

**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**Bakalářská práce**

**2009**

Jakub Dvořák



**UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**

**Katedra Obecné a Anorganické Chemie**

**Příprava vrstev chalkogenidů a jejich  
selektivní leptání**

**Bakalářská práce**

Autor: Jakub Dvořák

Vedoucí práce: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

**2009**

**UNIVERSITY OF PARDUBICE  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

**Department of General and Inorganic Chemistry**

**Preparation of chalcogenide films and their  
selective etching**

**Bachelor's paper**

Author: Jakub Dvořák

Supervisor: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

**2009**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu 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 Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne: 20.6.2009

Jakub Dvořák

Děkuji panu prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za zadání zajímavého tématu bakalářské práce a především za odborné vedení, pozornost a obětavost, kterou mně i mé práci věnoval. Dále děkuji Ing. Haně Příbylové za všestrannou pomoc při experimentálním vypracování bakalářské práce.

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra obecné a anorganické chemie  
Akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub DVOŘÁK**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
  
Název tématu: **Příprava vrstev chalkogenidů a jejich selektivní leptání**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

- 1) Nastudujte možné metody přípravy tenkých vrstev amorfních chalkogenidů.
- 2) Proveďte syntézu chalkogenidového skla na bázi As a připravte jeho tenké vrstvy metodou vakuového napařování.
- 3) Studujte změny chemické rezistence vrstev připraveného chalkogenidového skla vůči alkalickým leptacím lázním indukované expozicí vrstev.
- 4) Studujte kinetiku selektivního leptání.
- 5) Proveďte diskusi získaných výsledků.

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

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.**  
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce: **23. února 2009**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **26. června 2009**

  
prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Ladislav Koudelka, DrSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 23. února 2009



## Souhrn

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou tenkých vrstev chalkogenidů a studiem jejich selektivního leptání. Metodou vakuového napařování byly připraveny vrstvy o složení  $As_{40}S_{50}Se_{10}$ , Swanepoelovou metodou stanovena jejich tloušťka a index lomu a studována kinetika jejich rozpouštění v alkalických leptacích lázních. Bylo prokázáno selektivní leptání vrstev ve vodném roztoku NaOH o vhodné koncentraci, které má pozitivní charakter. Při expozici přes masku vzniká tedy po leptání pozitivní obraz předlohy ve vrstvě chalkogenidu.

Klíčová slova: chalkogenidová skla, tenká vrstva, vakuové napařování, selektivní leptání

## Summary

This Bachelor's paper deals with preparation of chalcogenite thin films and with study of their selective etching. Thin films of  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  composition were prepared by vacuum deposition method, Swanepoel's method was used to determine their thickness and index of refraction and a kinetic study of their dissolution in alkaline etching baths was studied. It was found that the etching of this films in aqueous NaOH solution with suitable concentration is selective with a positive character of the etching. Thus positive image of master is formed in chalcogenide film after exposure through the mask and consequent etching.

Key words: chalcogenide glass, thin film, vacuum deposition, selective etching



# Obsah

Obsah.....	12
1 Úvod.....	13
2 Teoretická část.....	14
2.1 Klasifikace krystalických a amorfních látek .....	14
2.2 Skla.....	14
2.3 Interchalkogenidová skla arsenu.....	15
2.3.1 Systém As-S-Se.....	16
2.4 Amorfnní tenké vrstvy .....	18
2.5 Příprava tenkých vrstev.....	18
2.5.1 Fyzikální metody přípravy TV.....	18
2.5.1.1 Termické napařování .....	18
2.5.1.1.1 Vakuově - termické napařování .....	18
2.5.1.1.2 Metoda mžikového napařování .....	20
2.5.1.1.3 Napařování se zahříváním svazkem elektronů.....	20
2.5.1.2 Naprašování .....	20
2.5.1.2.1 Naprašování s užitím stejnosměrného doutnavého výboje.....	20
2.5.1.2.2 Radiofrekvenční naprašování.....	21
2.5.1.2.3 Naprašování s užitím iontového svazku .....	21
2.5.1.2.4 Magnetronové naprašování .....	21
2.5.2 Chemické metody přípravy TV.....	21
2.5.2.1 Termická CVD .....	22
2.5.2.2 Nanášení z roztoku.....	22
2.5.2.2.1 Metoda Spin coating .....	22
2.6 Fotoindukované jevy v amorfnních chalkogenidech .....	23
2.7 Leptání chalkogenidových TV .....	24
3 Experimentální část .....	25
3.1 Použité chemikálie .....	25
3.2 Čištění syntézních křemenných ampulí a podložních skel.....	25
3.3 Syntéza studovaných vzorků .....	26
3.4 Příprava tenkých vrstev.....	26
3.5 Měření tloušťky TV .....	27
3.6 Leptání TV.....	27
4 Výsledky a diskuze .....	29
4.1 Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev.....	29
4.2 Stanovení tloušťky a indexu lomu .....	29
4.3 Leptání tenkých vrstev .....	30
5 Závěr .....	32
Seznam použité literatury .....	33
Přílohy .....	35

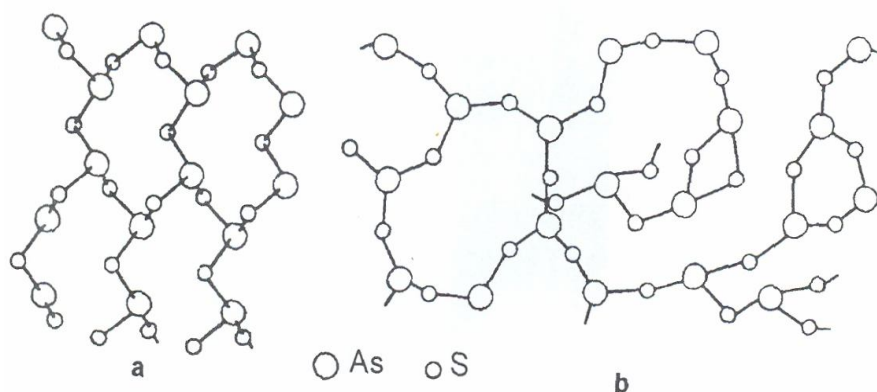
# 1 Úvod

Amorfní chalkogenidy jsou velice slibnou skupinou materiálů pro řadu technických aplikací, a proto je jim v poslední době věnována tak vysoká pozornost. Jejich využití je především v optice, kde jsou využívány díky vysoké optické propustnosti v infračervené oblasti spektra zejména pro konstrukci optických prvků (čočky, hranoly, okénka) pro tuto spektrální oblast. Dále nacházejí uplatnění jako optické vrstvy snímacích senzorů, optických kamer. Známé je zejména jejich využití v oboru záznamových médií (paměťové prvky s vysokou hustotou záznamu dat – DVD a přepisovatelná CD), v tiskařské a kopírovací technice a dalších.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Klasifikace krystalických a amorfních látek

Amorfní látky se od látek krystalických liší tím, že postrádají tzv. uspořádání „na dlouhou vzdálenost“ a nevytváří tedy pravidelnou trojrozměrnou mřížku typickou pro krystalický stav. Není to tedy tak, že by neměly žádnou vnitřní strukturu, ale pravidelné uspořádání lze nalézt maximálně na vzdálenost několika atomových délek, jak je patrné z nákresu na obr. 1. Odlišná struktura oproti krystalickým materiálům stejného složení se samozřejmě odráží i v odlišných vlastnostech mechanických, optických atd<sup>1,2</sup>.

