

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Jaroslav Charvot

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Organické sloučeniny selenu jako prekurzory pro
depozice atomárních vrstev

Jaroslav Charvot

Diplomová práce

2018

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Organic selenium compounds as precursors for
atomic layers deposition

Jaroslav Charvot

Diploma thesis

2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne:

Jaroslav Charvot

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jaroslav Charvot**
Osobní číslo: **C16560**
Studijní program: **N1407 Chemie**
Studijní obor: **Organická chemie**
Název tématu: **Organické sloučeniny selenu jako prekurzory pro depozice atomárních vrstev**
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

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

1. Provedte literární rešerši přípravy a využití těkavých organických sloučenin selenu pro depozice atomárních vrstev.
2. Vhodným syntetickým postupem připravte alespoň pět vybraných derivátů.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **lištěná**

Seznam odborné literatury:

Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.

Ústav organické chemie a technologie

Konzultant diplomové práce:

Dr. Ing. Jan Macák

Centrum materiálů a nanotechnologií

Datum zadání diplomové práce:

28. února 2018

Termín odevzdání diplomové práce:

11. května 2018

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.

prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Chtěl bych poděkovat prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení a rady poskytnuté při psaní této diplomové práce. Děkuji i všem ostatním členům Ústavu organické chemie nejen za pomoc v laboratořích, ale také za příjemný kolektiv, ve kterém se vždy dobře pracuje. Velké díky patří také mé rodině, která mne po celou dobu studia podporovala.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá technologií depozice atomárních vrstev (ALD), jejími principy, a především ALD prekurzory. Literární rešerše nejprve popisuje obecné vlastnosti ALD a dále se konkrétněji zaměřuje na dnes nejčastěji používané typy prekurzorů. V poslední části literární rešerše jsou pak popsány dostupné prekurzory selenu, jejich syntéza a případné využití při nanášení nanovrstev. Cílem experimentální části bylo připravit celkem osm molekul z toho čtyři alkylsilylselenidy a čtyři alkylstanylselenidy jako potenciální ALD prekurzory. Struktura a čistota všech připravených látek byla potvrzena pomocí NMR spektroskopie, GC/MS analýz a bodů varů. Pro zjištění tepelné stability byla provedena také DSC analýza. Na závěr jsou získané údaje kriticky zhodnoceny a diskutovány a byly vyvozeny základní vztahy typu struktura-vlastnosti.

Klíčová slova

ALD, selen, prekurzor, organokov, těkavé sloučeniny

Title

Organic selenium compounds as precursors for atomic layers deposition

Annotation

Atomic layers deposition (ALD) technology, its principles and especially ALD precursors are covered in this diploma work. Literature search focuses on general ALD principles and subsequently on the most commonly used types of precursors. The last part describes available selenium precursors, their synthesis, and applications. The experimental section aims towards preparation of four alkylsilylselenides and four alkylstanylselenides, as potential ALD precursors. The structure and purity of all prepared substances have been confirmed by NMR spectroscopy, GC/MS analysis, and boiling points. DSC analysis was also employed to determine thermal stability. Finally, all acquired data were compared, discussed, and fundamental structure-property relationships were elucidated.

Keywords

ALD, selenium, precursor, organometallic, volatile compounds

Obsah

1	Cíle práce	16
2	Technologie ALD	17
2.1	Úvod	17
2.2	Historie ALD.....	18
2.3	Princip ALD	18
2.4	Využití ALD	20
3	Prekurzory pro ALD.....	22
3.1	Požadavky na prekurzor	22
3.2	Elementární prvky	25
3.3	Halogenidy a Hydridy	25
3.4	Alkyl a alkoxy prekurzory	26
3.5	Cyklopentadienyly (Cp)	28
3.6	β -Diketonáty.....	29
3.7	Amidináty	31
4	Selen a ALD	32
4.1	Prekurzory selenu.....	32
4.2	Alkylsilylselenidy	33
4.3	Alkylstanylselenidy	36
5	Využití selenových vrstev	38
5.1	Fotovoltaika.....	38
5.2	Termoelektrické zařízení	39
5.3	Elektronika, polovodiče.....	39
5.4	Katalýza	39
6	Experimentální část	40
6.1	Obecné metody.....	40
6.2	Syntéza produktů	40
7	Výsledky a diskuze	44
7.1	Syntéza produktů	44
7.2	Strukturní analýza	45
7.3	Těkavost a stabilita.....	52
7.4	Depozice selenových vrstev	55
8	Závěr	58
9	Zdroje.....	59

10	Přílohy	64
----	---------------	----

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Obory prací vydaných článků ^[9]	17
Obrázek 2 - Množství prací zabývajících se technologií ALD ^[9]	18
Obrázek 3 - Schématické znázornění ALD procesu	19
Obrázek 4 - Tvorba hybridní vrstvy oxidu hliníku	19
Obrázek 5 - Sendvičová struktura Ta ₂ O ₅ – Nb _x Zr _y O ^[18]	20
Obrázek 6 - Mikrojebla použitelná pro oplodnění či genetické úpravy ^[20]	21
Obrázek 7 - Schéma sendvičové struktury displeje ^[22]	21
Obrázek 8 - Prvky s alespoň jedním ALD prekurzorem ^{[24](Upraveno)}	23
Obrázek 9 - Schematický vznik hybridní organické vrstvy	24
Obrázek 10 - Elementární prvky použitelné pro přímou ALD	25
Obrázek 11 - Prvky s halogenidovými prekurzory ^[1,11,24]	26
Obrázek 12 - Prvky s hydridovými prekurzory ^[38]	26
Obrázek 13 - Prvky s alkylovými prekurzory ^[38]	27
Obrázek 14 - Používané alkoxy řetězce, kde M je nanášený prvek ^[36]	27
Obrázek 15 - Prvky s alkoxy prekurzory	28
Obrázek 16 - Typy Cp kruhů	28
Obrázek 17 - Směsné alkyl-Cp prekurzory	29
Obrázek 18 - Prekurzory cyklopentadienylového typu ^[38]	29
Obrázek 19 - Příklady používaných β – diketonátů ^[36]	30
Obrázek 20 - β – diketonáty jako prekurzory	30
Obrázek 21 - Prvky s amidinátovými prekurzory ^[36]	31
Obrázek 22 - Využívané amidináty ^[24]	32
Obrázek 23 - Vliv teploty na rychlost a uniformitu vrstvy SbSeTe ^[54]	34
Obrázek 24 - TGA záznam selenidových a telluridových prekurzorů ^[53]	35
Obrázek 25 - Solární panel 12 Cell ICI Submodule vyráběný firmou Golbal Solar, Inc. ^[66]	38
Obrázek 26 - ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) spektrum produktu 1	46
Obrázek 27 - ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) spektrum produktu	46
Obrázek 28 - ¹ H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl ₃) spektrum produktu 5 , detail	47
Obrázek 29 - ¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) spektrum produktu 5 , detail	47
Obrázek 30 - ¹³ C-NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl ₃) spektrum produktu 8 , detail	48
Obrázek 31 - Mezijaderné interakce cínu a selenu v NMR spektrech	49
Obrázek 32 - Souhrn křemíkových a cínových NMR spekter	50
Obrázek 33 - Souhrn selenových NMR spekter	51
Obrázek 34 - Hmotová spektra látek 1 a 5	52
Obrázek 35 - DSC záznam látek 1 , 3 a 4	53
Obrázek 36 - DSC záznam produktu 2	54
Obrázek 37 - DSC záznam produktu 5	54
Obrázek 38 - DSC záznam látek 6–8	55
Obrázek 39 - SEM snímek MoSe ₂ vrstvy připravené z (Me ₃ Si) ₂ Se a Mo(CO) ₆ (a) nebo MoCl ₅ (b) ^[82]	56
Obrázek 40 - SEM snímek vrstvy MoSe ₂ připravené z (Me ₃ Si) ₂ Se a MoCl ₅ ^[82]	56
Obrázek 41 - Porovnání vzniku vrstvy MoSe ₂ při různých teplotách ^[82]	56

Obrázek 42 - SEM snímek MoSe_xO_y vrstev na TiO_2 trubičkách (a,c,e jsou trubičky před nanesením; b,d,f pak trubičky již pokryté vrstvou MoSe_xO_y) ^[78].....57

Seznam schémat

Schéma 1 - Obecná příprava metallocenů.....	29
Schéma 2 - Rezonanční struktury a rezonanční hybrid β -diketonátů	30
Schéma 3 - Příprava β -diketonátů	31
Schéma 4 - Rezonanční struktury a rezonanční hybrid amidinátů.....	31
Schéma 5 - Syntéza amidinátů.....	32
Schéma 6 - Reakce alkylsilylselenidového prekurzoru	33
Schéma 7 - Syntéza TMS_2Se dle Dettyho	35
Schéma 8 - Syntéza produktu 2 a 4 dle Ritaly.....	36
Schéma 9 - Syntéza produktu 1 ze selenidu a diselenidu lithného	36
Schéma 10 - Syntéza $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{Se}$	37
Schéma 11 - Syntéza produktu 5 dle Tanaky	37
Schéma 12 - Syntéza produktů 5 a 8 dle Wudla	37
Schéma 13 - Souhrnné schéma přípravy produktů 1–4	44
Schéma 14 - Souhrnné schéma produktů 5–8	45

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Tabulka použitelných reaktantů a vznikajících produktů	23
Tabulka 2 - Syntéza produktů 1–4	44
Tabulka 3 - Syntéza produktů 5–8	45
Tabulka 4 - Body varů připravených látek	52

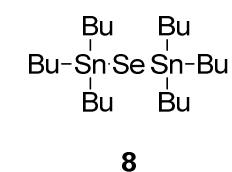
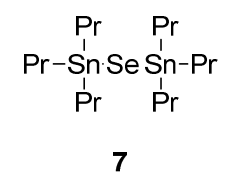
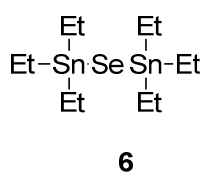
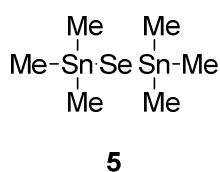
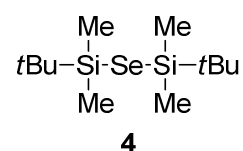
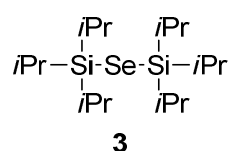
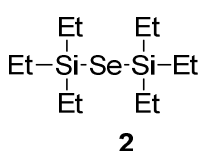
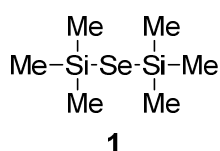
Seznam zkratek

ALD	Atomic Layer Deposition
ALE	Atomic Layer Epitaxy
CIGS	Copper Indium Gallium Diselenide
CVD	Chemical Vapor Deposition
CZTS	Copper Znic Tin Selenium
DMSO	Dimethylsulfoxid
DRAM	Dynamic Random Access Memory
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
FET	Field Effect Tranzistor
MEMS	Mikroelektromechanické systémy
NEMS	Nanoelektromechanické systémy
NMR	Nukleární Magnetická Rezonance
OLED	Organic Light Emitting Diodes
TBDMS	<i>Ter</i> cbutyldimethylsilyl
TES	Triethylsilyl
TGA	Termogravimetrická Analýza
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl

1 Cíle práce

Parciální cíle této diplomové práce jsou následující:

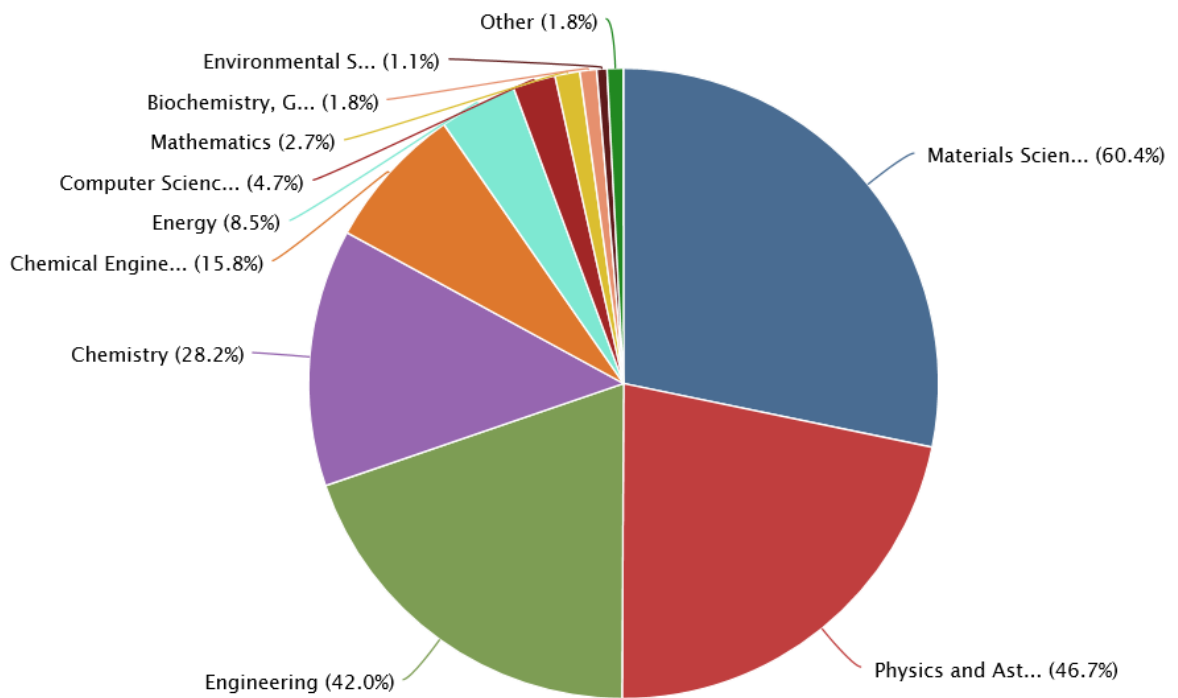
1. Představit technologii ALD a její požadavky, výhody a možné aplikace.
2. Literární rešerše jednotlivých typů prekurzorů využitelných v ALD.
3. Představit současný stav poznání v oblasti přípravy a využití organokovových prekurzorů selenu.
4. Experimentální část této práce si klade za cíl přípravu série čtyř prekurzorů selenu na bázi trialkylsilylselenidů **1–4** a analogickou sérii trialkylstanylselenidů **5–8**.
5. Vyvinout vhodné syntetické postupy a metody čištění vedoucí k výše uvedeným derivátům a provést analýzy, které potvrzují jejich strukturu a čistotu. Získaná data kriticky zhodnotit a porovnat jak mezi sebou, tak i s údaji dostupnými v literatuře.



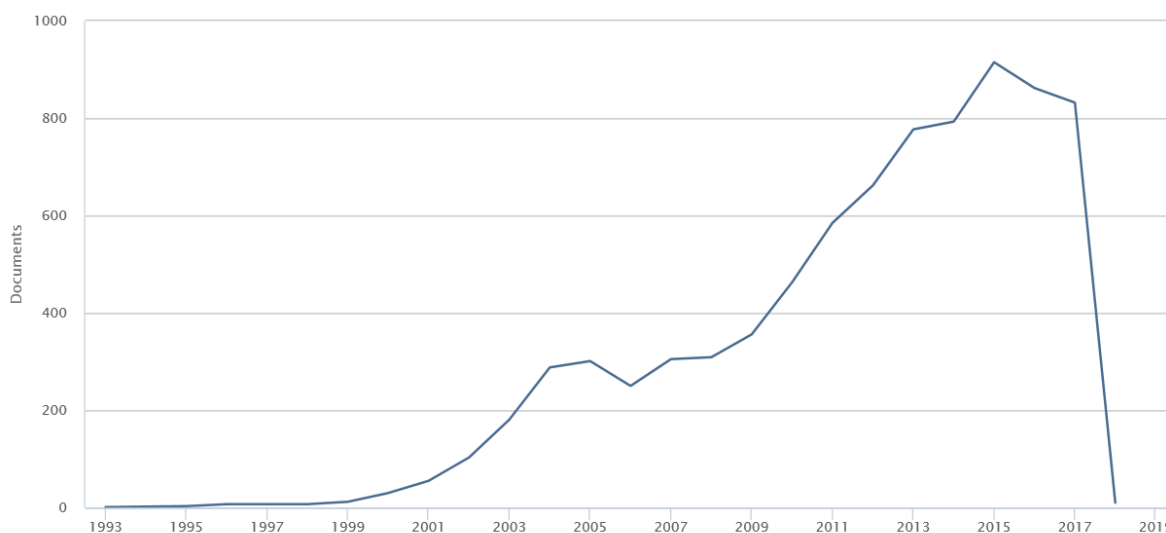
2 Technologie ALD

2.1 Úvod

ALD, Atomic Layer Deposition, je název pro technologii i přístroj, který umožňuje nanášení atomárních či molekulárních vrstev. Při použití této technologie lze nanášet velice tenké vrstvy s minimálním počtem defektů^[1] na téměř jakkoliv tvarovaný povrch jako jsou nanotrubičky,^[2] nanokrychle,^[3] či nanočástice.^[4] Neustále se rozrůstající seznam atomů a molekul, které lze touto metodou nanášet, a také možnost vytváření vrstev při relativně nízkých teplotách^[5–7] má za následek zvyšující se zájem o tuto technologii v celé řadě oborů od polovodičů a fotovoltaiky^[8] až po potravinářství.^[5] Na *Obrázku 1* je znázorněn výčet oborů článků, které jako klíčová slova použily Atomic Layer Deposition nebo ALD. Na *Obrázku 2* je pak zaznamenán nárůst zájmu o ALD během uplynulých let. *Obrázky 1* a *2* byly převzaty ze serveru Scopus^[9] ke dni 6. 11. 2017.



Obrázek 1 - Obory prací vydaných článků^[9]

Obrázek 2 - Množství prací zabývajících se technologií ALD^[9]

2.2 Historie ALD

Vynález technologie ALD se datuje k rokům 1965 a 1974. Je to proto, že tuto metodu objevili nezávisle na sobě dva různé týmy vědců. Tím prvním byl tým vedený prof. Aleskovskiiim. Roku 1965 na konferenci v Leningradu v tehdejším Sovětském svazu představil svou práci, ve které popisoval reakci TiCl_4 a GeCl_4 s vodou za vzniku TiO_2 a GeO_2 . Metodu pojmenoval jako „Molecular Layering Reactions“^[10,11]

Druhým vynálezcem je Dr. Tuomo Suntola pocházející z Finského města Tampere. Ten svou metodu nazval jako „Atomic Layer Epitaxy“ pocházející z latinského *epi* – „nad“ a *taxis* – „uspořádaně“. Volně by se tedy tento termín dal přeložit jako „uspořádávání atomárních vrstev“. ALE a ALD jsou dva názvy pro stejnou technologii, ALD je dnes však více užívaný termín. Suntola spolu se svým týmem prováděl reakce elementární síry a zinku v plynném skupenství za vzniku ZnS . Později také reakce elementárního cínu s kyslíkem za vzniku SnO_2 , galia a fosforu za vzniku GaP . Tuto metodu v roce 1977 nechal patentovat.^[12] Později patentoval i metody pro vytváření vrstev Ta_2O_5 , ZnMnS a Al_2O_3 .^[13,14]

“I borrowed a bottle of hydrogen sulfide and, suddenly, there was a glowing golden growth covering the glass tube. We’d cracked it: this was the theory of advanced Atomic Layer Epitaxy taking physical form in front of my eyes.”

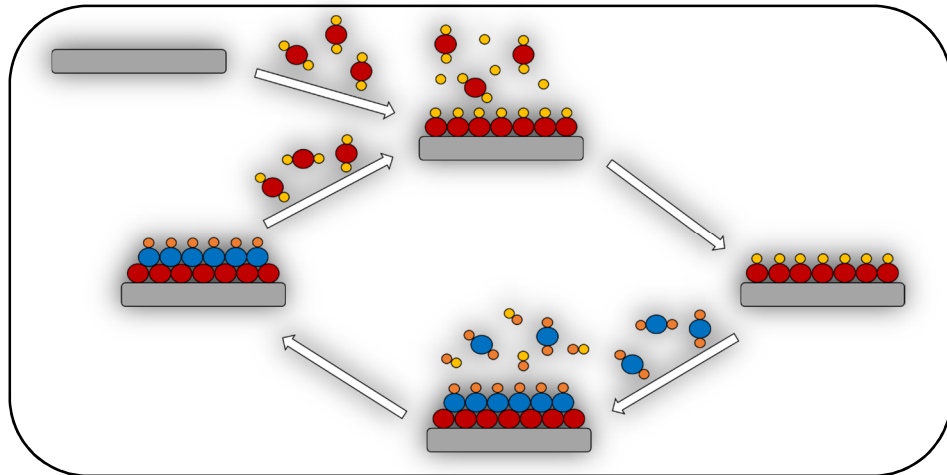
– Sven Lindfors, spolupracovník Tuoma Suntoly a spoluautor jeho patentů

Od těchto patentů byl vydán nespočet prací zabývajících se technologií ALD, její optimalizací, využití a dalšího.^[15]

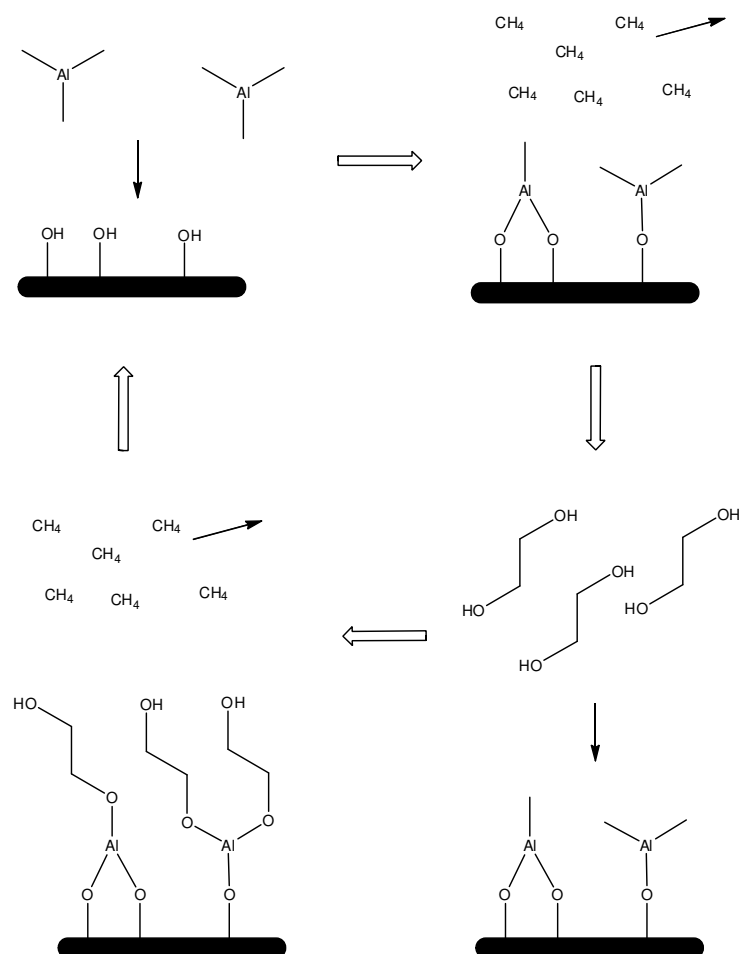
2.3 Princip ALD

Tvorba filmu probíhá cyklicky v několika základních krocích. V prvním kroku je do reakční komory odpařením transportován prekurzor obsahující nanášený atom (či molekulu). V dalším kroku dochází k evakuaci přebytečného prekurzoru a vzniklých

vedlejších produktů. Třetím krokem je přivedení druhého reaktantu (nejčastěji O_2 , H_2O , NH_3 , O_3), který odstraní případné podpůrné skupiny na prekurzoru (zvýšení těkavosti atp.) a vytvoří tak atomární vrstvu. Ve čtvrtém kroku je pak znova přiveden prekurzor a celý proces se opakuje. Na *Obrázku 3* je proces znázorněn schematicky. *Obrázek 4* pak ukazuje konkrétní vytváření hybridní vrstvy oxidu hliníku s ethylenglykolem.^[16]

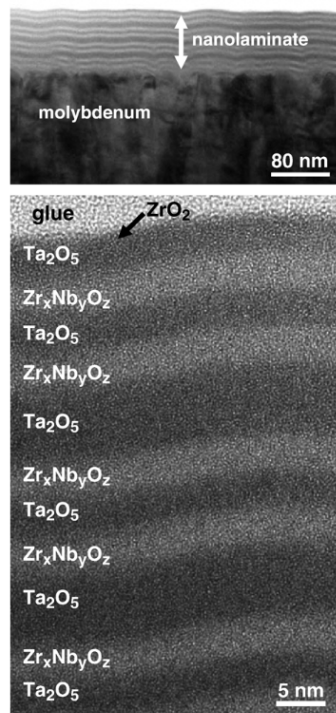


Obrázek 3 - Schématické znázornění ALD procesu



Obrázek 4 - Tvorba hybridní vrstvy oxidu hliníku

Počtem opakovaných cyklů lze výšku nanášené vrstvy libovolně upravovat. Nevýhodou je však relativně pomalá tvorba vrstev, a to typicky 0,1–1 nm/min v některých případech pak 10 nm/min.^[17] Naproti tomu obrovskou výhodou je možnost použití více prekursorů během opakování cyklů a k tvorbě takzvaných sendvičových struktur – tedy tvorbu nehomogenní vrstvy složené z více atomů. Například Leskelä^[18] se zabýval tvorbou $Ta_2O_5 - Nb_xZr_yO$ nanolaminátů na molybdenu s různou výškou Ta_2O_5 vrstev, které lze vidět na *Obrázku 5*.

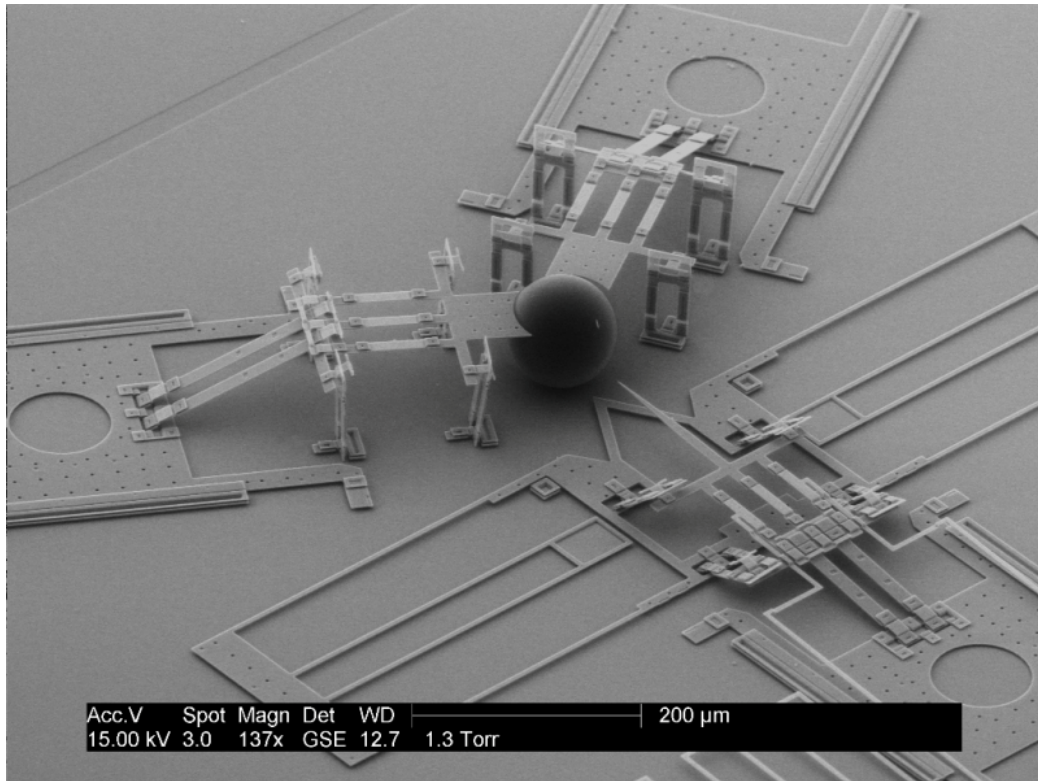


Obrázek 5 - Sendvičová struktura $Ta_2O_5 - Nb_xZr_yO$ ^[18]

2.4 Využití ALD

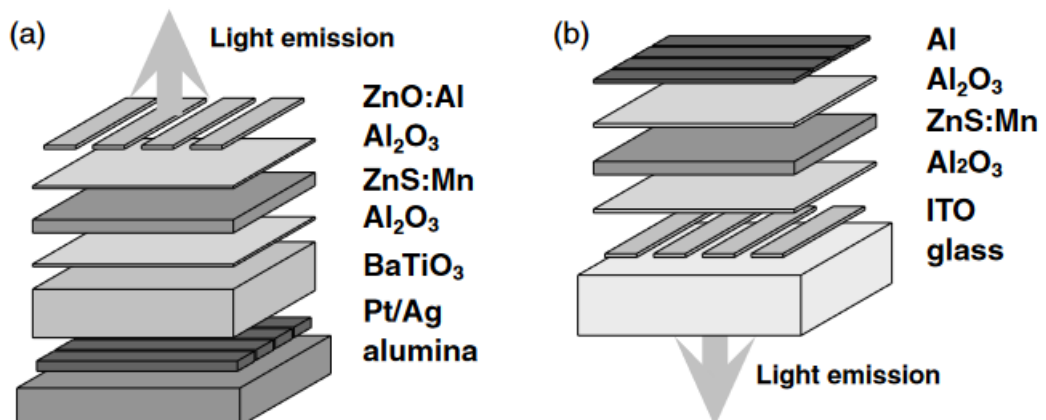
Stručně popsat využití ALD jde jen velice obtížně, jelikož použití samotných nanovrstev je rozsáhlé a v posledních letech v této oblasti dochází k obrovskému růstu zájmu a výzkumu. Je to především proto, že nanovrstvy poskytují oproti jiným materiálům zcela unikátní vlastnosti. V některých případech jako je využití vzácných kovů, lze také na rozdíl od použití běžného pokovování ušetřit materiál a tím i vynaložené finance.

Jednou z prvních oblastí, kde došlo k vývoji tvorby vrstev pomocí ALD, byly mikroelektromechanické (MEMS) a nanoelektromechanické (NEMS) systémy,^[19] což je skupina miniaturních zařízení jako jsou spínače, čidla a další mikropřístroje. Mikroakcelerometry jsou využívány například u airbagů, kdy při miniaturizaci zařízení dochází k velkému zmenšení nákladů. Využití ale také nachází ve zdravotnictví jako biočipy nebo tzv. „smart pills“ - jde o mikroroboty, kteří dokáží dopravit léčivo na konkrétní místo. *Obrázek 6*^[20] zachycuje mikro Jehlu s kapkou latexu jako simulací buňky vajíčka. Takové zařízení by mohlo být použito k oplodnění nebo úpravě DNA.



Obrázek 6 - Mikrožehla použitelná pro oplodnění či genetické úpravy^[20]

Nanášení vrstev na různé objekty může být využito jako ochrana proti korozi. K tomuto účelu jsou nejčastěji využity oxidy titanu a hliníku.^[19] George^[5] popisuje depozici Al_2O_3 při nízkých teplotách na potravinové obaly, čímž dochází k menšímu pronikání kyslíku dovnitř nebo úniku CO_2 z obalu ven, a tedy k delší trvanlivosti zabalené potraviny. Jimbo^[21] zase použil vrstvu flexibilních oxidů hliníku k ochraně OLED displeje. Takto ochráněný displej pak nevykazoval žádné známky poškození ani po 500 hodinovém nepřetržitém ohýbání o 4 mm a navíc byla zvýšena i jeho tvrdost. Za pomoci ALD lze displeje i vytvářet, většinou při aplikaci sendvičových struktur. Na Obrázku 7^[22] je schéma displeje, které vytvořil Stuyven^[22] již v roce 2002, ačkoli životnost toho displeje nebyla velká – v řádech desítek až stovek hodin.



Obrázek 7 - Schéma sendvičové struktury displeje^[22]

Sendvičové struktury je možné aplikovat pro organické fotovoltaické články nebo polovodiče. Zajímavé mohou být i další aplikace ve zdravotnictví. Tenké vrstvy TiO₂ nebo diamantu nanesené na různých implantátech či membránách mají vysokou biokompatibilitu,^[23] a navíc jsou takto upravené implantáty lehké a levnější na výrobu. Využití ALD je velice různorodé, a to jak v menším měřítku, tak i pro velký průmysl, proto v této kapitole byly pro představu zmíněny jen některé.

3 Prekurzory pro ALD

3.1 Požadavky na prekurzor

Původní technologie T. Suntoly bývá nazývána jako „*přímá ALD*“^[19] a jako prekurzor byl použit elementární prvek. Tímto způsobem lze však samozřejmě nanášet jen omezené množství prvků, jelikož jen málo z nich je dostatečně těkavých, aby bylo možno je odpařit, transportovat k substrátu a umožnit vznik atomární vrstvy. Z méně těkavých prvků je tedy potřeba vytvořit sloučeniny – prekurzory, které by ideálně měly splňovat několik základních požadavků:

- Dostatečná těkavost, při použité teplotě a tlaku.
- Stabilita.
- Reaktivita se substrátem.
- Reaktivita s druhým prekurzorem (H₂O, NH₃, atd.).
- Vzniklé vedlejší produkty nebudou poškozovat ALD reaktor.
- Nízká cena.
- Nízká toxicita.
- Vysoká čistota.

Najít takovou sloučeninu, která by splňovala všechny požadavky je samozřejmě náročné, většina prvků má však, jak je vidět na *Obrázku 8*^[24] alespoň jeden prekurzor pro ALD. *Obrázek 8* byl aktualizován o Au a Tl prekurzory.

Nejčastěji používané prekurzory bývají kapaliny, méně často pak pevné látky. Kapaliny jsou preferovány z několika důvodů. V první řadě mají kapaliny oproti pevným látkám vyšší, a navíc i konstantní tenzi páry. Délka odpařování totiž závisí na ploše, ze které se materiál odpařuje, ale částice pevných látek jsou různorodé, což při ALD procesu s přesně kontrolovanou délkou jednotlivých cyklů může mít negativní vliv na kvalitu nanesených vrstev. Dále mají pevné látky větší tendence ve své struktuře uzavírat nečistoty, které lze jen velice složitě odstranit. To způsobí další nečistoty a defekty v samotné struktuře vrstvy, ale také to přispívá k už tak méně stabilnímu odpaření. Při samotném procesu se navíc kapalina lépe a přesněji dávkuje. Ideální by byl prekurzor, který má dostatečně nízký bod varu a bod tání okolo laboratorní teploty, takže by jej bylo možné uchovávat jako pevnou látku, ale v ALD procesu už by vystupoval jako kapalina.^[25]

Důležité je najít rovnováhu mezi stabilitou a reaktivitou prekurzoru. Prekurzor se samozřejmě musí odpařovat před teplotou rozkladu a musí být odolný k teplotě použité

v ALD reaktoru. Ligandy pak musí být vázány k nanášenému prvku tak, aby docházelo k reakci se substrátem a případně druhým reagentem. Obecně je preferována spíše slabší vazba ligandu, aby mohla být použita nižší teplota při reakci s druhým prekurzorem. Vysoké teploty vedou k vyššímu zachytu nečistot ve vrstvě,^[25] a navíc poté nelze depozici využít pro tepelně labilní substráty.

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																																			
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																
<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: black; border: 1px solid black;"></div> Mají prekurzor		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: yellow; border: 1px solid black;"></div> Nízká těkavost		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: pink; border: 1px solid black;"></div> Radioaktivní		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: lightgreen; border: 1px solid black;"></div> Inertní																																							

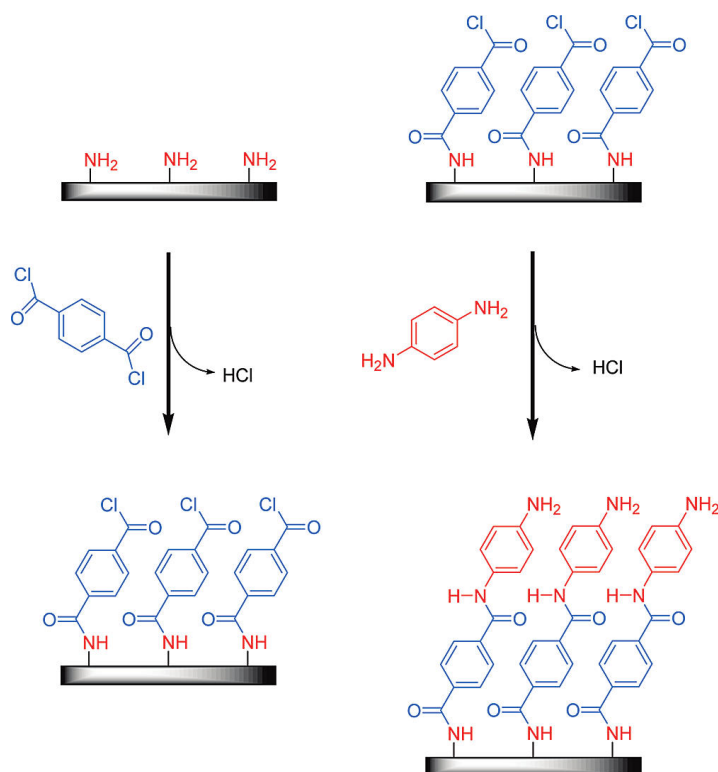
Obrázek 8 - Prvky s alespoň jedním ALD prekurzorem^[24](Upraveno)

Při vytváření samotné vrstvy však nezávisí jen na prekurzoru, ale i na druhém reaktantu, který je do komory přiváděn. Například přivedením H₂O nebo O₂ jsou získány oxidy kovů, působením H₂S zase sulfidy. V *Tabulce 1* jsou vypsány různé typy reaktantů a produktů, které lze při jejich použití obecně získat.^[11] Jak již bylo zmíněno dříve, pomocí ALD lze vytvářet i hybridní organické vrstvy tak, jak ukazuje *Obrázek 9*.^[26]

Tabulka 1 - Tabulka použitelných reaktantů a vznikajících produktů

Reaktant	Vznikající materiál	Reaktant	Vznikající materiál
H ₂ O	MO _x	NH ₃	MN _x
O ₂	MO _x	AsH ₃	MAs _x
O ₃	MO _x	H ₂	M
ROH ^a	MO _x	Si ₂ H ₆	M
H ₂ S	MS _x	HF	MF _x
PH ₃	MP _x	O*	MO _x
H ₂ Se	MSe _x	N*	MN _x

M = prvek obsažený v prekurzoru; *a* = organický alkohol s různými skupinami R; * = atomární prvek při použití plazmy



Obrázek 9 - Schematický vznik hybridní organické vrstvy

Popsané vlastnosti prekursoru lze upravit především použitím různých forem a funkčních skupin vázaných ke zvolenému prvku,^[27] proto se další část této práce bude věnovat nejčastěji využívaným skupinám či ligandům, které jsou pro ALD vhodné.

