

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
Katedra obecné a anorganické chemie

Strukturování vakuově napařených tenkých vrstev
systému As-Se

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Pavlíčková Adéla

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Strukturování vakuově napařených tenkých vrstev systému As-Se

Pavličková Adéla

Vedoucí práce: Ing. Karel Pálka, Ph.D.

Bakalářská práce

2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Adéla Pavlíčková**
Osobní číslo: **C15055**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Strukturování vakuově napařených tenkých vrstev systému As-Se**
Zadávací 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. Nastudujte syntézu chalkogenidových skel a metody přípravy jejich tenkých vrstev.
 2. Proveďte syntézu chalkogenidového skla o složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a následně připravte tenké vrstvy metodou vakuového napařování.
 3. Studujte změny optických vlastností, chemické odolnosti a struktury tenkých vrstev vyvolané teplotami a expozicí polychromatickým zářením.
 4. Prověřte vliv expozice elektronovým svazkem na chemickou odolnost připravených tenkých vrstev.
 5. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.
-

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karel Pálka, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2018

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách o změně a doplnění dalších zákonů (zákona o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 6. 2018

Pavličková Adéla

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji panu Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D. za zadání zajímavého tématu bakalářské práce a za obětavost, ochotu a pomoc při jejím vypracování. Také rovněž své rodině, přátelům a přítelovi za jejich podporu a velkou trpělivost, kterou se mnou měli po celou dobu mého studia.

Rovněž děkuji za možnost provést měření na SEM a EBL v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů ED4.100/11.0251 a LM2015082.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a studiem vlastností tenkých vrstev chalkogenidového skla o složení $As_{50}Se_{50}$. Příprava vrstev proběhla metodou vakuového napařování. V této práci je studován vliv teploty a expozice tenkých vrstev halogenovou lampou na strukturu, optické vlastnosti a chemickou odolnost. Dále je studován vliv expozice elektronovým svazkem na chemickou odolnost tenkých vrstev a možnost zápisu struktur do vrstev pomocí elektronové litografie.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalkogenidová skla, vakuové napařování, tenké vrstvy, systém As-Se

TITLE

Structuring of thermally evaporated As-Se thin films

ANNOTATION

This bachelor thesis deals with deposition of thin layers of $As_{50}Se_{50}$ chalcogenide glass. The thin layer deposition was done using a method of vacuum thermal evaporation. Prepared thin layers were then used to study the impact of annealing and exposure to halogen lamp on its structure, optical properties, and chemical resistance. Furthermore, the thin layers were exposed to electron beam to test the changes in its chemical resistance and to explore the possibilities of recording structure into the layers employing electron lithography.

KEYWORDS

chalcogenide glass, vacuum evaporation, thin layers, system As-Se

SOUHRN

Tato bakalářská práce se zabývá studiem tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$. Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování. Byla studována změna optických vlastností, změna struktury a chemické odolnosti vlivem expozice vzorků halogenovou lampou a temperací na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu skla. Dále byl studován vliv expozice elektronovým svazkem na chemickou odolnost tenkých vrstev.

Pro studium optický vlastností byly měřeny transmisní spektra vzorků a z nich byly vyhodnocovány optické parametry (optická šířka zakázaného pásu a spektrální závislost indexu lomu). Pro složení $As_{50}Se_{50}$ bylo zjištěno, že skla vykazují při expozici halogenovou lampou fototmavnutí. Pro studium struktur tenkých vrstev byla použita Ramanova spektroskopie. Z Ramanových spekter bylo zjištěno, že struktury vrstev naexponovaných a naterovaných jsou více polymerizovány než struktura čerstvě napařené tenké vrstvy. Chemická odolnost tenkých vrstev byla studována v leptací lázni ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu, kde z výsledků bylo zjištěno, že vrstvy exponované a temperované vykazují větší odolnost než vrstva čerstvě napařená, což je v souladu se strukturálními změnami pozorovaný Ramanovou spektroskopií.

V neposlední řadě byly čerstvě napařené tenké vrstvy zkoumány z hlediska jejich využití v elektronové litografii. Vrstva byla naexponována elektronovým svazkem a poté odleptána v příslušné lázni. Vyleptané struktury byly studovány pomocí SEM.

OBSAH

1	ÚVOD	11
2	TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1	Pevné látky	12
2.2	Nekrystalické látky.....	13
2.3	Skla.....	13
2.4	Chalkogenidová skla	14
2.4.1	Metody přípravy objemových chalkogenidových skel.....	15
2.4.2	Metody přípravy amorfních tenkých vrstev.....	15
2.5	Systém As-Se	16
2.6	Optické vlastnosti skel	17
2.6.1	Odraz a lom.....	17
2.6.2	Absorpce a transmise	18
2.7	Leptání amorfních tenkých vrstev.....	19
2.8	Fotoindukované změny	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Příprava objemového skla	21
3.2	Příprava substrátu pro depozici.....	21
3.3	Depozice tenkých vrstev	21
3.4	Temperace tenké vrstvy	22
3.5	Expozice tenké vrstvy	22
3.6	Studium spektra tenké vrstvy	22
3.7	Studium struktury tenké vrstvy	23
3.8	Studium kinetiky leptání tenké vrstvy.....	23
3.9	Elektronová litografie tenké vrstvy	23
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	24
4.1	Studium optických vlastností tenké vrstvy	24

4.2	Studium struktury skla složení $As_{50}Se_{50}$	26
4.3	Studium chemické odolnosti tenké vrstvy	28
4.4	Elektronová litografie.....	30
5	ZÁVĚR	32
6	POUŽITÁ LITERATURA	34

1 ÚVOD

Mezi nekystalické pevné látky řadíme skla, které vznikají rychlým chlazením taveniny. Vyznačují se svojí neuspořádanou strukturou. Dle složení můžeme dělit skla na oxidová a neoxidová. Mezi skla neoxidová patří také skla chalkogenidová, které jsou hlavním předmětem studia této bakalářské práce.

Chalkogenidová skla jsou skla na bázi prvků 16. skupiny vyjma kyslíku (síra, selen a telur). Tyto skla jsou často zkoumány díky jejím zajímavým fyzikálně-chemickým vlastnostem jako například vysokými hodnotami indexu lomu či širokou optickou propustností v infračervené oblasti. Díky své propustnosti se chalkogenidová skla stala dobrým materiálem pro výrobu optických členů. Tenké vrstvy chalkogenidových skel se dají připravit různými metodami, jednou z nejvyužívanějších metod je vakuové napařování.

Tenké vrstvy chalkogenidových skel často podléhají změně vnitřní struktury při expozici zářením o vhodné vlnové délce nebo při temperaturaci. Tato změna struktury vede ke změně vlastností tenké vrstvy např.: optické propustnosti, indexu lomu nebo chemické odolnosti. Díky časté fotocitlivost tenkých vrstev chalkogenidových skel, našla tato skla uplatnění v oblasti např. optických pamětí nebo v elektronové litografii.

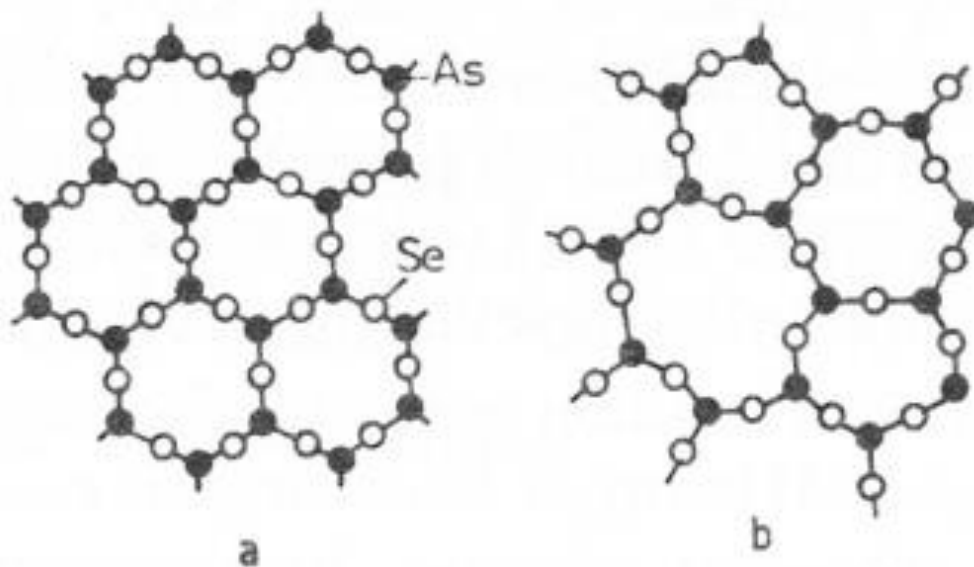
Tato bakalářská práce se zabývá přípravou tenkých vrstev o složení $As_{50}Se_{50}$ pomocí metody vakuového napařování. Následně jsou studovány optické vlastnosti a struktura těchto tenkých vrstev. Také je studována chemická odolnost pomocí selektivního leptání. V neposlední řadě je vytvořena struktura elektronovou litografií.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pevné látky

Struktura pevných látek obecně může existovat ve dvojném strukturním uspořádání látky – krystalické a nekrystalické. Hlavním rozdílem mezi těmito dvěma základními stavy je jejich strukturní uspořádání. Prvním typem uspořádání je uspořádání na krátkou vzdálenost, vyznačuje se tím, že se základní strukturní jednotky opakují pouze v dosahu několika meziatomárních vzdáleností. Druhé uspořádání je takzvané uspořádání na dlouhou vzdálenost. Uspořádání na dlouhou vzdálenost má periodické opakování struktury.