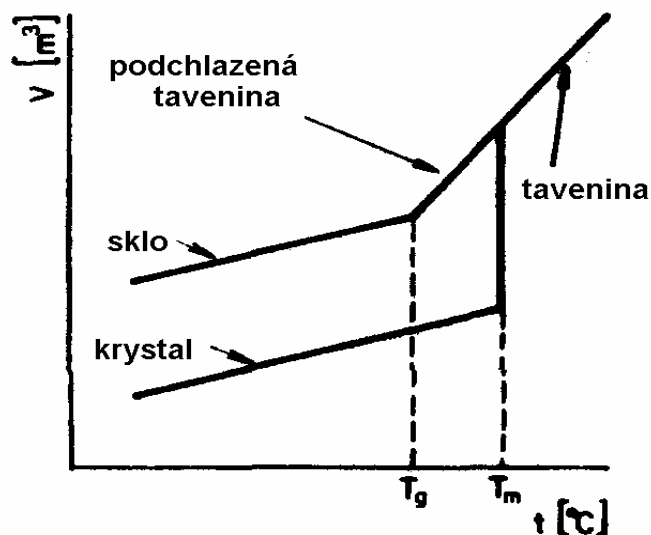


Obr. 1.- Struktura krystalického (a) a sklovitého (b)  $As_2S_3$ <sup>3</sup>

### 2.2 Skla

Skla jsou jedna z významných skupin amorfních látek a existuje několik možností jak je definovat. Dle starších zdrojů se jako sklo označuje amorfní látka vzniklá podchlazením taveniny nebo kondenzací par. Novější definice se zabývá transformačními přeměnami, které se objevují při přechodu z pevného do viskózně elastického stavu<sup>4</sup>. Je zde i termodynamické hledisko definice, které popisuje sklo jako látku, jejíž struktura není v rovnováze, ale v metastabilním stavu<sup>5</sup>. Skla vznikají rychlým chlazením taveniny. Rychlost chlazení musí být dostatečná, aby se předešlo krystalizaci. To znamená, že rychlost chlazení musí být větší, než rychlost nukleace zárodků krystalů. Tento děj je

doprovázený u krystalických materiálů skokovou změnou objemu. Při vzniku skla z taveniny jejím prudkým podchlazením se mění objem v transformační oblasti teplot plynule. Při dosažení teploty zeskelnatění ( $T_g$ ) vzroste viskozita taveniny natolik, že vzniká sklovitý stav. Tento jev je vizuálně zpracován v transformačním diagramu (Obr.2).



Obr. 2 – Transformační diagram – závislost změny objemu na teplotě<sup>6</sup>

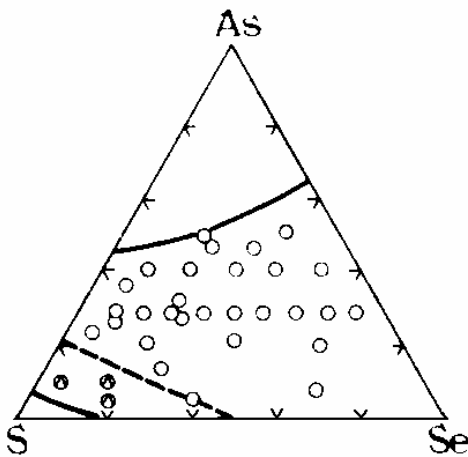
Hodnota  $T_g$  není termodynamická veličina, je závislá na chemickém složení, na rychlosti chlazení taveniny a na dalších podmínkách přípravy<sup>7</sup>.

### 2.3 Interchalkogenidová skla arsenu

Pojmem uvedeným v záhlaví této kapitoly se označují skla tvořená arsenem a minimálně dvěma prvky z 16. skupiny periodického systému prvků s výjimkou kyslíku, tj. S, Se, Te. Jedná se tedy minimálně o ternární systémy, z nichž nejvíce studovaným systémem je právě As-S-Se.

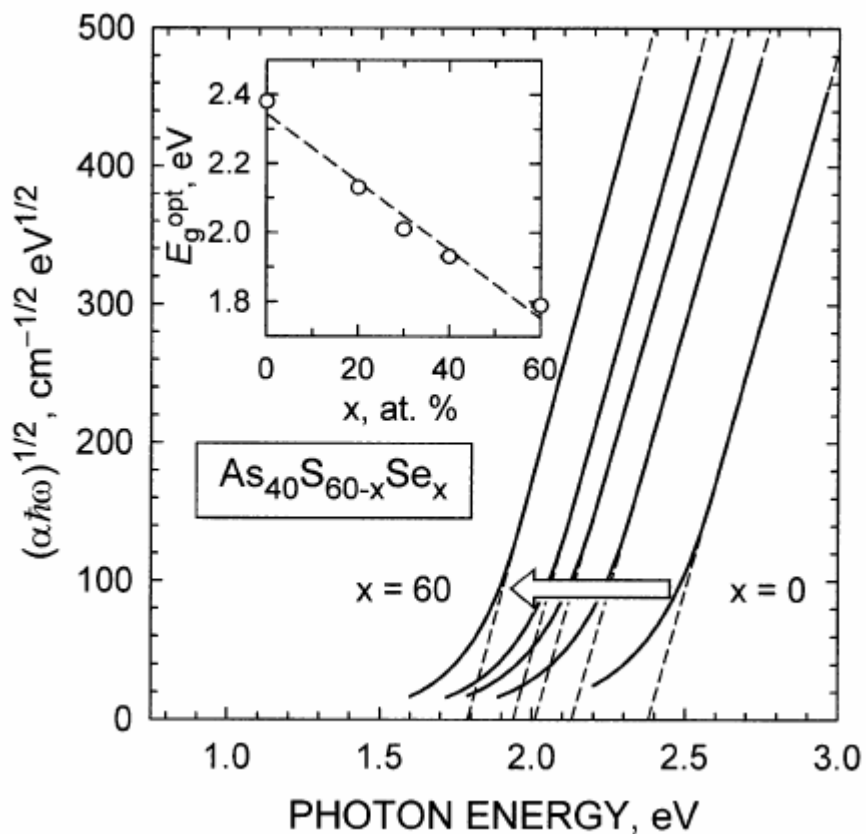
### 2.3.1 Systém As-S-Se

Tento ternární systém se vyznačuje poměrně velkou oblastí sklotvornosti (Obr. 3), což umožňuje připravit ve sklovitém stavu velké množství různých složení. Jelikož skla každého složení mají své specifické fyzikální a chemické vlastnosti, lze pro specifické aplikace „odladit“ složení skla tak, aby jeho vlastnosti odpovídaly požadavkům pro danou aplikaci. Například lze plynule v daném řezu měnit hodnoty jejich optické šířky zakázaného pásu (Obr. 4). Další předností skel tohoto systému je i snadná syntéza skel, neboť jsou lehce tavitelná. Platí například, že teplota skelného přechodu se snižuje s rostoucím obsahem chalkogenu. Skla tohoto systému se vyznačují poměrně dobrou stabilitou, krystalizační schopnosti těchto skel jsou nízké. V diagramu tohoto systému, poblíž spojnice S-Se, se nachází oblast nekrytalizujících skel s nízkými hodnotami  $T_g$ <sup>8</sup>. Pro skla tohoto systému je charakteristickou vlastností vysoká hodnota indexu lomu. Ta roste substitucí atomů síry těžšími atomy selenu (viz Tab. 1)



Obr.3 - Oblast sklotvornosti v systému As-S-S<sup>8</sup>





Obr. 4 – Kompoziční závislost optické šířky zakázaného pásu skel  $\text{As}_{40}\text{S}_{(60-x)}\text{Se}^9$

