

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Depozice a charakterizace tenkých vrstev systému As-S

Jiří Jančálek

Diplomová práce

2018

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jiří Jančálek**
Osobní číslo: **C16504**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Depozice a charakterizace tenkých vrstev systému As-S**
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 fyzikálně chemických vlastnostech a možnostech depozice tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S.
2. Připravte tenké vrstvy chalkogenidových skel složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ a $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ dostupnými metodami.
3. Studujte vliv teploty na optické vlastnosti, složení a strukturu tenkých vrstev.
4. 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:

Ing. Karel Pálka, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant diplomové práce:

Ing. Stanislav Šlang, Ph.D.

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:

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

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

V Pardubicích dne 7.5.2018

Jiří Jančálek

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce panu Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za možnost pracovat na zajímavém tématu, trpělivost a odborné vedení. Dále bych chtěl poděkovat za odborné rady a provedení měření na SEM Ing. Stanislavu Šlangovi Ph.D. Děkuji za možnost provedení měření na SEM, EDX a EBL v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů ED4.100/11.0251 a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829.

Chtěl bych ještě poděkovat své rodině za podporu, kterou mi po celou dobu studia poskytovala.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá studiem struktury a vlastností tenkých vrstev chalcogenidových skel systému As-S připravených vakuovým napařováním a metodou spin-coating. Studovány bylo složení, struktura, optické vlastnosti, chemická odolnost a možnosti strukturování tenkých vrstev skel o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ pomocí litografie elektronovým svazkem s následným selektivním leptáním.

Klíčová slova

chalcogenidová skla, tenké vrstvy, vakuové napařování, spin-coating

Title

Deposition and characterization of chalcogenide glass thin films of As-S system

Annotation

This diploma thesis deals with a study of structure and properties of chalcogenide glass thin films of As-S system prepared by vacuum thermal evaporation and by spin-coating. Composition, structure, optical properties and chemical resistance of $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ and $As_{40}S_{60}$ thin films had been studied. Electron beam lithography was used for study of structuring possibilities.

Keywords

chalcogenide glasses, thin films, vacuum thermal evaporation, spin-coating

Souhrn

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlastností tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S v závislosti na metodě depozice. Studována byla objemová skla a tenké vrstvy o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ připravené metodou vakuového napařování a metodou spin-coating. Deponované tenké vrstvy byly temperovány při teplotách 75 – 120 °C.

Na syntetizovaných objemových sklech a připravených tenkých vrstvách bylo pomocí energiově disperzní rentgenové mikroanalýzy studováno složení, kde nebylo zjištěno výraznějších rozdílů ve složení objemových skel ani napařených tenkých vrstev oproti zamýšleným složením. Byl zjištěn mírný pokles obsahu arsenu v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating. U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byl sledován vliv teploty na obsah organických reziduí ve struktuře skla, který vykazoval stálý pokles s rostoucí teplotou teploty. Složení samotného skla se s rostoucí teplotou teploty neměnilo.

Dále byla studována struktura výchozích objemových skel a vliv metody přípravy a teploty tenkých vrstev na jejich strukturu pomocí Ramanovy spektroskopie. Byl pozorován rozdíl jak ve struktuře napařených tenkých vrstev oproti výchozím objemovým sklům, tak i ve struktuře tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. Temperací tenkých vrstev byla vyvolána polymerizace struktury tenkých vrstev připravených oběma metodami. V případě tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byl patrný pokles obsahu organických reziduí.

Z naměřených transmisních UV-VIS-NIR spekter byly vypočteny tloušťky a optické vlastnosti (index lomu a optická šířka zakázaného pásu) studovaných tenkých vrstev. Napařené tenké vrstvy nevykazovaly výrazné změny tloušťky ani optických vlastností v důsledku teploty. Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating vykazovaly obecně nižší hodnoty indexu lomu než napařené tenké vrstvy a výrazné změny v tloušťce i optických vlastnostech v závislosti na teplotě teploty.

Na čerstvě napařených tenkých vrstvách a tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C byla studována kinetika leptání v roztoku etylendiaminu. Tenké vrstvy vykazovaly výrazné rozdíly v chemické odolnosti v závislosti na složení a metodě přípravy, kde se projevíly rozdílné mechanismy rozpouštění chalkogenidových skel.

Pomocí litografie elektronovým svazkem s následným selektivním leptáním byly strukturovány čerstvě napařené tenké vrstvy a temperované tenké vrstvy připravené metodou spin-coating. Pomocí mikroskopie atomárních sil byla sledována výška připravených struktur v závislosti na expoziční dávce.

Summary

This diploma thesis deals with deposition and characterization of As-S chalcogenide glasses thin films. Bulk glasses and thin films of compositions $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ and $As_{40}S_{60}$ prepared by vacuum thermal evaporation and by spin-coating were studied. Prepared thin films were annealed at temperatures 75 – 120 °C.

Compositions of bulk glasses and thin films were studied by EDX microanalysis. Bulk glasses and evaporated thin films did not show any significant difference, spin-coated thin films exhibited arsenic deficit. Dependence of organic residuals content on annealing temperature in spin-coated thin films was also studied, results showed its significant decrease with temperature. Composition of spin-coated thin films did not change with temperature

Influence of deposition method and annealing temperature on structure of thin films as well as the structure of bulk material were studied by Raman spectroscopy. Significant differences in the structure between source bulk glasses and both evaporated thin films and spin-coated films were found. Annealing of thin films prepared by both studied deposition techniques induced polymerization of the glass structure. Spin-coated thin films showed decreasing contents of organic residuals.

Influence of deposition technique and annealing temperature on thin film thickness and optical properties (refractive index and optical bandgap) were studied by UV-VIS-NIR spectroscopy. Annealing did not show any significant influence on optical properties of evaporated thin films. Thin films prepared by spin-coating technique showed lower values of refractive index than evaporated thin films and steep dependence of thickness and optical properties on annealing temperature.

Etching kinetics were studied on freshly evaporated thin films and spin-coated thin films annealed at 120 °C. Etching curves revealed significant differences of etching rates based on the thin films compositions and thin films deposition techniques. Etching showed influence of two different mechanisms in chalcogenide thin film dissolving.

As-prepared evaporated thin films and spin-coated thin films annealed at 120 °C were structured using electron beam lithography with consecutive selective etching. Residual thicknesses of prepared structures were studied by atomic force microscopy.

Obsah

0. Úvod.....	22
1. Teoretická část	13
1.1. Klasifikace pevných látek	13
1.2. Chalkogenidová skla	14
1.3. Metody přípravy tenkých vrstev chalkogenidových skel.....	16
1.4. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev	19
1.5. Fotoindukované změny na amorfních chalkogenidech.....	24
1.6. Rozpouštění chalkogenidových skel	28
1.7. Litografie.....	29
1.8. Skla systému As-S.....	32
2. Experimentální část.....	35
2.1. Syntéza objemových skel	35
2.2. Příprava napařených tenkých vrstev	35
2.3. Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating	35
2.4. Temperace tenkých vrstev.....	36
2.5. UV-VIS-NIR spektrometrie	36
2.6. Ramanova spektroskopie	37
2.7. Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza (EDX)	37
2.8. Studium kinetiky leptání tenkých vrstev	38
2.9. Litografie elektronovým svazkem (EBL)	38
2.10. Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	39
3. Výsledky a diskuse	40
3.1. Příprava studovaných vzorků.....	40
3.2. Studium složení objemových skel a tenkých vrstev	40
3.3. Studium struktury objemových skel a tenkých vrstev	43
3.3.1. Struktura objemových skel:	43

3.3.2. Ramanova spektra napařených tenkých vrstev:.....	45
3.3.3. Ramanova spektra tenkých vrstev připravených metodou spin-coating:	48
3.4. Studium optických vlastností tenkých vrstev	52
3.5. Studium kinetiky leptání tenkých vrstev	57
3.6 Zapis struktur pomocí elektronové litografie.....	59
3.7. Měření výšky/hloubky připravených struktur.....	60
Citovaná literatura.....	67

Úvod

Chalkogenidová skla, tedy neoxidová skla na bázi S, Se, Te, vykazují oproti oxidovým sklům celou řadu odlišností ve fyzikálně-chemických vlastnostech. V závislosti na složení, formě a metodě přípravy vykazují širokou oblast propustnosti v infračervené oblasti spektra elektromagnetického záření, vysoké hodnoty indexu lomu (ve srovnání se skly oxidovými) a nízké teploty skelného přechodu T_g . U řady chalkogenidových skel a zvláště jejich tenkých vrstev byla pozorována řada fotoindukovaných změn.

Z důvodu výše popsaných vlastností nachází chalkogenidová skla v závislosti na jejich formě (objemová skla, vlákna, tenké vrstvy) praktická uplatnění v optických prvcích pro infračervenou oblast spektra (čochky, vlákna, difrakční optické prvky a jiné), jako anorganické fotorezisty s vysokou rozlišovací schopností, či jako aktivní prvek v paměťových médiích (CD, DVD, PRAM).

V této diplomové práci byly studovány tenké vrstvy systému As-S připravené metodou vakuového napařování a metodou spin-coating. Chalkogenidová skla systému As-S jsou jedním z nejvíce studovaných systémů chalkogenidových skel, avšak i přesto nebyly všechny jevy na tomto systému dostatečně popsány. V rámci této práce byly studovány tenké vrstvy objemových skel o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ připravené pomocí vakuového napařování a metody spin-coating. Bylo studováno složení a struktura výchozích objemových skel i deponovaných tenkých vrstev, dále pak optické vlastnosti, kinetika leptání a možnost strukturování připravených tenkých vrstev pomocí litografie elektronovým svazkem.

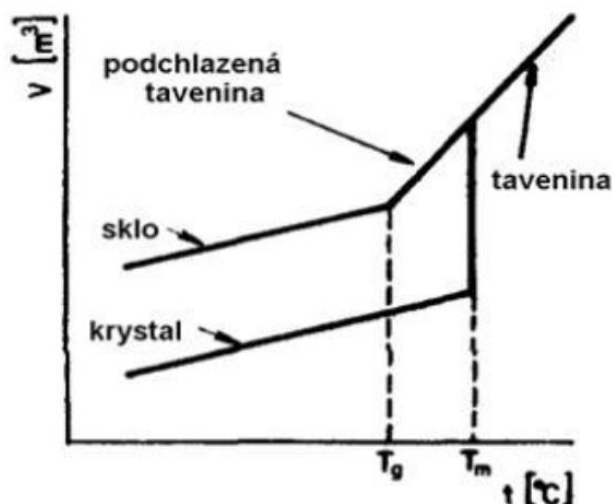
1. Teoretická část

1.1. Klasifikace pevných látek

Pevné látky je možno klasifikovat jako látky krystalické nebo látky nekrystalické, tj. látky amorfni. Základní rozdíl mezi krystalickou a amorfni pevnou látkou je v jejich struktuře a symetrii struktury [1]. Krystalické látky jsou tvořeny atomy resp. molekulami, které vykazují pravidelně se opakující uspořádání v krystalové mřížce. Jednotlivé uspořádání nejbližších vazebných partnerů kolem centrálního atomu se označuje jako uspořádání na krátkou vzdálenost. Vzájemné uspořádání periodicky se opakujících struktur v krystalové mřížce je označováno jako uspořádání na dlouhou vzdálenost. Z tohoto hlediska je možné označit krystalické látky jako látky vykazující uspořádání jak na krátkou, tak i na dlouhou vzdálenost a látky amorfni jako látky, které vykazují uspořádání pouze na krátkou vzdálenost [1].