Krystalická látka je charakterizována pravidelným uspořádáním, tzn. že atomy jsou periodicky uspořádané na krátkou i dlouhou vzdálenost a v každé vzdálenosti od atomu najdeme stejnou strukturní konfiguraci. Oproti tomu u látek nekrystalických nalezneme uspořádání jen na krátkou vzdálenost. Na obr. 2.1 je vidět rozdíl mezi strukturním uspořádáním krystalickým a sklovitým As_2Se_3 . Látky nekrystalické řadíme většinou pod jednu skupinu, a to jako amorfní látky. Nekrystalické látky mají široké uplatnění jako např.: skleněná vlákna na optický přenos informací, amorfní vrstvy na optický záznam informací apod. [1].



Obr. 2.1: Struktura krystalického (a) a amorfního (b) uspořádání As_2Se_3 [1].

2.2 Nekrystalické látky

Nekrystalické látky můžeme vyrobit z tuhého, kapalného či plynného skupenství. Klasifikovat nekcrystalické látky můžeme dle metody přípravy na 4 skupiny takto:

- Zamorfizované tuhé látky
- Gely
- Skla
- Amorfnní tenké vrstvy

Zamorfizované látky se získávají z původního tuhého krystalického materiálu. Gely (přesněji vysušené gely) se připravují z roztoku o různém složení při pokojové teplotě metodou sol-gel. Skla se připravují tradičně ochlazením taveniny. Skupinu tenkých vrstev připravíme z plynné fáze či kapalně fáze na podložku. Tento proces zahrnuje např. napařování, naprašování a chemickou reakci z plynné fáze (metoda CVD – chemical vapor deposition). Dle druhu přípravy můžeme sledovat rozdílné strukturní uspořádání nekcrystalické látky. Rozdílné struktury může též sledovat u nekcrystalické látky stejného složení [1].

2.3 Skla

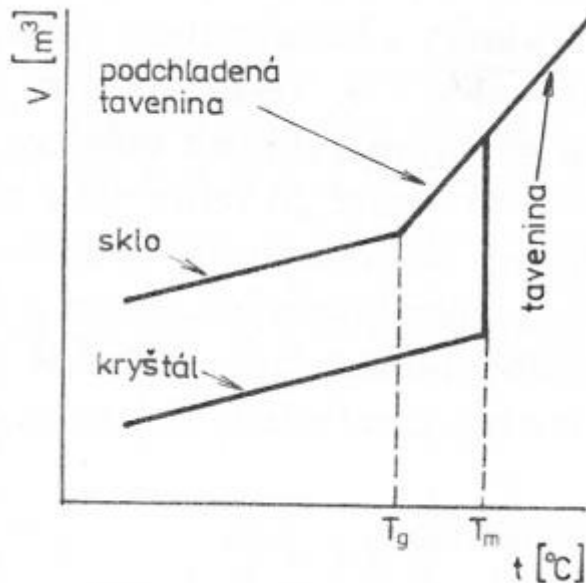
Sklo bylo lidstvu známo již ve starém Egyptě. Příprava skla se provádí nejčastěji metodou ochlazením taveniny tzv. sklářského kmene ve sklářské peci, která je typická pro skla oxidová.

Obecně je známo, že některé látky mohou být připraveny ve sklovitém stavu poměrně snadno, ale jiné se zas nedají připravit ani při velkých rychlostech ochlazení taveniny. Například As_2S_3 vykazuje větší tendence tvorby skla než krystalu. Základní vlastnosti a chování skla lze naznačit těmito body:

- Tavení a tuhnutí skla jsou reverzibilní procesy
- Sklo má tendenci krystalizovat, ale za normálních teplot je stav skla dlouhodobě stálý
- Sklo je stav termodynamické nerovnováhy
- Sklo je izotropní prostředí, kde hodnoty fyzikálních vlastností nezávisí na směru

Tvorba skla z taveniny lze popsat pomocí závislosti objemu taveniny na teplotě (Obr. 2.2). Látky krystalické vznikají pomalým ochlazením taveniny. Z grafu lze vyčíst, že s klesající teplotou se plynule zmenšuje objem taveniny. Není-li rychlost chlazení dostatečná a dojde-li tedy ke krystalizaci, nastane skokový pokles objemu. Je-li chlazení dostatečně rychlé, dojde ke vzniku skla. Tavenina, která je schopna tvořit skla při ochlazení, pomaleji snižují objem až na teplotu skelného přechodu (T_g). Teplota skelného přechodu je vždycky menší než

teplota tání (T_m), oblast mezi T_g a T_m se nazývá podchlazená tavenina. Dále pod teplotou skelného přechodu je materiál ve stavu sklovitém.



Obr. 2.2: Graf závislosti objemu taveniny na teplotě [1].

Dle složení můžeme skla dělit do několika skupin:

- Prvková
- Oxidová
- Neoxidová – např.: chalkogenidová, halogenidová, kovová
- Organická
- Ostatní skla

Vzhledem k zaměření této bakalářské práce je dále probírána skupina chalkogenidových skel.

2.4 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla řadíme mezi skla neoxidová. Od skel oxidových mají velmi rozdílné optické vlastnosti, zejména vyšší hodnoty indexu lomu a širší oblast propustnosti v infračervené části spektra. Ke skupině chalkogenidových skel řadíme skelné fáze elementárních chalkogenů (S, Se). Skla se tvoří i ve sloučeninách s dalšími prvky (nejčastěji Ge, As a další). Rozlišujeme jednosložková skla (např. Se), binární systémy (např. As-Se) a složitější systémy skel (např. As-Se-I). Kombinací chalkogenových prvků s jinými prvky se dá získat sklo jen v určitém poměru koncentraci zastoupených prvků. Oblast, ve které je možno získat sklo ochlazením se nazývá oblast sklotvornosti.

Chalkogenidová skla lze nejčastěji připravit rychlým ochlazením taveniny nebo par buď ve formě objemového materiálu nebo ve formě tenkých filmů. V závislosti na metodě přípravy skla se může struktura vzorku lišit, čímž dochází ke změně některých vlastností.

Chalkogenidová skla vynikají svými vysokými hodnotami indexu lomu, také optickou propustností v IČ oblasti. Dále chalkogenidová skla se vyznačují nižšími hodnotami šířky zakázaného pásu okolo 2 eV proto jsou považována za nekystalické polovodiče [1, 2].

2.4.1 Metody přípravy objemových chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla se nejčastěji připravují ochlazením taveniny. Nejprve se připraví tavenina, která se poté ochlazuje vhodnou rychlostí tak aby byl potlačen proces krystalizace a produktem vzniklo sklo. Ve většině případech se skla připravují tak, že prvky polovodičové čistoty se naváží do křemenné ampule, která se poté se evakuuje na vakuum přibližně 10^{-3} Pa. Po vložení do pece se ampule určitý čas zahřívá na příslušnou teplotu. Optimální teplota pro tavení prvků v ampuli je o ~ 20 °C vyšší, než je bod tání nejvýše tající složky tavení.

2.4.2 Metody přípravy amorfních tenkých vrstev

Amorfni tenké vrstvy nejsou obvykle samonosné, a proto bývají nanášeny na vhodný substrát. V laboratorních podmínkách se jako substrát nejčastěji používá podložní mikroskopické sklíčko.

