

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2023

Filip Šešulka

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Interakce elektronového svazku s povrchem chalkogenidových skel
Filip Šešulka

Bakalářská práce
2023

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Filip Šešulka**
Osobní číslo: **C20067**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Interakce elektronového svazku s povrchem chalcogenidových skel**
Téma práce anglicky: **Interaction of the electron beam with the surface of chalcogenide glasses**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Provedte literární rešerši prací věnovaných změnám v chalcogenidových objemových sklech a tenkých vrstvách vyvolaných působením elektronového svazku.
2. Připravte objemové vzorky skel a odpovídající tenké vrstvy systému Ge-Sb-Se, které charakterizujte dostupnými technikami.
3. Na povrchu připravených vzorků vytvořte mikro-útvary působením elektronového svazku v skenovacím elektronovém mikroskopu.
4. Vytvořené útvary charakterizujte z pohledu topografie a optimalizujte podmínky jejich tvorby.

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

Seznam doporučené literatury:
Dle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Petr Knotek, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Jan Smolík, Ph.D.**
Společná laboratoř chemie pevných látek
Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2023**

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

L.S.

prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2023

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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

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

V Pardubicích dne 29. 6. 2023

.....
Filip Šešulka

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Petrovi Knotkovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky, pomoc, čas, a hlavně za trpělivost při psaní této práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Janu Smolíkovi, Ph.D. za zájem, za pomoc v laboratoři, za věcné připomínky a informace k dané problematice. Také bych rád poděkoval kolektivu Společné laboratoře chemie pevných látek.

Na závěr patří mé poděkování také mé rodině a blízkým přátelům za podporu a pomoc během studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce je zaměřena na provedení zápisu do tenké vrstvy chalkogenidového skla $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$ pomocí elektronového svazku za použití skenovacího elektronového mikroskopu. Připravené chalkogenidové sklo a odpovídající tenká vrstva byly charakterizovány vhodnými technikami jako DTA (teplota skelného přechodu – T_g), EDX (chemické složení), DHM a AFM (hrubost a tloušťka tenké vrstvy) a UV/Vis spektroskopie (optická šířka zakázaného pásu – E_g^{opt}). Přímé zápisy elektronovým svazkem vedly ke změnám topografie – tvorba kráterů, a také ke změnám optických vlastností (tmavnutí či světlání) v místě působení elektronů. Vytvořené krátery byly zkoumány hlavně z pohledu jejich hloubky, FWHM (“full width at half maximum”) a plochy řezu a byla úspěšně ověřena reprodukovatelnost jejich tvorby. V rámci této bakalářské práce byl dále sledován vliv změny různých parametrů při zápise elektronovým svazkem na hloubku vytvářených kráterů. Docházelo k růstu hloubky kráterů při zvětšování doby expozice, rostoucí velikosti „*spot size*“, rostoucím urychlovacím napětí či změnou zvětšení (kdy při zvětšení 60000X a času působení 300 s vznikl nejhlubší kráter s hloubkou ≈ 90 nm). Při porovnání křemíkové destičky a podložního mikroskopického sklíčka jako substrátu tenké vrstvy byla pozorována za stejných experimentálních podmínek větší citlivost tenké vrstvy napařené na křemíkové destičce (kdy času působení 300 s vznikl nejhlubší kráter s hloubkou ≈ 160 nm). Tvorba kráterů byla také úspěšně provedena jak na čerstvě napařené, tak i na temperované tenké vrstvě.

KLÍČOVÁ SLOVA: chalkogenidové sklo, Ge-Sb-Se, zápis elektronovým svazkem, mikrokrátery

TITLE

Interaction of the electron beam with the surface of chalcogenide glasses

ANNOTATION

This bachelor's thesis is focused on a direct electron beam writing onto thin film of chalcogenide glass with composition of $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$ using a scanning electron microscope. Prepared chalcogenide glass and corresponding thin film were characterised using DTA (glass transition temperature - T_g), EDX (chemical composition), DHM and AFM (roughness and thickness of thin film) and UV/Vis spectroscopy (optical band gap - E_g^{opt}). Direct electron beam writing led to a topography changes – creation of craters, and to a change of optical properties (darkening and bleaching) in the place of electron action. Created craters were examined from the point of view of their depth, FWHM (“full width at half maximum”) and their cross-sectional area. Reproducibility of their parameters was successfully verified. The influence of various parameters used during electron beam writing on depth of created craters was examined. Crater depth growth occurred with the increase of exposition time, spot size, accelerating voltage or change of magnification (crater with the biggest depth of ≈ 90 nm was obtained for magnification 60000X and exposition time 300 s). Comparison of a silicon plate and an underlying microscopy glass as a substrate for thin film concluded that the used chalcogenide thin film deposited on the silicon plate is more sensitive for same experimental conditions (crater with the biggest depth of ≈ 160 nm was obtained with exposition time 300 s). Craters were successfully created also in both “as prepared” and annealed thin films.

KEYWORDS: chalcogenide glass, Ge-Sb-Se, electron beam writing, microcrater

OBSAH

ÚVOD.....	12
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	14
1.1 Sklo.....	14
1.2 Chalkogenidová skla.....	16
1.2.1 Vlastnosti chalkogenidových skel.....	17
1.2.2 Ternární systém Ge-Sb-Se.....	18
1.3 Elektronová mikroskopie.....	20
1.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM.....	21
1.4 Modifikace vlastností chalkogenidových skel vnějšími vlivy.....	23
1.4.1 Modifikace vlastností elektronovým svazkem.....	23
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	26
2.1 Příprava objemového skla.....	26
2.2 Příprava tenkých vrstev.....	26
2.3 Přímý zápis elektrony.....	27
2.4 Charakterizace vzorků a vytvořených útvarů.....	28
2.4.1 Optická mikroskopie.....	28
2.4.2 UV/Vis spektroskopie.....	28
2.4.3 Digitální holografická mikroskopie (DHM).....	28
2.4.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	29
2.4.5 Diferenční termická analýza (DTA).....	29
2.4.6 Rentgenová energiově disperzní analýza (EDX).....	29
3 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	30
3.1 Charakterizace objemového materiálu.....	30
3.2 Charakterizace připravených tenkých vrstev.....	31
3.2.1 Ověření složení tenké vrstvy.....	31
3.2.2 Určení optické šířky zakázaného pásu tenké vrstvy.....	32
3.2.3 Hrubost povrchu tenké vrstvy.....	32
3.2.4 Tloušťka napařené tenké vrstvy.....	34
3.3 Přímý zápis elektrony.....	34
3.3.1 Vyhodnocení topografie přímých zápisů.....	35
3.3.2 Reprodukovatelnost tvorby zápisů.....	36
3.3.3 Vliv doby expozice na tvorbu kráterů.....	37
3.3.4 Vliv urychlovacího napětí na tvorbu zápisů.....	40

3.3.5	Vliv „ <i>spot size</i> “ (SZ) na tvorbu kráterů.....	41
3.3.6	Vliv zvětšení na tvorbu kráterů.....	42
3.3.7	Vliv substrátu na tvorbu kráterů	43
3.3.8	Vliv tepelné historie tenké vrstvy	44
3.3.9	Změny optických vlastností vyvolané přímým zápisem elektrony	46
4	ZÁVĚR.....	49
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	51

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AFM	Mikroskopie atomárních sil
BSE	Zpětně odražené elektrony
DHM	Digitální holografická mikroskopie
DTA	Diferenční termická analýza
EDX	Rentgenová energiově disperzní analýza
EM	Elektronová mikroskopie
E_g^{opt}	Optická šířka zakázaného pásu
FWHM	„ <i>Full width at half maximum</i> “
SE	Sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SZ	„ <i>Spot size</i> “
T_c	Teplota krystalizace
T_g	Teplota skelné transformace
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
IČ	Infračervené záření

ÚVOD

Skla jsou nepostradatelnými materiály v dnešní době. Mezi skelné materiály patří oxidová skla, která nalézají široké uplatnění jako například předměty denní potřeby (okenní tabule, nápojové obaly atd). Dále existují také speciální druhy skel, jako jsou halogenidová a chalkogenidová skla, která nejsou tak rozšířená jako oxidová skla, avšak jejich vlastnosti jsou pro některé aplikace výhodnější.

Chalkogenidová skla jsou založena na prvcích S, Se a Te, kdy hlavně s prvky 13. až 15. skupiny periodické tabulky tvoří celou řadu různých skel. Hlavní předností těchto skel je obecně propustnost od viditelné až do infračervené oblasti záření. Této vlastnosti se využívá například pro tvorbu vlnodů, čoček či optických vláken pro infračervenou oblast záření (IČ). Další vlastností chalkogenidových skel je jejich citlivost na absorpci elektromagnetického záření. Díky této vlastnosti je možné expozicí například dosáhnout změny fáze chalkogenidového skla, což je základem DVD („*Digital Versatile Disc*“) a CD („*Compact Disc*“) disků. Expozicí chalkogenidového skla primárními elektrony je možné například provádět elektronovou litografii nebo provádět jiné změny vlastností chalkogenidových skel, například k zápisu informací.

Provádění zápisu elektrony přináší řadu výhod a nevýhod oproti provádění zápisů obecně zdrojem elektromagnetického záření. Jednou z výhod je například tvorba menších a přesnějších zápisů. Při expozici povrchu chalkogenidového skla primárními elektrony dochází k interakcím elektronů s materiálem chalkogenidového skla. Tyto interakce mohou v materiálu vyvolat změny fyzikálně-chemické, strukturní či fázové. Mezi typické projevy těchto změn patří světlání/tmavnutí materiálu, tvorba kráterů/čoček na povrchu či krystalizace. Mechanismy těchto změn nejsou prozatím zcela známy, ale existuje řada teorií, jak tyto jevy částečně vysvětlit. Jednou možností je tvorba dvouvrstvy elektrického náboje uvnitř materiálu po expozici primárními elektrony. Dalším vysvětlením je například lokální změna teploty při expozici elektrony apod.

Cílem této bakalářské práce je zápis pomocí zaostřeného elektronového svazku do tenkého filmu chalkogenidového skla $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$. Prvním cílem práce je vhodně charakterizovat připravenou tenkou vrstvu zejména z pohledu hrubosti jejího povrchu a tloušťky. Dalším cílem je vytvoření zápisu působením elektronového svazku za použití skenovacího elektronového mikroskopu a ověření reprodukovatelnosti zápisů. V rámci přímého zápisu elektronovým svazkem je dalším cílem sledovat především vliv změn základních parametrů elektronového svazku a podmínek ve skenovacím elektronovém

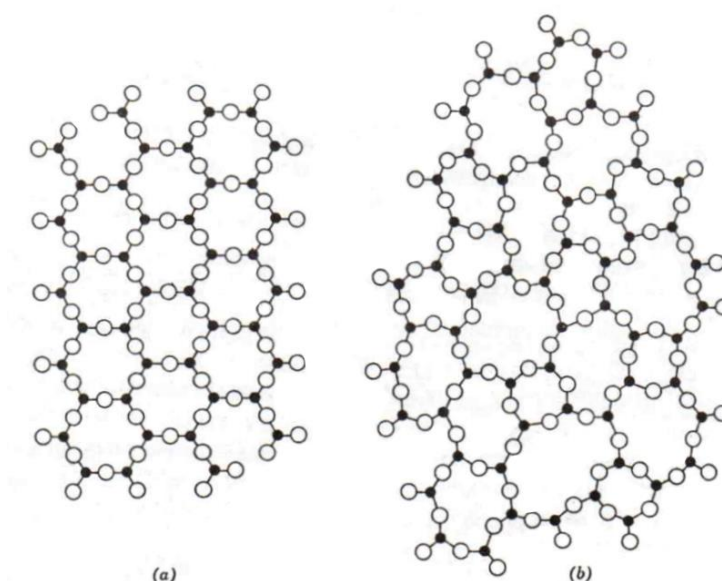
mikroskopu na odezvu tenké vrstvy, tj. vliv doby expozice, urychlovacího napětí, zvětšení či „*spot size*“. Současně je cílem studovat také vliv různých typů substrátů či tepelné historie připravené tenké vrstvy na její odezvu při působení elektronového svazku.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Sklo

Skla patří mezi metastabilní materiály. Jedná se tedy o materiály v termodynamicky nerovnovážném stavu, které však mohou být dlouhodobě kineticky stabilní. Stávají se tedy za okolních podmínek stabilními, pokud jsou vůči jinému metastabilnímu stavu odděleny vysokou energetickou bariérou. Skla lze obecně připravit pomocí rychlé změny okolních podmínek, jako je například změna teploty nebo tlaku [1].

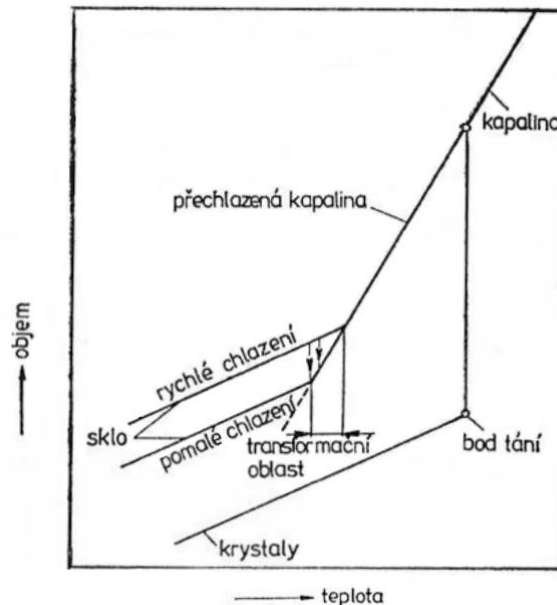
Skla patří mezi amorfní pevné látky, které nemají pravidelné uspořádání struktury na dlouhou vzdálenost. Toto lze názorně ukázat na příkladu SiO_2 , viz Obr. 1. Pro krystalický i amorfní materiál je základní stavební jednotkou $[\text{SiO}_4]^{4-}$. V případě krystalického SiO_2 jsou vzdálenosti a úhly mezi jednotlivými Si^{4+} a O^{2-} pravidelné. Ve sklech je tato vzdálenost proměnná a vykazuje určitý rozptyl vzdáleností, navíc se objevují odchylky od pravidelného uspořádání tetraedrů charakteristického pro krystalickou strukturu, jak je vidět na Obr. 1 [2].



Obr. 1 Struktura krystalického SiO_2 (a) a struktura křemenného skla (b) [1].

Skelné materiály vznikají obvykle prudkým chlazením taveniny. Důležitým parametrem popisujícím vznik skel je tzv. skelná transformace (skelný přechod). U většiny látek v kapalném stavu platí, že při pomalém chlazení pod teplotu tání nastává tvorba pevné fáze při tzv. teplotě krystalizace (T_c), což je spojené se skokovým zmenšením objemu látky. Tato změna je znázorněna na Obr. 2. U látky schopné snadno tvořit sklo, při dostatečné rychlosti chlazení nenastává skoková změnu objemu, ale kapalina se chová jako přechlazená a její objem lineárně klesá. Obecně sklo může teoreticky vytvářet každá látka, je-li chlazená dostatečně rychle, tzn. rychlost chlazení musí být vyšší, než je rychlost nukleace nebo rychlost růstu

krystalů. Požadovaná rychlost chlazení je tedy ovlivněna chemickým složením taveniny. Po dosažení viskozity řádu 10^{12} Pa·s nastává změna ze stavu tvárného do stavu mechanicky pevného, tzn. z přechlazené kapaliny vzniká sklo. Transformační oblast se na závislosti objemu na teplotě projevuje jako zlom, jak je viditelné na Obr. 2. Teplota, při které zmíněná přeměna probíhá, se nazývá teplota skelného přechodu (T_g). Tato teplota není materiálovou konstantou, jelikož je silně závislá na rychlosti chlazení [1,2].



Obr. 2 Závislost objemu na teplotě pro kapalinu, přechlazenou kapalinu, krystalickou látku a sklo [2].

Skla lze rozdělit na dvě skupiny dle jejich složení - organická a anorganická, kdy anorganická jsou obecně rozšířenější a tím i používanější. Anorganická skla lze dále dělit dle obsahu kyslíku ve struktuře na oxidová a neoxidová skla [3].

Oxidová skla se v prvním přiblížení skládají ze síťotvorného oxidu a modifikujících oxidů. Síťotvorný oxid tvoří základní skelet daného skla, těmito oxidy jsou například SiO_2 , B_2O_3 a P_2O_5 . Modifikujícími oxidy jsou upravovány vlastnosti daného skla. Zástupci modifikujících oxidů mohou být například: Na_2O , Li_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , Al_2O_3 , atd. [4]. Hlavním použitím oxidových skel jsou například předměty každodenní potřeby, jako jsou nápojové obaly, okenní tabule, optická vlákna, apod. [5].

Neoxidová skla se dále dělí na kovová, chalkogenidová a halogenidová skla. Tato skla nejsou tak rozšířená jako oxidová, avšak nacházejí speciální užití. Nejrozšířenější aplikace chalkogenidových a halogenidových skel je zejména v IČ oblasti záření. Kovová skla jsou využívána zejména pro jejich vlastnost vysokého elektrického odporu například jako laminace transformátorového jádra nebo díky vysoké pevnosti jako obaly Hi-Tech telefonů [5].