Amorfni pevné látky je dle [1] možné rozdělit na zamorfizované pevné látky, gely, skla, amorfni tenké vrstvy a práškové materiály. Společným rysem všech amorfni látek je skutečnost, že jsou metastabilní a proti krystalickým látkám vykazují nadbytečnou vnitřní energii, která je způsobena prudkou změnou termodynamických veličin v průběhu jejich přípravy. Amorfni pevné látky je možné připravit z pevného, kapalného i plynného skupenství.

Širokou skupinou amorfni látek jsou skla. Jako sklo je označována amorfni látka, která vznikla zchlazováním taveniny. Při ochlazování taveniny dochází plynule k zmenšování objemu. Závislost objemu taveniny na teplotě je znázorněna na obrázku 1. Pokud je rychlost chlazení vyšší než rychlost kritická, což je rychlost, při níž by při teplotě tuhnutí T_m došlo ke krystalizaci a tudíž i skokové změně objemu, nedochází ani pod teplotou T_m ke změně směrnice poklesu objemu s teplotou a to až do teploty označované jako teplota skelného přechodu T_g . V této oblasti je stav označován jako podchlazená tavenina. Teplota skelného přechodu T_g není materiálovou konstantou, jelikož při ní nedochází k termodynamické rovnováze mezi kapalnou a pevnou fází, její hodnota je závislá na rychlosti chlazení taveniny a tepelného zpracování skla [1]. Pod teplotou skelného přechodu T_g dosahuje již viskozita takových hodnot ($\eta > 10^{12}$ Pa.s), že se látka začíná chovat jako pevná látka [1].



Obrázek 1: Závislost objemu taveniny na teplotě během chlazení (1).

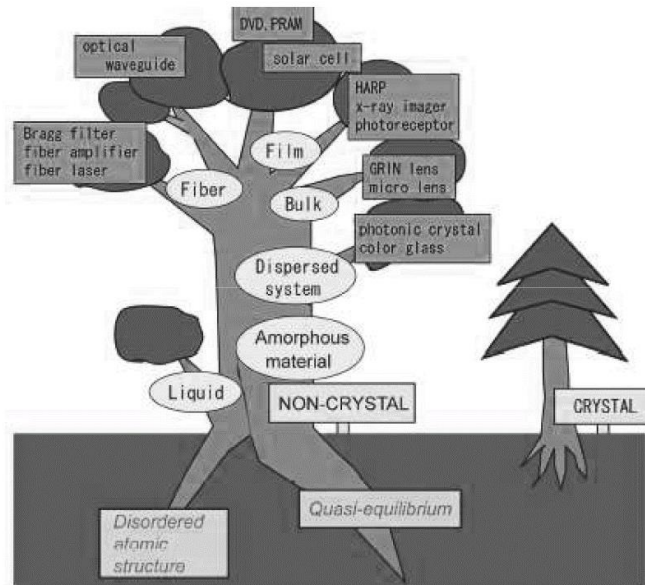
Další skupinou amorfních látek jsou amorfní tenké vrstvy. Jejich strukturní uspořádání si zachovává strukturní rysy fáze, z nichž byly připraveny. Lze tedy předpokládat, že amorfní tenké vrstvy připravené z plynné fáze budou mít strukturu blízkou náhodnému uspořádání látky v plynné fázi. Amorfní tenké vrstvy se tedy od sklovitých materiálů mohou výrazně lišit mírou uspořádání na krátkou vzdálenost, kde v důsledku porušení původních vazeb může docházet ke vzniku homopolárních tzv. chybných vazeb [1]. Fyzikálně-chemické vlastnosti a struktura tenkých vrstev jsou silně závislé na metodě přípravy, tepelné historii, použitém substrátu atd.

1.2. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou skelné anorganické materiály, které obsahují jeden nebo více prvků z VI.A skupiny vyjma kyslíku, tedy síru, selen, nebo tellur. Většina chalkogenidových skel je tvořena kombinací chalkogenu s arsenem či germaniem, ale často dále také galiem, indiem, antimonem, a dalšími prvky [2]. Oxidová skla jsou řazena zvlášť kvůli výrazně vyšší elektronegativitě kyslíku oproti ostatním chalkogenům, kyslík tudíž poskytuje ve většině skel iontovou vazbu na rozdíl od vazeb kovalentních v chalkogenidových sklech [3]. Obecně lze oxidy uvažovat jako izolanty s vysokými hodnotami zakázaného pásu (~ 10 eV v případě oxidu křemičitého), kdežto v případě chalkogenů jsou hodnoty zakázaného pásu zpravidla nižší (většinou 1-3 eV) a proto jsou chalkogenidy řazeny mezi polovodiče [3].

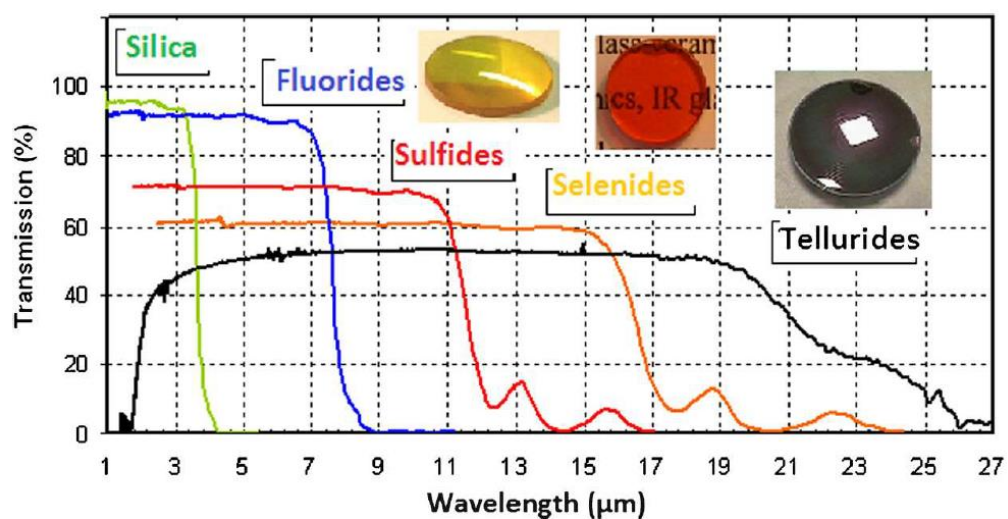
Použití chalkogenidových skel se odvíjí také od jejich formy. Chalkogenidová skla bývají připravována nejčastěji jako objemový materiál [2, 4], tenké vrstvy [2, 5], nebo ve formě vláken [2, 6]. Pro každou z uvedených forem existují vlastní metody přípravy a pro každou

existuje řada parametrů, které mají vliv na finální strukturu připravených vzorků. Příklady užití chalkogenidových skel v závislosti na jejich formě jsou znázorněny na obrázku 2.



Obrázek 2: Využití chalkogenidových skel v závislosti na jejich formě (7).

Jednou z klíčových vlastností chalkogenidových skel je jejich široká oblast optické propustnosti zpravidla od oblasti viditelného světla (VIS) pro sulfidová a selenidová skla a blízké infračervené oblasti v případě telluridových skel do střední části infračervené oblasti spektra podle daného složení skla (obr.3). Propustnost chalkogenidových skel v infračervené oblasti spektra je v praktických aplikacích využíváno například v optických prvcích zařízení monitorujících tepelné ztráty, kontrole elektrických obvodů, v telekomunikačních optických vláknech či v zařízeních pro noční vidění [2].



Obrázek 3: Srovnání spekter propustnosti oxidových, fluoridových a chalkogenidových skel v infračervené oblasti (sulfidové As_2S_3 , selenové As_2Se_3 , tellurové $Te_{20}As_{30}Se_{50}$) [8].

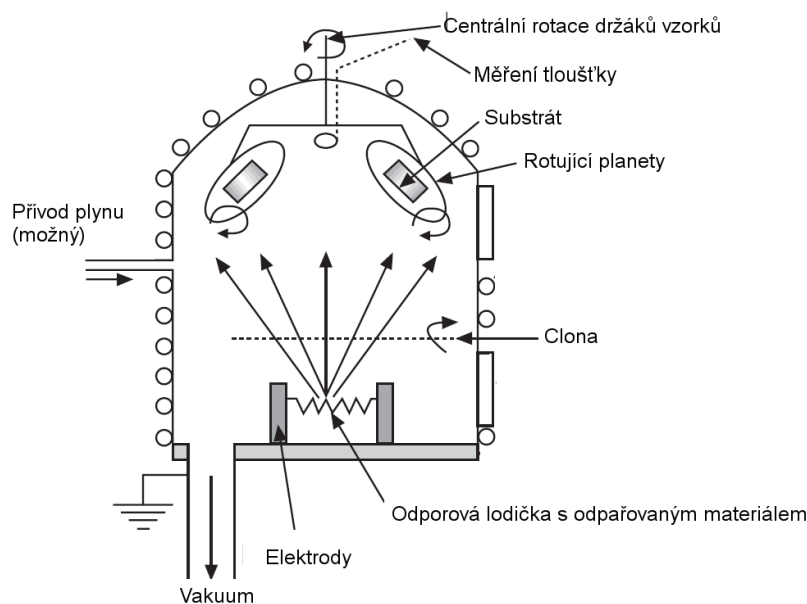
Jelikož u řady chalkogenidových skel a jejich tenkých vrstev byla pozorována fotocitlivost, resp. citlivost na elektromagnetické záření, ale i elektronové či neutronové svazky, nachází chalkogenidová skla možné uplatnění jako fotorezisty pro litografii [3, 9], nebo paměťová média (CD, DVD, PRAM) [3, 10].

1.3. Metody přípravy tenkých vrstev chalkogenidových skel

V současné době existují desítky technologií pro přípravu tenkých vrstev. V případě chalkogenidových skel se nejvíce uplatňují metody depozice z plynné fáze (např. vakuové napařování, naprašování, pulzní laserová depozice, CVD) a metody přípravy z kapalně fáze (např. spin-coating, sol-gel, spiral bar coating [11,12]). V závislosti na použité metodě depozice mohou vykazovat tenké vrstvy rozdílné složení a strukturu oproti objemovým sklům či tenkým vrstvám připraveným rozdílnou metodou, z čehož plynou i odlišné fyzikálně-chemické (např. optické, mechanické a termické) vlastnosti.

