nižším a vyšším obsahem As_2Te_3 způsobeno odlišnou strukturou vrstev a přítomností odlišných strukturních jednotek, které byly pozorovány v Ramanových

spektrech a v RTG difraktogramech zakrystalovaných vzorků. Jednalo se o přítomnost SnSe₂ v objemových sklech a tenkých vrstvách s nižším obsahem As₂Te₃ (0%, 5% a 10%) a přítomnost SnSe s malým množstvím SnSe₂ pro složení s 15% a 20% As₂Te₃.

Změny hodnot optických parametrů se složením a jejich změny po expozici a teplotě v blízkosti T_g jsou menší než v případě systému As₂Se₃-As₂Te₃ bez přítomnosti cínu. Lze tedy říci, že jeho přítomnost funguje jako jakýsi stabilizační prvek vůči změnám optických vlastností se změnou složení nebo vůči změnám způsobeným okolními podmínkami jako např. působením záření nebo vyšších teplot.

Studovaná skla a jejich tenké vrstvy mohou být díky své dobré termické stabilitě použita jako např. matrice pro dotaci prvky vzácných zemin, materiál membrán iontově selektivních elektrod, materiály v oblasti IČ optiky a optoelektroniky. Tenké vrstvy mohou být úspěšně aplikovány jako materiály v aktivních a pasivních optických členech s využitím v IČ oblasti a díky své odolnosti vůči fotoindukovaným jevům i v prostředí s vysokou intenzitou působícího záření.

Literatura:

- [1] Volf, M.B., Chemie skla, Praha : SNTL (1978).
- [2] Frumar, M., Chemie pevných látek I, Pardubice : VŠCHT Pardubice (1992).
- [3] Mora, M.T., Chalcogenide Glasses v knize Thorpe M.F. a Mitkova M.I., Amorphous Insulators and Semiconductors, Kluwer Academic Publishers, (1997) str. 45-69.
- [4] Zarzycki, J., Materials Science and Technology vol.9. Weinheim VCH, (1991).
- [5] Mott, N.F. a Davis, E.A., Elektronové procesy v nekrytalických látkách. Praha, Jednota československých matematiků a fyziků (1974).
- [6] Jenkins, F. A. a White, H. E., Fundamentals of Optics, 4th Ed. New York, McGraw-Hill (2001).
- [7] Rawson, H., Properties and Applications of Glass. Amsterdam, Elsevier (1980).
- [8] Singh, J., Optical Properties of Condensed Matter. Chichester, John Wiley & Sons Ltd. (2006).
- [9] Tauc, J., Amorphous and Liquid Semiconductors, New York, Plenum, (1974).
- [10] Enc. of Applied Physics, Weinheim, VCH Publisher, (1996).
- [11] Lee, P.A. a Said, G. J., Phys. D. 2, (1968), str. 837-843.
- [12] Evans, B.L. a Hazelwood, R.A., J. Phys. D. 2, (1969) str. 1507-1516.
- [13] Fayek, S.A., Balboul, M.R. a Marzouk, K.H., Thin Solid Films 515 (2007), str. 7281-7285.
- [14] Ležal, D. a Macko, P., Nekryštalické polovodiče, Bratislava, Alfa (1988).
- [15] Hilton, Ray A., Chalcogenide glasses for infrared optics, New York, McGraw-Hill, (2010).
- [16] Henrion, W., Amorphous semiconductors '76, Budapešť, Akademiai Kiado (1977).
- [17] Maxwell, J.C., Philosophical Transactions of the Royal Society of London 155 (1864), str. 459-512.
- [18] Cauchy, A.L., Mémoire sur la Dispersion de la Lumière, Praha, Calve (1836).
- [19] Wemple, S. H. a DiDomenico, M., Phys. Rev. B. 3 (1971), str. 1338.
- [20] Frumar, M., a kol., J. Non-cryst. Solids 326-327 (2003), str. 399-404.
- [21] Petrovskii, G.T., J.Non-cryst. Solids 123 (1990), str. 240-249.
- [22] Tichý, L a Tichá, H., J. Optoelecton. Adv. Mat. 4 (2002), str. 381.
- [23] Kolobov, A.V., Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors. Weinheim, Wiley-VCH (2003).
- [24] Seddon, A.B., J.Non-cryst. Solids 184 (1995), str. 44-50.