1.2 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou materiály na bázi prvků 16. skupiny, tedy S, Se a Te. Tyto prvky sklo vytváří zejména společně s prvky 13. až 15. skupiny, jako jsou například Ga, Ge, As, Sb. Chalkogenidová skla lze dělit dle počtu obsažených prvků – elementární obsahují pouze daný chalkogen. V tomto případě je pouze skelný Se stabilní při pokojové teplotě. Dále existují binární chalkogenidy jako např. As_2S_3 , GeSe_2 apod., a dokonce ternární a složitější skelné systémy chalkogenidových skel, např. Ge-As-S, Ge-Sb-Se, Ge-Se-Te apod. [6,7,8].

Objemové vzorky chalkogenidových skel se obecně připravují z odpovídajících prvků polovodičové čistoty v evakuovaných zatavených křemenných ampulích. Důvodem použití zatavených ampulí je přítomnost $-\text{OH}$ skupin a kyslíku ve vzduchu, které by při taveních za vyšší teploty ovlivňovaly vlastnosti vznikajícího chalkogenidového skla či případně způsobovaly oxidaci a tím i změnu složení. Chalkogenidové sklo se v závislosti na jeho sklotvorných schopnostech vytváří chlazením ampule s taveninou na vzduchu nebo vhozením do vody. Výhodou chalkogenidových skel je možnost jejich přípravy ve formě objemových vzorků, tenkých vrstev či vláken [5,6,9].

Tato bakalářská práce se zaměřuje zejména na tenké vrstvy chalkogenidových skel. Tenké vrstvy chalkogenidových skel lze připravit celou řadou různých metod. Mezi tyto metody patří například „*physical vapour deposition*“ (PVD), „*chemical vapour deposition*“ (CVD), „*atomic layer deposition*“ (ALD), „*spin-coating*“ apod. Mezi nejběžněji používané metody přípravy tenkých vrstev patří PVD a CVD. Metody PVD jsou založeny na fyzikálním odpaření materiálu například ohřevem pomocí elektrického odporu a následné depozici na substrát. Metody CVD jsou založeny na reakci plynných prekurzorů pro přípravu tenké vrstvy přímo na substrátu [10].

Tenké vrstvy mají mnohem větší obsah vazebných a strukturních poruch oproti objemovým materiálům. Vyšší obsah poruch je způsoben přípravou tenké vrstvy, kdy dojde k rychlé kondenzaci par materiálu na substrát, tzn. vyšší rychlost chlazení v porovnání s běžným chlazením taveniny u objemových vzorků umožňuje vznik energeticky méně výhodných vazeb. Výhodou tenkých vrstev díky jejich malé tloušťce (typicky nm až μm) je převyšující hodnota velikosti povrchu oproti celkovému objemu materiálu. Vlivem již zmíněných poruch v materiálu jsou vlastnosti tenké vrstvy odlišné oproti objemovým vzorkům. Například tenké vrstvy vykazují odlišné hodnoty indexu lomu či velikosti optické šířky zakázaného pásu v porovnání s objemovými vzorky [8,9].

Aplikace chalkogenidových skel není v současné době tak široká jako u oxidových skel. Jedním z jejich hlavních použití je reverzibilní schopnost fázové změny mezi amorfni a polykrystalickou fází. Tato vlastnost se používá pro zápis informací, tedy tvorbu paměti pomocí světelného zápisu (DVD, Blu-Ray atd.). Dále se využívá jejich vysoké propustnosti pro IČ oblast záření, kdy tato skla slouží pro výrobu vlnovodů, čoček nebo optických vláken. Dobré propustnosti v IČ oblasti se využívá také pro noční vidění či termální kamery, kdy chalkogenidová skla se využívají pro zaostřování IČ záření na detektor [7,11].

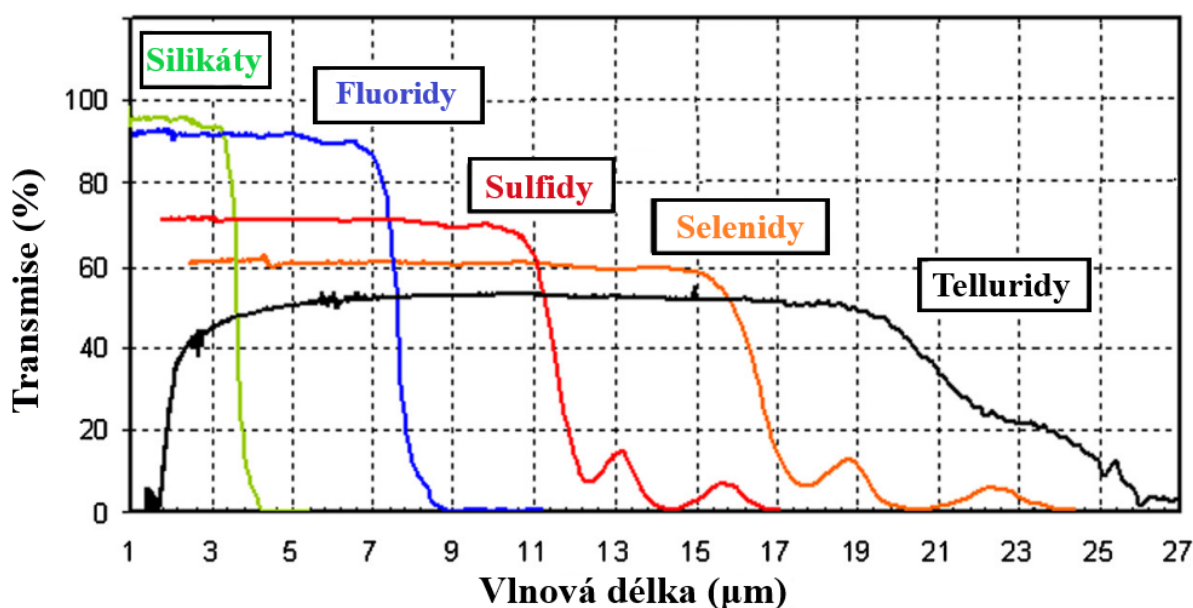
1.2.1 Vlastnosti chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla vykazují oproti běžným oxidovým sklům (například křemičitanovým či křemennému sklu) výrazně odlišné hodnoty některých vlastností. Například hustota chalkogenidových skel je vyšší oproti běžným oxidovým sklům. Například sklo o složení $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$ má hustotu 5 g/cm^3 [9], zatímco křemenné sklo má hustotu $2,2 \text{ g/cm}^3$ [2].

Z pohledu termických vlastností je důležitou informací o daném materiálu teplota skelné transformace (T_g , popsána v kapitole 1.1) a dále termická stabilita skla, kterou lze vyjádřit jako velikost rozdílu mezi T_g a T_c . Chalkogenidová skla vykazují hodnoty T_g od desítek až po nižší stovky $^\circ\text{C}$, např. amorfni Se má hodnotu T_g pouze $30 \text{ }^\circ\text{C}$ [12] a naopak binární sklo GeS_2 má hodnotu T_g až $460 \text{ }^\circ\text{C}$ [13]. V porovnání s běžnými oxidovými skly jsou tyto hodnoty výrazně nižší (křemenné sklo má $T_g \approx 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ [14]). Co se týká termické stability chalkogenidových skel, ta pro stabilní skla nabývá hodnot rozdílu alespoň $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Další důležitou vlastností sklotvorných systémů je viskozita podchlazených tavenin, která byla zkoumána pro celou řadu skelných systémů a ze získaných závislosti na teplotě byla určována tzv. viskozitní teplota skelného přechodu (T_{12}), což je teplota, při které je dosaženo $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, např. pro As_2S_3 byla zjištěna hodnota tohoto parametru $T_{12} = 450,9 \text{ K}$ a pro GeS_2 byla tato hodnota $T_{12} = 726,5 \text{ K}$ [15].

Mezi další důležité vlastnosti chalkogenidových skel patří optické vlastnosti jako index lomu, nelineární optické vlastnosti nebo optická propustnost. V porovnání s běžnými oxidovými skly mají chalkogenidová skla výrazně vyšší hodnotu indexu lomu, např. As_2S_3 má index lomu 2,395 (při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ pro vlnovou délku $3 \text{ }\mu\text{m}$ [16]), zatímco křemenné sklo má index lomu 1,413 (při $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a pro vlnovou délku $3,24 \text{ }\mu\text{m}$ [17]), a také nelineárních optických parametrů, nelineární index lomu nabývá typicky o 2 řády vyšších hodnot v porovnání s běžnými oxidovými skly [18,19,20].

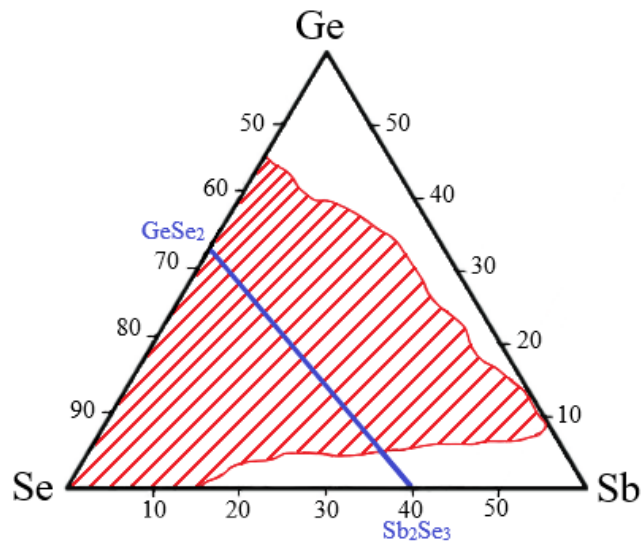
Z pohledu optické propustnosti mají chalkogenidová skla dobrou propustnost zejména v IČ oblasti spektra. Z Obr. 3 je patrné, že propustnost delších vlnových délek roste v řadě $S \rightarrow Se \rightarrow Te$, kdy telluridová skla mají propustnost v IČ až do 20 μm . Ve stejném směru také dochází k poklesu velikosti optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} , kdy se sulfidy jeví jako žluté až červené, zatímco selenidy a teluridy jsou kovově šedé látky. Současně v řadě $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ klesá maximální dosažitelná propustnost záření (viz Obr. 3) v důsledku zvyšujícího se indexu lomu materiálů, který způsobuje vyšší odrazivost záření od prvního rozhraní sklo – okolní prostředí [16,17,18].



Obr. 3 Závislost transmise na vlnové délce pro silikáty, fluoridy a chalkogenidová skla [20].

1.2.2 Ternární systém Ge-Sb-Se

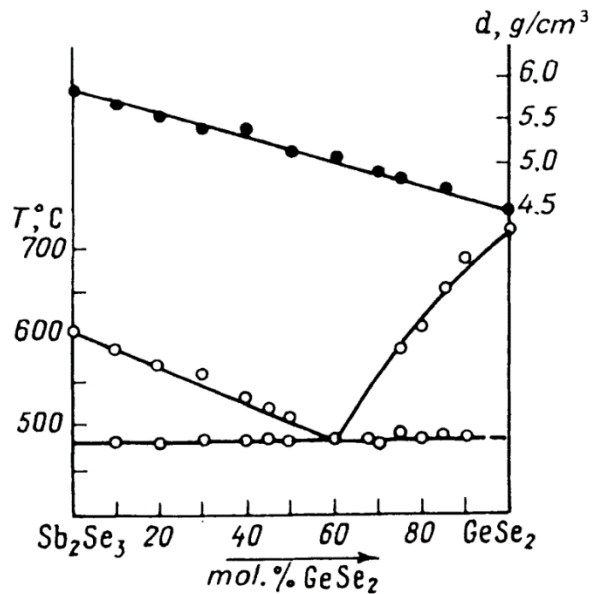
Oblast sklotvornosti pro systém Ge-Sb-Se je výrazně široká a umožňuje připravit řadu skel o různém složení. Tato oblast sklotvornosti je situována především v blízkosti sloučenin bohatých na Se, viz Obr. 4, kde je oblast sklotvornosti tohoto systému znázorněna společně s vyznačenou pseudobinární vazebnou linií $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ [7].



Obr. 4 Ternární diagram sklotvornosti pro systém Ge-Sb-Se v atomárních %. Červené čáry zobrazují a ohraničují oblast sklotvornosti. Modrá linie znázorňuje pseudobinární vazebnou linii $\text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ [9].

Strukturální jednotkami v tenkých vrstvách jsou v případě stechiometrických složení $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ typicky $[\text{SbSe}_{3/2}]$ ve tvaru pyramid a $[\text{GeSe}_{4/2}]$ ve tvaru čtyřstěnů navzájem propojených přes hranu či vrchol atomy Se. V nestechiometrických složeních dochází vedle výše uvedených strukturálních jednotek také k tvorbě homopolárních vazeb, a to především vazeb Ge-Ge, Sb-Sb, a také vazeb Ge-Sb při deficitu Se. Opačně při přebytku Se dochází k tvorbám dimerů a řetízku Se-Se (resp. Se_n). V nestechiometrických složeních se objevují i jiné strukturální jednotky jako například $[\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}]$ [21,22].

Z pohledu optických vlastností se optická šířka zakázaného pásu pohybuje v rozmezí 1,45 až 1,7 eV [23]. Přídavky Sb lze snížit absorpční koeficient a posunout okno propustnosti až do 12 μm [24]. Teplota skelného přechodu T_g souvisí především se zesíťováním struktury a energií vazeb tohoto chalkogenidového skla. T_g tohoto systému se pohybuje v rozmezí od 121 do 311 $^\circ\text{C}$. Tato hodnota roste především s obsahem GeSe_2 . Hustota skel v tomto chalkogenidovém systému roste s přídavky antimonu od 4,5 g/cm^3 do 5,5 g/cm^3 , jak je znázorněno na Obr. 5 [9,25].



Obr. 5 Fázový diagram systému $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-GeSe}_2$ (prázdné body) a vliv obsahu GeSe_2 na hustotu materiálu (černé plné body) [9].

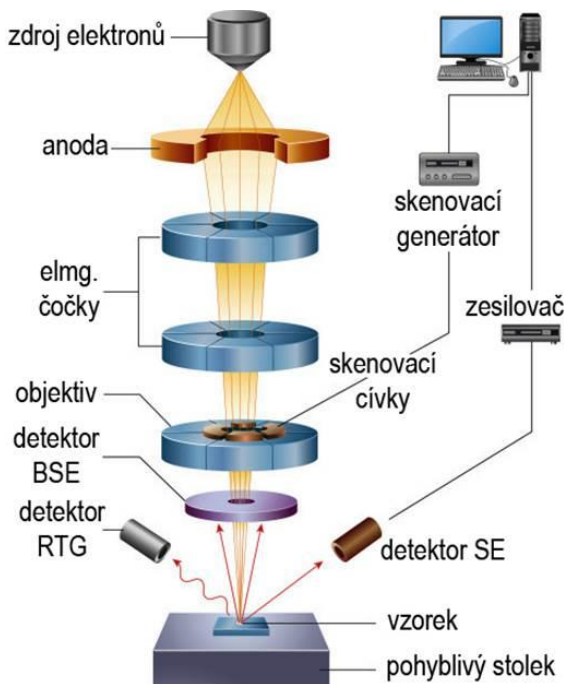
1.3 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je zobrazovací technika využívající k vizualizaci objektů svazek elektronů místo světelného záření. Elektronová mikroskopie umožňuje díky krátké vlnové délce používaných elektronů dosahovat velmi vysokého zvětšení (až 1000000x) i rozlišení, což představuje výraznou výhodu vůči zobrazování pomocí běžné optické mikroskopie, kde limit zvětšení je pouze okolo 2000x (způsobené zobrazovací vlnovou délkou záření, interferencemi, vadami čoček apod.). Jednou z dalších výhod elektronové mikroskopie oproti optické mikroskopii je hloubka ostrosti, ta dosahuje v elektronové mikroskopii až několik milimetrů [26].

V současné době existují dva hlavní druhy elektronové mikroskopie: transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM). V rámci této bakalářské práce byla používána metoda SEM, která je proto detailněji popsána v následující podkapitole 1.3.1.

1.3.1 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

Schéma SEM je znázorněno na Obr. 6. Ve skenovací elektronové mikroskopii slouží k zobrazování objektů svazek elektronů, kdy zdroje elektronů musí poskytovat dostatečné a stabilní množství elektronů v malém proudu. Hlavními zdroji používanými v elektronové mikroskopii jsou termoemisní a autoemisní zdroje. Termoemisní zdroje jsou založeny na tepelné excitaci elektronů v materiálu. Tyto zdroje fungují na následujícím principu – dodáním energie (tepelné) dojde k překonání energetické bariéry bránící uvolnění elektronů z materiálu do okolí nazývané výstupní práce. Nejpoužívanějšími termoemisními zdroji jsou wolframová vlákna či LaB_6 hroty. Autoemisní zdroje, jinak nazývané jako studené zdroje elektronů, mají podobu velmi ostré špičky (v řádech nm). Tato špička je vystavena vysokému gradientu elektrického potenciálu, který způsobuje koncentraci elektrického pole právě v ploše této malé špičky. Toto elektrické pole způsobí snížení výstupní práce na minimum a elektrony mohou samovolně opouštět špičku zdroje [28,29].