Vakuové napařování

Jednou z nejpoužívanějších metod depozice chalkogenidových tenkých vrstev z plynné fáze je metoda vakuového napařování. Metoda vakuového napařování je relativně jednoduchá metoda fyzikální depozice tenkých vrstev z parní fáze. Princip metody spočívá v odpaření napařovaného materiálu do evakuovaného prostoru ($p \sim 10^{-3}$ Pa), kde kondenzuje na připraveném substrátu za vzniku tenké vrstvy. Jako zdroj tepla pro odpaření materiálu je většinou využíváno odporové (Joulovo) teplo, které se vyvíjí v odporové lodičce z těžko tavitelného kovu (W, Ta, Mo) průchodem elektrického proudu. Dalšími možnými zdroji tepla jsou elektronové dělo, radiofrekvenční ohřev, obloukový výboj či laser. Schéma napařovačky je znázorněno na obrázku 4.



Obrázek 4: Schéma napařovačky [11].

Struktura, případně i složení, takto připravené vrstvy často neodpovídá struktuře výchozího objemového materiálu, ale je spíše tvořena strukturami vyskytujícími se v parní fázi. Chalkogenidy jsou pro napařování výhodné díky jejich relativně nízkým bodům tání v porovnání s jinými anorganickými materiály.

Výhodou vakuového napařování je možnost připravit tenké vrstvy široké škály materiálů v dobré optické kvalitě s nízkou povrchovou drsností v řádech desetin či jednotek nanometrů. Dále je možné *in-situ* měření tloušťky např. metodou dynamického vážení.

Použití této metody ovšem skýtá také několik komplikací. Jednou z největších komplikací je napařování vícesložkového materiálu, kde jednotlivé složky mají výrazně rozdílné teploty varu. V takových případech se může složka s nižší bodem varu napařovat přednostně a výsledná vrstva pak vykazovat složení rozdílné od složení výchozího materiálu, případně gradient složení v tloušťce tenké vrstvy. Těmto problémům se dá do jisté míry zabránit použitím metody mžikového (flash) napařování, kdy se nechá materiál po částech mžikově odpařit čímž se omezí vliv těkavosti jednotlivých složek. Dalším možným problémem napařování je problematika tloušťkové nehomogenity připravených TV, která může nastat na nevhodně umístěném či stíněném substrátu, kde může vznikat gradient tloušťky. Zlepšení homogenity vzorků je možné s využitím rotace držáků vzorků.

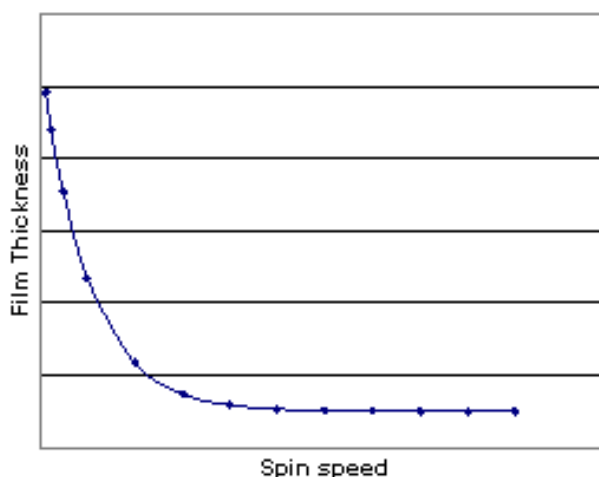
Spin-coating

Metoda spin-coating je zástupcem technik depozice tenkých vrstev z roztoku. Princip této metody spočívá v nanesení malého množství rozpuštěného materiálu v těkavém rozpouštědle na střed horizontálně upevněného substrátu. Vlivem odstředivých sil se roztok rovnoměrně roztáhne po celé ploše substrátu. V důsledku odpařování rozpouštědla dochází k nárůstu viskozity, což vede až ke vzniku finální tuhé tenké vrstvy. Podle způsobu dávkování se rozlišuje na statický (dávkování probíhá na nerotující substrát) a dynamický spin-coating (dávkování probíhá na rotující substrát).

Výsledné parametry tenké vrstvy jsou závislé na řadě faktorů (rychlost otáčení, použité rozpouštědlo, koncentrace použitého roztoku, smáčivost substrátu roztokem, teplota aj.). Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících tloušťku deponované vrstvy je rychlost otáčení substrátu, pro niž byl experimentálně nalezen vztah [13]:

$$d = k \cdot \omega^\alpha \quad (1),$$

kde ω je úhlová rychlost substrátu a k a α jsou empiricky získané konstanty pro daný roztok materiálu a další možné parametry depozice. Parametr α nabývá záporných hodnot a tudíž jej lze graficky znázornit pomocí grafu, který je znázorněn na obrázku 5. Z grafu je dobře patrné, že tloušťky připravených vrstev jsou touto metodou limitovány podle materiálu jen do jistého rozmezí tloušťky.



Obrázek 5: Závislost tloušťky tenké vrstvy na rychlosti rotace substrátu (14).

Pomocí metody spin-coating byly připraveny tenké vrstvy pro mnohé systémy chalkogenidových skel, jako jsou systémy As-S [15,16], As-S-Se [17], Ge-S [18] a další. Samotné depozici musí vždy předcházet rozpuštění výchozího objemového skla v těkavém organickém rozpouštědle, zpravidla se jedná o aminy (n-propylamin, n-butylamin,

n-pentylamin, ethylendiamin). Mechanismus rozpouštění chalkogenidových skel v aminech je vysvětlen v části 1.6. Rychlost rozpouštění je vždy ovlivněna jak použitým aminem tak složením a strukturou použitého objemového skla.

Tenké vrstvy chalkogenidových skel připravené metodou spin-coating obvykle vykazují v důsledku přítomnosti organických molekul uzavřených ve struktuře tenké vrstvy nižší hodnoty indexu lomu než je tomu v případě napařených tenkých vrstev [17]. Obsah organických reziduí je možné výrazně snížit teplotou tenké vrstvy [16]. Spin-coating, spolu s dalšími metodami depozice tenkých vrstev z roztoku, umožňuje přípravu opticky kvalitních tenkých vrstev. Výhodou metod přípravy tenkých vrstev z roztoku je jednoduchost těchto procesů a tedy i nižší ekonomická náročnost (nepotřebují vakuum). Nevýhoda metody spin-coating je v omezeném použití připravených tenkých vrstev z důvodu organických reziduí, v omezení tloušťky tenkých vrstev a v omezené velikosti substrátu.

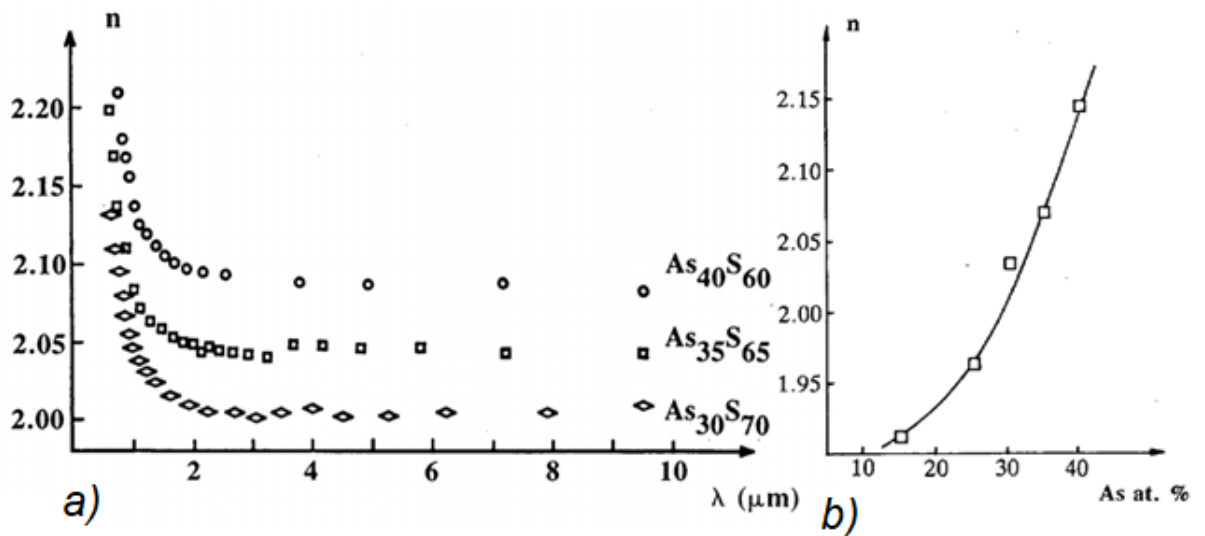
1.4. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev

Index lomu n je jednou z nejdůležitějších optických veličin popisujících šíření elektromagnetického záření látkou. Index lomu je možné definovat pomocí Snellova zákona, který při předpokladu ($n_{\text{okolí}} \sim 1$) lze zapsat [19]:

$$n(\lambda) = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{c}{v_\lambda} \quad (2),$$

kde Φ_1 je úhel pod kterým dopadá elektromagnetické záření na optické rozhraní, Φ_2 úhel pod kterým se láme elektromagnetické záření, c je rychlost šíření elektromagnetického záření ve vakuu a v_λ rychlost šíření elektromagnetického záření hmotným prostředím (sklem). Dodáním energie pomocí fotonů vykonávají elektrony vynucené harmonické kmity, takže je možné vnější elektrony modelovat jako harmonické oscilátory. Rychlost šíření elektromagnetické vlny v_λ se potom snižuje s mírou polarizovatelnosti vnějších elektronů [19].

V případě chalkogenidových skel se hodnoty indexu lomu obvykle pohybují zhruba ve škále 2 – 4 podle složení chalkogenidového skla a studované spektrální oblasti. Přitom platí, že index lomu roste se zvyšující se atomovou hmotností prvků [1]. V případě systému As-S vykazuje index lomu nárůst hodnoty s rostoucím obsahem As a to až do složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ (obr.6) [15]. Hodnoty indexu lomu jsou spektrálně závislé a v případě chalkogenidových skel ve spektrální oblasti VIS-NIR zpravidla monotónně klesají.



Obrázek 6: a) Spektrální závislost indexu lomu tenkých vrstev chalkogenidových skel složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ připravených metodou spin-coating; b) Kompoziční závislost indexu lomu ($\lambda = 1 \mu m$) tenkých vrstev systému As-S připravených metodou spin coating [15].

Pro popis spektrální závislosti indexu lomu je možné využít Wemple-DiDomenicova modelu [20]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (h\nu)^2} \quad (3),$$

kde n je index lomu, E_d je disperzní energie, E_0 je energie lineárního oscilátoru a $h\nu$ je energie záření.