TABLE 58

Composition, at. %				Composition, at. %			
S	As	$n$	$\epsilon$	S	As	$n$	$\epsilon$
0.0	40	2.75	10.0	14.3	28.6	2.59	8.1
4.0	40	2.80	9.9	21.4	28.6	2.49	8.0
10.0	40	2.77	9.7	28.6	28.6	2.46	7.9
12.0	40	2.77	9.5	35.7	28.6	2.44	7.4
20.0	40	2.76	9.3	42.9	28.6	2.42	7.1
28.0	40	2.73	9.1	50.0	28.6	2.40	6.9
30.0	40	2.72	8.9	57.4	28.6	2.39	6.8
40.0	40	2.68	8.6	64.0	28.6	2.38	6.7
48.0	40	2.67	—	71.4	28.6	2.39	6.2
50.0	40	2.67	8.5	0.0	20	2.63	7.6
56.0	40	2.65	8.4			(2.50)	
60.0	40	2.64	8.1	20.0	20	2.40	7.2
0.0	28.6	2.67	8.4	40.0	20	2.36	6.7
7.1	28.6	2.61	8.4	60.0	20	2.26	6.0
				80.0	20	2.29	5.3

Tab. 1 – Závislost hodnoty indexu lomu na složení systému  $\text{As-S-Se}^{10}$

## 2.4 Amorfni tenké vrstvy

Za tenkou vrstvou (dále jen TV) je považován vzorek o tloušťce v řádu jednotek mikrometrů (obvykle i méně), který byl nanesen na vhodnou podložku (substrát). Takováto TV získává specifické vlastnosti oproti objemovým vzorkům stejného složení např. vyšší elektrický odpor, ale také zvýšený výskyt strukturních poruch v krystalové mřížce<sup>11</sup>. Základními specifikacemi TV jsou dobrá adheze na podložku, rovnoměrnost tloušťky, absence děr atp.

## 2.5 Příprava tenkých vrstev

Základním hlediskem rozdělení metod přípravy TV je to, zda k depozici bylo využito fyzikální a nebo chemické cesty.

### 2.5.1 Fyzikální metody přípravy TV

Pro přípravu TV metodami fyzikální depozice přes plynnou fázi (PVD – physical vapour deposition) je společným znakem depozice vzorku bez chemické reakce na cestě mezi zdrojem a substrátem. Tyto metody lze dále rozdělit na metody termické napařování a napařování, které se dále dělí následujícím způsobem<sup>12</sup>.

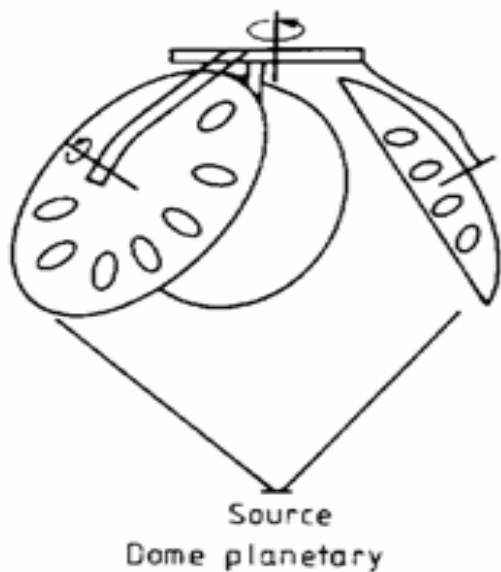
#### 2.5.1.1 Termické napařování

##### 2.5.1.1.1 Vakuově - termické napařování

Podstatou vakuového napařování je rychlá kondenzace par napařovaného materiálu na podložce – substrátu. Je tak zamezeno vzniku energeticky výhodnějšího krystalického stavu.

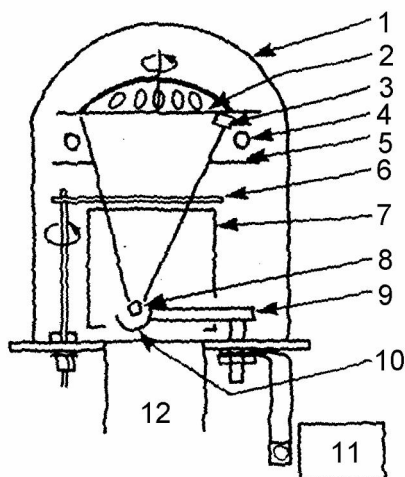
Tato technika je náročná na parametry vakua vzhledem k závislosti střední volné dráhy částic na tlaku. Je také nutné zajistit čistotu substrátu a vhodnou rychlost napařování. Základními parametry TV, jak již bylo řečeno, jsou homogenita a rovnoměrnost. To je zajišťováno systémy rotujících držáků substrátů. Mezi nejběžnější patří: plochá deska, kopule, buben a planetární systém (Obr.5.). Posledně jmenovaný se skládá ze tří

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



Obr. 5. – Planetární systém s třemi rotujícím kopulovitými držáky substrátů<sup>12</sup>

Zdroj deponovaného materiálu (objemový vzorek skla) je uložen v křemíkové lodičce do centra tohoto systému a zahříván nejčastěji v odporové spirále ze žáruvzdorného materiálu (W, Mo,....). Celý systém vakuové napařovačky vypadá tak, jak je schematicky naznačeno na obr. 6.



Obr. 6. - Vakuová napařovačka:

1 – zvon, 2 – držák substrátu, 3 – měření tloušťky, 4 – okénko, 5,7,10 - štít, 6 – závora, 8 – vzorek, 9 – sběrnice, 11 - transformátor, 12 – vakuová pumpa<sup>12</sup>

#### **2.5.1.1.2 Metoda mžikového napařování**

Jinak také nazývaná metoda „flash“ je v podstatě modifikované vakuové napařování. Jedná se o to, že napařovaný materiál je do napařovací podložky (lodičky) dopravován v malých dávkách v pravidelných intervalech. Výrazně se tak zamezí frakčnímu odpařování jednotlivých prvků z napařovaného materiálu, a proto je tato metoda ideální pro napařování vícesložkových systémů. V ideálním případě je vzorek předehříván na vysokou teplotu, a proto se ihned po styku s odporovou spirálou vypařuje. To přispívá k tomu, že v ideálním případě mají vzorky naprosto totožné složení jako napařovaný objemový vzorek<sup>11</sup>.

#### **2.5.1.1.3 Napařování se zahříváním svazkem elektronů**

Tato metoda se v zahraniční literatuře označuje jako elektron beam evaporation method (EBE method). Od odporového napařování se liší tím, že kinetická energie - v podobě vysokoproudého elektronového svazku je dodávána do horní části napařovaného materiálu. Druhým rozdílem je to, že lodička nebo přesněji nístěj je chlazený vodou a odpařovaná látka s ním v podstatě nereaguje, takže jej není potřeba měnit<sup>12</sup>.

#### **2.5.1.2 Naprašování**

Jedna z nejběžnějších metod užívaných pro přípravu tenkých vrstev. Její výhody spočívají v lepší adhezi vrstvy k substrátu, v možnosti připravit TV z vysokotajících materiálů a slitin a v neposlední řadě je depozice možná na větší plochy. Princip spočívá v odebrání naprašovaného materiálu z „terčiku“ na katodě a jeho přenášení plazmou na anodový „terčik“.

##### **2.5.1.2.1 Naprašování s užitím stejnosměrného doutnavého výboje**

Anglicky DC-(stejnosměrný proud)Glow discharge sputtering, patří k nejběžnějším metodám naprašování. Nádoba, kde se naprašování provádí, je před depozicí evakuována a poté napuštěna plynem (obvykle argonem). Mezi substrát a „terčik“ je poté vloženo vysoké napětí (až 5000 V) a vytvoří se tak doutnavý výboj srážkami elektronů s atomy

argonu. Kladně nabitě atomy plynu jsou urychleny vloženým polem a vyrážejí neutrální částice naprašovaného materiálu, které kondenzují na podložce a vytváří film<sup>12</sup>.