3.2 Elementární prvky

Jak již bylo zmíněno dříve, je možné použít jako prekurzor i samotný prvek. Hartmann^[28] použil Mg a Cd k tvorbě odpovídajících telluridů a o rok později ještě rozšířil řadu o MnTe za použití elementárního manganu.^[29] Z kadmia je dále možné vytvořit vrstvy CdS,^[30] či CdSe.^[31]

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg									

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Obrázek 10 - Elementární prvky použitelné pro přímou ALD

Kromě vrstvy ZnS lze zinek použít jako prekurzor pro ZnO a ZnSe, kde je možné i selen použít v elementárním stavu.^[32,33] ZnTe lze připravit obdobně ze zinku a telluru.^[34] Gallium lze nanést kromě zmíněné vrstvy GaP^[12] i ve formě GaN.^[35] Dále je z elementárních prvků možné připravit InN, InSb a SnO₂.^[11] Pro síru a fosfor je možné použít S₈ resp. P₄.^[36] N₂ či O₂ se nejčastěji používají jako sekundární prekurzory při tvorbě oxidů a nitridů. Kvůli jejich nízké reaktivitě (především u dusíku) je však nutno převedení na atomární formu nejčastěji pomocí vysoké teploty a vzniku plazmy.

Výhodou těchto prekurzorů je čistota vrstev a vyšší rychlost nanášení díky nízkým sterickým zábranám při reakci. Nutné je však zmínit, že daný prvek musí být velice čistý. Například u zinku komerčně dodávaného firmou Sigma-Aldrich je deklarována čistota 99,9999 %, což má samozřejmě vliv na jeho vysokou pořizovací cenu. Navíc nízká těkavost samotných prvků vyžaduje použití vyšší teploty, a tedy i omezení při nanášení na citlivé substráty. V důsledku těchto nevýhod se elementární prvek jako prekurzor dnes téměř nepoužívá. Tuto skutečnost odráží i to, že hlavní dodavatelé ALD prekurzorů jako Sigma-Aldrich, Strem, Nova-kem, Entegris, Air Products a další, prvky jako prekurzory prodávají jen minimálně nebo vůbec.

3.3 Halogenidy a Hydridy

Další dva typy anorganických sloučenin využitelných pro ALD jsou halogenidy a hydridy. Prvky, pro které je možné použít halogenidy, jsou znázorněny na *Obrázku 11*.^[1,11,24] Mezi nejčastěji používanými patří chloridy, byly však vytvořeny vrstvy z bromidů, jodidů i fluoridů, a to kovů, polokovů i nekovů. Nevýhodou halogenidů jsou nečistoty vznikající ve vrstvách při použití nízkých teplot^[37] a dále nebezpečné vedlejší produkty schopné poškodit ALD reaktor.^[16] Výhodou je tepelná stabilita a také nízká cena,

proto jsou využívány i v průmyslu. Například TiCl_4 je aplikován při výrobě TiN pro paměťové zařízení DRAM (Dynamic Random Access Memory) a HfCl_4 pro výrobu HfO_2 tranzistorů.^[24]

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Obrázek 11 - Prvky s halogenidovými prekurzory^[1,11,24]

Mezi vyznačené prekurzory byly přidány i směsné sloučeniny halogenů s kyslíkem jako například VOCl_3 , CrO_2Cl_2 , WOCl_4 nebo POCl_3 .

Sloučeniny vodíku mohou vystupovat jako prekurzory u nekovů a polokovů. Jedná se o jejich monomery jako SiH_4 a BH_3 či dimery Si_2H_6 a Ge_2H_6 . V případě křemíku byl použit i trimer Si_3H_8 . Jejich velkou výhodou je velice dobrá těkavost, často jsou však toxické (AsH_3 , H_2Se , PH_3) a pyroforické. Navíc některé méně reaktivní je potřeba aktivovat plazmou. Výčet prvků s tímto typem prekurzoru je na *Obrázku 12*.^[38]

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Obrázek 12 - Prvky s hydridovými prekurzory^[38]

3.4 Alkyl a alkoxy prekurzory

Velmi těkavé alkylové prekurzory se začaly používat již v osmdesátých letech. Dnes se používají především pro nanášení zinku (Me_2Zn , Et_2Zn) a hliníku (Me_3Al). Jejich organokovová povaha zapříčiňuje vysokou reaktivitu a možnost vytvářet širokou škálu materiálů jako oxidy, sulfidy, nitridy a další. Krátké řetězce mají také malé sterické nároky, a tudíž nanášení probíhá relativně rychle. Alkany, vznikající jako vedlejší produkty, mohou být pohodlně odstraněny a vůči reaktoru se chovají inertně. Výjimečně však může docházet

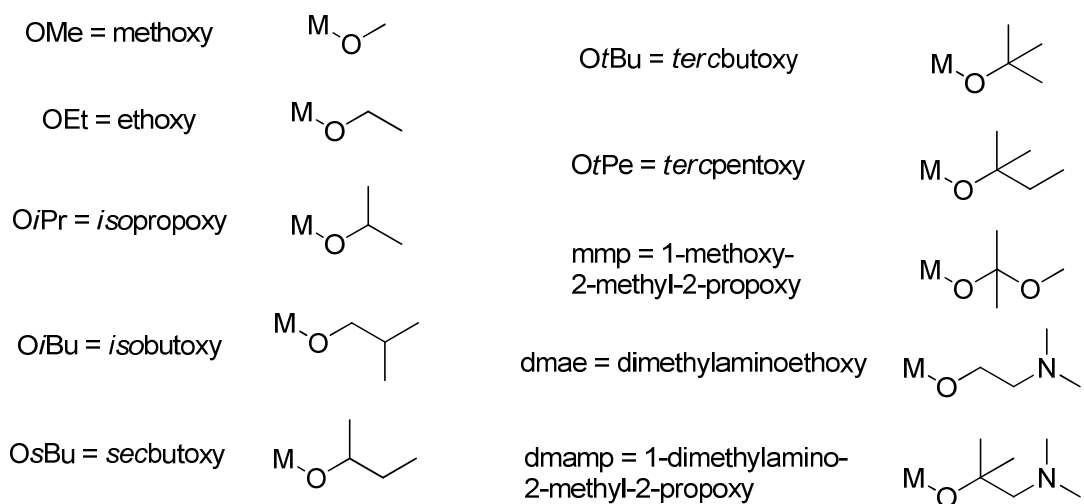
k záchytu vodíku a uhlíku ve vrstvě především při použití teplot nad 300 °C.^[11] U takto vysokých teplot dochází i k rozkladu prekurzoru. Kvůli časté pyroforicitě je nutné s nimi opatrně manipulovat a skladovat je. Tyto prekurzory jsou zobrazeny na *Obrázku 13*.^[38]

H																		He
Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg								

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Obrázek 13 - Prvky s alkylovými prekurzory^[38]

Alkoxidy byly představeny pár let po alkylderivátech. Obecně však trpí nižší termální stabilitou.^[24] Ve vzniklých vrstvách se také mohou nacházet nečistoty ve formě kyslíku. Této vlastnosti lze však využít pro tvorbu vrstev oxidů. Větší nevýhodou je nižší těkavost než u alkyl prekurzorů a také skutečnost, že alkoxidy kovů jsou pevné látky (Ni, Sr, Mg, La) a jsou i méně reaktivní (Ni). Používané alkoxy skupiny ukazuje *Obrázek 14*,^[36] prekurzory tohoto typu pak *Obrázek 15*.



Obrázek 14 - Používané alkoxy řetězce, kde M je nanášený prvek^[36]

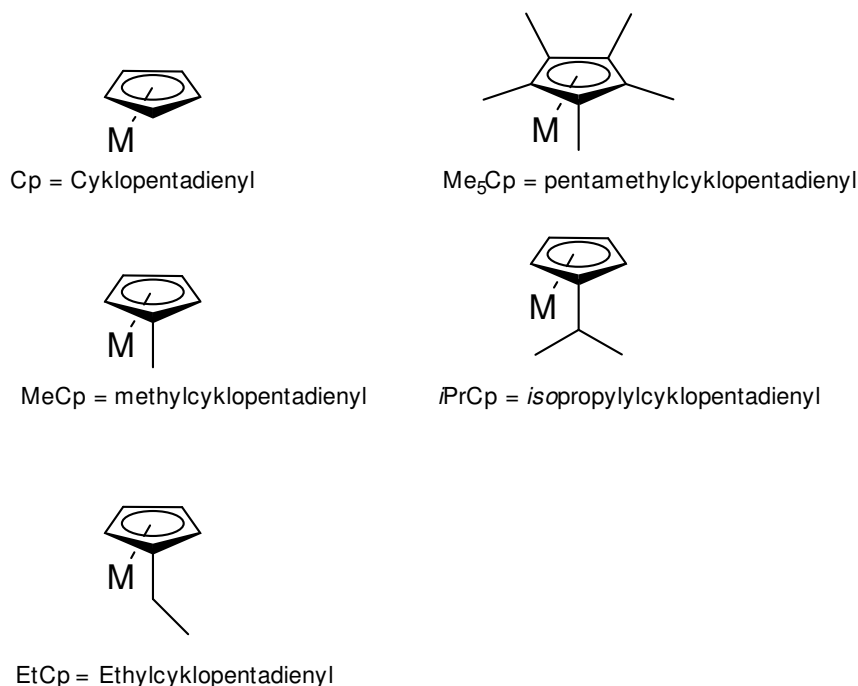
H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Obrázek 15 - Prvky s alkoxy prekurzory

3.5 Cyklopentadienyly (Cp)

Cyklopentadienyl jako ligand ALD prekurzoru byl poprvé využit při nanášení ruthenia ve formě $\text{Ru}(\text{Cp})_2$.^[19,39] Tyto sloučeniny jsou stabilní a dovolují nanášet i kovy s vysokým bodem varu. Velice ochotně reagují s H_2O a tvoří oxidy relativně vysokou rychlostí vzniku vrstvy. Například při nanášení $\text{Sc}(\text{Cp})_3/\text{H}_2\text{O}$ vzniká až 0.75 \AA Sc_2O_3 v jednom cyklu.^[40] Vlastnosti kruhů pro potřeby jednotlivých kovů mohou být upraveny dalšími skupinami připojenými k Cp kruhu. Příklady často používaných Cp ligandů jsou na *Obrázku 16*. Další možností úpravy vlastností je tvorba směsných alkyl-Cp prekurzorů, jež ukazuje *Obrázek 17* a jsou využívány například pro nanášení platiny či zirkonu.^[24]



Obrázek 16 - Typy Cp kruhů



Obrázek 17 - Směsné alkyl-Cp prekurzory

Nízká těkavost je hlavní nevýhodou Cp skupiny. Prvky jako lanthan a cer s Cp skupinami jsou méně stabilní a je možno je použít jen při nižších teplotách.^[16] Naopak ruthenium s Cp kruhem tvoří pevnou vazbu, což má za následek náročnější odbourání ligandu a inkluzi nečistot ve formě uhlíku.^[24] Vyšší teplotou lze dosáhnout menšího záchyty uhlíku, avšak dochází k většímu záchyty kyslíku.^[39] *Obrázek 18*^[38] ukazuje přehled prekurzorů s Cp ligandy.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg							
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Obrázek 18 - Prekurzory cyklopentadienylového typu^[38]

Příprava probíhá nejčastěji acidobazickou reakcí cyklopentadienu s alkalickým kovem, jeho hydridem či organokovovou sloučeninou za vzniku soli cyklopentadienyly. Ta v dalším kroku reaguje s halogenidem kovu.^[41] Na *Schématu 1* je taková příprava metallocenu zobrazena.

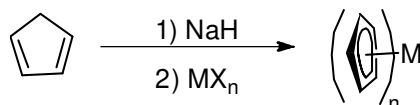
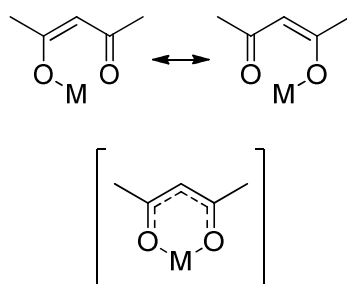
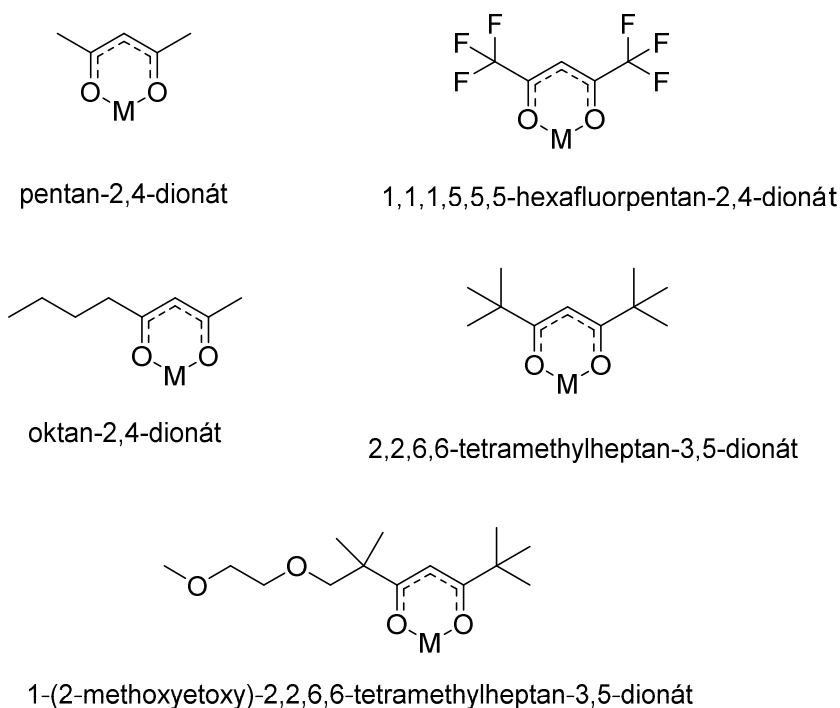


Schéma 1 - Obecná příprava metallocenů

3.6 β -Diketonáty

β -Diketonáty jako oxo-cheláty kovů byly poprvé představeny v sedmdesátých letech za účelem separace kovů sublimací a plynovou chromatografií.^[42] Díky vysoké termální stabilitě a částečné těkavosti si později získaly zájem vědců zabývajících se technologií ALD. Struktura těchto sloučenin může být zakreslena dvěma rezonančními strukturami resp. rezonančním hybridem, jak ukazuje *Schéma 2*. *Obrázek 19*^[36] pak ukazuje typicky používané ligandy, jejichž vlastnosti lze dále upravovat pomocí délky a rozvětvení řetězců, či zavedení trifluormethyl nebo alkoxy částí.

Schéma 2 - Rezonanční struktury a rezonanční hybrid β -diketonátůObrázek 19 - Příklady používaných β -diketonátů^[36]

Vazba mezi kyslíkem a kovem je pevná, tudíž odstraňování celého ligandu běžnými činidly jako je H_2O nebo O_2 při teplotě pod $400\text{ }^\circ\text{C}$ je neúplné a vede k záchytu uhlíku. Tento jev lze však potlačit použitím O_3 , který tvoří radikály kyslíku a výrazně snižuje inkorporaci uhlíku do vrstev.^[43] Výčet těchto prekurzorů je na Obrázku 20.

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																																			
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Obrázek 20 - β -diketonáty jako prekurzory

Hammond^[44] představil šest možností jak tyto sloučeniny připravovat. Chloridy mědi, železa, niklu a hliníku lze jednoduše nechat reagovat s diketonem ve vodném roztoku ethanolu za vzniku příslušného diketonátu. Obdobně lze připravit i další cheláty kovů jako Be, Ca, Sr, Co, Zn pouze s rozdílem, že ke směsi halogenu kovu a diketonu je přidán koncentrovaný roztok amoniaku. Tyto jednoduché reakce ukazuje *Schéma 3*.

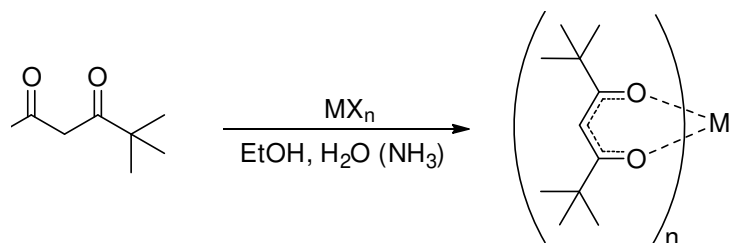


Schéma 3 - Příprava β-diketonátů

3.7 Amidináty

Z rezonanční struktury amidinátů na *Schématu 4* vyplývá, že jsou dusíkatými analogy β-diketonátů. *Obrázek 21*^[36] ukazuje významnost této skupiny prekurzorů především pro lanthanoidy.

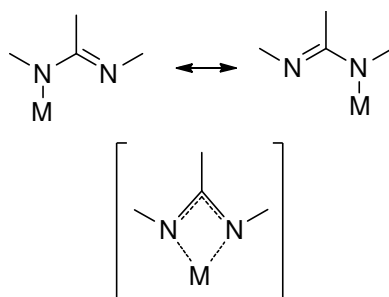
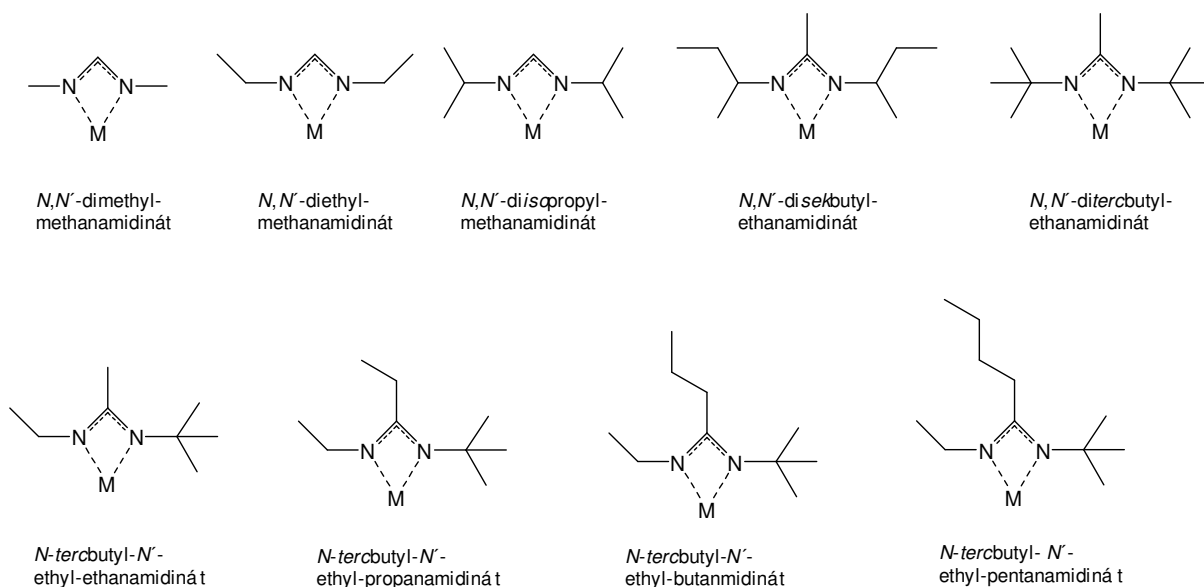


Schéma 4 - Rezananční struktury a rezonanční hybrid amidinátů

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg																																			
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

Obrázek 21 - Prvky s amidinátovými prekurzory^[36]

Typem alkylového řetězce je opět možné upravit prekurzor pro daný kov tak, aby se vyskytoval ve formě monomeru, a tudíž měl co nejnižší bod varu. *Obrázek 22* ukazuje nejčastěji používané amidináty.^[24]

Obrázek 22 - Využívané amidináty^[24]

Amidináty jsou většinou pevné látky, avšak vykazují velice dobrou reaktivitu s H_2O , NH_3 i H_2S a jsou tedy dobrými prekurzory pro tvorbu oxidů, nitridů i sulfidů bez vzniku vedlejších produktů. Gordon^[45] popisuje i velice nízký záchyt uhlíku při nanášení vrstev, což dělá z amidinátů perspektivní prekurzory do budoucna.

Příprava amidinátů probíhá reakcí zvoleného karbodiimidu se silným C-nukleofilem jako je methylitium a vzniklá sůl pak reaguje s halogenidem kovu, jak je vidět na Schématu 5.^[46]

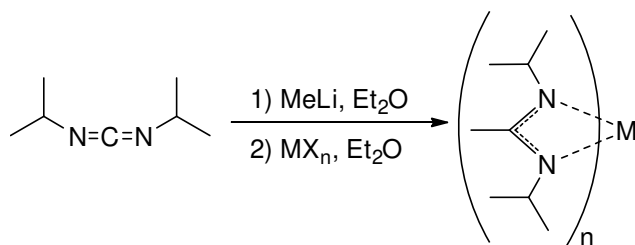


Schéma 5 - Syntéza amidinátů

4 Selen a ALD

4.1 Prekurzory selenu

Jak již bylo zmíněno dříve, selen lze díky relativně nízkému bodu tání ($221\text{ }^\circ\text{C}$) nanášet v elementární formě. Kopalko^[32] utvářel vrstvy ZnSe přímo ze selenu a zinku. Ihanus^[33] nejprve nechal vytvořit vrstvy SrS_x a ZnS_x a následně využil možnosti výměny mezi atomy S a Se za vzniku výsledných vrstev $SrS_{1-x}Se_x$ a $ZnS_{1-x}Se_x$. Samotný selen je zde odpařován do reakční komory při teplotě $220\text{ }^\circ\text{C}$, substrát je vyhřátý na teplotu $400\text{ }^\circ\text{C}$. Pro tvorbu CdSe z elementárního Cd a Se je teplota substrátu nižší, okolo $250\text{ }^\circ\text{C}$.^[47]

Dalším prekurzorem může být H_2Se . Browning^[48] nechal reagovat H_2Se s WCl_5 za vzniku WSe_2 a to až rychlostí $0,5\text{ nm/cyklus}$ při teplotě $390\text{ }^\circ\text{C}$. Tato metoda je tedy

vhodná především pro depozici velkých ploch, například v průmyslu. Avšak malou oblibu H_2Se způsobuje vysoká toxicita tohoto plynu, který je navíc bez zápachu a k práci s ním je potřeba speciální bezpečnostní vybavení.

Patentováno bylo použití dimethylselenidu^[49] a dimethyldiselenidu^[50] pro tvorbu WSe_2 resp. ZnSe . V ALD však na rozdíl od příbuzné metody CVD (Chemical Vapor Deposition) nejsou využívány, a to kvůli špatně probíhající výměně mezi ligandy prekurzoru a substrátu.^[51]

4.2 Alkylsilylselenidy

V roce 2009 Pore, Hantapää, Ritala a Leskelä^[52] představili alkylsilylselenidy a také telluridy jako průlomové prekurzory selenu a telluru pro ALD. Na rozdíl od zmíněných problémů s alkylselenidy probíhá reakce s halogenidy kovů jako substrátů velice dobře. Alkylsilyl skupina, která je tvrdou Lewisovou kyselinou, tvoří nevýhodný pár s velkým atomem selenu, jenž je měkkou Lewisovou bází. Následná výměna s halogenem navázaným na kovu pak probíhá snadno, jelikož vzniká upřednostněný pár tvrdé Lewisovy kyseliny (křemík) s halogenidem jako tvrdší bází. Reakce je znázorněna na *Schématu 6*.

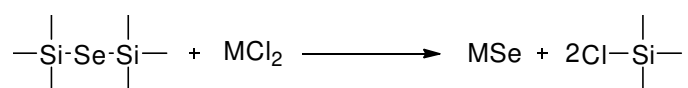
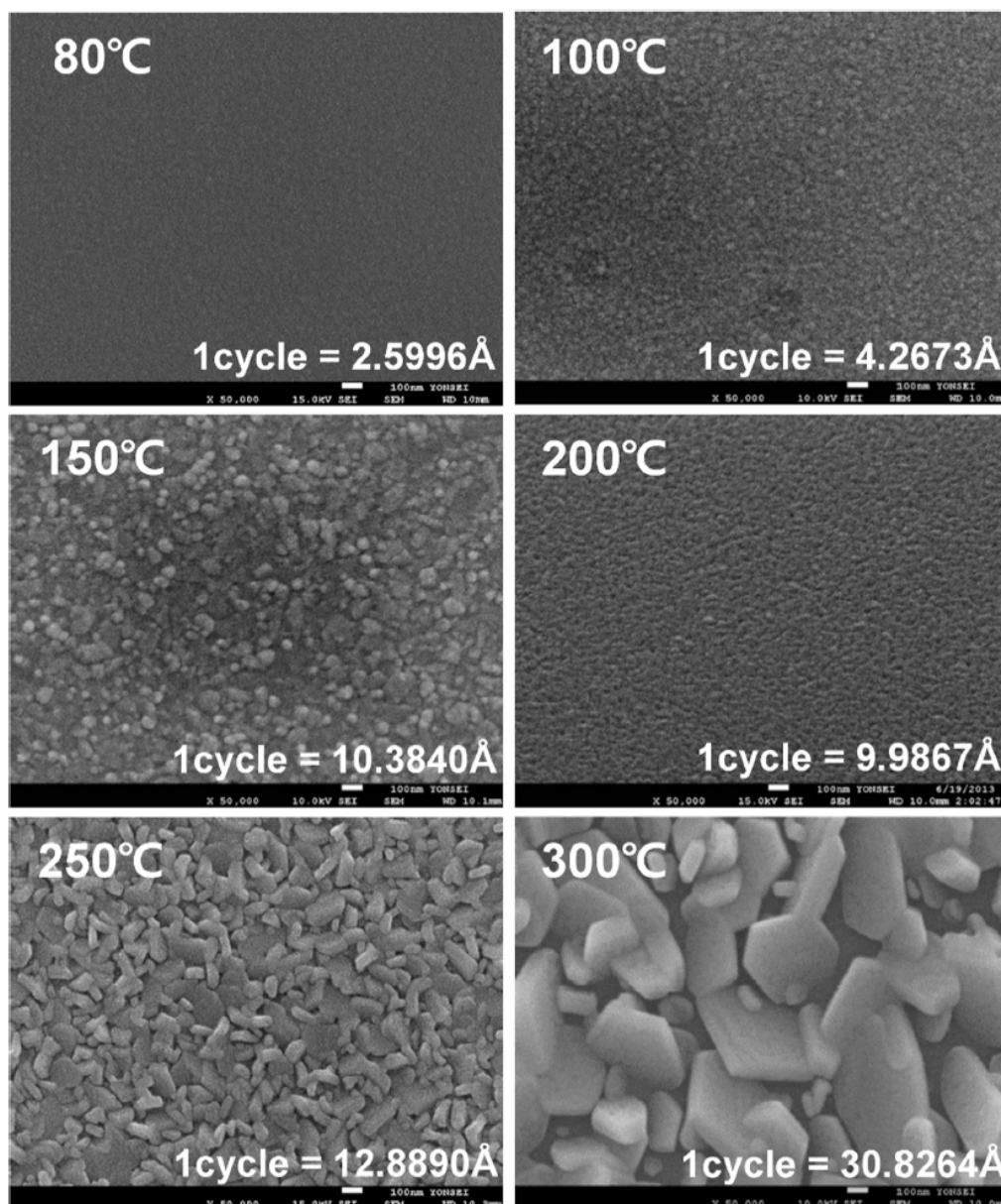


Schéma 6 - Reakce alkylsilylselenidového prekurzoru

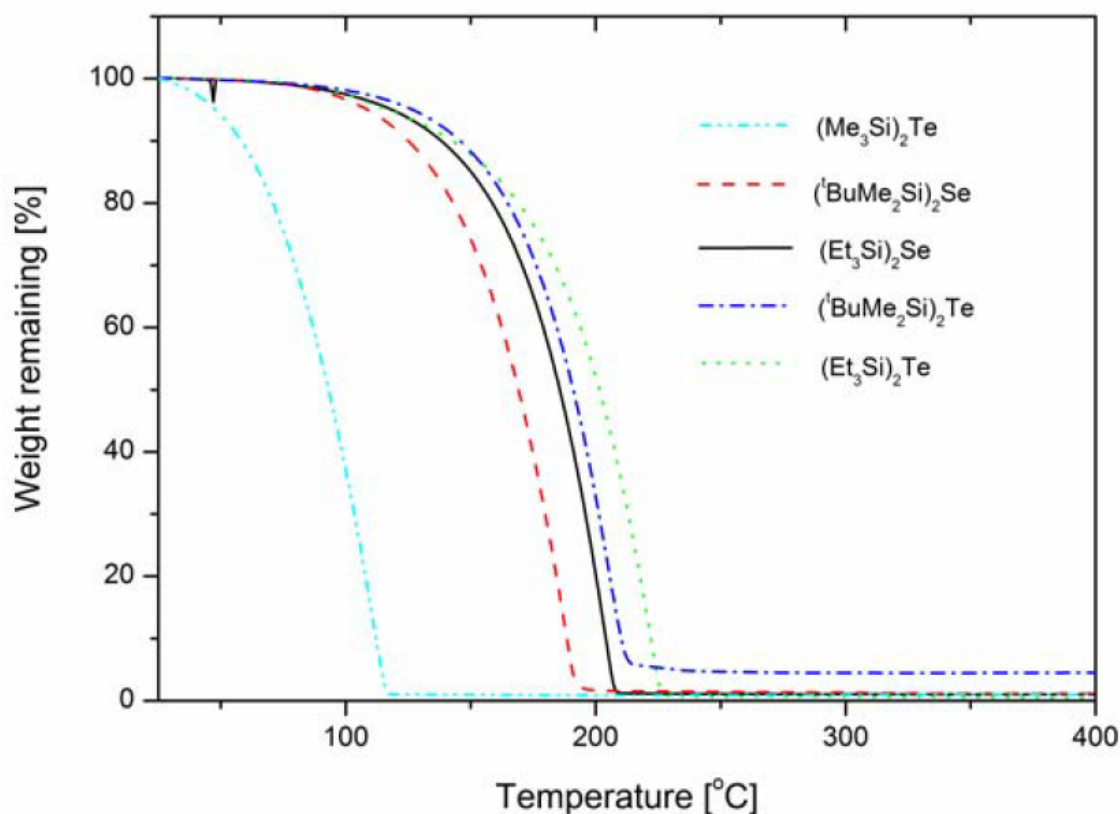
S délkou alkylového řetězce lze modulovat bod varu a skupenství prekurzoru. Sloučeniny s delšími řetězci jsou tedy méně těkavé, ale někdy jsou upřednostňovány z důvodu vyšší bezpečnosti při manipulaci.^[52] S dalšími experimenty se ukázalo, že kromě halogenidů prekurzory ochotně reagují i s alkokidy, amidy a karboxyláty.^[53] V závislosti na druhém prekurzoru se reakční teplota pohybuje mezi 165 až 400 °C.^[52] Choi^[54] zkoumal vliv teplot na růst vrstev SbSeTe . Na *Obrázku 23*^[54] jde vidět, že teplota má vliv jak na strukturu, tak rychlost vzniku vrstvy.



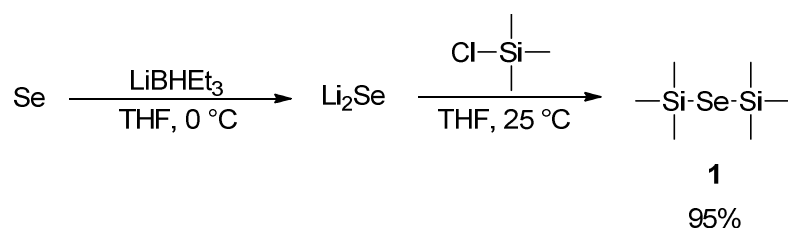
Obrázek 23 - Vliv teploty na rychlost a uniformitu vrstvy SbSeTe^[54]

Tyto prekurzory dále vykazují velmi dobrou tepelnou stabilitu, během nanášení při teplotě okolo 400 °C nebyl pozorován rozklad prekurzoru. Pokud je však prekurzor vystaven vzdušné vlhkosti při laboratorních podmínkách, dochází k jeho rozkladu a vylučování elementárního selenu. Tepelná stabilita i citlivost na vodu roste s délkou a rozvětvením řetězce.^[52]

Termogravimetrické záznamy na Obrázku 24^[53] ukazují na vysokou těkavost prekurzorů (Et₃Si)₂Se a (tBuMe₂Si)₂Se.

Obrázek 24 - TGA záznam selenidových a telluridových prekurzorů^[53]

Syntézu na *Schématu 7* provedl Detty.^[55] Pod inertní atmosférou byl k 1M roztoku LiBHEt₃ přidán elementární selen při 0 °C. Po 2 hodinovém míchání při laboratorní teplotě byl po kapkách přidán chlortrimethylsilan za vzniku produktu **1**, který bylo možné izolovat vakuovou destilací jako kapalinu.

*Schéma 7 - Syntéza TMS₂Se dle Dettyho*

Ritala^[53] analogicky provedl syntézu produktů s delšími alkyly jako (Et₃Si)₂Se a (^tBuMe₂Si)₂Se s výtěžky 83 % resp. 67 %. Namísto LiBHEt₃ však použil pro tvorbu selenidu elementární lithium či sodík s přidavkem naftalenu. Změna alkalického kovu na průběh ani výtěžek reakce však neměla vliv. Průběh reakce znázorňuje *Schéma 8*.

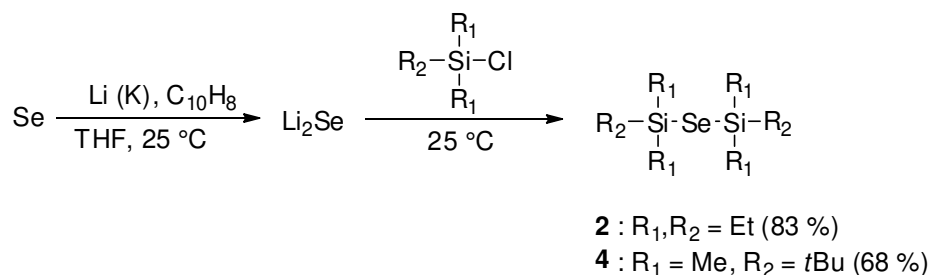


Schéma 8 - Syntéza produktu 2 a 4 dle Ritaly

Syper^[56] se zabýval přípravou selenidů a poukazuje na to, že reakcí LiBHET₃ i Li se selenem vzniká jak Li₂Se, tak Li₂Se₂ pokud není lithium ve velkém nadbytku. Jak je možné vidět na *Schématu 9*, selenid i diselenid s TMSCl tvoří vždy produkt **1**, avšak u diselenidu probíhá reakce rychleji a s mírně vyšším výtěžkem (73 %) dokonce i při teplotě -80 °C. Selenid při teplotě 10 °C poskytuje výtěžek 69 %. Reakční čas pro obě reakce byl 10 minut. Oba typy reakcí lze výrazně urychlit přidávkou BF₃·OEt₂.

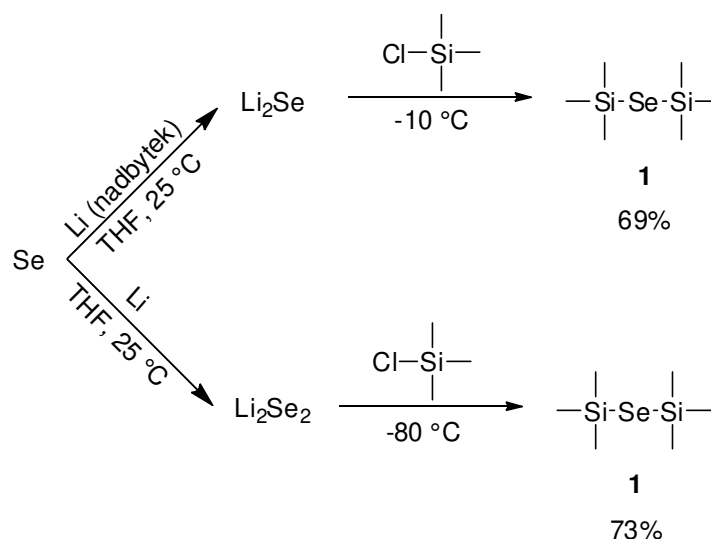


Schéma 9 - Syntéza produktu 1 ze selenidu a diselenidu lithného

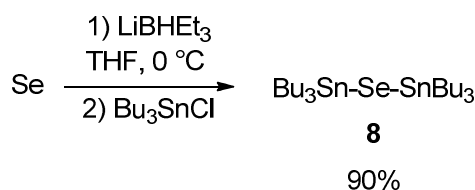
Doplňující syntézou může být reakce blíže nespécifikovaného selenoaluminátu s TMSBr, kterou představil Drake.^[57] Smísením těchto dvou látek bez použití rozpouštědla vznikl produkt **1** ve výtěžku 62 %.

