

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2018

Bc. Richard Kobját

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Katedra obecné a anorganické chemie

Struktura a vlastnosti tenkých vrstev systému



Diplomová práce

Autor: Bc. Richard Kubját

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

2018

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

Department of General and Inorganic Chemistry

Structure and properties of $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ system
thin films

Diploma Thesis

Author: Bc. Richard Kubjat

Supervisor: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

2018

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Richard Kubját**
Osobní číslo: **C16506**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Struktura a vlastnosti tenkých vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

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

1. Zpracujte literární rešerši o struktuře a vlastnostech chalkogenidových skel na bázi Ge.
2. Vakuovým napařováním připravte tenké vrstvy 6 různých složení v tomto systému.
3. Studujte strukturu deponovaných vrstev a vliv expozice a teploty na jejich optické vlastnosti.
4. Studujte změny chemické odolnosti tenkých vrstev vyvolané expozicí polychromatickým zářením.
5. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

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. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2018

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu literatury.

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

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne:

Bc. Richard Kubját

Předně bych chtěl poděkovat vedoucímu mé práce panu prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za zajímavé téma této diplomové práce a také za vedení a pomoc, kterou mně a práci věnoval. Také velice děkuji Ing. Karlu Pálkovi a Ing. Stanislavu Šlangovi za vysvětlení a pomoc při experimentální části diplomové práce. Dále bych rád poděkoval rodině a přítelkyni za podporu po celou dobu studia.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá syntézou amorfních chalkogenidů a přípravou jejich tenkých vrstev. Syntetizováno bylo šest skel systému Ge-S-Se a byly připraveny jejich tenké vrstvy metodou vakuového napařování. EDX analýzou bylo studováno složení deponovaných vrstev. Byl studován vliv expozice a teploty na jejich strukturu a optické vlastnosti s využitím Ramanovy a UV/VIS spektroskopie. Dále byl studován vliv prehistorie tenkých vrstev na jejich chemickou odolnost vůči alkalickým leptacím lázním.

Klíčová slova: chalkogenidová skla, systém Ge-S-Se, tenké vrstvy, Ramanova spektroskopie, UV/VIS spektroskopie, selektivní leptání

Annotation

This Diploma Thesis deals with preparation of amorphous chalcogenides and preparation of their thin films. Six glasses of Ge-S-Se system were synthesized and their thin films were prepared by vacuum evaporation. Composition of the deposited thin films was studied by EDX analysis. The effect of exposure and annealing on their structure and optical properties was studied by Raman and UV/VIS spectroscopy. The influence of thin films prehistory on their chemical resistance to alkaline etching baths was studied.

Key words: chalcogenide glasses, system Ge-S-Se system, thin films, Raman spectroscopy, UV/VIS spectroscopy, selective etching

Obsah

Seznam zkratk	13
Úvod	15
1 Teoretická část	16
1.1 Struktura chalcogenidových skel	16
1.2 Popis a vlastnosti skla.....	17
1.2.1 Základní optické vlastnosti chalcogenidových skel	18
1.2.1.1 Optická propustnost.....	18
1.2.1.1.1 Oblast s nízkou hodnotou absorpce	20
1.2.1.1.2 Oblast se střední hodnotou absorpce.....	20
1.2.1.1.3 Oblast s vysokou hodnotou absorpce.....	21
1.2.1.2 Index lomu	22
1.2.2 Použití chalcogenidových skel.....	23
1.2.2.1 Záznamová média.....	24
1.2.2.2 Optické difrakční prvky	24
1.2.2.3 Xerografie (elektrofotografie)	24
1.2.2.4 Fotolitografie.....	25
1.2.2.5 Pevné elektrolyty.....	25
1.2.2.6 Iontově selektivní elektrody	26
1.3 Techniky depozice tenkých vrstev	26
1.3.1 Vakuové napařování.....	26
1.3.2 Naprašování (sputtering)	29
1.3.3 Nanášení z roztoku (spin coating)	30
1.4 Použité experimentální metody.....	31
1.4.1 Ramanova spektroskopie	31
1.4.1.1 Historie a podstata metody.....	31
1.4.1.2 Instrumentace Ramanovy spektroskopie	34
1.4.1.3 Nežádoucí luminiscence	35
1.4.2 UV-VIS spektroskopie	35
1.4.2.1 Úvod.....	35
1.4.2.2 Kvantitativní analýza.....	36
1.4.2.3 Kvalitativní analýza.....	38
1.4.2.4 Instrumentace UV/VIS spektroskopie.....	38
1.4.2.4.1 Jednopaprskový spektrometr	38
1.4.2.4.2 Dvoupaprskový spektrometr	39
1.4.3 EDX analýza	40
1.4.4 Leptání tenkých vrstev	41

1.5	Studium systému Ge-S-Se a podsystemů Ge-S, Ge-Se.....	42
1.5.1	Studium podsystemů Ge-S a Ge-Se.....	42
1.5.2	Studium systému Ge-S-Se.....	44
2	Experimentální část	46
2.1	Použité chemikálie	46
2.2	Postup čištění křemenných ampulí a podložních skel.....	47
2.3	Postup při syntéze skla	47
2.4	Příprava TV metodou vakuového napařování	48
2.5	Expozice a temperace tenkých vrstev	48
2.6	Uchovávání vzorků.....	48
2.7	Měření pomocí Ramanovy spektroskopie.....	49
2.8	Měření pomocí UV/VIS/NIR spektroskopie	49
2.9	Měření pomocí EDX analýzy.....	50
2.10	Leptání tenkých vrstev	50
3	Výsledky a diskuze.....	52
3.1	Výsledky EDX analýzy	52
3.2	Výsledky Ramanovy spektroskopie	54
3.3	Studium optických vlastností tenkých vrstev	58
3.4	Výsledky studia chemické odolnosti tenkých vrstev	64
4	Závěr	69
5	Seznam použité literatury	71

Seznam zkratek

<i>A</i>	Absorbance
Bulk	Objemové sklo
<i>c</i>	Rychlost světla ve vakuu (m/s), koncentrace (mol/dm ³)
CCD	Charge-coupled device, detektor
CON	Chemical Ordered Network, označuje model chemicky uspořádané mřížky
DAH	Dlouhovlnná absorpční hrana
DDCNa	Diethyldithiokarbamát sodný
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>d</i>	Tloušťka (cm)
EDA	Ethylendiamin
EDX	Energiově disperzní analýza
E_g^{opt}	Optická šířka zakázaného pásu (eV)
E_U	Urbachova energie (eV)
E_{WAT}	Energie slabého absorpčního chvostu (eV)
E_1, E_2	Energie molekul (eV)
FT	Fourierova transformace
<i>h</i>	Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s)
<i>hν</i>	Energie fotonu (eV)
<i>i</i>	Imaginární jednotka
<i>I</i>	Intenzita (W/m ²)
IČ	Infračervená oblast záření
<i>k</i>	Extinkční koeficient, řád interference
k_B	Boltzmannova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K ⁻¹)
KAH	Krátkovlnná absorpční hrana
KOH	Hydroxid draselný
<i>l</i>	Délka optické dráhy (cm)
MIR	Medium Infrared, střední infračervená oblast záření
<i>n</i>	Index lomu
n_r	Reální složka indexu lomu
n_r^*	Komplexní člen indexu lomu
n_{1150}	Index lomu při vlnové délce 1550 nm

n_{Ge}, n_{Se}	Atomové frakce germania a selenu
NIR	Near Infrared, blízká infračervená oblast záření
NaOH	Hydroxid sodný
NaS	Sulfid sodný
n-BuNH ₂	n-Buthylamin
n-PrNH ₂	n-Prophylamin
RF	Radiofrekvenční indukce
RCN	Random Covalent Network, označuje model náhodně uspořádané mřížky
(RNH ₂)	Aminy
T	Termodynamická teplota (K), transmitance
TV	Tenká vrstva
T_g	Teplota skelného přechodu (K)
UV/VIS	Ultraviolet and visible, ultrafialová a viditelná oblast záření
Virgin	Čerstvě napařená tenká vrstva
v	Rychlost světla v daném prostředí (m/s)
ν_0	Frekvence budícího záření (Hz)
ν_R	Frekvence rozptýleného záření (Hz)
ν_{exp}	Rychlost leptání exponované vrstvy (nm/s)
ν_{neexp}	Rychlost leptání exponované vrstvy (nm/s)
WAT	Slabý absorpční chvost
α_0	Preexponenciální faktor
$\alpha(h\nu)$	Absorpční koeficient ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
γ	Rozpouštěcí koeficient
γ, B_x	Materiálové konstanty
ε	Molární absorpční (extinkční) koeficient pro danou vlnovou délku
ε_r	Relativní permitivita
λ	Vlnová délka (nm)
μ_r	Relativní permeabilita

Úvod

Chalkogenidová skla jsou amorfni pevné látky na bázi síry, selenu nebo teluru, která jsou legovaná prvky III.A až V.A skupiny jako jsou germanium, arsen či antimon. Patří do kategorie optických materiálů, které jsou známy a studovány od poloviny šedesátých let dvacátého století. Tyto skla mají obvykle širokou oblast infračervené propustnosti, velký index lomu, vysokou optickou nelinearitu a obecně jsou stabilní vůči atmosférické vlhkosti. [1]

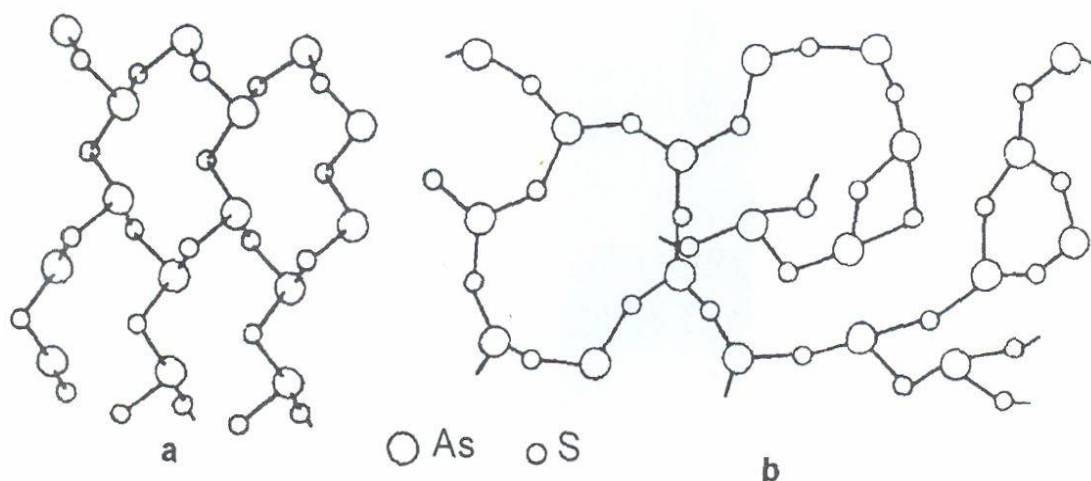
Tyto materiály mají širokou oblast použití. Mezi jejich největší využití patří infračervená optika, protože mají vysokou propustnost v této oblasti záření, jak již bylo zmíněno dříve. [6]

Amorfni chalkogenidy neustále přitahují pozornost, která je způsobena jejich obsáhlými možnostmi praktických aplikací a jako předmět vědeckých výzkumů. Vzhledem k širokému spektru fotochemických jevů jsou tyto materiály současnými a potenciálními kandidáty na použití v optoelektronice a fotonice (anorganické fotorezisty, optické senzory, vlnovody, záznamová média, obvody, mřížky a difrakční prvky pro různé aplikace). V posledních desetiletích jsou intenzivně studovány fotoindukované jevy v amorfniích filmech germaniových chalkogenidů. S ohledem na praktické využití nesmí tyto materiály obsahovat jedovatý arsen. [36]

1 Teoretická část

1.1 Struktura chalcogenidových skel

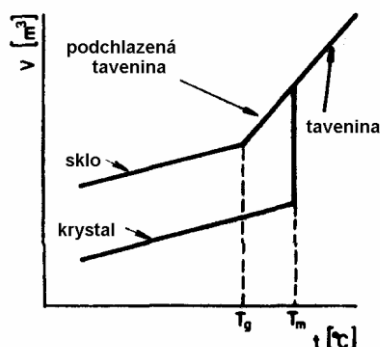
Pevné látky v přírodě nalezneme ve dvou stavech, a to krystalickém či amorfním. Krystalické a amorfní pevné látky se liší uspořádáním na krátkou a dlouhou vzdálenost. Krystalické látky jsou pravidelně uspořádány jak na krátkou, tak i dlouhou vzdálenost. Elementární stavební jednotka se periodicky opakuje a tvoří pravidelnou krystalickou síť. Naopak u amorfních látek nalezneme pouze uspořádání na krátkou vzdálenost, protože se mohou pravidelně uspořádat jen do vzdálenosti několika atomů, což lze pozorovat na obrázku 1. Látky amorfní a krystalické o stejném složení se díky jejich odlišné struktuře liší vlastnostmi. Typickým představitelem amorfních látek je sklo. [1]



Obrázek 1: Krystalická (a) a amorfní (b) struktura As_2S_3 a jejich uspořádání na krátkou a dlouhou vzdálenost [2]

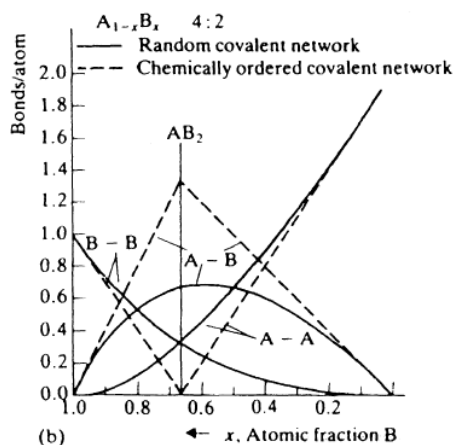
1.2 Popis a vlastnosti skla

Sklo je jedním z nejvýznamnějších představitelů amorfních pevných látek. Je to tuhá látka, která vzniká rychlým ochlazením taveniny. Rychlost chlazení je velmi důležitým aspektem vzniku amorfního skla. Při vysoké rychlosti chlazení nedochází k nukleaci a růstu jakýchkoliv krystalů. Také se tímto chlazením zamezí skokové změně objemu. Při teplotě skelné transformace T_g přechází podchlazená tavenina na sklo (obrázek 2). [1]



Obrázek 2: Vznik skla a krystalů chlazením taveniny v diagramu V/T [3]

Existují různé modely, pomocí kterých lze popsat amorfni skelnou strukturu. Příkladem těchto modelů jsou model náhodně uspořádané mřížky (random covalent network RCN model) a model chemicky uspořádané mřížky (chemical-ordered network CON model). (obrázek 3)



Obrázek 3: Model náhodně (—) a chemicky (---) uspořádané mřížky [4]

U modelu RCN se homopolární vazby (A-A, B-B) a vazby heteropolární (A-B) vyskytují se stejnou pravděpodobností. Díky tomuto modelu lze popsat amorfni tenké vrstvy, které se získají prudkým ochlazením par.

Je-li takto připravená vrstva temperována, může dojít ke změnám vazebných úhlů a k jinému uskupení vazeb. Takto změněný systém lze popsat pomocí modelu CON. Předpokládá se, že v tomto případě jsou heteropolární vazby (A-B) energeticky výhodnější než vazby homopolární. Tento model se používá k popisu struktury skel, která jsou připravena ochlazením taveniny nebo pro temperované tenké vrstvy. [4, 5]

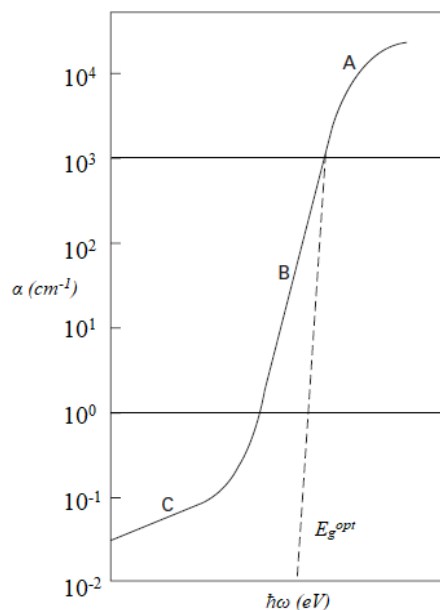
1.2.1 Základní optické vlastnosti chalkogenidových skel

1.2.1.1 Optická propustnost

Chalkogenidová skla jsou opticky propustná v širokém intervalu vlnových délek od viditelné oblasti (VIS) přes blízkou infračervenou oblast (NIR) až po střední infračervenou oblast (MIR). V oblasti krátkých vlnových délek mají chalkogenidová skla propustnost omezenou krátkovlnnou absorpční hranou (KAH), která se určuje pomocí optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} .

Chalkogenidová skla lze považovat za amorfni polovodiče s charakteristickou optickou šířkou zakázaného pásu E_g^{opt} . Fotony s energií přesahující tuto hodnotu excitují elektrony z valenčního do vodivostního pásu a vytváří páry elektron-díra. Šířka zakázaného pásu závisí na elektronické konfiguraci a uspořádání atomů v materiálu. U krystalických materiálů je uspořádání na dlouhou vzdálenost, což naznačuje ostře definovanou šířku zakázaného pásu, a prudké zvýšení absorpce při krátkých vlnových délkách. Nicméně kvůli poruchám způsobenými vadami krystalu, a hlavně teplotou, není E_g^{opt} ostře definována a krátkovlnná absorpční hrana je posunuta k delším vlnovým délkám. U amorfni formy stejného materiálu je přítomno uspořádání na krátkou vzdálenost. Krátkovlnná absorpční hrana se obvykle nachází v přibližně stejném rozsahu vlnových délek jako ve stejném krystalickém materiálu, ale je méně ostře definována a závisí více na vlnových délkách. U mnoha skel je E_g^{opt} posunuta k delším vlnovým délkám, tedy k nižším energiím.