Nejčastější metody přípravy amorfních vrstev jsou:

- Napařování ve vakuu
- Naprašování
- Chemická depozice
- Spin-coating

Metoda vakuového napařování je asi nejpoužívanější metodou přípravy. Proces probíhá ve vakuu, kdy se z vyhřívaného zdroje (lodičky, spirály) odpařuje objemové sklo, které pak kondenzuje na substrátech (mikroskopická skla). Výsledné složení skla je ovlivněno dalšími faktory jako například vlastnosti odpařovaného materiálu, uspořádání napařovací aparatury, úprava a čistota podložky aj. Můžeme použít také metodu mžikové napařování, která je obměnou napařování. Tato metoda potlačuje vliv frakčního odpařování jednotlivých složek s různými parciálními tlaky par. Toho se dosahuje mocí pomalého dávkování odpařovaného materiálu při konstantní rychlosti přidáváním na zdroj odpařování.

Principem naprašovací metody je, že ionty se urychlují elektrickým polem a tok iontů je usměrňován na tzv. terč. Terč je ze stejného materiálu jako připravovaná tenká vrstva. Dopadající ionty na terč z něj vyrážejí atomy, resp. klastry, které kondenzují na podložce. Nejčastěji se pro vyrážení používají ionty vzácných plynů. Výhodou metody je analogické složení tenké vrstvy jako je složení terče [1].

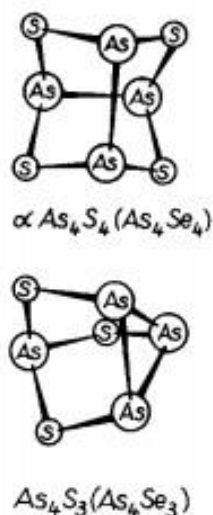
Chemická depoziice je další metodou, kterou lze připravit tenké vrstvy. Tyto vrstvy můžeme připravit z plynné fáze. Metoda probíhá nejčastěji za zvýšené teploty. Vedlejší produkty jsou odstraněny vakuem nebo plynem proudem. Na substrátu vzniká reakční produkt, který vytváří tenkou vrstvu.

Metoda spin-coating je nanášení tenkých vrstev z roztoku. Proces přípravy tenké vrstvy spočívá v tom, že se určitý objem roztoku skla v těkavém rozpouštědle nanese na substrát, kde díky rotaci dochází k rozprostření a k následnému odpaření rozpouštědla za vzniku požadované tenké vrstvy. Nanesení roztoku na substrát může být provedeno různými způsoby např.: nakápnutím jedné kapky roztoku na substrát či rozprášením roztoku na celý substrát. Způsob volby na nanášení roztoku se liší především dle provozních, fyzikálních a chemických podmínek [3].

2.5 Systém As-Se

Amorfnní tenké vrstvy v systému As-Se mohou být připravovány v širokém rozptylu složení díky široké oblasti sklotvornosti systému to v rozmezí 40–100 at. % selenu [4]. Struktura tenké vrstvy je zpravidla zcela odlišná od struktury objemového skla vyrobeného z taveniny [5].

Struktura chalkogenidových skel systému As-Se je obvykle založena na polymerních strukturních jednotkách $\text{AsSe}_{3/2}$. Dle nadstechiometrie As či Se může struktura dále obsahovat klastry As_4Se_4 či As_4Se_3 v případě nadstechiometrie As (obr. 2.3) či kruhy a řetězce Se u vzorků s nadstechiometrií Se. Struktura skel je silně závislá taktéž na metodě a podmínkách přípravy vzorků [6].



Obr. 2.3: Nákres struktura $\alpha \text{As}_4\text{S}_4$, resp. As_4Se_4 a struktura As_4S_3 , resp. As_4Se_3 [7].

2.6 Optické vlastnosti skel

Při dopadu elektromagnetického záření na povrch skla může docházet k několika jevům.

- Odrazu
- Absorpci
- Propustnosti (transmisi)

Všeobecně platí že intenzita dopadajícího záření je:

$$I_0 = I_T + I_R + I_A \quad (2.1),$$

kde I_0 intenzita dopadajícího záření, I_T je intenzita záření které vystupuje z materiálu, I_R intenzita odraženého záření a I_A intenzita absorbovaného záření.

2.6.1 Odraz a lom

Když se přicházející záření dostane k rozhraní dvou prostředí, na tomto místě může dojít k odrazu zpět do původního prostředí. Intenzita odraženého záření závisí na kvalitě rozhraní, na úhlu dopadu, na vlnové délce a na rozdílu indexu lomu skla do něhož záření postupuje. Odraz se řídí zákonem, který uvádí že úhel odrazu je roven úhlu dopadu.

Odrazivost (reflektivita) materiálu je daná vztahem jako poměr intenzity odraženého záření I_R k intenzitě dopadajícího záření I_0 :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.2).$$

Velikost reflektivity při kolmém dopadu záření na rozhraní je vázána na rozdíl indexu lomu obou prostředí. Pro odraz záření od materiálu na vzduchu je dána reflektivita vztahem:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.3),$$

kde n je index lomu skla.

2.6.2 Absorpce a transmise

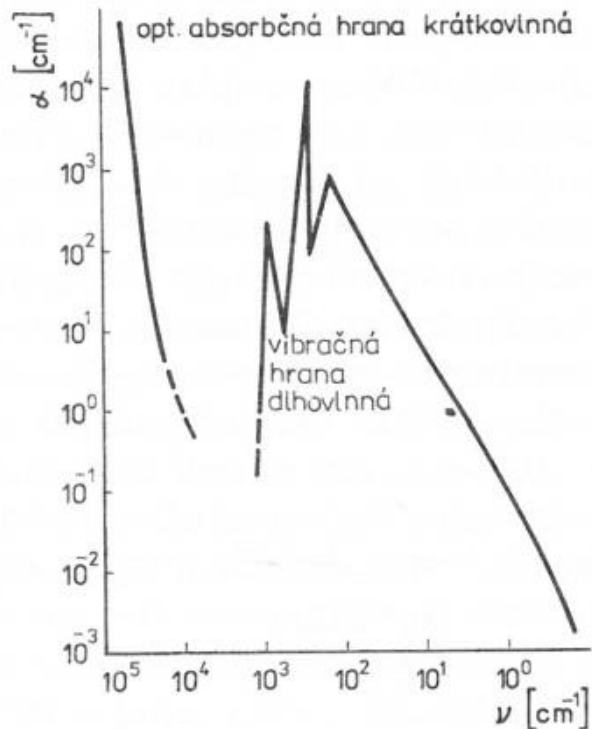
Záření, které vstupuje do materiálu může být částečně absorbované což má za následek snížení jeho intenzity vystupující z látky. Popsat tento děj můžeme takto:

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - \exp[-\alpha x] \quad (2.4),$$

kde I_0 je intenzita vstupujícího záření, I intenzita vystupujícího záření ze vzorku, α absorpční koeficient a x tloušťka vzorku.

Absorpce záření v materiálu může vznikat v důsledku elektronových přechodů nebo změny vibrační struktury materiálu. Tyto absorpce určují oblast propustnosti (hrany propustnosti) jak v krátké, tak v dlouhovlnné oblasti spektra.

Oblast propustnosti záření a je omezená dvěma hranami – krátkovlnnou (KAH) a dlouhovlnnou (DAH). U chalkogenidových skel je krátkovlnná absorpční hrana závislá na složení skla. Pro sulfidová skla má KAH hodnotu kolem 0,5 μm , pro selenidová 0,8 až 1 μm a skla teluridová 1,5 až 2,5 μm . Dlouhovlnná absorpční hrana je způsobena mřížkovou absorpcí, která odpovídá vibračním stavům struktury materiálu (obr.2.4). Její pozice bývá obvykle ve střední infračervené oblasti [1].



Obr. 2.4: Závislost absorpčního koeficientu α na vlnočtu záření pro sklovitý As_2S_3 [1].

2.7 Leptání amorfních tenkých vrstev

Při leptání tenkých vrstev chalkogenidových skel jde vlastně o rozpouštění vrstvy ve vhodném rozpouštědle. Používají se alkalické lázně jak organické, tak i anorganické. Z organických rozpouštědel se nejčastěji používají aminové báze např.: ethylendiamin nebo triethylenamin. Jako anorganické rozpouštědlo se používá např.: NaOH nebo Na_2S . V důsledku expozice, a tedy vyvolání fotoindukovaných změn struktury tenkých vrstev se rychlost rozpouštění v leptací lázni často mění. Selektivita leptání se vyjadřuje veličinou rozpouštěcího koeficientu, který je dán poměrem rychlosti leptání exponované vrstvy a neexponované tenké vrstvy [8].