Další reakce dávající vznik selenidu **1** a strukturně podobným jsou sice známy,^[58-60] avšak vznikají spíše jako vedlejší produkty v malých výtěžcích.

4.3 Alkylstanylselenidy

Tato práce se dále zabývá rozšířením prekurzorové řady selenu o alkylstanylselenidy jako analogy alkylsilylselenidů. Takové prekurzory by obecně mohly vykazovat vyšší termální stabilitu a odolnost vůči vlhkosti, ačkoli lze očekávat nižší těkavost.

Li^[61] připravil bis(tributylstanyl)selenid (Bu₃Sn)₂Se analogicky dle práce Dettyho^[55] s využitím tributylcínchloridu namísto trimethylsilylchloridu (*Schéma 10*).

Schéma 10 - Syntéza $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{Se}$

Tanaka^[62] pro syntézu $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Se}$ využil Ph_3P či $t\text{Bu}_3\text{P}$ jako katalyzátor, který umožňuje vložení Se do vazby Sn-Sn, jak je vidět na Schématu 11, avšak výtěžky byly nižší, než u výše zmíněné reakce.

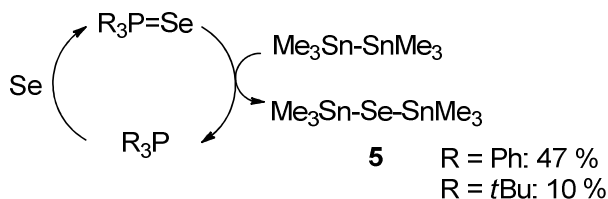


Schéma 11 - Syntéza produktu 5 dle Tanaky

Obdobný přístup zvolil i Wudl,^[63] jenž vkládal Se do vazby Sn-Sn pomocí 4,5-dimethyl-1,2,3-selenadiazolu. Takto připravil $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{Se}$ a $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{Se}$ z $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$ resp. $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2$. O výtěžnosti reakcí se však bohužel autoři v článku nezmiňují. Souhrn reakcí ukazuje Schéma 12.

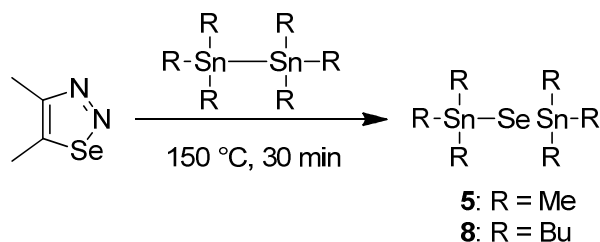


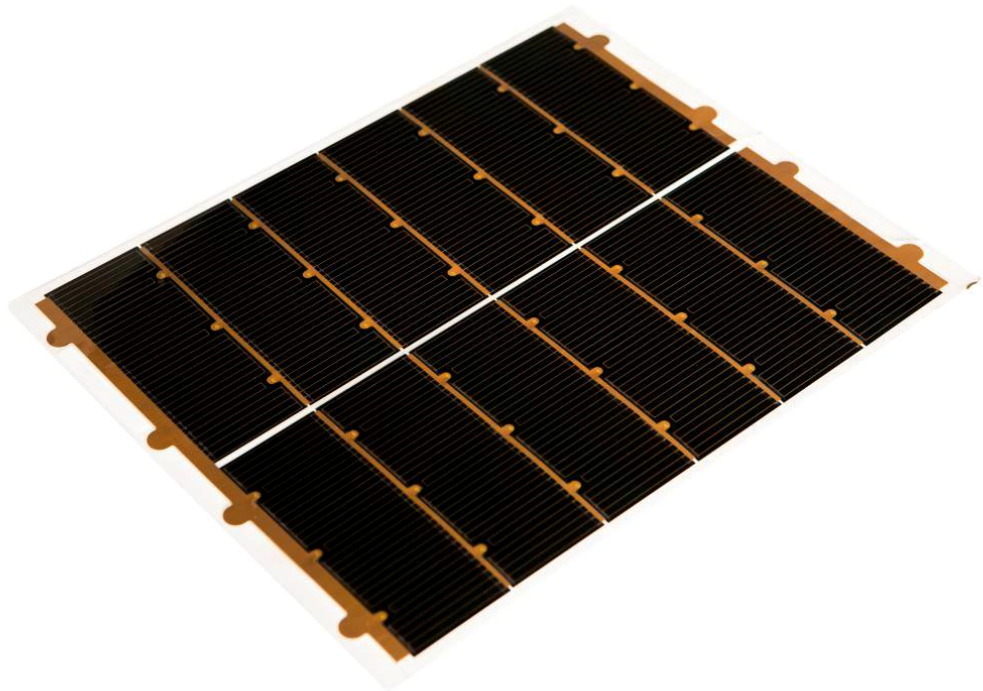
Schéma 12 - Syntéza produktů 5 a 8 dle Wudla

Dle dostupné literatury nebyla alkylstanylselenidům věnována další pozornost.

5 Využití selenových vrstev

5.1 Fotovoltaika

Mezi jedno z nejrozšířenějších i komerčních využití selenu patří fotovoltaika, obzvláště pak solární panely označované jako panely druhé generace CIGS (Copper Indium Gallium DiSelenide). Jak vyplývá z názvu, jsou to vrstvy složeny z mědi, india gallia a selenu. S účinností přeměny sluneční energie až 20 % jsou tyto panely schopné konkurovat klasickým křemíkovým panelům a lze je i relativně levně vyrobit.^[64] Pro konverzi energie je pak dostačující 1–2 μm vrstva CuInGaSe_2 . Neméně důležitá je i možnost nanášet vrstvy na flexibilní podklad, což rozšiřuje aplikační možnosti. CIGS panely se vyznačují větší citlivostí k vyšším vlnovým délkám světla, což způsobuje lepší účinnost při špatném počasí.^[65] *Obrázek 25*^[66] ukazuje CIGS solární panel vyráběný firmou Global Solar, Inc. V poslední době dochází k vývoji článků CZTSS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$), kde je indium a gallium z ekonomických i ekologických důvodů nahrazeno zinkem a cínem.^[65] Mezi další materiály obsahující selen používané ve fotovoltaice patří také MoSe_2 ^[67] nebo především dříve využívaný CdSe či ZnSe.^[68]



Obrázek 25 - Solární panel 12 Cell ICI Submodule vyráběný firmou Global Solar, Inc.^[66]

5.2 Termoelektrické zařízení

Termoelektrické materiály definuje vlastnost přeměňovat tepelnou energii na elektrickou. Takových dovedností využívají zařízení jako detektory a emitory infračerveného záření nebo přenašeče IČ záření (optické kabely).^[69] Jako materiál, jehož vlastnosti odpovídají požadavkům těchto zařízení, se ukázal především PbTe, avšak alternativní PbSe rovněž vykazuje požadované vlastnosti a nižší toxicitu. Na rozdíl od telluru, který se v zemské kůře vyskytuje jen v malém množství,^[70] je selen mnohem dostupnější, ekonomičtější a tedy i perspektivní do budoucna jako vhodný termoelektrický materiál.^[71]

5.3 Elektronika, polovodiče

Chalkogenidy tranzitních kovů jsou nyní zkoumány jako náhrada klasických křemíkových polovodičů. Pokud jsou z nich vytvořeny dvoudimenzionální (2D) vrstvy, tak mohou získat vodivé, polovodivé nebo i supravodivé vlastnosti.^[72] Vzhledem k tomu, že donedávna byl výzkum zaměřen hlavně na MoS₂, který se díky svým elektronickým a optickým vlastnostem ukázal jako vhodný materiál pro Field Effect Tranzistor (FET), došlo později i k vzrůstu zájmu o MoSe₂ či WSe₂.^[73] 2D uspořádání, které je podobné grafenu, umožňuje rychlý přesun elektronů, čehož využil například Kim,^[74] kdy z MoSe₂ tranzistoru vytvořil detektor NO₂ s velice rychlou odezvou a vysokou senzitivitou. Vodivé vlastnosti lze dále upravovat také zabudováním MoSe₂ do polymerních organických struktur například při výrobě organických baterií nebo elektrod.^[75]

5.4 Katalýza

I oblast katalýzy vykazuje výše uvedený trend ve velkém zájmu nejprve o MoS₂, který se později změnil v zájem o MoSe₂ či CoSe₂. Tyto sloučeniny se dají využít jak v elektrokatalýze, tak ve fotokatalýze, avšak za katalytickou aktivitu odpovídají pouze periferní molekuly na okrajích vrstev.^[76] Vhodné je proto nanášení na útvary s velkým povrchem. Například Huang^[77] pro účel katalýzy nanasl vrstvy MoSe₂ na nanotrubičky ze SnO₂, Macák^[78] potom zase vrstvy MoSe_xO_y na nanotrubičky z TiO₂. Kromě aplikace v samotné syntéze v průmyslu, představil Dai^[79] velmi dobré výsledky při rozkladu organických látek pomocí MoSe₂/H₂O₂ za působení slunečního světla pro odstraňování nežádoucích látek z životního prostředí.

6 Experimentální část

6.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použitá při syntéze byla zakoupena od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z Na/K slitiny a difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Použitá rozpouštědla byla odpařována na odparce Heidolph Laborota 4001 nebo pomocí vakua. Reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách. ^1H a ^{13}C NMR spektra byla měřena v CDCl_3 při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend™* při frekvencích 500/125 MHz pro ^1H resp. ^{13}C spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu Me_4Si , který byl použit jako vnitřní standard pro ^1H , ^{13}C a ^{29}Si NMR (0 ppm). Dále byl použit Me_2Se jako vnější standard pro ^{77}Se NMR a Me_4Sn jako vnější standard pro ^{119}Sn NMR (0 ppm). Interakční konstanty (J) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako s (singlet), br s (široký singlet), d (dublet), dd (dublet dubletu), t (triplet), q (kvartet) a m (multiplet). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Termické vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARE System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBERT TC100-MT RC 23. Termické chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou N_2 . DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 nebo 5 °C/min v rozmezí -70 až 500 °C. Pomocí DSC byly stanoveny teploty varu při laboratorním tlaku. Body varu při sníženém tlaku byly zaznamenány při destilaci látky, avšak díky malým množstvím jsou u některých produktů přibližné nebo v širším rozmezí.

6.2 Syntéza produktů

Je nutno podotknout, že sloučeniny selenu (obzvláště organické) jsou vysoce toxické a je tedy potřeba pracovat s nimi opatrně v digestoři. Veškeré použité nádoby bylo po použití nejprve opláchnuto roztokem KMnO_4 tak, aby se zbytky vzniklých selenidů oxidovaly na méně toxický kovový selen.

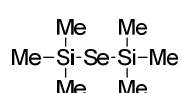
Produkty byly připravovány dvěma způsoby, a to metodou **A**, dle Dettyho^[55] a metodou **B**, dle Sypera.^[56] Metody se liší pouze *in-situ* přípravou Li_2Se . Cínové prekurzory se připravovaly pouze metodou **A**.

Metoda A

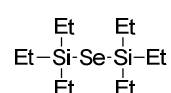
Do baňky bylo pod inertní atmosférou vloženo 8 ml (8 mmol) 1M roztoku LiBHEt_3 v THF. Po ochlazení na 0 °C bylo pomalu přidáno 0,3 g (4 mmol) kovového selenu. V roztoku se okamžitě objevil bílý zákal a směs byla dále míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Následně byl po kapkách přidán alkylsilyl- či alkylstanylhalogenid (2 ekv. vůči Se) a 0,1 ml $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$. Reakce byla ponechána 24 hodin při teplotě 40 °C. Následně byl ze směsi oddestilován THF a do destilačního zbytku byl přidán pentan. Pentan s rozpuštěnými látkami byl přefiltrován a oddestilován. Samotný produkt byl posléze destilován za sníženého tlaku.

Metoda B

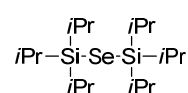
Do 50 ml baňky bylo pod inertní atmosférou vloženo 25 ml suchého THF; 0,06 g (8 mmol) lithia a 0,05 g (0,28 mmol) difenylacetyleny. Směs byla intenzivně míchána při teplotě 40 °C po dobu 12 hodin, kdy vznikl červeno-hnědě zbarvený roztok, do kterého bylo pomalu přidáno 0,3 g (4 mmol) kovového selenu. Následovalo dalších 12 hodin intenzivního míchání při 40 °C. Následně byl ze směsi oddestilován THF a do destilačního zbytku byl přidán pentan. Pentan s rozpuštěnými látkami byl přefiltrován a oddestilován. Samotný produkt byl posléze destilován za sníženého tlaku.

Bis(trimethylsilyl)selenid (1)

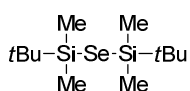
K připravenému roztoku Li_2Se bylo přidáno 1,02 ml (8 mmol, 0,87 g) trimethylsilyl chloridu. Vakuovou destilací při 88 °C (48 torr) byla získána nažloutlá kapalina. Výtěžek metody **A**: 0,68 g (75 %); metody **B**: 0,57 g (63 %). Literatura^[55] uvádí 95 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,35$ (s, 18H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 4,52$ ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 11,80$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -336,17$ ppm. EI-MS: $m/z = 226$ (M^+), 211 ($\text{SeSi}_2\text{Me}_5^+$), 73 (Me_3Si^+).

Bis(triethylsilyl)selenid (2)

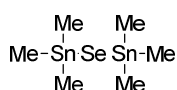
K připravenému roztoku Li_2Se bylo přidáno 1,34 ml (8 mmol, 0,12 g) triethylsilyl chloridu. Vakuovou destilací při 120–122 °C (3 torr) byla získána nažloutlá kapalina. Výtěžek metody **A**: 0,80 g (65 %); metody **B**: 0,68 g (55 %). Literatura^[53] uvádí 83 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,81$ (q, $J = 8,0$ Hz, 12H, CH_2), 1,01 (t, $J = 8,0$ Hz, 18H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 7,70$; 8,16 ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 23,41$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -485,70$ ppm. EI-MS: $m/z = 310$ (M^+), 281 ($\text{SeSi}_2\text{Et}_5^+$), 253 ($\text{SeSi}_2\text{Et}_4^+$), 115 (SiEt_3^+), 87, 59.

Bis(triisopropylsilyl)selenid (3)

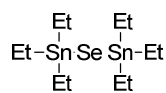
K připravenému roztoku Li_2Se bylo přidáno 1,71 ml (8 mmol, 0,154 g) triisopropylsilyl chloridu. Vakuovou destilací při 178–180 °C (1 torr) byla získána oranžová kapalina. Díky vysokému bodu varu je izolace vakuovou destilací komplikovaná, tento produkt však bylo možné vyčistit krystalizací, kdy se k vydestilované kapalině přidalo malé množství pentanu a roztok se dále ochladil na –78 °C. Během pár minut vznikly naoranžovělé krystaly produktu **3** a zbylý pentan spolu s nečistotami byl odfiltrován. Výtěžek metody **A**: 0,96 g (61 %); metody **B**: 0,62 g (40 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 1,15$ (d, 36H, $J = 7,5$ Hz; CH_3), 1,23–1,30 (m, 6H, CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 15,31$; 19,14 ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 30,41$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -537,12$ ppm. EI-MS: $m/z = 394$ (M^+), 351 ($\text{SeSi}_2i\text{Pr}_5^+$), 309 ($\text{SeSi}_2i\text{Pr}_4^+$), 157 ($\text{Si}i\text{Pr}_3^+$), 87, 59.

Bis(*tert*butyldimethylsilyl)selenid (4)

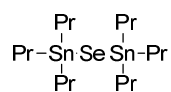
K připravenému roztoku Li_2Se bylo přidáno 2,48 g (8 mmol) *tert*butyldimethylsilyl chloridu rozpuštěného v 10 ml THF. Vakuovou destilací při 95–98 °C (3 torr) byla získána naoranžovělá kapalina, která při laboratorní teplotě okamžitě tuhne. Výtěžek metody **A**: 0,9 g (73 %); metody **B**: 0,84 g (68 %). Literatura^[53] uvádí 83 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,40$ (s, 12H, CH_3), 0,98 (s, 18H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,15$; 19,19 ppm. $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 22,93$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -431,84$ ppm. EI-MS: $m/z = 310$ (M^+), 253 ($\text{SeSi}_2\text{tBuMe}_4^+$), 211, 99, 73.

Bis(trimethylcín)selenid (5)

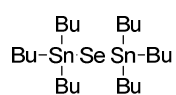
K připravenému roztoku Li_2Se metodou **A** bylo přidáno 1,6 g (8 mmol) trimethylcín chloridu rozpuštěného v 10 ml THF. Vakuovou destilací při 88–90 °C (5 torr) bylo získáno 1,17 g nažloutlé kapaliny ve výtěžku 72 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,51$ (s, 18H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -1,86$ ppm. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (186 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 50,06$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -550,76$ ppm. EI-MS: $m/z = 408$ (M^+), 391, 165 (SnMe_3^+), 135.

Bis(triethylcín)selenid (6)

K připravenému roztoku Li_2Se metodou **A** bylo přidáno 1,22 ml (8 mmol, 2 g) triethylcín bromidu. Vakuovou destilací při 90–95 °C (3 torr) bylo získáno 0,84 g bezbarvé kapaliny ve výtěžku 43 %. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 1,08$ – $1,13$ (m, 12H, CH_2), 1,23– $1,26$ (m, 18H, CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 6,76$; 10,97 ppm. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (186 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 67,99$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -681,48$ ppm. EI-MS: $m/z = 490$ (M^+), 461, 433, 317, 207 (SnEt_3^+), 179, 149.

Bis(tripropylcín)selenid (7)

K připravenému roztoku Li_2Se metodou **A** bylo přidáno 1,75 ml (8 mmol, 2,27 g) tripropylcín chloridu. Po oddestilování pentanu byla zbylá kapalina zahřívána na 120 °C (3 torr), kdy se nejprve vydestiloval nezreagovaný tripropylcín chlorid a poté byla teplota zvýšena na 160 °C (3 torr), při které začal destilovat samotný produkt. Přesný bod varu nebyl určen. Získáno bylo 1,2 g bezbarvé kapaliny ve výtěžku 52 %. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,9$ (t, $J = 7,4$ Hz, 18H, CH_3), 1,27 (t, $J = 7,9$ Hz, 12H, CH_2), 1,59– $1,67$ (m, 12H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 18,44$; 18,67; 20,38 ppm. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (186 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 53,94$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -652,09$ ppm. EI-MS: $m/z = 531$ ($\text{SeSn}_2\text{Pr}_5^+$), 489, 317, 249 (SnPr_3^+), 207, 165, 43.

Bis(tributylcín)selenid (8)

K připravenému roztoku Li_2Se metodou **A** bylo přidáno 2,17 ml (8 mmol, 2,6 g) tributylcín chloridu. Po oddestilování pentanu byla zbylá kapalina zahřívána na 120 °C (3 torr), kdy se nejprve vydestiloval nezreagovaný tributylcín chlorid a poté byla teplota zvýšena na 200 °C (3 torr), při které začal destilovat samotný produkt. Přesný bod varu nebyl určen. Získáno bylo 1,69 g nažloutlé kapaliny ve výtěžku 64 % (lit.^[61] udává 90 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 0,91$ (t, $J = 7,5$ Hz, 18H, CH_3), 1,12 (t, $J = 8,2$ Hz, 12H, CH_2), 1,30–1,38 (m, 12H, CH_2), 1,53–1,60 (m, 12H, CH_2) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ APT (125 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 13,61$; 15,44; 27,08; 29,00 ppm. $^{119}\text{Sn-NMR}$ (186 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = 57,14$ ppm. $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3): $\delta = -651,72$ ppm. EI-MS: $m/z = 545$ ($\text{SeSn}_2\text{Bu}_4^+$), 317, 291 (SnBu_3^+), 235, 179.

7 Výsledky a diskuze

7.1 Syntéza produktů

Příprava produktů křemíkové série probíhala ve dvou krocích, jak je vidět na *Schématu 13*. Nejprve byl *in-situ* připraven Li_2Se , a to dvěma způsoby. Metoda **A** zahrnovala reakci kovového selenu s roztokem Superhydridu (1M roztok LiBHET_3 v THF), při metodě **B** pak selen reagoval přímo s elementárním lithiem a malým množstvím difenylacetyleny. Nevýhodou druhé metody je dlouhá doba potřebná k rozpuštění samotného lithia v THF i následné reakce se selenem při mírně zvýšené teplotě. Reakcí Superhydridu se selenem dochází ke značnému snížení reakčního času, avšak nevýhodou je jeho vyšší pořizovací cena. Ve druhém kroku byl po kapkách přidán vybraný alkylsilylchlorid a katalytické množství BF_3 jako Lewisovy kyseliny. Z *Tabulky 2* vyplývá, že s délkou a rozvětvením alkylového řetězce (počtem uhlíku navázaných na křemíku) dochází ke snížení výtěžnosti reakce. Dále se ukázalo, že metoda **A** oproti metodě **B** poskytuje vyšší výtěžek. Z tohoto důvodu při syntéze druhé, cínové série, již byla použita pouze metoda přípravy využívající LiBHET_3 jako zdroj lithia.

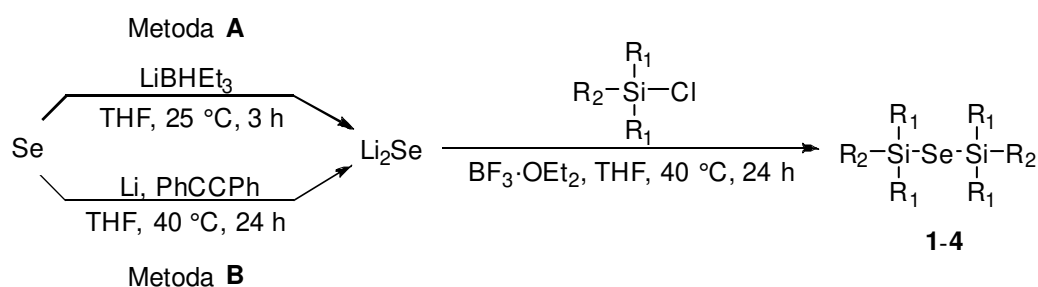


Schéma 13 - Souhrnné schéma přípravy produktů 1–4

Tabulka 2 - Syntéza produktů 1–4

Produkt	R ₁	R ₂	Výtěžek A [%]	Výtěžek B [%]	Výtěžek lit. [%]
1 (Me_3Si) ₂ Se	Me	Me	75	63	95 ^{[55]a}
2 (Et_3Si) ₂ Se	Et	Et	65	55	83 ^{[53]b}
3 ($i\text{Pr}_3\text{Si}$) ₂ Se	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	61	40	–
4 ($t\text{BuMe}_2\text{Si}$) ₂ Se	Me	<i>t</i> Bu	73	68	68 ^{[53]b}

a = připraveno metodou **A**, *b* = připravenou metodou **B**

Syntézu cínové série zobrazuje *Schéma 14* a *Tabulka 3*. K předem připravenému Li_2Se byl přidán trialkylcínchlorid, či v případě produktu **6** triethylcínbromid, jelikož chlorid nebyl v době syntézy komerčně dostupný. U této série už nebyl pozorován klesající trend ve výtěžcích s rostoucím alkylem. Nižší výtěžky mohou však být způsobeny obtížným způsobem izolace i částečným rozkladem při vysoké teplotě destilace. U již zmíněného produktu **6** mohl hrát také roli brom jako odstupující skupina. Zde už nebylo vytvořeno porovnání s výtěžky zjištěnými v literatuře, jelikož kromě produktu **8** (kde se výtěžek pohyboval okolo 90 % dle lit.^[61]) byly tyto molekuly syntetizovány odlišným způsobem.

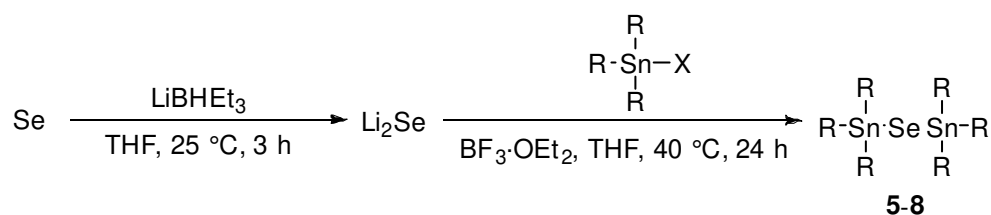


Schéma 14 - Souhrnné schéma produktů 5–8

Tabulka 3 - Syntéza produktů 5–8

Produkt	R	X	Výtěžek [%]
5 (Me₃Sn)₂Se	Me	Cl	72
6 (Et₃Sn)₂Se	Et	Br	43
7 (Pr₃Sn)₂Se	Pr	Cl	52
8 (Bu₃Sn)₂Se	Bu	Cl	64

Izolace produktů probíhala povětšinou destilací s následnou vakuovou destilací. U produktů **3**, **4** a **5** byla provedena i krystalizace z pentanu při teplotě -78 °C. Ostatní látky při teplotě až -110 °C pouze vytvořily tuhou amorfni hmotu nebo zůstaly kapalné.

Body varu a těkavost budou dále probrány v samostatné kapitole.

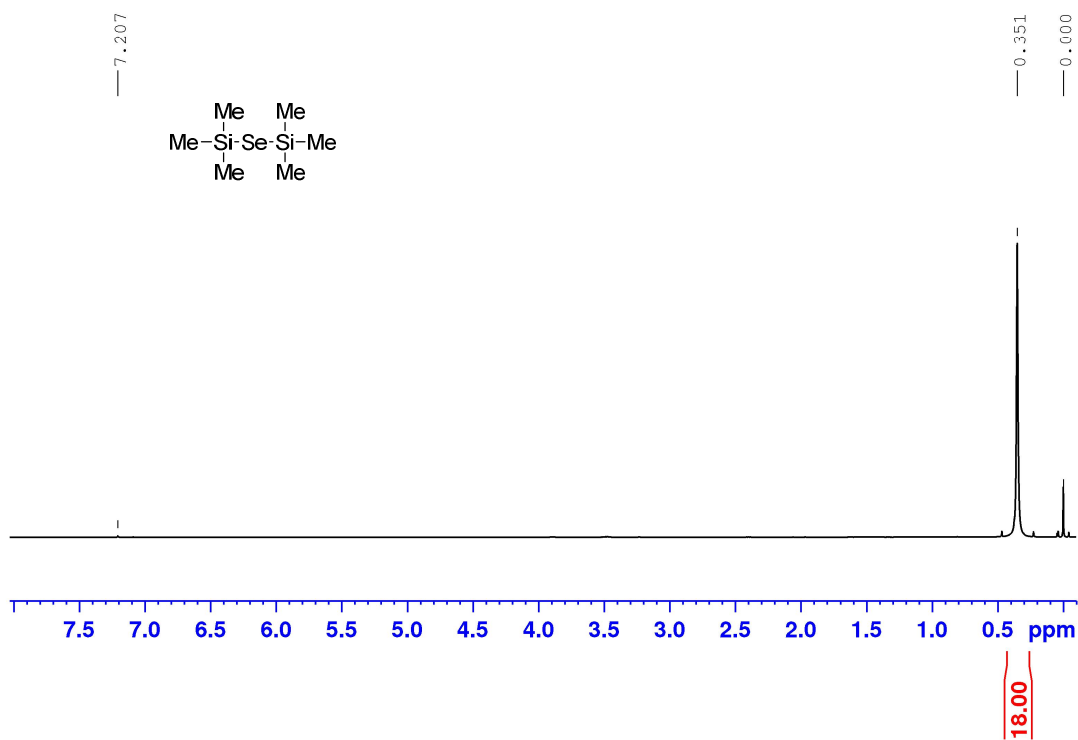
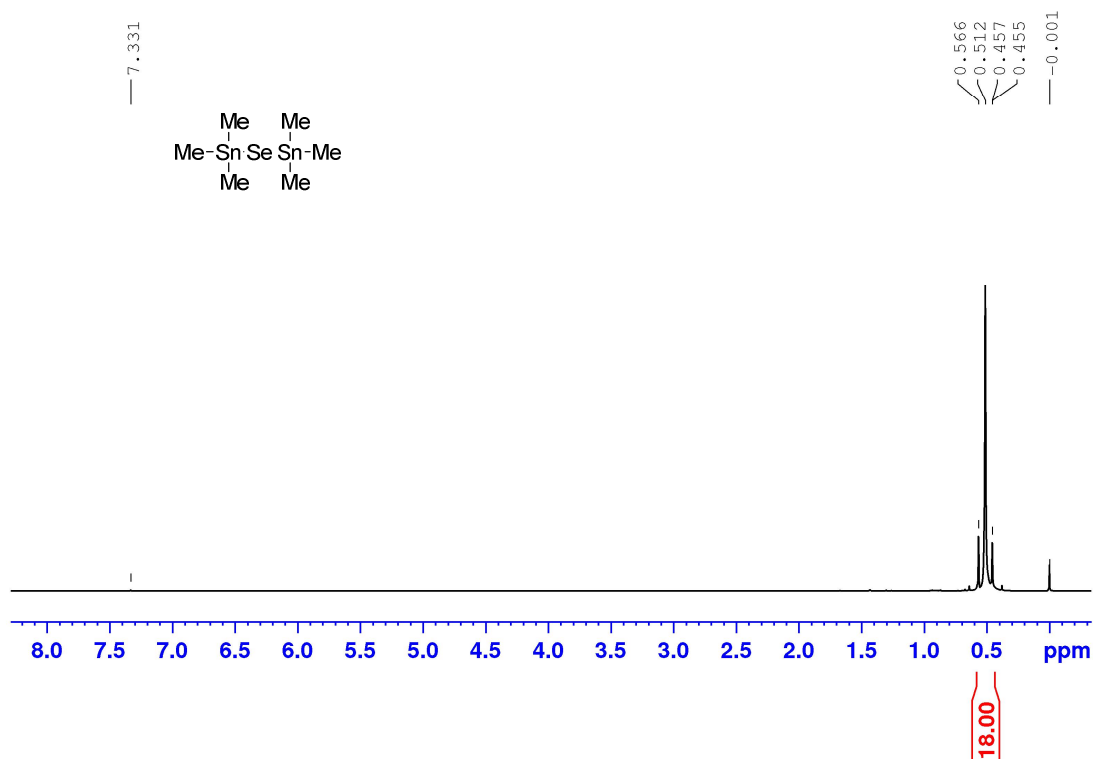
7.2 Strukturní analýza

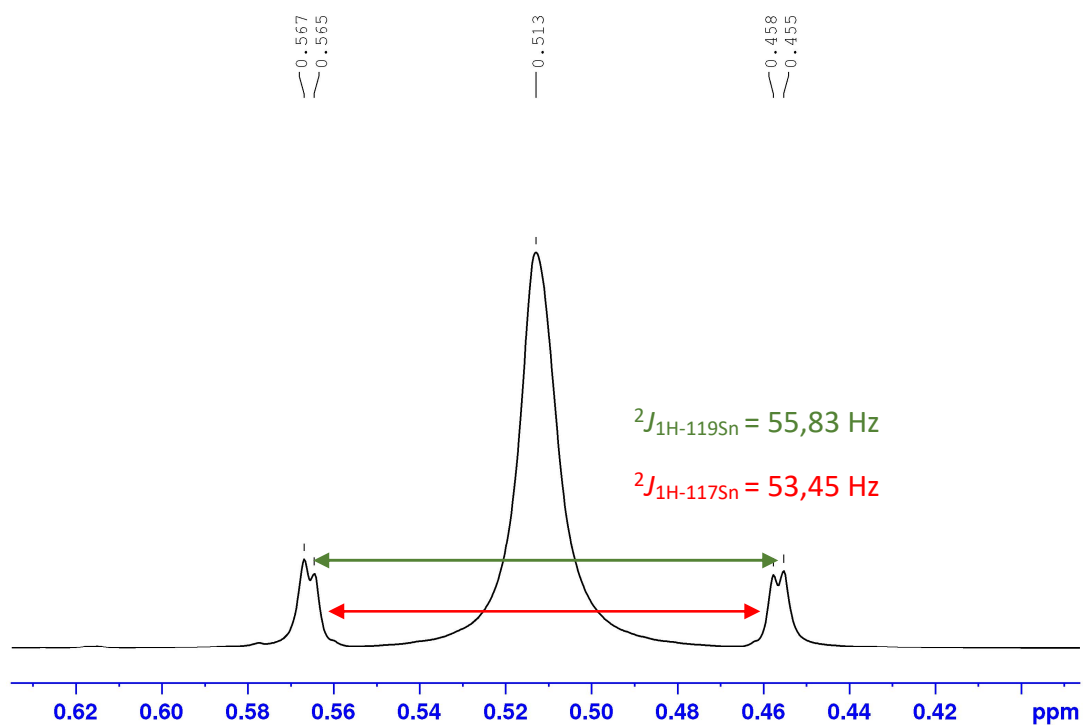
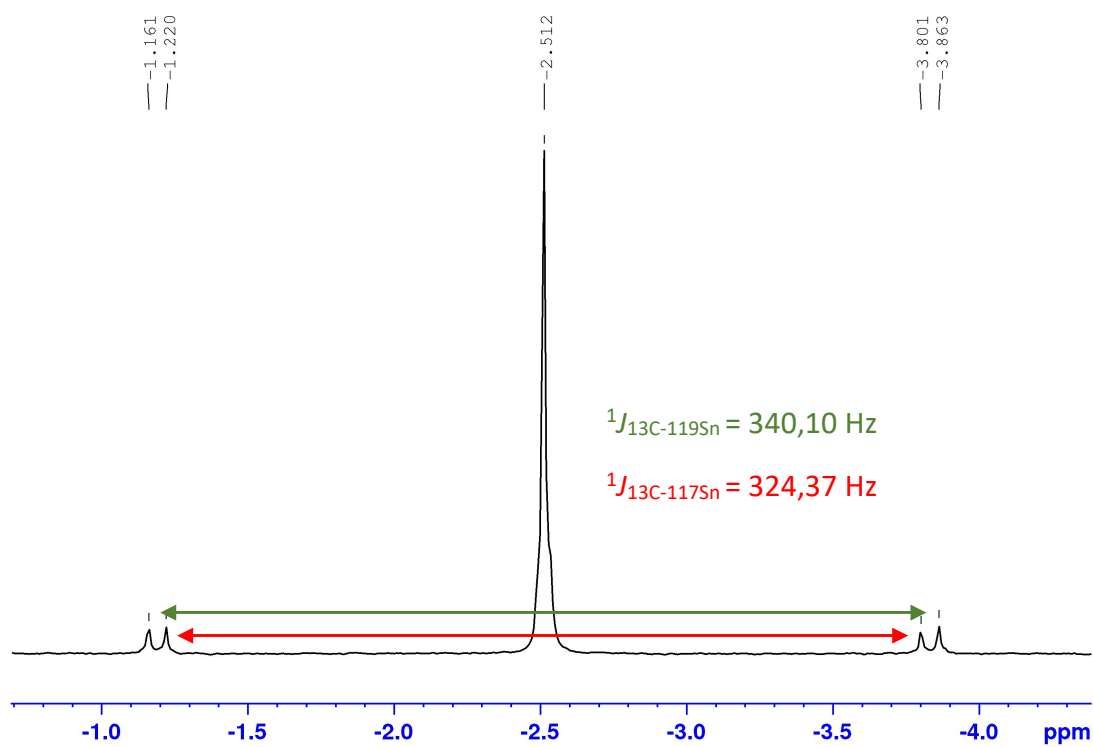
Pro ověření struktury a čistoty připravených látek byla provedena ^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -, ^{119}Sn -NMR spektroskopie a GC/MS analýza.

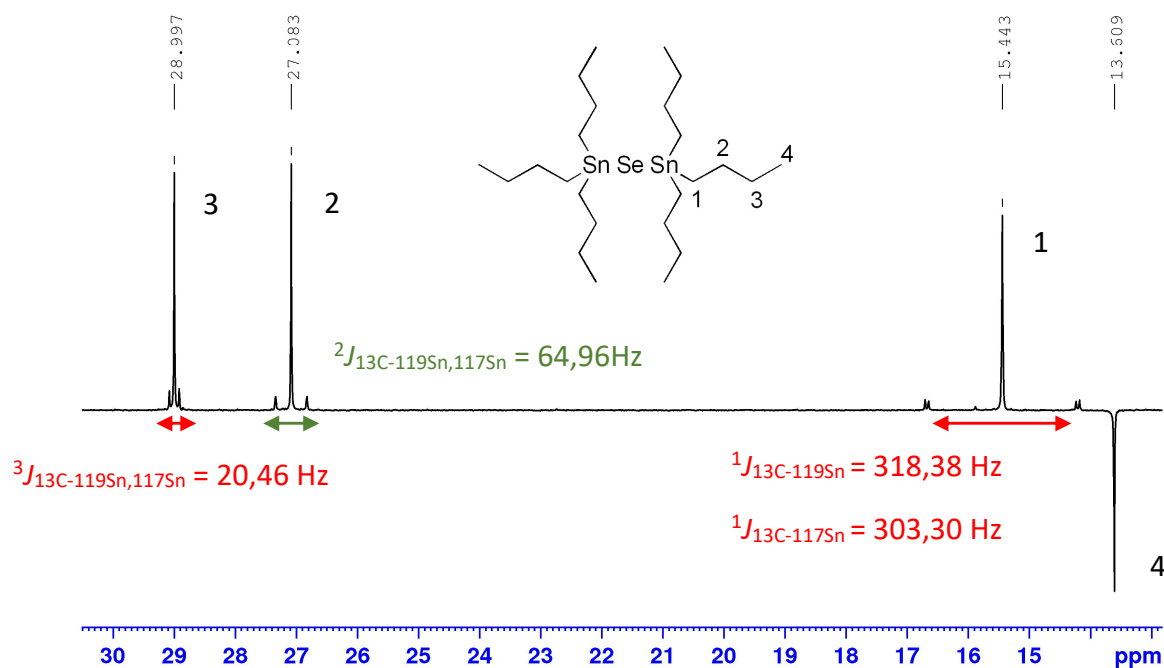
Vzhledem k povaze molekul jsou NMR spektra jednoduchá a s přiřazováním signálů nebyly větší problémy. Pro porovnání jsou kvůli jednoduchosti vybrány spektra methylových produktů, tedy **1** a **5**, které ukazuje *Obrázek 26* a *27*. Je vidět, že křemík oproti cínu obecně způsobuje snížení chemického posunu.