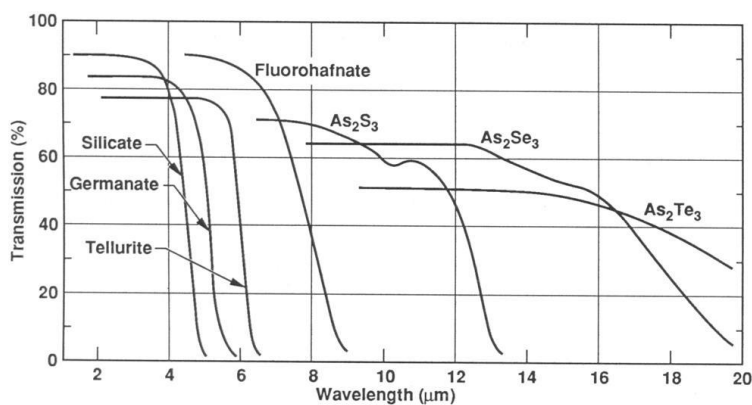
Obecně se krátkovlnná absorpční hrana charakterizuje třemi oblastmi označenými A, B, a C na obrázku 4. [6]



Obrázek 4: Krátkovlnná absorpční hrana s rozdělením oblastí dle absorpce

Tyto oblasti krátkovlnné absorpční hrany lze rozdělit dle toho, jak vznikají a dle intenzity absorpce (hodnoty absorpčního koeficientu α). Oblast A se nazývá mocninou částí krátkovlnné absorpční hrany s vysokou hodnotou absorpce ($\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$), kde dochází k přechodu elektronů mezi valenčním a vodivostním pásem. Oblast B se označuje jako Urbachova hrana se střední hodnotou absorpce ($10^0 \leq \alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$) a je exponenciálně rozšiřující se částí krátkovlnné absorpční hrany. Dochází zde k interakci mezi elektrony a fonony. Oblast C je pokračování exponenciální části s nízkou hodnotou absorpce ($\alpha \leq 10^0 \text{ cm}^{-1}$). [8, 9, 10]

Na druhé straně jsou absorpční spektra omezena tzv. dlouhovlnnou absorpční hranou (DAH). Čím vyšší molární hmotnost prvku, tím vyšší je vlnová délka DAH (obrázek 5).



Obrázek 5: Znázornění DAH pro některá oxidická a chalkogenidová skla [7]

1.2.1.1.1 Oblast s nízkou hodnotou absorpce

Oblast slabé absorpce se nazývá také slabým absorpčním chvostem (WAT), kde má absorpční koeficient hodnoty $\alpha \leq 10^0 \text{ cm}^{-1}$. Mechanismus absorpce v této části KAH není přesně znám, ale nejčastěji se objevují informace o absorpci na nositelích volného náboje. Přítomnost vlastních či nevlastních poruch může mít za následek vznik hladin uvnitř optického zakázaného pásu energií. Vlastní poruchou se rozumí porušení vazby a nevlastní poruchou jsou myšleny legující prvky či nechtěné příměsové nečistoty. Poruchy v látce tvoří lokalizované hladiny či pásy. Absorpce v této oblasti je tedy závislá na čistotě a na způsobu a podmínkách přípravy materiálu. Jak již bylo zmíněno dříve, jedná se o pokračování exponenciální části KAH, a proto lze absorpci popsat pomocí exponenciální funkce

$$\alpha(h\nu) = \exp\left(\frac{h\nu}{E_{WAT}}\right) \quad (1)$$

$\alpha(h\nu)$ označuje absorpční koeficient, $h\nu$ energii fotonu a E_{WAT} energii slabého absorpčního chvostu. [8, 9, 10]

1.2.1.1.2 Oblast se střední hodnotou absorpce

Oblast střední absorpce se nazývá Urbachovou hranou a absorpční koeficient nabývá hodnot $10^0 \leq \alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Také v této oblasti není přesně znám mechanismus vzniku a vysvětluje se nejčastěji jako interakce mezi elektrony a fonony, dále pomocí vnitřního mikro elektrického pole, ad. Tato oblast je taktéž exponenciální částí KAH a lze ji popsat exponenciální funkcí ve tvaru:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g^{opt}}{E_U}\right) \quad (2)$$

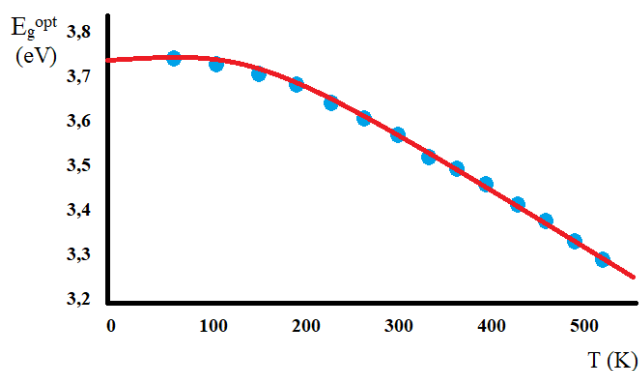
$\alpha(h\nu)$ označuje absorpční koeficient, $h\nu$ energii fotonu, α_0 preexponenciální faktor, E_g^{opt} optickou šířku zakázaného pásu a E_U Urbachovu energii.

Ve střední oblasti KAH je absorpční koeficient teplotně závislý a lze jej popsat vztahem:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(\frac{-\gamma(E_g^{opt} - h\nu)}{k_B T}\right) \quad (3)$$

$\alpha(h\nu)$ označuje absorpční koeficient, $h\nu$ energii fotonu, α_0 preexponenciální faktor, E_g^{opt} optickou šířku zakázaného pásu, γ materiálovou konstantu, k_B Boltzmannovu konstantu a T termodynamickou teplotu. [8, 9, 10, 11]

Hodnotu E_g^{opt} lze v tomto případě určit porovnáním naměřených dat při různých teplotách (obrázek 6).



Obrázek 6: Určení E_g^{opt} z průsečíků měření teplotní závislosti

1.2.1.1.3 Oblast s vysokou hodnotou absorpce

V oblasti vysoké absorpce nabývá absorpční koeficient hodnot $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Tato část KAH je pokračováním Urbachovy hrany a je mocninou částí. Lze popsat vztahem, který odvodil J. Tauc:

$$\alpha(h\nu) = \frac{B_x(h\nu - E_g^{opt})^2}{h\nu} \quad (4)$$

$\alpha(h\nu)$ označuje absorpční koeficient, $h\nu$ energii fotonu, E_g^{opt} optickou šířku zakázaného pásu a B_x materiálovou konstantu. [8, 9, 10, 12]

1.2.1.2 Index lomu

Index lomu n_r je další velmi důležitou fyzikální veličinou pro popis optických vlastností materiálů. Pomocí klasické definice se index lomu vyjadřuje poměrem rychlosti světla ve vakuu c ku rychlosti světla v daném prostředí v :

$$n_r = \frac{c}{v} \quad (5)$$

Prochází-li záření materiálem, který absorbuje část energie tohoto záření, používá se komplexní člen indexu lomu n_r^* :

$$n_r^* = n_r + ik \quad (6)$$

n_r označuje reálnou složku indexu lomu, i je imaginární jednotka a k extinkční koeficient, který je imaginární částí a slouží k popisu absorpce záření materiálem.

Pomocí Maxwellových rovnic lze vyjádřit komplexní člen indexu lomu jako:

$$n_r^* = \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \quad (7)$$

přičemž μ_r označuje relativní permeabilitu a ε_r relativní permitivitu prostředí.

U látek se slabým či žádným magnetickým polem se počítá s relativní permeabilitou rovnou 1 ($\mu_r = 1$) a vztah poté vypadá takto:

$$n^* = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (8)$$

Optickou absorpci lze popsat také pomocí absorpčního koeficientu $\alpha(h\nu)$ ze vztahu:

$$\alpha(h\nu) = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (9)$$

kde k je extinkční koeficient a λ je vlnová délka záření.

Reálná složka indexu lomu je spektrálně závislá na vlnové délce a k jejímu popisu slouží řada modelů. Nejčastěji je používán Cauchyho model, který vytvořil francouzský matematik Augustin Louis Cauchy v roce 1836. Tento model se používá u materiálů s normální disperzí,

což znamená, že index lomu klesá s rostoucí vlnovou délkou. Cauchyho model lze popsat vztahem:

$$n_r(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (10)$$

A , B , C jsou konstanty a λ je vlnová délka záření. [13, 14]

Chalkogenidová skla obecně mají vyšší indexy lomu než jiná skla v důsledku značného stupně polarizovatelnosti chalkogenních prvků. Index lomu chalkogenidových skel se může pohybovat od 2,2 (sulfidy germania a arsenu) až po 3,4 (skla s vysokým obsahem teluru). Obecně platí, že se zvyšující se atomovou hmotností prvku se index lomu zvyšuje (viz. tabulka 1). [6]

Glass	n_0
Ge ₂₅ Se ₇₅	2.7
Ge ₂₅ Se ₆₅ Te ₁₀	2.5
Ge ₂₈ Se ₆₀ Sb ₁₂	2.61
As ₄₀ Se ₆₀	2.78
As ₄₀ Se ₆₀	2.81
As ₃₉ Se ₆₁	2.81
As ₄₀ Se ₅₅ Cu ₅	2.93
As ₂₅ Se ₅₅ Te ₂₀	2.52
As ₄₀ S ₆₀	2.45
As ₄₀ S ₅₀ Se ₁₀	2.49
As ₄₀ S ₄₀ Se ₂₀	2.55
As ₄₀ S ₃₀ Se ₃₀	2.62
As ₄₀ S ₂₀ Se ₄₀	2.70
As ₄₀ S ₁₀ Se ₅₀	2.76

Tabulka 1: Porovnání hodnot indexů lomů u různých chalkogenidových skel [6]

1.2.2 Použití chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla ve formě objemových skel (tzv. bulk) či tenkých vrstev lze snadno připravit, čehož se využívá v řadě používaných i potencionálních technologických aplikacích. Využívá se především změny jejich fyzikálních a optických vlastností se změnou složení.

1.2.2.1 Záznamová média

U záznamových médií je využíváno fotoindukovaných změn optických či elektrických vlastností. Při záznamu se využívá záření laseru, při kterém dochází ke krystalizaci. Chalkogenidových skel se využívá zejména kvůli vysoké rozlišovací schopnosti, vysoké hustotě zápisu a také kvůli přípravě velkoplošných vrstev. Dnešní magnetická média mají rychlost čtení ve stovkách Mb/s. Oproti tomu je snaha vytvořit média z chalkogenidových skel, která mohou dosáhnout rychlosti čtení až v Gb/s.

V případě chalkogenidových materiálů se využívá přechodu mezi amorfni a krystalickou formou. Tyto stavy se liší elektrickým odporem, čehož se využívá při čtení dat. Stavy se označují binárními číslicemi (amorfni = 0, krystalický = 1).

Výhodou médií z chalkogenidů je jejich odolnost vůči záření, lze je opakovaně přepisovat, informace lze uchovávat velmi dlouhou dobu bez porušení a výroba není náročná. [5]

1.2.2.2 Optické difrakční prvky

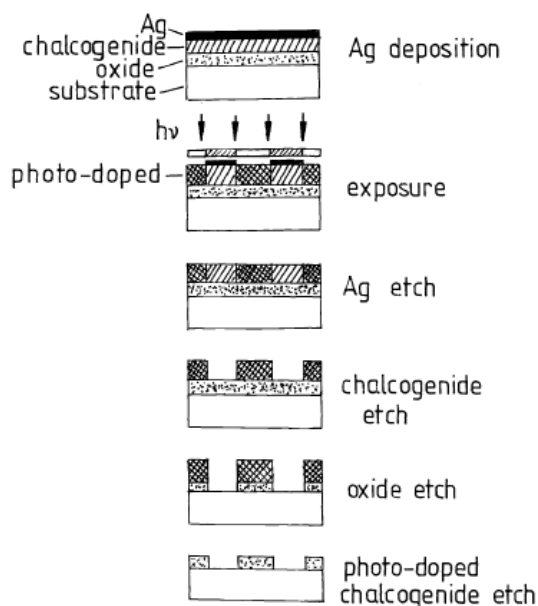
Oproti oxidickým sklům mají chalkogenidová skla ve struktuře těžké atomy síry, selenu či teluru. Jsou vysoce propustné v oblastech nízkého (NIR) a středního (MIR) infračerveného záření. Jak již bylo zmíněno dříve, mají oproti oxidickým sklům vyšší index lomu. Aplikace se právě proto zaměřují na oblast IČ spektra a využívají se pro výrobu čoček, mřížek, hranolů a jiných optických prvků. [5]

1.2.2.3 Xerografie (elektrofotografie)

V minulosti byla xerografie oblastí s nejrozšířenějším použitím amorfniých chalkogenidů. Aktivním fotoreceptorem je napařený tenký film α -selenu s malým obsahem arsenu či jiných prvků. Hlavním rysem xerografie je konverze optického obrazu na elektrostatický. Fotoreceptor se nabije na pozitivní povrchový potenciál a poté se vystaví záření, které se odráží od stránky papíru, který má být okopírován. Materiál fotoreceptoru musí být vysoce fotovodivý, musí obsahovat velké plochy bez defektů a také musí být mechanicky i chemicky inertní, jelikož se vystavuje intenzivnímu záření a vysokému náboji elektrického pole. Ačkoliv α -Se tyto požadavky splňuje, jeho relativní měkkost, toxicita a sklon ke krystalizaci vedla k použití jiných materiálů pro fotoreceptory jako je například α -Si. [4]

1.2.2.4 Fotolitografie

Chalkogenidové materiály jsou používány jako rezisty v řadě litografických aplikací, z nichž všechny využívají fotoindukovaných strukturálních změn. Ozáření tenkých vrstev dochází ke změnám jejich struktury a ke změnám charakteristiky leptání zejména v alkalických roztocích. Principem litografie je ozáření tenké vrstvy přes masku a následné leptání v leptací lázni. Rozlišují se dva typy leptání – negativní a pozitivní. Při negativním leptání se rozpouští neosvětlená část pod maskou, naopak při pozitivním leptání se rozpouští osvětlená část mimo masku. Na obrázku 7 je zobrazen princip fotolitografického procesu, při kterém je tenká vrstva chalkogenidového skla překryta vrstvou stříbra. Následně dochází k expozici přes masku a k odleptání stříbra a chalkogenidové vrstvy. [4]



Obrázek 7: Princip fotolitografického procesu [4]

1.2.2.5 Pevné elektrolyty

Obecně platí, že oxidová skla jsou spíše špatné iontové vodiče, ale je-li vyměněn kyslík za síru, dochází k výraznému zvýšení iontové vodivosti. Vodivost v těchto materiálech je téměř zcela způsobena transportem iontů. Při záměně síry za kyslík dochází souběžně k nárůstu dielektrické konstanty. Použití iontově vodivého sulfidu v primárních člancích (bateriích) řeší problémy s únikem tekutých elektrolytů. Další výhodou je schopnost vyrábět tenké vrstvy, což umožňuje vyrábět tenkovrstvé baterie do mikroelektronických obvodů. [4]

1.2.2.6 Iontově selektivní elektrody

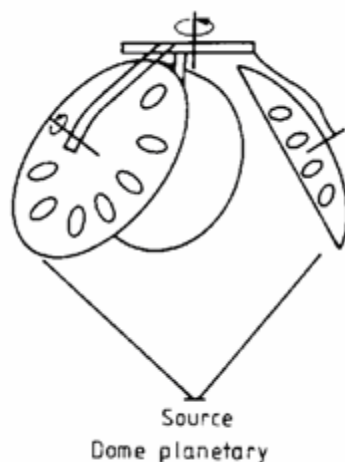
Dalším použitím jsou iontově selektivní elektrody, kde se používají chalkogenidová skla dopovaná vhodným kovem. Například As_2Se_3 s vhodným dopantem lze použít jako senzory pro měření iontů Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} nebo Cd^{2+} v roztoku. [4]

1.3 Techniky depozice tenkých vrstev

1.3.1 Vakuové napařování

Principem této metody je vypařování materiálu ve vakuu a jeho rychlá kondenzace na podložce, tzv. substrátu [15, 18]. Touto rychlou kondenzací nedochází ke vzniku krystalického stavu.

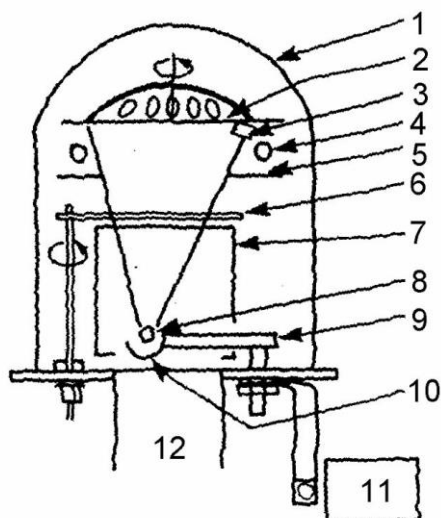
Důležitým aspektem této techniky je nutnost použití vysokého vakua (cca 10^{-5} Torr) v napařovací komoře, kterého se dosahuje pomocí rotační a difúzní vývěvy. Vysokým vakuem se mezi částicemi zajistí dostatečně velká střední volná dráha. Čím je vakuum vyšší, tím lze získat kvalitnější vrstvu. Dále je nutno použít velice čistý substrát (podložní skličko) bez jakýchkoliv nečistot jako je prach nebo mastnota. Substrát lze dočišťovat doutnavým výbojem přímo v aparatuře. Poté se musí odstranit absorbované plyny v aparatuře, čehož se docílí zahřevem na $400\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž dojde k odplynění a odstranění vodní páry. Následně se sleduje velikost částic odpařovaného materiálu. Částice nesmí být příliš malé, protože mohou vyskakovat z lodičky při zahřátí, ale nesmí být ani příliš velké, protože dochází ke špatnému kontaktu se stěnami lodičky a nerovnoměrnému tavení materiálu. Vhodný materiál k napařování musí být termicky stálý (oxidy, halidy, sulfidy, selenidy, telluridy). Nevhodným materiálem jsou sírany, dusičnany, fosforečnany, které se termicky rozkládají. Vhodná rychlost napařování je dalším aspektem, který je nutno sledovat. Při příliš velké rychlosti napařování může vznikat nerovnoměrná tenká vrstva. Toho lze docílit pomocí systému rotujících držáků substrátu. Nejběžněji používaným typem držáku je planetární systém (Obrázek 8). [15, 18]



Obrázek 8: Planetární systém s rotujícími kopulovitými držáky substrátů [17]

Planetární systém tvoří většinou tři rotující kopulovité držáky substrátu. Tyto držáky rotují ve dvou směrech, a to jako celý systém a také kolem své osy. Tímto se dosáhne rovnoměrné tloušťky vrstev na substrátech. Držáky jsou umístěny nad lodičkou s odpařovaným materiálem. Lodička je vyrobena z vhodného materiálu (W, Ta, Mo), který vydrží vysoké teploty.