- [25] Tanaka, K., *J. Non-cryst. Solids* 352 (2006), str. 2580-2584.
- [26] Zakery, A. a Elliot, S.R., *J. Non-cryst. Solids* 330 (2003), str. 1-12.
- [27] Popescu, M.A., *Non-crystalline Chalcogenides*. Dordrecht, Kluwer Academic Publ., (2000).
- [28] Frumar, M., a kol., *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 3 (2001), str. 177-188.
- [29] Vlček, M. a Frumar, M., *J. Non-Cryst. Solids* 97-98 (1987), str. 1223.
- [30] Teteris, J., *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 4 (2002), str. 687.
- [31] Němec, P. a kol., *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004), str. 1253-1258.
- [32] Mitkova, M. v knize P. Boolchand, *Insulating and Semiconducting Glasses*. Singapur, World Scientific Publishers, (2000) str. 813-843.
- [33] Sanghera, J.S. a Aggarwal, I.D., *J. Non-Cryst. Solids* 256-257 (1999), str. 6-16.
- [34] Bornstein, A. a Croitoru, N., *J. Non-Cryst. Solids* 77-78 (1985), str. 1277.
- [35] Andriesh, A.M., *J. Non-Cryst. Solids* 77-78 (1985), str. 1219.
- [36] Vassilev, V. a kol., *Materials Letters* 61 (2007), str. 3676-3678.
- [37] Boycheva, S. a kol., *J. Non-cryst. Solids* 353 (2007), str. 1618-1623.
- [38] Vassilev, V. a kol., *J. Non-cryst. Solids* 351 (2005), str. 299-303.
- [39] King, W.A., Clare, A.G. a LaCourse, W.C., *J. Non-cryst. Solids*. 181 (1995), str. 231-237.
- [40] Ležal, D., a další. *J. Non-Cryst. Solids*. 2003, 326-327.
- [41] Sarsembinov, S.S., a další. *Semicond. Sci. Technol.* 2002, 37.
- [42] Kovanda, V., Vlček, M. a Jain, H., *J. Non-cryst. Solids* 326-327 (2003).
- [43] Abdulhalim, I. a Beserman, R., *Solid State Communications* 64 (1987), str. 951-955.
- [44] Mateleshko, N. a kol., *Chalcogenide Letters* 1 (2004), str. 139-144.
- [45] Kostadinova, O. a kol., *J. Solid State Chemistry* 184 (2011), str. 447-454.
- [46] Mori, T., Onari, S. a Arai, T., *Japanese J. Appl. Phys.* 19 (1980), str. 1027-1031.
- [47] Shimada, T. a kol., *Phys. Rev. Letters* 39 (1977), str. 143-146.
- [48] Lukić, S. a kol. *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 5 (2003).
- [49] Platakis, N. J., *Non-cryst. Solids* 24 (1977), str. 365-376.
- [50] Виноградова, Г.З., *Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах*, Москва, Издательство Наука (1984).
- [51] Mendoza-Galván, A. a kol., *Microelectronic Engineering* 51-52 (2000), str. 677-687.
- [52] Usuki, T. a kol., *J. Non-cryst. Solids* 205-207 (1996), str. 184-188.
- [53] Taylor, P.C., Bishop, S.G. a Mitchel, D.L., *Solid State Communications* 16 (1975).
- [54] Baidakov, L.A. a Strachov, L.P., *JCAL'S'6*, Leningrad (1974) str. 92.

- [55] Ogusu, K. a kol., *J. Non-cryst. Solids* 324 (2003).
- [56] Uemura, O. a kol., *J. Non-Cryst. Solids* 205-207 (1996).
- [57] Majid, M. a Legendere, B. J., *Therm. Analysis*. 54 (1998), str. 963-990.
- [58] Chandrasekhar, H.R., *Physical Review B* 15 (1977).
- [59] An, Ch. a kol., *Inorg. Chem, Communications* 6 (2003), str. 181-184.
- [60] Fukunaga, T. a kol., *Solid State Communications* 38 (1981).
- [61] Mead, D.G. a Irwin, J.C., *Solid State Communications* 20 (1976), str. 885-887.
- [62] Garg, A.G., *J. Phys. C* 19 (1986), str. 3949-3960.
- [63] Smith, A.J., Meek, P.E. a Liang, W.Y., *J. Phys. C* 10 (1977).
- [64] Julien, C. a kol., *Materials Science and Engineering B15* (1992), str. 70-72.
- [65] Julien, C. a kol., *Materials Science and Engineering B15* (1992), str. 70-72.
- [66] Raman, C.V. a Krishnan, K.S., *Nature* 121 (1928), str. 501-502.
- [67] Shuker, R. a Gammon, R.W., *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970), str. 222-225.
- [68] Vaníček, J., *Metody termické analýzy Liberec*, TUL (2005).
- [69] Shánělová, J., *Disertační práce Pardubice*, Univerzita Pardubice (2001).
- [70] Swanepoel, R., *J. Phys. E* 16 (1983), str. 1214-1222.
- [71] Swanepoel, R., *J. Phys. E* 17 (1984), str. 896-903.
- [72] Jellison, G.E. a Modine, F.A., *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), str. 371, 2137.
- [73] Ohring, M., *The Material Science of Thin Films*. San Diego, Academic Press (1992).
- [74] Tverjanovich, A. a Vagizova, E., *J.Non-cryst.Solids* 243 (1999), str. 277-280.
- [75] Málek, J. a Shánělová, J., *J.Non-cryst.Solids* 351 (2005), str. 3458-3467.
- [76] Ramesh, K., Asokam, S. a Gopal, E.S.R., *J.Non-cryst.Solids* 352 (2006), str. 2905-2912.
- [77] Wagner, T., Frumar, M. a Kasap, S.O., *J.Non-cryst.Solids* 256-257 (1999), str. 160-164.
- [78] Černošek, Z., Holubová, J. a Černošková, E., *Solid State Sciences* 5 (2003), str. 1087-1093.
- [79] Usuki, T. a kol., *J.Non-cryst.Solids* 293-295 (2001), str. 799-805.
- [80] Okano, K., Saito, I. a Mine, T., *J.Non-cryst. Solids* 353 (2007), str. 308-312.
- [81] Li, W., *J.Appl.Phys.* 98 (2005).
- [82] Charpentier, F. a kol., *J.Alloys and Compounds* 509 (2011), str. 7330-7336.
- [83] Delaizir, G., *J.Alloys and Compounds* 509 (2011), str. 831-836.
- [84] Ystenes, M., Brockner, W. a Menzel, F., *Vibrational Spectroscopy* 5 (1993), str. 195-204.

- [85] Němec, P. a kol. *Thin Solid Films*. 484 (2005), str. 140-145.
- [86] Nazabal, V. a kol., *Applied Optics* 47 (2008), str. 114-123.
- [87] Lucovsky, G. a Martin, R.M., *J.Non-cryst.Solids* 8-10 (1972), str. 185-190.
- [88] Boscher, N.D. a kol., *Thin Solid Films* 516 (2008), str. 4750-4757.