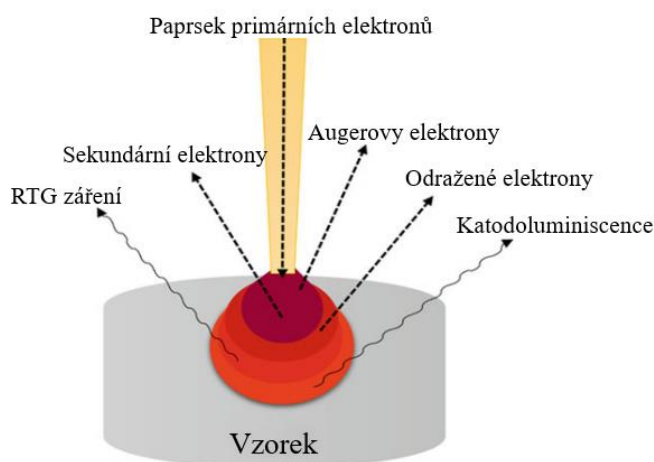
Obr. 6 Celkové schéma přístroje SEM [27].

V celé aparatuře elektronového mikroskopu je nutnost vakua, protože elektrony mají na vzduchu velmi krátkou střední volnou dráhu. Přítomné plyny by bez dostatečného vakua způsobovaly ztrátu svazku, který by v důsledku vzájemných srážek následně nedopadal na zkoumaný vzorek. V případě termoemisních zdrojů je navíc vakuum nutné, aby nedocházelo k reakci mezi zdrojem elektronů a okolní atmosférou. V případě nevodivých vzorků může docházet k nabíjení, které bude zkreslovat výsledný snímek. Proto je nutné, aby vzorky používané pro elektronovou mikroskopii byly vodivé. Toho lze u nevodivých vzorků docílit například nanesením tenké vrstvy zlata, uhlíku a případně platiny na zkoumaný povrch [28,30].

Emitované primární elektrony ze zdroje je třeba urychlit. Urychlení elektronového svazku se provádí pomocí Wehneltova válce – přiloženým napětím dochází k vytvoření dvojice katody/anody, kdy Wehneltův válec je anoda a zdroj elektronů katoda. V důsledku toho emitované elektrony směřují k anodě a dle velikosti přiloženého napětí se urychlují. Kromě urychlení elektronů slouží Wehneltův válec také k ořezání paprsku do daného tvaru. Následuje soustava elektromagnetických čoček, které zaostřují elektronový svazek na vzorek. Tyto elektromagnetické čočky vychylují a zaostřují svazek elektronů na požadované místo na vzorku působením elektrického nebo magnetického pole. V případě skenovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu je nutno elektronový svazek vychylovat tak, aby docházelo ke skenování povrchu zkoumaného vzorku [28].

Dopadající primární svazek elektronů následně interaguje se vzorkem. Při interakci se odehrávají elastické a neelastické srážky elektronů s materiálem vzorku. Produkty srážek urychlených primárních elektronů s povrchem vzorku jsou znázorněny na Obr. 7 [28].

Metoda SEM využívá pro zobrazování objektů především sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). SE a BSE jsou důležitými zdroji informací o topografii vzorku. Jsou detekovány například pomocí scintilátoru, jenž funguje na principu převodu elektronů na elektromagnetické záření, které je následně zesíleno pomocí fotonásobičů a následně zobrazováno. Vznikající rentgenové (RTG) záření je možné využít v metodě energiově disperzní spektroskopie (EDX), která slouží ke zkoumání atomového složení vzorku. Dále je také možné využít Augerových elektronů ke studiu prvkového zastoupení v povrchových vrstvách, kdy Augerova elektronová spektroskopie (AES) je na rozdíl od EDX citlivá na lehké prvky [29,30].



Obr. 7 Interakce svazku primárních elektronů s materiálem vzorku, kdy je znázorněno, v jakých místech a hloubkách vznikají jednotlivé produkty této interakce [28].

1.4 Modifikace vlastností chalkogenidových skel vnějšími vlivy

Jak již bylo řečeno, chalkogenidová skla nemají pravidelné uspořádání struktury na dlouhou vzdálenost. Navíc vlivem určitých vlastností, jako je například nižší energie vazeb, zesílení struktury a přítomnost nevazebných elektronových párů v těchto sklech, jsou obvykle mnohem citlivější na vnější vlivy než běžná oxidová skla. Struktura a vazebná konfigurace chalkogenidových skel mohou být vratně či nevratně modifikovány vnějšími vlivy, jako jsou například fotony, elektrony, elektrické či magnetické pole. V případě nevratných jevů je vnějším vlivem vyvolaná změna dané vlastnosti materiálu trvalá, zatímco u vratných jevů je možné působením jiných podmínek či teplot skla okolo T_g vrátit modifikovaný materiál do původního stavu před modifikací vnějšími vlivy [7,31].

Fotoindukované modifikace představují nejrozšířenější možnosti působení vnějších vlivů na chalkogenidová skla. Materiál je v tomto případě vystaven světelnému záření o vhodné energii fotonů a dostatečné intenzitě záření. Vlivem působení záření pak dochází k modifikacím vlastností materiálu, jako jsou například lokální změna topografie a tvorba mikroútvárů – krátery či čočky [32,33], či změny optických vlastností jako tmavnutí či světlání. Dále také může působením záření docházet ke změně fáze materiálu, změně chemické reaktivity atd. [8,34,35]. Nejrozšířenější aplikací modifikace vlastností jsou DVD a CD disky, kdy dochází k fázovým změnám z amorfni na krystalickou fázi. Tohoto je využíváno pro záznam a přenos informací. Dalšími příklady jsou tvorba Braggových mřížek v optických prvcích, výroba přesných optických vlnodů a tvorba fotonických struktur [8].

Obdobné lokální změny mohou být rovněž vytvořeny pomocí elektronů, kdy jejich výhodou je tvorba menších a přesnějších útvarů, než jakých je možné dosáhnout za použití fotonů [36]. Modifikaci chemických vlastností chalkogenidových skel působením elektronového svazku lze využít pro vývoj rezistů, např. pro elektronovou litografii [8].

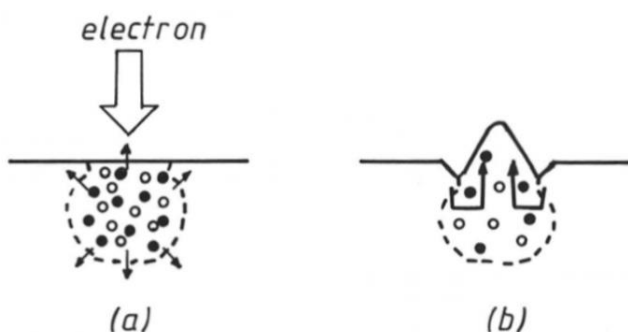
1.4.1 Modifikace vlastností elektronovým svazkem

V rámci této bakalářské práce je studována interakce chalkogenidového tenkého filmu s elektronovým svazkem. Na rozdíl od světelného záření, kdy na povrch dopadají fotony, v případě použití elektronového svazku dochází k interakci povrchu materiálu se zaostřeným svazkem elektronů. Obecně elektrony mají krátkou vlnovou délku a je možné zaostření svazku elektronů na velmi malou plochu, a proto jsou modifikace vyvolané elektronovým svazkem několikrát menší oproti fotoindukovaným modifikacím. Penetrační hloubka elektronového svazku je ovlivněna především hustotou modifikovaného materiálu a pro v SEM typicky používaná urychlovací napětí do 30 kV se penetrační hloubka pohybuje obvykle řádově v jednotkách μm . Elektronový svazek má také na rozdíl od světelného záření mnohem vyšší

rozlišení a je tedy vhodnější na tvorby menších a přesnějších útvarů, jako jsou například mřížky [7].

Elektrony jsou na rozdíl od elektromagnetického záření záporně nabité, a tedy při kontaktu se vzorkem může docházet k nabíjení jeho povrchu. Při interakci také může docházet k lokálnímu ohřevu povrchu pomocí dopadajících elektronů. Uvedené efekty bývají často přisuzovány jako příčina modifikací vlastností chalkogenidových skel. Zároveň bylo zjištěno, že díky ohřevu povrchu dopadajícími elektrony dochází k přeuspořádání struktury uvnitř materiálu. Při vyšších intenzitách elektronového svazku může docházet dokonce až k lokálnímu odstraňování materiálu [7].

Celá řada různých efektů byla pozorována jako výsledek interakce chalkogenidových tenkých filmů se zaostřeným elektronovým svazkem. Jedním z nejvýznamnějších efektů je tvorba reliéfů, kdy dochází k expanzi/kontrakci původního materiálu. Mechanismus těchto změn je považován za atermální (bez vlivu teploty). Jelikož většina chalkogenidů jsou špatnými elektrickými vodiči, bylo navrženo, že za tuto změnu může elektrostatická síla a elektricky indukovaná tekutost materiálu, jak je znázorněno na Obr. 8 [7,36].



Obr. 8 Nastínění mechanismu expanze chalkogenidového skla působením elektronového svazku. Bílé tečky jsou díry a černé tečky jsou elektrony. Možnost (a) znázorňuje expozici svazkem elektronů a na (b) je znázorněna tvorba indukovaného jevu. Šípky ukazují směr toku [7].

V práci V. Kuzmy a kolektivu byl tenký film Ge-As-Se exponován elektronovým svazkem urychleným na 30 kV při velmi krátkých dobách expozice (od 0,001 s až 1 s). Vznikající čočky dosahovaly výšky až 50 nm a krátery hloubky až 100 nm. Je zde popsána možná příčina tvorby čoček a kráterů – dojde k tvorbě dvojvrstvy prostorového náboje a interakci elektrostatických sil v této oblasti dvojvrstvy [37]. O. Shiman a kolektiv zkoumali interakce svazku elektronů urychleného na 30 kV s amorfními filmy $Sb_{40}Se_{60}$ při dobách expozice až 600 s. Docházelo k tvorbě reliéfů vysokých až 200 nm a krystalizaci původně amorfního selenidu [38]. R. K. Debnath a A. G. Fitzgerald na amorfním filmu Sb_2S_3 vytvořili linie o šířkách 300 až 1200 nm a výškách v rozmezí 40 až 200 nm pomocí elektronového svazku urychleného na 15 kV a době expozice 15 minut [39]. K. Tanaka na tenké vrstvě As_2S_3

o tloušťce 6 μm provedl přímý zápis elektrony urychlenými na 20 kV a době expozice 60 s za tvorby linií o šířkách v rozmezí od 3 μm do 10 μm [36]. V. Bilanych a kolektiv provedli studium zápisů vytvořených svazkem elektronů urychlených na 30 kV na tenké vrstvě $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_9$, kde docházelo k expanzi i kontrakci po expozici 0,0005 až 0,5 s. Vytvořené čočky dosahovaly velikostí až 105 nm, zatímco krátery dosahovaly hodnot do 235 nm [40]. K. Pálka a kolektiv využívali tenké vrstvy $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ pro elektronovou litografii. Kdy za použití urychlovacího napětí 5 kV vytvořili pravidelné mřížky se 100 nm periodou o různých hloubkách linie od 5 nm do 85 nm s použitím selektivního mokrého leptání ve vývojce butylamin/dimethylsulfoxid [41].

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Příprava objemového skla

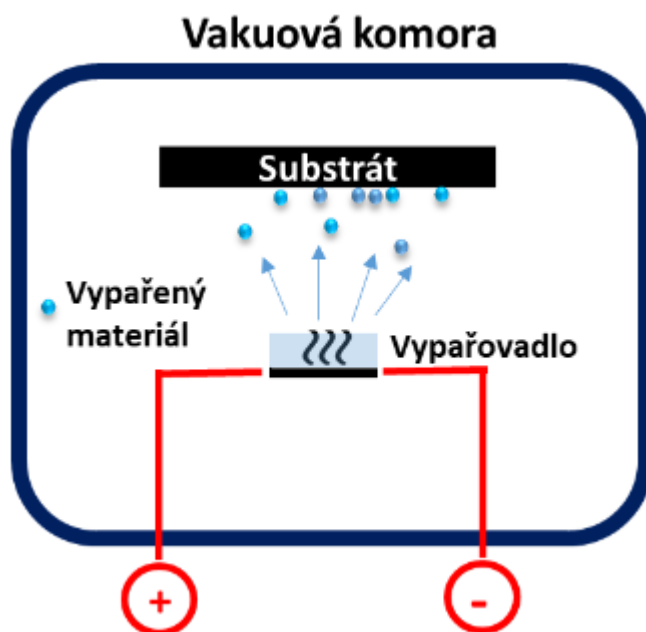
V rámci této bakalářské práce byla prováděna syntéza chalkogenidového skla $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$. Syntéza byla prováděna z příslušných prvků (Ge, Sb a Se) o čistotě 5N. Jejich vypočtené množství pro dané složení bylo naváženo na analytických vahách. Navážené množství prvků bylo převedeno do vyčištěné křemenné ampule (čištěna postupně pomocí lučavky královské, destilované vody a ethanolu), která byla následně evakuována na 10^{-3} Pa a zatavena. Takto připravená ampule byla vložena do elektrické trubkové kývavé pece, ve které byla ampule pozvolně zahřívána rychlostí ohřevu $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ k teplotám fázových přeměn jednotlivých prvků, tzn. na teploty tání $T_t(\text{Se}) = 221\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_t(\text{Sb}) = 631\text{ }^{\circ}\text{C}$, na teplotu varu $T_v(\text{Se}) = 685\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy při těchto teplotách byla ampule temperována po dobu přibližně 20 minut. Nakonec byla ampule zahřívána až nad teplotu tání nejvýše tajícího prvku $T_t(\text{Ge}) = 938\text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy při teplotě $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ probíhala homogenizace vzniklé taveniny a doreagování reakční směsi po dobu jedné a půl hodiny. Po dokončení tavení byla ampule vytažena z pece a prudce zchlazena ve vodní lázni. Takto připravené sklo bylo následně temperováno při teplotě zhruba $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod očekávanou teplotou skelné transformace, čímž došlo k odstranění vnitřního pnutí vzniklého prudkým zchlazením při přípravě.

2.2 Příprava tenkých vrstev

Nejprve byly připraveny substráty pro napaření tenké vrstvy v podobně podložních sklíček a křemíkových destiček. Nařezané substráty byly opláchnuty prvně pomocí mycího prostředku pod tekoucí vodou. Opláchnuté substráty byly vloženy do předem ethanolem vymyté skleněné nádoby, kde se převrstvily destilovanou vodou s mycím prostředkem. Takto připravená nádoba se substráty byla vložena do ultrazvukové lázně, kde se substráty čistily po dobu 30 minut. Po uplynutí této doby byla nádoba vyjmuta a substráty obráceny. Následoval opět proces čištění substrátů za pomoci ultrazvuku po dobu 30 minut. Poté se sklíčka dekantovala čistou destilovanou vodou. Následným krokem bylo opakování předchozích kroků, avšak místo destilované vody byl použit isopropanol. Po ukončení čištění byl každý substrát zkontrolován na případné nečistoty přítomné na povrchu substrátu a vyhovující substráty byly následně dosušeny za použití odstředivky.

Tenké vrstvy chalkogenidového skla byly připraveny napařováním v napařovače Oerlikon Balzers BAE 250T (Švýcarsko). Pro napařování tenkých vrstev je nutné umytá podložní sklíčka přilepit na rotující hliníkový kotouč. Jednotlivé substráty použité pro napařování byly na takto připravený kotouč přilepeny pomocí oboustranné lepicí pásky.

Na Obr. 9 je znázorněno zjednodušené schéma přístroje pro vakuové napařování tenkých vrstev. Pro napaření byl určený materiál nadrcen a umístěn do molybdenové lodičky, která byla překryta vrstvou vaty a děrovanou mřížkou, aby během vypařování nedocházelo k nežádoucímu uvolnění materiálu do zařízení a bylo zajištěno homogenní napařování na substráty. Napařování tenké vrstvy $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$ probíhalo za následujících podmínek: tlak $5,5 \cdot 10^{-4}$ Pa a rychlost depozice tenké vrstvy 3 nm/s.