Napařovaný materiál je umístěn do centra zařízení pro vakuové napařování (obrázek 9). Lodička se zahřívá nejčastěji odporovým záhřevem. Dalšími možnostmi dodání energie odpařovanému materiálu jsou RF indukce, bombardování elektrony či odpařování laserovým svazkem. [15, 18]



Obrázek 9: Schéma vakuové napařovačky

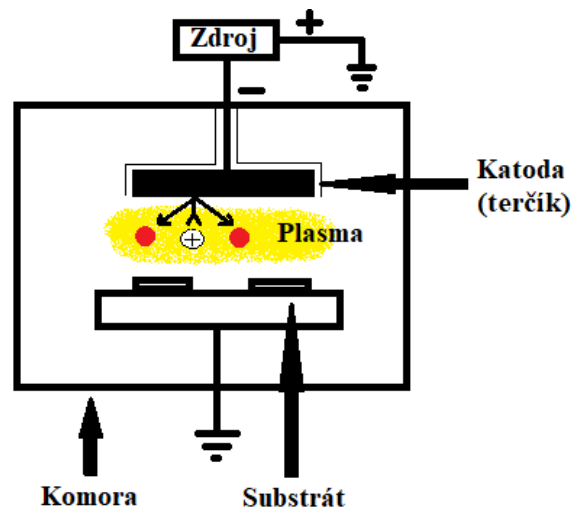
1 – zvon, 2 – držák substrátu, 3 – měření tloušťky pomocí krystalu křemíku, 4 – okno, 5, 7, 10 – štíty, 6 – závora, 8 – lodička se vzorkem, 9 – sběrnice, 11 – transformátor, 12 – vakuová pumpa [17]

Modifikací vakuového napařování je mžikové napařování, ve kterém se využívá kontinuálního přísunu předehřátého materiálu do aparatury. Dochází k okamžitému odpaření po kontaktu s lodičkou. Výhodou této metody je použití pro vícesložkové systémy, u kterých v ideálním případě dostáváme tenkou vrstvu o stejném složení jako odpařovaný materiál. [16]

Tloušťka napařené tenké vrstvy se měří oscilační metodou. Tato metoda je založena na přírůstku hmotnosti krystalu. Ten je umístěn ve vrchní části zvonu. Využívá se rozladování oscilátoru přírůstkem hmotnosti krystalu, kdy dochází ke změně kmitočtu oscilátoru. Citlivost oscilátoru se definuje jako hmotnost, která připadá na jednotkovou plochu krystalu a způsobuje změnu kmitočtu o 1 Hz. Z časové derivace rozdílového kmitočtu lze odvodit rychlost napařování a tím řídit celý proces. Problémem je posun frekvence oscilátoru s měnící se teplotou, proto je nutno krystal temperovat na určitou hodnotu. [15, 18]

1.3.2 Naprašování (sputtering)

Patří mezi nejběžnější metody přípravy tenkých vrstev. Naprašování je proces, při kterém je naprašovaný materiál ze zdroje (terčik), který je katodou, přenášen pomocí plazmy na podložku (substrát), který je anodou. Je potřeba vytvořit doutnavý výboj v plynu, kterým bývá argon. Materiál je poté rozprašován z katody při dopadu iontů Ar^+ , které jsou urychleny elektrickým polem o napětí několika stovek až tisíců voltů. Dopadem iontů Ar^+ na katodu dochází k vyražení atomů, které jsou poté urychleny polem na substrát, která je anodou.



Obrázek 10: Schéma naprašování

Dopadající ionty mají energii několika desítek až stovek elektronvoltů. Některé z iontů mají tak velkou energii, že pronikají povrchem substrátu do hloubky několika atomových vrstev. V důsledku toho má tato metoda velice dobrou adhezi.

Naprašování je konkurenční proces pro napařování. Dává lepší a homogennější vrstvy, reprodukovatelnější hodnoty odporu a hodnoty odporu u rezistorů. Je to vhodná metoda pro materiály s vysokým bodem tání jako jsou složité oxidy kovů či slitiny, kdy u napařování dochází k rozkladu. Nevýhodou jsou vyšší pořizovací a provozní náklady.

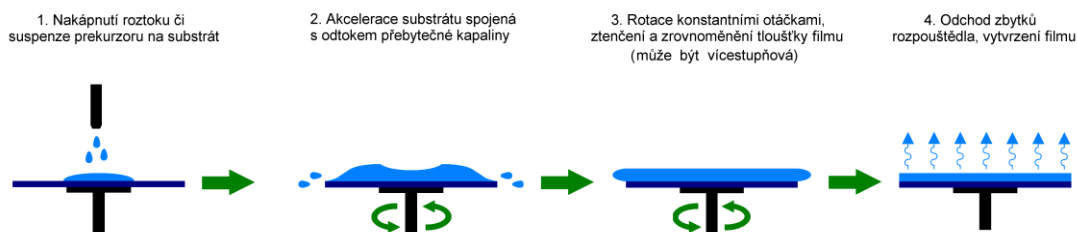
Účinnost naprašování je nízká, protože cca 90 % dodané energie přechází na teplo. Při špatném přestupu tepla mezi anodou, držákem substrátu a substrátem dochází k zahřívání podložky na vysoké teploty (250-300 °C).

Planární magnetronové naprašování používá smyčku magnetického pole, čímž dochází k omezení a stlačení oblasti plazmy. Díky kombinaci elektrického a magnetického pole se elektrony pohybují po šroubovici, čímž se zvyšuje pravděpodobnost srážky s atomy plynu. Plazma je tedy hustší a tok iontů z katody je větší, což zvyšuje naprašovací rychlost.

Reaktivní naprašování využívá malého množství kyslíku nebo dusíku, které se napouští do reakčního prostoru. Reakcí atomů terčů s těmito plyny se původní materiál mění na oxid či nitrid. [15]

1.3.3 Nanášení z roztoku (spin coating)

Je to metoda nanášení tenkovrstvých filmů z roztoků nebo suspenzí. Látka, ze které chceme vytvořit tenkou vrstvu, se rozpustí ve vhodném rozpouštědle. U chalcogenidových skel se používají aminy (RNH_2), ve kterých se chalcogenidy ochotně rozpouštějí. [19] Nejčastěji používanými aminy jsou $n\text{-BuNH}_2$ a $n\text{-PrNH}_2$. [20] Vhodné množství roztoku se kápne na substrát, který se vloží do spin-coateru (speciální odstředivky). Tato odstředivka zajistí rovnoměrné rozložení roztoku po celé ploše substrátu díky rotaci při konstantních otáčkách. Následuje odpaření rozpouštědla pomocí teploty čímž vzniká finální tenká vrstva.



Obrázek 11: Postup vytváření tenkých vrstev metodou spin coating [21]

Na výslednou tloušťku a kvalitu vrstvy má vliv úhlová rychlost, zrychlení a doba rotace substrátu. Také rychlost odvodu par při teplotě výrazně ovlivňuje jejich strukturu a vlastnosti.

Výhodou této metody je nízká technologická náročnost, nevýhodou je však velikost substrátu, na který lze nanést vrstvu stejné tloušťky. S rostoucí velikostí substrátu tato homogenita klesá.

Této metody se využívá ve fotolitografii (čištění, leptání, sušení, nanášení fotorezistů), optice (absorpční a antireflexní vrstvy), elektronice (vodivé a polovodivé vrstvy, LCD a OLED displeje), či záznamových médiích (CD, DVD, BD). [21]

1.4 Použité experimentální metody

1.4.1 Ramanova spektroskopie

1.4.1.1 Historie a podstata metody

Tato metoda patří mezi nedestruktivní metody vibrační molekulové spektrometrie. Principem metody je neelastický rozptyl, který prvně popsal sir Chandrasekhara Venkata Raman s jeho spolupracovníkem Krishnanem v roce 1928. V roce 1930 dostal Raman za svou práci Nobelovu cenu a tento obor spektroskopie byl pojmenován po něm. Ramanova spektroskopie se využívá k identifikaci látek, dále k určování jejich složení a také struktury. Tato metoda se používá při analýze pevných látek (kovy, keramické materiály, polymery, krystalické a amorfni látky), kapalin, plynů nebo biologických látek a mikroorganismů. [22, 23]

Podstatou Ramanova jevu je zářivý přechod mezi dvěma stacionárními stavy molekuly s energiemi E_1 a E_2 . Je vyvolaný interakcí se zářením o frekvenci ν_0 , což je frekvence budícího záření a h je Planckova konstanta.

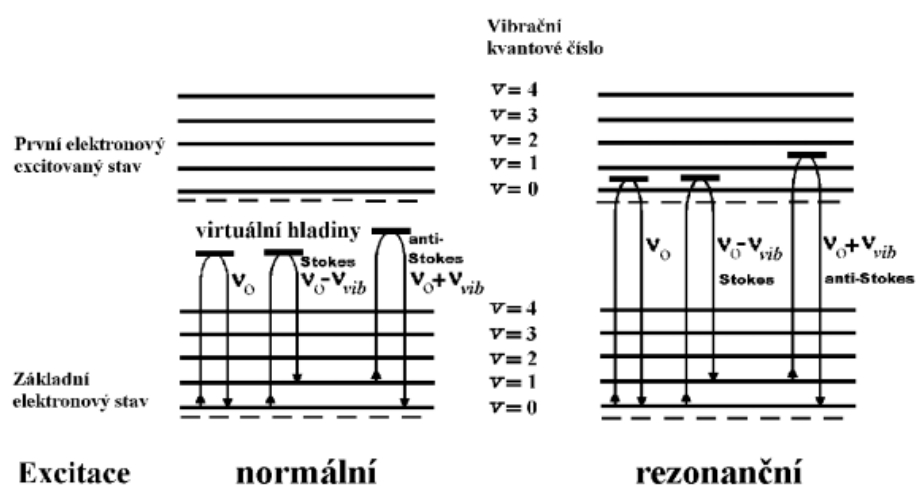
$$\nu_0 > |E_2 - E_1|/h \quad (11)$$

Zjednodušeně si tento efekt lze představit jako absorpci fotonu budícího záření molekulou a současnou emisí sekundárního fotonu. Musí být splněna podmínka zachování energie, kde ν_R je frekvence rozptýleného záření. [23]

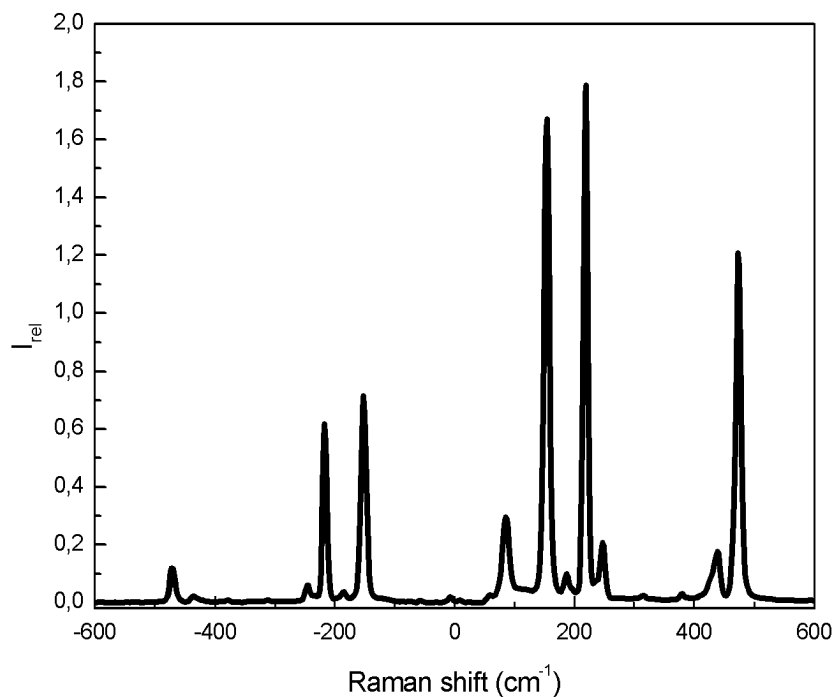
$$h\nu_R = h\nu_0 \pm (E_2 - E_1) \quad (12)$$

Při dopadu fotonů monochromatického svazku na vzorek dochází k rozptylu záření. Vstupující a rozptýlené záření má odlišnou vlnovou délku. Dochází k tomu v důsledku účasti vibračních přechodů v energetických stavech molekuly. Většina záření vzorkem projde, část fotonů (10^{-4}) se rozptýlí elasticky a vznikají Rayleighovy linie. Další část fotonů (10^{-8}) se rozptýlí neelasticky a interaguje se vzorkem. Vznikají anti-Stokesovy a Stokesovy linie, které charakterizují danou látku. Část fotonů se může absorbovat a dochází k fluorescenci. [23, 26]

- a) Stokesův rozptyl ($\nu' < \nu_0$)
 - o fotony mají po odrazu menší energii, než měly při dopadu na vzorek
 - o foton předá část energie molekule, zvýší se vibrační energie molekuly a sníží se energie fotonu, zvýší se vlnová délka odraženého fotonu
 - o těchto fotonů vzniká více, mají větší pásy ve spektru
- b) Rayleighův rozptyl ($\nu' = \nu_0$)
 - o fotony mají po odrazu stejnou energii, jakou měly při dopadu na vzorek
 - o neztrácí ani nepřijímají energii z molekuly
- c) Anti-Stokesův rozptyl ($\nu' > \nu_0$)
 - o fotony mají po odrazu větší energii, než měly při dopadu na vzorek
 - o foton přijme část energie molekuly, sníží se vibrační energie molekuly a zvýší se energie fotonu, sníží se vlnová délka odraženého fotonu
 - o těchto fotonů vzniká méně, mají menší pásy ve spektru



Obrázek 12: Schéma přechodů: Ramanův a Rayleighův rozptyl při normální a rezonanční excitaci [23]



Obrázek 13: Ramanovo spektrum síry [26]

Ramanova spektroskopie je komplementární vibrační spektroskopií k infračervené spektroskopii. Symetrické vibrace mají intenzivní pásy v Ramanově spektroskopii, ve které dochází ke změně polarizace molekuly a platí základní výběrové pravidlo Ramanovy spektroskopie.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

(13)

Naopak u IČ spektroskopie se sledují antisymetrické vibrace, kde dochází ke změně dipól momentu.

Výhoda Ramanovy spektroskopie vůči IČ spektroskopii je lineární závislost mezi výškou píku a koncentrací. Velkou výhodou je lehčí příprava vzorků, jsou zde minimální požadavky na úpravu vzorků. Další výhodou je možnost měření ve vodním prostředí a také použití skleněných nádob (H₂O a SiO₂ v IČ silně absorbují záření). [23]

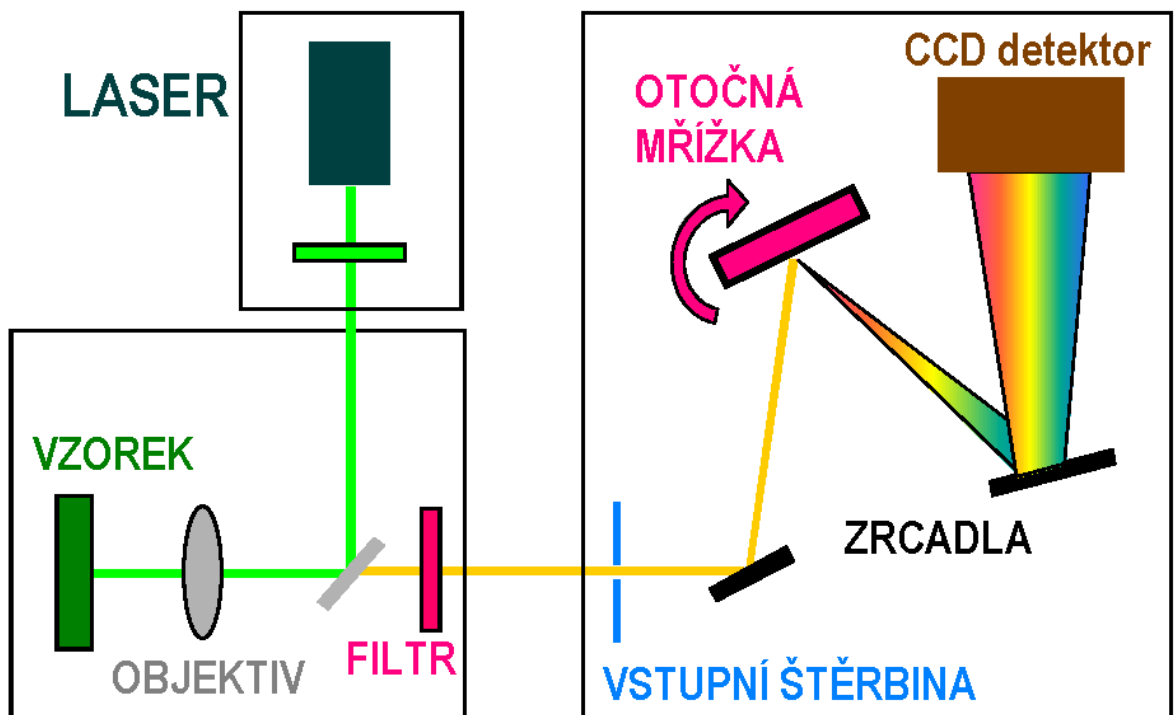
1.4.1.2 Instrumentace Ramanovy spektroskopie

Přístroje pro měření Ramanových spekter jsou vybaveny laserem o určité vlnové délce. Používají se lasery He-Ne (632,8 nm), diodové, nebo Ar⁺ či Kr⁺. Nejvíce používaným laserem je Nd-YAG laser s vlnovou délkou 1064 nm. S rostoucí vlnovou délkou laseru se musí také zvyšovat výkon, jelikož intenzita výrazně klesá se čtvrtou mocninou vlnové délky.

$$I \approx \frac{1}{\lambda^4}$$

(14)

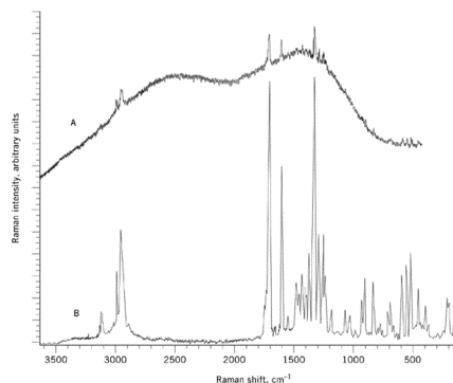
Dalšími součástmi spektrometrů jsou tzv. „notch“ filtry pro odstranění intenzivního Rayleighova rozptylu, monochromátory (otočné mřížky), soustava zrcadel a detektory (nejčastěji CCD).



Obrázek 14: Schéma Ramanova disperzního spektrometru [24]

1.4.1.3 Nežádoucí luminiscence

Problémem v Ramanově spektroskopii je možná nežádoucí luminiscence, ke které dochází při použití nízkých vlnových délek budícího záření. Ramanova spektra jsou poté překryta, jak lze pozorovat na obrázku 15.