Zajímavé jsou pak mezijaderné interakce. Zatímco v ^1H -NMR spektru produktu **1** nebylo pozorováno štěpení křemíkem (viditelné jsou pouze satelity: $^1J_{\text{H-}^{13}\text{C}} = 121,0$ Hz), cín v molekule **5** způsobuje štěpení oběma zastoupenými izotopy ^{119}Sn a ^{117}Sn s interakčními konstantami $^2J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}} = 55,8$ Hz a $^2J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}} = 53,5$ Hz. Detail toho spektra ukazuje *Obrázek 28*.

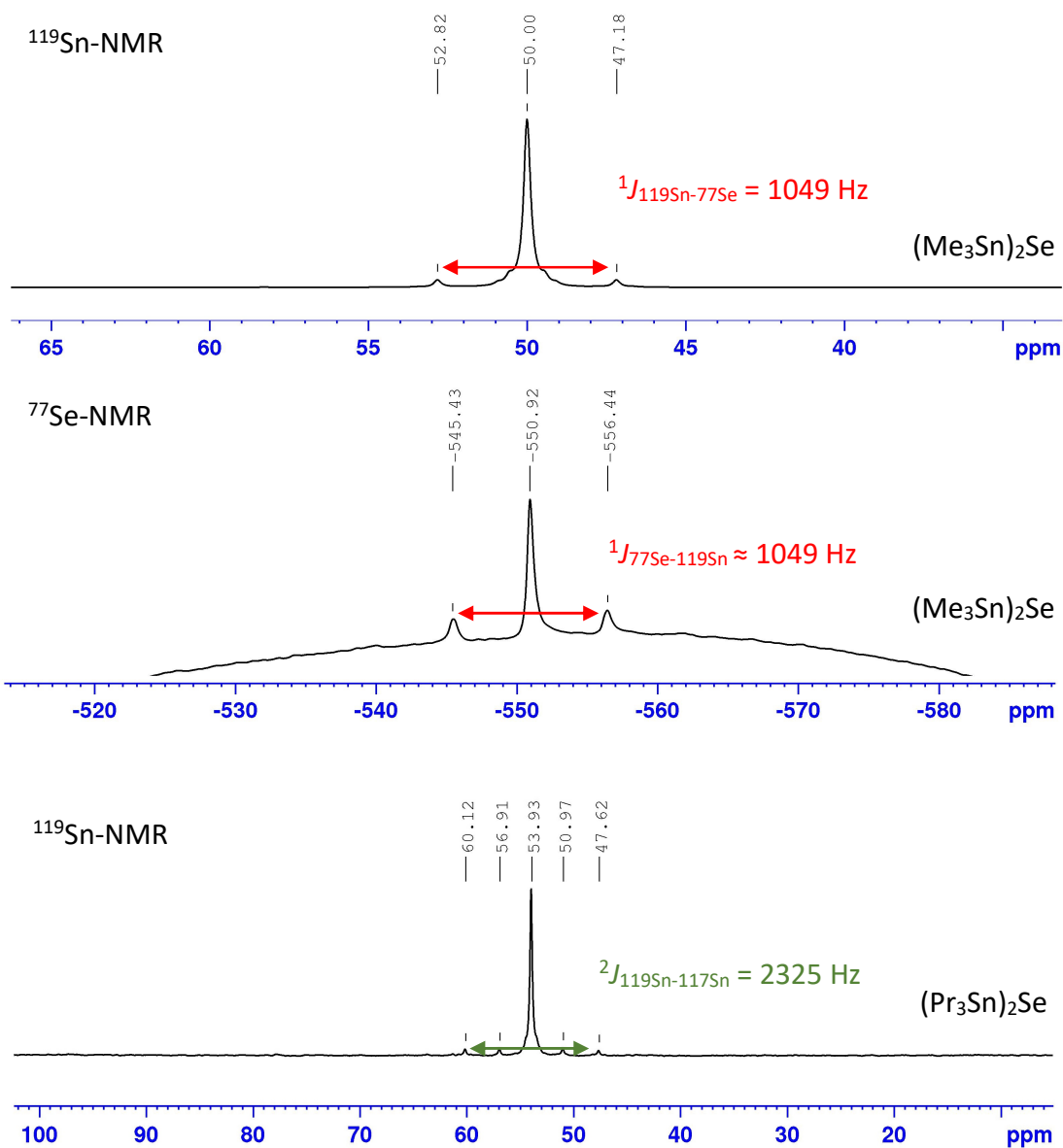
Na rozdíl od vodíkového spektra, interakci ^{29}Si - ^{13}C je možno pozorovat v produktu **1** s interakční konstantou $^1J_{\text{C-}^{29}\text{Si}} = 53,0$ Hz). *Obrázek 29* ukazuje detail ^{13}C -NMR spektra látky **5**, kde je možno pozorovat štěpení izotopy cínu ($^1J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}} = 340,1$ Hz; $^1J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}} = 324,4$ Hz). Detail ^{13}C -NMR spektra látky **8** na *Obrázku 30* popisuje postupné snižování velikosti interakční konstanty s rostoucím počtem vazeb, kdy na prvním uhlíku od cínu č. 1 lze pozorovat štěpení oběma zastoupenými izotopy cínu, avšak u uhlíků č. 2 a 3 už tyto interakce nelze rozlišit. Poslední uhlík č. 4 s cínem již neinteraguje vůbec.

Obrázek 26 - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 1Obrázek 27 - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu

Obrázek 28 - $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 5, detailObrázek 29 - $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 5, detail

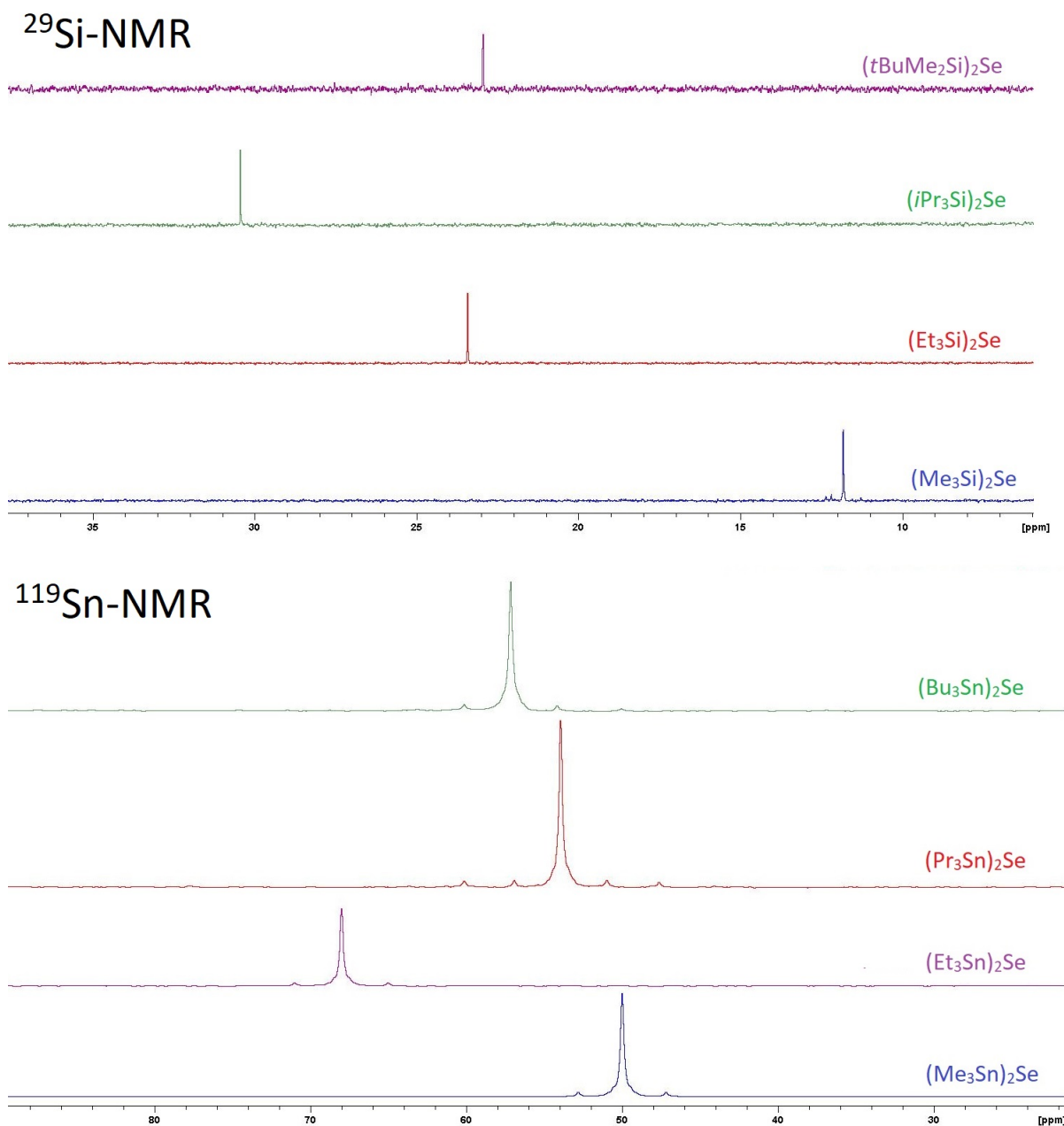
Obrázek 30 - ^{13}C -NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu **8**, detail

Ve ^{119}Sn -NMR spektrech lze pozorovat i interakce typu cín-selen. U látky **5** byla zaznamenána interakce $^1J_{^{119}\text{Sn}-^{77}\text{Se}} = 1049,0 \text{ Hz}$, která byla potvrzena v ^{77}Se -NMR spektru. Pro cínové produkty s delšími alkyly, tedy **7** a **8**, se objevila i interakce ^{119}Sn - ^{117}Sn přes dvě vazby. Pro látku **3** pak konkrétně $^2J_{^{119}\text{Sn}-^{117}\text{Sn}} = 2325 \text{ Hz}$. Detaily těchto spekter je možno vidět na Obrázku 31.

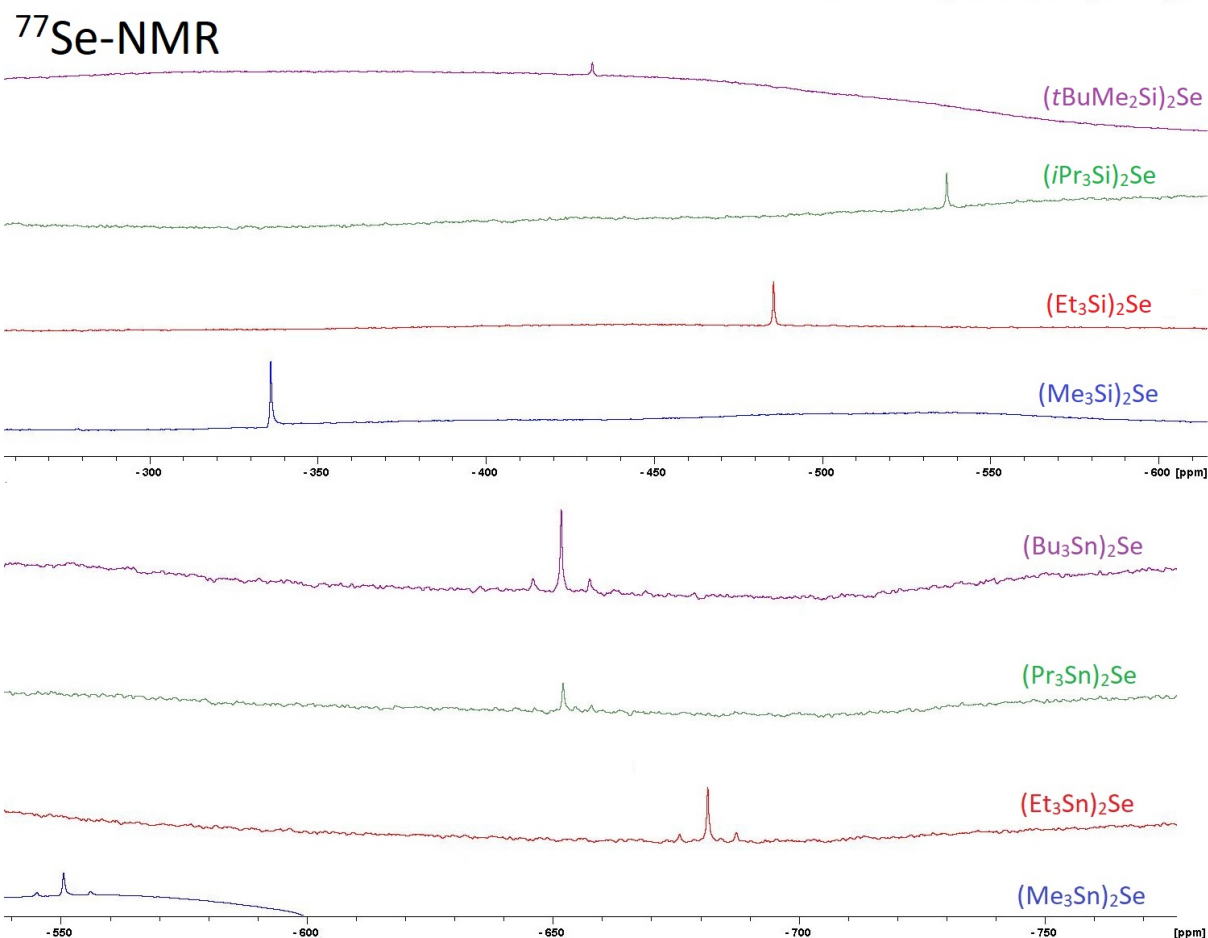


Obrázek 31 - Mezijaderné interakce cínu a selenu v NMR spektrech

Obrázek 32 ukazuje souhrn křemíkových a cínových spekter. U cínu na rozdíl od křemíku překvapivě není pozorován žádný trend ve změně chemických posunů s rostoucím alkylem. Stejně je tomu i v selenových spektrech, kdy na Obrázku 33 pozorujeme pokles chemického posunu s rostoucím alkylem u křemíkové řady, avšak u cínové nikoli.

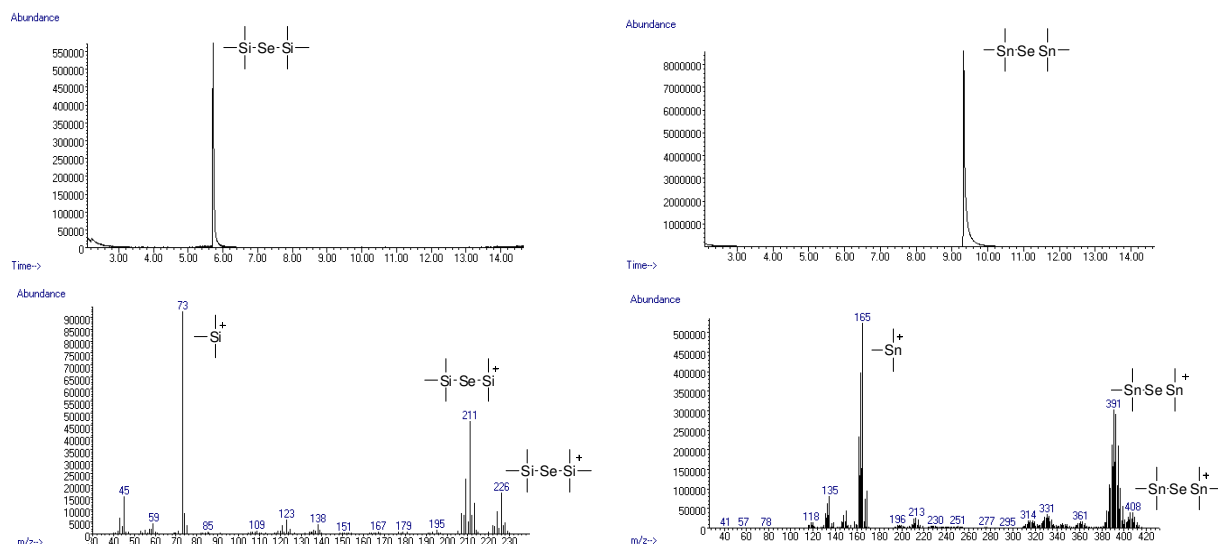


Obrázek 32 - Souhrn křemíkových a cínových NMR spekter



Obrázek 33 - Souhrn selenových NMR spekter

Pomocí plynové chromatografie s hmotností spektrometrií (elektronová ionizace) byla získána hmotová spektra všech připravených produktů. Kromě produktů **7** a **8** (kvůli limitaci detektoru) se vždy ve spektrech alespoň v malé míře zaznamenal [M]⁺ pík. Typické jsou dále fragmenty bez jednoho či více alkylových řetězců anebo ztráta centrálního selenu. Výrazně se také především u produktů obsahující cín projevuje zastoupení velkého množství izotopů. *Obrázek 34* ukazuje jako příklad látky **1** a **5**, kde je možno zhodnotit čistotu z vrchního GC záznamu a fragmentaci v MS spektru níže.



Obrázek 34 - Hmotová spektra látek 1 a 5

7.3 Těkavost a stabilita

Body varu byly zjišťovány jednak při izolaci produktů destilací a poté pomocí diferenční skenovací kalorimetrie. Naměřené teploty (za daného tlaku) jsou uvedeny v *Tabulce 4* a porovnány s hodnotami zjištěnými v literatuře.

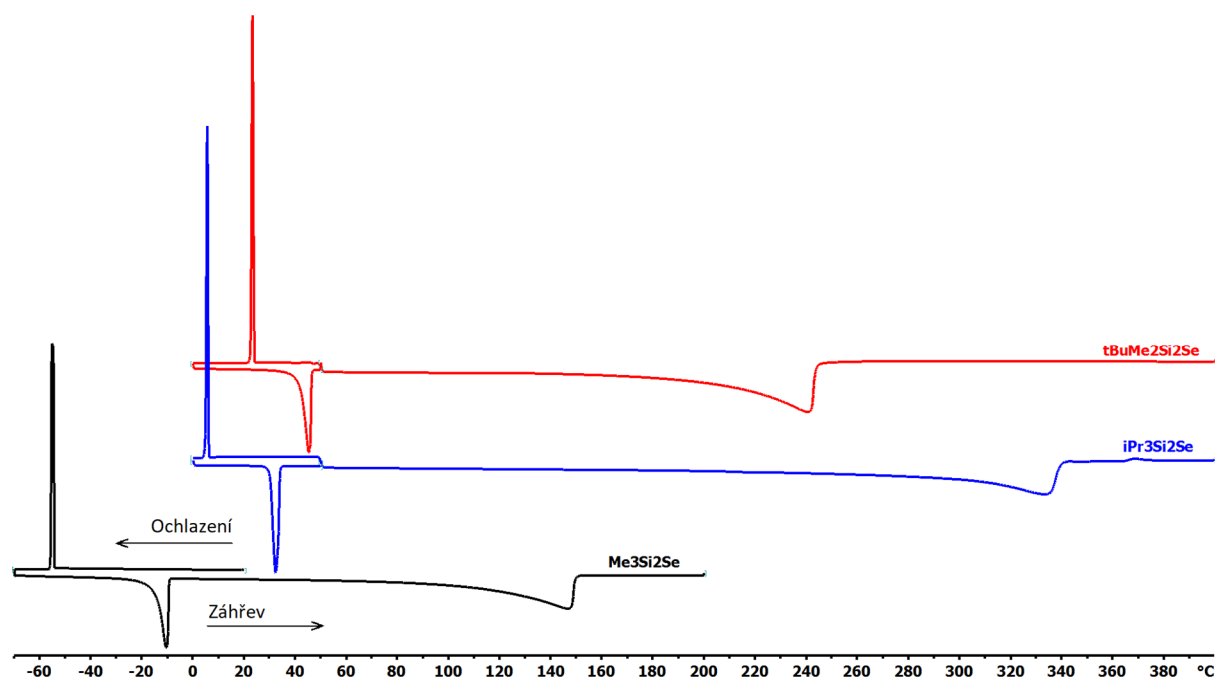
Tabulka 4 - Body varů připravených látek

Produkt	Bod varu [°C] (tlak)	Bod varu lit. [°C] (tlak)
1 (Me₃Si)₂Se	86–88 (48 torr)	45–46 (5,3 torr) ^[55]
2 (Et₃Si)₂Se	120–122 (3 torr)	116–118 (4 torr) ^[80]
3 (iPr₃Si)₂Se	178–180 (1 torr)	–
4 (tBuMe₂Si)₂Se	95–98 (3 torr)	–
5 (Me₃Sn)₂Se	88–90 (5 torr)	48 (0,01 torr) ^[63]
6 (Et₃Sn)₂Se	90–95 (3 torr)	115–116 (0,5 torr) ^[81]
7 (Pr₃Sn)₂Se	≈160 (3 torr)	–
8 (Bu₃Sn)₂Se	≈200 (3 torr)	175–180 (0,5 torr) ^[61]

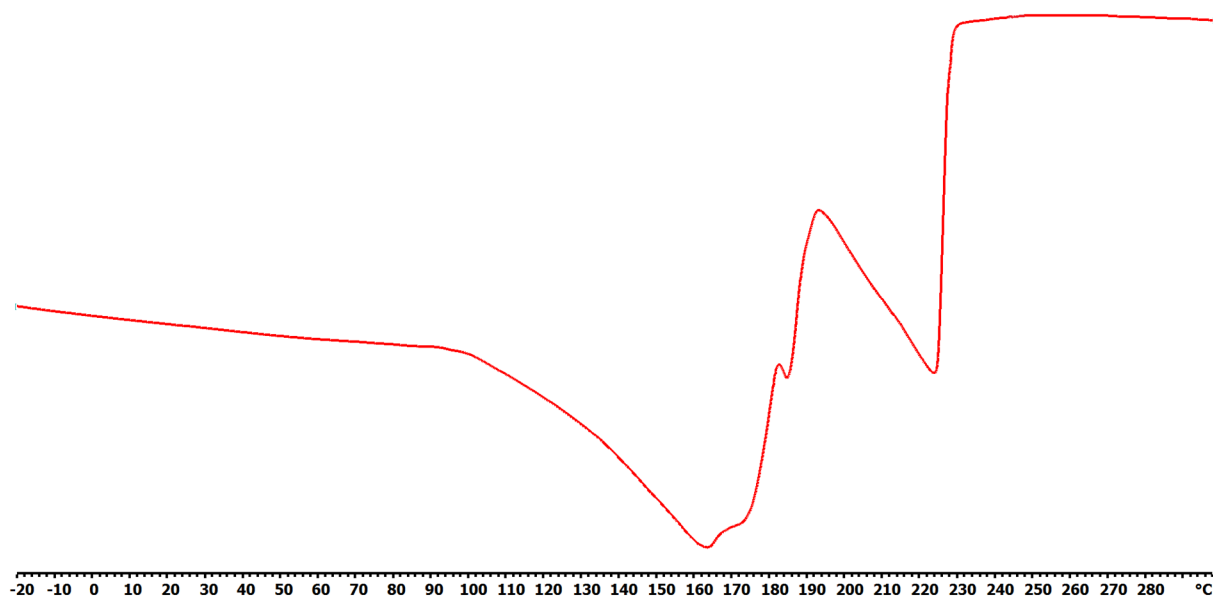
DSC analýza probíhala v N₂ atmosféře za laboratorního tlaku. Látky byly nejprve podchlazeny na –70 °C, přičemž u některých produktů došlo ke krystalizaci, a poté byly ohřívány rychlostí 3–5 °C/min. *Tabulka 5* uvádí teploty krystalizace, tání a teploty blízké bodu varu (úplné odpaření produktu z měrného kelímku).

Produkt	Teplota krystalizace [°C]	Teplota tání [°C]	Teplota počátku odpařování – úplného odpaření [°C]
1 (Me ₃ Si) ₂ Se	-55	-14	147, bez rozkladu
2 (Et ₃ Si) ₂ Se	-	-	100–225, částečný rozklad
3 (iPr ₃ Si) ₂ Se	6	30	335, bez rozkladu
4 (tBuMe ₂ Si) ₂ Se	24	42	240, bez rozkladu
5 (Me ₃ Sn) ₂ Se	-33	-14	120–197, částečný rozklad
6 (Et ₃ Sn) ₂ Se	-	-	nad 220 rozklad
7 (Pr ₃ Sn) ₂ Se	-	-	nad 180 rozklad
8 (Bu ₃ Sn) ₂ Se	-	-	nad 200 rozklad

Na *Obrázku 35* jsou ukázány DSC záznamy křemíkové série, kdy pouze s výjimkou produktu **2** došlo vždy k úplnému odpaření bez rozkladu. Produkt **2** na *Obrázku 36* se pak částečně začal rozkládat při teplotě okolo 160 °C, avšak kolem 225 °C se veškerý vzorek odpařil.

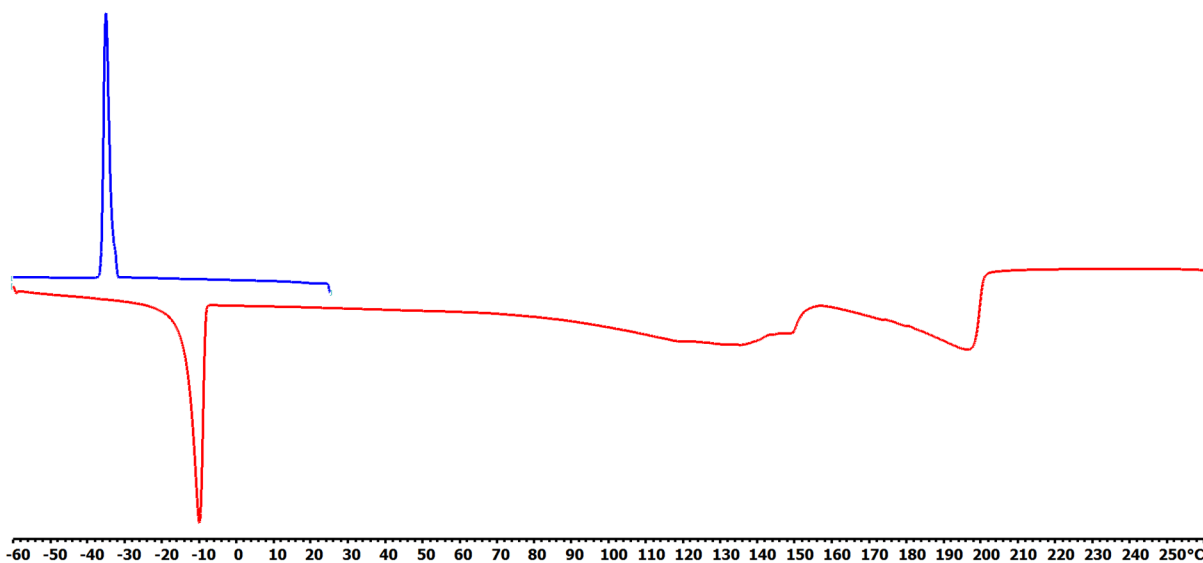


Obrázek 35 - DSC záznam látek **1**, **3** a **4**

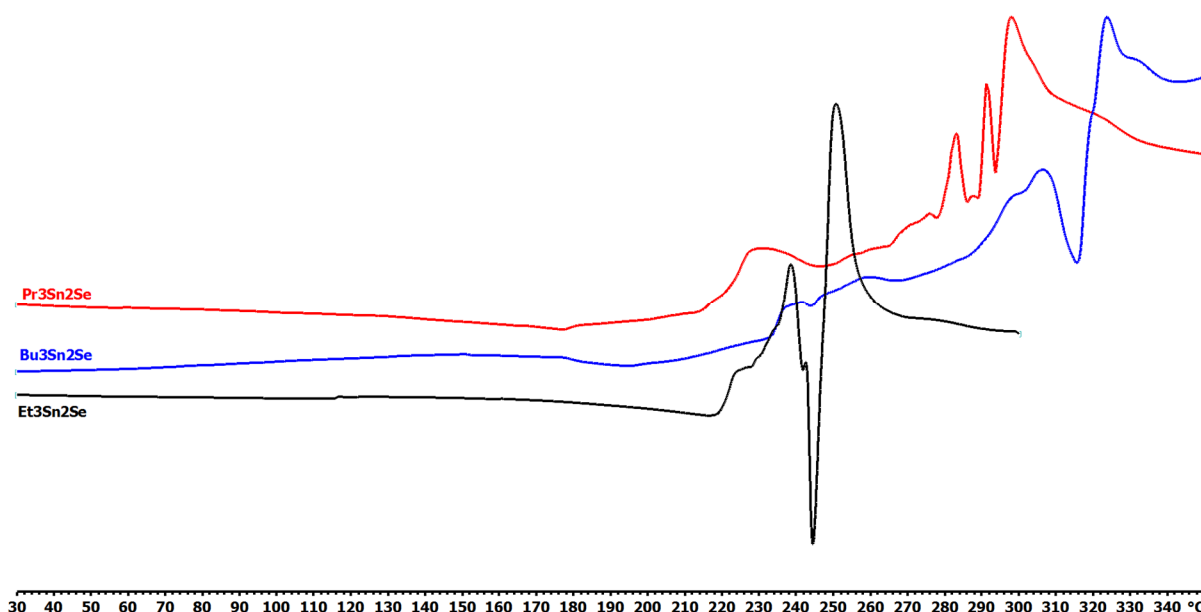


Obrázek 36 - DSC záznam produktu 2

Cínová série vykazovala méně příznivé termické vlastnosti. Na *Obrázku 37* je záznam produktu 5, který se nejprve začal odpařovat, a poté došlo k částečnému rozkladu. *Obrázek 38* ukazuje DSC analýzu zbylých látek, kde při vyšších teplotách docházelo vždy k dekompozici, kterou potvrdily i rozkladné produkty v měrném kelímku po skončení analýzy.



Obrázek 37 - DSC záznam produktu 5



Obrázek 38 - DSC záznam látek 6–8

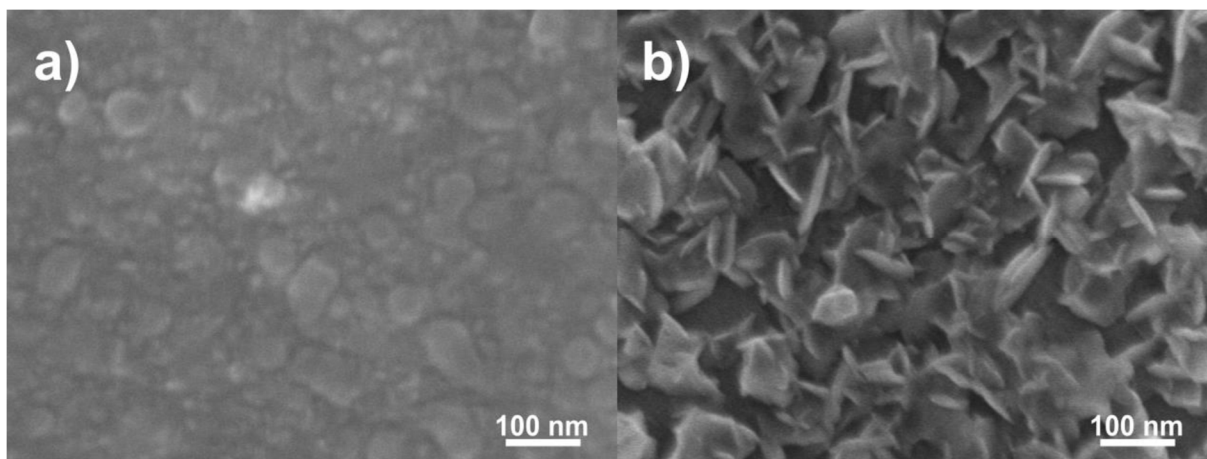
Dle očekávání dochází s délkou a rozvětvením alkyly k růstu bodu varu. Cínové deriváty pak vykazují vyšší body varu než látky obsahující křemík, avšak jsou méně odolné vysokým teplotám.

Citlivost na vzdušnou vlhkost se nejvíce projevovala u methylových derivátů. Při ponechání látek pod argonovou atmosférou a teplotě $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ se v produktu **1** objevily částice černého selenu po asi dvou týdnech. U jeho cínového analogu **5** se pak selen objevil až po několika měsících. Ponecháním látek vlivu vzdušné vlhkosti za laboratorní teploty se pak celý proces samozřejmě urychlil, avšak látky obsahující cín měly k rozkladu menší tendenci. Zajímavostí je, že rozpadem methylových látek na vzduchu vznikl selen v černé formě, ale u všech ostatních vznikl selen červený.

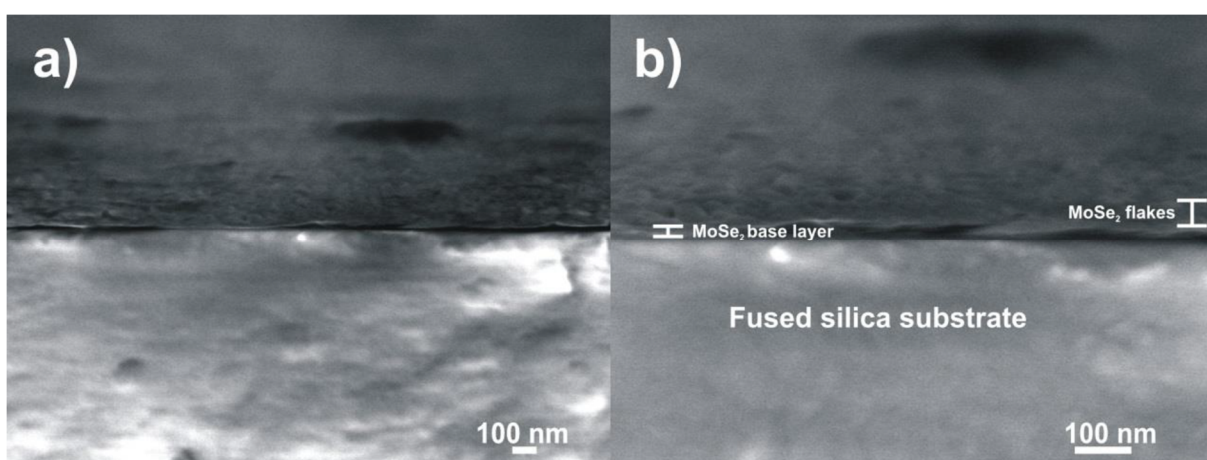
7.4 Depozice selenových vrstev

Připravený produkt **1**, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$, byl úspěšně použit pro depozici selenových vrstev výzkumným týmem Dr.-Ing. Jana Macáka z Centra materiálů a nanotechnologií, Univerzity Pardubice.^[82]

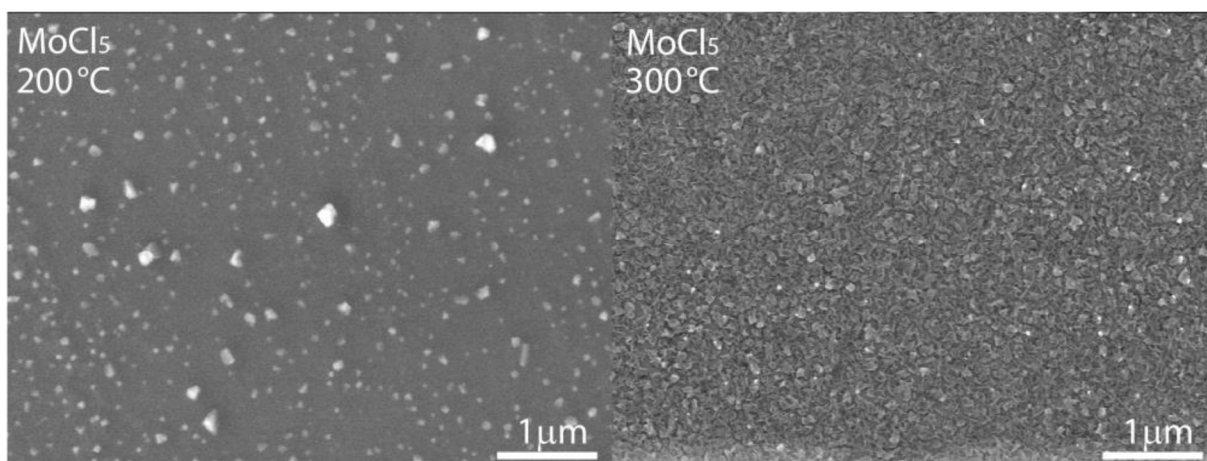
Jako substrát bylo použito křemenné sklo, na kterém byla vytvořena nanovrstva MoSe_2 z $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ jako prekurzoru selenu a MoCl_5 nebo $\text{Mo}(\text{CO})_6$ jako prekurzorů molybdenu. Odpaření prekurzorů proběhlo při $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ a MoCl_5 nebo $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $\text{Mo}(\text{CO})_6$. K substrátu předeřátému na $167\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pro $\text{Mo}(\text{CO})_6$) či $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pro MoCl_5) byly přiváděny prekurzory v následující sekvenci: odpaření $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ (400 ms) – vystavení substrátu Se prekurzoru (40 s) – propláchnutí N_2 (120 s) – odpaření MoCl_5 nebo $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (400 ms) – vystavení substrátu Mo prekurzoru (40 s) – propláchnutí N_2 (120 s). Provedlo se celkem 100 cyklů, po kterých MoSe_2 pokrýval celou plochu substrátu. *Obrázky 39 a 40*^[82] ukazují snímky těchto vrstev pořízené elektronovým mikroskopem. *Obrázek 41*^[82] pak porovnává vzhled vrstvy při různých teplotách.