#### **2.5.1.2.2 Radiofrekvenční naprašování**

Oproti předchozí má tato metoda – DC hned několik výhod. Hlavní výhodou je možnost použití i terčů z nevodivých materiálů – pro nás například důležité vzhledem k časté přípravě chalkogenidů arsenu. Využívá se zde vysokofrekvenčního signálu, který je využit k vybuzení elektronů a plasmy. Mezi terčem a substrátem je tak vytvořeno elektrické pole, které je nezbytné při naprašování. Při této metodě se pracuje při nižším tlaku (13-2000 Pa)<sup>12</sup>.

#### **2.5.1.2.3 Naprašování s užitím iontového svazku**

Na rozdíl od předchozích metod využívá externího zdroje iontů, který vytváří iontový svazek. Odpadá tak problém s rozptylem naprašovaných částic vzorku na dráze mezi terčem a substrátem, které jsou nyní umístěny samostatně v naprašovací aparatuře pod vysokým vakuem. Metoda se převážně využívá k přípravě multivrstev a to hlavně díky počítačové kontrole a velké přesnosti<sup>12</sup>.

#### **2.5.1.2.4 Magnetronové naprašování**

Tato metoda využívá kombinace elektrického a magnetického pole, které je vytvořeno magnetem v blízkosti terču. Díky tomu elektrony putují po šroubovité dráze, což značně prodlužuje jejich dráhu a zvyšuje tak i pravděpodobnost srážek s atomy argonu. V důsledku se tak prudce zvyšuje počet ionizovaných atomů a nepřímo tedy i rychlost naprašování<sup>12</sup>.

### **2.5.2 Chemické metody přípravy TV**

Tyto metody spočívají v chemické depozici přes plynnou fázi (v anglické literatuře označovány jako CVD metody). Jsou založeny na principu tepelného rozkladu těkavých reaktantů nebo jejich reakci s jinou sloučeninou v plynné fázi nebo na vyhříváním substrátu. Produkt takové reakce se pak ukládá na substrát v podobě TV<sup>12</sup>.

### **2.5.2.1 Termická CVD**

U této metody dochází po termické iniciaci (odporový, vysokofrekvenční ohřev, infračervené záření) k reakci plyných sloučenin v těsné blízkosti nebo přímo na vyhřívaném substrátu za vzniku TV. Výhodou této metody je hlavně její reprodukovatelnost a výroba čistých a dobře přilnavých TV. Existuje velké množství metod s termickou aktivací a dělí se podle tlaku vzduchu, při kterém se TV připravují (od APCVD - atmospheric pressure CVD až po UHVCVD – ultra high vacuum CVD)<sup>12</sup>.

### **2.5.2.2 Nanášení z roztoku**

Touto metodou se připravují tenké vrstvy nejen chalkogenidů ale i například polymerové povlaky (polymer + těkavé rozpouštědlo), ochranné kovové povlaky – bezproudovým pokovováním (poniklování), máčení v tavenině roztoku (pozinkování, pocínování), elektrolytická depozice katodických/anodických vrstev a další.

#### **2.5.2.2.1 Metoda Spin coating**

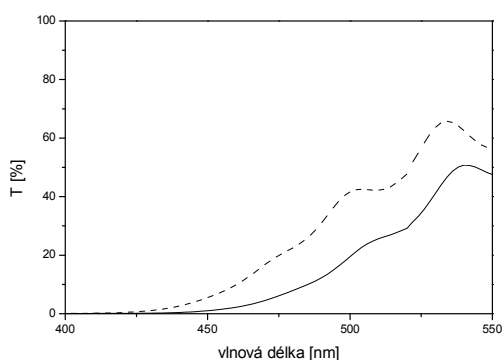
Podstatou této metody přípravy TV je nanesení materiálu, ze kterého chceme TV vytvořit, v podobě roztoku v těkavém rozpouštědle na substrát. Poté se substrát se vzorkem odstředí v centrifuze po definované dobu při definovaných otáčkách<sup>13,14</sup>. Vrstva vzniká díky radiálnímu proudění kapaliny v důsledku rotace. Tak se vytvoří tenká vrstva roztoku, ze kterého se postupně odpařuje těkavé rozpouštědlo. V poslední části přípravy by se měla vrstva ještě vytemperovat při zvýšené teplotě, aby se odpařily zbytky rozpouštědla. Existuje zde spousta faktorů, které zásadně ovlivňují kvalitu připravené vrstvy a to: typ rozpouštědla, viskozita roztoku, složení rozpuštěného vzorku, rychlost otáček, doba odstředování, doba temperace a jiné.

Tato metoda je používána již velmi dlouho a to hlavně z důvodů její technické nenáročnosti, neboť se provádí za atmosférického tlaku. Je hojně používána v mikroelektronice při přípravě tenkých filmů polymerů na křemíkových destičkách, dále pak při mikrolitografii atd<sup>15,16</sup>.

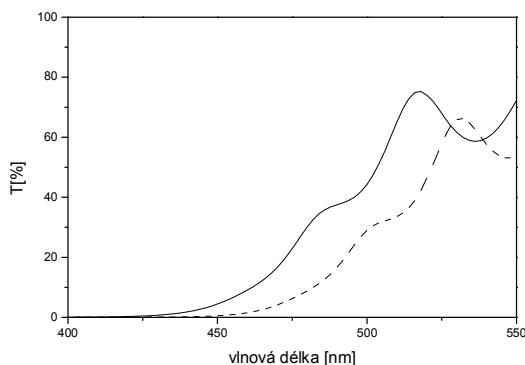
## 2.6 Fotoindukované jevy v amorfních chalkogenidech

Objemové vzorky skel jsou na expozici téměř necitlivé. Na rozdíl od nich chalkogenidové tenké filmy, které jsou v metastabilním stavu, podléhají v řadě případů výrazným strukturálním změnám. To znamená, že působením vhodným zářením nebo zvýšenou teplotou (temperací) lze docílit strukturální změny v těchto filmech. Ty mohou být indukovány tepelným zpracováním, fotony, elektronovým paprskem, elektrickým nebo magnetickým polem. Tyto změny mohou probíhat reverzibilně nebo ireverzibilně. Vyvolané strukturální změny mají za následek např. změny chemické reaktivity, optických vlastností (posun absorpční hrany, změna indexu lomu) nebo dokonce může dojít až ke krystalizaci. Důvodem zvýšené citlivosti TV oproti objemovým vzorkům stejných složení je skutečnost, že mají velký volný povrch a volnější strukturu.

Jak již bylo uvedeno, změny optické propustnosti jsou důsledkem změn vnitřní struktury. Expozicí indukovaným posunem krátkovlnné absorpční hrany k nižším vlnovým délkám, dochází k růstu optické propustnosti a vzorek se stává světlejším. Tento jev se nazývá „fotosvětlení“ (Obr. 7). Opačným jevem, tedy „fototmavnutím“ (Obr. 8), je případ posunu krátkovlnné absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám, který má za následek pokles optické propustnosti<sup>17-23</sup>.



Obr. 7 - Spektrální závislost optické propustnosti vrstvy  $Ge_{30}As_{10}S_{60}$  před (plná čára) a po expozici (přerušovaná čára)<sup>23</sup>.



Obr.8 - Spektrální závislost optické propustnosti vrstvy  $As_{40}S_{60}$  před (plná čára) a po expozici (přerušovaná čára)<sup>23</sup>.