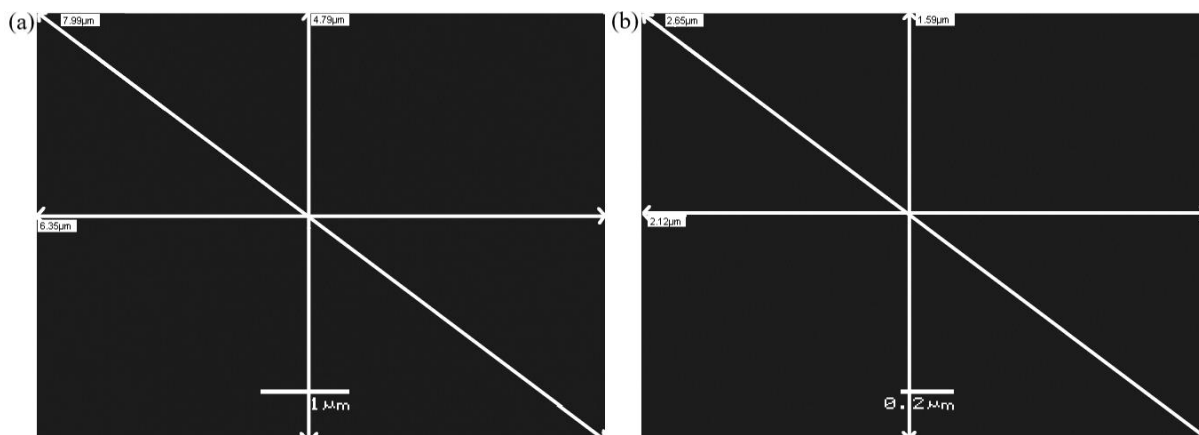


Obr. 9 Schéma aparatury pro vakuové napařování tenkých vrstev [42].

2.3 Přímý zápis elektrony

Přímý zápis elektrony byl prováděn za použití skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) značky JEOL JSM-5500LV (Japonsko). Před expozicí byl nejprve materiál vložen do komory elektronového mikroskopu, která byla evakuována na nízké vakuum (~ 10 Pa) pro omezení nabíjení nevodivého filmu elektrony při vysokém vakuu. Pro přímý zápis byly voleny následující podmínky: urychlovací napětí 5-20 kV, zvětšení 20000X a 60000X, tlak 10 Pa, „spot size“ (SZ) 25-75. Velikost oblastí ovlivněných elektronovým svazkem při jednotlivých zvětšeních je ukázána na Obr. 10. Pro zvětšení 20000X je exponovaná plocha $6,4 \times 4,8 \mu\text{m}^2$,

a pro 60000X je tato plocha $2,1 \times 1,6 \mu\text{m}^2$. Zápis elektronovým svazkem byl prováděn různou dobu od 5 s pro nejkratší dobu expozice až po 300 s pro nejdelší dobu expozice.



Obr. 10 Velikost plochy zápisu (a) pro zvětšení 20000X a (b) pro zvětšení 60000X.

2.4 Charakterizace vzorků a vytvořených útvarů

2.4.1 Optická mikroskopie

Pro sledování a vizualizaci vytvořených zápisů byl použit optický mikroskop Olympus BX 60 (Japonsko). Zápisy byly pozorovány za použití transmisního i reflexního režimu při zvětšení 50 – 500X. Případně bylo pro detekci vytvořených útvarů použito polarizovaného světla. Pomocí zabudovaného fotoaparátu byly následně pořízeny snímky vytvořených zápisů.

2.4.2 UV/Vis spektroskopie

Optická propustnost napařené tenké vrstvy byla měřena pomocí UV-Vis spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 12 (USA) v rozsahu 330 až 1100 nm. Tímto měřením byly získány informace o krátkovlnné absorpční hraně. Následnou analýzou naměřených hodnot byla dopočítána velikost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} pomocí tzv. Taucova modelu [43]. Absorpční koeficient (α) byl vypočítán vztahem [44]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R^2) + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2\tau^2}}{2\tau} \quad (1)$$

kde d je tloušťka materiálu, R je odrazivost a τ je propustnost.

2.4.3 Digitální holografická mikroskopie (DHM)

Hrúbost vzorků byla společně s topografií vytvořených útvarů sledována pomocí digitálního holografického mikroskopu Lynceé Tec DHM R1000 (Švýcarsko). Měření probíhala v reflexním módu laseru o vlnové délce $\lambda = 785 \text{ nm}$. K měření bylo používáno objektivů 10x – 50x. Pro vyjádření hrúbosti povrchu byl použit parametr hrúbosti RMS, který představuje střední kvadratickou odchylku výšky profilu od střední linie. Pro určení parametru bylo použito 6 topografických linií. Parametr hrúbosti RMS je dán rovnicí [45]:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (2)$$

kde l je vyhodnocovaná délka linie a $Z(x)$ je funkcí výšky profilu od střední linie.

Topografie vytvořených útvarů byla sledována pomocí 2 topografických linií směřujících úhlopříčně skrze střed vzniklého útvaru. Ze získané topografie byla následně určována hloubka/výška útvaru, pološířka FWHM („*Full width at half maximum*“) a plocha řezu v daných liniích. Další možností tohoto přístroje je tvorba 3D snímků vybraných útvarů.

Metoda DHM byla použita jako hlavní charakterizační technika pro určení změny topografie filmu vlivem působení elektronového svazku, jelikož v porovnání s metodou AFM umožňovala rychlou analýzu vytvořených útvarů.

2.4.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Pomocí mikroskopu Solver PRO-M od firmy NT-MDT (Rusko) byl mapován povrch vzorků. Touto metodou byla měřena hrubost povrchu vzorku, tloušťka napařené tenké vrstvy na podložním sklíčku a také byla měřena topografie vybraných vzniklých útvarů.

2.4.5 Diferenční termická analýza (DTA)

Pro studium termických vlastností připraveného objemového vzorku chalkogenidového skla byl použit přístroj DTA-RMI 03 (Česká republika). Toto měření umožňuje stanovení důležitých termických vlastností sklotvorných materiálů, jako je teplota skelné transformace T_g a teplota krystalizace T_c . Vzorek připraveného objemového skla byl měřen v zatavené křemenné ampuli v práškové formě rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4.6 Rentgenová energiově disperzní analýza (EDX)

Tato metoda byla použita pro analýzu prvkového složení objemových vzorků a také tenkých vrstev na křemíkovém substrátu. Pomocí IXRF System s detektorem GRESHAM Sirius 10 (Japonsko) byla následně zjišťována homogenita připravené tenké vrstvy.

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

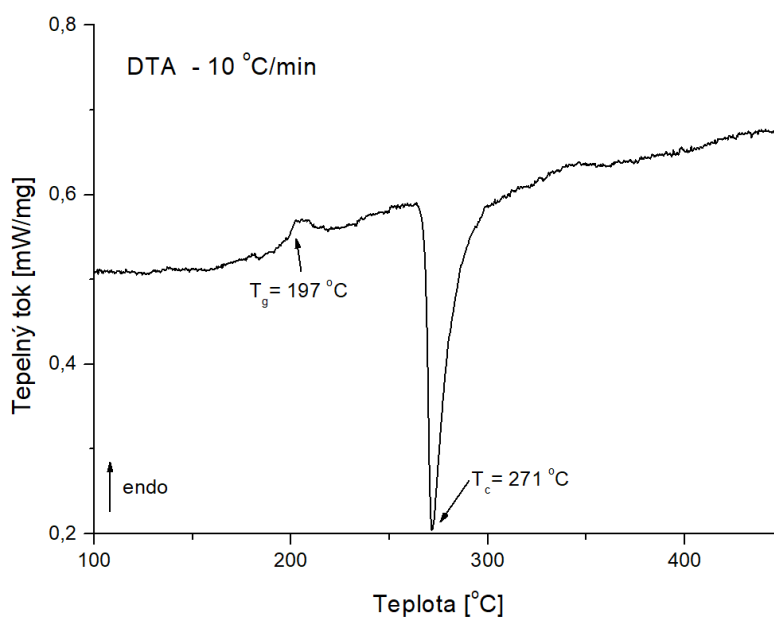
V rámci této bakalářské práce byly tvořeny zápisy pomocí svazku elektronů v tenké vrstvě chalkogenidového skla $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$. Vytvořený objemový materiál byl charakterizován pomocí metody diferenční termické analýzy (DTA), kdy byly zjištěny základní charakteristické teploty jako teplota skelné transformace – T_g a teplota krystalizace – T_c . Tenké filmy byly připraveny metodou „*Physical vapour deposition*“ (PVD). Složení tenké vrstvy napařené na křemík bylo ověřeno pomocí metody rentgenové energiově disperzní analýzy (EDX). Tloušťka připravené tenké vrstvy byla určena „scratch“ metodou za použití mikroskopie atomárních sil (AFM). Pomocí AFM a digitální holografické mikroskopie (DHM) byla také určována hrubost čerstvě napařených filmů. Pro zjištění optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} byly naměřeny spektrální závislosti optické propustnosti pomocí UV/Vis spektroskopie, kdy E_g^{opt} byla následně určena Taucovou metodou.

Pomocí elektronového svazku byly následně prováděny zápisy do připravených tenkých vrstev. Vytvořené zápisy byly detekovány pomocí optické mikroskopie. Jejich topografie byla následně získána pomocí DHM. V rámci této práce byla zjišťována reprodukovatelnost zápisů pomocí použitého skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Dále byl určován vliv různých parametrů na tvorbu zápisů, například vliv doby expozice, urychlovacího napětí, velikosti „*spot size*“ (SZ), zvětšení, vliv typu substrátu a v neposlední řadě vliv tepelné historie tenké vrstvy.

3.1 Charakterizace objemového materiálu

Složení připraveného objemového vzorku bylo nejprve ověřeno pomocí EDX analýzy. Následně diferenční termickou analýzou byly určeny termické vlastnosti objemového vzorku připraveného chalkogenidového skla. Na Obr. 11 je uvedena závislost tepelného toku na teplotě, ze které byly určeny hodnoty teploty skelného přechodu T_g a teplota krystalizace T_c . Hodnota T_g byla určována jako „*mid-point*“ prvního endotermického píku na DTA křivce a její

hodnota odpovídá 197 °C. Teplota krystalizace T_c byla určena jako maximum prvního exotermického píku, jenž odpovídá hodnotě 271 °C.

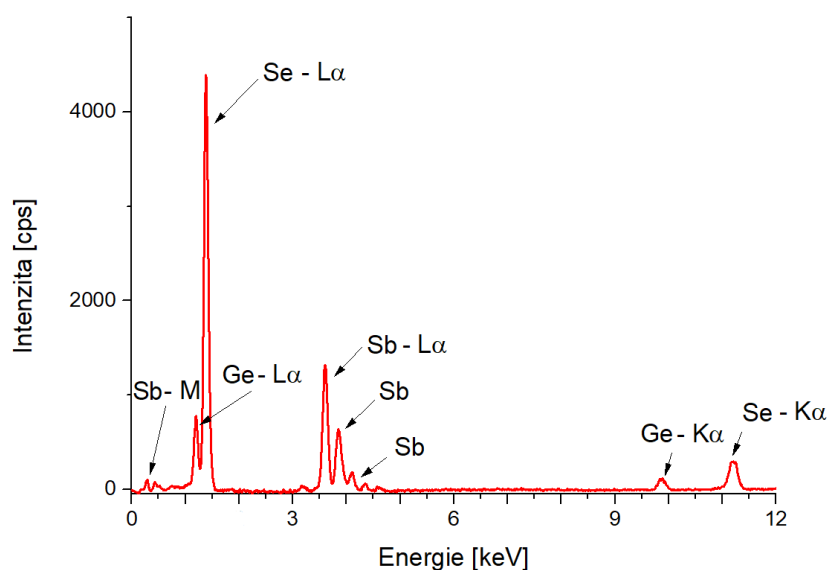


Obr. 11 Vyhodnocení DTA – závislost tepelného toku na teplotě při rychlosti ohřevu 10 °C/min.

3.2 Charakterizace připravených tenkých vrstev

3.2.1 Ověření složení tenké vrstvy

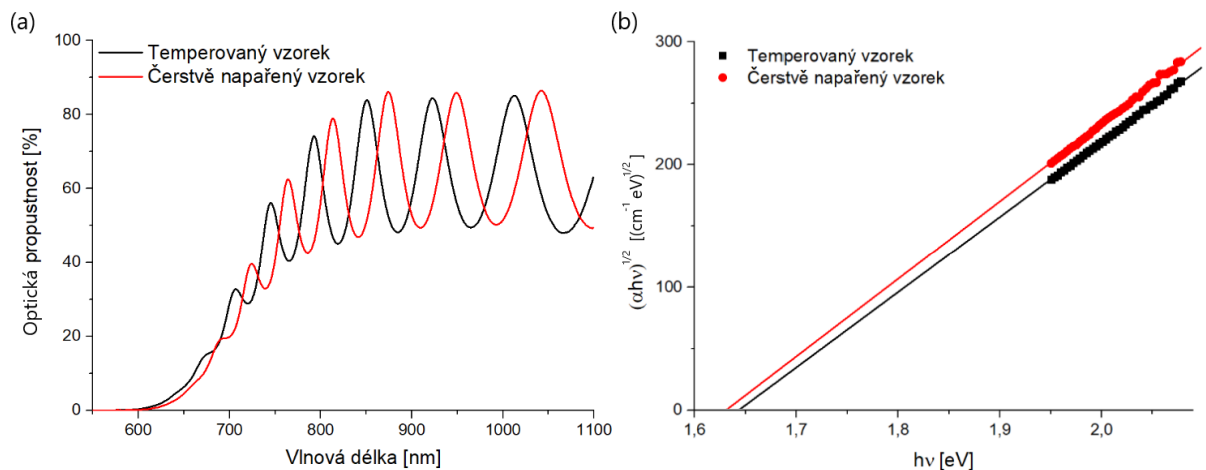
Složení připravené tenké vrstvy bylo ověřeno pomocí rentgenové energiově disperzní analýzy (EDX) na vzorku, kde jako substrát byla použita křemíková destička. Celkové naměřené EDX spektrum je ukázáno na Obr. 12. Pro výpočet složení byly použity $L\alpha$ čáry jednotlivých prvků a po přepočtech na standardy bylo výsledné složení tenké vrstvy určeno jako $Ge_{11,5}Sb_{22,9}Se_{65,6}$.



Obr. 12 Výsledné spektrum z EDX analýzy pro vzorek s napařenou tenkou vrstvou Ge-Sb-Se na Si substrátu.

3.2.2 Určení optické šířky zakázaného pásu tenké vrstvy

Pomocí UV/Vis spektroskopie byla naměřena spektrální závislost optické propustnosti v oblasti 330-1100 nm pro čerstvě napařenou a temperovanou vrstvu (teplota temperace ≈ 130 °C po dobu 4 hodin v atmosféře argonu). Na Obr. 13(a) je ukázka naměřených spekter, kde jsou vidět interferenční maxima a minima, které jsou způsobena interferencemi na rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem. Na Obr. 13(a) je také vidět krátkovlnná absorpční hrana v rozmezí okolo 600 až 700 nm. Z krátkovlnné absorpční hrany byl následně pomocí Taucovy metody proveden výpočet E_g^{opt} . Na Obr. 13(b) je uveden způsob určení E_g^{opt} , která se získala jako průsečík lineárního fitu uvedené závislosti s osou x. Průměrná hodnota optické šířky zakázaného pásu je pro čerstvě napařenou vrstvu 1,621 eV. Průměrná hodnota byla vypočtena ze 3 měření, kdy směrodatná odchylka vychází 0,016 eV. Pro temperovanou vrstvu je hodnota optické šířky zakázaného pásu 1,645 eV se směrodatnou odchylkou 0,005 eV.

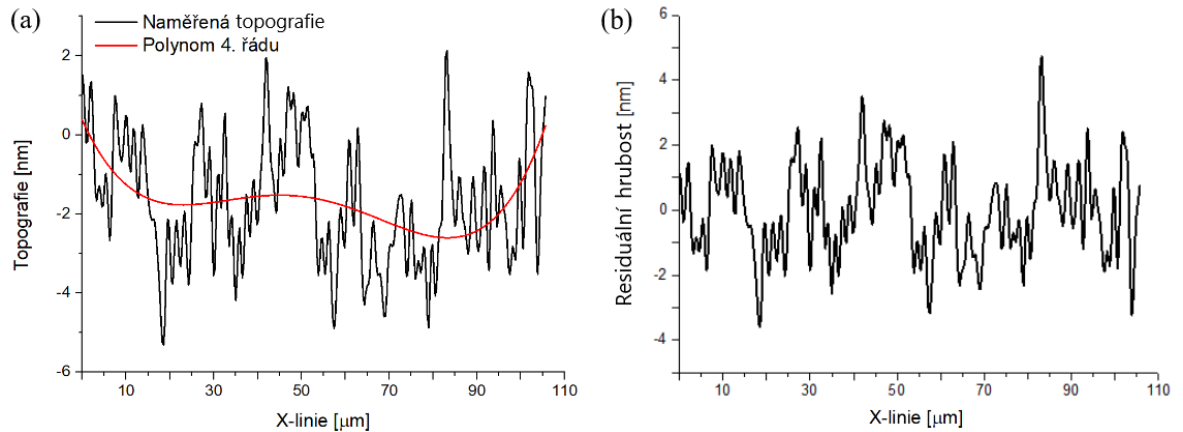


Obr. 13 Spektrální závislost optické propustnosti pro čerstvě napařený a temperovaný vzorek (a) a Taucova závislost pro vyhodnocení E_g^{opt} (b).