Obrázek 39 - SEM snímek MoSe_2 vrstvy připravené z $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ a $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (a) nebo MoCl_5 (b)^[82]

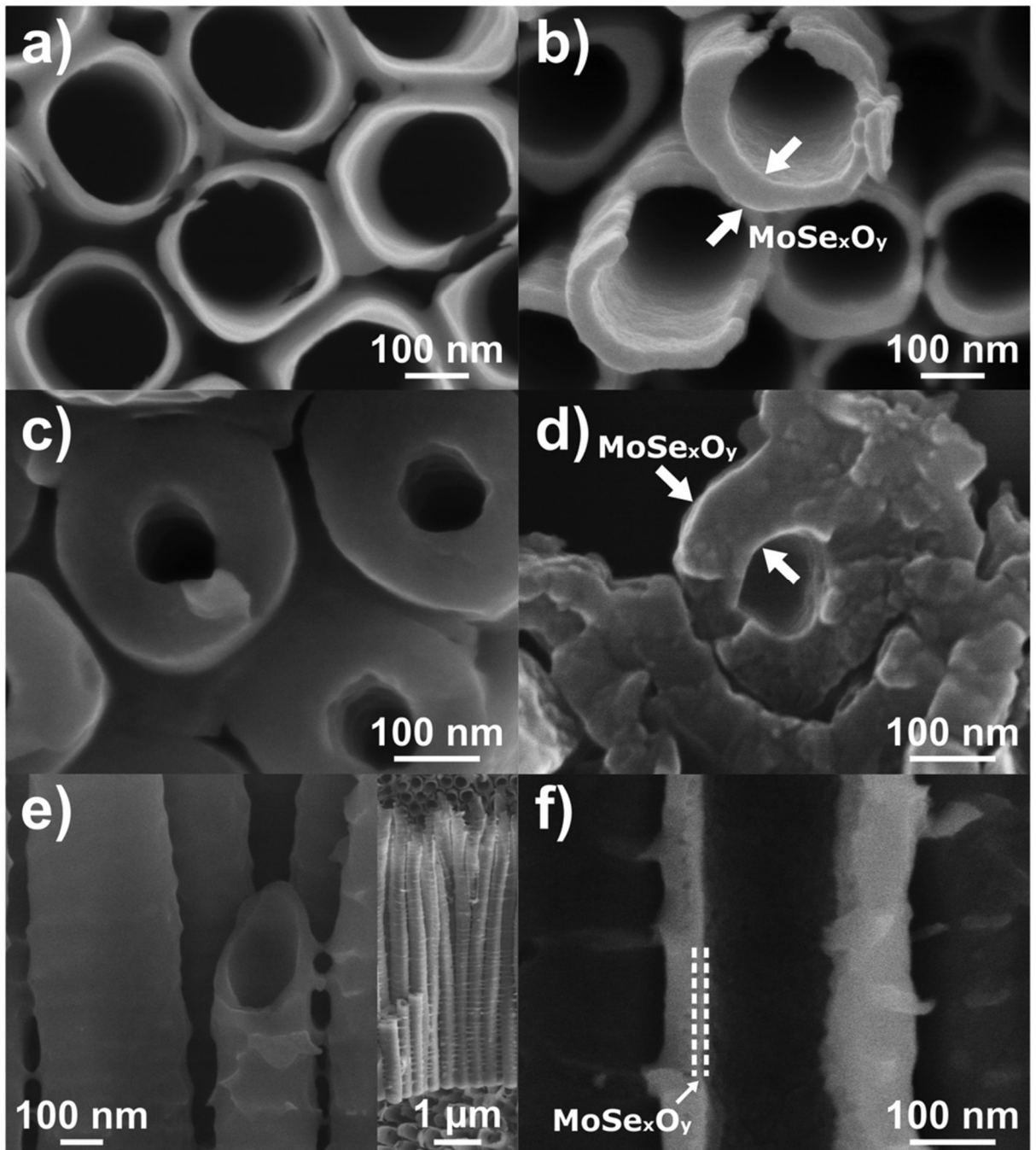


Obrázek 40 - SEM snímek vrstvy MoSe_2 připravené z $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$ a MoCl_5 ^[82]



Obrázek 41 - Porovnání vzniku vrstvy MoSe_2 při různých teplotách^[82]

Stejný tým z látky **1** připravil i již zmíněné vrstvy MoSe_xO_y na TiO_2 nanotrubičkách, jejichž SEM snímek můžeme vidět na *Obrázku 42*.^[78]



Obrázek 42 - SEM snímek MoSe_xO_y vrstev na TiO_2 trubičkách (a,c,e jsou trubičky před nanesením; b,d,f pak trubičky již pokryté vrstvou MoSe_xO_y) [78]

8 Závěr

Tato diplomová práce se zabývá základními principy technologie ALD, typy prekurzorů a jejím využitím. Dále se podrobněji zaměřuje na prekurzory selenu, a to především ze syntetického hlediska. Z literární rešerše vyplývá, že pro nanášení selenových vrstev lze kromě nepraktického selanu nebo elementárního selenu použít pouze relativně nové prekurzory na bázi křemíku. I ty však mohou být z některého hlediska nevhodné (například nežádoucí reakce s druhým prekurzorem, citlivost na vlhkost nebo intenzivní zápach), a proto se práce dále věnuje rozšířením prekurzorové řady selenu o sloučeniny cínu jako jeho analoga s křemíkem a jejich následným porovnáním.

Celkově bylo připraveno osm látek – čtyři alkylsilylselenidy a čtyři analogické alkylstanylselenidy, z toho dvě sloučeniny (**3** a **7**) zatím v literatuře nebyly vůbec popsány. Alkylstanylselenidy **5** a **6** byly v literatuře popsány, ale byly připraveny jinou cestou a žádný z nich nebyl využit v moderních materiálových vědách.

Křemíková série sloučenin **1–4** byla syntetizována dvěma způsoby, a to s použitím elementárního selenu a jeho reakce s LiBHEt_3 nebo lithiem za vzniku selenidu lithného. Ten dále reagoval s odpovídajícím alkylsilyl chloridy za katalýzy Lewisovou kyselinou (BF_3). Katalýza BF_3 se ukázala jako zásadní pro vznik produktu v dostatečném výtěžku. První cesta se ukázala jako méně časově náročná a také poskytovala vyšší výtěžek, proto byla cínová série sloučenin **5–8** připravena pouze tímto způsobem. Křemíková série vykazovala pokles výtěžku s délkou a rozvětvením alkylu. Tento jev se u cínových produktů neobjevil, avšak kolísání výtěžků mohlo být způsobeno i částečným rozkladem při izolaci destilací.

Struktura a čistota všech připravených látek byla potvrzena hmotnostní spektrometrií a NMR spektroskopii. NMR spektra obzvláště cínových produktů vykazují zajímavé vlastnosti, především pozorované mezijaderné interakce, které dále jasně potvrzují strukturu cílových derivátů. Fragmentace v rámci změřených EI-MS spekter rovněž odpovídá předpokládané struktuře.

Využití produktů jako potenciálních ALD prekurzorů je možné částečně odhadnout na základě těkavosti (bodu varu) a provedených DSC analýz. Alkylsilylselenidy vykazují dobrou těkavost a oproti alkylstanylselenidům vyšší tepelnou odolnost. I zde se potvrdil předpoklad, že s rostoucím alkylem roste bod varu, a také, že látky obsahující cín jsou méně těkavé než látky křemíkové. Naproti tomu se cínové produkty jeví o odolnější vůči vlhkosti.

Jedna z látek křemíkové série pak byla úspěšně využita pro tvorbu MoSe_2 pomocí ALD. Výsledky tohoto výzkumu byly předběžně komunikovány v časopise *Advanced Materials Interfaces*.^[78]

9 Zdroje

- [1] Johnson, R. W., Hultqvist, A., Bent, S. F., *Mater. Today* **2014**, *17*, 236–246.
- [2] Herrmann, C. F., Fabreguette, F. H., Finch, D. S., Geiss, R., George, S. M., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 1–3.
- [3] Christensen, S. T., Elam, J. W., Rabuffetti, F. A., Ma, Q., Weigand, S. J., Lee, B., Seifert, S., Stair, P. C., Poepelmeier, K. R., Hersam, M. C., Bedzyk, M. J., *Small* **2009**, *5*, 750–757.
- [4] Hakim, L. F., Blackson, J., George, S. M., Weimer, A. W., *Chem. Vap. Depos.* **2005**, *11*, 420–425.
- [5] Groner, M. D., Fabreguette, F. H., Elam, J. W., George, S. M., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 639–645.
- [6] Biercuk, M. J., Monsma, D. J., Marcus, C. M., Backer, J. S., Gordon, R. G., *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2405–2407.
- [7] Kim, S. K., Lee, S. W., Hwang, C. S., Min, Y., Won, J. Y., Jeong, J., *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, F69.
- [8] Petti, Ch., J., Hiali, M., M., Prabhu, G., Herner, S., V knize: *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, Waltham, USA, **2002**.
- [9] “www.scopus.com,” Dostupné online z webu: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=2eabe946212a47c1a219661bf1a3d926&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28Atomic+layer+deposition+ALD%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=42&count=8116&analyzeResults=Analyze+results&txGid=e07a62702c2853529baf224645>, **2017**.
- [10] Shevjakov, A. M., Kuzentsova, G. N., Aleskovskii, V. B., *Chem. high Temp. Mater.* **1965**, 149–155.
- [11] Puurunen, R. L., *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301.
- [12] Suntola, T., Antson, J., Patent: *Method for producing compound thin films*, **1974**, U. S. 4,058,430.
- [13] Suntola, T., Pakkala, A. J., Lindfors, S. G., Patent: *Apparatus for performing growth of compound thin films*, **1983**, U. S. 4,389,973.
- [14] Suntola, T., Pakkala, A. J., Lindfors, S. G., Patent: *Method for performing growth of compound thin films*, **1983**, U. S. 4,413,022.
- [15] Puurunen, R. L., *Chem. Vap. Depos.* **2014**, *20*, 332–344.
- [16] George, S. M., Yoon, B., Hall, R. A., Abdulagatov, A. I., Hibbs, Z. M., Lee, Y., Seghete, D., Lee, B. H., V knize: *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [17] Tilli, M., Matooka, T., Airaksinen, V.-M., Franssila, S., Paulasto-Krockel, M., Lindroos, V., V knize: *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*, Elsevier,

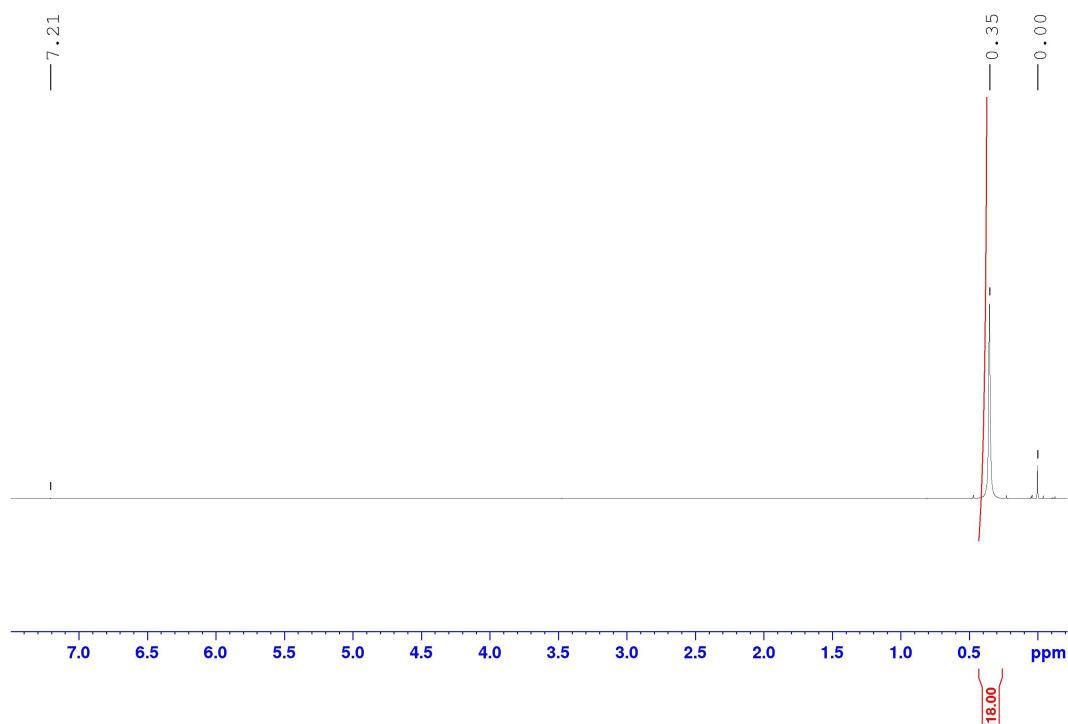
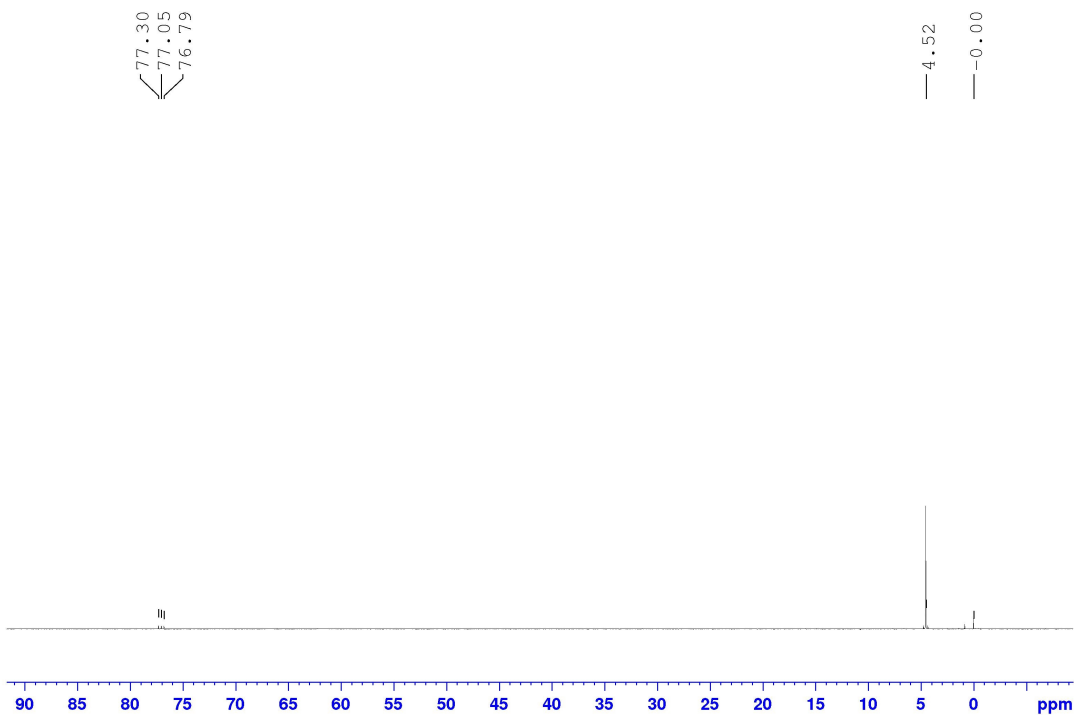
2015.

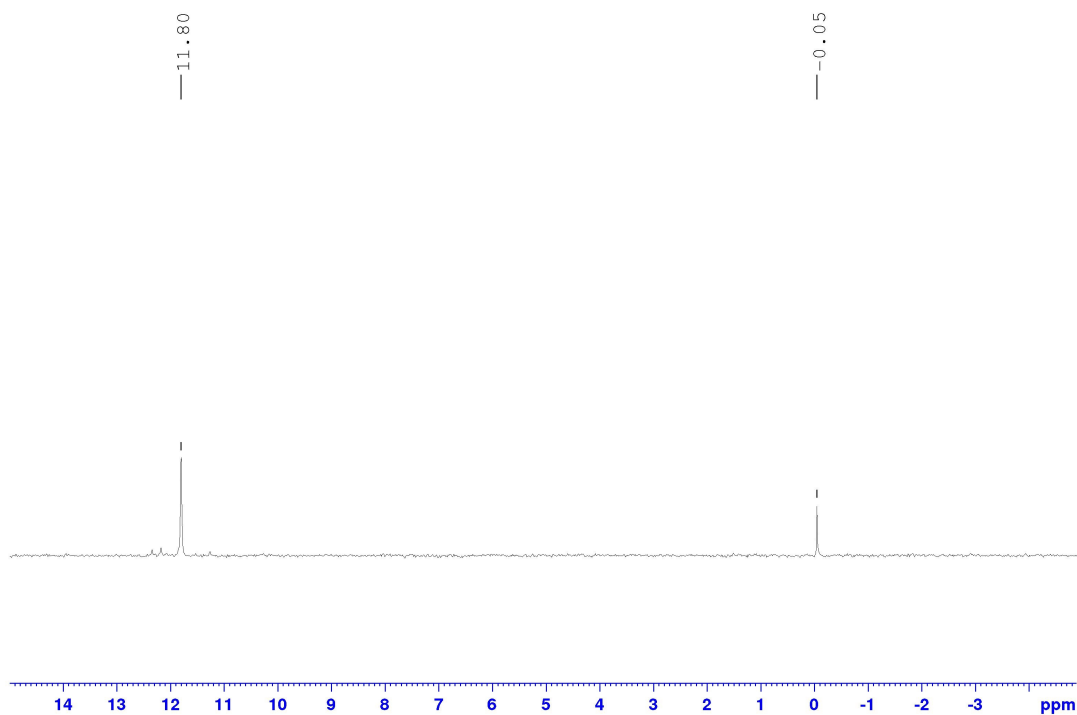
- [18] Leskelä, M., Kemell, M., Kukli, K., Pore, V., Santala, E., Ritala, M., Lu, J., *Mater. Sci. Eng. C*, **2007**, 27, 1504–1508.
- [19] Kääriäinen, T., Cameron, D., Kääriäinen, M.-L., Sherman, A., V knize: *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics and Nanotechnology Applications*, Wiley & Sons, Inc., **2013**.
- [20] Aten, Q. T., Jensen, B. D., Burnett, S. H., Howell, L. L., *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, 85.
- [21] Jimbo, Y., Tamatsukuri, Y., Ito, M., Yokoyama, K., Hirakata, Y., Yamazaki, S., *J. Soc. Inf. Disp.* **2015**, 23, 313–318.
- [22] Stuyven, G., De Visschere, P., Neyts, K., Hikavy, A., *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, 5702–5705.
- [23] Jacoby, M., *Sci. Technol.* **2011**, 1, 38–40.
- [24] Gordon, R. G., V knize: *Atomic Layer Deposition for Semiconductors*, Springer, **2014**.
- [25] Koponen, S. E., Gordon, P. G., Barry, S. T., *Polyhedron* **2016**, 108, 59–66.
- [26] George, S. M., Yoon, B., Dameron, A. A., *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 498–508.
- [27] Mallegol, T., Gmouh, S., Meziane, M. a a, Blanchard-Desce, M., Mongin, O., *Synthesis (Stuttg.)* **2005**, 11, 1771–1774.
- [28] Hartmann, J. M., Cibert, J., Kany, F., Mariette, H., Charleux, M., Alleysson, P., Langer, R., Feuillet, G., *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 6257–6265.
- [29] Hartmann, J. M., Charleux, M., Mariette, H., Rouvière, J, L., *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 127, 142–147.
- [30] Tadokoro, T., Ohta, S., Ishiguro, T., Ichinose, Y., Kobayashi, S., Yamamoto, N., *J. Cryst. Growth* **1993**, 130, 21–28.
- [31] Faschinger, W., Juza, P., Ferreira, S., Zajicek, H., Pesek, A., Sitter, H., Lischka, K., *Thin Solid Films* **1993**, 225, 270–274.
- [32] Kopalko, K., Godlewski, M., Guziewicz, E., Łusakowska, E., Paszkowicz, W., Domagała, J., Dynowska, E., Szczerbakow, A., Wójcik, A., Phillips, M. R., *Vacuum* **2004**, 74, 269–272.
- [33] Ihanus, J., Lambers, E., Holloway, P. H., Ritala, M., Leskelä, M., *J. Cryst. Growth* **2004**, 260, 440–446.
- [34] Yao, T., Takeda, T., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 160.
- [35] Adelman, C., Brault, J., Martinez-Guerrero, E., Mula, G., Mariette, H., Dang, L. S., Daudin, B., *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **2001**, 188, 575–578.
- [36] Gordon, R. G., “Overview of ALD Precursors and Reaction Mechanisms,” Dostupné online z webu: http://faculty.chemistry.harvard.edu/files/gordon/files/ald_precursor_chemistry_avs_ald2011.pdf, **2017**.

- [37] Aarik, J., Aidla, A., Kiisler, A., Uustare, T., Sammelselg, V., *Thin Solid Films* **1999**, *340*, 110–116.
- [38] Gordon, R. G., “Introduction to ALD Precursors and Reaction Mechanisms Tutorial for ALD,” Dostupné online z webu: http://faculty.chemistry.harvard.edu/files/gordon/files/ald_precursor_chemistry_avs_ald2011.pdf, **2014**.
- [39] Aaltonen, T., Alen, P., Ritala, M., Leskelä, M., *Chem. Vap. Depos.* **2003**, *9*, 45–49.
- [40] Devi, A., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3332–3384.
- [41] Rausch, M. D., Birmingham, J. M., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1951**, 57–66.
- [42] Putkonen, M., Niinistö, L., *Precursor Chem. Adv. Mater.* **2005**, 125–145.
- [43] Van, T. T., Chang, J. P., *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246*, 250–261.
- [44] Hammond, G. S., Nonhebel, D. C., Wu, C. H. S., *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 73–76.
- [45] Wang, H., Gordon, R. G., Alvis, R., Ulfig, R. M., *Chem. Vap. Depos.* **2009**, *15*, 312–319.
- [46] Lim, B. S., Rahtu, A., Park, J. S., Gordon, R. G., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7951–7958.
- [47] Ezhovskii, Y. K., *Russ. J. Phys. Chem* **2014**, *88*, 1580–1584.
- [48] Browning, R., Kuperman, N., Solanki, R., Kanzyuba, V., Rouvimov, S., *Semicond. Sci. Technol.* **2016**, *31*, 95002.
- [49] Sarnet, T., Hantapää, Ti., Ritala, M., Leskelä, M., Patent: *Synthesis and use of precursors for ALD of molybdenum or tungsten containing thin films*, **2016**, WO 2016/191431 A1.
- [50] Jang, H. G., Patent: *Method for fabricating buffer layer thin film type solar cell*, **2011**, KR 2011097256.
- [51] Biyikli, N., Haider, A., *Semicond. Sci. Technol.* **2017**, Accepted Manuscript.
- [52] Pore, V., Hatanpää, T., Ritala, M., Leskelä, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3478–3480.
- [53] Hantapää, T., Pore, V., Ritala, M., Leskelä, M., *Electrochem. Soc.* **2009**, *25*, 609–616.
- [54] Jeong, J. H., Choi, D. J., *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *54*, 42–50.
- [55] Detty, M. R., Seidler, M. D., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1354–1356.
- [56] Syper, L., Mlochowski, J., *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6119–6130.
- [57] Drake, J. E., Glavinčevski, B. M., Hemmings, R. T., *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2161–2166.
- [58] Herzog, U., *J. Prakt. Chem* **2000**, *342*, 379–388.
- [59] Schmidt, M., Kiewert, E., Lux, H., Sametschek, C., *Phosphorous Sulfur Relat. Elem.* **1986**, *26*, 163–167.
- [60] Du Mont, W. W., Hensel, R., Kubiniok, S., Lange, L., Severengiz, T., *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1988**, *38*, 85–95.

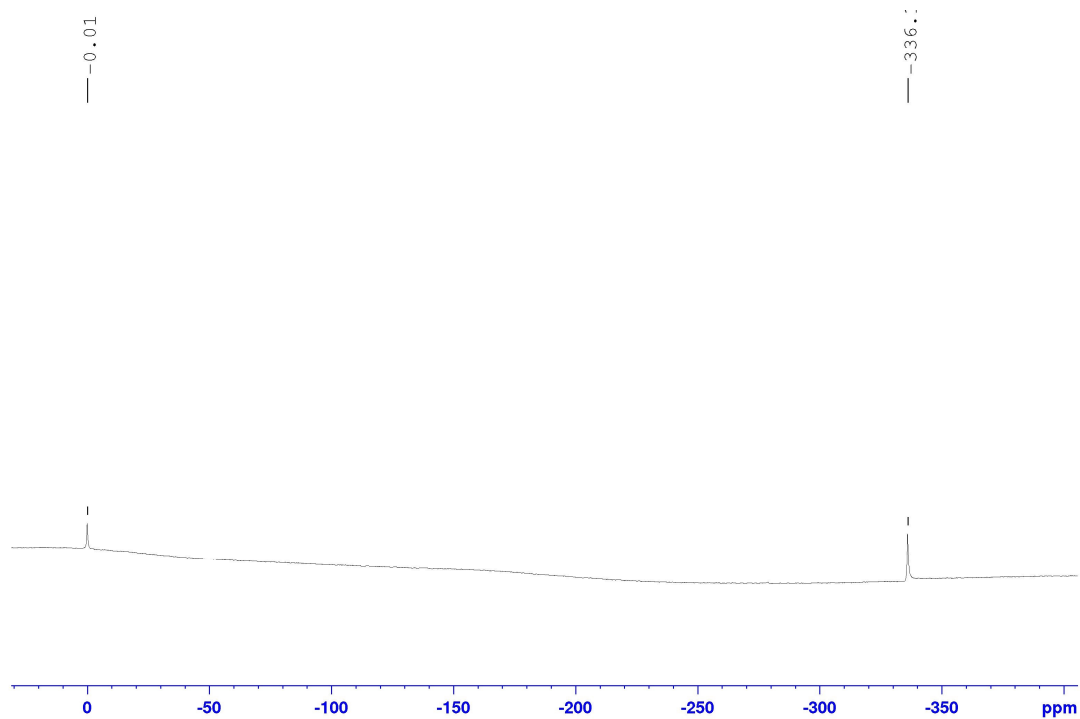
- [61] Li, G. M., Zingaro, R. A., Segi, M., Reibenspies, J. H., Nakajima, T., *Organometallics* **1997**, *16*, 756–762.
- [62] Han, L., Mirzaei, F., Tanaka, M., *Organometallics* **2000**, *3*, 722–724.
- [63] Arad-yellin, R., Wudl, F., *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 197–201.
- [64] Repins, I., Contreras, M., Romero, M., Yan, Y., Metzger, W., Li, J., Johnston, S., Egaas, B., Dehart, C., Scharf, J., McCandless, B. E., Noufi, R., *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf. (Prezentováno 11. 5. 2008, San Diego, Kalifornie)* **2008**.
- [65] Efstathiadis, H., Filios, A., Anwar, S., Qazi, S., V knize: *CuInGaSe Based Thin Films for Photovoltaic Solar Cells*, IGI Global, **2013**.
- [66] “12 Cell ICI Submodule, Global Solar, Inc.,” Dostupné online z webu: http://www.globalsolar.com/sites/default/files/styles/large/public/project-photos/Hires-GS12Cell_flatangle.jpg?itok=VPIUJW1T, **2018**.
- [67] Joseph, A., Y., Sanjeeviraja, C., Jayachandran, M., *Vacuum* **2001**, *60*, 431–435.
- [68] E. Benamar, M. Rami, M. Fahoume, F. Chraïbi, A. E., *Ann. Chim. Sci. Mat* **1998**, *23*, 369–372.
- [69] Kumar, S., Khan, Z. H., Majeed Khan, M. A., Husain, M., *Curr. Appl. Phys.* **2005**, *5*, 561–566.
- [70] Hu, Z., Gao, S., *Chem. Geol.* **2008**, *253*, 205–221.
- [71] Fan, H., Su, T., Li, H., Zheng, Y., Li, S., Hu, M., Zhou, Y., Ma, H., Jia, X., *Solid State Commun.* **2014**, *186*, 8–12.
- [72] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J., Hersam, M. C., *ACS Nano* **2014**, *8*, 1102–1120.
- [73] Liao, W., Wei, W., Tong, Y., Chim, W. K., Zhu, C., *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 82105.
- [74] Baek, J., Yin, D., Liu, N., Omkaram, I., Jung, C., Im, H., Hong, S., Kim, S. M., Hong, Y. K., Hur, J., Yoon, Y., Kim, S., *Nano Res.* **2017**, *10*, 2904.
- [75] Xu, H., Bissessur, R., Dahn, D. C., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2014**, *24*, 219–225.
- [76] Eftekhari, A., *Appl. Mater. Today* **2017**, *8*, 1–17.
- [77] Huang, Y., Miao, Y.-E., Fu, J., Mo, S., Wei, C., Liu, T., *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16263–16271.
- [78] Ng, S., Krbal, M., Zazpe, R., Prikryl, J., Charvot, J., Dvořák, F., Strizik, L., Slang, S., Sopha, H., Kosto, Y., Matolin, V., Yam, F. K., Bures, F., Macak, J. M., *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, Accepted Manuscript.
- [79] Dai, C., Qing, E., Li, Y., Zhou, Z., Yang, C., Tian, X., Wang, Y., *Nanoscale* **2015**, *7*, 19970–19976.
- [80] Bocharkev, M. N., Charov, A. I., Vyzanakin, N. S., *Acad. Sci. USSR* **1971**, *20*, 1995.

- [81] Wjasankin, N. S., *J. Gen. Chem. USSR* **1966**, *36*, 166–175.
- [82] Krbal, M., Prikryl, J., Zazpe, R., Dvorak, F., Bures, F., Macak, J. M., *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* **2018**, *1800023*, 4–7.

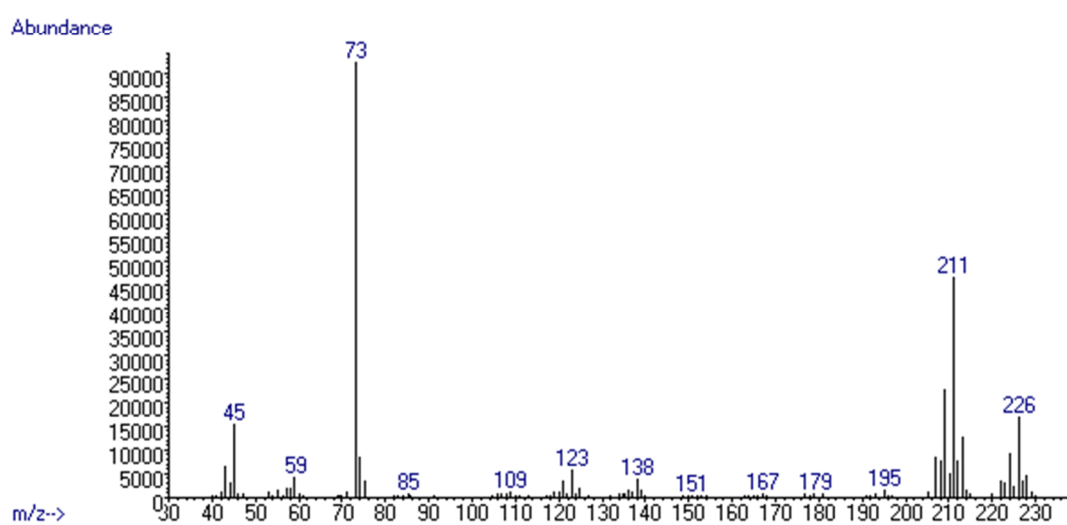
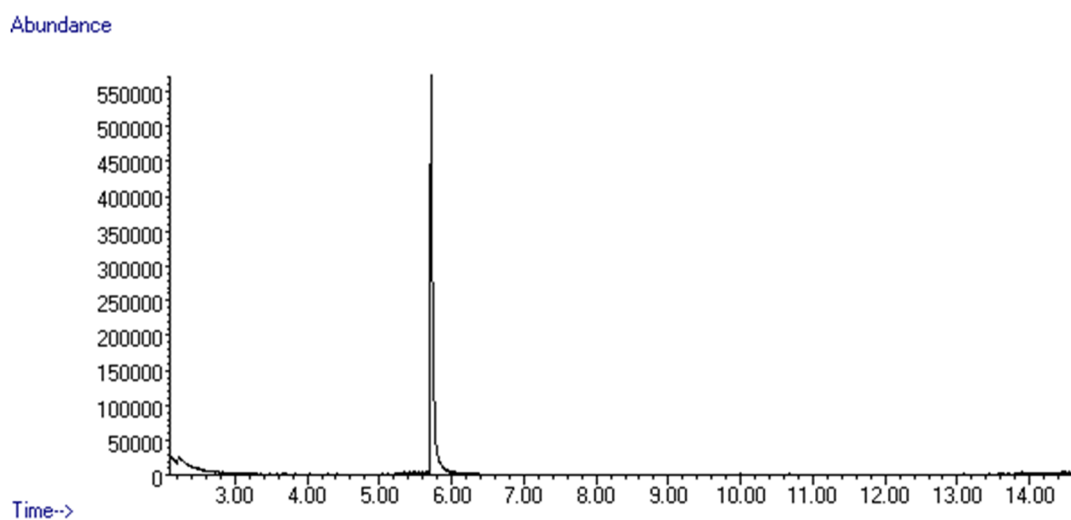
10 PřílohyPříloha 1 – ¹H-NMR (500 MHz, 25 °C, CDCl₃) spektrum produktu 1Příloha 2 – ¹³C-NMR APT (125 MHz, 25 °C, CDCl₃) spektrum produktu 1



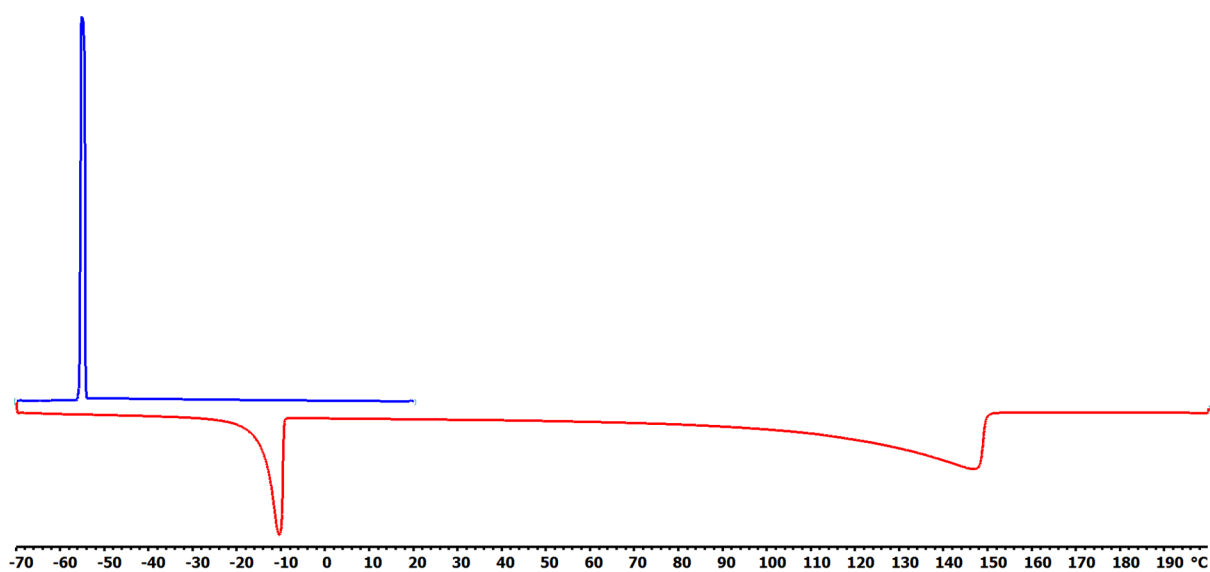
Příloha 3 – ^{29}Si -NMR (99 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 1