## 2.7 Leptání chalkogenidových TV

Jedná se v podstatě o rozpouštění chalkogenidové tenké vrstvy ve vhodném rozpouštědle. Nejčastěji se používají alkalické lázně, a to jak organické tak i anorganické. Rychlost rozpouštění v těchto leptacích lázních se expozicí mění v důsledku fotoindukovaných strukturálních změn. Pro vyjádření selektivity leptání se zavádí veličina rozpouštěcí koeficient  $\gamma$  (koeficient selektivity leptu), který je vyjádřen jako poměr rychlosti leptání exponované a neexponované tenké vrstvy.

$$\gamma = \frac{v_{\text{exp}}}{v_{\text{neexp}}} \quad (1)$$

Ze vztahu (1) je zřejmé, že mohou nastat dvě možnosti. Pokud je rychlost leptání exponované vrstvy menší než u neexponovaného vzorku, tudíž  $\gamma < 1$ , pak mluvíme o takzvaném negativním leptu. V opačném případě – rychlost leptání exponované vrstvy je větší než neexponovaného vzorku ( $\gamma > 1$ ) – mluvíme o pozitivním leptu<sup>24,25</sup>. Charakter leptu (pozitivní nebo negativní lept) je funkcí nejen složení chalkogenidové vrstvy, ale také složení leptací lázně. V experimentální praxi se používají jak anorganické tak organické báze, popřípadě jejich směsi. Z anorganických stojí za zmínku NaOH,  $Na_2S$ ,  $(NH_4)_2S$  a směs  $Na_2CO_3 + Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$ . Z organických rozpouštědel se nejvíce používají aminové báze, např.: triethylamin (TEA), ethylendiamin (EDA)<sup>26-31</sup>.



## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité chemikálie

**Arsen** – výrobek firmy P.P.H. Polskie Odczynniki Chem., polovodičová čistota - minimální obsah As 99,999 %. Dočišťován sublimací – zbaven povrchové vrstvy oxidu  $As_2O_3$ , těsně před navažováním do syntézní ampule.

**Síra** – výrobek firmy Lachema Brno - dočišťována trojnásobnou destilací v ochranné argonové atmosféře na pracovišti - KOAnCh FChT Univerzita Pardubice.

**Selen** – výrobek firmy Hi Chem spol.s.r.o., čistota 99,999%.

**Triethylamin** ( $C_6H_{15}N$ ) – čistý, výrobek firmy VEB Laborchemie Apolda.

**Dimethylsulfoxid** ( $C_2H_6OS$ ) – čistý, výrobek firmy Sojuzchimexport.

**Hydroxid sodný** (NaOH) – výrobek firmy Lachema a.s., Brno, ČR

### 3.2 Čištění syntézních křemenných ampulí a podložních skel

Křemenné ampule byly čištěny následujícím postupem:

1. Máčení v lučavce královské přes noc.
2. Vypláchnutí v normální a následně destilované vodě.
3. Sušení v sušárně při 100 °C.

Podložní skla používaná k napařování tenkých vrstev byla již předčištěna od výrobce a k dočištění byl použit následující postup:

1. Důkladné čištění v saponátu
2. Opláchnutí v destilované vodě
3. Dvojnásobné opláchnutí v isopropylalkoholu
4. Sušení odstředěním

### 3.3 Syntéza studovaných vzorků

Prvky byly naváženy (v celkové navážce 10 g) v příslušném stechiometrickém poměru do křemíkové ampule (vyčištěné dle popisu v úvodu kapitoly). Poté byla ampule zatavena při sníženém vnitřním tlaku ( $10^{-3}$  Pa). Objemový vzorek skla  $As_{40}S_{50}Se_{10}$  byl připraven v kývavé odporové peci přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty. Postup byl takový, že jsme nechali nejdříve zreagovat síru při 300 °C po dobu 2 hodin a poté byla teplota zvýšena na 650 °C. Tato teplota byla udržována po dobu 12 hodin. Ampule s taveninou byla z pece opatrně vyjmuta (vzhledem k podtlaku hrozí nebezpečí imploze) a tvorba skla byla dokončena volným chladnutím taveniny v ampuli na vzduchu. Hotové sklo bylo po rozříznutí ampule opláchnuto v ethylalkoholu, dáno do lékovky a ta do exsikátoru.

### 3.4 Příprava tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuově – termického napařování (dle kapitoly 2.4.1.1.1) s planetární rotací nosičů substrátů na přístroji typu UP 858 při tlaku  $2 \cdot 10^{-4}$  Pa přibližnou rychlostí  $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Vzorek (přibližně 3 g) byl napařován z křemenné lodičky zahříváné molybdenovou spirálou na podložní sklíčka vyčištěná dle postupu uvedeného v kapitole 3.2.

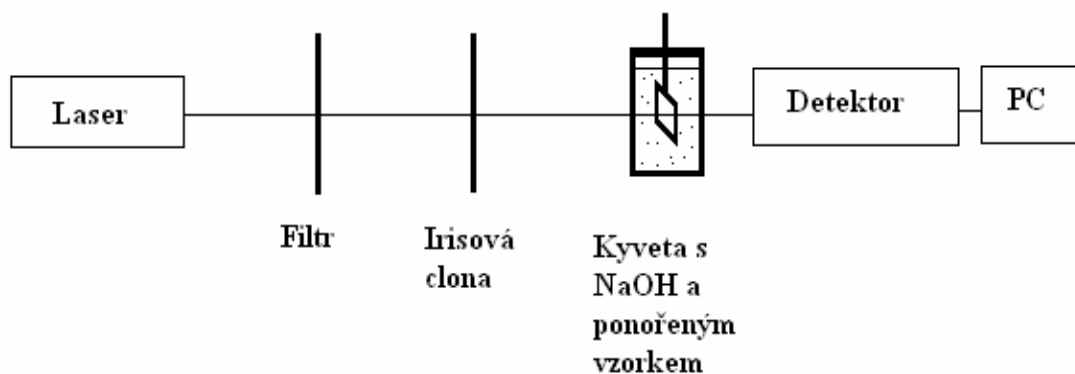
### 3.5 Měření tloušťky TV

Tloušťka byla měřena již při samotném napařování, a to za pomoci křemenného krystalu umístěného v horní části „napařovačky“. Tato metoda využívá ke stanovení napařené tloušťky předem vypočítané hustoty napařovaného skla.

Dále byla tloušťka napařených vrstev stanovena Swanepoelovou metodou. Tato metoda vyžaduje proměření optické propustnosti tenkých vrstev ve viditelné a blízké infračervené oblasti. Tato měření byla prováděna na dvoupraprskovém spektrofotometru V-570 JASCO (Japonsko). Z naměřených spekter byly vypočteny vedle hledané hodnoty tloušťky vrstvy také optická šířka zakázaného pásu a spektrální závislost indexu lomu (potřebný pro studium kinetiky leptání viz kapitola...).

### 3.6 Leptání TV

Leptání bylo prováděno na optickém systému dle nákresu (Obr. 9).



*Obr. 9 – Schematický nákres provedení leptání TV*

Jako zdroj záření byl použit He-Ne laser (vlnová délka 632,8 nm), jehož záření po průchodu vzorkem TV bylo detekováno na jednopaprskovém modulárním spektrometru EPP 2000 firmy StellarNet Inc. Leptání čerstvě napařených i halogenovou lampou

exponovaných TV bylo provedeno ve vodném roztoku hydroxidu sodného a v roztocích na bázi triethylaminu (TEA).