3.2.3 Hrubost povrchu tenké vrstvy

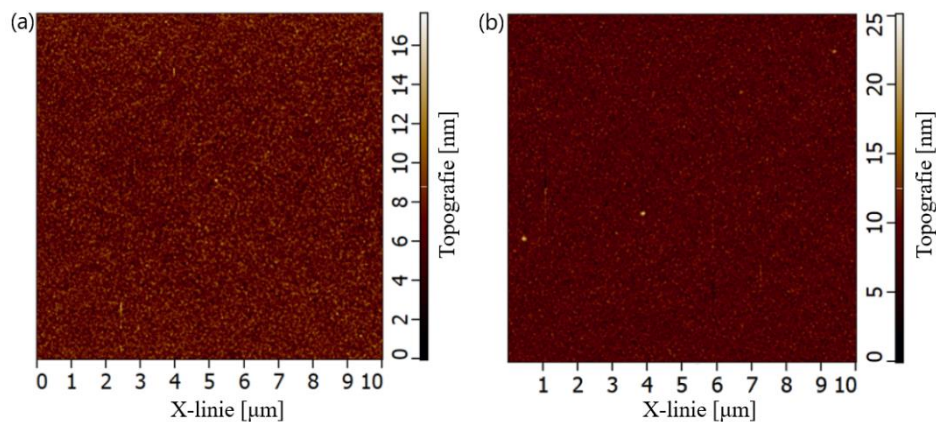
Hrubost povrchu čerstvě napařené tenké vrstvy byla vyhodnocována pomocí naměření 6 topografických linií metodou DHM. Naměřené topografické linie byly proloženy polynomem 4. řádu, jak je znázorněno na Obr. 14(a). Na Obr. 14(b) je pak ukázána residuální hrubost dané linie právě po odečtení polynomu 4. řádu. Jako parametr hrubosti byl vyhodnocován parametr

RMS dle rovnice uvedené v kapitole 0. Výsledná hodnota RMS z DHM představuje informaci o hrubosti v linii s délkou typicky $110\ \mu\text{m}$, kdy výsledkem byla hodnota $\text{RMS} \approx 1,5\ \text{nm}$.



Obr. 14 Příklad naměřené topografie s proložení polynomm 4. řádu v linii dlouhé $110\ \mu\text{m}$ (a) a residuální hrubost vzorku získána po odečtení polynomu 4. řádu (b).

Pomocí AFM byla také získána informace o hrubosti vzorku z plochy $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$, viz Obr. 15. Z Obr. 15 je patrné, že z pohledu hrubosti je na uvedené ploše povrch vzorků homogenní a obsahuje pouze malé množství defektů, které jsou topograficky menší než $30\ \text{nm}$, což je důkazem dostatečné kvality povrchu připravených vrstev pro následný zápis elektronovým svazkem.



Obr. 15 Výsledek měření topografie povrchu pomocí AFM z plochy $10 \times 10\ \mu\text{m}^2$. Pro porovnání jsou ukázána 2 měření (a) a (b).

Výsledné hodnoty RMS jsou uvedeny v Tab. 1 společně se směrodatnou odchylkou. Jak je patrné z Tab. 1 výsledné hodnoty RMS získané z DHM a AFM se navzájem liší pouze o desetiny a zároveň vykazují nízké hodnoty směrodatných odchylek. Drobné rozdíly přisuzujeme odlišným technikám (AFM je založeno na mechanické interakci, DHM na optické interakci) a vyhodnocení (AFM zpracovává informaci z plochy, zatímco DHM zpracovává informaci z linie). Hrubost povrchu tenkých vrstev získána z obou užitých metod odpovídá

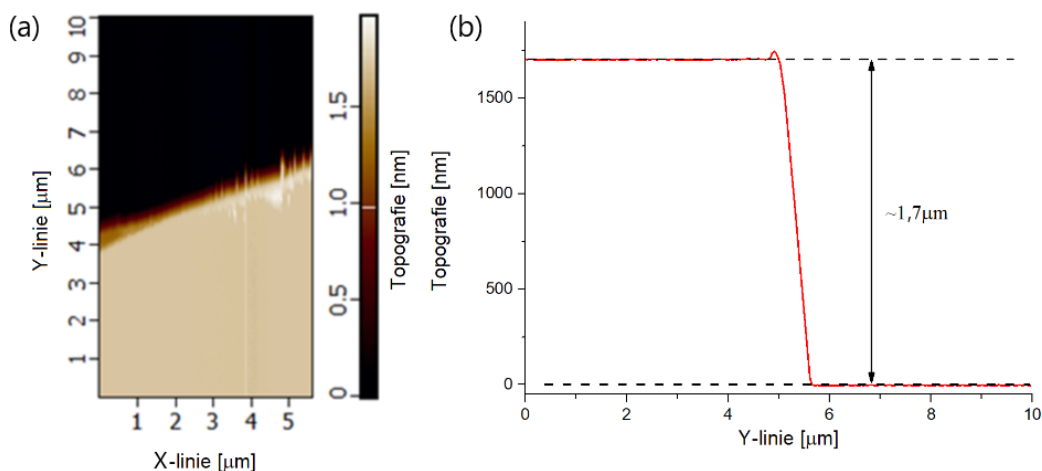
hodnotám menším než 2 nm, což potvrzuje dostatečnou kvalitu povrchu vrstev pro přímý zápis elektronovým svazkem.

Tab. 1 Porovnání hodnot parametru RMS získaného pomocí DHM a AFM a jeho směrodatné odchylky.

	Parametr hrubosti RMS [nm]	Směrodatná odchylka [nm]
Výsledek z DHM	1,5	±0,25
Výsledek z AFM	1,8	±0,03

3.2.4 Tloušťka napařené tenké vrstvy

Tloušťka tenké vrstvy byla změřena pomocí AFM za použití metody „scratch“, kdy je vytvořena rýha v tenké vrstvě. Dojde k rýpnutí až na podložní substrát a díky tomu je možné naměřit rozdíl mezi povrchem tenké vrstvy oproti povrchu podložního sklička. Na Obr. 16(a) je uveden záznam měření tloušťky vrstvy pomocí AFM, kdy tenká vrstva $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$ je v záznamu světlá a tmavá oblast odpovídá podložnímu skličku. Tloušťka napařené tenké vrstvy byla stanovena na $\approx 1,7 \mu\text{m}$, viz Obr. 16(b). Tloušťka této vrstvy je mírně menší, než penetrační hloubka primárních elektronů urychlených na 20 kV (penetrační hloubka odečtená ze závislosti vychází $\approx 1,8 \mu\text{m}$ [47] pro hustotu $5,0 \text{ g/cm}^3$ [9]). Dopadající primární elektrony by tedy měly působit v celé tloušťce připravené tenké vrstvy.



Obr. 16 Výsledný snímek z měření AFM (a) a vyhodnocení tloušťky vrstvy ze získané linie (b).

3.3 Přímý zápis elektrony

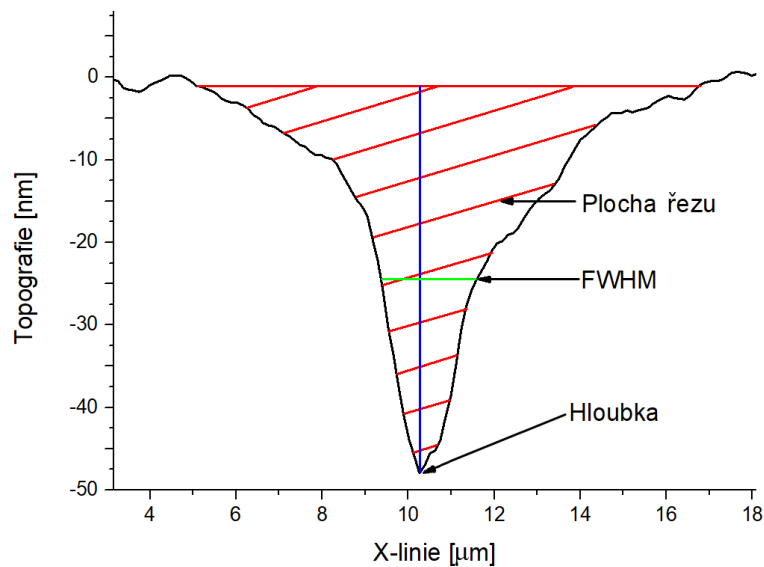
Přímý zápis elektrony byl prováděn do čerstvě napařené i temperované tenkého filmu $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$ za použití různých experimentálních podmínek: urychlovací napětí 5 až 20 kV, „spot size“ 25-75, zvětšení 20000X a 60000X (velikost jednotlivých ploch je uvedena na Obr. 10), podložním substrátu Si nebo sklu, a doba expozice 5-300 s.

Přímý zápis elektrony způsoboval na tenkém filmu dva různé typy změn: topografické změny a změny optických vlastností. První část bakalářské práce se věnuje změnám topografickým, kdy je popsán vliv jednotlivých parametrů na vytvořené útvary. V závěru jsou popsány také změny optické propustnosti vyvolané expozicí elektronovým svazkem.

V následujících podkapitolách jsou vyneseny grafické závislosti daných parametrů vzniklých zápisů na různých experimentálních parametrech používaných pro zápis, kde čáry jsou vždy pouze pro vedení oka.

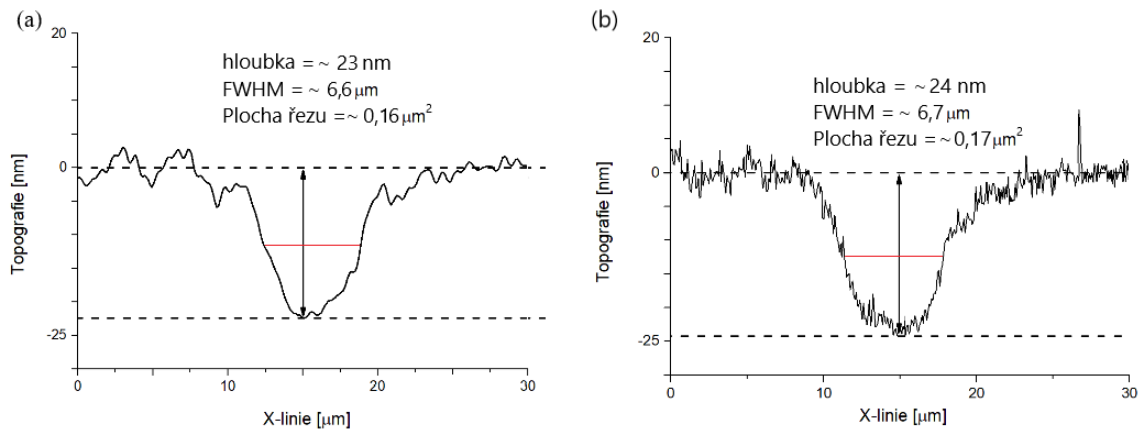
3.3.1 Vyhodnocení topografie přímých zápisů

Topografie jednotlivých zápisů vzniklých působením elektronového svazku byla naměřena na DHM – měřeny byly 2 úhlopříčně vedené linie přes střed útvaru. Za pomoci programu Origin 9 byly vyhodnoceny parametry charakterizující každý vytvořený útvar. Na Obr. 17 je znázorněn typický mikroútvár vytvářený přímým zápisem elektronovým svazkem, kdy z jeho topografie byly určovány hloubka kráteru, pološířka FWHM („*Full width at half maximum*“) a plocha řezu kráterem.



Obr. 17 Schéma vyhodnocování parametrů vytvářených kráterů.

Pro ověření přesnosti měření topografie kráterů pomocí DHM byl kráter pro zvětšení 20000X a dobu expozice 30 s změřen také za použití AFM. Topografie stejného kráteru naměřená pomocí DHM je uvedena na Obr. 18(a) a na Obr. 18(b) je topografie kráteru získaná pomocí AFM. Rozdíl naměřených hloubek je pouze 1 nm. Shodují se rovněž hodnoty FWHM a plochy řezu. Měření pomocí DHM je tedy dostatečně přesné, jelikož naměřené profily se prakticky shodují. Vzhledem ke shodě topografií získaných z AFM a DHM, a rychlejší analýze topografie byla pro následující měření používána metoda DHM.



Obr. 18 Vyhodnocení hloubky stejného kráteru naměřeného pomocí DHM (a) a naměřeného pomocí AFM (b) pro čas expozice 30 s, SZ = 75, zvětšení 20000X, urychlovací napětí 20 kV.

3.3.2 Reprodukovatelnost tvorby zápisů

Při přímém zápisu elektronovým svazkem je jedním z důležitých parametrů reprodukovatelnost při použití stejných experimentálních podmínek. Reprodukovatelnost zápisů elektronovým svazkem byla určována při použití urychlovacího napětí 20 kV, zvětšení 20000X a 60000X, SZ = 75 a tlaku 10 Pa na čerstvě napařeném vzorku se skelným substrátem. Připravený vzorek byl exponován po dobu 40 a 180 s a pro každý čas byla vytvořena čtveřice zápisů. Parametry zápisů vyhodnocené z DHM jsou uvedeny pro 40 s v Tab. 2 a pro 180 s v Tab. 3. V tabulkách jsou uvedeny také průměrné hodnoty jednotlivých parametrů, jejich standardní chyba měření a směrodatná odchylka.

Tab. 2 Naměřené hodnoty základních parametrů popisujících vytvořený kráter při zvětšení 20000X, SZ = 75, 20 kV, 40 s.

Číslo kráteru	Hloubka (h) [nm]	FWHM [μm]	Plocha řezu [μm^2]
1	37	5,4	0,23
2	33	5,9	0,20
3	32	5,7	0,20
4	28	5,5	0,18
Průměr	32,5	5,6	0,20
Standardní chyba měření	1,9	0,1	0,01
Směrodatná odchylka [%]	9,9	3,2	8,7

Kráter vytvořený při čase 40 s má průměrnou hloubkou $\approx 32,5$ nm, průměrné FWHM $\approx 5,6$ μm a průměrnou plochu řezu $\approx 0,20$ μm^2 . Standardní chyba měření vycházela pro parametr hloubky pouze ≈ 2 nm, pro FWHM $\approx 0,1$ μm a pro plochu řezu $\approx 0,01$ μm^2 a vzhledem k přesnosti měření DHM a experimentální chybě stanovení hloubky představují získané výsledky dobrou reprodukovatelnost vznikajících kráterů.

Průměrná velikost kráterů vytvořených při 180 s má pro zvětšení 20000X hodnotu ≈ 46 nm, průměrné FWHM je $\approx 4,6$ μm a průměrná plocha řezu je $\approx 0,28$ μm^2 . Standardní chyba měření vychází pro parametr hloubky $\approx 3,3$ nm, FWHM $\approx 0,6$ μm a plocha řezu $\approx 0,03$ μm^2 . Pro zvětšení 60000X je průměrná hloubka ≈ 82 nm, průměrné FWHM je ≈ 2 μm a průměrná plocha řezu $\approx 0,15$ μm^2 . Standardní chyby měření vychází pro parametr hloubky $\approx 2,5$ nm, FWHM $\approx 0,1$ μm a plocha řezu $\approx 0,01$ μm^2 . Jak je z Tab. 3 vidět, směrodatná odchylka je pro plochu řezu okolo 20 rel. %. Toto je způsobeno nerovnostmi a vadami jednotlivých kráterů. Z tohoto důvodu není plocha řezu vhodným parametrem pro charakterizaci vytvořených kráterů. Pro hodnocení kráterů tedy byly dále používány zejména hloubka a FWHM, které vykazují nízké hodnoty standardní chyby měření i směrodatných odchylek.

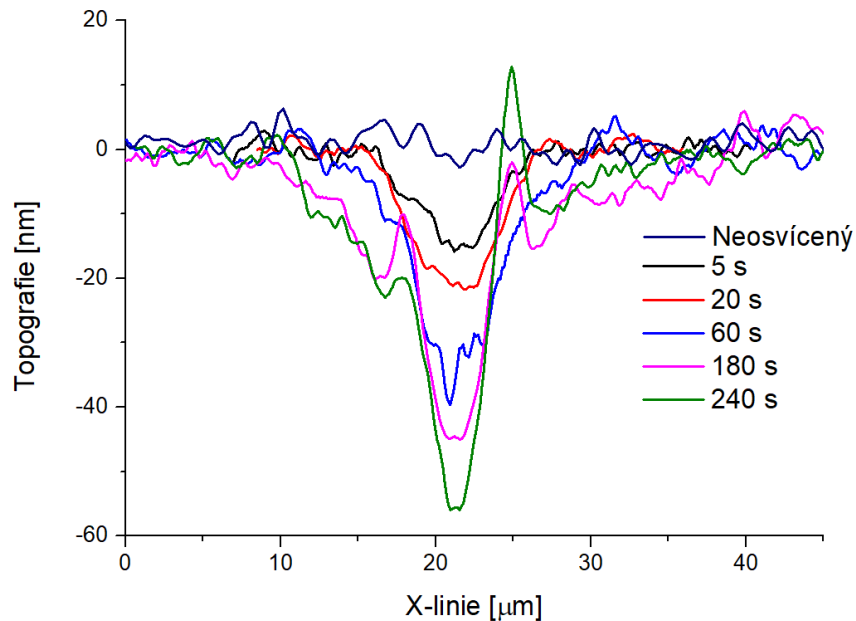
Tab. 3 Naměřené hodnoty základních parametrů popisujících vytvořené krátery při zvětšení 20000X a 60000X, SZ 75, 20 kV, 180 s.