Raman spectrum of theophylline-7-COOH where A corresponds to standard instrumentation using 514-nm excitation and B to Raman using 1064-nm excitation

Obrázek 15: Ramanovo spektrum theofylinu-7-COOH měřeného excitací při 514 nm (a) a 1064 nm (b) [26]

1.4.2 UV-VIS spektroskopie

1.4.2.1 Úvod

Je to metoda absorpční spektroskopie zabývající se měřením útlumu elektromagnetického záření absorbovaného látkou. Pro běžně používané spektrometry se rozsah této metody pohybuje od 190 nm v oblasti UV. Při vlnových délkách menších než 180 nm dochází k absorpci atmosférickými plyny. Ve speciálních spektrometrech lze měřit v atmosféře dusíku již od 175 nm. Pod 175 nm se lze dostat pouze při použití vakuových spektrometrů se speciálními zdroji světla. Maximální vlnová délka je obvykle určena detektorem. U většiny přístrojů lze měřit ve spektrálním rozsahu až do 3300 nm (blízká infračervená oblast NIR). Čím je vlnová délka kratší, tím je vyšší energie záření, což je uvedeno v tabulce 2. [25]

Spectral Region	Wavelength Range (nm)	Energy Range (cm^{-1})	Energy Range (eV)
Vacuum-UV	10–180	1×10^6 –56,000	120–6.9
UV	180–400	56,000–25,000	6.9–3.1
Visible	400–750	25,000–13,300	3.1–1.6
NIR	750–2,500	13,300–4,000	1.6–0.50
IR	2,500–25,000	4,000–400	0.50–0.050

Tabulka 2: Rozmezí vlnových délek a energií záření [25]

Využití UV/VIS spektroskopie ve výzkumu materiálů může být rozdělena do dvou hlavních kategorií. Za prvé je to kvantitativní měření analyzované látky v plynné, kapalně nebo pevné fázi. Za druhé lze charakterizovat optické a elektrické vlastnosti materiálu. [25]

1.4.2.2 Kvantitativní analýza

Kvantitativní měření se provádí při jedné vlnové délce a vychází z lineárního vztahu mezi absorbancí A a koncentrací absorbovaného materiálu c . V tomto případě platí Lambert-Beerův zákon.

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (15)$$

Kde ε ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) značí molární absorpční (extinkční) koeficient pro danou vlnovou délku a l je délka optické dráhy. Absorbance úzce souvisí s optickou propustností, tzv. transmittancí T .

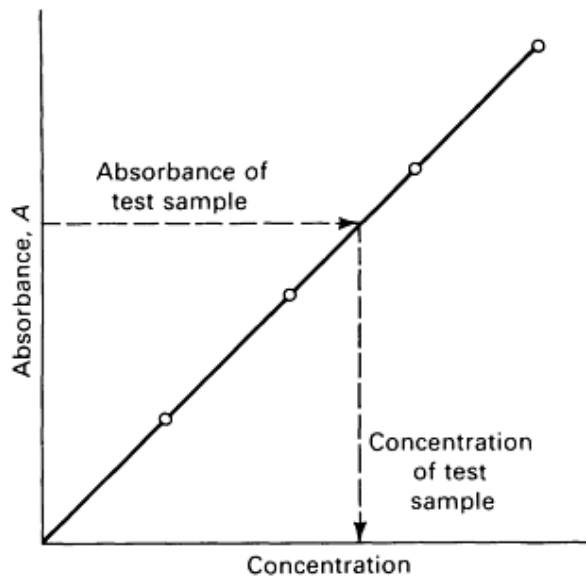
$$A = -\log T \quad (16)$$

Transmitance nabývá hodnot od 0 do 1. Při $T = 0$ prostředí světlo nepropouští vůbec a naopak při $T = 1$ prostředí propouští veškeré záření.

Při kvantitativní analýze je třeba použít monochromatické záření, konstantní délku kyvety, stejné rozpouštědlo v případě kapalných vzorků (vliv pH a teploty) a analytická koncentrace látky musí být rovna koncentraci její absorbující formy. Nejčastěji se pracuje při vlnové délce absorpčního maxima, kdy má absorpční koeficient ε nejvyšší hodnotu. Měří se v oblasti, kde se změnou koncentrace látky dochází k největší změně hodnoty transmittance T . Optimální jsou hodnoty $T = 0,15 - 0,65$, tj. $A = 0,2 - 0,8$. Pracuje-li se v roztoku, nesmí obsahovat plynné bubliny ani sraženiny a měl by mít konstantní teplotu.

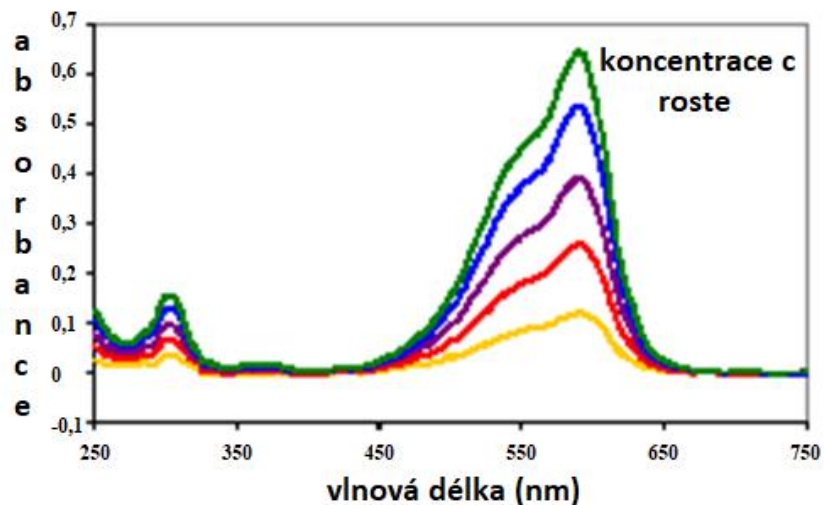
Při měření se používají kyvety, které v dané oblasti neabsorbují záření. Pro oblast UV se používají kyvety křemenné, ve viditelné oblasti poté skleněné či křemenné. V poslední řadě je nutné použít správné rozpouštělo. Například voda propouští záření od 200 nm, hexan od 190 nm a ethanol od 209 nm.

Využívá se metoda kalibrační křivky. Se zvyšující se koncentrací látky v roztoku se zvyšuje také absorbance. Použije se řada o známých koncentracích a změří se jejich absorbance. Po vytvoření kalibrační křivky se změří vzorek o neznámé koncentraci a dle jeho absorbance a dosazení do kalibrační křivky lze jeho koncentraci dopočítat. Na obrázku 16 lze pozorovat, jak taková kalibrační křivka vypadá. [26]



Obrázek 16: Kalibrační křivka při kvantitativní analýze neznámého vzorku [26]

Na obrázku 17 je vidět, jak se mění absorbance s rostoucí koncentrací látky ve vzorku.

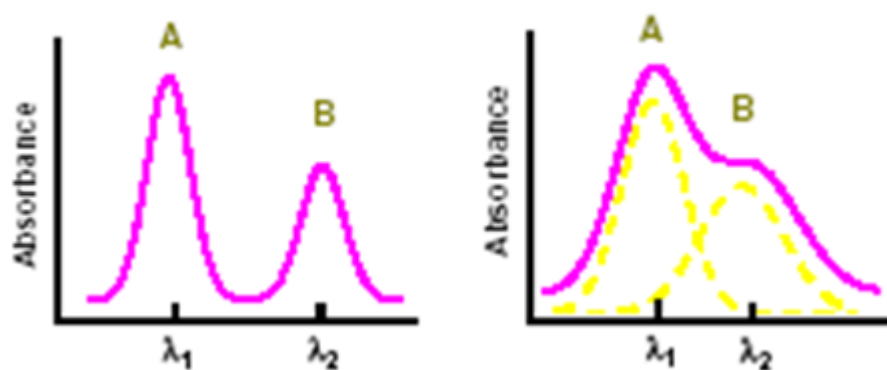


Obrázek 17: Změna absorbance látky s rostoucí koncentrací c [26]

U vícesložkových systémů má absorbance aditivní charakter. Výsledná absorbance je poté součtem příspěvků všech složek systému.

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = l \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c_i \quad (17)$$

Na obrázku 18 lze pozorovat, jak vypadá výsledné spektrum, jestliže se pásy jednotlivých složek A a B nepřekrývají, a pokud se překrývají.



Obrázek 18: Zobrazení spekter bez překrytí a s překrytím pásů složek A a B [26]

Mezi aplikace kvantitativní analýzy patří například kvantifikace složek, dopantů nebo defektů materiálů [27, 28], diagnostický nástroj při přípravě materiálů [29] nebo lze sledovat koncentrace reaktantů, produktů nebo prekurzorů během reakce [30].

1.4.2.3 Kvalitativní analýza

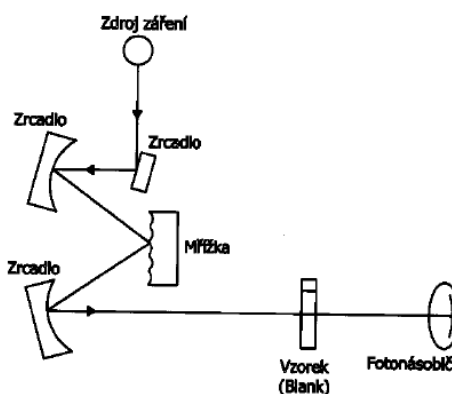
Energie UV/VIS fotonů je dostatečná k vybuzení elektronů do vyšších energetických stavů v molekulách materiálů, čehož se využívá k určení optických a elektrických vlastností materiálů [31]. Excitace elektronů v molekulách se obvykle vyskytuje v oblasti UV/VIS. Přenos však může nastat také z oblasti UV do NIR. Přestože jsou tyto přechody obvykle slabé, v některých případech se stávají důležitými.

1.4.2.4 Instrumentace UV/VIS spektroskopie

1.4.2.4.1 Jednopaprskový spektrometr

Nejjednodušší přístroje s jedním paprskem se nazývají kalorimetry. Měření mohou provádět při jedné či několika vlnových délkách a využívají LED světelné zdroje [8]. Zdroje

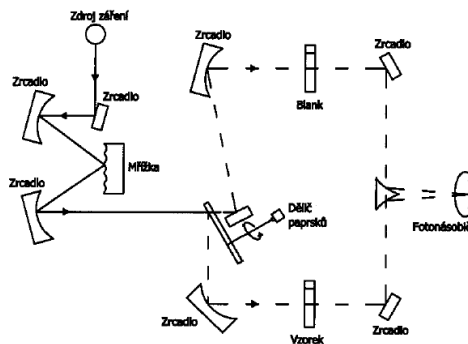
s jednou vlnovou délkou se používají pro měření absorpance a odrazivosti ve specializovaných fotometrických aplikacích. Při kvantitativním měření je nutno přístroj kalibrovat pro každý vzorek a danou vlnovou délku v rozsahu transmitance od 0 do 100 %. Přístroje jsou složeny ze zdroje záření, monochromátoru, vzorku a detektoru (fotonásobiče). Polychromatický paprsek se v monochromátoru odráží od řady zrcadel a mřížky, čímž vzniká paprsek jedné vlnové délky, který prochází vzorkem a je snímán detektorem, což lze pozorovat na obrázku 19. [25]



Obrázek 19: Zobrazení jednopaprskového spektrometru [26]

1.4.2.4.2 Dvoupaprskový spektrometr

Spektrometr s dvojitým paprskem značně zjednodušuje proces měření, protože využívá odděleného vzorku a referenčního vzorku. Tento spektrometr využívá dělič paprsků, který střídavě směřuje paprsek přes vzorek a referenční vzorek na detektor, což eliminuje výkyvy světelného zdroje. Díky eliminaci těchto výkyvů mají tyto přístroje tendenci mít nižší detekční limity pro kvantitativní měření. Dvoupaprsková konstrukce je častější u spektrometrů, které používají i NIR oblast záření. Přístroje jsou tvořeny ze zdroje záření, monochromátoru, děliče paprsků, zrcadel, vzorku, referenčního vzorku a detektoru. Schéma je uvedeno na obrázku 20. [25]



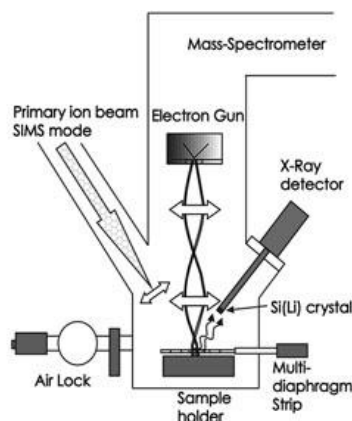
Obrázek 20: Schéma dvoupraskového spektrometru [26]

Jako zdroje pro UV oblast se využívají deuteriové lampy, pro VIS a NIR oblasti se používají halogenové nebo kryptonové lampy.

Detektory mohou být fotonky, fotonásobiče, polovodičové detektory nebo diodová pole. [26]

1.4.3 EDX analýza

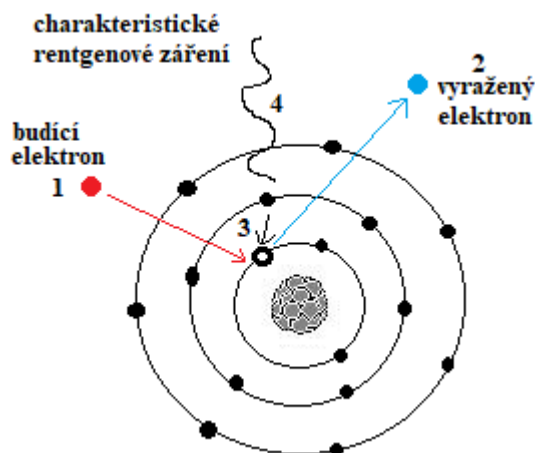
EDX analýza je energeticky disperzní rentgenová analýza (energy-dispersive X-ray). Pomocí této metody lze provést standardní kvantitativní analýzu většiny prvků periodické tabulky v koncentračním rozsahu od 0,1 až po 100 % s vysokou přesností. Experimentální chyba je menší než 1 %. [33, 34]



Obrázek 21: Schéma SIMS-EDX přístroje [34]

Tato metoda je založena na ozáření materiálu pomocí elektronů, při kterém vzniká rentgenové záření. Každý prvek má rozdílnou hodnotu energie rentgenového záření a díky tomu lze identifikovat složení vzorku.

Principem vzniku rentgenového záření je vyrazení elektronů z vnitřních energetických hladin atomů pomocí primárních elektronů budícího záření. Elektrony z vnitřních energetických hladin jsou nahrazeny elektrony z hladin vyšších a rozdíl energií se vyzáří jako charakteristické rentgenové záření, které je typické pro každý prvek. Princip je zobrazen na obrázku 22.



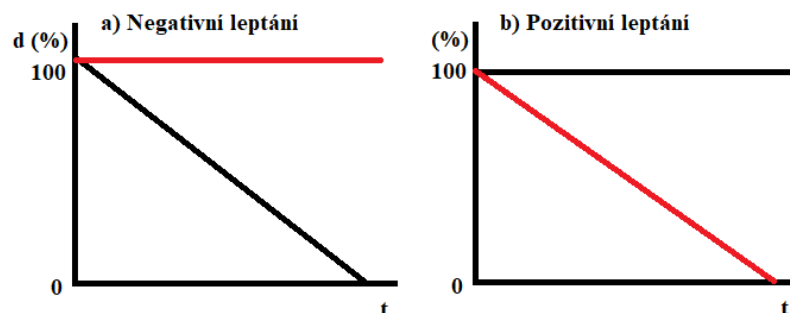
Obrázek 22: Vznik charakteristického rentgenového záření
 1 – budící elektron, 2 – vyražený elektron z vnitřní hladiny, 3 – přeskok elektronu z hladiny vnější na vnitřní, 4 – vyzáření charakteristického rentgenového záření

1.4.4 Leptání tenkých vrstev

Chalkogenidová skla jsou odolná vůči kyselinám, a tudíž se v nich nerozpouští. Naopak se dobře rozpouští v alkalických lázních. Expozicí tenkých vrstev chalkogenidů pomocí UV či halogenových lamp dochází ke změně rychlosti leptání. V ideálním případě dochází k selektivnímu leptání, přičemž vrstva neexponovaná se rozpouští a vrstva exponovaná nikoliv nebo naopak. Selektivitu lze vyjádřit pomocí veličiny, která se nazývá rozpouštěcí koeficient γ . Vyjadřuje se jako poměr rychlostí leptání vrstvy exponované a neexponované.

$$\gamma = \frac{v_{exp}}{v_{neexp}} \quad (18)$$

Existují dva typy leptání. Pozitivní leptání nastává v případě, je-li $\gamma > 1$, což znamená, že rychlost leptání exponované vrstvy je rychlejší než leptání vrstvy neexponované. Druhým typem je negativní leptání kde to probíhá naopak. Rozpouštěcí koeficient nabývá hodnot menších než 1 ($\gamma < 1$) a leptání neexponované vrstvy je rychlejší než vrstvy exponované. Oba typy leptání jsou zobrazeny na obrázku 23.



Obrázek 23: Negativní a pozitivní selektivní leptání
(— exponovaná vrstva, — neexponovaná vrstva)

Nejčastěji používanými lázněmi jsou organické i anorganické alkalické lázně. Mezi používané organické lázně patří nejčastěji aminy, jako jsou například ethylendiamin (EDA), prophylamin (PrNH_2) nebo butylamin (BuNH_2). Z anorganických alkalických lázní jsou nejčastěji používány hydroxid sodný (NaOH), hydroxid draselný (KOH), sulfid sodný (Na_2S), ad. [35]

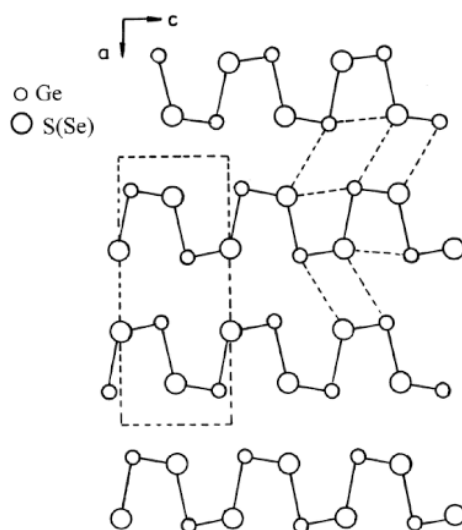
1.5 Studium systému Ge-S-Se a podsystémů Ge-S, Ge-Se

Systém Ge-S-Se se skládá z prvku IV. A skupiny (Ge) a prvků VI. A skupiny (S, Se). Tyto prvky tvoří nejčastěji tetraedrické uspořádání. Difrakčními metodami byly studovány amorfní materiály IV-VI. Tetraedrický úhel činí $109,47^\circ$, přičemž v materiálech AX_2 ($\text{A} = \text{Si, Ge; X} = \text{O, S, Se}$) mají oxidy úhel A-X-A větší nežli $109,47^\circ$ a naopak chalcogenidy tvoří úhly menší [4]. Atomy síry získají nejvýhodnější spojení, připojí-li se ke dvojnásobně koordinovanému atomu selenu a řetězce S-Se jsou zasítovány čtyřmi atomy germania. S nadbytkem síry v systému Ge-S-Se získávají atomy síry větší prostor pro přizpůsobení v důsledku menší velikosti atomů síry ve srovnání se selenem [37].