Kinetika leptání byla studována s využitím vztahu pro interferenci monochromatického paprsku (vztah 2) procházejícího tenkou vrstvou, jejíž tloušťka se v čase mění v důsledku jejího rozpouštění v leptací lázni.

$$2n\Delta d = \Delta k\lambda \quad (2)$$

$\Delta d$ .....změna tloušťky vrstvy v čase  $t$  (nm)

$n$ .....index lomu

$\lambda$ .....vlnová délka (nm)

$\Delta k$ .....změna řádu interference v čase  $t$

## 4 Výsledky a diskuze

Předmětem této bakalářské práce bylo, vedle nastudování možných metod příprav tenkých vrstev amorfních chalkogenidů, naučit se syntetizovat chalkogenidová skla ve vakuu a dále připravit jejich tenké vrstvy metodou vakuového napařování. V neposlední řadě pak bylo úkolem naučit se techniku měření rychlosti leptání vrstev a studovat kinetiku selektivního leptání.

### 4.1 Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev

Objemový vzorek skla  $As_{40}S_{50}Se_{10}$  (bulk) byl připraven přímou syntézou z prvků, postupem uvedeným v kapitole 3.3. Vzorek byl vínově červený a měl amorfní charakter.

Dále byla provedena syntéza tenkých vrstev (viz. kapitola 3.4) z objemového vzorku skla metodou vakuového napařování. Byly připraveny amorfní, opticky homogenní tenké vrstvy oranžové barvy o tloušťce 1000 nm (měřeno metodou dynamického vážení).

### 4.2 Stanovení tloušťky a indexu lomu

Tloušťka ( $d$ ) i index lomu ( $n$ ) byly stanoveny Swanepoelovou metodou<sup>32</sup> výpočtem z měření optické propustnosti na dvoupaprskovém spektrofotometru V-570 JASCO (Japonsko). Tato metoda umožňuje stanovit  $n$  a  $d$  z poloh a hodnot interferenčních maxim a minim na spektrální závislosti optické propustnosti tenké vrstvy ve VIS a blízké IČ oblasti a ze znalosti propustnosti podložky ve stejném rozsahu vlnových délek. Výchozí spektra optické propustnosti jsou uvedena na obr. 4.1. Na KOAnCh existuje program na výpočet těchto parametrů vrstev, který byl námi použit i v této práci.

Swanepoelovou metodou stanovená tloušťka vrstev čerstvě napařené vrstvy je  $950 \pm 5,7$  nm a pro 5 min exponovanou vrstvu  $966 \pm 5,5$  nm. V následující kapitole provedeme porovnání těchto hodnot s hodnotami získanými výpočtem ze studie leptání vrstev.

Vypočtená spektrální závislost indexu lomu tenké vrstvy pro čerstvě napařenou vrstvu a vrstvu exponovanou 5 minut halogenovou lampou z experimentálních křivek uvedených v obr. 4.1 jsou uvedeny na obr. 4.2. Spektrální závislost indexu lomu má

charakteristický průběh, tj. ve VIS klesá s rostoucí vlnovou délkou poměrně rychle, v blízké IČ oblasti se tento trend zpomaluje.

Pro studium kinetiky leptání bylo potřebné určit hodnotu indexu lomu pro vlnovou délku 632,8 nm (což je vlnová délka monochromatického záření použitého He-Ne laseru). Tyto hodnoty byly odečteny z křivek spektrální závislosti indexu lomu a činí pro neexponovanou (virgin) -  $n_{vir}=2,617$  a 5 min exponovanou vrstvu  $n_{exp}=2,626$ .

### 4.3 Leptání tenkých vrstev

Na závěr jsme se zabývali studiem kinetiky leptání tenkých vrstev výše uvedeného složení v alkalických leptacích lázních metodou popsanou v kapitole 3.6. Vrstvy byly leptány jednak ve vodných roztocích NaOH a v roztocích triethylaminu v dimetylsulfoxidu. Během leptání byla měřena intenzita monochromatického záření (He-Ne 632,8 nm) procházejícího vzorkem (blíže viz kapitola 3.6). Na obr. 4.3 je uveden příklad získaného záznamu změny intenzity prošlého paprsku. Optická propustnost se v důsledku interferenčních jevů v čase mění a ze záznamu jsou poté zřetelná interferenční maxima a minima (v tomto případě 8 interferenčních maxim i minim). K tomuto jevu dochází v důsledku postupného odleptávání vrstvy. To je vyjádřeno interferenční podmínkou (vztah 2 – kap. 3.6), ze které z již známé hodnoty  $\lambda=632,8$  nm (vlnová délka He-Ne laseru) a ze zjištěných hodnot indexů lomu  $n_{vir}=2,617$  a  $n_{exp}=2,626$  byla dopočítána hodnota  $\Delta d$  (úbytek tloušťky v čase) odpovídající změně řádu interference  $\Delta k=1$ .

$$\Delta d_{vir} = \frac{\Delta k \lambda}{2n} = \frac{1 \cdot 632,8}{2 \cdot 2,617} = 120,9nm \quad (3)$$

$$\Delta d_{exp} = \frac{\Delta k \lambda}{2n} = \frac{1 \cdot 632,8}{2 \cdot 2,626} = 120,5nm \quad (4)$$

To umožnilo sestavit z poloh maxim a minim křivky rozpouštění vrstev. Výsledky rozpouštění exponované a neexponované vrstvy  $As_{40}S_{50}Se_{10}$  v lázni NaOH jsou uvedeny na obr. 4.5.

Bylo zjištěno, že námi připravené tenké vrstvy měly velmi špatnou adhesivitu k podložce při leptání v aminové leptací lázni. Ukázka záznamu změny intenzity prošlého paprsku leptaným vzorkem je uvedena na obr. 4.4. Náhlý růst intenzity signálu a jeho následná konstantní hodnota svědčí o tom, že v čase 77 sekund došlo k odtržení částečně odleptané vrstvy z důvodu špatné adhesivity. Vzhledem k časovému omezení na vypracování této bakalářské práce nebylo možné tento problém uspokojivě vyřešit, a proto zde uvedeme pouze výsledky pro leptání ve vodném roztoku NaOH.

V prvním kroku byla stanovena vhodná koncentrace hydroxidu tak, aby doba dokonalého odleptání vrstvy byla řádově v jednotkách minut. Byl připraven zásobní roztok NaOH o koncentraci  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  a jeho ředěním připraveny další lázně. Jako optimální byla nalezena koncentrace  $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$ , ve které trvalo úplné odleptání čerstvě napařené vrstvy cca 220 sekund. Za zmínku stojí fakt, že celková tloušťka vrstvy vypočtená ze studia kinetiky leptání byla ve velice dobré shodě s hodnotami vypočtenými z optických měření a výpočtů Swanepoelovou metodou. Na obr. 4.5 jsou uvedeny křivky kinetiky leptání různou dobu exponovaných vrstev o složení  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  v této leptací lázni. V tabulce 4.1 jsou uvedeny průměrné rychlosti leptání různou dobu exponovaných vrstev vypočtené jako směrnice leptacích křivek uvedených na obr. 4.5. V tabulce jsou dále uvedeny zbytkové tloušťky neexponované vrstvy v době, kdy je po danou dobu exponovaná vrstva zcela odleptána. Jak je zřejmé z obrázku 4.5 a z tabulky 4.1, s rostoucí dobou expozice se zkracuje doba potřebná k úplnému odleptání vrstvy, neboť roste rychlost rozpouštění a zároveň se tak zvyšuje selektivita leptání (roste hodnota zbytkové tloušťky neexponované vrstvy v době, kdy je exponovaná již odleptána).

Z uvedeného vyplývá, že tenké vrstvy o složení  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  se ve vodném roztoku NaOH leptají pozitivním způsobem, tj. při expozici přes masku se po odleptání získá pozitivní obraz předlohy.

## 5 Závěr

V této bakalářské práci jsme se zabývali studiem možných příprav tenkých vrstev chalkogenidů, syntézou objemových vzorků, přípravou samotných tenkých vrstev vakuovým napařováním, stanovením jejich tloušťky a optických parametrů a v konečné fázi studiem kinetiky jejich leptání v alkalických lázních.