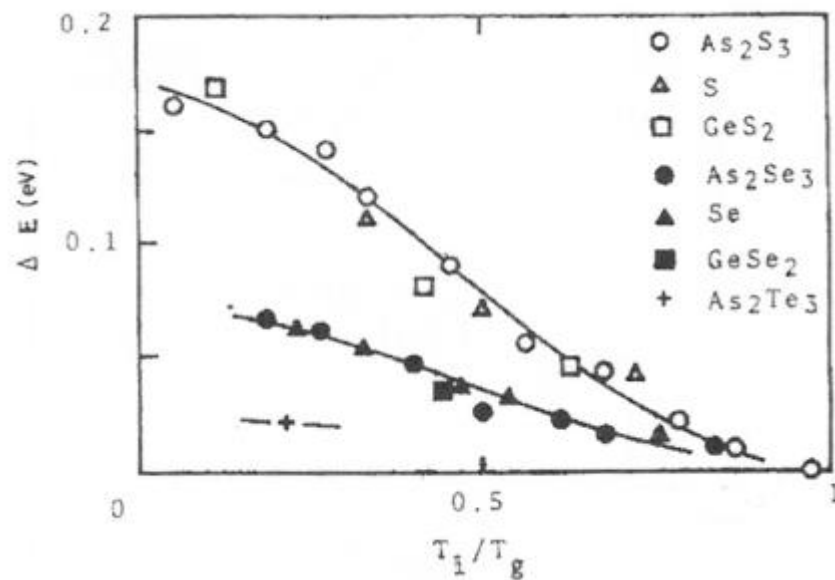
2.8 Fotoindukované změny

Odlišné vlastnosti vykazují chalkogenidová skla od svých krystalických analogů. Chalkogenidová skla jsou vnitřně metastabilní díky absenci uspořádání na dlouhou vzdálenost. Mnoha faktory jako je např. expozice elektromagnetickým zářením, teperací, expozicí elektronovým svazkem může být vratně či nevratně měněna struktura a uspořádání vazeb.

Fotoindukované změny optických parametrů chalkogenidového skla se obvykle projevují posunem krátkovlnné absorpční hrany. Podle směru posunu hrany rozlišujeme dva jevy: fototmavnutí a fotosvětlení.

Posunem krátkovlnné absorpční hrany směrem k delším vlnovým délkám nastává jev fototmavnutí. Při tomto jevu se snižuje optická šířka zakázaného pásu. Naopak posunem krátkovlnné absorpční hrany opačným směrem, směrem ke kratším vlnovým délkám nastává jev fotosvětlení. To tedy znamená, že jde o růst optické šíře zakázaného pásu. Posun krátkovlnné absorpční hrany závisí hlavně na složení skla, historii vzorku a experimentálních podmínkách především na teplotě. S rostoucí teplotou se snižuje velikost posunu krátkovlnné absorpční hrany při experimentu. Vliv teploty je zachycen na obr. 2.5, na obrázku je také vidět že při teplotě skelného přechodu (T_g) jsou odstraněny vratné fotoindukované změny [4].

Co se týká složení binárního systému As-Se, ten má tendenci vykazovat fototmavnutí.



Obr. 2.5: Změna intenzity fotoindukované změny optické šířky zakázaného pásu v závislosti na teplotě experimentu pro různá chalkogenidová skla, kde T_i je teplota experimentu a T_g je teplota skelného přechodu [4].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce bylo připravit tenké vrstvy chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ metodou vakuového napařování a studovat změny struktury a fyzikálně-chemických vlastností vyvolané expozicí halogenovou lampou a temperací. Následně tyto vrstvy charakterizovat pomocí vybraných měření.

3.1 Příprava objemového skla

Objemová skla byla připravena přímou syntézou z prvků polovodičové čistoty metodou chlazení taveniny. Prvky potřebné pro syntézu byly naváženy v přesných navážkách (tj. pro složení $As_{50}Se_{50}$ při navážce 10 g je navážka arsenu 4,8687 g a selenu 5,1313 g) do křemenné ampule, která byla před vážením vyčištěna. Arsen byl před vložením do ampule vyčištěn odsublímáním oxidu arsenitého. Ampule byla zatavena při tlaku 10^{-3} Pa. Syntéza skla probíhá v kývací peci tavením při teplotě 850 °C po dobu 32 hodin. Tavenina byla poté ochlazená na laboratorní teplotu.

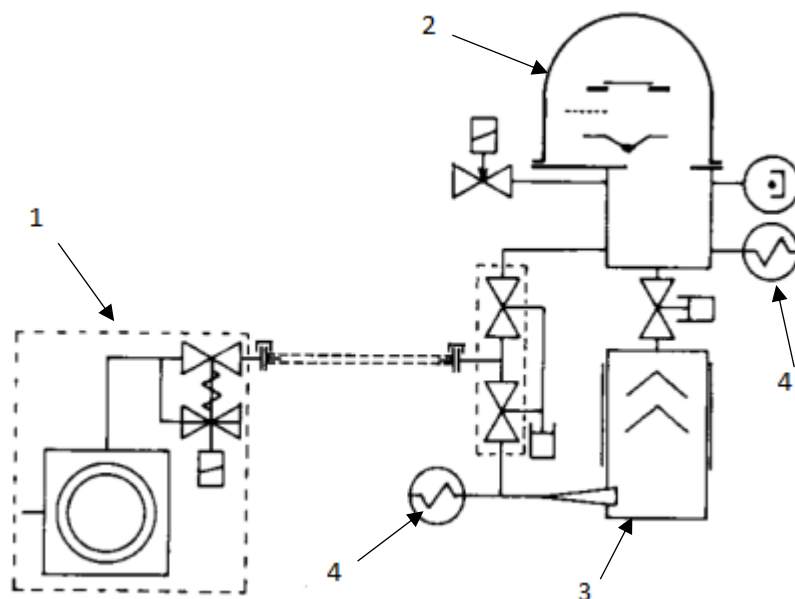
3.2 Příprava substrátu pro depozici

Pro přípravu tenkých vrstev byla namyta mikroskopická podložní skla. Skla byla umístěna do nádoby s demineralizovanou vodou a postupně umyta kartáčkem a saponátem. Očištěná skla jsme opláchli pod tekoucí teplou vodou a následně pod vodou demineralizovanou. Omytá sklíčka byla uložena do jiné nádoby též s demineralizovanou vodou. Nakonec byla skla očištěna ve dvou lázních isopropylalkoholu a osušena v odstředivce.

3.3 Depozice tenkých vrstev

Depozice tenkých vrstev probíhala metodou vakuového napařování. Tloušťka deponovaných tenkých vrstev byla 500 nm. Jako substrát byla použita podložní sklíčka, která byla namyta. Napařování probíhalo ve vakuové napařovačce UP-858 (Tesla) s planetárním rotačním systémem nosičů substrátů (obr. 3.1). Vzorek objemového skla se vloží do molybdenové lodičky, která se připevní k elektrodám, kudy prochází elektrický proud. Průchodem elektrického proudu se lodička zahřívá, tím se zahřívá i vzorek a následně se z lodičky odpařuje.

Pro studium elektronové litografie byly stejným způsobem připraveny tenké vrstvy chromu, na které byly nanášeny studované vrstvy skla složení $As_{50}Se_{50}$.



Obr. 3.1: Schéma vakuové napařovací aparatury [9].

Popis obrázku: 1- rotační vývěva, 2- zvon, 3- difúzní vývěva, 4- měřicí přístroje

3.4 Temperace tenké vrstvy

Pro studium termoindukovaných změn chalkogenidového skla byl vzorek tenké vrstvy nateperován v temperovací cele v ochranné atmosféře argonu. Temperace probíhala při 150 °C. To je asi o 15 °C méně, než je teplota skelného přechodu (T_g pro systém $As_{50}Se_{50}$ je 164 °C [10]). Temperace probíhala po dobu 1 hodiny.

3.5 Expozice tenké vrstvy

Vzorek tenké vrstvy chalkogenidového skla byl naexponován halogenovou lampou s IČ absorbujícím filtrem za použití ochranné atmosféry argonu. Doba expozice probíhala 1 hodinu, tato doba expozice byla považována za dostatečnou pro průběh všech fotoindukovaných změn na vzorku.

3.6 Studium spektra tenké vrstvy

Vzorky tenkých vrstev byly proměřeny na UV-VIS-NIR spektrometru UV-3600 (Shimadzu) v rozsahu vlnových délek 190–2700 nm. Z naměřených transmisních spekter byly určeny optické vlastnosti tenkých vrstev. Pro měření byl použit vzorek čerstvě napařené tenké vrstvy, vzorek naexponované vrstvy a vzorek temperované vrstvy.