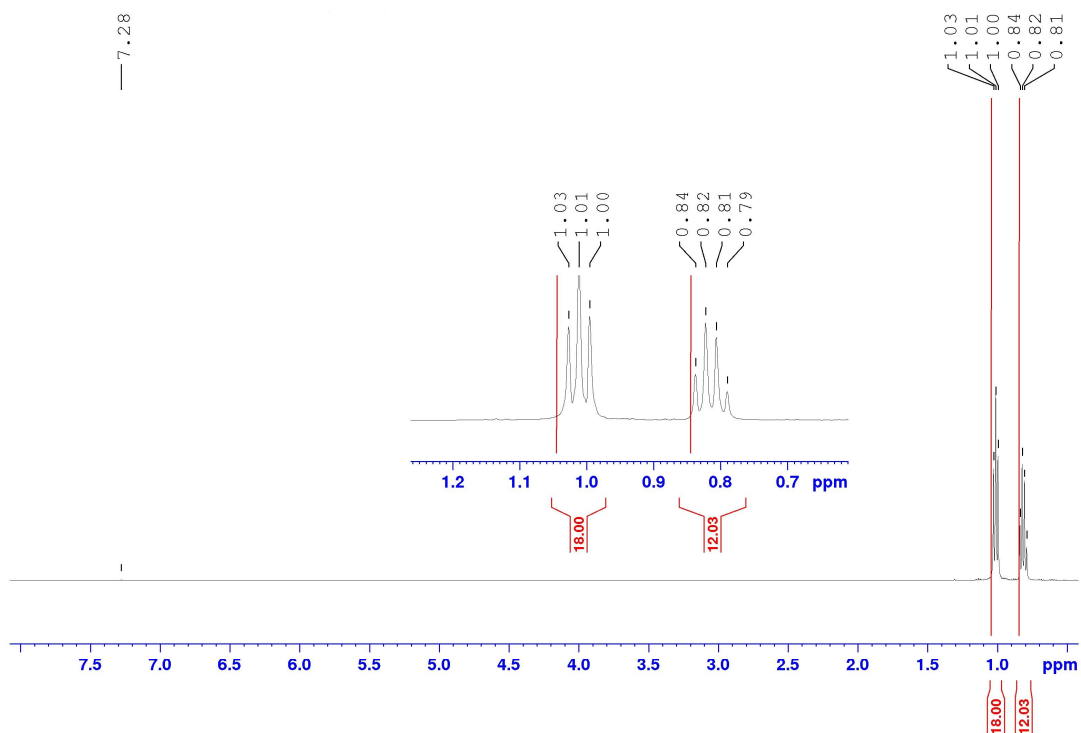
Příloha 4 – ^{77}Se -NMR (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 1



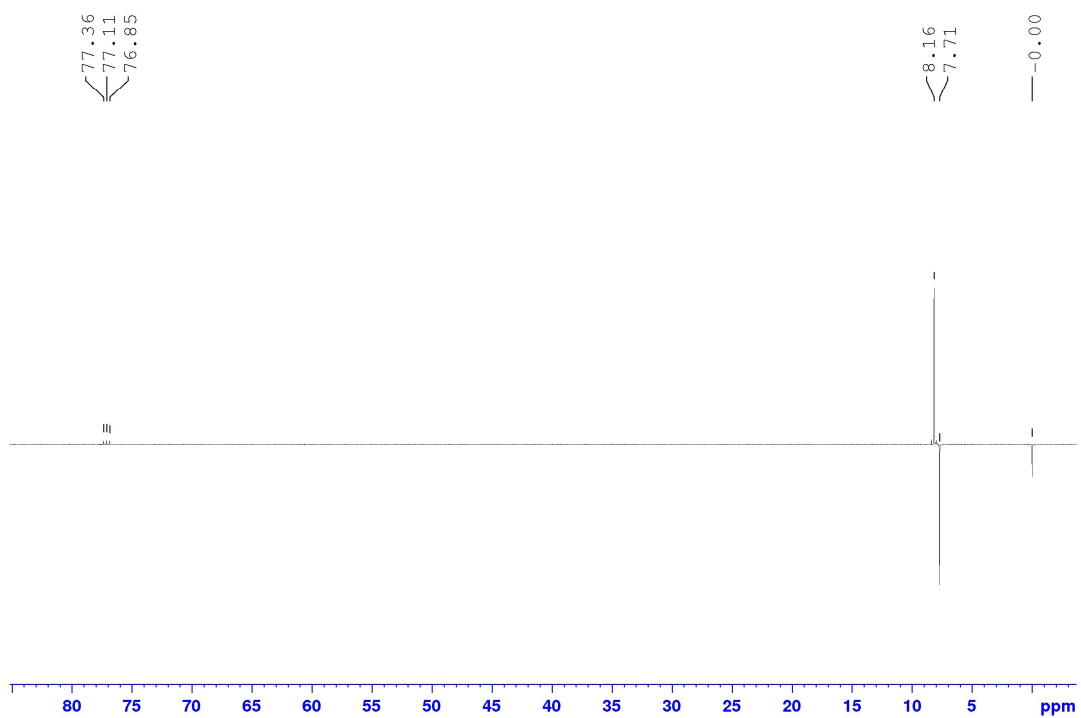
Příloha 5 – GC/MS záznam produktu 1



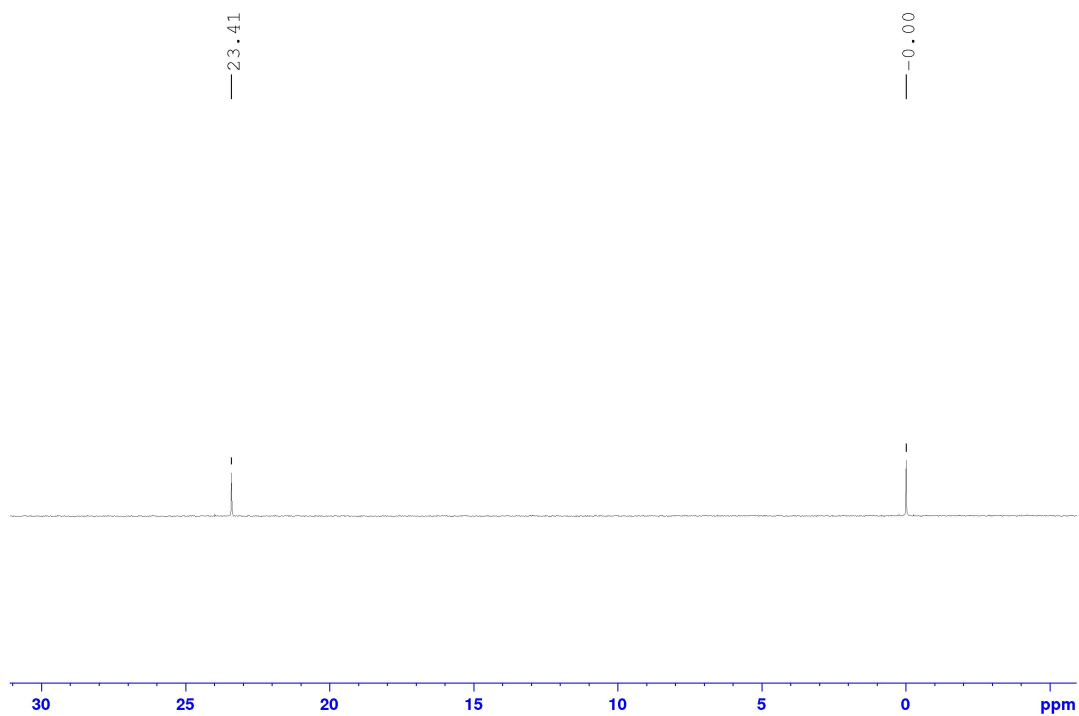
Příloha 6 – DSC záznam produktu 1



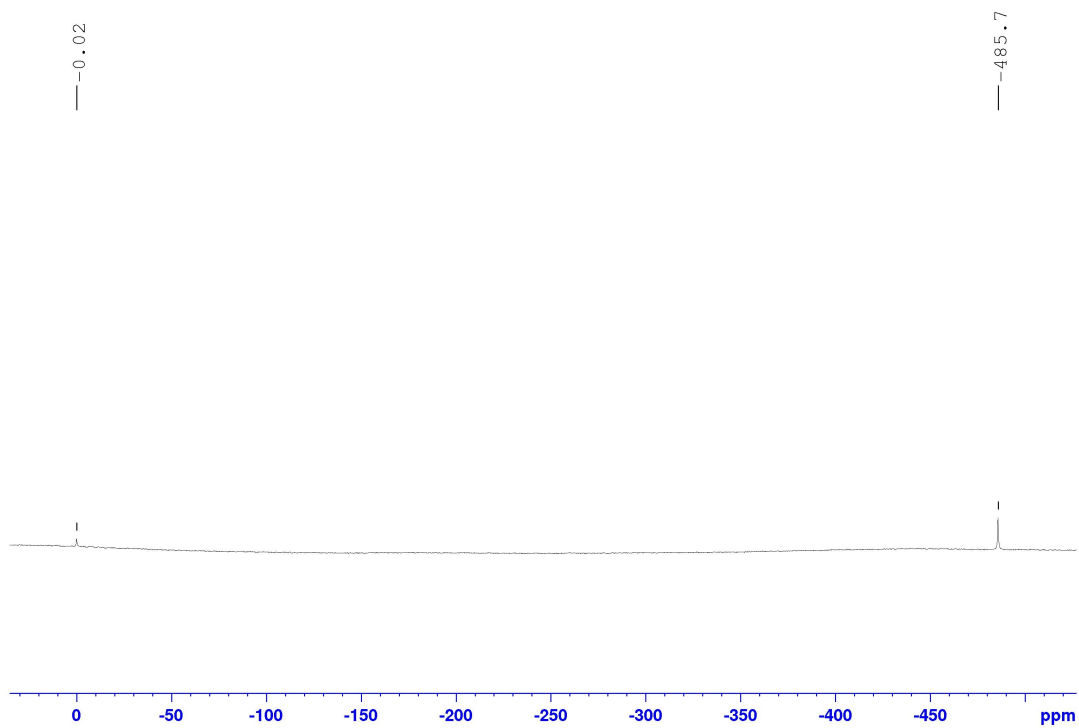
Příloha 7 – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 2



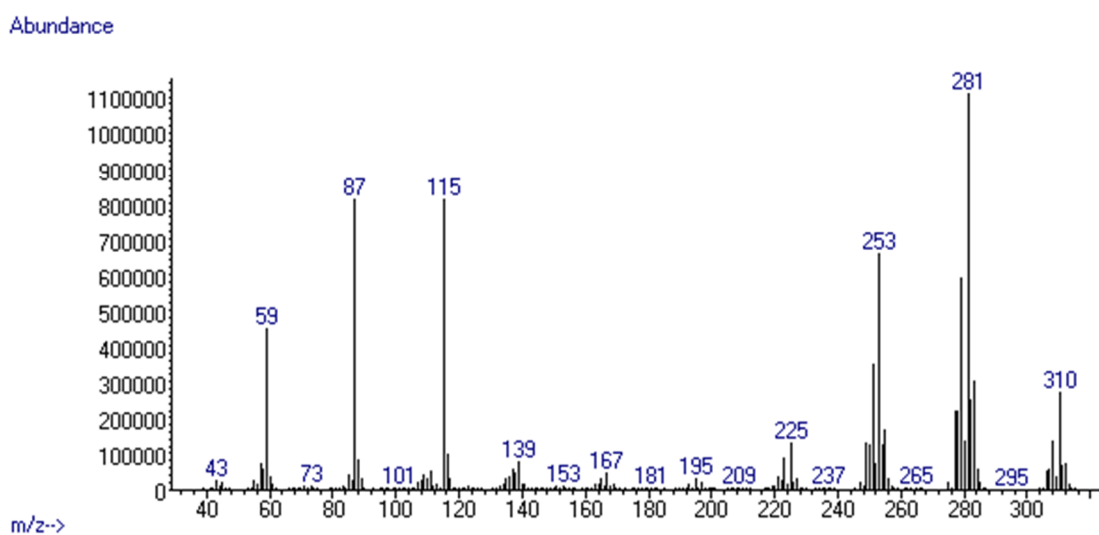
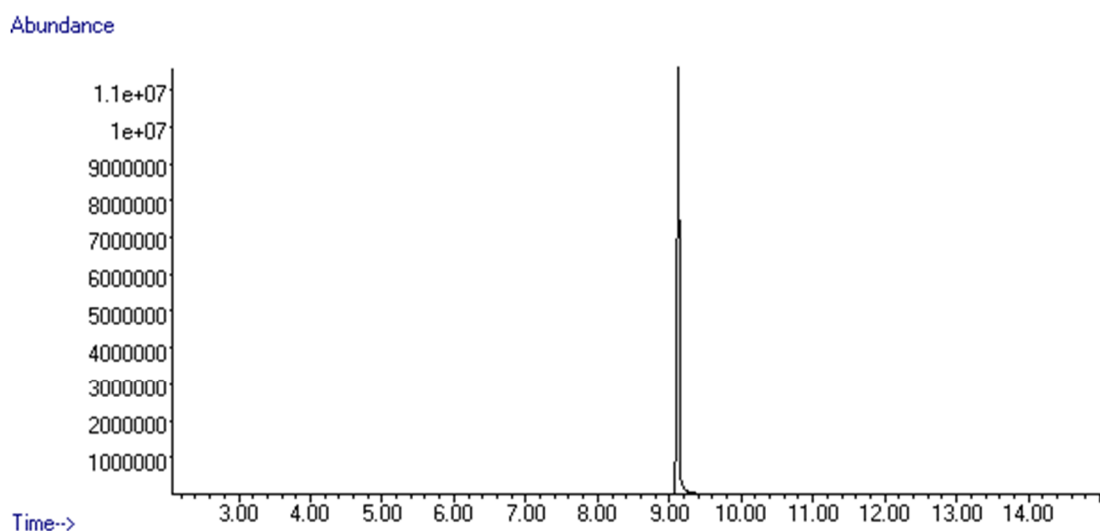
Příloha 8 – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 2



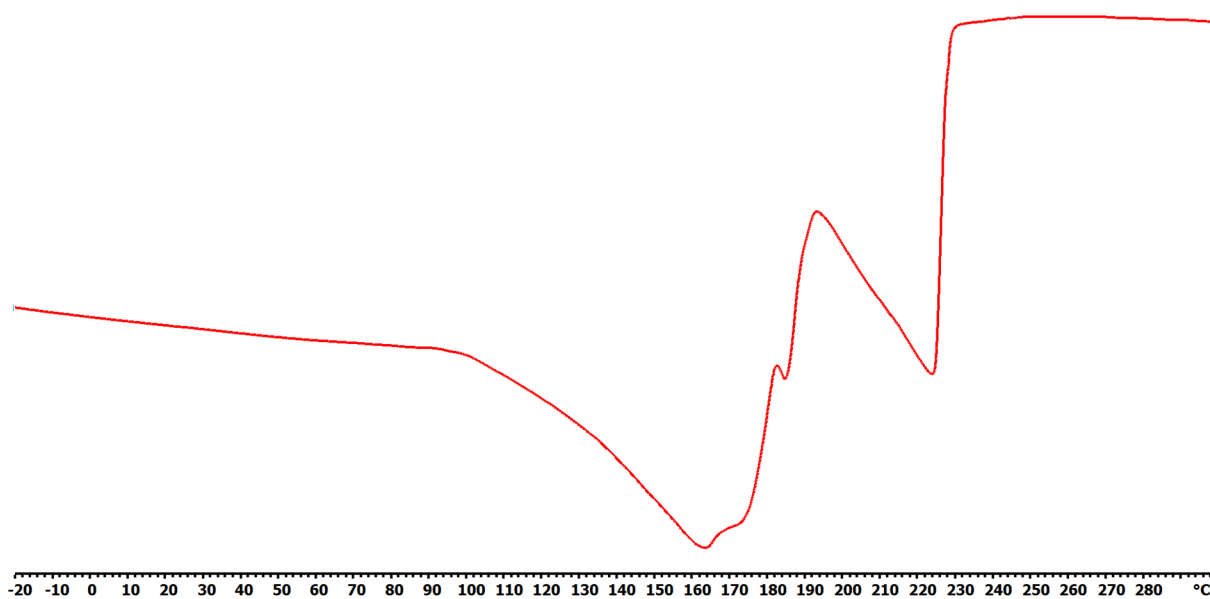
Příloha 9 – $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 2



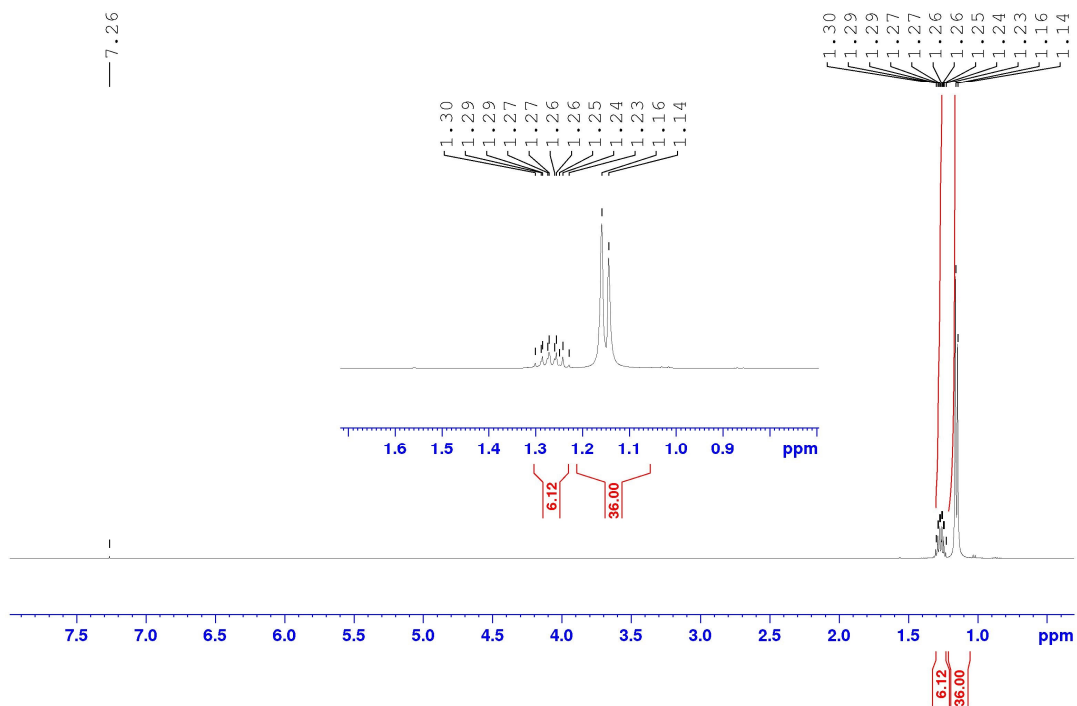
Příloha 10 – $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 2



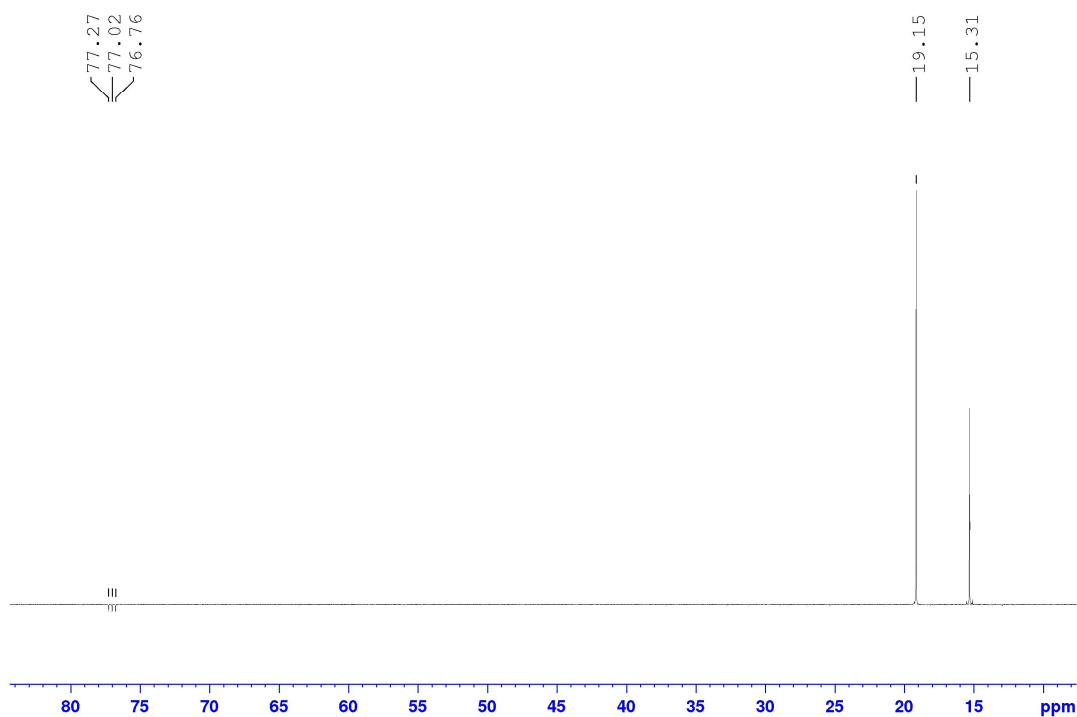
Příloha 11 – GC/MS záznam produktu 2



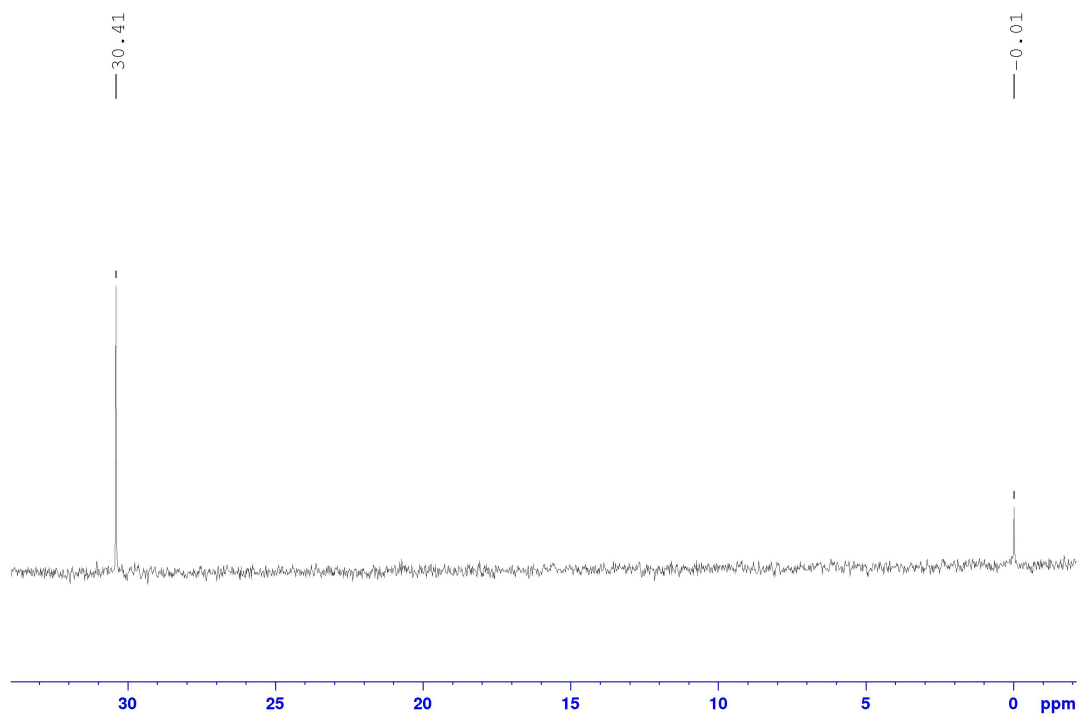
Příloha 12 – DSC záznam produktu 2



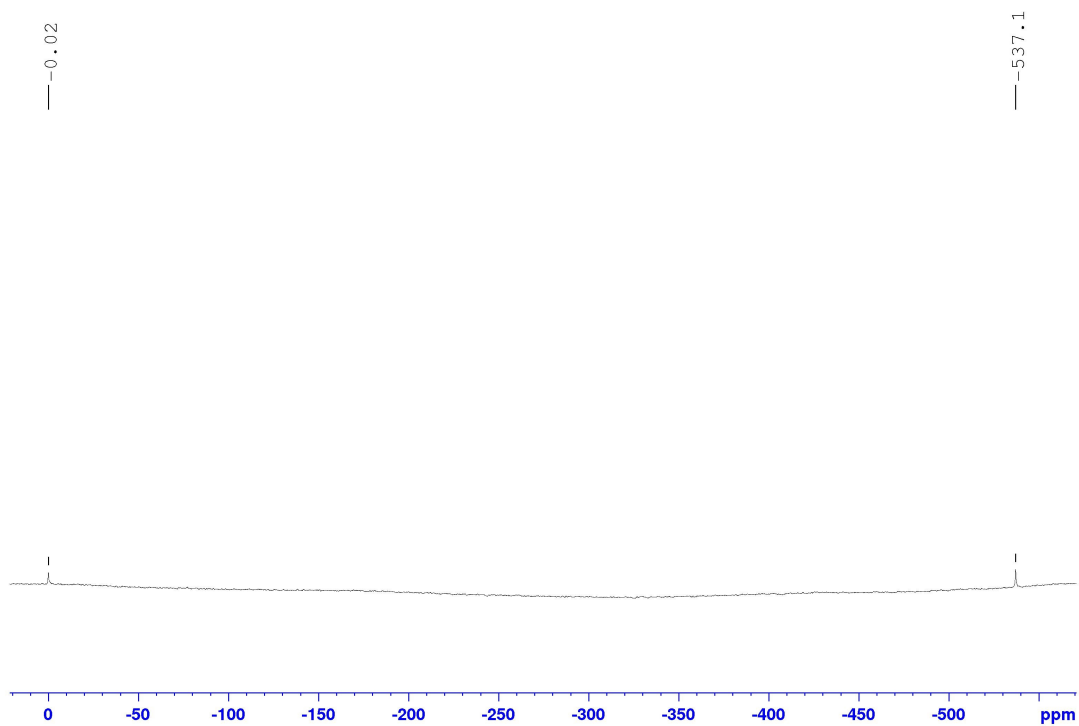
Příloha 13 – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 3



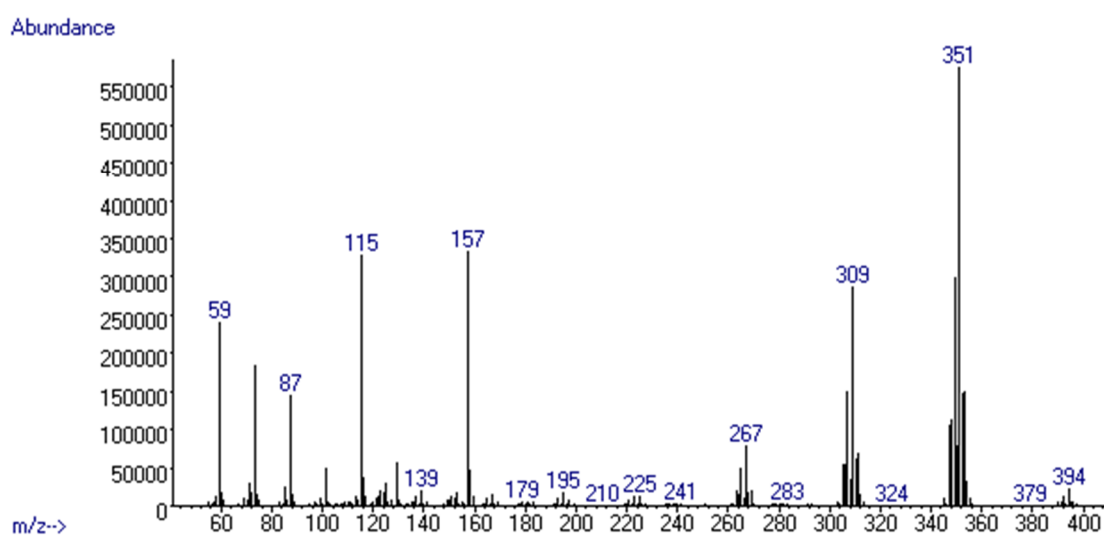
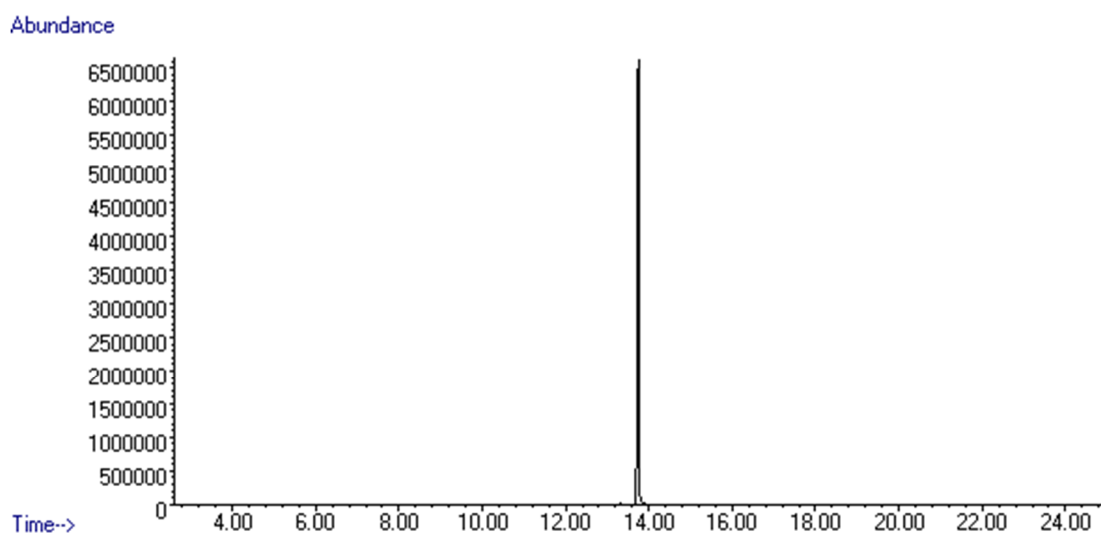
Příloha 14 – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 3



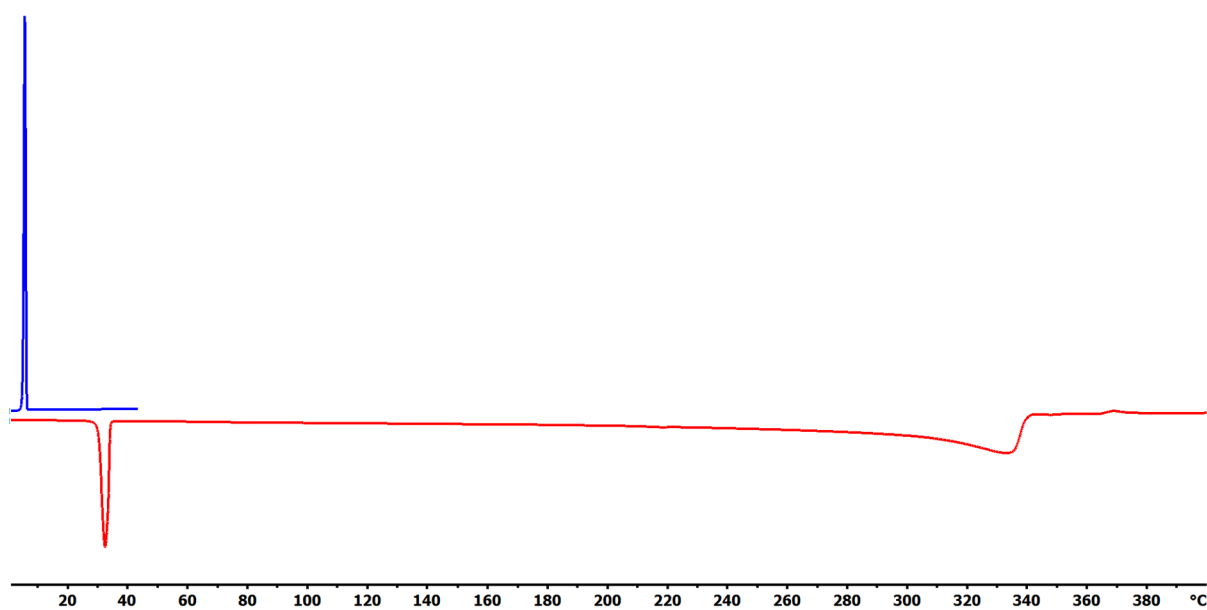
Příloha 15 – $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu **3**



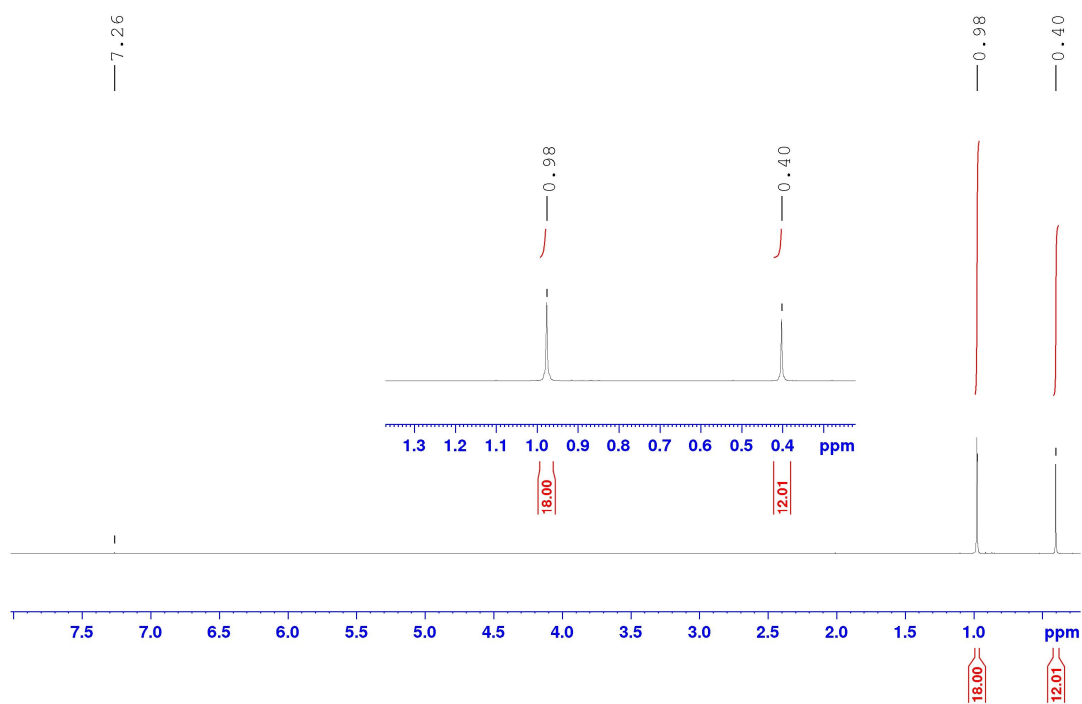
Příloha 16 – $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu **3**



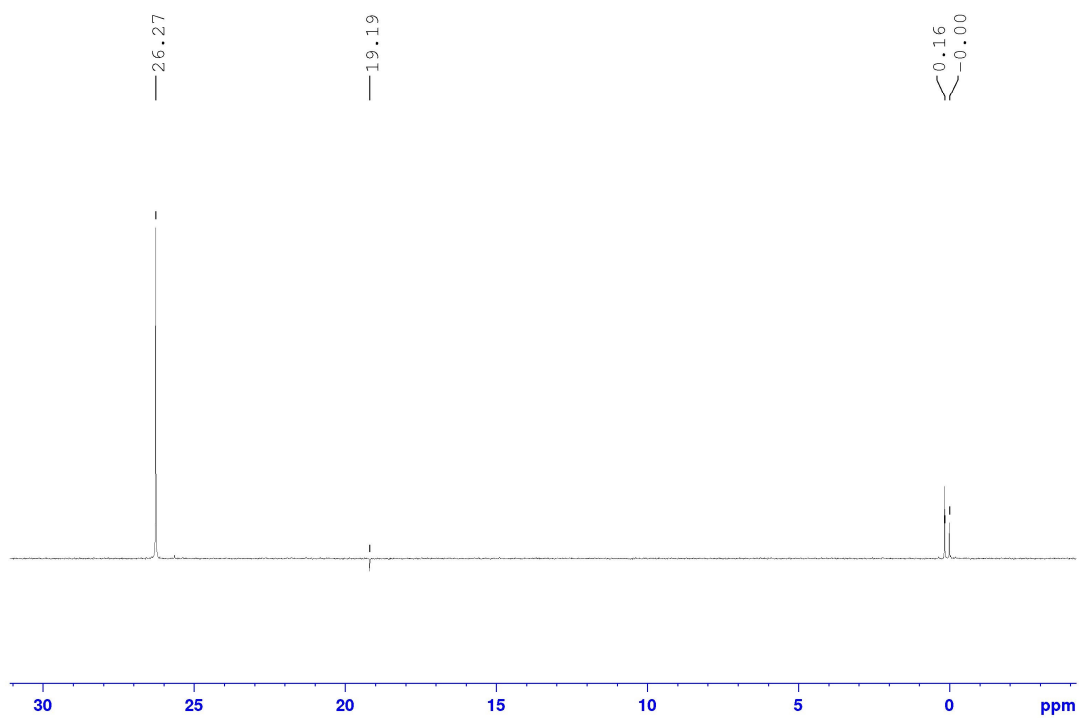
Příloha 17 – GC/MS záznam produktu 3



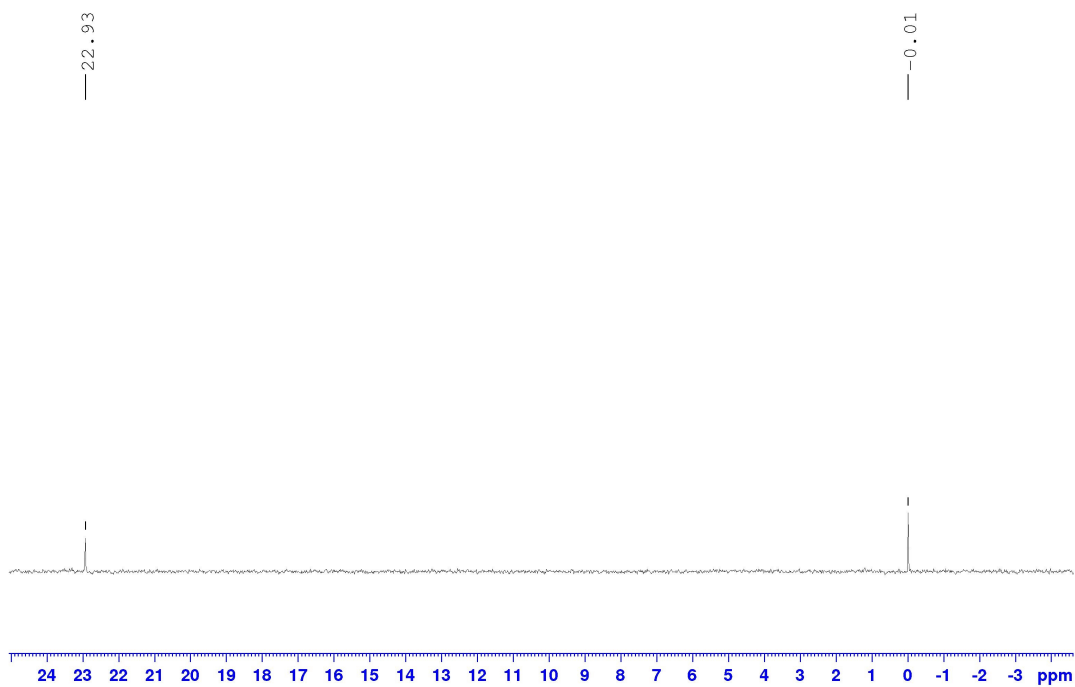
Příloha 18 – DSC záznam produktu 3



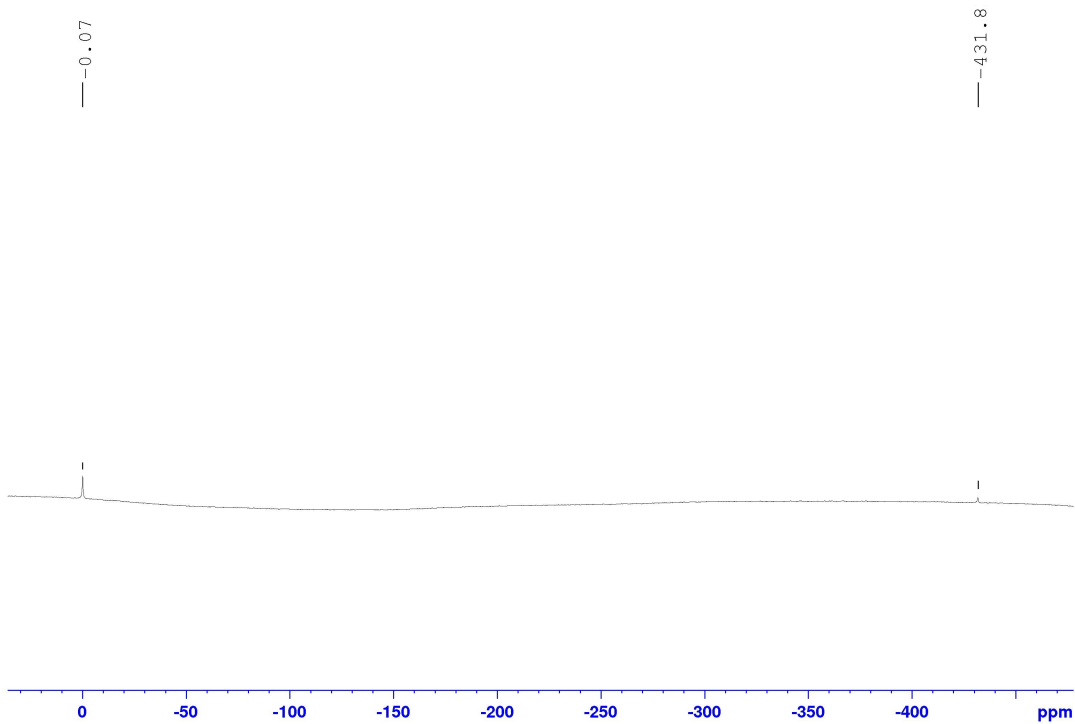
Příloha 19 – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 4