Při dopadu elektromagnetického záření na povrch pevné látky, a tedy i skla, je možné pozorovat tyto děje:

- a) Odraz (R-Reflexi)
- b) Absorpci (A)
- c) Průchod záření (T -Transmisi)

To lze vyjádřit vztahem:

$$1 = R + A + T \quad (4),$$

Reflektivita R je definována poměrem intenzit odraženého (I_R) ku dopadajícímu (I_0) záření:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (5).$$

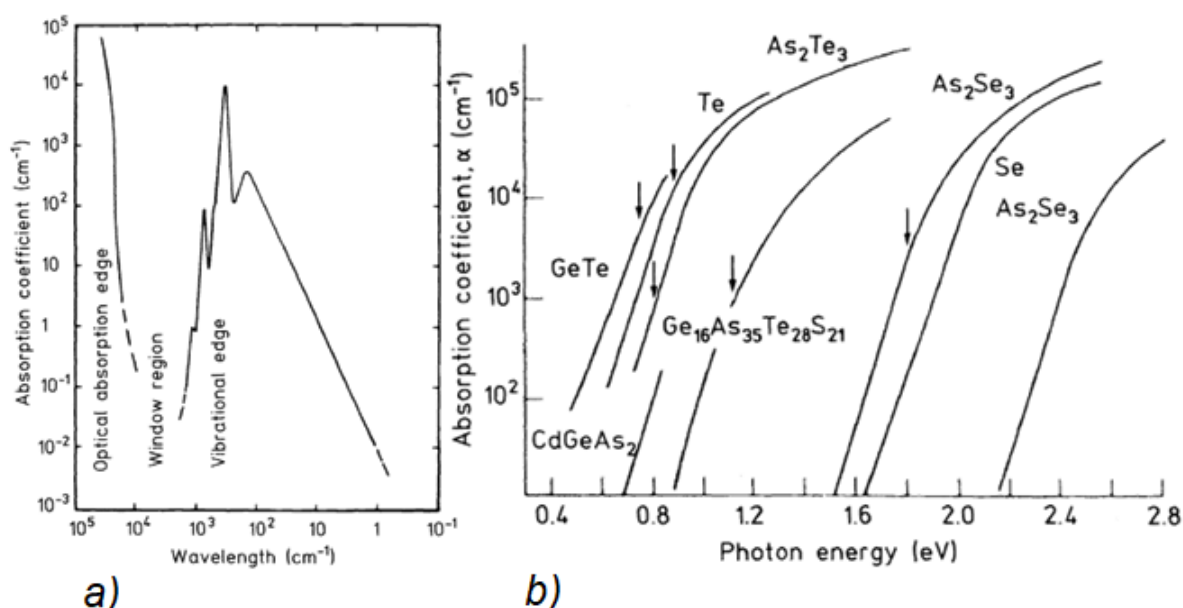
V případě jednoduchého rozhraní na neabsorbujícím vzorku kolmo umístěném k dopadajícímu nepolarizovanému monochromatickému paprsku může být spočítána na základě znalosti indexu lomu vzorku n a indexu lomu okolního prostředí n_0 podle [1]:

$$R = \left(\frac{n-n_0}{n+n_0} \right)^2 \quad (6).$$

Absorbance A vyjadřuje míru absorpce záření materiálem. Pro popis materiálů je absorpce často popisována pomocí extinkčního koeficientu k či absorpčního koeficientu α , mezi nimiž platí vztah:

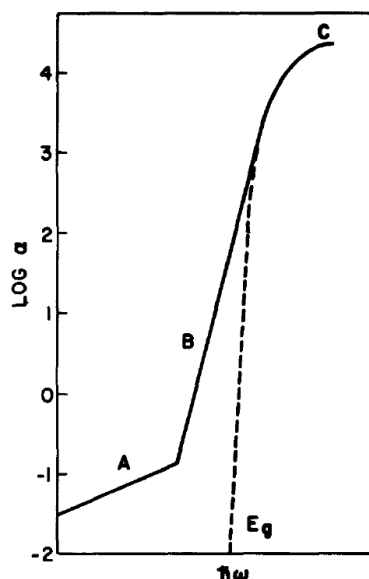
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (7).$$

Spektrální závislost absorpčního koeficientu určuje oblast propustnosti materiálu ($\alpha \rightarrow 0 \text{ cm}^{-1}$), která je ohraničena krátkovlnnou absorpční hranou (KAH) a dlouhovlnnou absorpční hranou (DAH). KAH je způsobena elektronovými přeskoky z valenčního do vodivostního pásu, DAH je dána vibračními módy atomů ve struktuře skla. KAH chalkogenidových skel se nachází zpravidla ve viditelné či blízké infračervení oblasti spektra, DAH bývá ve střední infračervené oblasti (Obr.7a). Polohy KAH a DAH jsou závislé na složení skla, způsobu přípravy a tepelné a expoziční historii konkrétního vzorku. V řadě chalkogenů s rostoucí atomovou hmotností (S, Se, Te) se pozice KAH (obr.7b) i DAH posouvá k vyšším vlnovým délkám (nižším energiím).



Obrázek 7a) Spektrální závislost absorpčního koeficientu skla As_2S_3 ; 7b) Spektrální závislosti absorpčního koeficientu v oblasti KAH pro různá složení chalkogenidových skel [3].

KAH je možné rozdělit na 3 oblasti, které popsal profesor Tauc [21] (obr. 8):

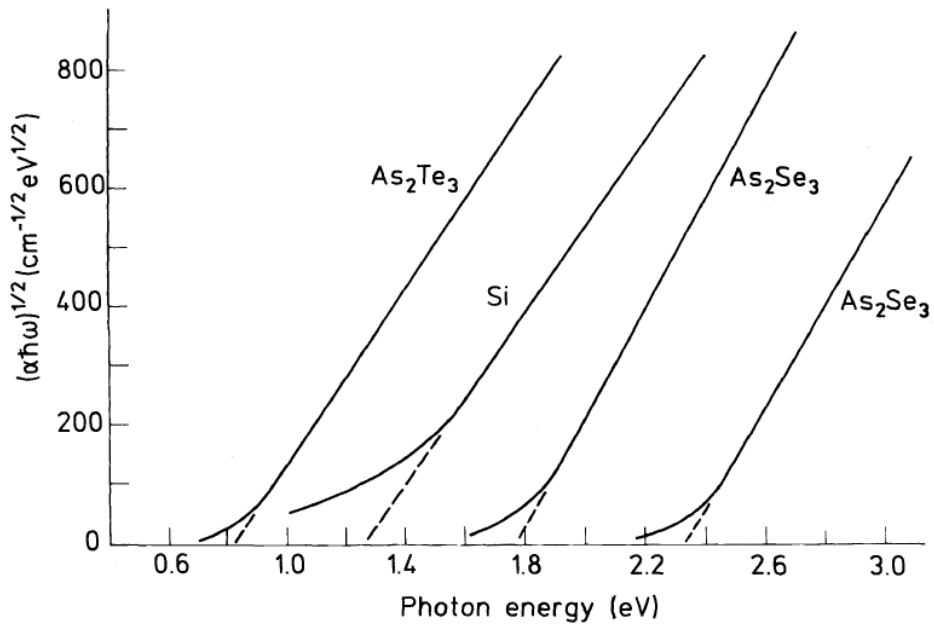


Obrázek 8: Průběh KAH rozdělený dle Tauce [21].

Oblast A odpovídá hodnotám absorpčního koeficientu α nižších než 10^0 cm^{-1} . Její pozice a tvar je silně závislá na čistotě a přípravě daného vzorku.

Oblast B odpovídá exponenciální části KAH ($\alpha \sim e^{h\omega/E}$), je označována též jako Urbachova hrana. Hodnota absorpčního koeficientu zde nabývá zpravidla hodnot mezi $10^0 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Dle Tauce [21] je její průběh připisován přechodům mezi hranami lokalizovaných elektronových stavů valenčních a vodivostních pásů.

Oblast C odpovídá oblasti vysokých hodnot α ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$). V této části odpovídá průběh $\alpha \sim (h\nu - E_g)^2$. Její průběh je spojován s přechody volných nositelů proudu z lokalizovaných stavů valenčního pásu do vodivostního pásu. Této části lze využít pro zjištění optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} . Vynese-li se závislost $\sqrt{\alpha h\nu}$ na energii záření $h\nu$, extrapolací lineární části křivky na nulovou hodnotu $\sqrt{\alpha h\nu}$ dostáváme hodnotu energie odpovídající E_g^{opt} (tzv. Taucova metoda - obr.9).



Obrázek 9: Určení E_g^{opt} ze závislosti $(\alpha h\nu)^{1/2}$ na energii $h\nu$ [3].

Transmitance T je definována poměrem intenzity prošlého záření (I_T) ku původní intenzitě dopadajícího světla (I_0):

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (8).$$

Pro dostatečně tlusté vrstvy, na nichž nedochází k interferenci lze spočítat transmitanci kolmo dopadajícího paprsku o dané vlnové délce dle vztahu:

$$T = \frac{(1-R)^2 \left(1 + \frac{k^2}{n^2}\right)}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (9),$$

kde n je index lomu materiálu vzorku, k extinkční koeficient, α absorpční koeficient, d tloušťka vzorku a R reflektivita vzorku.

Měření spektrální závislosti optické propustnosti využívá řada metod pro stanovení optických parametrů tenkých vrstev a tloušťky. Pravděpodobně nejpoužívanější metodou je tzv. Swanepoelova metoda [22], kde na základě znalosti vlnové délky a hodnot transmitance v interferenčních extrémeh (maximech a minimech) cyklicky zpřesňují hodnoty indexu lomu tenké vrstvy n a tloušťky tenké vrstvy d s využitím modelu propustnosti tenké vrstvy na propustném substrátu:

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (10),$$

kde

$$A' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n + 1) + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2]$$

$$C' = 2 \cos \varphi [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] \\ - 2k \sin \varphi [2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)]$$

$$D' = [(n - 1) + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2]$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = e^{-\alpha d}$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (11),$$

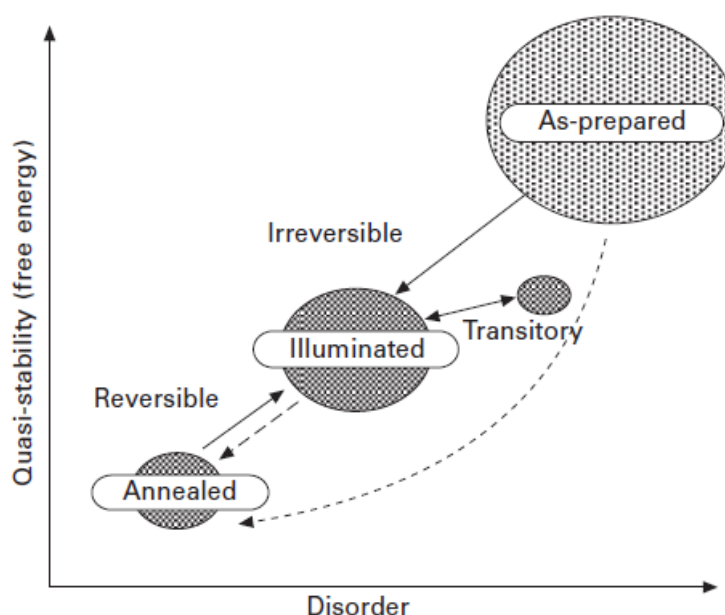
kde n je index lomu tenké vrstvy, s je index lomu substrátu, k je extinkční koeficient tenké vrstvy, α je absorpční koeficient tenké vrstvy, d je tloušťka tenké vrstvy a λ je vlnová délka měrného paprsku. Swanepoelova metoda byla navržena pro tenké vrstvy s tloušťkou $d \sim 1 \mu\text{m}$ a vzhledem k vyhodnocování pomocí interferenčních extrémů ji nelze aplikovat pro extra tenké vrstvy.