20000X	Hloubka [nm]	FWHM [μm]	Plocha řezu [μm^2]
Průměr	46	4,6	0,28
Standardní chyba měření	3,3	0,6	0,03
Směrodatná odchylka [%]	5,2	6,1	22
60000X	Hloubka [nm]	FWHM [μm]	Plocha řezu [μm^2]
Průměr	82	2,0	0,15
Standardní chyba měření	2,5	0,1	0,01
Směrodatná odchylka [%]	5,3	6,7	17

3.3.3 Vliv doby expozice na tvorbu kráterů

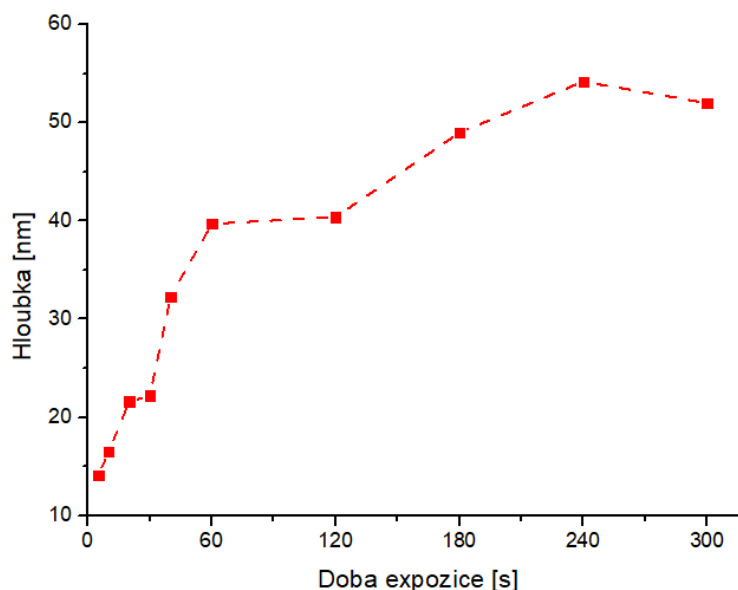
Byla vytvořena řada zápisů se zvětšením 20000X, urychlovacím napětím 20 kV, SZ = 75 a tlaku 10 Pa a byl sledován vliv doby expozice v rozmezí od 5 s do 300 s. Zápisy byly prováděny do čerstvě napařeného filmu naneseného na podložní sklíčko. Pro porovnání jsou na Obr. 19 ukázány vybrané zápisy s příslušnou dobou expozice. Při expozici docházelo k tvorbě útvarů ve tvaru kráteru, kde hlavními zkoumanými parametry jsou tvar, hloubka a pološířka kráteru. Z topografie lze vidět, že pro krátery vznikající při delších časech expozice (> 180 s) dochází k expanzi při pravém okraji tvořeného zápisu. Zároveň je z Obr. 19 patrné, že hloubka kráterů i výška expandovaného materiálu rostou s rostoucí dobou expozice.

Přibližně lze říct, že výška expandované části je zhruba poloviční oproti hloubce vytvořeného kráteru.



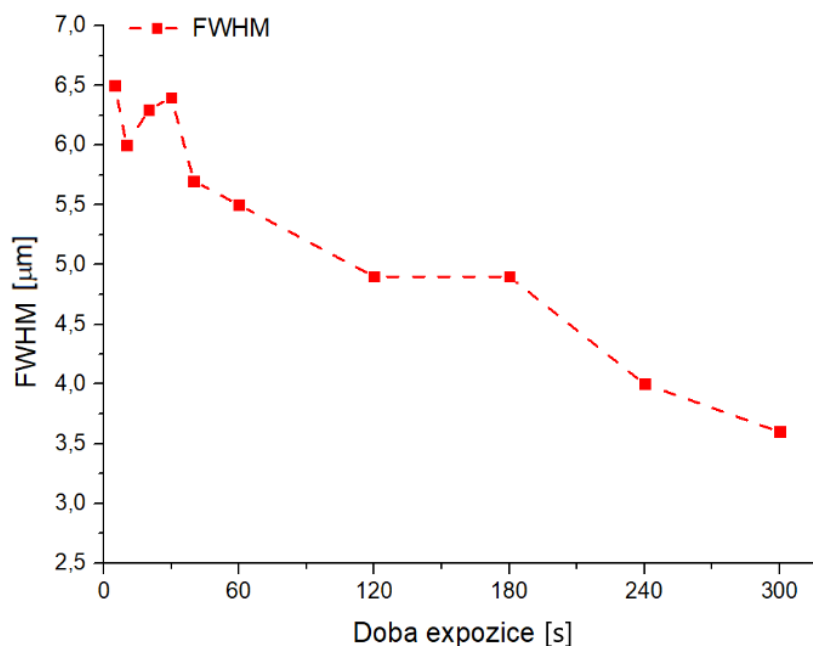
Obr. 19 Ukázka topografie vytvořených zápisů pro časy od 5 s do 240 s při zvětšení 20000X a podmínkách: SZ 75, 20 kV.

K podobnému jevu docházelo v práci V. Bilanycha a kolektivu, kdy zápisem svazky elektronů do materiálu $\text{Ge}_9\text{As}_9\text{Se}_{82}$ se při okraji místa zápisu vytvořilo expandované místo. Navrhnutou příčinou tohoto efektu je vytvoření prostorového náboje a interakce elektrostatických sil v místě expozice [46]. Z důvodu přítomnosti zmíněné expanze při použití delší doby expozice byly pro charakterizaci zápisu používány pouze parametry hloubky vytvořených kráterů. Pro lepší vizualizaci byly jednotlivé parametry charakterizující vzniklé krátery upraveny do časových závislostí, kdy na Obr. 20 je vynesena závislost hloubky vytvořených útvarů na čase expozice. V době expozice od 5 s do 60 s dochází k prudkému růstu hloubky, avšak zejména pro krátké časy expozice se hloubka kráterů pohybuje velmi blízko detekčního limitu DHM. Při delších časech od 120 s až do 300 s dochází pouze k pozvolnému růstu hloubky kráterů, která vykazuje téměř lineární trend (od ≈ 40 nm pro čas expozice 120 s na ≈ 50 nm pro čas expozice 300 s).



Obr. 20 Závislost hloubky vytvořených kráterů na době expozice.

Sledovaným parametrem byla také FWHM, jejíž časová závislost je vynesena na Obr 21. Na Obr. 21 je vidět, že s rostoucí dobou expozice dochází ke zmenšování FWHM až na poloviční hodnotu (z původních $\approx 6,5 \mu\text{m}$ pro čas expozice 5 s až na $\approx 3,5 \mu\text{m}$ pro čas expozice 300 s). Současně je vidět, že v oblasti do 60 s se FWHM příliš neliší a je patrná větší odchylka hodnot bez zjevného trendu. Pro časy od 60 s pak FWHM klesá téměř lineárně s rostoucí dobou expozice. Klesající hodnoty FWHM s časem expozice mohou naznačit, že vytvářené krátery budou nejspíše do tvaru „V“ s relativně ostrou špičkou, viz topografie na Obr. 19.



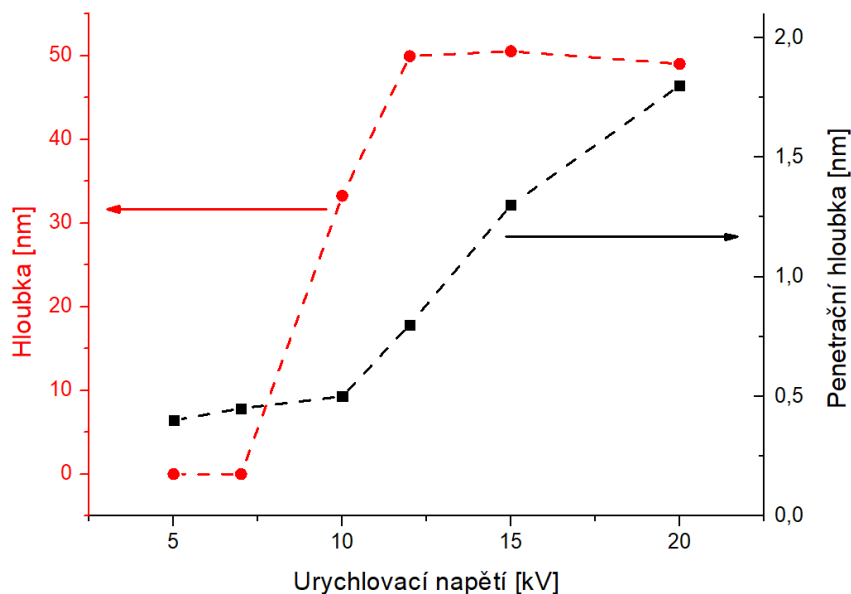
Obr. 21 Závislost FWHM na době expozice

Vzhledem k výše popsanému chování vzorku při kratších dobách expozice je pro další vysvětlování sledováno chování vzorků především při časech expozice > 60 s. V následujících částech práce bude pro přehlednost popisován vliv jednotlivých parametrů za pomoci hloubky vytvořených kráterů.

3.3.4 Vliv urychlovacího napětí na tvorbu zápisů

Urychlovací napětí udává, jakou kinetickou energii primární elektrony získají. S vyššími hodnotami urychlovacího napětí penetrují primární elektrony do mnohem větších hloubek exponovaného materiálu, ve kterých mohou indukovat změny. Pro různé (5-20 kV) urychlovací napětí byla odhadnuta hloubka úniku rentgenového záření, které je blízké penetrační hloubce primárních elektronů dle hustoty chalkogenidového skla ($\approx 5 \text{ g/cm}^3$ [9]). Z literatury [47] byly odečteny penetrační hloubky, kde pro 5 kV byla určena penetrační hloubka $\approx 0,4 \text{ }\mu\text{m}$, pro 7 kV $\approx 0,45 \text{ }\mu\text{m}$, pro 10 kV $\approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$, 12,5 kV $\approx 0,8 \text{ }\mu\text{m}$, 15 kV $\approx 1,3 \text{ }\mu\text{m}$ a pro 20 kV je penetrační hloubka $\approx 1,8 \text{ }\mu\text{m}$, což je porovnatelné přibližně s tloušťkou vrstvy filmu ($\approx 1,7 \text{ }\mu\text{m}$). Na Obr. 22 je ukázáno, jaký vliv má rostoucí hodnota urychlovacího napětí na hloubku vytvořených útvarů na povrchu čerstvě napařeného filmu naneseného na podložní sklíčko při zápise se zvětšením 20000x, SZ = 75 a čase expozice 180 s. Pro urychlovací napětí 5 a 7 kV nebyly detekovány žádné změny. Primární elektrony tedy nejspíše nemají dostatečnou energii na vyvolání topografických změn. Při hodnotách 10 kV a více již dochází k topografickým změnám. Prahová hodnota pro vytvoření zápisu do této čerstvě napařené vrstvy se tedy nachází někde mezi 7 až 10 kV. Dále je také vidět, že s rostoucím urychlovacím napětím také roste hloubka vytvořených zápisů, kdy v porovnání pro 10 a 20 kV je hloubka kráteru téměř dvojnásobná. Na druhou stranu pro urychlovací napětí 12,5-20 kV se již hloubka kráterů prakticky nemění (v rozmezí $\approx 50 \text{ nm}$).

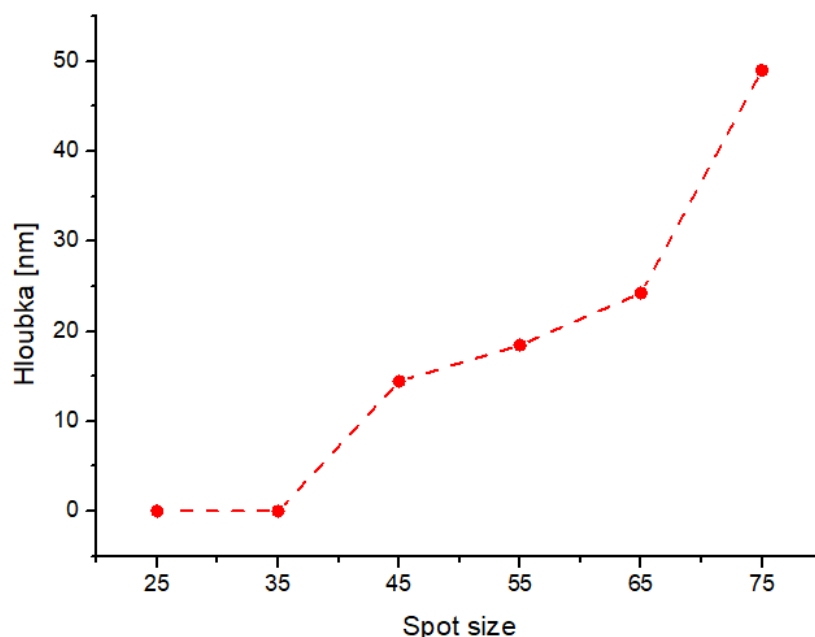
Jelikož právě při urychlovacím napětí 20 kV vznikaly nejlépe detekovatelné útvary, bylo toto urychlovací napětí použito pro zbylá měření.



Obr. 22 Na levé ose je vynesena závislost hĺoubky kráterů na urychlovacím napětí (doba expozice 180 s, zvětšení 20000X, SZ = 75). Na pravé ose je vynesena závislost penetrační hĺoubky na urychlovacím napětí.

3.3.5 Vliv „spot size“ (SZ) na tvorbu kráterů

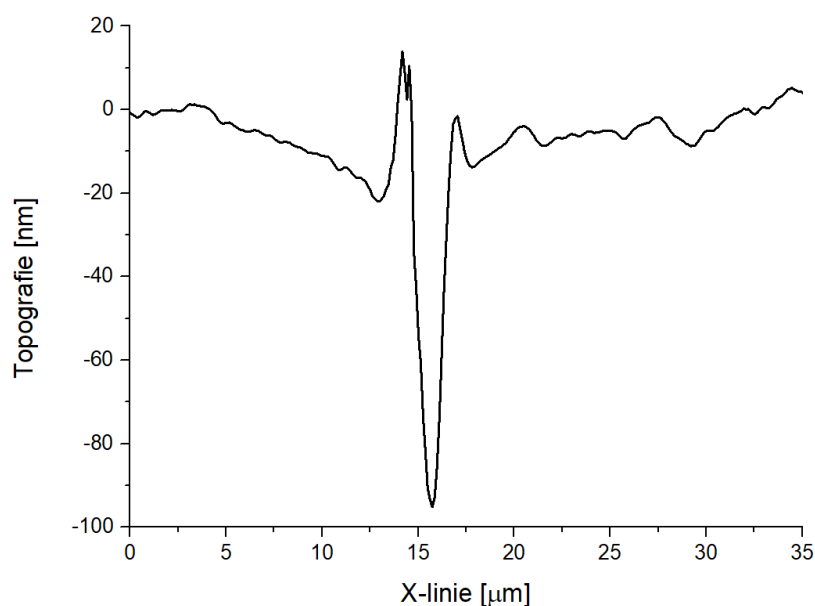
Velikost „spot size“ (SZ) udává informace o velikosti finálního paprsku dopadajících elektronů, rozlišení, proudu elektronů či poškození vzorku atd. Velikost SZ tedy ovlivňuje, jakou plochu exponujeme a jaké vlastnosti budou mít dopadající elektrony. Na vrstvě čerstvě napařeného filmu nanesené na podložní sklíčko byl proveden zápis za různých SZ od 25 do 75. Z Obr. 23 je vidět, že při použití SZ = 25 a 35 nedocházelo k topografickým změnám. Mezní hodnota pro tvorbu zápisu se tedy nachází v rozmezí SZ = 35 a 45. Při použití SZ = 45 docházelo již k tvorbě detekovatelných zápisů. Hĺoubka zápisů roste společně s rostoucím SZ. Pro hodnotu SZ = 45 je hĺoubka kráteru ≈ 15 nm a pro SZ = 75 je hĺoubka kráteru ≈ 50 nm. Z důvodu lepší detekovatelnosti a největší hĺoubky zápisů byla hodnota SZ = 75 použita jako základní pro tvorbu dalších zápisů.



Obr. 23 Vliv hloubky kráterů na velikosti spot size vytvořených při době expozice 180 s, zvětšení 20000X, urychlovacím napětí 20 kV.