1.5.1 Studium podsystémů Ge-S a Ge-Se

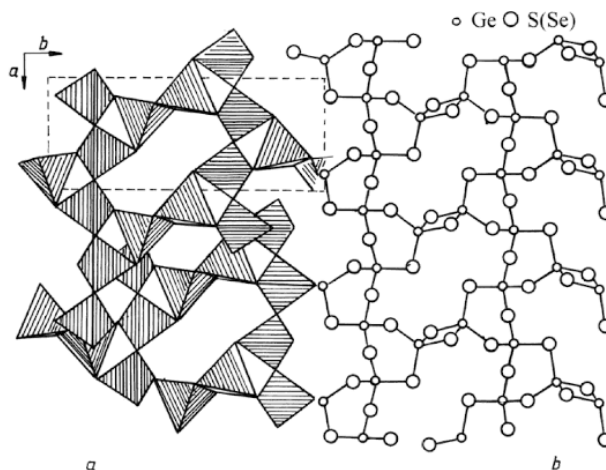
U systémů Ge-S a Ge-Se se setkáváme se dvěma sloučeninami GeS a GeS_2 , resp. GeSe a GeSe_2 . Germanium a atomy chalcogenu tvoří dvojité vrstvy. Atomy germania mají ve své vlastní dvojrůstvě tři sousedy a další tři sousedy vzdálené. Dva z těchto vzdálených sousedů patří do vlastní dvojrůstvy a jeden patří k sousední vrstvě.

Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno, že délka vazby GeS je 2,47 Å až 3,00 Å. Pro GeSe to jsou hodnoty v rozmezí od 2,56 Å do 3,37 Å. Valenční úhly v těchto sloučeninách jsou 91 ° až 96 ° (GeS) a 96 ° až 103 ° (GeSe). Hodnoty mřížkových konstant pro GeS jsou: $a = 4,30$ Å, $b = 3,65$ Å, $c = 10,45$. U GeSe jsou tyto hodnoty o něco vyšší: $a = 6,87$ Å, $b = 11,67$ Å, $c = 22,38$ Å. Obě sloučeniny krystalizují v kosočtverečné soustavě a mají čtyři mřížkové uzly.



Obrázek 24: Struktura GeS (GeSe) v rovině a-c [39]

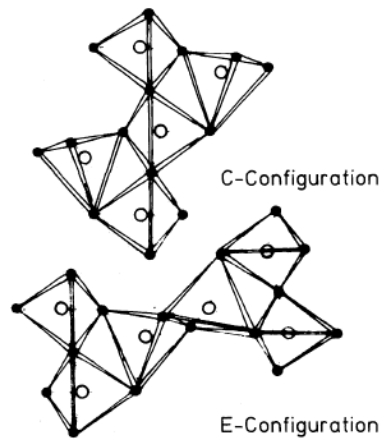
Struktura GeS_2 (GeSe_2) je tvořena převážně tetraedry GeS_4 (GeSe_4), přičemž je každý atom germania navázán na čtyři atomy chalkogenu (S, Se) a každý atom chalkogenu na dva atomy germania (obrázek 25).



Obrázek 25: Struktura GeS_2 (GeSe_2) v rovině a-b, a) GeS_4 (GeSe_4) tetraedr pod a nad rovinou, b) konfigurace vazeb mezi atomy z polohy nad rovinou [39]

Tetraedr GeS_4 je mírně deformován a valenční úhly činí 98° , 104° a 107° , přičemž jejich průměrná hodnota je 103° . Délka vazeb v GeS_4 je kratší než u GeS , jejich délka je $2,07 \text{ \AA}$ až $2,26 \text{ \AA}$. Podobná situace nastává u GeSe_4 .

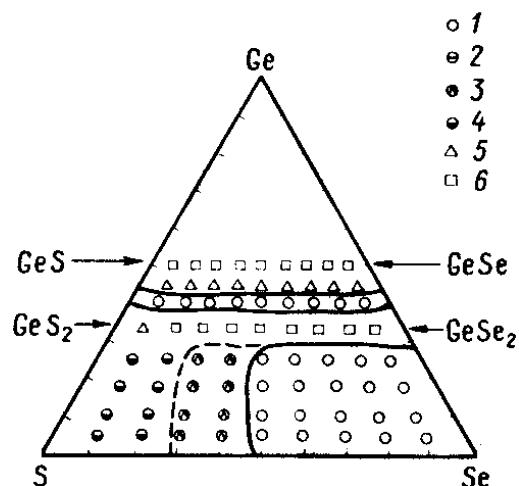
Existují dva typy strukturní konfigurace GeS_2 . Jeden obsahuje vrcholově sdílené tetraedry v řetězci (chain) a druhý hranově sdílené tetraedry spojující dva řetězce, což lze pozorovat na obrázku 26. [4, 39, 40, 41]



Obrázek 26: Vrcholově sdílené tetraedry v řetězci (C) a hranově sdílené tetraedry (E) systému GeX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) [4]

1.5.2 Studium systému Ge-S-Se

Oblast sklotvornosti tohoto systému je zobrazena na obrázku 27.



Obrázek 27: Oblast sklotvornosti systému Ge-S-Se

(1) Homogenní sklo, (2) dvě sklovité vrstvy, (3) sklo s krystalickými inkluzemi, (4) dvouvrstvé ingoty se spodní krystalickou vrstvou, (5) sklo-krystaly, (6) dvouvrstvé krystaly

V systému Ge-S-Se přiléhá jedna oblast sklotvornosti k binárnímu systému Ge-Se, ke kterému lze přidat až 50 at. % síry. Nahrazením více než poloviny selenu v Ge-Se za síru vede ke vzniku krystalických inkluzí ve skle. Další výměna selenu za síru, až po binární systém Ge-S, je doprovázena tvorbou skelných vrstev. Druhá úzká oblast sklotvornosti se objevuje u složení $\text{GeX}_{1,5}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$). Je-li obsah germania změněn o 3-5 at. %, tvoří se ve skle krystaly.

Se zvyšujícím se obsahem germania dochází ke zvyšování mikrotvrdosti. Když se ve sklech mění poměr síry se selenem, ale obsah germania zůstává konstantní, mikrotvrdost se mění nevýznamně. Malé změny s měnícím se složením se objevují také u indexů lomu n a dielektrických konstantách ϵ .

Composition of GeS_xSe_y		$d, \text{g/cm}^3$	$H, \text{kg/mm}^2$	n	ϵ
x	y				
<i>Large glass formation region</i>					
2	18	4.14	56	2.45	6.33
4	16	3.93	49	2.36	6.19
6	14	3.70	41	2.32	6.00
8	12	3.60	33	2.30	5.56
0.9	8.1	4.15	67	2.43	6.45
1.8	7.2	3.93	72	2.35	6.32
2.7	6.3	3.75	58	2.39	6.03
3.6	5.4	3.56	68	2.30	5.84
0.5	4.5	4.18	121	2.60	6.80
1.0	4.0	4.00	115	2.43	6.53
1.5	3.5	3.82	126	2.30	6.32
2.0	3.0	3.64	118	2.37	6.20
0.3	2.7	4.18	155	2.30	5.99
0.6	2.4	4.02	167	2.39	6.70
0.9	2.1	3.85	169	2.33	6.59
1.2	1.8	3.71	169	2.23	6.31

Tabulka 3: Vybrané vlastnosti systému GeS_xSe_y a jejich změny se změnou složení [38]

Amorfní sklo tohoto systému lze získat tavením v evakuovaných ampulích. Maximální teplota bezpečného tavení (při kterém je omezena možnost výbuchu) pro kompozice do 30 at. % germania lze určit z experimentálně stanoveného vztahu

$$T = 500 + 1500n_{\text{Ge}} + 30n_{\text{Se}} \quad (19)$$

kde n_{Ge} a n_{Se} jsou atomové frakce germania a selenu.

Zbývající složení lze syntetizovat při maximální teplotě 1000 °C. Skla systému Ge-S-Se mají dobrou přilnavost ke křemenu, takže mohou nastat potíže při odstraňování bulků z křemenných ampulí. [38]

2 Experimentální část

2.1 Použité chemikálie

Síra – předčištěná pomocí několikanásobné destilace na katedře anorganické chemie
KOAnCH FChT Univerzita Pardubice

Selen – abcr GmbH Germany

Germanium – abcr GmbH Germany, čistota 99,9999 %

Ethylendiamin – Penta, s. r. o, čistota p. a

Prophylamin – Penta, s. r. o, čistota p. a

Dimethylsulfoxid – Penta, s. r. o, čistota p. a

DDCNa – diethyldithiokarbamát sodný – Sigma Aldrich co., čistota 98 %

2.2 Postup čištění křemenných ampulí a podložních skel

Křemenné ampule sloužící k syntéze skla byly vyčištěny pomocí lučavky královské, ve které byly umístěny přes noc. Po vyjmutí ampulí z lučavky následovalo jejich opláchnutí ve vodě a následně v destilované vodě. Následné sušení ampulí probíhalo v sušárně při 100 °C.

K napařování tenkých vrstev byla použita podložní sklíčka, která je třeba zbavit mastnoty a nečistot. Toho se docílí čištěním umělohmotným kartáčem za použití saponátu. Při čištění bylo potřeba používat rukavice, aby nedocházelo ke kontaminaci sklíček mastnotou z prstů. Sklíčka bylo potřeba vydrhnout z obou dvou stran, aby došlo ke kompletnímu odstranění všech nečistot. Po vydrhnutí sklíček byla sklíčka vložena nejprve do destilované vody a poté do isopropylalkoholu, ve kterém byla zbavena vody. Dalším krokem bylo sušení v odstředivce, při kterém se odpařil isopropylalkohol. Sklíčka vyčištěna tímto postupem byla použita k napařování tenkých vrstev.

2.3 Postup při syntéze skla

Germanium, síra a selen polovodičové čistoty bylo nutno navážit v přesně daném stechiometrickém poměru s celkovou navázkou 10 gramů a vložit je do předem vyčištěných křemenných ampulí. Následovalo evakuování a zatavení ampulí při tlaku 10^{-3} Pa. Vzorky skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{70}\text{Se}_5$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}\text{Se}_{10}$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$ byly připraveny přímou syntézou prvků v kývavé odporové peci. Syntéza probíhala při teplotě 950 °C po dobu 32 hodin. Kývavého pohybu pece bylo využíváno kvůli rovnoměrnému promísení taveniny. Proces tavení byl ukončen opatrným vyndáním ampule z pece (evakuovaná ampule je nebezpečná, při špatném zacházení může dojít k implozi). Následně byla ampule s taveninou vložena do studené vody, kde dochází k rychlému ochlazení, čímž se zabrání krystalizaci taveniny.

2.4 Příprava TV metodou vakuového napařování

K přípravě tenkých vrstev o tloušťce 1000 nm systému Ge-S-Se byla použita metoda vakuového napařování (kapitola 1.3.1) v přístroji UP 858, který obsahuje rotující planetární nosiče substrátů (podložních sklíček). Uvnitř přístroje byl udržován tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa a napařování probíhalo při rychlosti přibližně $1,2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$. Vzorek skla o navážce 1,8 gramu byl umístěn do molybdenové lodičky, ze které se odpařoval pomocí odporového záhřevu. Výsledná tloušťka napařených vrstev byla měřena již při napařování metodou dynamického vážení pomocí křemenného krystalu, který je umístěn v horní části přístroje.

2.5 Expozice a temperace tenkých vrstev

Čerstvě napařené tenké vrstvy všech složení byly exponovány v atmosféře argonu, aby nedocházelo k oxidaci. V prvním případě bylo použito polychromatické záření halogenové lampy s filtrem odstraňujícím infračervené tepelné záření, aby nedocházelo k temperaci. Filtr bylo nutno ochlazovat ventilátorem, aby nedošlo k jeho prasknutí. V druhém případě byla k expozici použita UV lampa (365 nm, 137 mw/cm^2). Délka expozice byla v obou případech 1 hodina.

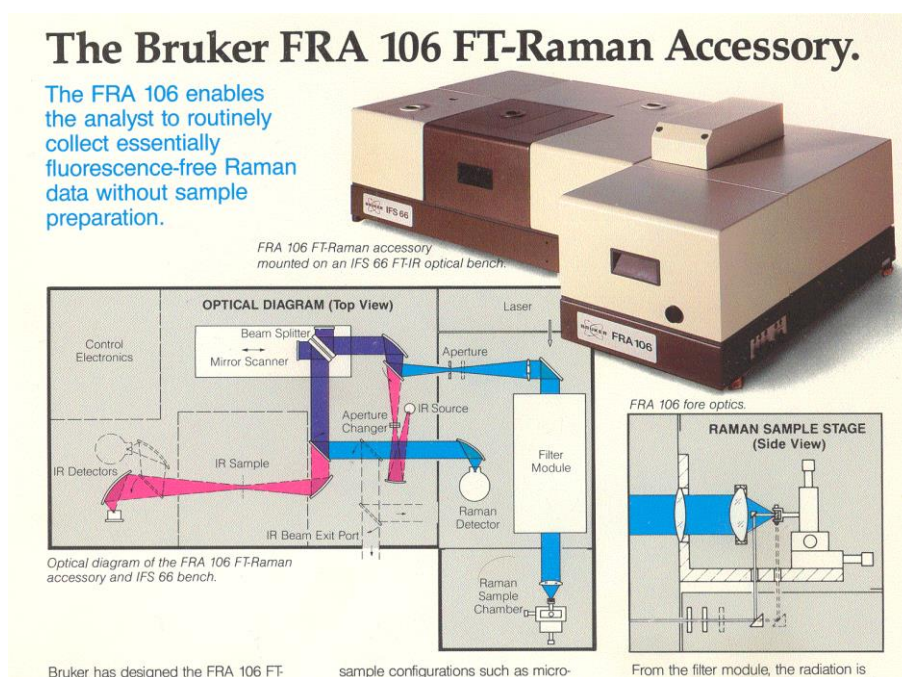
Temperací bylo taktéž nutno provádět v atmosféře argonu po dobu 1 hodiny. Všechna složení byla temperována pod teplotou skelného přechodu T_g a to na teploty $160 \text{ }^\circ\text{C}$ a $210 \text{ }^\circ\text{C}$. I když je tato teplota výrazně pod T_g , zařízení použité k temperaci nebylo schopno poskytnout vyšší teploty.

2.6 Uchovávání vzorků

Veškeré vzorky tenkých vrstev všech systémů bylo nutno uchovávat v exikátorech. Při vystavení vzorků na vzduchu a vlhkosti po delší dobu, docházelo k jejich degradaci.

2.7 Měření pomocí Ramanovy spektroskopie

Vzorky objemových skel (bulků) i všech tenkých vrstev byly studovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Ke studiu struktury byl využíván FT IR spektrometr IFS55 s nástavcem FRA106 od společnosti Bruker. Přístroj je vybaven Nd-YAG laserem s vlnovou délkou $\lambda = 1064$ nm. Veškeré vzorky byly seškrábány žiletkou a nekontaminovaný prášek byl umístěn do měřících pecek. Tyto pecky byly vloženy do spektrometru a měřeny při rozlišení 2 cm^{-1} , výkonu laseru 100-150 mW a průměrovány pomocí 200 skenů. Změřená spektra byla normována dle nejvyšších hodnot intenzit.



Obrázek 28: Spektrometr Bruker používaný při této práci

2.8 Měření pomocí UV/VIS/NIR spektroskopie

Optická propustnost vzorků tenkých vrstev byla měřena na dvoupaprskovém UV-VIS-NIR spektrometru UV3600 od společnosti Shimadzu. Měření probíhalo v rozsahu vlnových délek od 190 nm do 2500 nm. Z naměřených hodnot spektrální závislosti optické propustnosti v oblasti slabé, resp. žádné absorpce byly Swanepoelovou metodou stanoveny základní optické parametry jako jsou index lomu n a optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . Tato metoda je blíže popsána v [45]. Každý vzorek byl změřen třikrát a výsledné hodnoty indexu lomu n_{1550} při vlnové délce 1550 nm a hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} byly

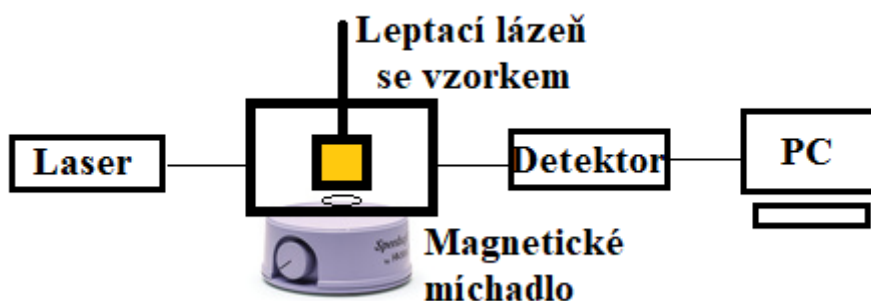
průměrovány. Dále byly určeny směrodatné odchylky od aritmetického průměru naměřených hodnot.

2.9 Měření pomocí EDX analýzy

K určení složení tenkých vrstev byla použita metoda energiově disperzní rentgenové analýzy EDX. Měření probíhala pomocí elektronového mikroskopu Lyra 3 od společnosti Tescan, který je vybaven EDX analyzátozem Aztec X-Max 20 od společnosti Oxford Instruments. Plocha vzorků byla 0,4 x 0,4 mm a urychlovací napětí použité při měření bylo stanoveno na 5 kV.

2.10 Leptání tenkých vrstev

Na obrázku je zobrazeno schéma zařízení, které bylo použito ke studiu kinetiky leptání tenkých vrstev.