Byly nastudovány možné metody příprav a poté bylo přímou syntézou z prvků syntetizováno sklo o složení  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ . Z tohoto objemového vzorku pak byly připraveny metodou vakuového napařování jeho tenké vrstvy ( $d \sim 1000$  nm). Index lomu a skutečná tloušťka těchto vrstev byly vypočítány Swanepoelovou metodou. Spektrální závislost indexu lomu měla charakteristický průběh, tj. ve VIS klesala s rostoucí vlnovou délkou poměrně rychle, v blízké IČ oblasti se tento trend zpomaloval. Ve sledované části spektra od 550 nm do 1350 nm se index lomu měnil v rozmezí 2,7 až 2,45. Jedná se tedy o vysokoindexový materiál. Ze spektrálních závislostí indexu lomu byla odečtena jeho hodnota pro vlnovou délku 632,8 nm. Při této vlnové délce byla studována in situ kinetika leptání sledováním časové změny intenzity tohoto monochromatického záření procházejícího vzorkem během jeho leptání. Tenké vrstvy byly leptány ve vodném roztoku NaOH a triethylaminu v dimethylsulfoxidu. Bylo zjištěno, že studované vrstvy měly lepší adhesivitu k podložce při leptání ve vodném roztoku NaOH než v aminové bázi, kde docházelo k odtrhávání vrstev od podložky během jejich leptání.

Studium kinetiky leptání ve vodném roztoku NaOH umožnilo též určit počáteční tloušťku vrstev a to z počtu interferenčních maxim na křivce rozpouštění, neboť pokles tloušťky v čase mezi dvěma sousedními extrémy byl v průběhu leptání konstantní ( $\Delta d = 120,5$  nm). Takto vypočtená počáteční tloušťka vrstev byla v dobré shodě s tloušťkou vypočtenou z optických měření pomocí Swanepoelovy metody.

Dále bylo zjištěno, že fotoindukované změny ve struktuře tenkých vrstev mají za následek pozitivní způsob leptání v leptací lázni NaOH. Bylo také zjištěno, že zbytková tloušťka neexponované vrstvy v čase, kdy je exponovaná vrstva zcela odleptána, roste s dobou expozice. Při 3 minutové expozici halogenovou lampou byla zbytková tloušťka 30%. Z uvedeného vyplývá, že tenké vrstvy o složení  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  se ve vodném roztoku NaOH leptají pozitivním způsobem, tj. při expozici přes masku se po odleptání získá pozitivní obraz předlohy.

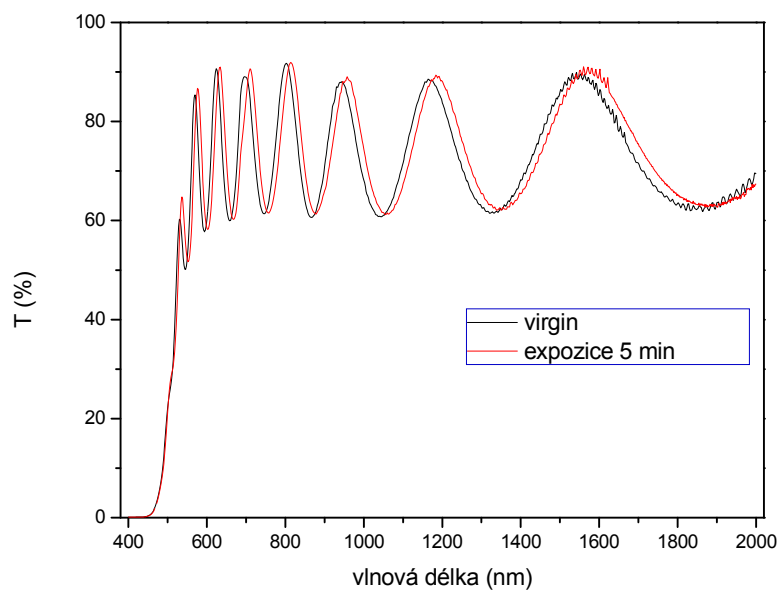


## Seznam použité literatury

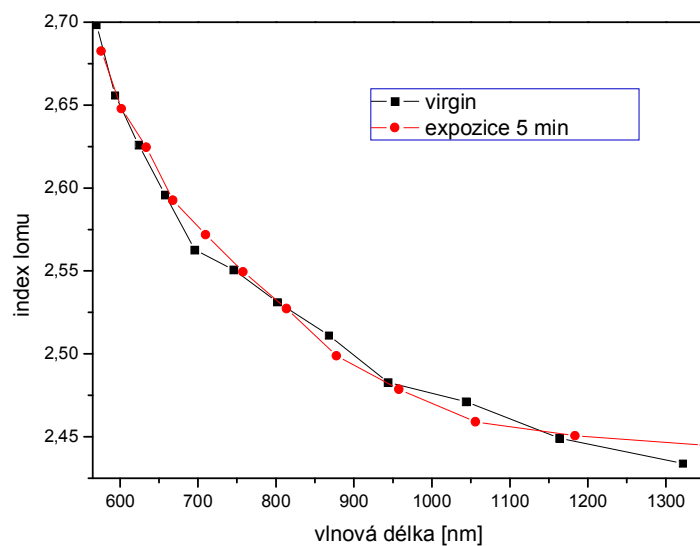
- [1] J. Matoušek: Anorganické nekovové materiály, skriptum VŠCHT Praha (1992)
- [2] B. Bednář, V. Flemr, B. Kratochvíl a kol.: Nové materiály, VŠCHT Praha (1991)
- [3] M. B.Volf .: Chemie skla, Státní nakladatelství technické literatury Praha (1978)
- [4] I. Fanderlík: Vlastnosti skel, Informatorium Praha (1996)
- [5] H.Tichá : Přednášky z předmětu – Technologie anorganických materiálů (2008)
- [6] D. Ležal, P. Macko: Nekryštalické polovodiče, Alfa Bratislava (1988)
- [7] M. Frumar: Chemie pevných látek I, VŠCHT Pardubice (1992)
- [8] Z.U.Borisova: Chalkogenidnye poluprovodnikovyyestekla, Izdatelstvo leningradskogo univerciteta (1983)
- [9] J.M. Gonzalez-Leal a kol.: Journal of Non-Crystalline Solids 315 (2003) str.134–143
- [10] Z.U. Borisova: Glassy semiconductors Plenum Press ,New York str. 186 (1981)
- [11] L.Eckertová : Fyzika tenkých vrstev, SNTL Praha (1973)
- [12] D.A. Glocker: Handbook of Thin Film Process Technology, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia (1995)
- [13] G.C. Chern., I. Lauks: J. Appl. Phys., vol. 53(10),6979-82 (1982)
- [14] I. Lauks, G.C. Chern, K.Y. Toh: Electrochem. Soc. Proc., vol. 83, 93 (1982)
- [15] F.C. Eze: Physica B, vol. 160, 365-68 (1990)
- [16] M. Stuchlík: Příprava tenkých vrstev chalkogenidů arsenu metodou spin coating, Diplomová práce, FCHT, Univerzita Pardubice (1998)
- [17] P. Nagels a kol.: J. of Non-Cryst. Solids 227 - 230 (1998)
- [18] T. Wagner a kol.: J. of Non-Cryst. Solids 326&327 (2003)
- [19] J. Teteris: J. of Non-Cryst. Solids (2002)
- [20] M.Vlček a kol.: J. of Non-Cryst. Solids 326&327 (2003)
- [21] D.Kolářová: Fotocitlivost a selektivní leptání vrstev v systému As-S-Se, Diplomová práce, FCHT, Univerzita Pardubice (2008)
- [22] H. Příbylová: Expozicí a tepelně indukované změny optických parametrů chalkogenidů As, Diplomová práce, FCHT, Univerzita Pardubice (2007)
- [23] N. Kasálková: Fotoindukované změny parametrů tenkých vrstev chalkogenidů, Diplomová práce, FCHT, Univerzita Pardubice (2006)