Pro výpočet optických parametrů a tloušťky velmi tenkých vrstev byla popsána v [17] metoda, která spočívá ve fitování modelu transparentní oblasti naměřeného spektra popsaného pomocí Swanepoelova a disperze indexu lomu vyjádřeného Wemple-DiDomenicova vztahem (rovnice 3).

1.5. Fotoindukované změny na amorfních chalkogenidech

U chalkogenidových skel a zvláště jejich tenkých vrstev byly pozorovány a studovány fotoindukované změny, což jsou změny fyzikálně-chemických vlastností tenkých vrstev vyvolané expozicí elektromagnetickým zářením. Patrně nejvíce studované jsou změny vyvolané UV a VIS zářením. Fotoindukované změny jsou umožněny díky flexibilní struktuře chalkogenidových skel (flexibilita vazebných úhlů, nízké rozdíly vazebných energií strukturních složek, existence nevazebných orbitalů aj.). Změny struktury vyvolávají změny na dalších fyzikálně-chemických vlastnostech skel, jako je chemická odolnost [23], optické a elektrické vlastnosti [24], hustota [25], či tvrdost [24]. Podle [26] bylo v amorfních chalkogenidech pozorováno nejméně sedm odlišných fotoindukovaných změn.

Podle stability fyzikálně-chemických změn můžeme fotoindukované změny dělit na změny ireverzibilní (trvalé), změny reverzibilní (vratné), popř. částečně reverzibilní. Reverzibilní a částečně reverzibilní změny mohou být zvráceny dlouhodobou temperací při teplotách blízkých teplotě T_g (Obr.10). Speciální skupinou změn jsou změny dočasné, u nichž dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností pouze po dobu expozice.



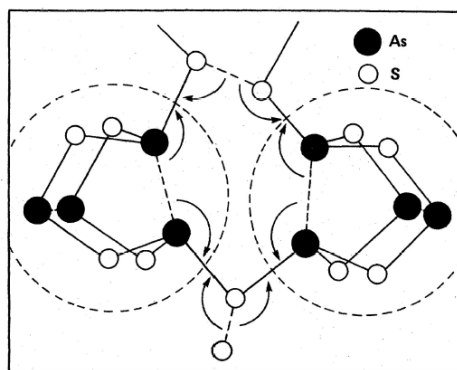
Obrázek 10: Schéma možného vyvolání reverzibilních, ireverzibilních a dočasných změn [27].

Fotopolymerace

Polymerace je příkladem ireverzibilního děje, kdy v důsledku expozice zářením s energií vyšší nebo rovnou hodnotě E_g^{opt} (případně i vlivem teploty při teplotě blízko T_g) dochází k přeuspořádání struktury do polymerní sítě, což je znázorněno na obrázku 11. Tento jev byl nejvíce pozorován u vakuově napařených arsen-chalkogenidových tenkých vrstev [24]. V případě systému As-S dochází během napařování ke vzniku klastrů As_4S_4 , As_4S_5 , As_4S_3 aj., které spolu s řetězcí síry polymerují do sítě $AsS_{3/2}$ [28] podle rovnice:



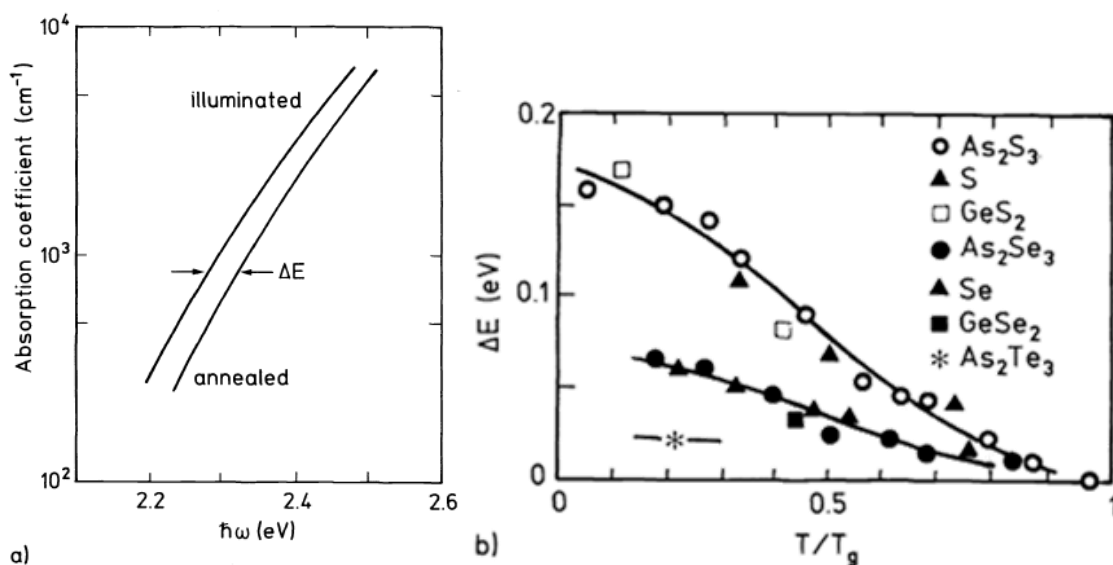
Změna strukturního uspořádání vede ke změně fyzikálně-chemických vlastností. Nárůst heteropolárních vazeb na úkor homopolárních vazeb se výrazně projevuje ve změně chemické odolnosti, což umožňuje použití tenkých vrstev chalkogenidových skel pro aplikace v litografii.



Obrázek 11: Schématické znázornění navázání As_4S_4 klastrů do polymerní struktury $AsS_{3/2}$ [29].

Fotoindukované tmavnutí/světlení

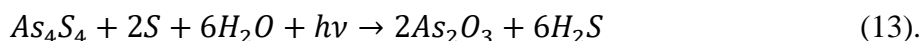
Expozice chalkogenidových skel některých systémů, jak ve formě objemových [30], tak zvláště v případě tenkých vrstev (v závislosti na metodě depozice) [31], může vyvolat posun KAH k vyšším vlnovým délkám (červený posun KAH) nebo méně častý posun k nižším vlnovým délkám (modrý posun KAH). Posun KAH k vyšším vlnovým délkám znamená zároveň i posun hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} k nižším hodnotám a v důsledku propojení absorpčního koeficientu s indexem lomu přes Kramers-Kronigovy relace i mírný nárůst indexu lomu [30]. Intenzivně studována byla problematika fototmavnutí čerstvě napařené tenké vrstvy složení $As_{40}S_{60}$. Tanaka [27] popisuje v důsledku expozice zářením s energií vyšší, než je optická šířka zakázaného pásu, posun KAH o $\Delta E \sim 50$ meV a zároveň změnu indexu lomu $\Delta n \sim 0,02$. Tyto změny je pak možné odstranit dlouhodobým ohřevem při teplotě $T \sim 180$ °C, tedy teplotě blízko teplotě skelného přechodu T_g ($T_g(As_{40}S_{60}) = 206$ °C [32]). Na obrázku 12a je znázorněn reverzibilní charakter fototmavnutí tenké vrstvy $As_{40}S_{60}$. Profesor Tanaka v [27] popisuje několik faktorů. Pravděpodobně nevýznamnějším faktorem je obsažený chalkogen, kde velikost změny klesá v řadě chalkogenidů S – Se – Te, což je dáno změnou charakteru vazeb kovalentní – kovový. Na obrázku 12b je znázorněn vliv složení (použitého chalkogenu) a teploty při expozici na velikosti vyvolané změny. Dalšími významnými faktory jsou energie a intenzita použitého záření, nebo tlak a teplota v průběhu expozice



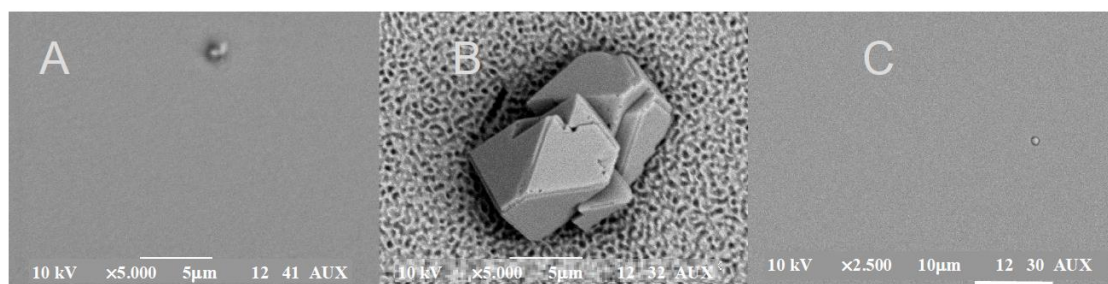
Obrázek 12a: Závislost absorpčního koeficientu α na energii záření ukazující energetický rozdíl ΔE při fototmavnutí. 12b: Porovnání ΔE pro různá chalkogenidová skla vztaheno k normalizované teplotě podle teplot skelného přechodu T_g [3].

Fotooxidace

Při expozici chalkogenidových skel na vzduchu zářením s energií srovnatelnou nebo vyšší s E_g^{opt} , dochází k povrchové oxidaci vzorku z důvodu štěpení původních vazeb a následné reakce s kyslíkem, či vzdušnou vlhkostí. V případě skel systému As-S může dojít na napařených tenkých vrstvách zvláště k reakci s realgarovou strukturou:



Vzniklý As_2O_3 roste ve formě krystalků na povrchu tenké vrstvy (Obr.13) [33].



Obrázek 13: SEM snímky A: neexponované napařené tenké vrstvy As_2O_3 ; B: napařené tenké vrstvy As_2O_3 exponované zářením $\lambda = 380$ nm; C: napařené tenké vrstvy As_2O_3 exponované zářením $\lambda = 525$ nm [33].

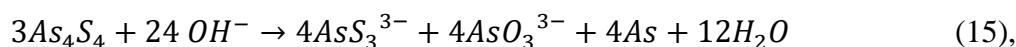
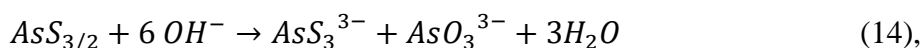
Fotokrystalizace:

Fotokrystalizace je děj, kdy dodáním energie expozicí dojde k přeuspořádání struktury na strukturu s nižší energií, což v případě amorfních materiálů může vést až ke vzniku krystalické fáze. Fotokrystalizace byla pozorována u řady skel jak u prvkových skel (S, Se), tak

u binárních či složitějších skel (Se-Te, Ge-Se, Ge-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te) [24, 34]. U některých systémů je možné vyvolat fotokrystalizaci i opačný proces (fotoamorfizaci) pomocí změny expozičního zdroje, či změnou intenzity téhož zdroje. Toho je využíváno pro zápis a přepis na DVD (digital versatile disk), kde jako aktivní složka vystupuje tenká vrstva systému Ge-Sb-Te. Pro zápis, čtení i mazání je využíváno laserového paprsku (405 nm), kde pro zápis (krystalizaci) je využíváno ohřevu laserem na krystalizační teplotu ~ 150 °C, a pro vymazání záznamu (amorfizaci) ohřevu na teplotu tání ~ 600 °C a následného ochlazení. Čtení probíhá na principu rozdílné reflexivity krystalické a amorfni fáze [7].