Obrázek 29: Schéma leptací sestavy

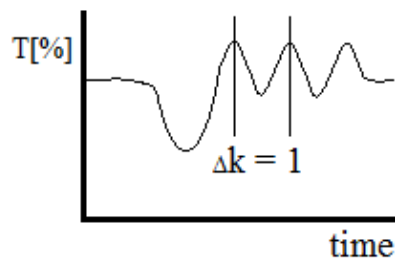
Kyveta s roztokem použitého rozpouštědla byla vložena do cely, která byla umístěna na magnetickém míchadle. Míchání sloužilo k promísení rozpouštědla při odleptávání vrstvy. Do kyvet s roztoky rozpouštědel byly poté vloženy vzorky tenkých vrstev a následovalo leptání. Skrz kyvetu se vzorky procházel paprsek monochromatického světla, který byl snímán pomocí detektoru. Při leptání tenké vrstvy docházelo k jejímu ztenčení a tím se měnila také intenzita prošlého záření s časem. Na obrázku časové změny optické propustnosti lze pozorovat interferenční maxima a minima, přičemž tato maxima vznikají, splní-li se podmínka

$$2nd = k\lambda \quad (20)$$

kde n je index lomu, d je okamžitá tloušťka, k je řád interference a λ je vlnová délka monochromatického záření, které prochází vzorkem. Je-li čas mezi dvěma sousedními maximy roven jedné ($\Delta k = 1$), pak se tloušťka vrstvy zmenšila o Δd .

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2n} \quad (21)$$

Známe-li hodnoty indexu lomu n a vlnové délky λ , lze sestavit křivku kinetiky leptání.



Obrázek 30: Závislost změny optické propustnosti s časem

3 Výsledky a diskuze

Tato diplomová práce se zabývá syntézou objemových chalkogenidových skel (dále bulk) systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$), přípravou tenkých vrstev, charakterizací struktury a optických vlastností jejich tenkých vrstev a vlivem expozice a teploty na tyto vlastnosti. Rovněž byla studována chemická odolnost tenkých vrstev a jejich změn vyvolaných expozicí polychromním zářením halogenové lampy.

Objemové vzorky byly připraveny přímou syntézou z prvků a tenké vrstvy o tloušťce 1000 nm byly deponovány metodou vakuového napařování, přičemž tloušťka byla měřena v průběhu napařování metodou dynamického vážení. Část čerstvě napařených tenkých vrstev (dále virgin vrstvy) byla exponována UV lampou a část polychromatickým zářením halogenové lampy. Obě expozice probíhaly v atmosféře Ar po dobu 1 hodiny. Další část čerstvě napařených tenkých vrstev byla temperována na teploty 160 °C a 210 °C (maximální teplota možná dosáhnout použitým zařízením) v atmosféře Ar po dobu 1 hodiny.

U takto připravených vzorků tenkých vrstev všech prehistorií bylo studováno jejich reálné složení pomocí EDX analýzy, struktura pomocí Ramanovy spektroskopie, optické vlastnosti pomocí UV/VIS spektroskopie a v poslední části byla studována chemická odolnost vůči alkalickým leptacím lázním.

3.1 Výsledky EDX analýzy

EDX analýza byla použita ke kontrole reálného složení tenkých vrstev všech studovaných složení. Bylo porovnáváno reálné složení vzorků čerstvě napařených vrstev s teoretickým složením připravených objemových skel, ze kterých byly vrstvy připraveny vakuovým napařováním, při kterém může dojít zejména u složitějších ternárních složení k odchylkám ve složení. Dále byly změřeny vzorky exponované UV zářením. Expozice tímto „tvrdším“ zářením může snadno indukovat oxidaci, příp. hydrolyzu exponovaných tenkých vrstev. Dále byl sledován vliv teploty na 160 °C a 210 °C na chemické složení tenkých vrstev. Všechny EDX analýzy byly provedeny na čerstvě napařených vzorcích, resp. exponovaných anebo temperovaných ihned po provedených operacích.

Bylo zjištěno, že obsah Se ve složení tenkých vrstev je prakticky identický s teoretickým obsahem (odchylky maximálně do 1 %). Nicméně skutečný obsah Ge v tenkých vrstvách všech studovaných složení byl o 2-5 % vyšší na úkor S u vrstev všech studovaných složení (tabulka 4). Tento jev lze vysvětlit tím, že při vakuovém napařování vrstev tohoto ternárního systému se přednostně odpařují těkavější frakce s vysokým obsahem S, o kterou je pak ochuzena vrchní část tenké vrstvy. Tenké vrstvy měly tloušťku 1000 nm, nicméně při použitím napětí (5 kV) dává EDX analýza informaci o složení do hloubky cca 200 nm.

Ge ₂₅ S ₇₅	virgin	UV	T 160 °C	T 210 °C
Ge (%)	28,93	29,07	28,78	29,04
S (%)	71,07	70,93	71,22	70,96
Se (%)	0	0	0	0
Ge ₂₅ S ₇₀ S ₅	virgin	UV	T 160 °C	T 210 °C
Ge (%)	29,81	29,69	29,55	29,73
S (%)	65,11	65,25	65,26	65,07
Se (%)	5,08	5,06	5,2	5,2
Ge ₂₅ S ₆₅ Se ₁₀	virgin	UV	T 160 °C	T 210 °C
Ge (%)	29,02	29,01	29,42	29,54
S (%)	60,87	60,98	60,14	59,82
Se (%)	10,11	10,01	10,44	10,63
Ge ₂₅ S ₆₀ Se ₁₅	virgin	UV	T 160 °C	T 210 °C
Ge (%)	29,43	29,12	28,65	28,52
S (%)	55,12	55,78	56,07	56,21
Se (%)	15,45	15,1	15,28	15,27
Ge ₂₅ S ₅₅ Se ₂₀	virgin	UV	T 160 °C	T 210 °C
Ge (%)	27,59	28,22	27,5	27,98
S (%)	52,22	51,18	52,31	51,75
Se (%)	20,19	20,59	20,19	20,29
Ge ₂₅ S ₅₀ Se ₂₅	virgin	UV	T 160 °C	T 210 °C
Ge (%)	27,45	27,32	28,69	27,92
S (%)	47,28	47,4	45,03	46,29
Se (%)	25,27	25,28	26,28	25,79

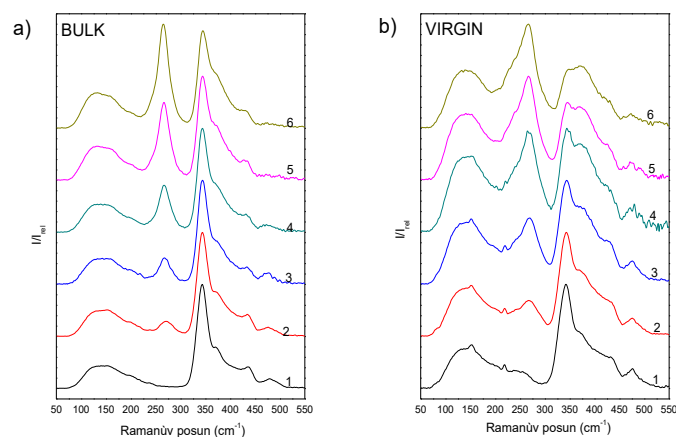
Tabulka 4: Výsledky EDX analýzy tenkých čerstvě napařených (virgin) vrstev systému Ge₂₅S_{75-x}Se_x (x = 0, 5, 10, 15, 20, 25) a po jejich expozici UV lampou (UV), respektive teploty na v tabulce uvedené teploty

3.2 Výsledky Ramanovy spektroskopie

Metodou Ramanovy spektroskopie byla studována struktura bulků a tenkých vrstev všech složení s různou prehistorií. Na obrázcích 31, 32 a 33 jsou uvedeny kompoziční závislosti Ramanových spekter. Pro větší přehlednost získaných výsledků vlivu expozice a teploty na strukturu tenkých vrstev konkrétních studovaných složení jsou zobrazena (obrázek 34) Ramanova spektra bulků a různě opracovaných tenkých vrstev, která jsou seřazena dle jejich složení.

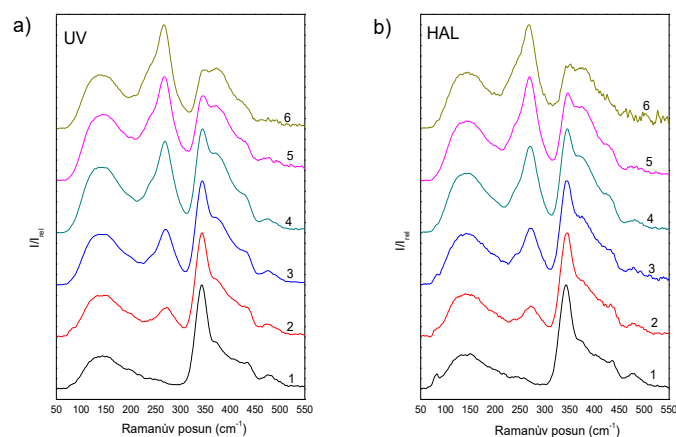
V Ramanových spektrech bulkových vzorků systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ je nejintenzivnější pás při 340 cm^{-1} , který odpovídá vrcholově vázanému tetraedru $\text{GeS}_{4/2}$ [42, 43]. S rostoucím obsahem Se narůstá intenzita pásu s maximem při 270 cm^{-1} . S největší pravděpodobností se jedná o pásy odpovídající přítomnosti smíšených tetraedrů GeS_3Se ([43] uvádí polohu maxima při 270 cm^{-1}). Případně u vzorků s vyšším obsahem Se by se mohlo jednat o $\text{GeSe}_{4/2}$ ([42] uvádí polohu maxima při 275 cm^{-1}) nebo Se_n řetězce ([42] uvádí polohu maxima při 265 cm^{-1}). Další pásy jsou pozorovány při 370 cm^{-1} a 440 cm^{-1} , které odpovídají hranově vázaným tetraedrům $\text{GeS}_{4/2}$ [42, 43, 44]. S rostoucím obsahem Se ve složení bulků klesá intenzita pásu při 475 cm^{-1} , který odpovídá kruhům S_8 [42]. U bulků s vysokým obsahem Se ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$) je existence těchto kruhů zcela potlačena (obrázek 31a).

U vzorků virgin vrstev dochází se zvyšujícím se obsahem Se k poklesu intenzity vazeb vrcholově vázaného tetraedru $\text{GeS}_{4/2}$ (340 cm^{-1}) a naopak nárůstu intenzity hranově vázaných tetraedrů $\text{GeS}_{4/2}$ (370 cm^{-1}). Obsah S se zmenšuje na úkor Se, a proto ve struktuře dochází k přeskupení stranově vázaných tetraedrů $\text{GeS}_{4/2}$ na tetraedry hranově vázané. S rostoucím obsahem Se opět dochází ke zvýšení intenzity pásu při 270 cm^{-1} (obrázek 31b). Obtížnost přiřazení tohoto pásu smíšeným tetraedrům GeS_3Se , resp. $\text{GeSe}_{4/2}$ nebo Se_n řetězcům jsme diskutovali již v předchozím odstavci.



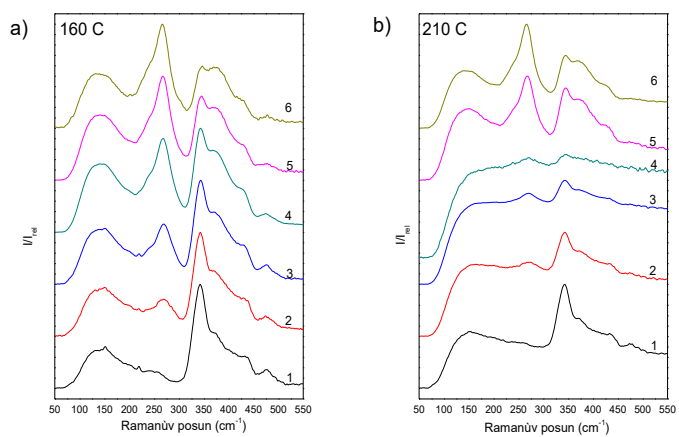
Obrázek 31: Ramanova spektra vzorků bulk (a) a virgin (b) studovaných složení
 1 – $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, 2 – $\text{Ge}_{25}\text{S}_{70}\text{Se}_5$, 3 – $\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}\text{Se}_{10}$, 4 - $\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$, 5 - $\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$, 6 - $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$

Expozicí (obrázek 32) ani teplotací (obrázek 33) nedocházelo k výraznějším změnám ve spektrech všech studovaných složení. Z uvedeného vyplývá, že expozicí ani teplotací na teploty do 160 °C se nemění uspořádání na krátkou vzdálenost.



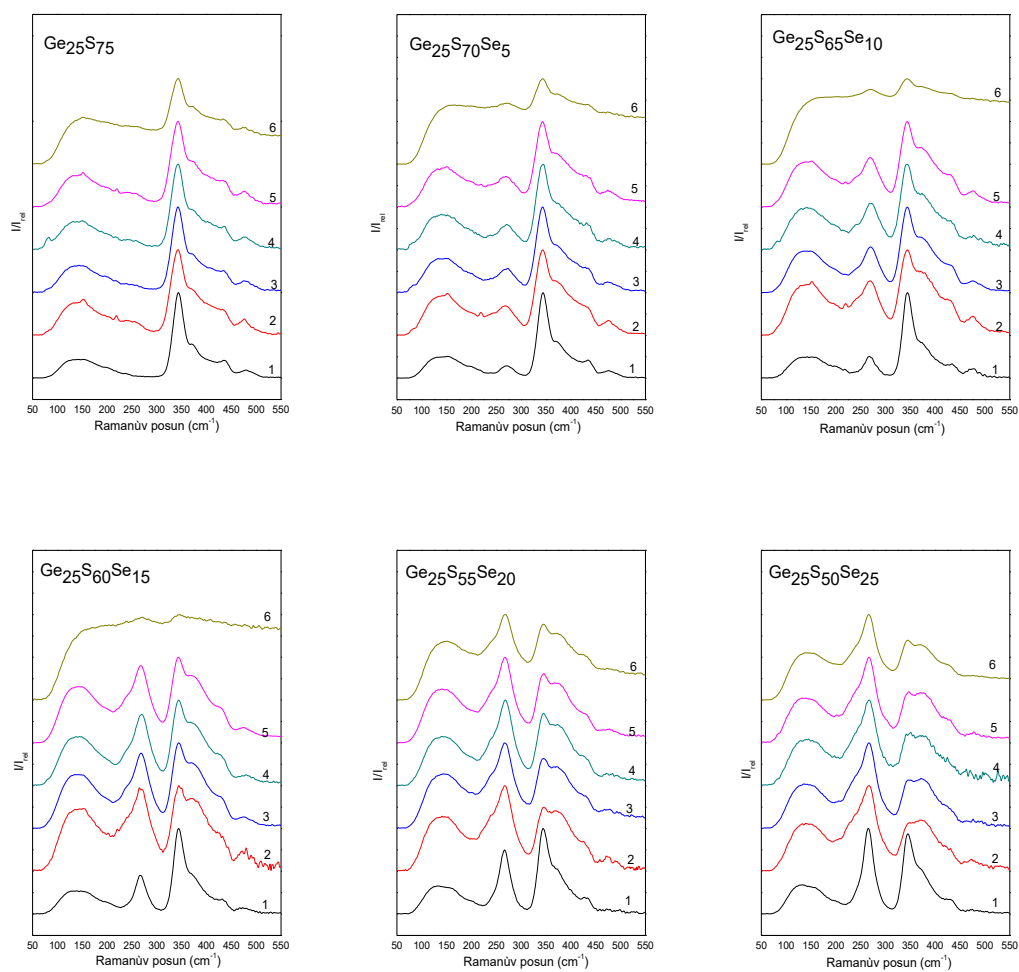
Obrázek 32: Ramanova spektra vzorků exponovaných pomocí UV (a)
 a halogenové lampy (b) (60 min, Ar)
 1 – $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, 2 – $\text{Ge}_{25}\text{S}_{70}\text{Se}_5$, 3 – $\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}\text{Se}_{10}$, 4 - $\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$, 5 - $\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$, 6 - $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$

Při teplotaci na 210 °C dochází zřejmě k růstu koncentrace defektních stavů, na kterých může docházet k luminiscenčním jevům, což má za následek zhoršení spekter. Defektní stavy jsou zřejmě spojené s přítomností S, neboť u vrstev s nižším obsahem S (složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$) k luminiscenčním efektům nedochází a spektra i takto zpracovaných vrstev jsou kvalitní (obrázek 33b).



Obrázek 33: Ramanova spektra vzorků temperovaných na 160 °C (a) a 210 °C (b)
(60 min, Ar)

1 – Ge₂₅S₇₅, 2 – Ge₂₅S₇₀Se₅, 3 – Ge₂₅S₆₅Se₁₀, 4 - Ge₂₅S₆₀Se₁₅, 5 - Ge₂₅S₅₅Se₂₀, 6 - Ge₂₅S₅₀Se₂₅



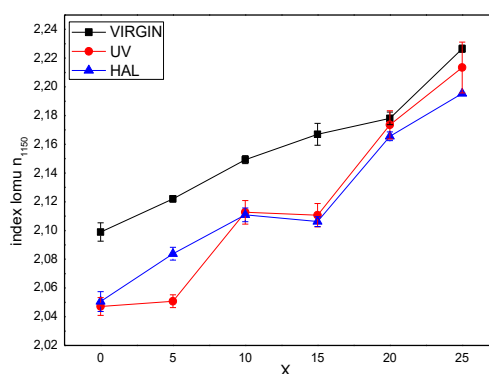
Obrázek 34: Ramanova spektra studovaných složení systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$
 1 – bulk, 2 – virgin, 3 – expozice UV lampou, 4 – expozice halogenovou lampou,
 5 – temperace na 160 °C v Ar, 6 – temperace na 210 °C v Ar
 temperace i expozice v Ar – 60 min

3.3 Studium optických vlastností tenkých vrstev

Další část se zabývá studiem optických vlastností připravených tenkých vrstev a vlivem expozice a temperace na jejich hodnoty. Konkrétně byly sledovány hodnoty indexu lomu při 1150 nm (n_{1150}) a hodnoty optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}). Hodnoty n_{1150} a E_g^{opt} byly získány metodou popsanou v experimentální části z naměřených spekter optické propustnosti s využitím Swanepoelovy metody [45]. Spektra byla měřena třikrát na třech různých vzorcích téhož složení. Výsledné hodnoty byly určeny z aritmetického průměru s příslušnou směrodatnou odchylkou.