3.7 Studium struktury tenké vrstvy

Ramanova spektra byla proměřena na Ramanově spektrometru IFS55/FRA106 (Bruker) využívající Nd-YAG laser (1064 nm) jako excitační zdroj. Pro větší citlivost měření byly vzorky vrstev seškrábány z podložního skla a měřeny jako práškový materiál. Na Ramanově spektrometru byl měřen vzorek čerstvě napařené tenké vrstvy, naexponované vrstvy a vrstvy temperované také byl proměřen vzorek samotného objemového skla.

3.8 Studium kinetiky leptání tenké vrstvy

Vzorky vrstev jak čerstvě napařených, tak naexponovaných a temperovaných byly nařezány na požadovanou velikost pro použití v leptací lázni. Vzorky byly leptány v lázni o koncentraci ve složení 7 obj. % ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu (EDA/DMSO). V průběhu měření každého vzorku byla proměřena transmisní spektra na vláknovém spektrometru (EPP2000, StellarNet), ze kterých byla stanovena časová závislost zbytkové tloušťky tenké vrstvy – leptací křivky.

3.9 Elektronová litografie tenké vrstvy

Tenké vrstvy chalkogenidového skla byly napařeny na vrstvy chromu z důvodu uzemnění pro elektronovou litografii. Vzorek takto napařené tenké vrstvy byl přilepen na nástavec pomocí uhlíkové pásky. Vzorek byl vložen do elektronového mikroskopu (SEM LYRA 3 Tescan) a bylo do něj zapsáno pole 250x250 μm s 25 poli čtvercových mřížek. Základní expoziční dávka byla 20 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, zápis probíhal v jejich násobcích do expoziční dávky 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Expozice probíhaly při urychlovacím napětí 5 kV.

Vzorek, do kterého bylo zapsáno pole se následně odleptal v leptací lázni jako při studiu kinetiky leptání tedy v lázni o složení 7 obj. % EDA/DMSO. Vzorek byl leptán stejnou dobu jako čerstvě napařená tenká vrstva. Leptání bylo zastaveno ponořením vzorku do čistého rozpouštědla (DMSO) a následně do isopropanolu. Osušeny byly stlačeným vzduchem.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Předmětem této bakalářské práce bylo syntetizovat objemový vzorek chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ a z něj následně připravit tenké vrstvy pomocí vakuového napařování. Další fází studia bylo stanovit fyzikálně-chemické vlastnosti těchto tenkých vrstev a jejich změny vyvolané expozicí polychromatickým zářením a teplotou blízkou teplotě skelného přechodu.

V odporové kývací peci byl připraven objemový vzorek chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ metodou přímé syntézy z prvků. V napařovače byly připraveny tenké vrstvy o tloušťce 500 nm. Tloušťka tenké vrstvy byla stanovena pomocí metody dynamického vážení během napařování. Připravené vrstvy byly uchovány ve tmě po dobu, co na nich nebyly prováděny experimenty, aby se zabránilo nežádoucí expozici.

Pro studium foto a termoindukovaných změn chemické odolnosti, optických vlastností a struktury systému byly vzorky vrstev natemperovány a naexponovány halogenovou lampou v celách v ochranné atmosféře argonu.

4.1 Studium optických vlastností tenké vrstvy

Pro studium optických vlastností jsme vzorky tenkých vrstev chalkogenidových skel proměřily na spektrometru Shimadzu UV-3600 v rozsahu vlnových délek od 190 nm do 2700 nm.

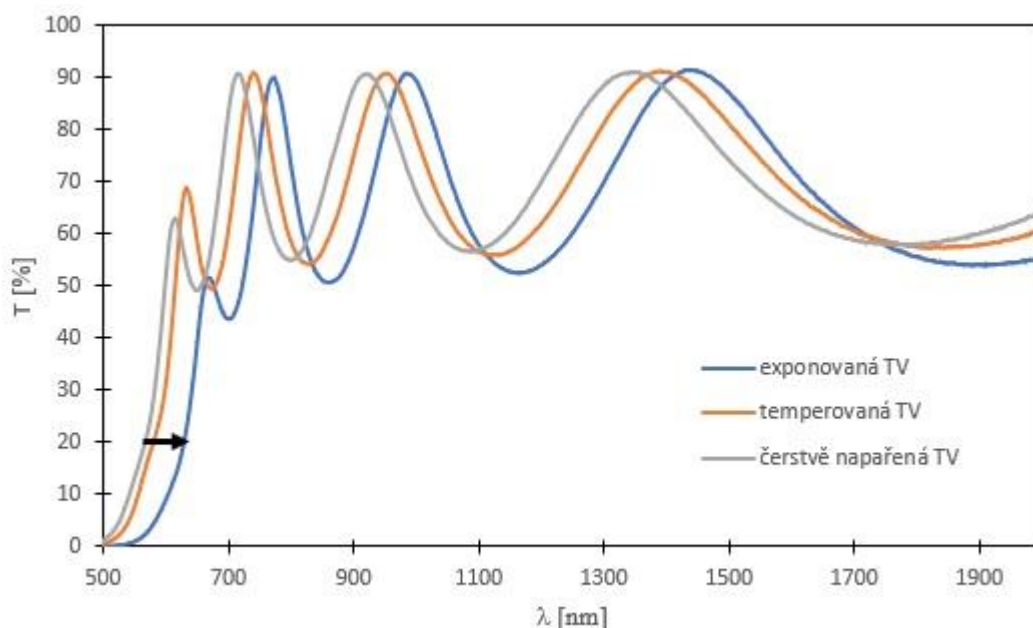
Transmisní spektra byla proložena matematickým modelem prezentovaného Swanepoelem [11], kde byla zanedbána absorpce. Spektrální závislost indexu lomu byla vyjádřena dle Wemple-DiDomenicova modelu [12]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (hv)^2} \quad (4.1),$$

kde E_d je hodnota disperzní energie, E_0 energie jednoduchého oscilátoru a hv je energie fotonu.

Použitá metoda pro vyhodnocení optický vlastností a tloušťky tenké vrstvy je vhodná pro použití vyhodnocování optických vlastností velmi tenkých vrstev, jejíž transmisní spektra vykazují nízký počet interferenčních extrémů.

U studovaných tenkých vrstev skla složení $As_{50}Se_{50}$ byl zjištěn posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k vyšším hodnotám vlnové délky vyvolaný jak expozicí polychromatickým zářením (fototmavnutí), tak i teplotací. Na obr. 4.1 jsou znázorněna transmisní spektra studovaných vrstev.



Obr. 4.1: Transmisní spektra studovaných tenkých vrstev (TV) skla složení $As_{50}Se_{50}$.

Šipka v transmisním spektru naznačuje posun krátkovlnné absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám vyvolaný expozicí, resp. temperací. Vzhledem k posunu krátkovlnné absorpční hrany k vyšší vlnovým délkám se tedy zmenšuje oblast propustnosti ve viditelné části spektra – vrstva tedy vizuálně tmavne. Z hodnot transmisního spektra bylo zjištěno, že posun krátkovlnné absorpční hrany mezi čerstvě napařenou vrstvou a vrstvou naexponovanou je 62 nm. Posun krátkovlnné absorpční hrany mezi vrstvou čerstvě napařenou a vrstvou naterperovanou je 14 nm.

Dle Taucovy metody [13] byly stanoveny hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} . V tabulce 4.1 jsou zapsány hodnoty šířky zakázaného pásu.