1.6. Rozpouštění chalkogenidových skel

Z důvodu chemické povahy chalkogenidových skel lze tato skla rozpouštět v bazických rozpouštědlech. Mechanismy rozpouštění se vzájemně liší podle chemické povahy použitého rozpouštědla. Pro nejsilnější báze, kterými jsou vodné roztoky alkalických hydroxidů probíhá hlavní reakce mezi hydroxidovými ionty OH^- a fragmenty $\text{AsS}_{3/2}$ a mezi hydroxidovými ionty OH^- s klastry As_4S_4 podle reakcí [35]:



kde reakce s klastry As_4S_4 je výrazně pomalejší než reakce s fragmenty $\text{AsS}_{3/2}$. Reakce probíhají na povrchu a po jednotlivých fragmentech polymerní sítě.

V případě organických aminů byl mechanismus popsán již v osmdesátých letech. Rozpouštění arsen-sulfidových skel začíná pronikáním rozpouštědla do struktury výchozího materiálu. Zde dochází k substituci atomu síry alkylaminovou skupinou rozpouštědla. Vzniklá alkylamoniová skupina uvolňuje vodíkový kationt na skupině RNH_2^+ , který se pak váže na záporně nabitý sulfidový anion. Atom arsenu vázaný na alkylamoniovou skupinu vykazuje nižší elektronovou hustotu než před substitucí, přičemž vysoce elektronegativní dusík odtahuje elektrony z arsenu. To způsobuje, že je arsen náchylný na sekundární a terciální reakci s alkylamino skupinami nebo třemi skupinami -SH. Skupiny sirovodíku v kombinaci s dalšími molekulami rozpouštědel jsou v chemické rovnováze se solemi alkylamoniumsulfidu. Schéma popsaného děje je znázorněno níže (obr.14a) Rozrušení arsensulfidových vrstev se projevuje tvorbou amorfni fragmentů. Polární alkylamoniumsulfidová oblast v okolí fragmentů činí materiál rozpustnější v daném rozpouštědle, stejně jako v dalších polárních rozpouštědlech. Přesné chemické složení nelze stanovit, jelikož se jedná pravděpodobně o směs reakčních

produktů, včetně oxidických, z důvodu stopového množství vody v rozpouštědle. Nicméně zjednodušeně lze děj rozpouštění sulfidu arsenitého v n-propylaminu znázornit rovnicí [36]:

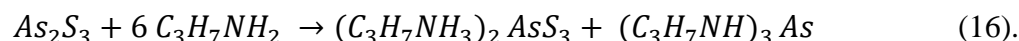
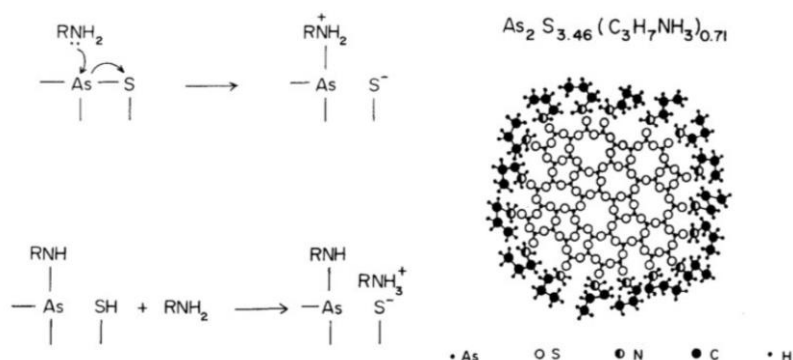
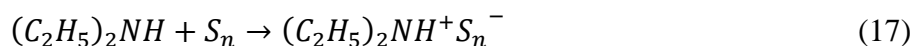


Schéma možného produktu rozpouštění sulfidu arsenitého v n-propylaminu je znázorněno na obrázku 14 b):



Obrázek 14: a) Schéma vybraných reakcí rozpouštění sulfidu arsenitého v aminu, b) schéma možného produktu rozpouštění sulfidu arsenitého v n-propylaminu (36)

Při výskytu vazeb S-S ve struktuře skla dochází souběžně k reakci aminu se sirnými řetězci S_n a kruhy S_8 (36). Ta probíhá výrazně rychleji než reakce s polymerní strukturou $\text{AsS}_{3/2}$, či klastry As_4S_4 :

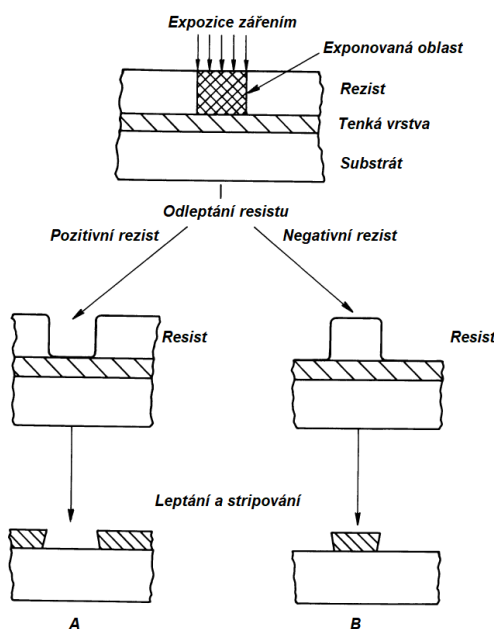


1.7. Litografie

Litografií je označován proces strukturování materiálu. Litografie je nezbytnou součástí technologií pro výrobu řady elektronických, optoelektronických a fotonických struktur v mikrometrových až nanometrových rozměrech na substrátu. V průběhu let se velikosti takto připravených prvků daří stále zmenšovat [9]. Princip metody spočívá v několika krocích: nanesení fotorezistu na strukturovaný materiál, expozice vhodným zářením, odleptání rezistu, odleptání strukturovaného materiálu, odleptání zbytku rezistu. Schéma postupu je znázorněno na obrázku 15.

Rezistem se rozumí látka, která po interakci s použitým zářením prodělá takové strukturální či kompoziční změny, že během leptání se exponované oblasti leptají výrazně pomaleji (negativní rezist) či výrazně rychleji (pozitivní rezist) než neexponované oblasti materiálu. Neodleptaná část rezistu pak chrání substrát před leptáním a ten může být strukturován. V praxi se používají jak organické tak anorganické rezisty. Organické rezisty jsou

převážně polymery s vlastnostmi uzpůsobenými pro specifické litografické technologie. Mezi anorganické rezisty patří díky časně fotocitlivosti i chalkogenidové tenké vrstvy různých složení [37, 38]. Vlastní fotocitlivost chalkogenidových skel umožňuje jejich strukturování bez nutnosti použití dalšího fotorezistu.



Obrázek 15: A) Schéma pozitivního leptání. B) Schéma negativního leptání [37].

Velikost struktur je limitována vlnovou délkou použitého záření. V praxi se nejběžněji používá fotolitografie (litografie za použití viditelného světla nebo UV záření), litografie rentgenovým zářením, litografie elektronovým svazkem a litografie iontovým svazkem.

Fotolitografie

Fotolitografie je nejběžnější litografickou technikou, kterou lze provádět dvěma odlišnými způsoby podle umístění masky nesoucí připravovaný motiv. První variantou je kontaktní metoda, kdy je maska během expozice v přímém kontaktu s rezistem, druhou variantou je nepřímá expozice, kdy je obraz masky promítán na rezist z vhodné vzdálenosti. Kontaktní metoda je konstrukčně jednodušší, ale dochází při ní kvůli přímému kontaktu masky a rezistu k vzájemnému poškozování. Navíc může docházet na případných nečistotách k ohybu či lomu světla, což vede až k chybnému zápisu struktur. Použití nepřímé metody zabraňuje většině problémů kontaktní metody, ale klade vysoké nároky na preciznost optického systému.

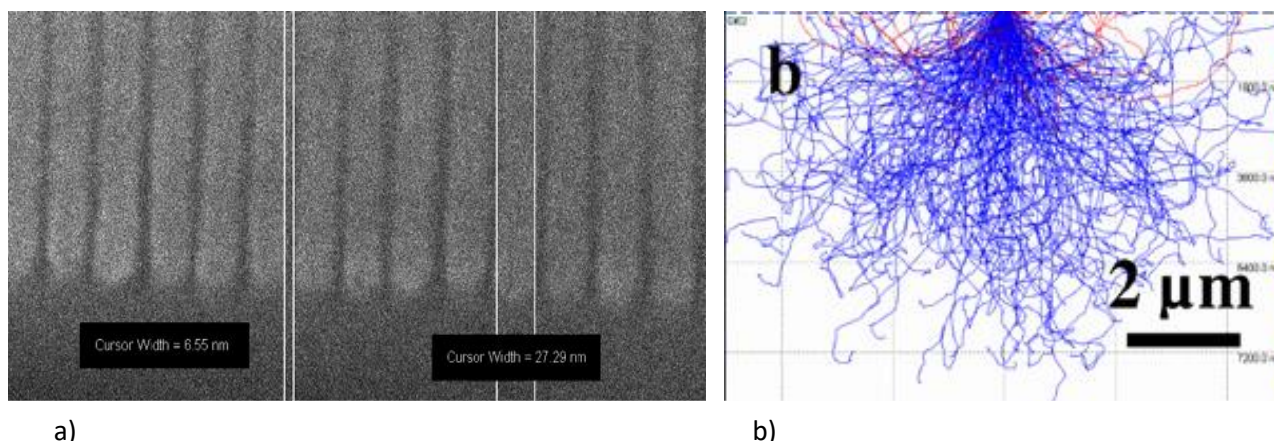
Pro potřeby litografie je třeba expozicí vyvolat takové změny struktury, které povedou k rozdílné rychlosti leptání exponované a neexponované oblasti. V případě chalkogenidových skel je selektivního leptání dosahováno jak pomocí organických tak anorganických bází.

Jedním z možných projevů expozice u chalkogenidových skel je vyvolání polymerace. V případě systému As-S přechází uzavřené realgarové struktury As_4S_4 reakcí s řetězcí S_n či kruhy S_8 na polymerní pyramidální strukturu $AsS_{3/2}$ podle rovnice (12) [12, 30]. Ve vodných roztocích anorganických bází dochází díky vyšší chemické odolnosti As_4S_4 než v případě $AsS_{3/2}$ a díky hydrofobní povaze homopolární vazby síry k přednostnímu leptání polymerní struktury $AsS_{3/2}$, což vede ke vzniku pozitivu exponované struktury. Chemicky je leptání exponované a neexponované vyjádřeno rovnicemi (14, 15) [35].

V případě bezvodých organických bází jsou přednostně leptány neexponované oblasti, tedy oblasti s klastry As_4S_4 a kruhy S_8 či řetězcí S_n . Podle [35] je rozpouštění chalkogenidových skel pomocí aminů výrazně pomalejší a zpravidla při něm nedochází k úplné dekompozici strukturních jednotek, ale k postupným reakcím za vzniku solí. Rozpouštění kruhů S_8 a řetězců S_n probíhá dle [36] výrazně rychleji než v případě polymerní struktury $AsS_{3/2}$. Klastry As_4S_4 nejsou vázány do polymerní sítě, a tak mohou být vyplavovány aniž by zreagovaly. Chemicky je rozpouštění strukturních jednotek aminy popsáno reakcemi (16-18).