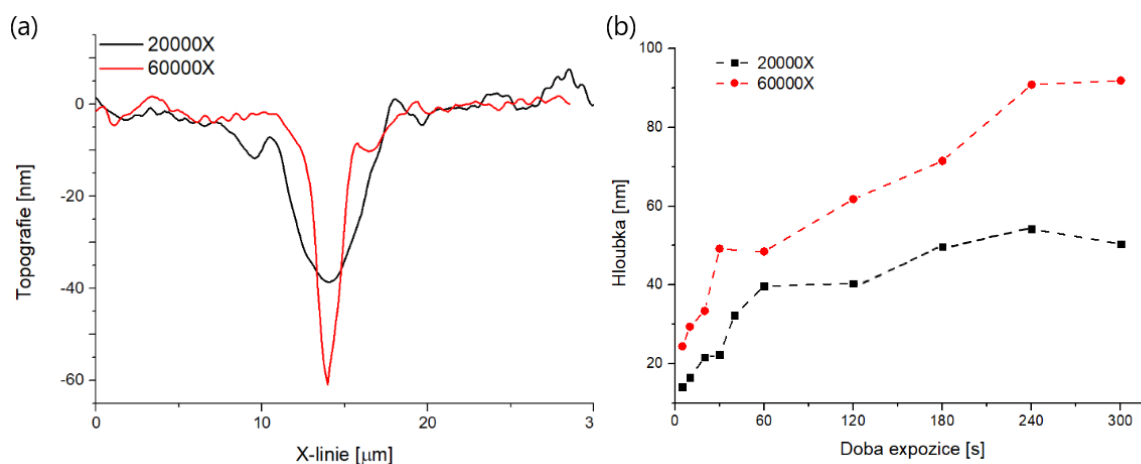
3.3.6 Vliv zvětšení na tvorbu kráterů

Jak již bylo naznačeno v kapitole 2.3, exponovaná plocha pro zvětšení 20000X je $\approx 6,4 \times 4,8 \mu\text{m}^2$, a pro 60000X je exponovaná plocha $\approx 2,1 \times 1,6 \mu\text{m}^2$. Skenovaná plocha při zvětšení 60000X je tedy $\sim 9x$ menší při zachování konstantních ostatních parametrů používaných pro zápis, tj. SZ = 75, urychlovací napětí 20 kV a tlaku 10 Pa. Zápisy byly vytvářeny do vrstvy čerstvě napařeného filmu nanesené na podložním skle. Při delších časech expozice docházelo při zvětšení 60000X ke změně tvaru kráteru, kdy na obou okrajích se objevoval expandovaný materiál (Obr. 24).



Obr. 24 Zápis vytvořený při zvětšení 60000X a času expozice 300 s.

Při použití většího zvětšení docházelo ke značnému nárůstu expanze při okrajích zápisu do takové míry, kdy pro zvětšení 60000X a čas expozice > 240 s bylo obtížnější měření DHM. Z Obr. 25(a) je vidět, že zápisy vytvořené zvětšením 60000X jsou značně hlubší s menším průměrem, zároveň jejich tvar se zdá být značně špicatější. Důvodem větší hloubky vznikajících útvarů pro zvětšení 60000x je zřejmě větší množství energie absorbované na jednotku plochy materiálu. Zápisy vytvořené při zvětšení 60000X rovněž následují stejný trend pro časovou závislost jako při zvětšení 20000X, tedy s rostoucí dobou expozice roste hloubka kráterů nejspíše v důsledku většího množství absorbované energie, viz Obr. 25(b). Z pohledu aplikace je ostřejší zápis (zvětšením 60000X) zajímavější, avšak z důvodu špatného měření reliéfů kráterů vznikajících při delších dobách expozice a obtížnější detekovatelnosti útvarů pomocí optické mikroskopie vzhledem k jejich laterálním rozměrům při zvětšení 60000X bylo pro další měření využíváno zvětšení 20000X.

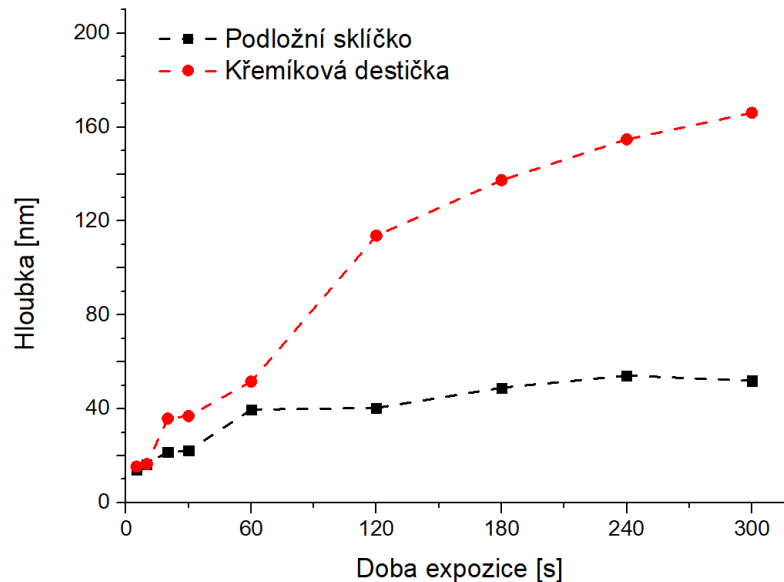


Obr. 25 Ukázka kráterů vytvořených při rozdílném zvětšení (20000X a 60000X) při expozici 120 s (a). Porovnání vlivu zvětšení 20000X a 60000X pro časovou závislost hloubky vzniklých kráterů (b).

3.3.7 Vliv substrátu na tvorbu kráterů

Substrátem používaným pro předchozí experimenty bylo podložní mikroskopické sklíčko, proto v další části práce bylo sledováno porovnání odezvy čerstvě napařených tenkých filmů v závislosti na použitém typu substrátu (sklo a křemíková destička). Na Obr. 26 je porovnání vytvořených zápisů na daných substrátech. Na první pohled je vidět, že hloubka zápisů do vrstvy na křemíkovém substrátu roste mnohem rychleji a dosahuje hloubek až do ≈ 160 nm, což odpovídá přibližně trojnásobku v porovnání s podložním sklem při stejných podmínkách. Domníváme se, že jednou z možných příčin větší hloubky vznikajících kráterů je značně lepší elektrická vodivost křemíkové destičky. V kombinaci s penetrační hloubkou elektronů ($\approx 1,8$ μm), která je zhruba srovnatelná s tloušťkou tenké vrstvy ($\approx 1,7$ μm), může docházet k působení v celé tloušťce vrstvy a následně elektrony dopadají až na rozhraní

se substrátem. Elektrony by poté mohly být v případě křemíkové destičky odvedeny z místa expozice rychleji, tudíž nemusí odpuzovat další dopadající elektrony, čímž by mohly zvýšit účinnost daného procesu. Naopak v případě skla jako podložního substrátu se nejspíše mohou dopadající elektrony akumulovat v místě expozice v důsledku špatné elektrické vodivosti vrstvy i substrátu a tím nejspíše negativně ovlivnit působení dalších dopadajících elektronů.

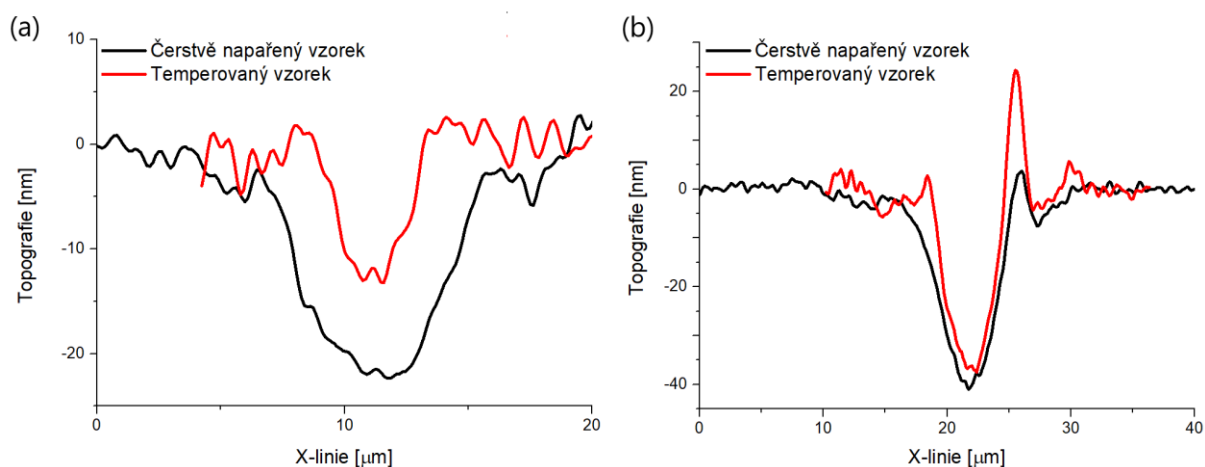


Obr. 26 Porovnání závislosti hloubky kráterů na době expozice pro různé podložní substráty (sklo, křemíková destička). Použité podmínky: zvětšení 20000X, SZ 75, 20 kV.

3.3.8 Vliv tepelné historie tenké vrstvy

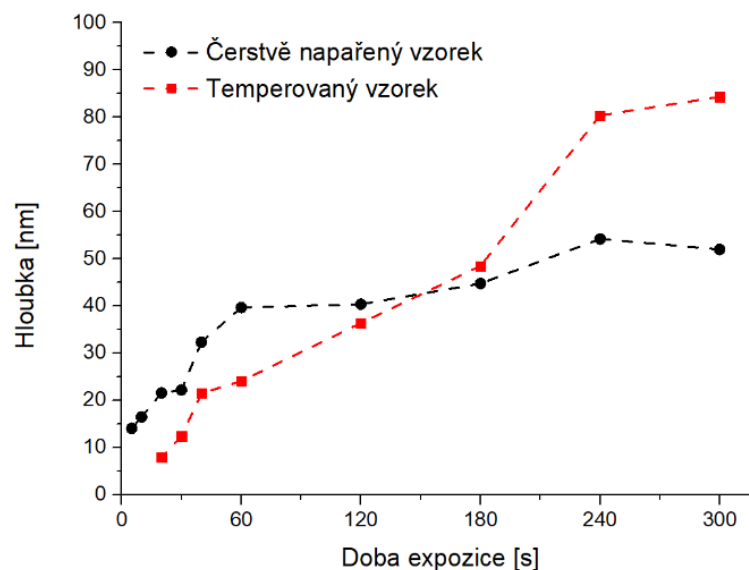
Tepelná historie připravených tenkých vrstev (čerstvě napařené vzorky vůči temperovaným vzorkům) byla zkoumána jako další parametr, který by mohl ovlivňovat odezvu vrstev na působení primárních elektronů. Zápisy byly prováděny typicky za následujících podmínek (urychlovací napětí 20 kV, SZ = 75, tlak 10 Pa a zvětšení 20000X) a byly porovnávány vrstvy napařené na podložní sklíčka. Tvary kráterů vytvořených na temperovaném vzorku jsou prakticky shodné s tvary kráterů na čerstvě napařeném vzorku, viz Obr. 27(a) pro čas expozice 30 s a Obr. 27(b) pro čas expozice 120 s. Pro čas expozice

120 s dochází v obou případech k expanzi při krajích místa zápisu, kde výška této exponované části je v případě temperované vrstvy přibližně poloviční oproti hloubce zápisu.



Obr. 27 Porovnání topografie zápisu v čerstvě napařeném a temperovaném vzorku pro čas expozice 30 s (a) a pro čas expozice 120 s (b).

Z pohledu topografie jsou pak zápisy pro kratší časy expozice čerstvě napařeného filmu přibližně dvakrát hlubší oproti zápisům na temperovaném vzorku, jak je znázorněno na Obr. 28. S rostoucím časem expozice naopak dochází k rychlejšímu nárůstu hloubky zápisů na temperovaném vzorku a stává se tedy citlivějším oproti čerstvě napařenému. K tomuto zlomu vlastností dochází při času expozice mezi 120 s a 180 s, kde jsou hodnoty hloubky pro čerstvě napařený a temperovaný film velice blízké. Při časech > 60 s jsou závislosti doby expozice na tepelné historii pro oba vzorky zhruba lineární. Zároveň je patrné, že při nejdelší době expozice 300 s je hloubka kráterů vzniklých na temperovaném vzorku zhruba 1,5krát větší než na čerstvě napařeném vzorku.

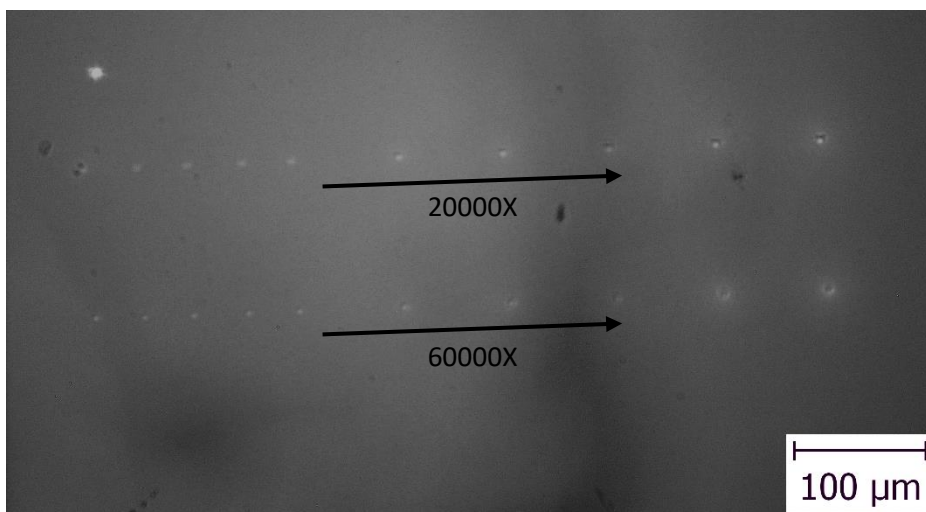


Obr. 28 Porovnání závislosti hloubky útvarů na době expozice pro temperovaný a čerstvě napařený vzorek. Použité podmínky: zvětšení 20000X, SZ 75, 20 kV.

Na základě pozorovaných trendů je patrné, že odezva vrstev na působení elektronů závisí na jejich tepelné historii. Z výsledků je patrné rozdílné chování vrstev s různou tepelnou historií při různých dobách expozice, kdy do 120 s je citlivější čerstvě napařená vrstva a při delším čase expozice pak vrstva temperovaná. Příčina pozorovaného chování není zatím zřejmá a bude vyžadovat další studium na vzorcích s rozdílným chemickým složením.

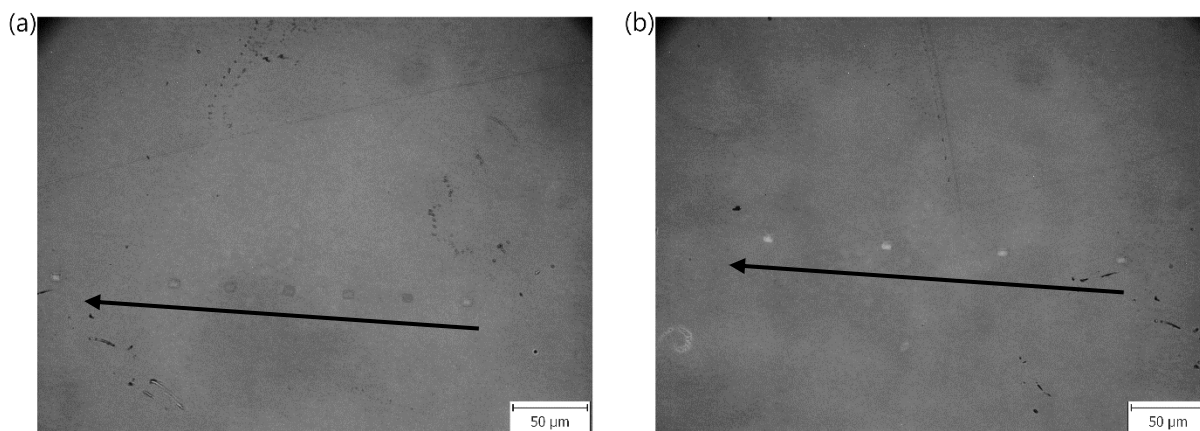
3.3.9 Změny optických vlastností vyvolané přímým zápisem elektrony

Kromě topografických změn docházelo na exponovaných vzorcích ke změnám optických vlastností. Při pozorování vzorku optickým mikroskopem v transmisním režimu bylo možné pozorovat lokální změny optických vlastností v místech zápisu. V případě čerstvě napařených vrstev docházelo vlivem expozice k lokálnímu světlání již při krátkých časech expozice, viz Obr. 29, který je z důvodu lepšího zobrazení převeden do stupňů šedi. Směr tvorby řady zápisů je naznačen pomocnými šipkami, kdy směr šipek odpovídá delším dobám expozice. Intenzivnější světlání nastává při době expozice 120 s, kdy postupně toto světlání zesiluje až pro nejdelší časy expozice.



Obr. 29 Snímek z optického mikroskopu při zvětšení 200x, pro lepší vizualizaci je oranžovo-červený obrázek převeden do stupňů šedi.