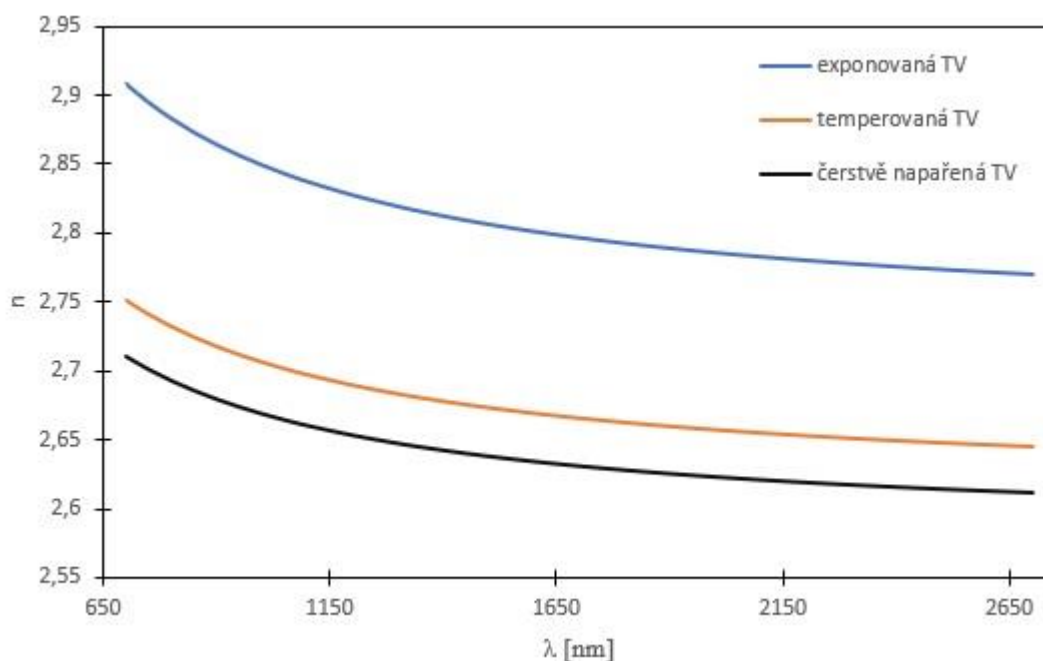
Tabulka 4.1: Šířka zakázaného pásu tenkých vrstev skla $As_{50}Se_{50}$.

šířka zakázaného pásu E_g^{opt} [eV]	
čerstvě napařená tenká vrstva	1,89
temperovaná tenká vrstva	1,86
exponovaná tenká vrstva	1,72

Vrstvy čerstvě napařené vykazují nejvyšší hodnotu optické šířky zakázaného pásu $E_g^{opt} = 1,89$ eV. Nepatrný pokles hodnoty optické šířky zakázaného pásu byl pozorován u vrstvy, která podstoupila temperaci, hodnota optické šířky zakázaného pásu je $E_g^{opt} = 1,86$

eV. Nejnižší hodnotu optické šířky zakázaného pásu vykazuje vrstva exponovaná halogenovou lampou. Hodnota E_g^{opt} naexponované vrstvy je 1,72 eV. Pokles hodnoty optické šířky zakázaného pásu vlivem teploty i expozice tenkých vrstev je v dobré shodě s pozorovaným posunem krátkovlnné absorpční hrany v transmisních spektrech studovaných vzorků.

Na obr. 4.2 je znázorněna spektrální závislost indexu lomu studovaných tenkých vrstev. Hodnoty indexu lomu všech studovaných vzorků klesají s rostoucí vlnovou délkou.



Obr. 4.2: Spektrální závislost indexu lomu studovaných tenkých vrstev (TV) skla složení $As_{50}Se_{50}$.

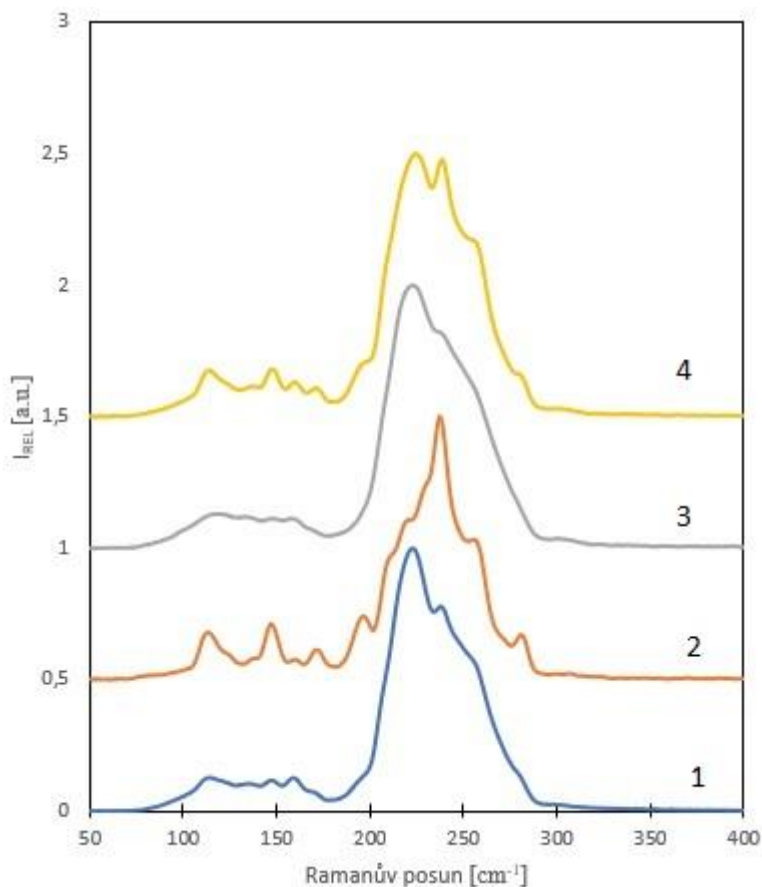
Nejvyšších hodnot indexu lomu dosahuje vrstva naexponovaná. Oproti čerstvě napařené vrstvě, má vrstva nateperovaná jen mírný posun křivky k vyšším hodnotám indexu lomu. Nejnižší hodnot indexu lomu dosahuje křivka čerstvě napařené tenké vrstvy.

Dle posunu krátkovlnné absorpční hrany, bylo zjištěno že chalkogenidová skla složení $As_{50}Se_{50}$ vykazují fototmavnutí, jak při posunu hrany u skla exponovaného, tak i u skla temperovaného. Snížení hodnoty optické šířky zakázaného pásu potvrzuje, že skla složení $As_{50}Se_{50}$ vykazují fototmavnutí. S poklesem hodnot optické šířky zakázaného pásu dochází zároveň k nárůstu hodnot indexu lomu tenkých vrstev.

4.2 Studium struktury skla složení $As_{50}Se_{50}$

Pro studium struktury tenké vrstvy chalkogenidového skla byla použita Ramanova spektroskopie. Struktura byla studována ve vrstvách čerstvě napařených, naexponovaných

a nateperovaných, také byla studována struktura ve výchozím objemovém skle. Na obr. 4.3 jsou znázorněna Ramanova spektra studovaných vzorků.



Obr. 4.3: Ramanova spektra skla složení $As_{50}Se_{50}$: 1) výchozí objemové sklo, 2) čerstvě napařená vrstva, 3) tenká vrstva exponovaná, 4) tenká vrstva temperovaná.

U výchozího objemového skla pozorujeme dva hlavní pásy. Dominantní pás při 221 cm^{-1} , který odpovídá vibračním pyramidálním strukturním jednotkám $AsSe_{3/2}$ a méně výrazný pás při 235 cm^{-1} , který odpovídá strukturních klastrů As_4Se_3 . Slabé pásy, které se objevují u výchozího objemového skla do 190 cm^{-1} , odpovídají vibračním vazeb As-As a vazeb Se-Se.

Ramanova spektra čerstvě napařené vrstvy mají oproti spektru objemového vzorku dominantní pás při 235 cm^{-1} , který odpovídá strukturním klastrům As_4Se_3 . Další méně výrazné pásy se vyskytují při $196, 206, 251$ a 280 cm^{-1} , které taktéž odpovídají vibračním klastrům As_4Se_3 . Málo výrazný pás při 221 cm^{-1} , který odpovídá vibračním pyramidální strukturní jednotky $AsSe_{3/2}$. Pásy, které se vyskytují do 190 cm^{-1} , odpovídají vibračním vazeb As-As a vazeb Se-Se.

Exponovaná vrstva vykazuje spektrum s dominantním pásem při 221 cm⁻¹, který odpovídá vibracím pyramidálním strukturním jednotkám AsSe_{3/2}. U spektra exponované vrstvy se objevuje velmi slabý pás při 235 cm⁻¹, který odpovídá vibracím As₄Se₃. Slabý pásy vyskytující se do 190 cm⁻¹ odpovídá vibrací vazeb As-As a vibracím Se-Se. Struktura exponované tenké vrstvy se tedy blíží struktuře výchozího objemového materiálu.

U temperovaných vrstev je dominantní pás při 221 cm⁻¹ a také pás při 235 cm⁻¹, které odpovídají vibracím strukturních jednotek AsSe_{3/2} (221 cm⁻¹) a vibracím strukturních klastrů As₄Se₃ (235 cm⁻¹, společně s pásy při 196, 206, 251 a 280 cm⁻¹). Pásy, které se objevují do 190 cm⁻¹ odpovídají vibracím vazeb As-As a vibracím Se-Se [6].