Litografie elektronovým svazkem (EBL)

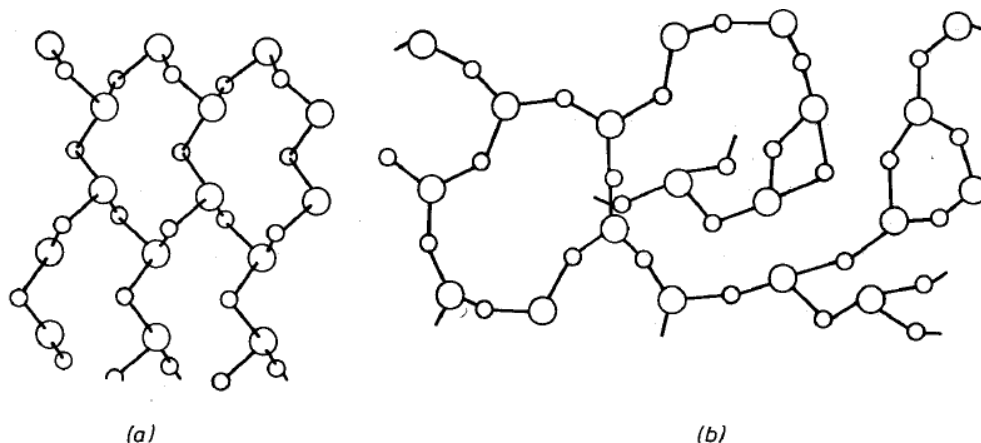
Podle [39] vyvolává expozice elektronovým svazkem obdobné změny ve sklech systému As-S jako elektromagnetické záření s energií blízkou energii zakázaného pásu a přiměřenou intenzitou, a je tudíž vhodná ke strukturování tohoto systému. Výhodou je možnost zaostření elektronového svazku do velmi malé stopy svazku ($\sim 10^0$ nm) a tudíž je možné dosáhnout velmi vysokého rozlišení. V [40] je popsána příprava lineárních mřížek na napařené tenké vrstvě složení $As_{35}S_{65}$ s velikostí mezery ~ 7 nm (obr.16). Existuje několik limitujících faktorů, které ovlivňují dosažitelné rozlišení: šířka stopy elektronového svazku, rozptyl primárně a sekundárně emitovaných elektronů, tloušťka tenké vrstvy (nižší tloušťka omezuje kónický tvar penetrace elektronů do materiálu (obr.16) [39]. Jedním z hlavních omezení použití EBL je omezená velikost plochy zápisu, resp. dlouhá doba potřebná pro zápis větších struktur.



Obrázek 16: a) SEM snímek lineární mřížky v tenké vrstvě $As_{35}S_{65}$ [50]; b) Simulovaná penetrace elektronů ($U = 30$ kV) do napařené tenké vrstvy chalkogenidového skla o složení $As_{35}S_{65}$ v programu Monte Carlo [50].

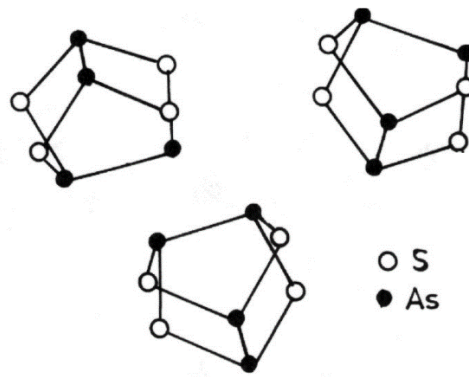
1.8. Skla systému As-S

Systém As-S je jedním z nejlépe prostudovaných systémů chalkogenidových skel. V přírodě je tento systém zastoupen krystalickým sulfidem arsenitým ve formě minerálu auripigmentu, který krystaluje v monoklinické krystalové mřížce. Struktura krystalického As_2S_3 je tvořena pyramidami $AsS_3/2$. Rozdíl ve struktuře krystalického As_2S_3 oproti sklu o stejném složení spočívá v tvorbě krystalové mřížky a tedy existenci uspořádání na dlouhou vzdálenost, které skelný As_2S_3 postrádá (Obr.17).



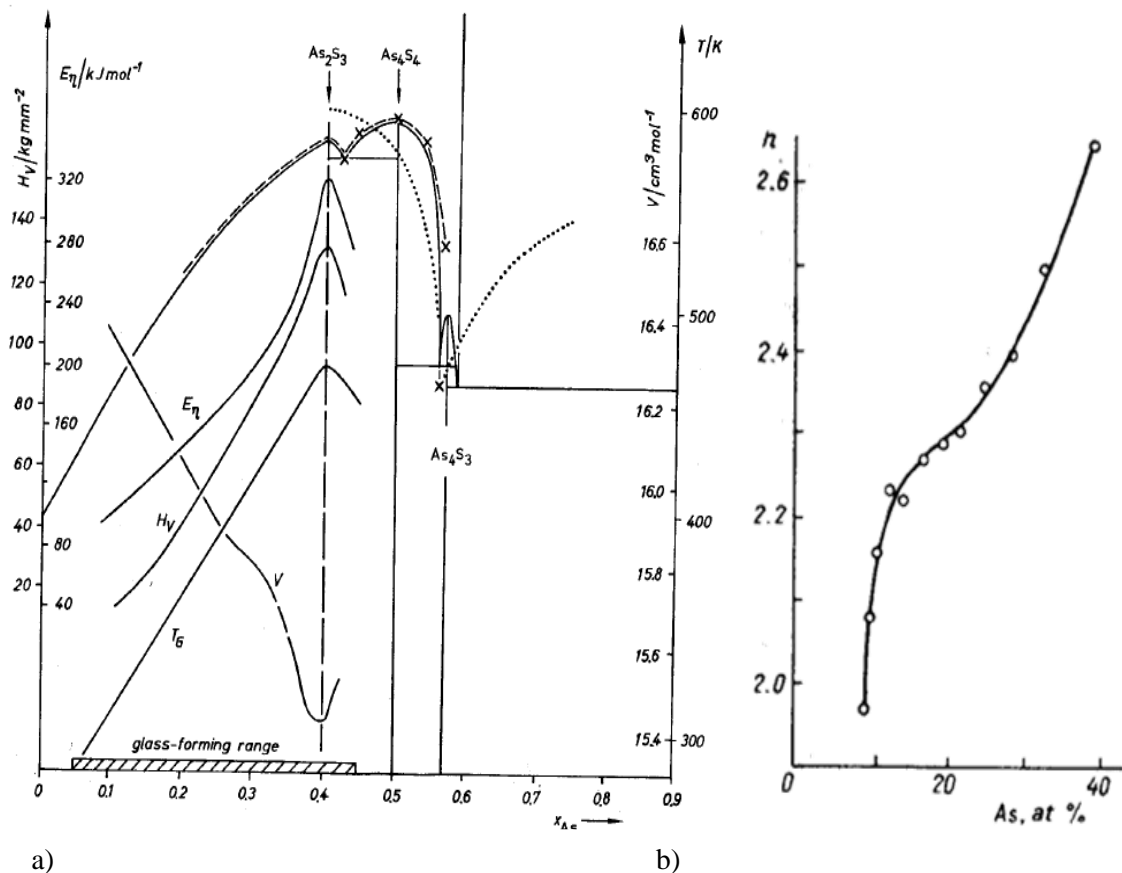
Obrázek 17: Srovnání krystalické (a) a amorfni (b) struktury As_2S_3 [41].

Další v přírodě se vyskytující sloučeninou systému As-S je minerál zvaný realgar tvořící struktury As_4S_4 . Struktura realgaru je uzavřená, atomy arsenu zde obsazují tetraedrální pozice a atomy síry přibližně planární čtvercové polohy.



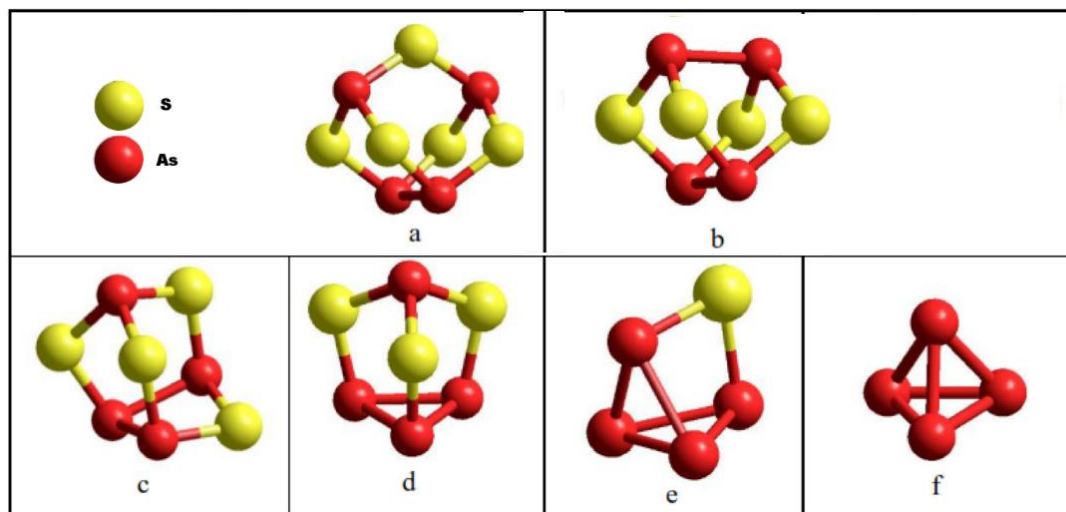
Obrázek 18: Realgarová struktura As_4S_4 [42].

Systém As-S vykazuje oblast sklotvornosti v rozmezí 5-45 at.% As, při vyšších koncentracích As již dochází k vylučování krystalické struktury β - As_4S_4 [41]. Skla o obsahu As kolem 5 % vykazují teplotu skelného přechodu T_g blízkou hodnotě $T_g = 273$ K a tedy za laboratorních podmínek podléhají krystalizaci. S rostoucím obsahem As roste T_g (Obr.19) a tudíž i odolnost vůči krystalizaci [42]. V závislosti na kompozičním složení se mění i další fyzikálně-chemické vlastnosti.



Obrázek 19: Fázový diagram systému As-S, oblast sklotvornosti systému As-S, kompoziční závislosti: teploty skelného přechodu T_g , Vickersovy mikrotvrdoosti H_V , aktivační energie viskózního toku E_η a molárního objemu V na molárním zlomku As [41]; Závislost indexu lomu objemových skel na molárním obsahu arsenu [32].