Na temperovaných vzorcích dochází při pozorování v transmisním režimu a krátkých časech expozice (5 až 40 s, což odpovídá hloubkám kráterů od ≈ 14 nm do ≈ 32 nm) k lokálnímu tmavnutí v místě zápisu, viz Obr. 30(a). K efektu světlání dochází až při delších časech expozice (60 až 300 s, což odpovídá hloubkám kráterů od ≈ 40 nm do ≈ 50 nm), jak je vidět na obrázku Obr. 30(b).



Obr. 30 Ukázka lokálního tmavnutí v místech zápisu na temperovaném vzorku (a) a lokálního světlání při delších časech expozice na stejném vzorku (b). Šípky naznačují směr zápisu v řase s rostoucí dobou expozice.

Možným důvodem těchto efektů by mohla být přítomnost defektních a lokalizovaných termodynamicky nevýhodných stavů v čerstvě připravených vzorcích, kde díky energii dodané elektronovým svazkem dojde k přeuspořádání na energeticky výhodnější stavy. Toto přeuspořádání se následně projevuje právě světláním vrstvy. Naopak v případě temperovaných filmů dochází k tmavnutí, což je nejspíše spojeno se zvýšením neuspořádanosti systému a případnou tvorbou termodynamicky méně výhodných stavů. V práci T. Halenkoviče a kolektivu [48] bylo pozorováno obdobné chování, tzn. světlání čerstvě napařených a tmavnutí temperovaných filmů v některých vrstvách systému Ge-Sb-Se při osvitě fotony, kde jsou jako

příčiny předpokládány fotostrukturální a chemické změny způsobené osvitem. Jedním z dalších možných vysvětlení tmavnutí je například krystalizace Sb_2Se_3 , na který je použité chalkogenidové sklo bohaté. Právě ke krystalizaci selenidu z původně amorfního materiálu docházelo v práci O. Shiman a kolektivu [38], ve které byla exponována vrstva Sb_2Se_3 elektronovým svazkem. V práci P. Janíčka a kolektivu [49] docházelo tmavnutí tenkého filmu $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ v místech expozice, kdy s rostoucí dobou expozice docházelo k výraznějším tmavnutí.

4 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce byla prováděna syntéza objemového vzorku a tenké vrstvy chalkogenidového skla o složení $\text{Ge}_{11}\text{Sb}_{23}\text{Se}_{66}$. Do připravené tenké vrstvy byl prováděn přímý zápis elektrony pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Nejprve byla provedena charakterizace objemového vzorku z pohledu termických vlastností pomocí diferenční termické analýzy (DTA), kdy T_g určená jako „*mid-point*“, byla 197 °C a $T_c = 271$ °C.

Složení tenké vrstvy bylo ověřeno metodou rentgenové energiově disperzní analýzy (EDX). Dále byla určena optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} pomocí UV/Vis spektroskopie pomocí Taucovy metody, tj. pro čerstvě napařenou vrstvu $E_g^{\text{opt}} = 1,621$ eV a pro temperovanou vrstvu 1,645 eV. Hrubost připravené tenké vrstvy byla určena z linie dlouhé 110 μm metodou digitální holografické mikroskopie (DHM) a z plochy 10x10 μm^2 mikroskopií atomárních sil (AFM). Získaný parametr hrubosti RMS byl z obou technik menší než 2 nm, což je dostačující hrubost pro přímý zápis elektronovým svazkem. Tloušťka napařené tenké vrstvy byla změřena pomocí AFM ($\sim 1,7$ μm).

Přímé zápisy elektronovým svazkem byly prováděny za různých experimentálních podmínek: urychlovací napětí 5 až 20 kV, „*spot size*“ 25-75, zvětšení 20000X a 60000X, na podložním substrátu Si nebo sklu, a doba expozice 5-300 s. Působení elektronů způsobovalo odstraňování materiálu za vzniku kráterů. Vytvořené krátery byly zkoumány zejména z pohledu jejich hloubky a pološířky, kdy pro sérii 4 zápisů byla ověřena reprodukovatelnost (pro zvětšení 20000X a čas expozice 40 s byla průměrná hodnota hloubky $\approx 32,5$ nm se standardní chybou měření ≈ 2 nm, FWHM $\approx 5,6$ μm se standardní chybou měření $\approx 0,1$ μm). V rámci této práce byl zkoumán vliv doby expozice, kdy s delšími časy docházelo k zvětšování parametru hloubky a postupného zmenšování FWHM (pro čas expozice 300 s byla hloubka vytvořeného kráteru ≈ 50 nm a FWHM $\approx 3,5$ μm). Při změnách urychlovacího napětí (5-20 kV) docházelo k tvorbě kráterů při urychlovacích napětích od 10 kV a s rostoucím urychlovacím napětím hloubka vytvořených kráterů rostla. Změnou velikosti „*spot size*“ docházelo za použitých podmínek ke vzniku kráterů až při $SZ \geq 45$ a hloubka kráterů s rostoucím SZ rostla. Obdobně při sledování vlivu zvětšení docházelo při zvětšení 60000X k tvorbě kráterů s menšími laterálními rozměry, avšak jejich hloubka byla $\approx 1,5x$ větší. Zkoumán byl také vliv podložního substrátu na tvorbu kráterů, kdy na Si destičce jako substrátu docházelo při delších časech expozice k tvorbě výrazně hlubších kráterů (až ≈ 160 nm oproti ≈ 50 nm na podložním sklíčku pro čas 300 s). K rozdílnému chování také docházelo, když bylo zapisováno do čerstvě

připravené nebo temperované tenké vrstvy, kdy pro různé časové intervaly vykazovaly vrstvy s rozdílnou tepelnou historií odlišnou citlivost, např. pro nejdelší použitý čas (300 s) byla citlivější temperovaná vrstva s hloubkou kráteru až ≈ 90 nm oproti ≈ 50 nm na čerstvě napařené tenké vrstvě.

Současně s tvorbou kráterů byla pomocí optické mikroskopie v transmisním režimu pozorována lokální změna optických vlastností v místě zápisu. Pro čerstvě napařený vzorek docházelo pouze ke světlání, zatímco pro temperovaný vzorek docházelo při krátkých časech expozice nejprve k tmavnutí a následně při delších časech expozice ke světlání v místě zápisu. Příčiny pozorovaného chování, tj. změny optických vlastností, by mohly být způsobeny kombinací elektrony vyvolaných strukturálních změn či defektních stavů.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. FRUMAR M. Chemie pevných látek I. Pardubice: VŠCHT, 1992, 205 s. ISBN 80-85113-41-4.
2. HLAVÁČ J. Základy technologie silikátů. 2. vyd. Praha: SNTL, 1981, 508 s.
3. KRATOCHVÍL B., V. ŠVORČÍK a D. VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická Praha, 2005. 190 s. ISBN 80-7080-568-4
4. LU, J., Z. SHAN, J. ZHANG, Y. SU, Y. ZHANG, Y. ZHANG, Q. ZHENG a K. YI. Mechanical properties of mixed modified oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*: X. 2022, 16. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100125>
5. VARSHNEYA A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. San Diego: Academic Press, 1994, 570 s. ISBN 0-12-71-4970-8
6. ZAKERY A. a S. R. ELLIOTT. *Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications*. Berlin: Springer, 2007. Springer series in optical sciences, vol. 135. 199 s. ISBN 978-3-540-71066-0
7. POPESCU M. A. *Non-crystalline chalcogenides*. Dordrecht: Kluwer Academic, 2002. Solid-state science and technology library, vol. 8. 377 s. ISBN 0-7923-6648-4
8. TANAKA K. a K. SHIMAKAWA. *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer Science+Business Media, 2011. 242 s. ISBN 978-1-4419-9509-4
9. BORISOVA Z. U. *Glassy Semiconductors*. 1. New York: Springer Science+Business Media, 1981, 505 s. ISBN 978-1-4757-0853-0
10. ECKERTO VÁ, L. *Physics of thin films*. Praha: SNTL, 1977. ISBN 978-1-4615-7591-7.
11. KOLOBOV A. V. a J. TOMINAGA. *Chalcogenides: metastability and phase change phenomena*. Berlin: Springer-Verlag, 2012. Springer series in materials science, vol. 164. 284 s. ISBN 978-3-642-28704-6
12. EISENBERG, A. Glass transition temperatures in amorphous selenium. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1963, 1(4), 177-179. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/pol.1963.110010405>
13. HRUBÝ, A. GLASS-FORMING TENDENCY IN THE GeS_x SYSTEM. *Czechoslovak Journal of Physics B*. 1973, 23, 1263-1272.
14. OJOVAN, M. I. Glass formation in amorphous SiO₂ as a percolation phase transition in a system of network defects. *JETP Letters*. 2004, 79(12), 632-634. Dostupné z: doi:10.1134/1.1790021
15. KOŠTÁL, P., J. SHÁNĚLOVÁ a J. MÁLEK. Viscosity of chalcogenide glass-formers. *International Materials Reviews*. 2019, 65(2), 63-101. Dostupné z: doi:10.1080/09506608.2018.1564545
16. SEDDON A.B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995, 184, 44-50. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(94)00686-5
17. MALITSON, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA*. 1965, 55(10), 1205-1209. Dostupné z: doi:10.1364/josa.55.001205
18. MUSGRAVES J. D., S. DANTO a K. RICHARDSON. THERMAL PROPERTIES OF CHALCOGENIDE GLASSES. In: *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties*

- and Applications. Woodhead Publishing Limited, 2014, s. 82-112. ISBN 978-0-85709-345-5.
19. SINGH P. K. a D. K. DWIVEDI. Chalcogenide glass: Fabrication techniques, properties and applications. *Ferroelectrics*. 2017, 520(1), 256-273. Dostupné z: doi:10.1080/00150193.2017.1412187
 20. CALVEZ L. Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications. *Comptes Rendus Physique*. 2017, 18(5-6), 314–322. Dostupné z: doi:10.1016/j.crhy.2017.05.003
 21. FABIAN M., N. DULGHERU, K. ANTONOVA, A. SZEKERES a M. GARTNER. Investigation of the Atomic Structure of Ge-Sb-Se Chalcogenide Glasses. *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018, (vol. 2018), 1-11. Dostupné z: doi:10.1155/2018/7158079
 22. BAUDET, E., C. CARDINAUD, A. GIRARD, E. RINNERT, K. MICHEL a B. BUREAU. Structural analysis of RF sputtered Ge-Sb-Se thin films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopies. *Journal Of Non-crystalline Solids*. 2016, 444, 64-72. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.017>
 23. WAKKAD, M.M., E.Kh. SHOKR a S.H. MOHAMED. Optical and calorimetric studies of Ge-Sb-Se glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000, 265, 157-166.
 24. RECHTIN, M.D., A.R. HILTON a D.J. HAYES. INFRARED TRANSMISSION IN GE-SB-SE GLASSES. *Journal of Electronic Materials*. 1975, 4(2), 347-362
 25. SAVAGE, J. A, P. J. WEBBER a A. M. PITT. An assessment of Ge-Sb-Se glasses as 8 to 12um infra-red optical materials. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 1978, 13, 859-864.
 26. VERNON-PARRY K. D. Scanning Electron Microscopy: an introduction. III-Vs Review. 2000, 13(4), 40-44. Dostupné z: doi:10.1016/S0961-1290(00)80006-X
 27. REICHL J. a M. VŠETIČKA. Skenovací elektronový mikroskop. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. 2019 [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
 28. AKHTAR K., S. A. KHAN, S. B. KHAN a A. M. ASIRI. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In: *Handbook of Materials Characterization*. Springer International Publishing, 2018, s. 113-145. ISBN 978-3-319-92954-5
 29. KHURSHEED A. Scanning electron microscopy. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Singapore: Elsevier, 2022. ISBN 9780128035818.
 30. ASSUMPCÃO PEREIRA-DA-SILVA M. a F. A. FERRI. Scanning Electron Microscopy. In: DA RÓZ, A. L., M. FERREIRA, F. DE LIMA LEITE a O. N. OLIVEIRA. *Nanocharacterization Techniques*. William Andrew Publishing, 2017, s. 1-35. ISBN 978-0-323-49778-7.
 31. MUSGRAVES, J. D., N. CARLIE, G. GUERY, P. WACHTEL, L. PETIT, K. RICHARDSON, J. HU, A. AGARWAL, L. KIMERLING, T. ANDERSON, J. CHOI a M. RICHARDSON. Chalcogenide Glasses and their Photosensitivity: Engineered Materials for Device Applications. *Optics Info Base Conference Papers*. 2010, 7–8. Dostupné z: doi:10.1364/BGPP.2010.BWD1
 32. SMOLÍK, J., P. KNOTEK, J. SCHWARZ, E. ČERNOŠKOVÁ, P. KUTÁLEK, V. KRÁLOVÁ a L. TICHÝ. Laser direct writing into PbO-Ga₂O₃ glassy system: Parameters influencing microlenses formation. *Applied Surface Science*. 2021, 540, 148368. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.148368

33. KUTÁLEK, P., P. KNOTEK, A. ŠANDOVÁ, T. VACULOVIČ, E. ČERNOŠKOVÁ a L. TICHÝ. Ablation of binary As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 , GeSe_2 and GeSe_3 bulk glasses and thin films with a deep ultraviolet nanosecond laser. *Applied Surface Science*. 2021, 554, 149582. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2021.149582
34. KUTÁLEK P., P. KNOTEK, P. JANÍČEK, R. TODOROV, E. ČERNOŠKOVÁ, J. SMOLÍK, A. ATANASOVA a L. TICHÝ. Photo-induced solid-state reaction on the interface of As_2S_3 – $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ thin films. *Optical Materials*. 2022, 123, 111897. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2021.111897
35. KNOTEK P., P. KUTÁLEK a L. TICHÝ. The response of $(\text{GeS}_2)_x (\text{Sb}_2\text{S}_3)_{(1-x)}$ thin films to illumination and annealing. *Thin Solid Films*. 2019, 676, 113–119. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2019.02.050
36. TANAKA, K. Electron beam induced reliefs in chalcogenide glasses. *Applied Physics Letters*. 1997, 70(2), 261–263. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1063/1.118356
37. KUZMA V., V. BILANYCH, M. KOZEJOVA, D. HLOZNA, A. FEHER, V. RIZAK a V. KOMANICKY. Study of dependence of electron beam induced surface relief formation on Ge-As-Se thin films on the film elemental composition. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, 456, 7-11. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.033
38. SHIMAN O., V. GERBREDERS a A. GULBIS. The interaction between electron beam and amorphous chalcogenide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012, 358, 1876–1879. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.042
39. DEBNATH R.K. a A.G. FITZGERALD. Electron beam induced surface modification of amorphous Sb_2S_3 chalcogenide films. *Applied Surface Science*. 2005, 243(1-4), 148-150. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.104
40. BILANYCH, V., V. KOMANICKY, A. FEHER, V. KUZMA a V. RIZAK. Electron-beam induced surface relief shape inversion in amorphous $\text{Ge}_4\text{As}_4\text{Se}_2$ thin films. *Thin Solid Films*. 2014, 571, 175-179. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.067
41. PÁLKA, K., M. KURKA a M. VLČEK. Utilization of $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ thin films in electron beam lithography. *Materials Chemistry and Physics*. 2021, 259, 124052. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.124052
42. Schéma vakuové depoziční aparatury pro vakuové napařování. In: Katedra makromolekulární fyziky Univerzita Karlova [online]. Praha, 2022 [cit. 2023-04-18]. Dostupné z: <http://kmf.troja.mff.cuni.cz/okno/vyzkum.php?idv=39>
43. TAUC, J. AMORPHOUS AND LIQUID SEMICONDUCTORS. London: Plenum Press, 1974. ISBN 978-1-4615-8707-1.
44. TICHÁ, H., J. SCHWARZ, L. TICHÝ a R. MERTENS. Physical Properties of $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ Glasses II. Refractive Index and Optical Properties. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004, 6(3), 747–753.
45. MarSurf. Parametry drsnosti povrchu [online]. [cit. 2023-04-26]. Dostupné z: <https://www.klz.inshop.cz/inshop/files/6910230/Parametry%20drsnosti%20Mahr-NEW.pdf>
46. BILANYCH, V., V. KOMANICKY, M. KOZEJOVA, A. FEHER, A. KOVALCIKOVA, F. LOFAJ, V. KUZMA a V. RIZAK. Surface patterning of Ge-As-Se thin films by electric charge accumulation. *Thin Solid Films*. 2016, 616, 86-94. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.073

47. Energy table for EDS analysis [online]. [cit. 2023-06-12]. Dostupné z: <https://www.jeol.com/>
48. HALENKOVIČ, T., M. KOTRLA, J. GUTWIRTH, V. NAZABAL a P. NĚMEC. Insight into the photoinduced phenomena in ternary Ge-Sb-Se sputtered thin films. *Photonics Research*. 2022, 10(9), 2261-2266. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1364/PRJ.460552>
49. JANÍČEK, P., S. FUNKE, P.H. THIESEN, S. ŠLANG, K. PÁLKA, J. MISTRÍK, M. GRINCO a M. VLČEK. Electron beam induced changes in optical properties of glassy As₃₅S₆₅ chalcogenide thin films studied by imaging ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2018, 660, 759–765. Dostupné z: doi:[10.1016/j.tsf.2018.03.079](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.079)