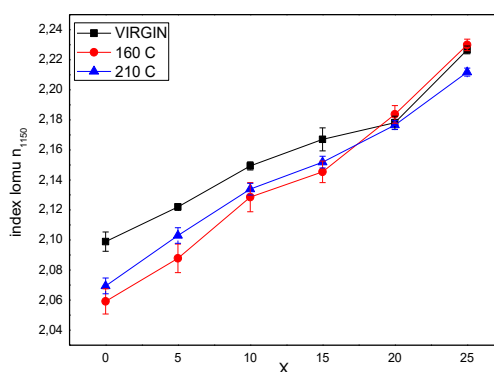
Z provedených měření vyplývá, že s rostoucím obsahem Se ve složení virgin tenkých vrstev vzrůstá lineárně index lomu z hodnot 2,098₉ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) až do hodnoty 2,226₅ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$) (obrázek 35). Výrazný nárůst indexu lomu je zapříčiněn tím, že malé atomy S jsou nahrazovány většími atomy Se, které mají větší poloměr a také vyšší polarizovatelnost, díky čemuž mají skla s vysokým obsahem Se vysoké hodnoty indexu lomu.

Expozicí virgin tenkých vrstev všech studovaných složení UV i halogenovou lampou hodnoty indexu lomu klesají. Kompoziční závislosti indexu lomu oběma zdroji exponovaných tenkých vrstev mají obdobný charakter jako tomu bylo u virgin tenkých vrstev, tj. s rostoucím obsahem Se ve složení vrstev index lomu postupně vzrůstá (obrázek 35). Konkrétně hodnoty indexu lomu pro vzorky exponované UV lampou rostou od 2,047₁ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do 2,213₄ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$), pro vzorky exponované halogenovou lampou rostou od 2,050₆ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do 2,195₄ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$).



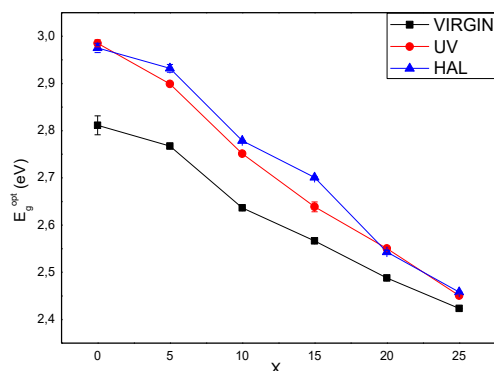
Obrázek 35: Kompoziční závislost hodnoty indexu lomu n_{1150} virgin a exponovaných UV, resp. halogenovou lampou vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$. Doby expozice vždy 60 minut v Ar.

Hodnoty indexu lomů po temperaturaci na teploty 160 °C a 210 °C nabývají podobných hodnot jako u vzorků exponovaných. Indexy lomu temperovaných vrstev daného složení jsou opět menší než indexy lomu virgin vrstev (obrázek 36). Temperaturaci na teplotu 210 °C index lomu klesá, ale pouze u tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ až $\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$. U vzorků s vyšším obsahem Se ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$) se prakticky nemění. Hodnoty indexu lomu u vzorků temperovaných na 160 °C rostou od 2,059₂ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do 2,229₈ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$), vzorky temperované na 210 °C od 2,069₅ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do 2,211₈ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$).

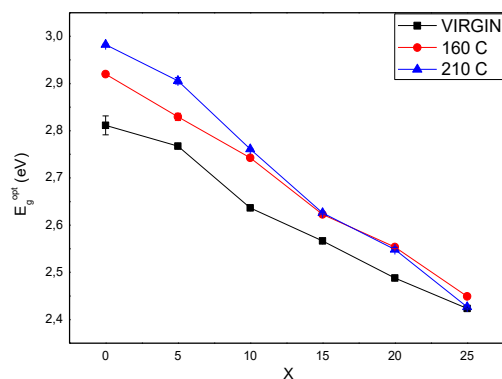


Obrázek 36: Kompoziční závislost hodnoty indexu lomu n_{1150} tenkých vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ před (virgin) a po temperaturaci

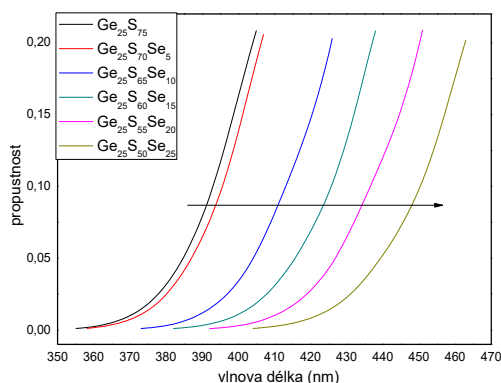
Hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} se zvyšujícím se obsahem Se ve složení vrstev klesají lineárně, a to jak u virgin, tak i exponovaných, resp. temperovaných tenkých vrstev (obrázek 37, obrázek 38). Selenidové tenké vrstvy jsou tmavší a mají posunutou krátkovlnnou absorpční hranu k delším vlnovým délkám, tedy k nižším energiím (obrázek 39). Expozice, resp. temperace indukuje světlání vrstev spojené s posunem krátkovlnné absorpční hrany k nižším hodnotám vlnových délek (obrázek 40).



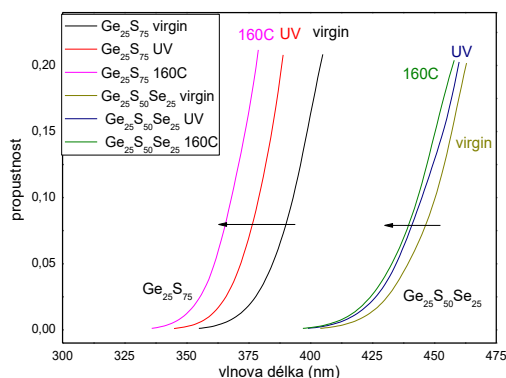
Obrázek 37: Kompoziční závislost hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} virgin a exponovaných UV, resp. halogenovou lampou systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$. Doby expozice vždy 60 minut v Ar.



Obrázek 38: Kompoziční závislost hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} virgin a temperovaných (160 °C a 210 °C) vzorků systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$. Doby temperace vždy 60 minut v Ar.



Obrázek 39: Spektrální závislost optické propustnosti virgin vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ v oblasti náběhu krátkovlnné absorpční hrany



Obrázek 40: Spektrální závislost optické propustnosti virgin, exponovaných (UV) a temperovaných ($160\text{ }^{\circ}\text{C}$) tenkých vrstev mezních studovaných složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$ v oblasti náběhu krátkovlnné absorpční hrany

Nejnižších hodnot E_g^{opt} nabývají vrstvy virgin, kde se hodnoty pohybují v rozmezí od $2,8114\text{ eV}$ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do $2,4233\text{ eV}$ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$) (obrázek 37).

Expozicí UV a halogenovou lampou hodnoty E_g^{opt} opět klesají se vzrůstajícím obsahem Se. Tyto hodnoty jsou vždy vyšší než hodnoty u vzorků virgin. Expozicí UV lampou i halogenovou lampou vzorky světlaly, ve shodě s tímto zjištěním, že šířka zakázaného pásu u obou expozičních metod klesala. Přičemž výraznější změny byly u vzorků s vysokým obsahem S. S rostoucím obsahem Se fotocitlivost klesala, protože změny jsou menší (obrázek 37).

Změny v šířce zakázaného pásu jsou výrazné, zejména u $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, ve kterých šířka pásu vzrostla z $2,8114\text{ eV}$ (virgin) na $2,985_1\text{ eV}$, resp. $2,975_3\text{ eV}$ (UV, resp. HAL). Atomy S jsou menší a případné přeuspořádání ve skelné matici je jednodušší než ve sklech s atomy Se,

které jsou větší. Hodnoty indexu lomu vzorků exponovaných UV lampou jsou v rozmezí od 2,985₁ eV (Ge₂₅S₇₅) do 2,450₆ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅) a u vzorků exponovaných halogenovou lampou jsou od 2,975₃ eV (Ge₂₅S₇₅) po 2,458₁ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅) (obrázek 37).

S rostoucí teplotou dochází ke zvyšování hodnoty optické šířky zakázaného pásu. Nejvyšších hodnot nabývá E_g^{opt} u vzorku o složení Ge₂₅S₇₅ temperovaného na 210 °C a to 2,982₂ eV. Pro vrstvy tohoto složení temperované na 160 °C je to hodnota $E_g^{opt} = 2,919_9$ eV. S rostoucím obsahem Se se zmenšuje rozdíl v hodnotách E_g^{opt} vrstev temperovaných na teploty 160 °C a 210 °C. Nejnižší hodnoty vykazují vrstvy o složení Ge₂₅S₅₀Se₂₅ a to 2,448₉ eV pro vzorky temperované na 160 °C a 2,426₅ pro vzorky temperované na 210 °C (obrázek 38).

Veškeré získané výsledky studia optických vlastností tenkých vrstev a vlivu jejich expozice, resp. teploty jsou uvedeny v tabulce 5 i se směrodatnými odchylkami (vlastní měření vždy provedeno 3krát).

Ge ₂₅ S ₇₅	n ₁₅₅₀	n ₁₅₅₀ odchylka	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} odchylka (eV)
virgin	2,098 ₉	0,006 ₄	2,811 ₄	0,020 ₁
UV	2,047 ₁	0,006 ₂	2,985 ₁	0,007 ₄
HAL	2,050 ₆	0,006 ₉	2,975 ₃	0,009 ₈
160 C	2,059 ₂	0,008 ₄	2,919 ₉	0,001 ₉
210 C	2,069 ₅	0,005 ₂	2,982 ₂	0,001 ₄
Ge ₂₅ S ₇₀ Se ₅	n ₁₅₅₀	n ₁₅₅₀ odchylka	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} odchylka (eV)
virgin	2,122 ₀	0,002 ₁	2,767 ₄	0,001 ₅
UV	2,050 ₈	0,004 ₅	2,898 ₉	0,001 ₈
HAL	2,083 ₈	0,004 ₅	2,932 ₁	0,008 ₄
160 C	2,087 ₈	0,009 ₅	2,829 ₃	0,007 ₆
210 C	2,103 ₀	0,005 ₂	2,905 ₉	0,007 ₀
Ge ₂₅ S ₆₅ Se ₁₀	n ₁₅₅₀	n ₁₅₅₀ odchylka	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} odchylka (eV)
virgin	2,149 ₃	0,002 ₇	2,636 ₄	0,001 ₃
UV	2,112 ₇	0,008 ₂	2,751 ₄	0,002 ₃
HAL	2,110 ₉	0,004 ₈	2,778 ₈	0,000 ₅
160 C	2,128 ₅	0,009 ₇	2,742 ₅	0,001 ₁
210 C	2,133 ₉	0,003 ₉	2,761 ₀	0,000 ₉
Ge ₂₅ S ₆₀ Se ₁₅	n ₁₅₅₀	n ₁₅₅₀ odchylka	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} odchylka (eV)
virgin	2,167 ₀	0,007 ₇	2,566 ₅	0,001 ₅
UV	2,110 ₇	0,008 ₁	2,638 ₇	0,010 ₄
HAL	2,106 ₂	0,003 ₄	2,701 ₁	0,001 ₄
160 C	2,145 ₄	0,007 ₂	2,622 ₆	0,001 ₉
210 C	2,151 ₉	0,003 ₉	2,626 ₀	0,000 ₇
Ge ₂₅ S ₅₅ Se ₂₀	n ₁₅₅₀	n ₁₅₅₀ odchylka	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} odchylka (eV)
virgin	2,178 ₁	0,004 ₄	2,487 ₈	0,000 ₈
UV	2,173 ₆	0,009 ₈	2,550 ₄	0,000 ₅
HAL	2,165 ₆	0,003 ₁	2,542 ₉	0,003 ₂
160 C	2,183 ₆	0,005 ₈	2,553 ₅	0,002 ₉
210 C	2,176 ₅	0,003 ₀	2,548 ₆	0,003 ₉
Ge ₂₅ S ₅₀ Se ₂₅	n ₁₅₅₀	n ₁₅₅₀ odchylka	E _g ^{opt} (eV)	E _g ^{opt} odchylka (eV)
virgin	2,226 ₅	0,002 ₅	2,423 ₃	0,000 ₅
UV	2,213 ₄	0,017 ₇	2,450 ₆	0,001 ₂
HAL	2,195 ₄	0,000 ₄	2,458 ₁	0,000 ₂
160 C	2,229 ₈	0,003 ₈	2,448 ₉	0,000 ₅
210 C	2,211 ₈	0,002 ₆	2,426 ₅	0,002 ₃

Tabulka 5: Hodnoty indexu lomu n_{1550} a optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} tenkých vrstev všech studovaných složení systému Ge₂₅S_{75-x}Se_x v závislosti na jejich prehistorii

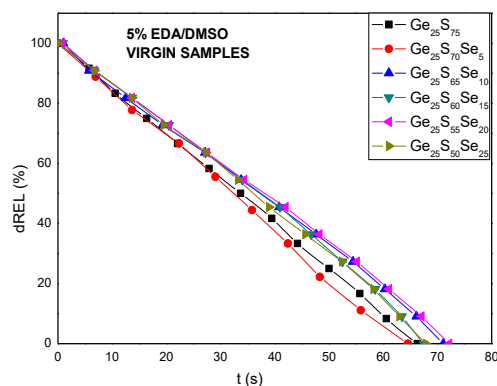
3.4 Výsledky studia chemické odolnosti tenkých vrstev

Je obecně známo, že chalkogenidová skla jsou odolná vůči kyselinám a poměrně snadno se rozpouští v alkáliích. U řady chalkogenidových skel lze jejich odolnost vůči alkáliím změnit expozicí. V závěrečné části této diplomové práce byla studována kompoziční závislost chemické odolnosti tenkých vrstev a její změny vyvolané expozicí halogenovou lampou. V prvním kroku byla hledána vhodná leptací lázeň pro studium chemické odolnosti tenkých vrstev studovaného systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$).

Nejdříve byl použit roztok 5% ethylendiaminu v roztoku dimethylsulfoxidu (5% EDA/DMSO) a bylo zjištěno, že doby rozpouštění jsou u všech složení virgin tenkých vrstev prakticky stejné. Vrstvy o tloušťce 1000 nm se zcela rozpustily poměrně rychle a sice v rozmezí 65 až 72 sekund (tabulka 6, obrázek 41), tj. rychlost rozpouštění byla 14 nm/s až 16 nm/s.

5% EDA/DMSO	virgin - t (s)
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$	66
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{70}\text{Se}_5$	65
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}\text{Se}_{10}$	71
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$	67
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$	72
$\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$	68

Tabulka 6: Doby leptání virgin tenkých vrstev ($d = 1000$ nm) v 5% EDA/DMSO

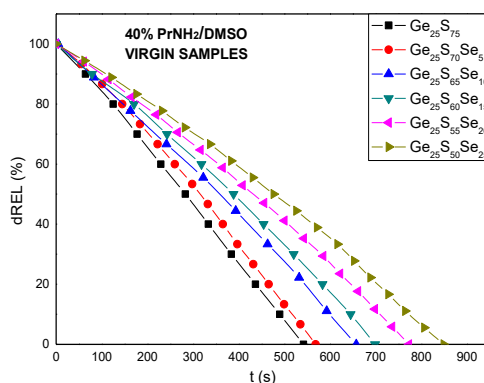


Obrázek 40: Kinetika leptání virgin tenkých vrstev ($d = 1000$ nm) studovaných složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ v lázni 5% EDA/DMSO

Dále byl testován roztok 40% prophylaminu v roztoku dimethylsulfoxidu (40% PrNH₂/DMSO). S rostoucím obsahem Se se výrazně zvyšovala chemická odolnost. Zatímco virgin tenká vrstva o složení Ge₂₅S₇₅ se rozpouštěla za 542 sekund (v = 1,9 nm/s), stejně silná vrstva o složení Ge₂₅S₅₀Se₂₅ se rozpustila za 849 sekund (v = 1,2 nm/s) (tabulka 7, obrázek 42).

40% PrNH ₂ /DMSO	virgin - t (s)
Ge ₂₅ S ₇₅	542
Ge ₂₅ S ₇₀ Se ₅	569
Ge ₂₅ S ₆₅ Se ₁₀	658
Ge ₂₅ S ₆₀ Se ₁₅	699
Ge ₂₅ S ₅₅ Se ₂₀	773
Ge ₂₅ S ₅₀ Se ₂₅	849

Tabulka 7: Doby leptání virgin tenkých vrstev (d = 1000 nm) ve 40% PrNH₂/DMSO

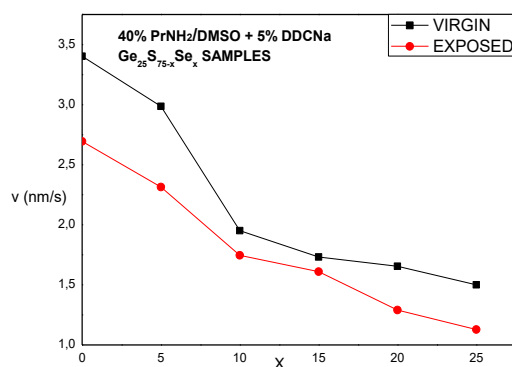


Obrázek 41: Kinetika leptání virgin tenkých vrstev (d = 1000 nm) studovaných složení Ge₂₅S_{75-x}Se_x v lázni 40% PrNH₂/DMSO

Rychlosti leptání v této leptací lázni byly příliš malé a proto, např. z důvodu prevence problémů s adhezivitou, byla zvýšena alkalita tohoto roztoku pomocí diethyldithiokarbamátu sodného (DDCNa).

Pro podrobnou analýzu studia selektivity leptání vyvolané expozicí halogenovou lampou byl pak v druhém kroku použit roztok 40% prophylaminu v roztoku dimethylsulfoxidu s přidavkem 5 % diethyldithiokarbamátu sodného (40% PrNH₂/DMSO + DDCNa).

Bylo zjištěno, že expozicí halogenovou lampou roste chemická odolnost všech studovaných složení, tj. rychlost leptání se s expozicí snižuje u všech studovaných složení (obrázek 43).



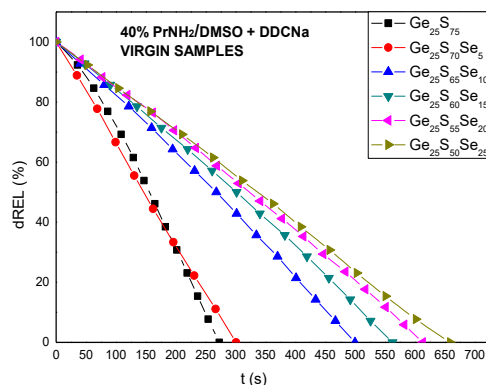
Obrázek 42: 40% PrNH₂/DMSO + DDCNa
- závislost rychlosti leptání na složení virgin a exponovaných tenkých vrstev (d = 1000 nm)

Doba leptání virgin vzorků se pohybovala od 273 (v = 3,4 nm/s) sekund pro Ge₂₅S₇₅ až do 659 sekund (v = 1,5 nm/s) u Ge₂₅S₅₀Se₂₅. U exponovaných (exposed) vzorků se hodnoty pohybovaly od 346 (v = 2,7 nm/s) sekund do 898 sekund (v = 1,1 nm/s) (tabulka 8, obrázek 43, obrázek 44, obrázek 45).