Z Ramanových spekter je vidět, že struktury tenkých vrstev nateperovaných a naexponovaných mají dominantní pásy odpovídající pyramidálním strukturním jednotkám AsSe_{3/2}. U vrstvy temperované je také výrazný pás odpovídající vibracím strukturních klastrů As₄Se₄. Oproti tomu dominantní pás u vrstvy čerstvě napařené je pás, který odpovídá vibracím strukturních klastrů As₄Se₃. Proto vrstvy, které podlely temperaci a expozici mají větší chemickou odolnost. Vrstvy jsou více polymerizovány a jejich spektrum se více podobá spektru výchozího objemového skla.

4.3 Studium chemické odolnosti tenké vrstvy

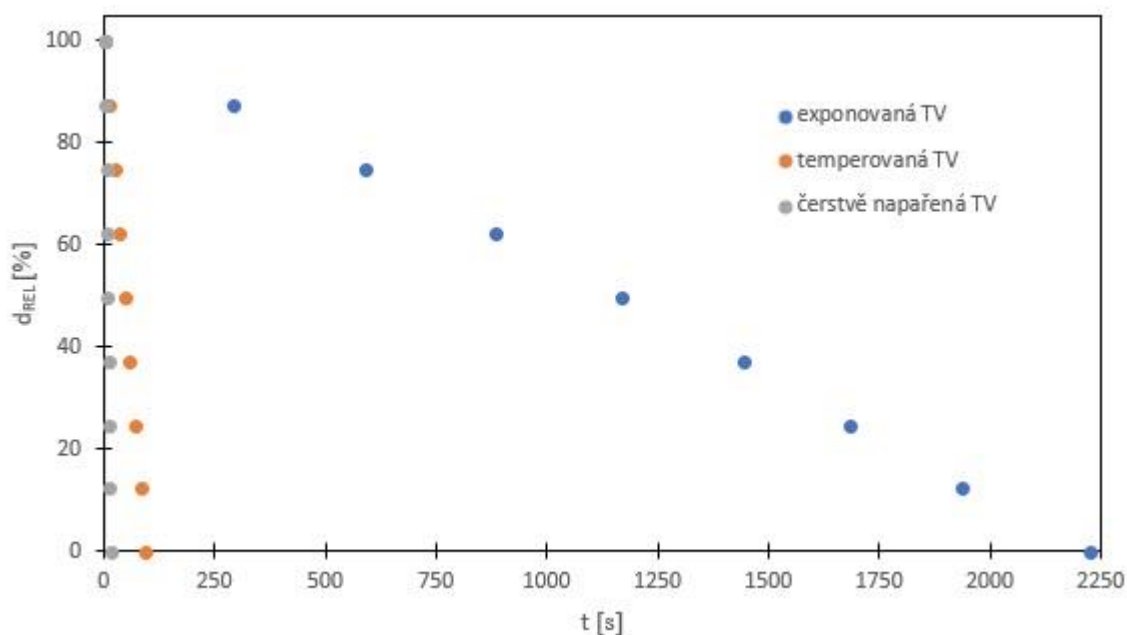
Pro studium chemické odolnosti tenké vrstvy byla použita leptací lázeň složení 7 obj. % ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu (EDA/DMSO). Míchání během procesu leptání zajišťuje přístup reaktantů k povrchu tenké vrstvy. Kinetika leptání je závislá na teplotě, při které je prováděn experiment. Teplota leptací lázně byla udržována při teplotě 25 °C. Při průběhu procesu je leptací lázeň udržována pod inertní atmosférou argonu. Inertní atmosféra je tvořena z důvodu zamezení reakce vzdušné vlhkosti a kyslíku s leptací lázní. Argon je přiváděn během procesu nad leptací lázeň.

Tenká vrstva ponořená do leptací lázně byla během procesu prosvěcována měrným paprskem halogenové lampy. Spektrální závislost intenzity měrného paprsku je měřena pomocí vláknového spektrometru a převedena do záznamu v počítači. Vyhodnocení časového záznamu vychází z podmínky přítomnosti interferenčních extrémů ta zní takto:

$$2 \cdot n \cdot \Delta d = \Delta k \cdot \lambda \quad (4.2),$$

kde n je index lomu, d je tloušťka tenké vrstvy, k řád interferenčního extrému, λ vlnová délka.

Z těchto naměřených transmisních spekter byly sestaveny leptací křivky, tedy časová závislost relativní zbytkové tloušťky d_{REL} pro tenké vrstvy. Na obr. 4.4 jsou znázorněny leptací křivky tenkých vrstev.



Obr. 4.4: Leptací křivky studovaných tenkých vrstev (TV) skla složení $As_{50}Se_{50}$.

Z grafického znázornění leptacích křivek vyplývá, že čas leptání roste s expozicí i s temperací vrstvy. Nejnižší hodnota času potřebného k rozpuštění tenké vrstvy je u čerstvě napařené vrstvy a ta odpovídá asi 13 sekundám. Pro vrstvu temperovanou byl čas leptání mnohem vyšší než u vrstvy exponované, čas leptání je 93 sekund. Nejvyššího času leptání dosáhl vzorek vrstvy, který byl exponován halogenovou lampou. Tato vrstva byla odleptána za 2224 sekund. Pro jednotlivé vzorky byly vypočteny střední leptací rychlosti, které jsou zapsány v tabulce 4.2.

Tabulka 4.2: Střední leptací rychlosti tenkých vrstev skla složení $As_{50}Se_{50}$.

Střední leptací rychlost [nm/s]	
čerstvě napařená tenká vrstva	38,02
temperovaná tenká vrstva	5,4
exponovaná tenká vrstva	0,22

Vlivem expozice i temperace na tenké vrstvy dochází ke zmenšení střední leptací rychlosti, tedy k prodloužení doby leptání, což odpovídá výsledkům Ramanovy spektroskopie. Ze studia Ramanovy spektroskopie vyplývá, že vlivem temperace a expozice halogenovou

lampou dochází k zániku strukturální jednotky As_4Se_3 a vzniku stabilnějších polymerních pyramidálních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$.