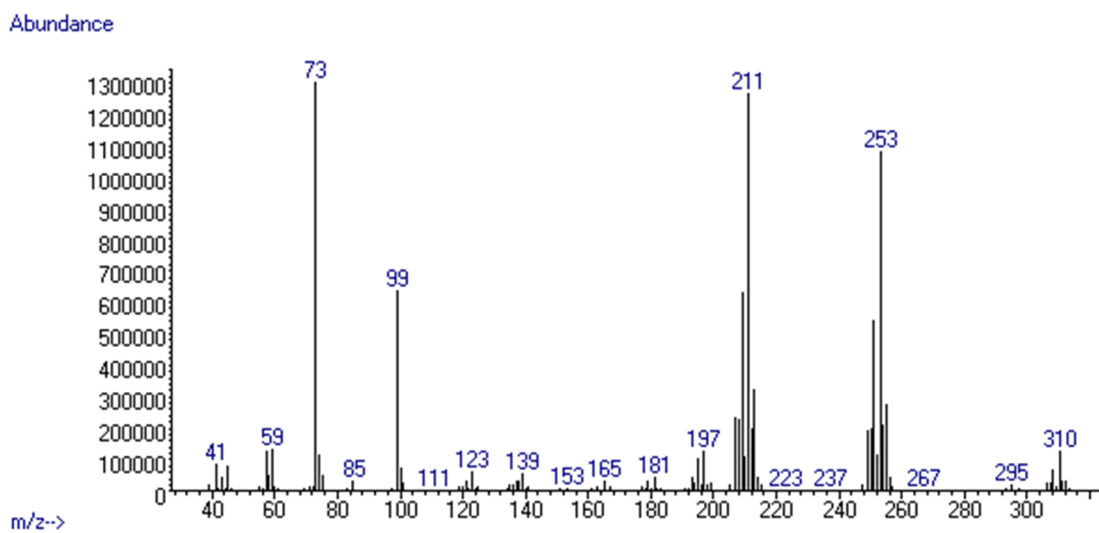
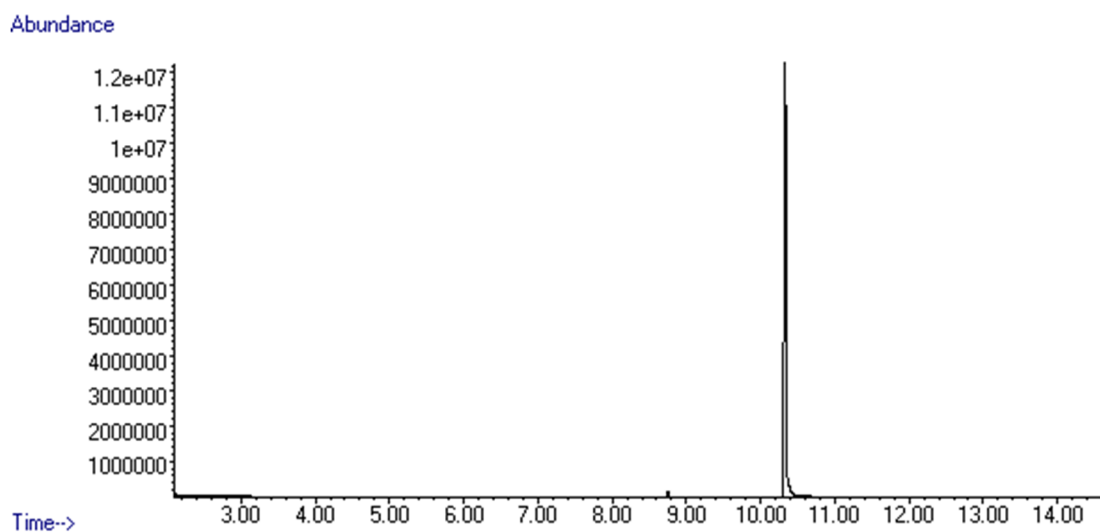
Příloha 20 – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 4



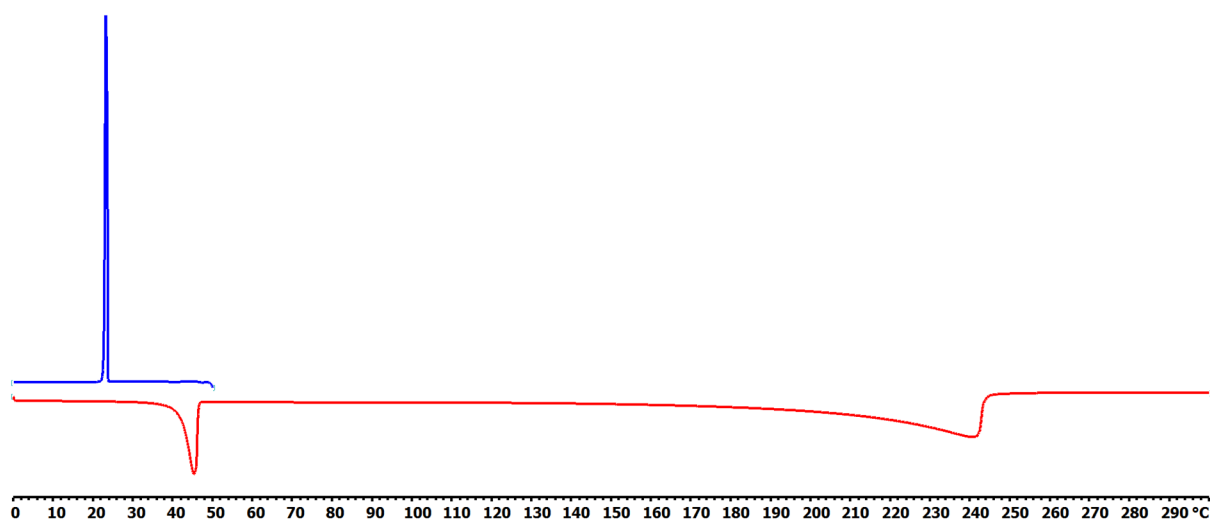
Příloha 21 $^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 4



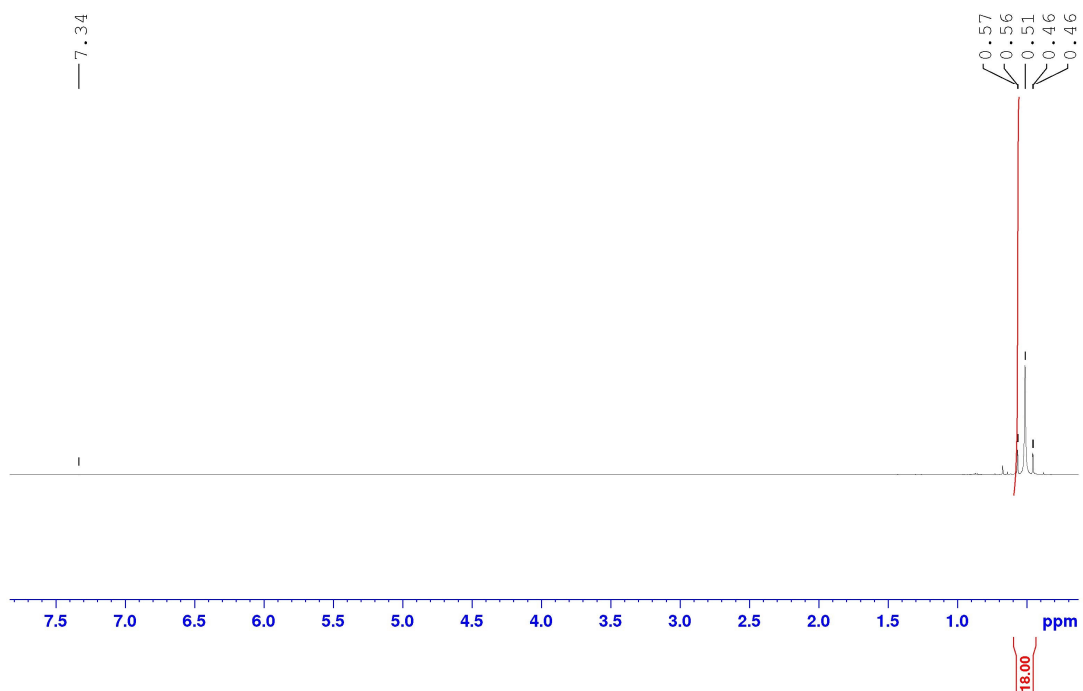
Příloha 22 $^{77}\text{Se-NMR}$ (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 4



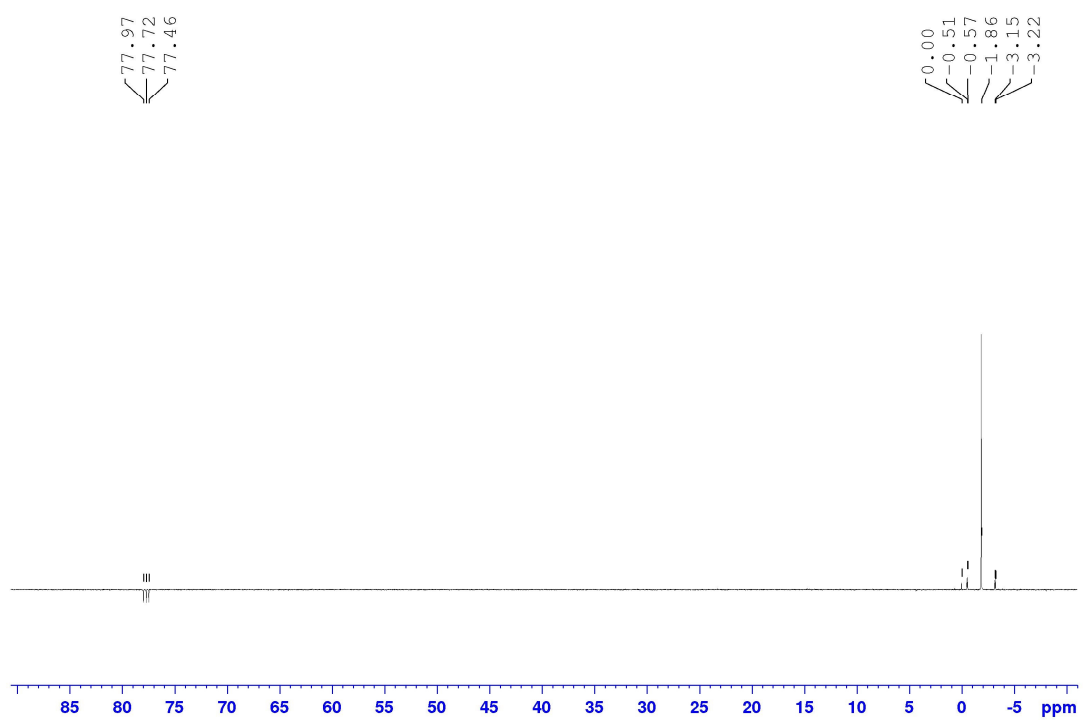
Příloha 23 – GC/MS záznam produktu 4



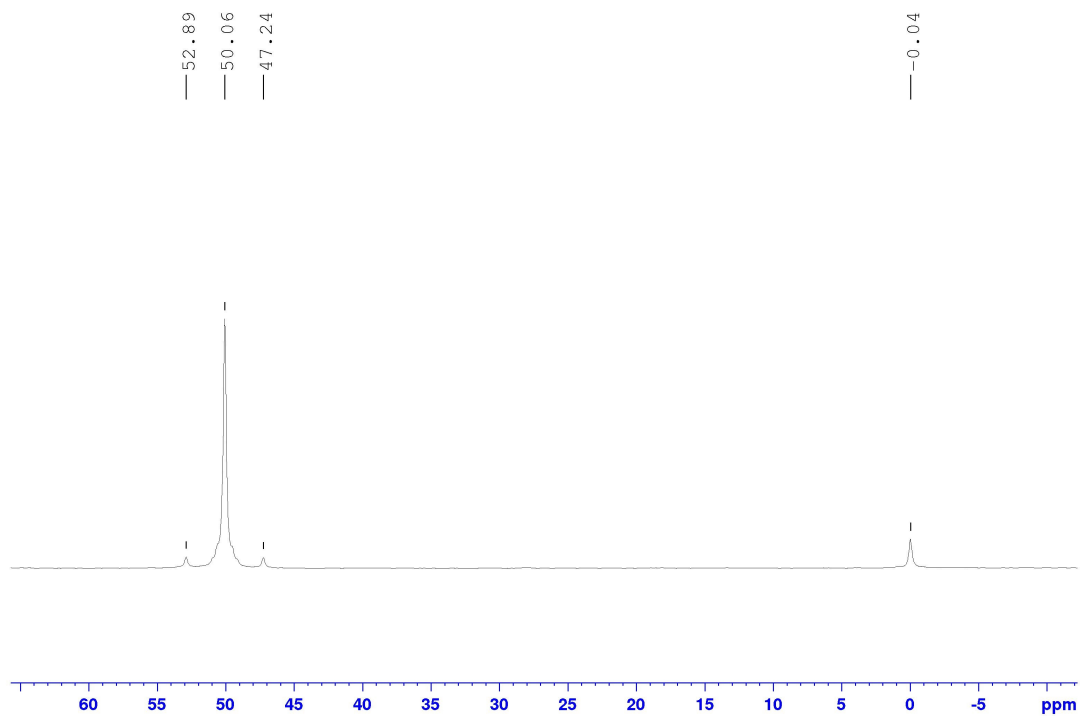
Příloha 24 – DSC záznam produktu 4



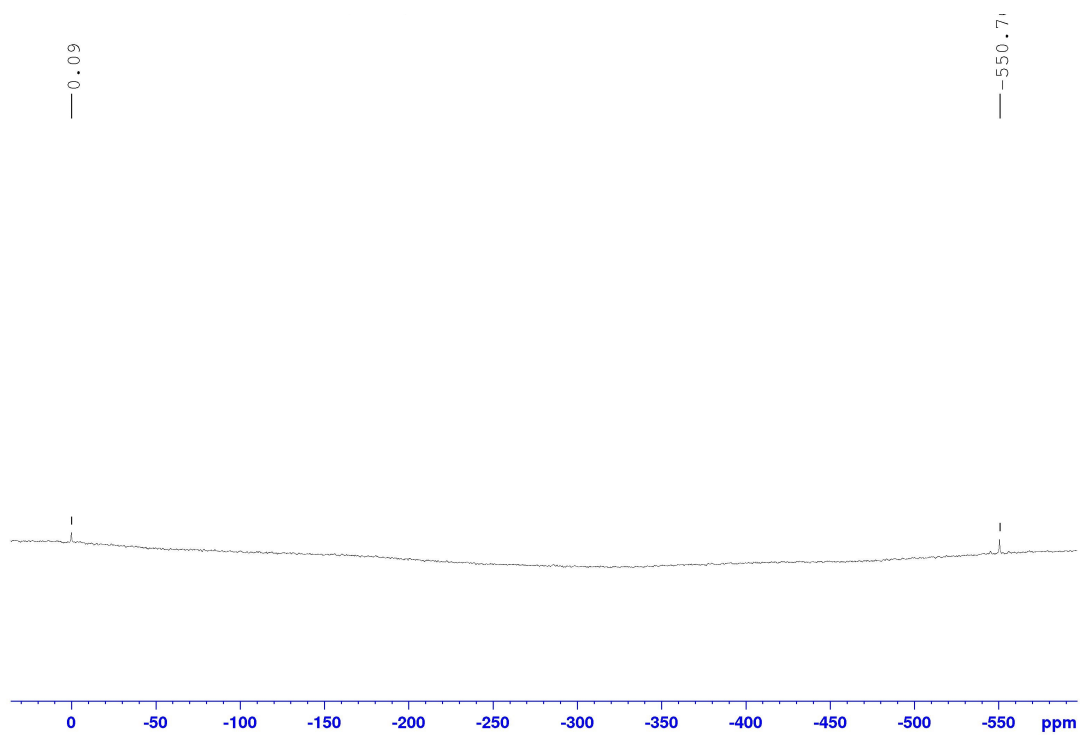
Příloha 25 – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 5



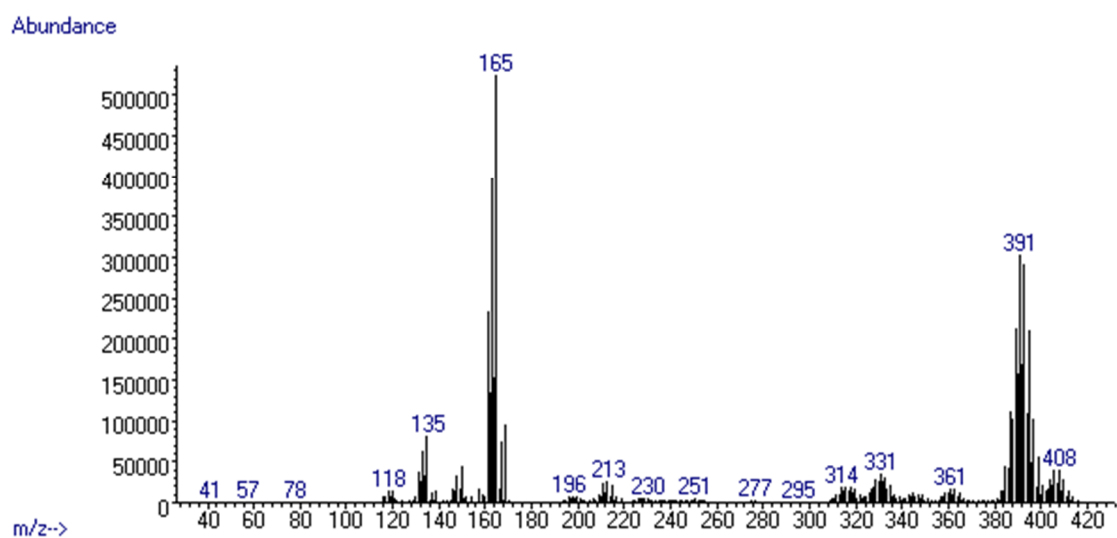
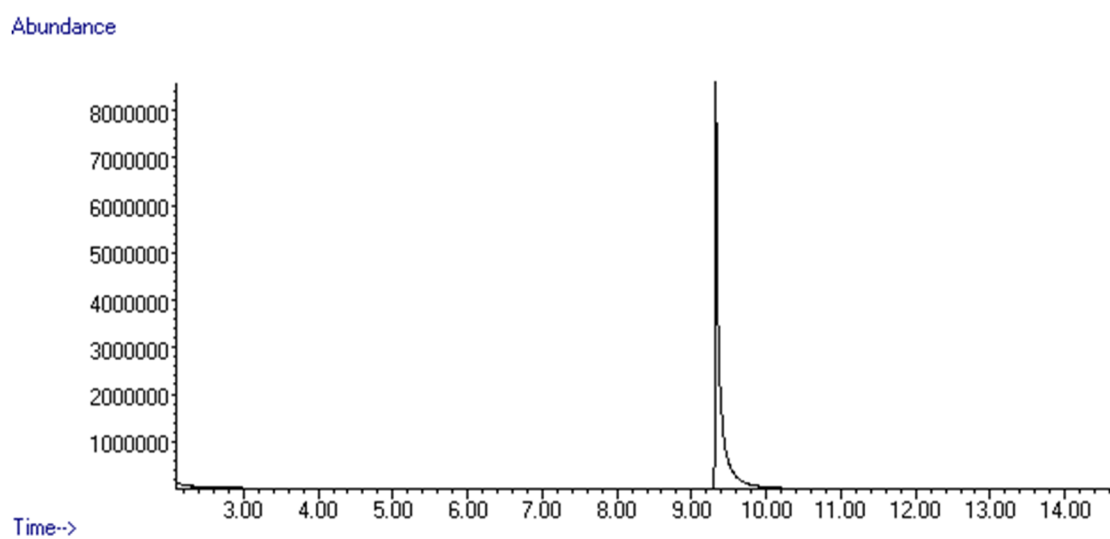
Příloha 26 – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 5



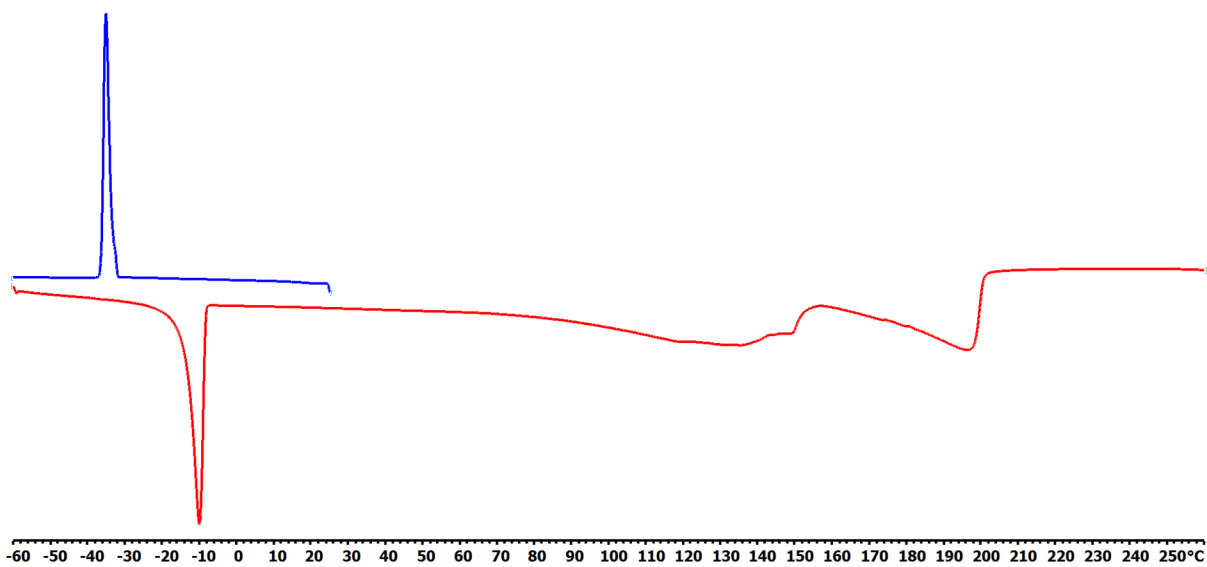
Příloha 27 – ^{119}Sn -NMR (186 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 5



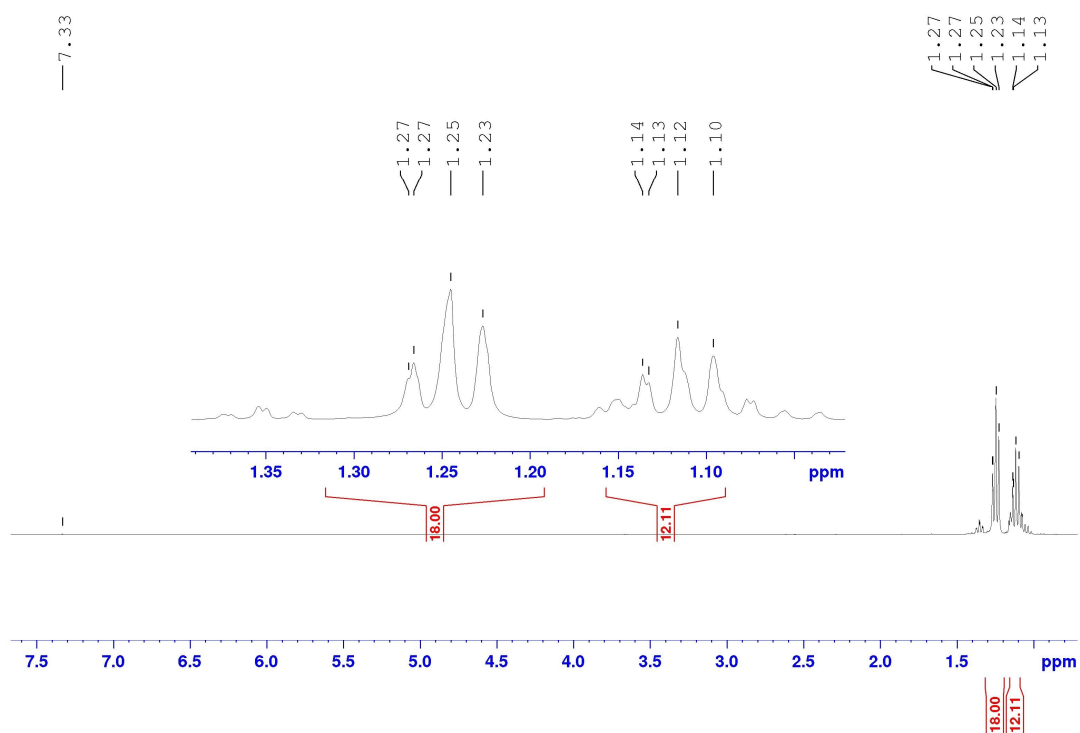
Příloha 28 – ^{77}Se -NMR (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 5



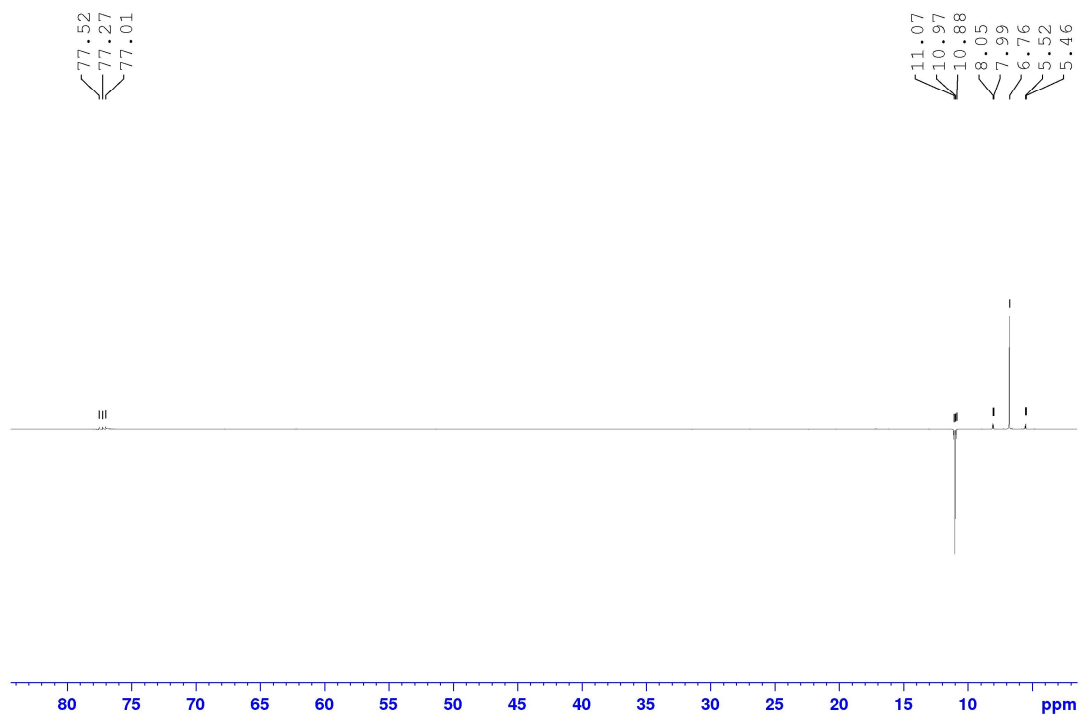
Příloha 29 – GC/MS záznam produktu 5



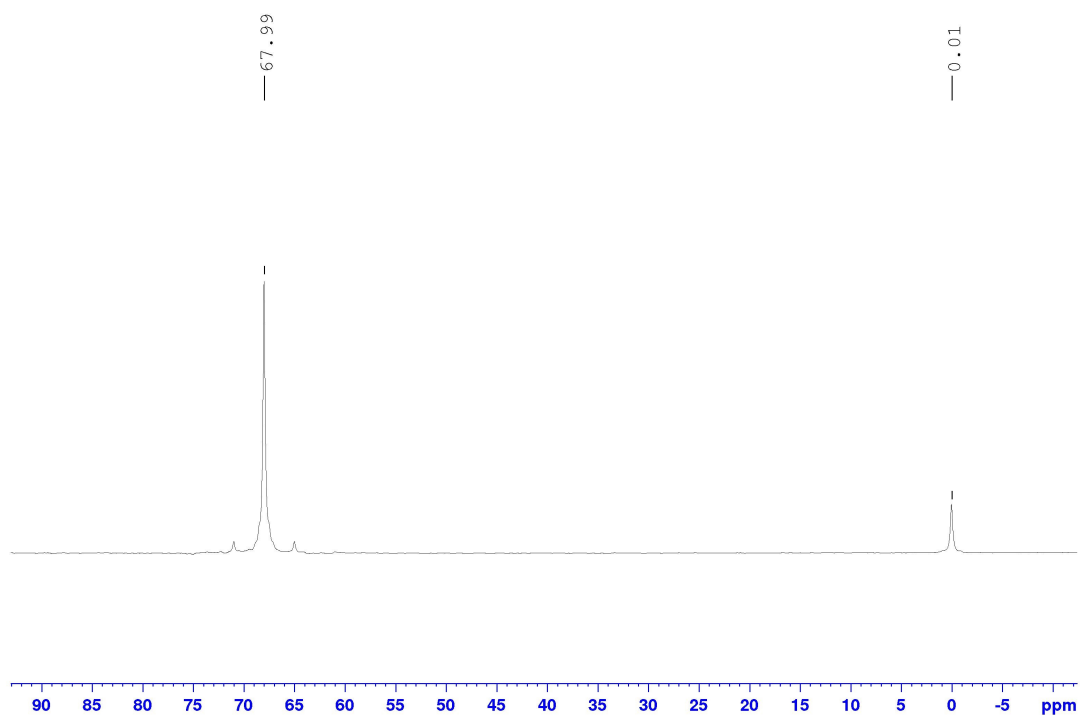
Příloha 30 – DSC záznam produktu 5



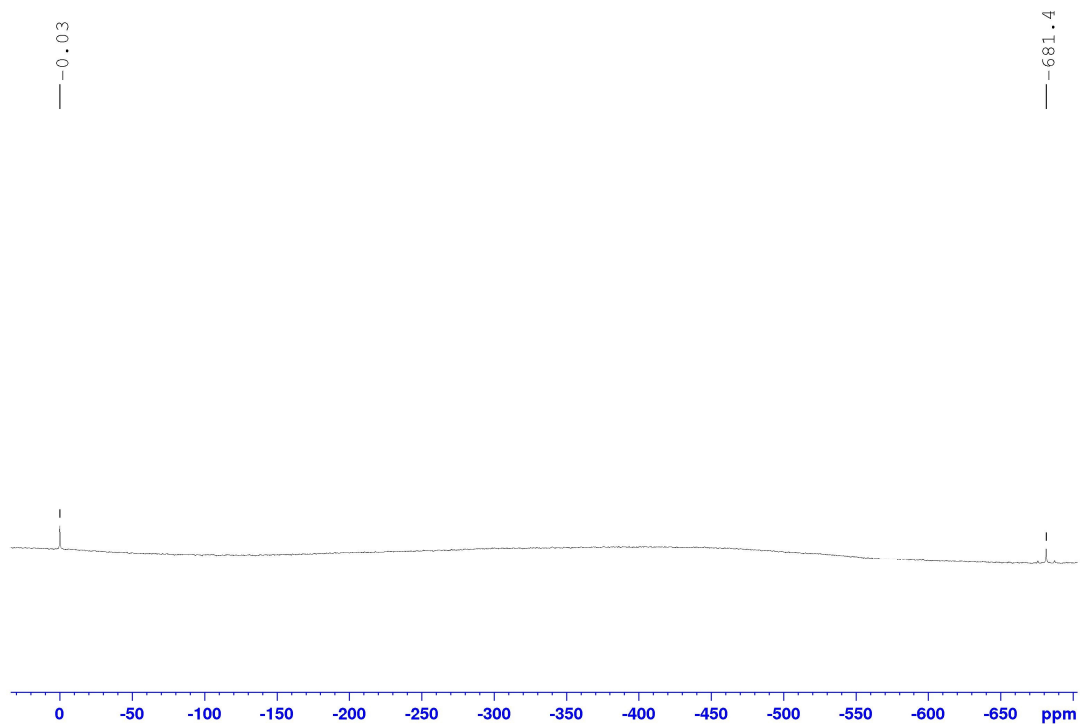
Příloha 31 – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 6