- [24] K. D. Kolwiz, H. S. Chány: J. Electrochem. Soc. Solid State Science and Technology 127 (1) (1980) 135.
- [25] J. Prokop: Opticky indukované změny amorfních systému As-S I., Diplomová práce VŠCHT Pardubice (1989)
- [26] J. Orava a kol.: Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1008 – 1013
- [27] J. Orava a kol.: J. of Non-Cryst. Solids 353 (2007) 1441 – 1445
- [28] J. Teteris: J. of Non-Cryst. Solids 299 – 302 (2002) 978 – 982
- [29] M. Vlček a kol.: J. of Non-Cryst. Solids 137&138 (1991) 1035 - 1038
- [30] H. Jain, M. Vlcek: J. of Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1401 – 1406
- [31] A.V. Stronski a kol.: J. of Non-Cryst. Solids 266 - 269 (2000) 973 - 978
- [32] R. Swanepoel: J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214

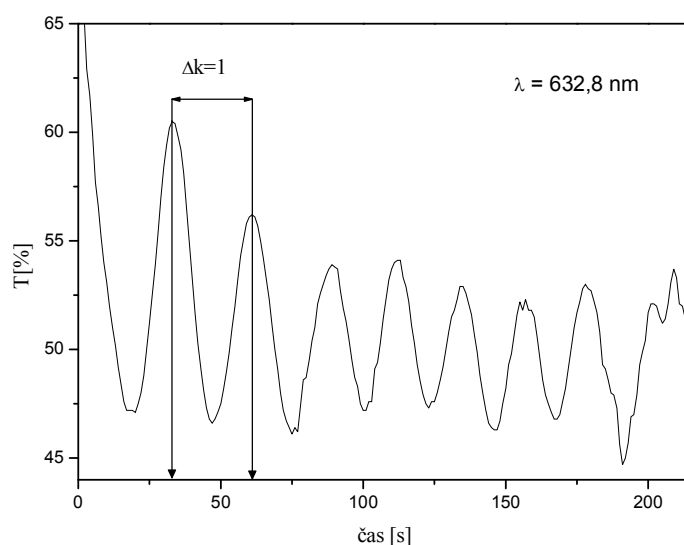
## Přílohy



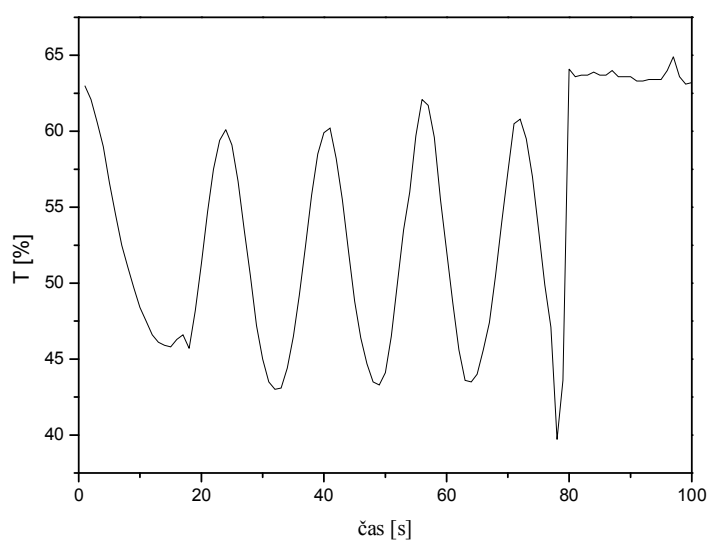
Obr. 4.1 Spektrální závislost optické propustnosti neexponované (virgin) a 5 minut exponované vrstvy  $As_{40}S_{50}Se_{10}$ .



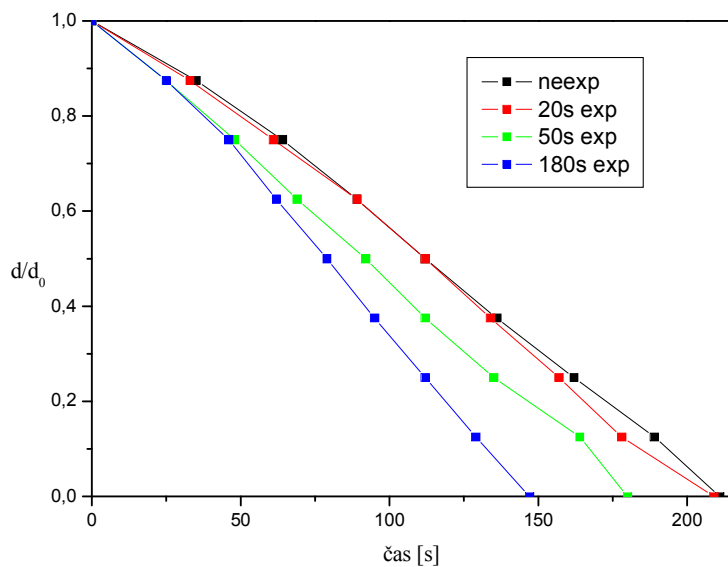
Obr. 4.2 – Spektrální závislost indexu lomu neexponované (virgin) a 5 minut exponované vrstvy  $As_{40}S_{50}Se_{10}$ . stanovená Swanepoelovou metodou z měření optické propustnosti (viz. Obr. 4.1).



Obr. 4.3 - Časový průběh změn optické propustnosti čerstvě napařené vrstvy (virgin)  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  leptané v  $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$  lázni  $\text{NaOH}$ . Na obrázku je naznačen způsob odečtu experimentálních bodů (časů) pro konstrukci kinetických křivek leptání. Za dobu odpovídající  $\Delta k=1$  se odleptalo  $121 \text{ nm}$  (viz rovnice 3)



Obr. 4.4 - Časový průběh změn optické propustnosti čerstvě napařené vrstvy  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  leptané v lázni triethylaminu v dimethylsulfoxidu. Po 77 sekundách došlo k odtržení celé vrstvy v důsledku špatné adhesivity.



Obr. 4.5 – Kinetika leptání různou dobu exponované vrstvy  $As_{40}S_{50}Se_{10}$  leptané v  $0,03 \text{ mol.l}^{-1}$  lázni NaOH. Expozice - halogenová lampa ( $I = 10 \text{ mW/cm}^2$ ). Počáteční tloušťka vrstvy  $d_0 = 968 \text{ nm}$ .

doba expozice [s]	rychlost leptání [ $\text{nm.s}^{-1}$ ]	$d_{\text{zbytková}}$ [nm]
0	4,6	0
20	4,6	12
50	5,4	163
180	6,6	314

Tabulka 4.1 – Závislost rychlosti leptání a zbytkové tloušťky neexponované vrstvy  $As_{40}S_{50}Se_{10}$  na době expozice halogenovou lampou ( $I = 10 \text{ mW/cm}^2$ )

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Příprava vrstev chalkogenidů a jejich selektivní leptání
Autor práce	Jakub Dvořák
Obor	Chemie a Technická chemie
Rok obhajoby	2009
Vedoucí práce	prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.
Anotace	Práce se zabývá studiem metod příprav tenkých vrstev chalkogenidů, dále pak praktickou syntézou vzorku metodou vakuového napařování a v neposlední řadě selektivním leptáním v bazických lázních.
Klíčová slova	chalkogenidová skla, tenké vrstvy, vakuové napařování selektivní leptání