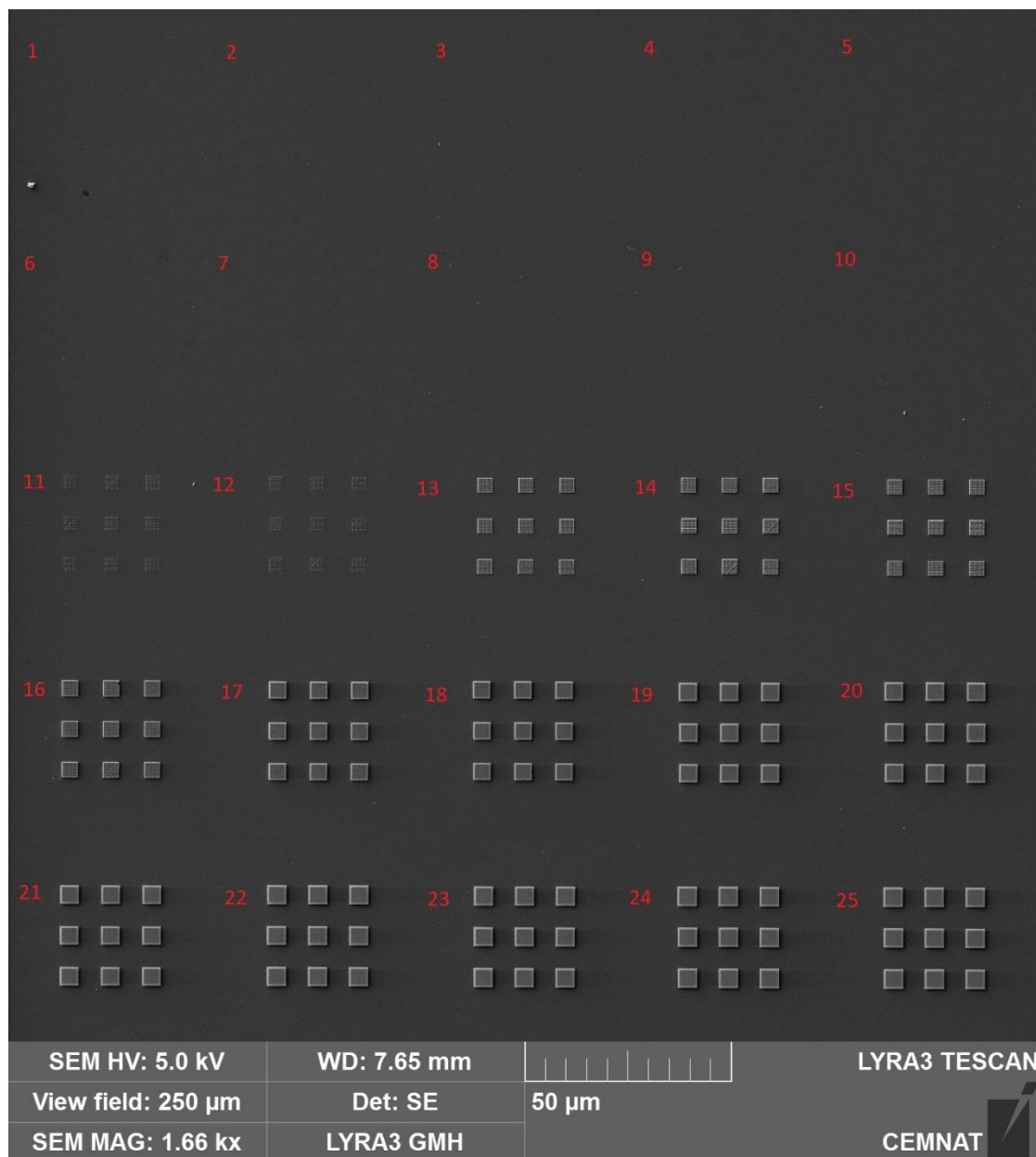
4.4 Elektronová litografie

Tenká vrstva chalkogenidového skla složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ byla deponována na tenkou vrstvu chromu, která byla již dříve připravena na substrát (mikroskopické sklo). Tato tenká vrstva byla připravena pro potřebu zápisů polí struktur pomocí elektronové litografie.

Při základní expoziční dávce $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bylo exponováno 25 polí čtvercových mřížek v násobcích základní dávky do čerstvě napařené vrstvy s podložní vrstvou chromu. Zápis probíhal za urychlovacího napětí 5 kV.

Tenké vrstvy byly po zápisu polí následně odleptány v leptací lázni roztoku složení 7 obj. % EDA/DMSO. Doba leptání byla zvolena podle doby potřebné k odleptání čerstvě napařené vrstvy. Leptání je poté zastaveno ponořením vrstvy do čistého roztoku rozpouštědla a následně do čistého isopropanolu.

Na obrázku 4.5 je uveden SEM snímek připravených struktur. Pole od expoziční dávky $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ do $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ byla všechna kompletně odleptána. Expoziční dávka nebyla dostatečná, aby na substrátu zbyla tenká vrstva. První náznaky zanechání tenké vrstvy byly při expoziční dávce $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Rychlost leptání klesá s vyšší expoziční dávkou. Nejvyšší expoziční dávka byla $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ při této expozici zbyla největší tloušťka tenké vrstvy.



Obr. 4.5: SEM snímek struktur připravených v tenké vrstvě složení $As_{50}Se_{50}$.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlastností tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$. Byla studována změna optických vlastností, struktury a chemické odolnosti vlivem teploty tenké vrstvy a expozice halogenovou lampou. Výchozí objemový vzorek byl připraven přímou syntézou z prvků. Tenké vrstvy chalkogenidového skla byly připraveny metodou vakuového napařování. Vrstvy byly temperovány v inertní atmosféře argonu po dobu 1 hodiny při teplotě 150 °C. Expozice halogenovou lampou probíhala v inertní atmosféře argonu po dobu 1 hodiny.

Pro stanovení optických hodnot tenkých vrstev byla proměřena na spektrometru jejich transmisní spektra. Transmisní spektra byla porovnána a byl zjištěn posun krátkovlnné absorpční hrany k vyšším hodnotám vlnové délky (fototmavnutí). Dle Taucovy metody vypočteny hodnoty optické šířky zakázaného pásu, kde hodnota klesá s expozicí a teplotou vzorku skla. Z transmisních spekter byly stanoveny spektrální závislosti hodnot indexu lomu. Ze spektrální závislosti bylo zjištěno, že s rostoucí vlnovou délkou klesají hodnoty indexu lomu. S expozicí, resp. teplotou roste index lomu.

Ke studiu struktury výchozího objemového skla a tenkých vrstev byla použita Ramanova spektroskopie. U výchozího objemového skla je dominantní pás odpovídající vibračním polymerních pyramidálních strukturních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$. Ramanovo spektrum vrstvy čerstvě napařené má dominantní pás odpovídající vibračním klastrům As_4Se_3 . U vrstev naexponovaných a natemperovaných je dominantní pás odpovídající strukturním jednotkám $\text{AsSe}_{3/2}$. Ze studia Ramanových spekter vyplývá, že vlivem teploty a expozice dochází k otvírání klastrů As_4Se_3 a tím ke vzniku strukturních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$, tedy k polymerizaci struktury.

Pro studium chemické odolnosti tenkých vrstev byla použita leptací lázeň o složení EDA/DMSO. Byly sestaveny leptací křivky, z kterých byla určena doba leptání studovaných vrstev. Vrstva, která byla naexponována halogenovou lampou, vykazuje nejvyšší leptací čas. Vlivem teploty se čas leptání také zvýšil oproti času potřebnému k rozpuštění čerstvě napařené tenké vrstvy. Což je ve shodě s výsledky z Ramanovy spektroskopie, kdy expozicí a teplotou dochází k polymerizaci ve struktuře tenké vrstvy. Dochází ke vzniku stabilnějších strukturních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$, čímž se tedy stává struktura tenké vrstvy odolnější v leptací lázni.

Pro studium možnosti přípravy struktur v tenkých vrstvách pomocí elektronové litografie byly použity čerstvě napařené tenké vrstvy, do kterých byly zapsány pole čtvercových mřížek v rozsahu expozičních dávek 20–500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Po zápisu byl vzorek odleptán v leptací lázni

a zaznamenán snímek z SEM. U studované vrstvy byl sledován nárůst zbytkové vrstvy v polích exponovaných elektronovým svazkem. S rostoucí expoziční dávkou roste zbytková tloušťka vrstvy v jednotlivých exponovaných polích. Bylo zjištěno, že expoziční dávky $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ až dávky $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ nejsou dostatečné, aby po odleptání na substrátu zbyla tenká vrstva. Až od expoziční dávky $220 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ jsou zaznamenány zbytkové tloušťky vrstvy. S rostoucí expoziční dávkou, tedy až do nejvyšší expoziční dávky $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ roste tloušťka zbytkové vrstvy.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] LEŽAL D. a MACKO P. *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry.
- [2] KRATOCHVÍL B., ŠVORČÍK V. a VOJTĚCH D. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [3] HALL D.B., UNDERHILL P. a TORKELSON J. M. *Spin Coating of thin and ultrathin polymer films*. Polymer Engineering and Science. 1998, 38(12), 2039-2045.
- [4] TANAKA K. a SHIMAKAWA K. *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. New York: Springer Science+Business Media, c2011. ISBN 978-1441995094.
- [5] FELTZ A., *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. New York: VCH, c1993. ISBN 1560812125.
- [6] NĚMEC, P., J. JEDELSKÝ, M. FRUMAR, M. ŠTÁBL a Z. ČERNOŠEK. *Structure, optical properties and their phot-induced changes in As_xSe_{100-x} ($x=50, 57.1, 60$) amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition* [online]. Pardubice, 2005 [cit. 2018-06-28]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005002142>
- [7] POPESCU, M. *Non-crystalline chalcogenides*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2000. ISBN 0-7923-6648-4.
- [8] ORAVA J. a kol.: Journal of physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 1008-1013.
- [9] KRÁL, J.: *Cvičení z vakuové techniky*, Praha: České vysoké učení technické, 2015. ISBN 978-80-0105-691-2.
- [10] PRIETO-ALCÓN R., MÁRQUEZ E., GONZÁLEZ-LEAL J. M., JIMÉNEZ-GARAY R., KOLOBOV A.V. a FRUMAR M.: *Reversible and athermal photo-vitrification of $As_{50}Se_{50}$ thin films deposited onto silicon wafer and glass substrates*, Applied Physics A 68, str. 653-661, 1999.
- [11] SWANEPOEL R. *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1983, 16, 1214-1222.

- [12] WEMPLE S. H. a DIDOMENICO M. *Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials*. Physical Review B. 1971, 3(4), 1338-1351.
- [13] TAUC J. *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*. Materials Research Bulletin. 1968, 37-46.