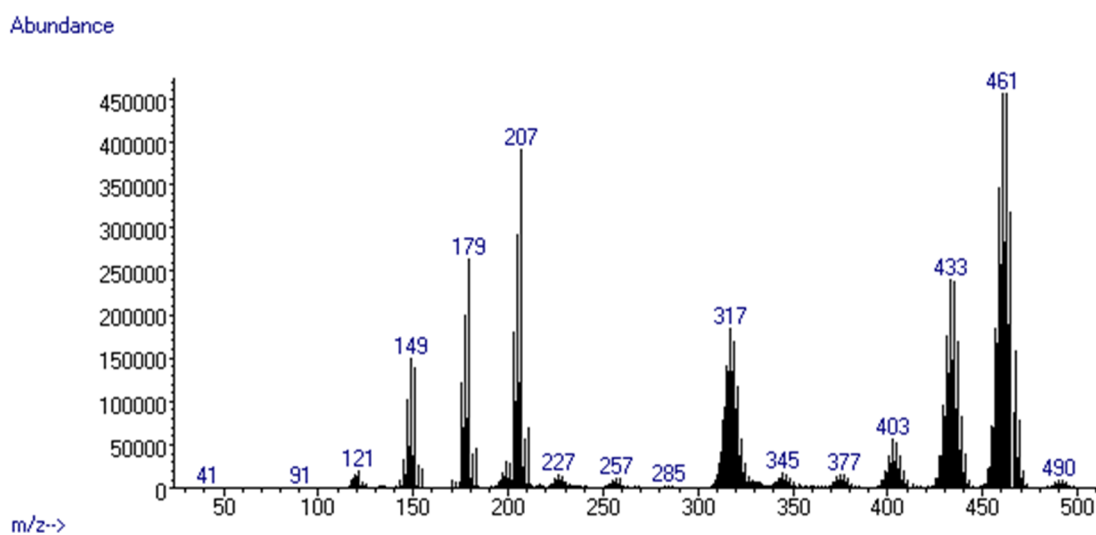
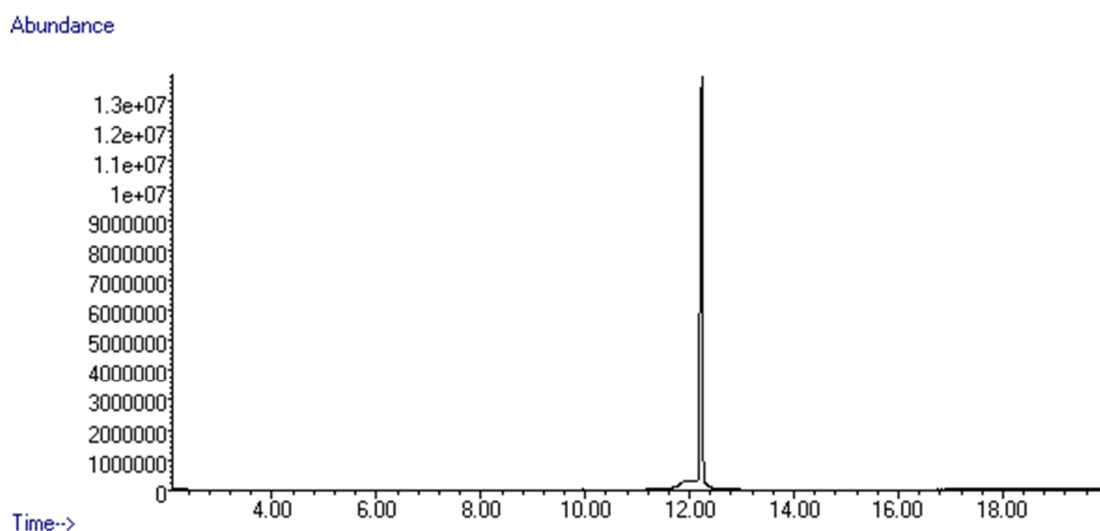
Příloha 32 – ^{13}C -NMR (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 6



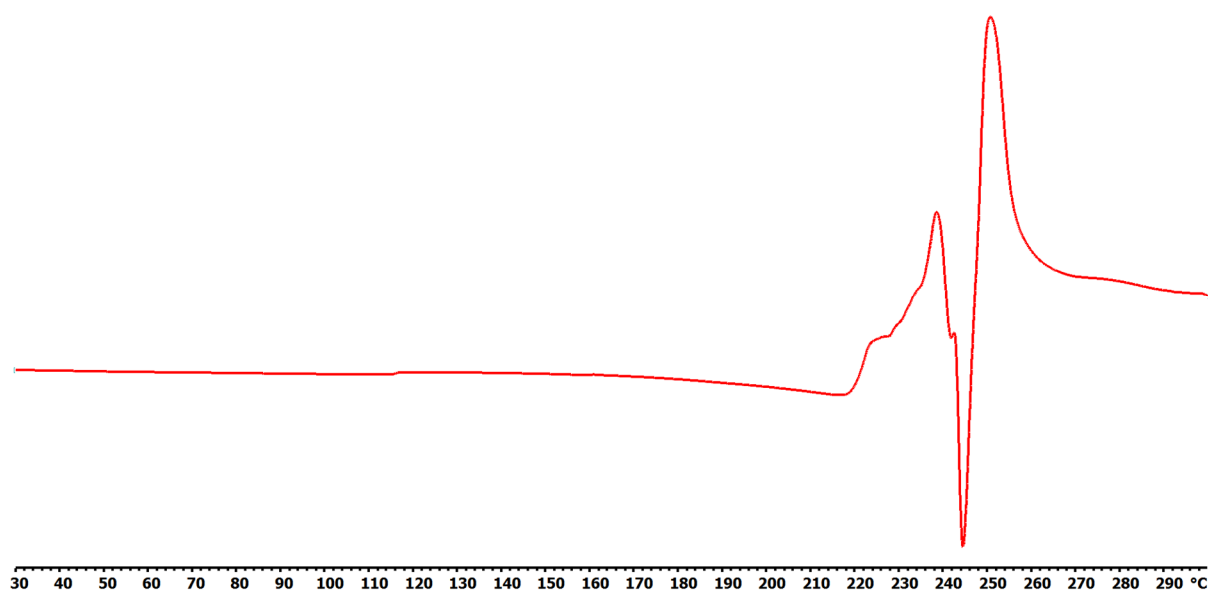
Příloha 33 – ^{119}Sn -NMR (186 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 6



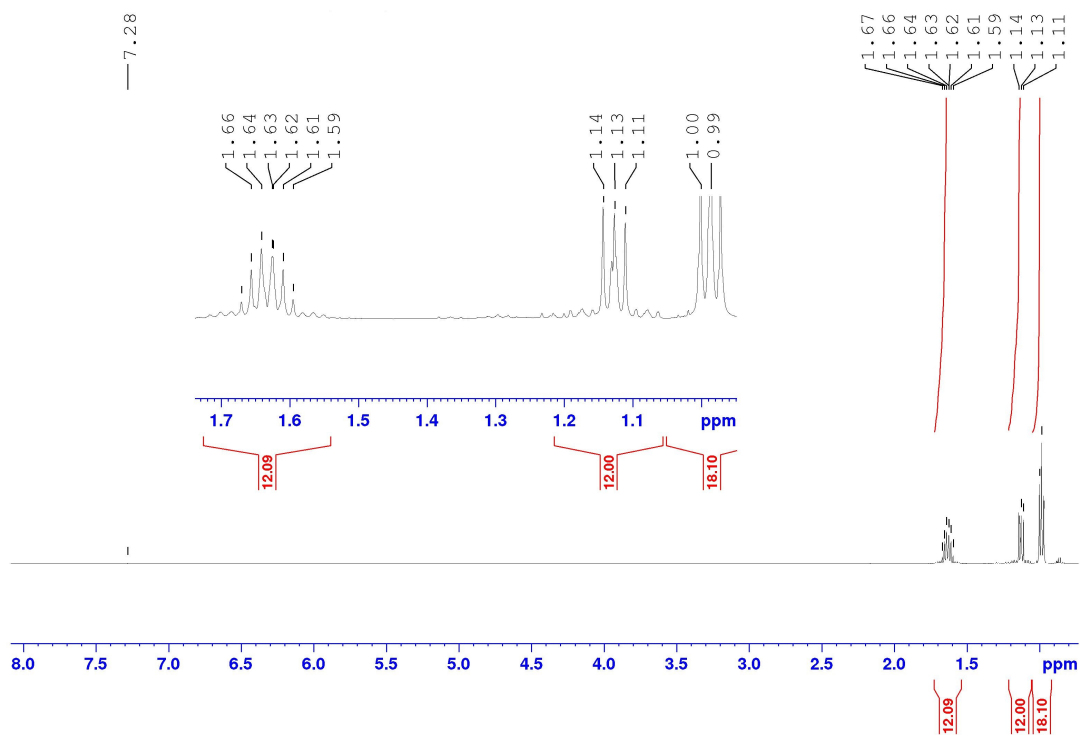
Příloha 34 – ^{77}Se -NMR (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 6



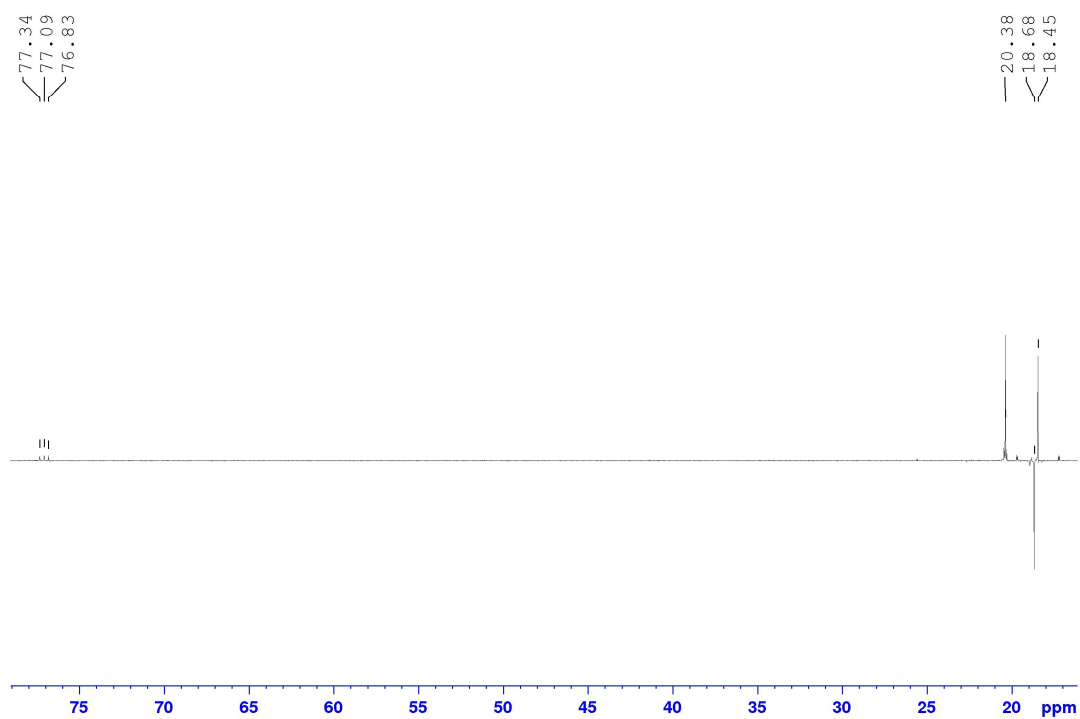
Příloha 35 – GC/MS záznam produktu 6



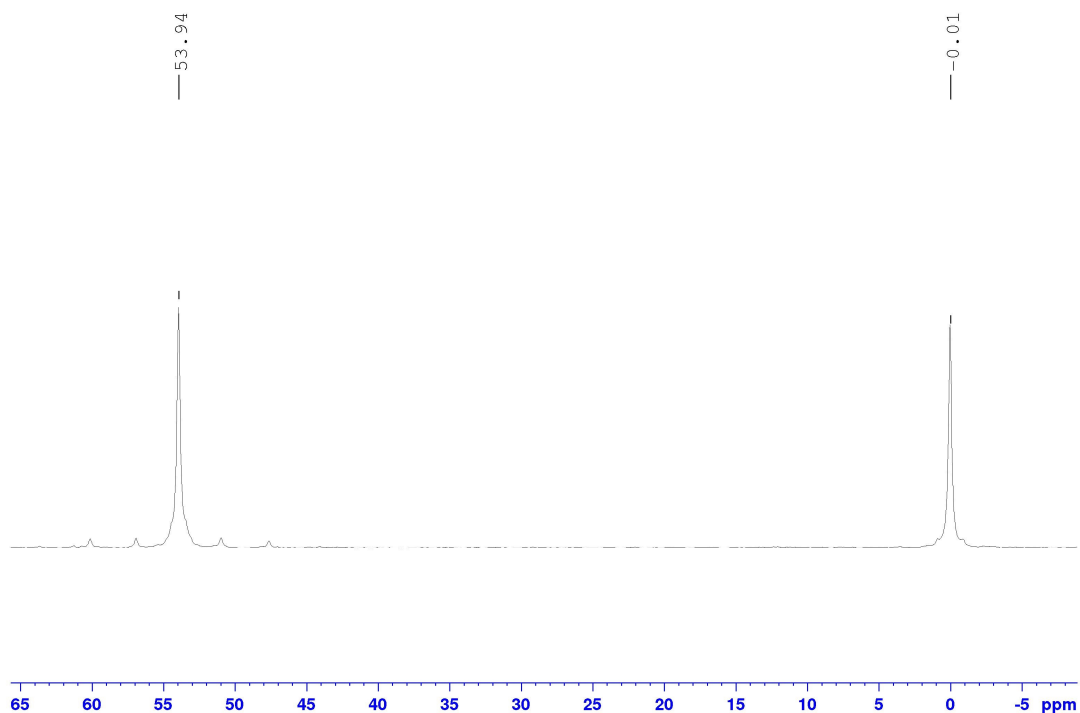
Příloha 36 – DSC záznam produktu 6



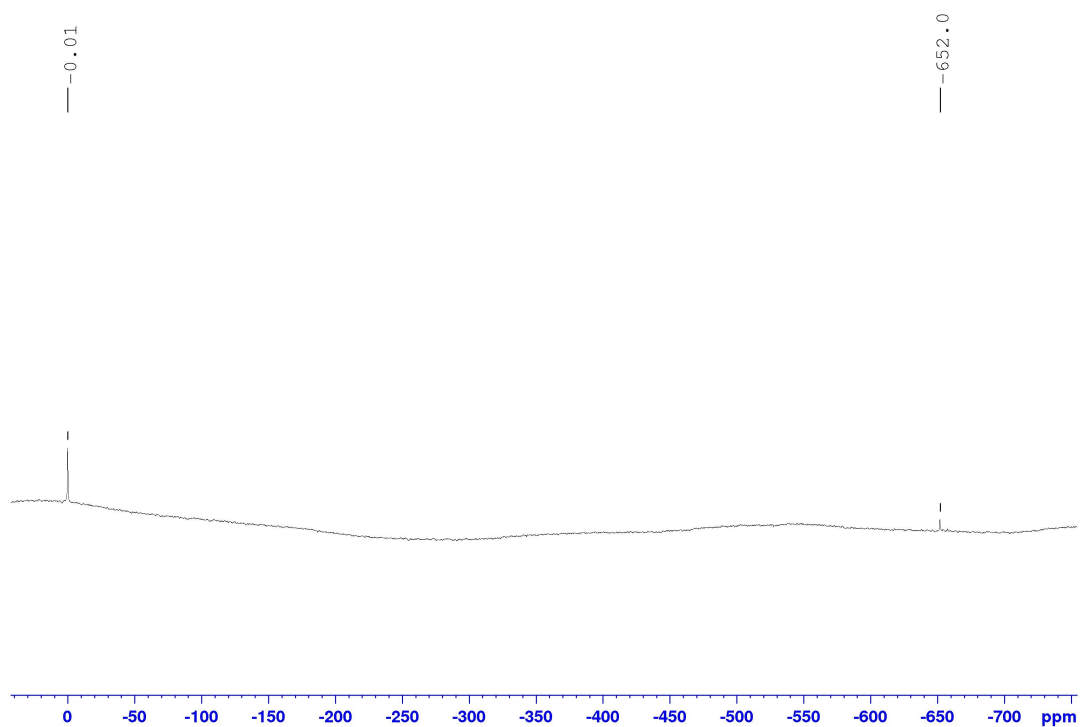
Příloha 37 – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 7



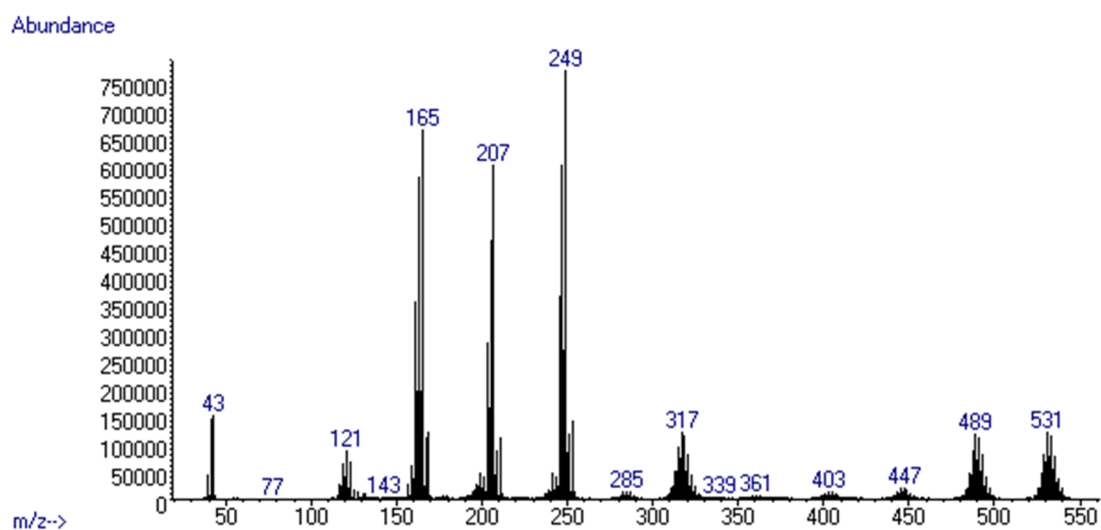
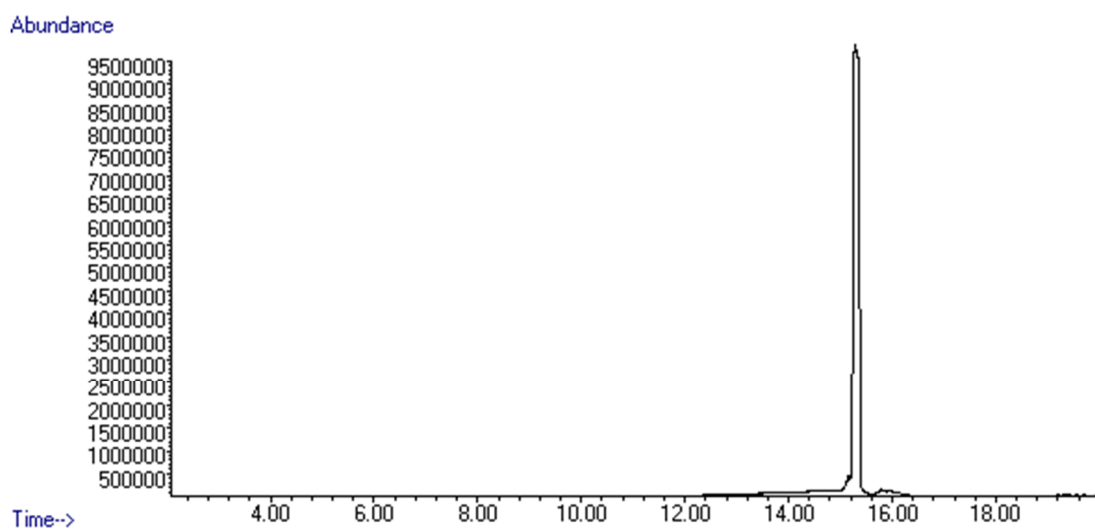
Příloha 38 – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 7



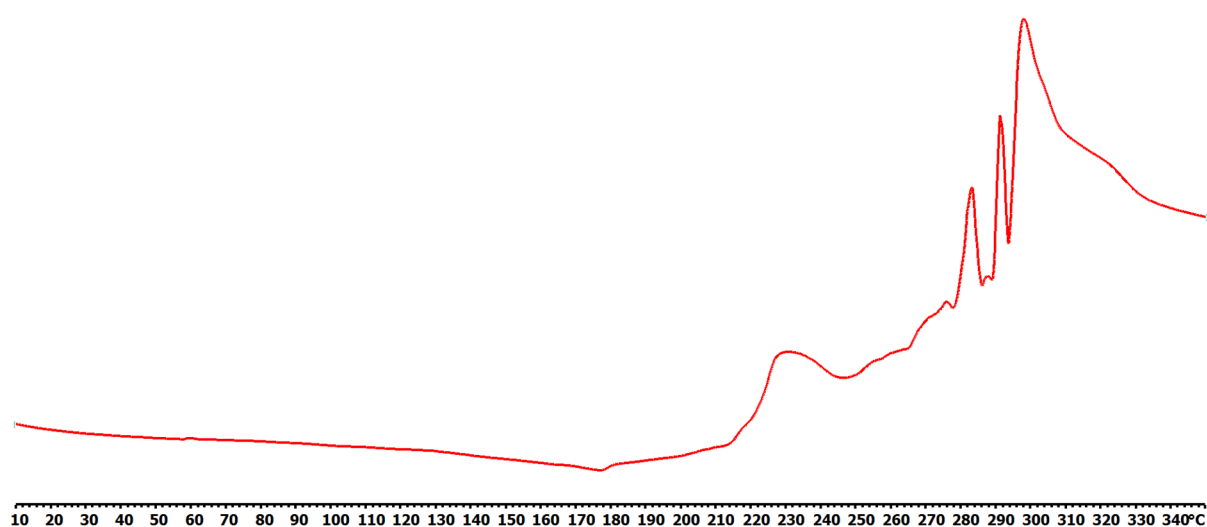
Příloha 39 – ^{119}Sn -NMR (186 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 7



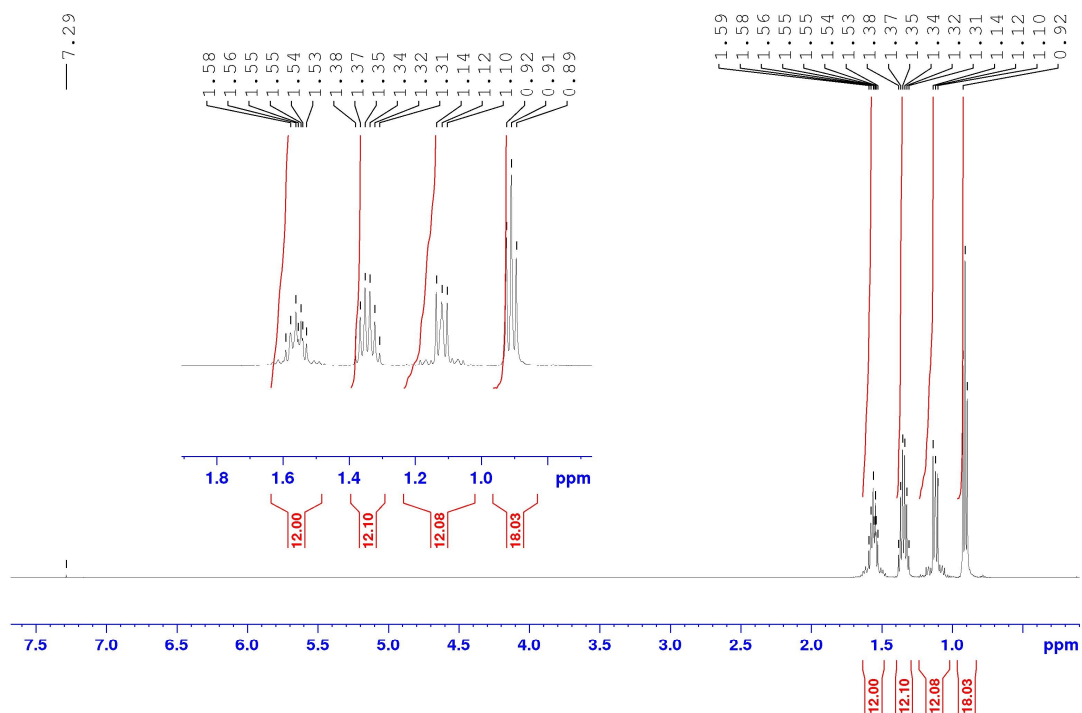
Příloha 40 – ^{77}Se -NMR (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 7



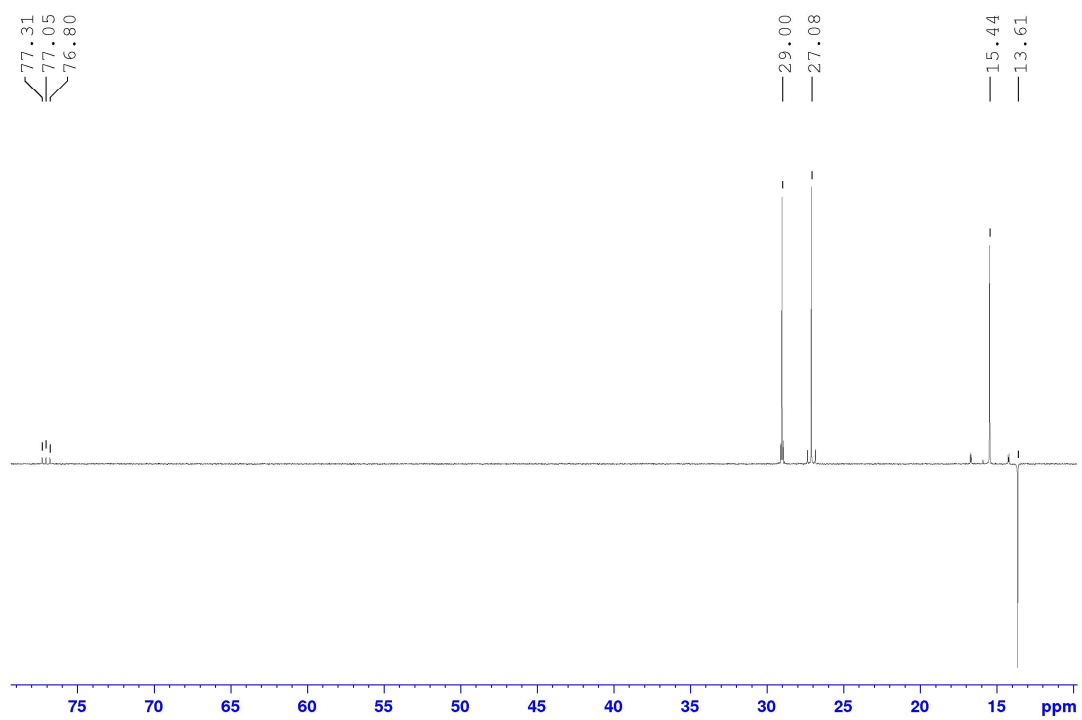
Příloha 41 – GC/MS záznam produktu 7



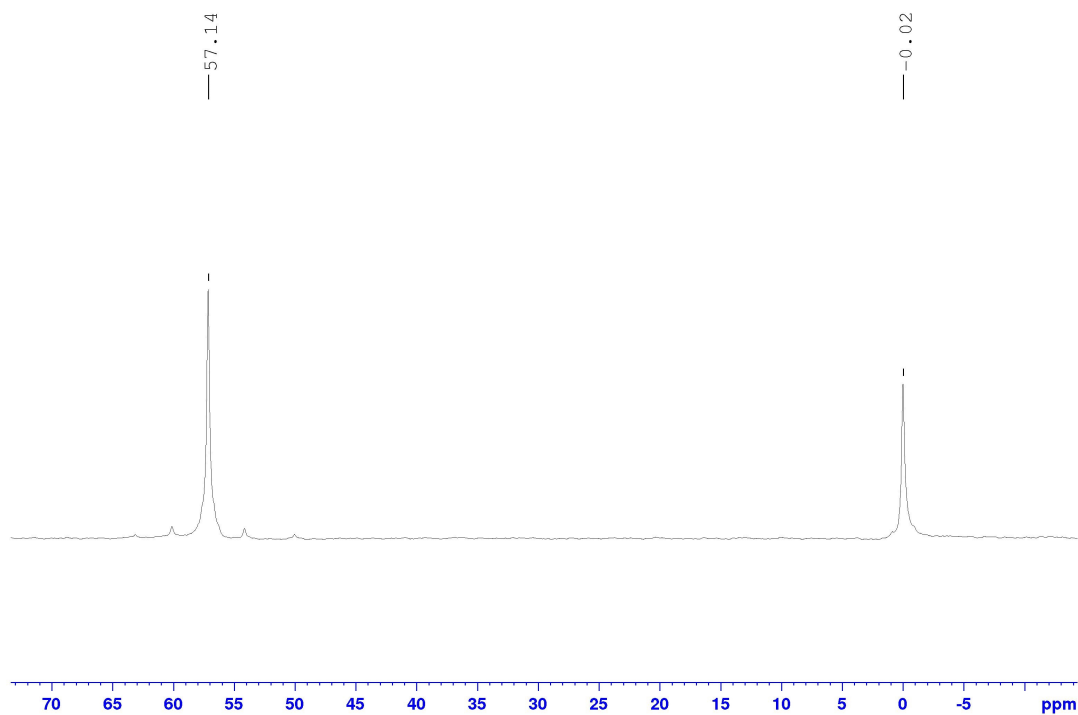
Příloha 42 – DSC záznam produktu 7



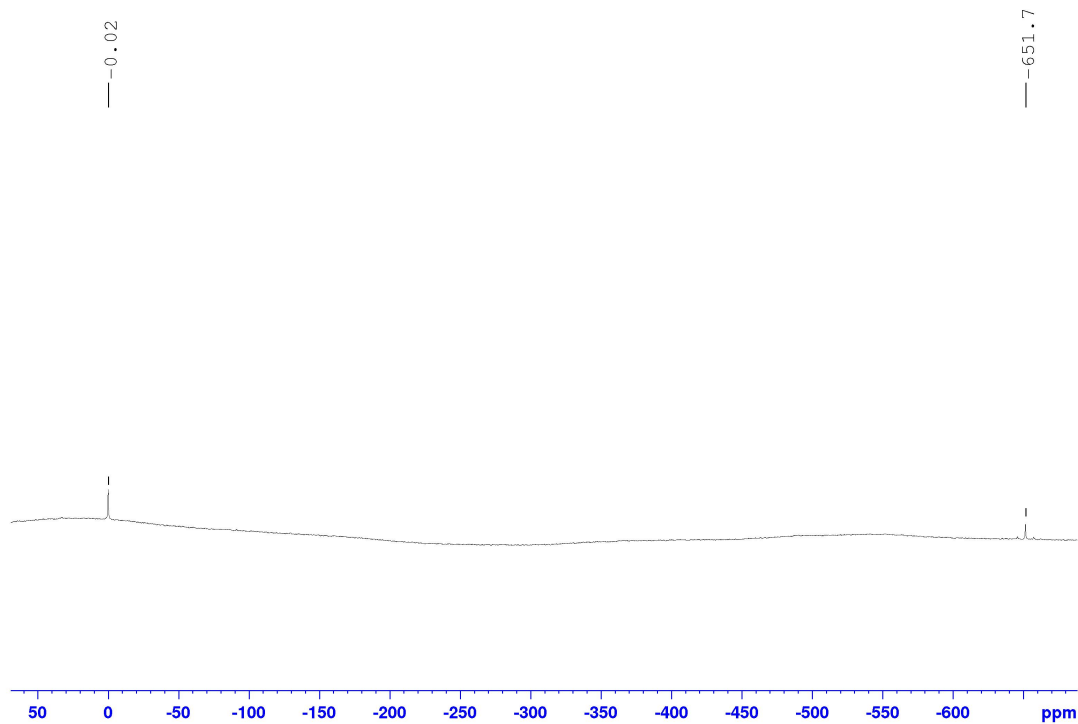
Příloha 43 – $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu **8**



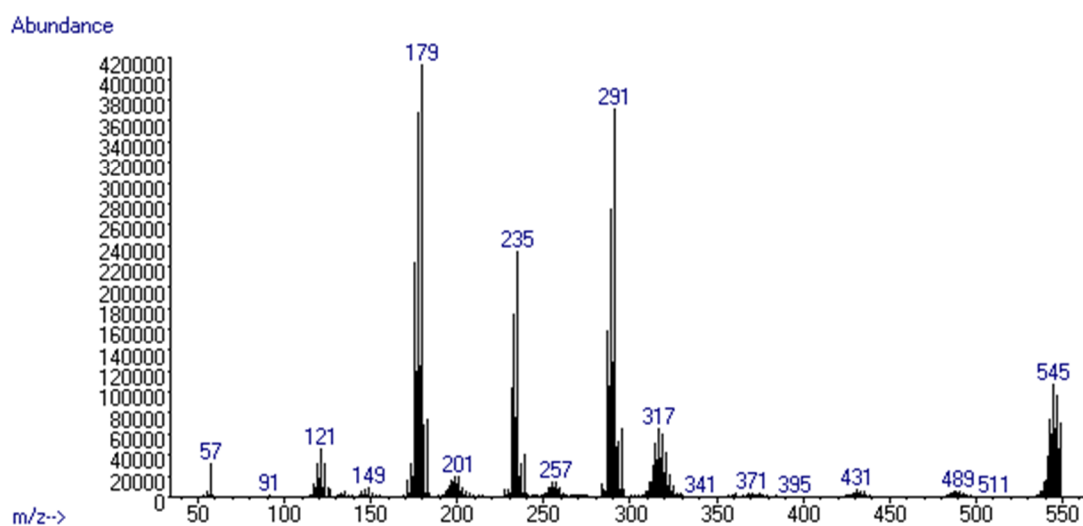
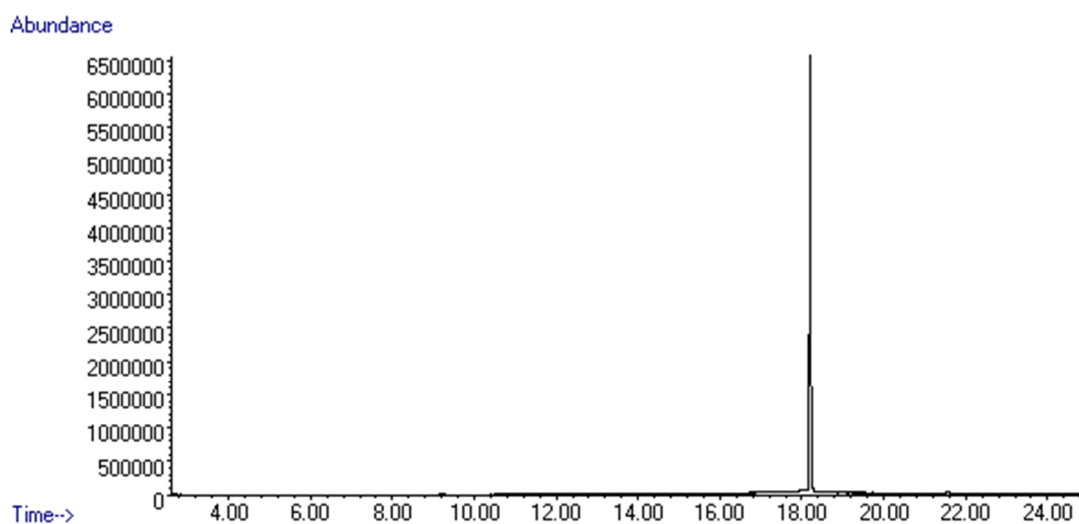
Příloha 44 – $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu **8**



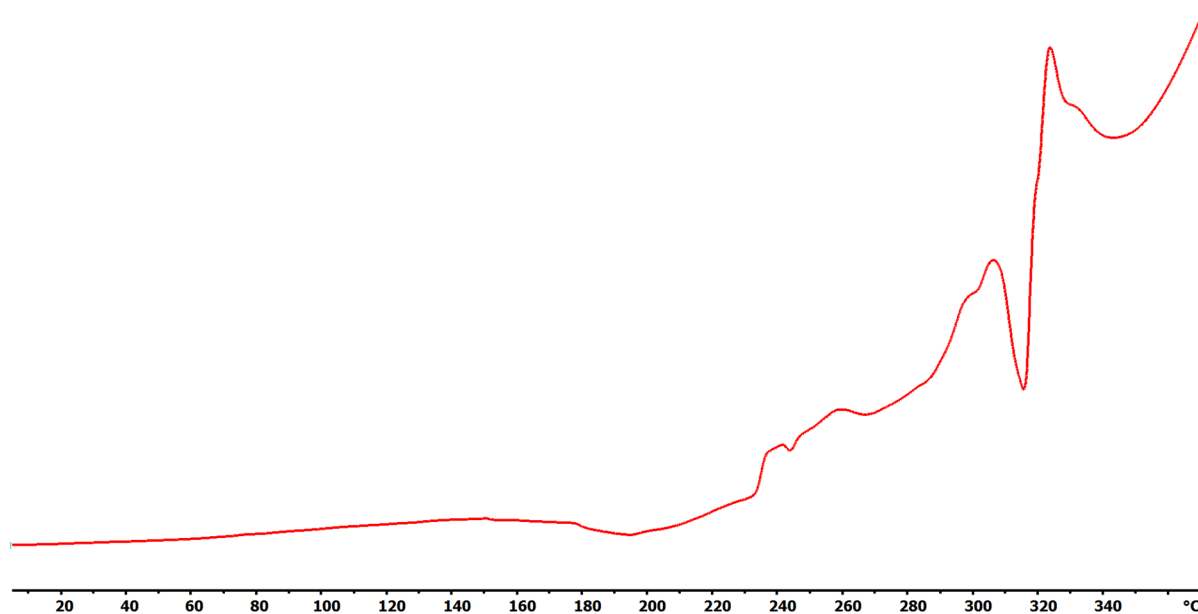
Příloha 45 – ^{119}Sn -NMR (186 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 8



Příloha 46 – ^{77}Se -NMR (95 MHz, 25 °C, CDCl_3) spektrum produktu 8



Příloha 47 – GC/MS záznam produktu 8



Příloha 48 – DSC záznam produktu 8

ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Organické sloučeniny selenu jako prekurzory pro depozice atomárních vrstev
Autor práce	Bc. Jaroslav Charvot
Obor	Organická chemie
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	Tato diplomová práce se zabývá technologií depozice atomárních vrstev (ALD), jejími principy, a především ALD prekurzory. Literární rešerše nejprve popisuje obecné vlastnosti ALD a dále se konkrétněji zaměřuje na dnes nejčastěji používané typy prekurzorů. V poslední části literární rešerše jsou pak popsány dostupné prekurzory selenu, jejich syntéza a případné využití při nanášení nanovrstev. Cílem experimentální části bylo připravit celkem osm molekul z toho čtyři alkylsilylselenidy a čtyři alkylstanylselenidy jako potenciální ALD prekurzory. Struktura a čistota všech připravených látek byla potvrzena pomocí NMR spektroskopie, GC/MS analýz a bodů varů. Pro zjištění tepelné stability byla provedena také DSC analýza. Na závěr jsou získané údaje kriticky zhodnoceny a diskutovány a byly vyvozeny základní vztahy typu struktura-vlastnosti.
Klíčová slova	ALD, selen, prekurzor, organokov, těkavé sloučeniny