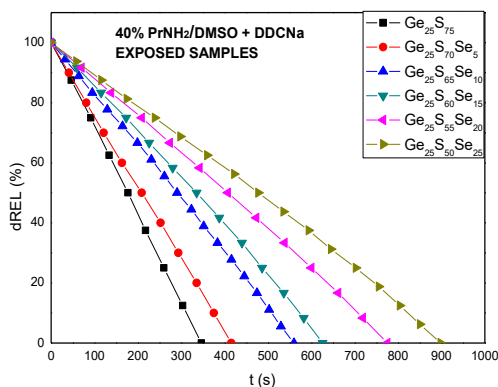
Selektivita leptání, tj. rozdíl v rychlostech leptání virgin tenké vrstvy a exponované vrstvy je výrazný zejména u vzorků bohatých na síru (Ge₂₅S₇₅, Ge₂₅S₇₀Se₅) (obrázek 43), přičemž exponovaná vrstva se rozpouští pomaleji. Dochází tedy k jejímu negativnímu leptání. Např. zbytková tloušťka exponované vrstvy o složení Ge₂₅S₇₀Se₅ v čase úplného odleptání virgin vrstvy je přibližně 35 % původní tloušťky tenké vrstvy (obrázek 46).

40% PrNH ₂ /DMSO + DDCNa	virgin - t (s)	exposed - t (s)
Ge ₂₅ S ₇₅	273	346
Ge ₂₅ S ₇₀ Se ₅	301	415
Ge ₂₅ S ₆₅ Se ₁₀	500	560
Ge ₂₅ S ₆₀ Se ₁₅	562	626
Ge ₂₅ S ₅₅ Se ₂₀	613	775
Ge ₂₅ S ₅₀ Se ₂₅	659	898

Tabulka 8: Doby leptání virgin a exponovaných vrstev (d = 1000 nm)
v lázni 40% PrNH₂/DMSO + DDCNa

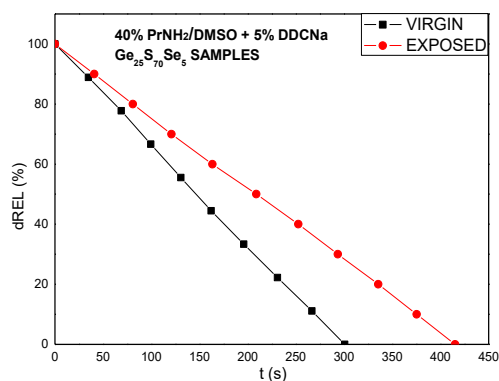


Obrázek 43: Kinetika leptání virgin tenkých vrstev ($d = 1000$ nm) studovaných složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ v lázni 40% $\text{PrNH}_2/\text{DMSO} + \text{DDCNa}$



Obrázek 44: Kinetika leptání exponovaných tenkých vrstev ($d = 1000$ nm) studovaných složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ v lázni 40% $\text{PrNH}_2/\text{DMSO} + \text{DDCNa}$

Dochází tedy k negativnímu leptání, při kterém se exponovaná vrstva leptá pomaleji než vrstva virgin, což lze pozorovat na příkladu $\text{Ge}_{25}\text{S}_{70}\text{Se}_5$ v lázni 40% $\text{PrNH}_2/\text{DMSO} + \text{DDCNa}$. Zbytková tloušťka exponovaného vzorku po úplném odleptání virgin vrstvy je přibližně 35 % původní tloušťky tenké vrstvy (obrázek 46).



Obrázek 45: Příklad negativního selektivního leptání tenkých vrstev o složení Ge₂₅S₇₀Se₅ v leptací lázni 40% PrNH₂/DMSO + DDCNa (d₀ = 1000 nm)

Z uvedeného vyplývá, že zejména u tenkých vrstev o složení Ge₂₅S₇₅ a Ge₂₅S₇₀Se₅ lze využít jejich selektivního leptání pro tvorbu 3D struktur v těchto vysokoindexových materiálech, které jsou navíc transparentní v infračervené oblasti. Tyto materiály tedy mohou být zajímavé z hlediska jejich aplikace zejména v infračervené difrakční optice, fotonice apod.

4 Závěr

Tato diplomová práce se zabývá studiem objemových chalkogenidových skel a tenkých vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$), přípravou a charakterizací jejich struktury a optických vlastností a vlivem expozice a teploty na tyto vlastnosti. Studována byla též chemická odolnost tenkých vrstev a jejich změn vyvolaných expozicí polychromním zářením halogenové lampy.

Za pomoci EDX analýzy bylo zjištěno, že napařené tenké vrstvy se liší svým složením od skel objemových. Obsah Ge je o 2-5 % vyšší, naopak obsah S je o 2-5 % nižší u všech složení. Skutečný obsah Se v tenkých vrstvách všech studovaných složení se lišil od teoretického obsahu minimálně (do 1 %).

Z výsledků Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že u objemových skel jsou ve struktuře nejvíce zastoupeny vrcholově vázané tetraedry $\text{GeS}_{4/2}$ a s nárůstem obsahu Se v objemových sklech roste přítomnost smíšených tetraedrů GeS_3Se , resp. případně $\text{GeSe}_{4/2}$, Se_n . Ve struktuře jsou dále přítomny až do složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$ též kruhy S_8 . Struktura vakuově napařených tenkých vrstev se liší od struktury výchozích objemových vzorků především tím, že je část vrcholově vázaných tetraedrů $\text{GeS}_{4/2}$ nahrazena hranově vázanými tetraedry $\text{GeS}_{4/2}$ a tomu odpovídá i pozorovaný růst kruhů S_8 . Expozicí, resp. teplotami prakticky nedocházelo ke změnám v Ramanových spektrech, z čehož lze usuzovat, že pozorované změny optických vlastností vyvolané expozicí, resp. teplotami nejsou výsledkem změn v uspořádání na krátkou vzdálenost. Teplotami vrstev o složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{70}\text{Se}_5$, $\text{Ge}_{25}\text{S}_{65}\text{Se}_{10}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{60}\text{Se}_{15}$ na $210\text{ }^\circ\text{C}$ docházelo k růstu koncentrace defektních stavů ve skelné matici, na kterých při měření Ramanových spekter docházelo k nežádoucím luminiscenčním jevům. U vzorků s vyšším obsahem Se ($\text{Se}_{25}\text{S}_{55}\text{Se}_{20}$ a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$) k luminiscenci nedocházelo.

Měření pomocí UV/VIS spektroskopie s využitím Swanepoelovy metody bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem Se ve složení virgin tenkých vrstev roste jejich index lomu v rozmezí hodnot od 2,098₉ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) až do hodnoty 2,226₅ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$). Expozicí halogenovou i UV lampou index lomu virgin tenkých vrstev u všech složení klesá. Po expozici UV lampou jsou hodnoty v rozmezí od 2,047₁ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do 2,213₄ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$), pro vzorky exponované halogenovou lampou od 2,050₆ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$) do 2,195₄ ($\text{Ge}_{25}\text{S}_{50}\text{Se}_{25}$).

Temperací na teplotu 210 °C index lomu rovněž klesá, ale pouze u tenkých vrstev s obsahem Se do 15 % (např. u Ge₂₅S₇₅) nabývá hodnoty 2,069₅. U vzorků s obsahem Se 20 %, resp. 25 % se prakticky nemění.

Dále byly pomocí UV/VIS spektroskopie určeny hodnoty optické šířky zakázaného pásu, které mají opačný trend než index lomu. Se zvyšujícím se obsahem Se ve vzorcích dochází k poklesu hodnot E_g^{opt} . Nejnižších hodnot nabývají vzorky virgin, kde se hodnoty E_g^{opt} pohybují v rozmezí od 2,811₄ eV (Ge₂₅S₇₅) do 2,423₃ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅). Vzorky exponované UV lampou mají E_g^{opt} v rozmezí od 2,985₁ eV (Ge₂₅S₇₅) do 2,450₆ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅) a vzorky exponované halogenovou lampou mají E_g^{opt} od 2,975₃ eV (Ge₂₅S₇₅) do 2,458₁ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅). Temperací E_g^{opt} vzrůstá, přičemž s rostoucím obsahem Se zmenšuje rozdíl v hodnotách E_g^{opt} mezi temperacemi. Vzorky temperované na 160 °C nabývají hodnot od 2,919₉ eV (Ge₂₅S₇₅) do 2,448₉ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅) a vzorky temperované na 210 °C jsou v rozmezí od 2,982₂ eV (Ge₂₅S₇₅) do 2,426₅ eV (Ge₂₅S₅₀Se₂₅). Z výsledků studia chemické odolnosti tenkých vrstev bylo zjištěno, že z hlediska dosažení dostatečné selektivity jejich leptání je ze studovaných alkalických lázní nejvhodnější roztok 40% prophyllaminu v roztoku dimethylsulfoxidu s přídavkem 5 % diethyldithiokarbamátu sodného (40% PrNH₂/DMSO + DDCNa). Bylo zjištěno, že vrstvy exponované halogenovou lampou se rozpouštějí pomaleji než vrstvy virgin, a to u všech studovaných složení, tj. dochází k negativnímu leptání. Při úplném odleptání virgin vrstev je zbytková tloušťka exponované vrstvy od 10 % do 35 %. Zejména u tenkých vrstev o složení Ge₂₅S₇₅ a Ge₂₅S₇₀Se₅ vyznačujících se nejvyšší selektivitou leptání, lze využít tohoto jevu pro tvorbu 3D struktur v těchto vysokoindexových materiálech, které jsou navíc transparentní v infračervené oblasti. Tyto materiály tedy mohou být zajímavé z hlediska jejich aplikace zejména v infračervené difrakční optice, fotonice apod.

5 Seznam použité literatury

- [1] FRUMAR, Miloslav. *Chemie pevných látek I: (úvod)*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN 80-85113-41-4.
- [2] VOLF, Miloš Bohuslav. *Chemie skla*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1978.
- [3] LEŽAL, Dmitrij a Pavel MACKO. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988.
- [4] ELLIOTT, Stephen R. Chalcogenide Glasses. *Materials Science and Technology*. Weinheim, Germany, 2006, 380-454. ISBN 3527313958.
- [5] PARCHANSKI, V. *Chalkogenidová skla a chalkogenidové tenké vrstvy systému As₂Se₃-As₂Te₃-SnTe*. 2011. Dizertační práce. Univerzita Pardubice, fakulta chemicko-technologická.
- [6] SANGHERA, J. a D. GIBSON. *Optical properties of chalcogenide glasses and fibers*. 2014. ISBN 10.1533/9780857093561.1.113.
- [7] ZARZYCKI, J. *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991. ISBN 35-272-6822-7.
- [8] TANAKA, Keiji. a Koichi. SHIMAKAWA. *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer Science Business Media, c2011. ISBN 978-1-4419-9510-0.
- [9] SINGH, Jai. a Koichi. SHIMAKAWA. *Advances in amorphous semiconductors*. New York, 2003. ISBN 978-041-5287-708.
- [10] KUGLER, Sándor a Koichi. SHIMAKAWA. *Amorphous semiconductors*. Cambridge: Cambridge University Press, 2015. ISBN 978-1-107-01934-8.
- [11] URBACH, Franz. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review* 1953, **92**(5)
- [12] WOOD, D. L. a J. TAUC. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review* 1972, **5**(8)
- [13] MOTT, N. F. a E. A. DAVIS. *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 2012. ISBN 9780199645336.
- [14] MAXWELL, J. C. A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1865, **155**, 459-512

- [15] Jameel, Dler.: Thin Film Deposition Processes. *International Journal of Modern Physics and Applications*. 2015. 1. 193-199.
- [16] ECKERTO VÁ, Ludmila. *Fyzika tenkých vrstev*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1973.
- [17] GLOCKER, David A. a S. Ismat SHAH. *Handbook of thin film process technology*. Bristol: Institute of Physics, 1995. ISBN 0-7503-0311-5.
- [18] REICHEL T, K. a X. JIANG. The preparation of thin films by physical vapour deposition methods. *Thin Solid Films*. 1990, **191**(1), 91-126
- [19] CHERN, G. C., I. LAUKS a K. H. NORIAN. Spin-coated amorphous chalcogenide films: Photoinduced effects. *Thin Solid Films*. 1985, (V123), 289-296.
- [20] CHERN, G. C., I. LAUKS a K. H. NORIAN. Spin-coated amorphous chalcogenide films: Photoinduced effects. *Thin Solid Films*. 1985, (V129), L79-L80.
- [21] FRYDRYCH. J.: Spin coating. Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci, Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/semCVN/2011/SpinCoating.pdf>
- [22] ČŮTA, F., POPL, M. a kol. 1986: Instrumentální analýza. Praha: SNTL, 294 stran. ISBN 04-601-86.
- [23] OTYEPKOVÁ, E.: IR/Raman, Základy fyzikálně chemických metod, Univerzita Palackého v Olomouci. 2010. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm_pred/4_ir_raman.pdf
- [24] MATĚJKA, P.: Ramanova spektrometrie, Ústav analytické chemie, VŠHCT Praha. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/anl/matejka/i/ACH-09Ramanfluo.pdf>
- [25] TISSUE, Brian M. Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy. KAUFMANN, Elton N., ed. *Characterization of Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2002, ISBN 0471266965.
- [26] M. Vlček: Přednášky z předmětu Metody charakterizace materiálů, 2017
- [27] DEGUELDRE, Claude. Optical properties of γ -irradiated synthetic sapphire and yttria stabilized zirconia spectroscopic windows. *Journal of Nuclear Materials*. 2000, (280), 360-364.

- [28] JUNDT, D. H., KAJIYAMA, M. C. C., DJUKIC, D., a FALK, M. Optical methods to characterize crystal composition of MgO-doped lithium niobate. *Journal of Crystal Growth*. 2010, (312), 1109-1113.
- [29] DESISTO, W. J. a B. J. RAPPOLI. Ultraviolet absorption sensors for precursor delivery rate control for metalorganic chemical vapor deposition of multiple component oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*. 1998, (191), 290-293.
- [30] HERMAN, Irving P. Optical diagnostics for thin film processing. *Annual Review of Physical Chemistry*. 2003, **54**(1), 277-305
- [31] GUHA, Suchi a Kazuo NAKAMOTO. Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2005, **249**(9-10), 1111-1132
- [32] CANTRELL, Kevin M. a James D. INGLE. The SLIM Spectrometer. *Analytical Chemistry*. 2003, **75**(1), 27-35
- [33] OSEPH I. GOLDSTEIN, DALE E. NEWBURY, Patrick ECHLIN, DAVID C. JOY, CHARLES E. LYMAN, Eric LIFSHIN, Linda SAWYER a JOSEPH R. MICHAEL. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Third edition. Boston, MA: Springer US, 2003. ISBN 9781461502159.
- [34] KUDRIAVTSEV, Yu. a R. ASOMOZA. SIMS-EDX system for the quantitative analysis of solids. *Surface and Interface Analysis*. 2013, **45**(1), 506-509
- [35] KOLWICZ, K. D. Silver Halide-Chalcogenide Glass Inorganic Resists for X-Ray Lithography. *Journal of The Electrochemical Society*. 1980, **127**(1), 135
- [36] Rubish, V. M.; Gera, E. V.; Durcot, M. O.; Pop, M. M.; Kostyukevich, S. O.; Kudryavtsev, A. A.; Mykulanyets-Meshko, O. S.; Rigan, M. Yu: Photo and thermally-induced changes in the optical properties of Ge-S-Se amorphous films, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2013, **16**(4), 349-353
- [37] KUMAR, R.T. Ananth, Saleh T. MAHMOUD, D. Pathinettam PADIYAN a N. QAMHIEH. Study on electrical switching behaviour of Ge-Se-S and Ge-Se_{0.5}-S_{1.5} thin films. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*. 2018, **152**, 1-8
- [38] BORISOVA, Z.U. *Glassy Semiconductors*. Boston, MA: Springer US, 1981. ISBN 9781475708516.

- [39] POPESCU, Mihai. *Non-crystalline chalcogenides*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2000. ISBN 9780792366485.
- [40] Chaudhan, P., Herd, S.R., Ast, D., Brodzky, M. H., von Gutfeld, R. J.: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1972, 8&10, 900
- [41] Mandrosov, V. I., Pik, E. I., Sobolev, G. A.: *Optika i Spekr*, 1973, **34** (6), 1196 and **35** (1), 131
- [42] PETIT, L., N. CARLIE, K. RICHARDSON, Y. GUO, A. SCHULTE, B. CAMPBELL, B. FERREIRA a S. MARTIN. Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system Ge_{0.23}Sb_{0.07}S_{0.70-x}Se_x. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005, **66**(10), 1788-1794
- [43] Xuecai, Han & Guangying, Sun & Yu, Liu & Hongbo, Yang & Yonghua, Liu.. *Structure and vibrational modes of Ge-S-Se glasses: Raman scattering and ab initio calculations*. 2012. Chalcogenide Letters. 9. 465-474.
- [44] M. Yamaguchi, T. Shibata, and K. Tanaka, A Resonance Raman scattering study of localized states in Ge-S glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 232-234, 715-720 (1998).
- [45] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983, **16**(12), 1214-1222

Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Struktura a vlastnosti tenkých vrstev systému $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75-x}\text{Se}_x$
Autor práce	Bc. Richard Kubját
Obor	Materiálové inženýrství
Rok obhajoby	2018
Vedoucí práce	Prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.
Anotace	<p>Tato práce se zabývá syntézou amorfních chalkogenidů a přípravou jejich tenkých vrstev. Syntetizováno bylo šest skel systému Ge-S-Se a byly připraveny jejich tenké vrstvy metodou vakuového napařování. EDX analýzou bylo studováno složení deponovaných vrstev. Byl studován vliv expozice a teploty na jejich strukturu a optické vlastnosti s využitím Ramanovy a UV/VIS spektroskopie. Dále byl studován vliv prehistorie tenkých vrstev na jejich chemickou odolnost vůči alkalickým leptacím lázním.</p>
Klíčová slova	Chalkogenidová skla, systém Ge-S-Se, tenké vrstvy, Ramanova spektroskopie, UV/VIS spektroskopie, EDX analýza, selektivní leptání