Struktura objemových skel a amorfních tenkých vrstev systém As-S je tvořena zpravidla polymerními strukturními jednotkami $\text{AsS}_{3/2}$. Vlivem nestechiometrie ve složení a amorfní povahy látek je struktura skel a tenkých vrstev dále tvořena sírou ve formě kruhů S_8 či řetězců S_n a klastrů realgaru a pararealgaru As_4S_4 , klastrů se složením As_4S_5 , As_4S_3 , As_4S a As_4 (Obr.19).



Obrázek 20: Klastry vyskytující se ve struktuře systému As-S: a) struktura As_4S_5 , b) realgarová struktura As_4S_4 , c) pararealgarová struktura As_4S_4 , d) struktura As_4S_3 , e) struktura As_4S , f) struktura As_4 [43].

2. Experimentální část

2.1. Syntéza objemových skel

Objemová skla o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ byla připravena přímou syntézou z prvků. K syntéze bylo použito prvků v polovodičové čistotě, arsen byl před použitím zbaven od oxidu arsenitého sublimací v atmosféře Ar. Prvky byly naváženy v odpovídajících molárních poměrech na analytických vahách na celkovou hmotnost 10 g do křemenné ampule, která byla předem vyčištěna roztokem lučavky královské. Ampule byly následně evakuovány ($\sim 10^{-3}$ Pa) a zataveny. Syntézy byly prováděny v odporové kyvné peci po dobu přibližně 32 hodin a při maximální teplotě 800 °C. Na obrázku 21 je foto připravených objemových skel.



Obrázek 21: Foto objemových skel; zleva $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$, $As_{40}S_{60}$.

2.2. Příprava napařených tenkých vrstev

Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování na zařízení UP-858 (Tesla). Jako substráty byla použita podložní mikroskopická skla a podložní mikroskopická skla s napařenou tenkou vrstvou chromu (~ 50 nm Cr). Podložní mikroskopická skla byla před použitím mechanicky čistěna v saponátové vodě, opláchnuta v demineralizované vodě, následně v izopropylalkoholu a sušena odstředěním. Napařovačka byla evakuována na tlak $\sim 10^{-4}$ Pa. Depozice vrstev probíhala při rychlostech v rozmezí 0,8 - 1,3 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ na tloušťky 250 nm. Měření tloušťky napařené vrstvy a rychlosti depozice probíhalo *in situ* za použití metody dynamického vážení na zařízení MSV – 1843/A MIKI – FFV. Napařené tenké vrstvy byly skladovány v neprůhledných krabičkách v exsikátoru, kvůli zamezení jejich expozici a hydrolyze vzdušnou vlhkostí.

2.3. Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating

Druhá sada vzorků tenkých vrstev byla připravena metodou spin-coating na zařízení spin-coater SC110 (Best Tools). Pro přípravu roztoku byla objemová skla rozdrčena v achátové misce a následně rozpuštěna v n-butylaminu (BA) na koncentraci 0,1 g na 1 ml BA. Takto připravené roztoky byly homogenní a bez zákalu (obr.22). Jako substrátů pro depozici

bylo použito podložních mikroskopických skel rozřezaných na třetiny a čištěných stejně jako v případě substrátů pro napařování. Depozice probíhala metodou dynamického spin-coatingu při rychlosti otáčení 4500 rpm po dobu 120 s. Na každou depozici bylo pipetováno 100 μ l roztoku skla. Připravené vrstvy byly stabilizovány 20 minut na vzduchu při teplotě 60 $^{\circ}$ C na temperačním stolku (Conbrio). Dále budou takto připravené vrstvy označené jako „čerstvě připravené vrstvy“.



Obrázek 22: Připravené roztoky objemových skel v BA; zleva roztok skla složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$, $As_{40}S_{60}$.

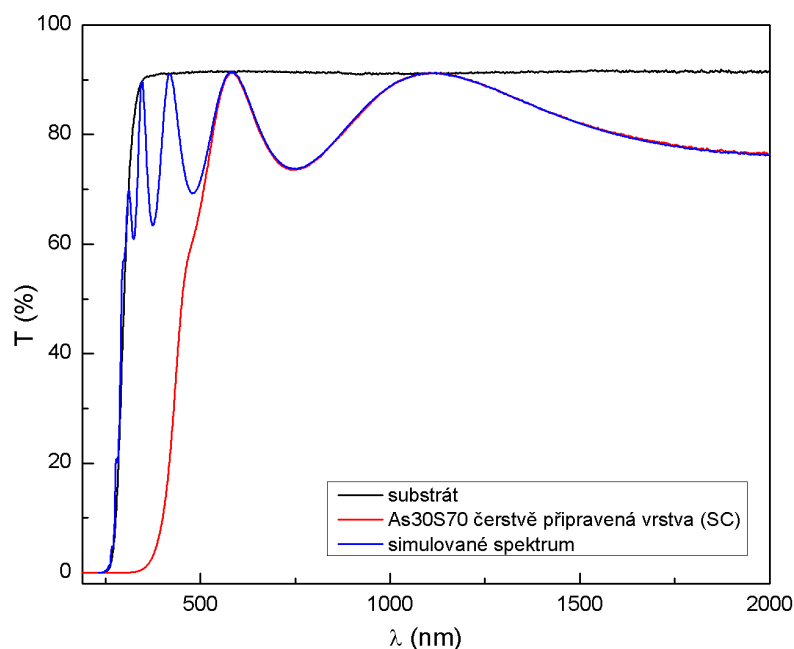
2.4. Temperace tenkých vrstev

Tenké vrstvy připravené oběma metodami byly temperovány na teploty 75, 90, 105 a 120 $^{\circ}$ C. Temperace probíhala v uzavřených celách na temperačním stolku po dobu jedné hodiny v atmosféře argonu.

2.5. UV-VIS-NIR spektrometrie

Optická propustnost studovaných tenkých vrstev byla měřena pomocí dvoupaprskového UV-VIS-NIR spektrometru UV3600 (Shimadzu) v rozsahu vlnových délek 190-2000 nm. Tloušťky d a spektrální závislosti indexu lomu n byly vypočteny z transparentní oblasti naměřených spekter (extinkční koeficient $k \rightarrow 0$) dle metody uvedené v [17] založené na fitování modelu transmisního spektra tenké vrstvy na konečném substrátu popsaného Swanepoelmem [22] a pomocí parametrizace disperze indexu lomu n popsané Wemple-DiDomenicovým vztahem [20].

Na obrázku 23 je ukázka změřeného transmisního spektra substrátu a tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připravené metodou spin coating a simulovaného spektra. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} byly vypočítány pomocí Taucovy metody [21].



Obrázek 23: Ukázka transmisního spektra čerstvě připravené tenké vrstvy metodou spin-coating (červeně), substrátu (černě) a simulovaného spektra (modře).

Hodnoty tloušťky vrstev d , hodnoty indexu lomu při vlnové délce 1550 nm n_{1550} a optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} byly určeny jako aritmetické průměry výsledků měření 3 vzorků a rozptylové hodnoty odpovídají směrodatným odchylkám od aritmetického průměru.

2.6. Ramanova spektroskopie

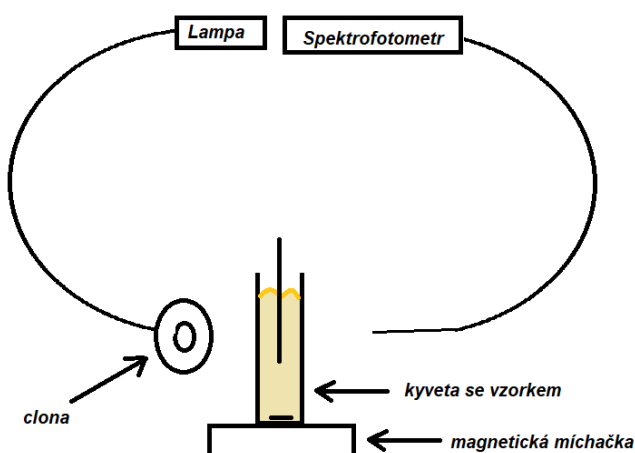
Pro studium struktury objemových skel a tenkých vrstev bylo použito Ramanovy spektroskopie. Pro měření bylo využito FT IR spektrometru IFS55 (Bruker) s Ramanovým nástavcem FRA106. Jako excitační zdroj byl použit Nd-YAG laser ($\lambda = 1064$ nm). Bylo měřeno s rozlišením 2 cm^{-1} , průměrováním 200 skenů a intenzitě laseru 150 mW. Naměřená data byla normalizována podle nejintenzivnějšího pásu spektra.

2.7. Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza (EDX)

Složení objemových skel a tenkých vrstev bylo studováno pomocí EDX analýzy na elektronovém mikroskopu Lyra 3 (Tescan) vybaveného EDX analyzátozem Aztec X-Max 20 (Oxford Instruments). Pro odvod náboje z tenkých vrstev byly tenké vrstvy skla připravena na pochromovaných substrátech (~ 50 nm Cr). Měření se provádělo vždy na třech místech vzorku při urychlovacím napětí 5 kV na ploše $400 \times 400 \mu\text{m}$. Byl studován obsah As a S v jednotlivých vzorcích a u vzorků připravených metodou spin-coating i obsah N v závislosti na teplotě temperace.

2.8. Studium kinetiky leptání tenkých vrstev

Kinetika leptání tenkých vrstev byla studována na čerstvě napařených tenkých vrstvách a vrstvách připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C pomocí sledování změny jejich transmisního spektra v závislosti na čase leptání. Pro *in-situ* sledování změn v transmitanci byla využita aparatura, jejíž schéma je znázorněno na obrázku 24, využívající UV-VIS spektrofotometru EPP2000 (StellarNet). Jako leptací lázeň byl použit roztok 0,005 % ethylendiaminu (EDA) v dimethylsulfoxidu (DMSO) pro vrstvy připravené napařováním i pro vrstvy připravené metodou spin-coating.



Obrázek 24: Schéma aparatury použité na studium kinetiky leptání.

2.9. Litografie elektronovým svazkem (EBL)

Elektronová litografie byla prováděna na elektronovém mikroskopu Lyra 3 (Tescan). Zápis byl prováděn na čerstvě napařených tenkých vrstvách a na tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C. Pro elektronovou litografii byly použité tenké vrstvy deponované na pochromovaných substrátech (~ 50 nm Cr) z důvodu odvádění elektrického náboje z vrstvy. Do tenkých vrstev byly zapisovány vzory 3 x 3 čtverců s hranou 5 μm o expozičních dávkách v rozmezí 50 – 1250 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ s krokem 50 $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Po expozici byly vrstvy odleptány v 0,005 % roztoku EDA/DMSO v případě napařených vrstev po dobu odpovídající času leptání čerstvě napařené vrstvy, v případě vrstev připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C po dobu odpovídající odleptání 50 % tloušťky neexponované vrstvy. Nakonec byly připravené struktury osušeny stlačeným vzduchem.

2.10. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Výška struktur připravených litografií byla studována pomocí mikroskopie atomárních sil na mikroskopu Solver NEXT (NT-MDT). K měření byly použity standardní křemíkové hroty NSG10 (NT-MDT). Měření probíhalo v semikontaktním módu. Vyhodnocení bylo provedeno v softwaru Image Analysis 3.0.15005 IA_P9 (NT-MDT).

3. Výsledky a diskuse

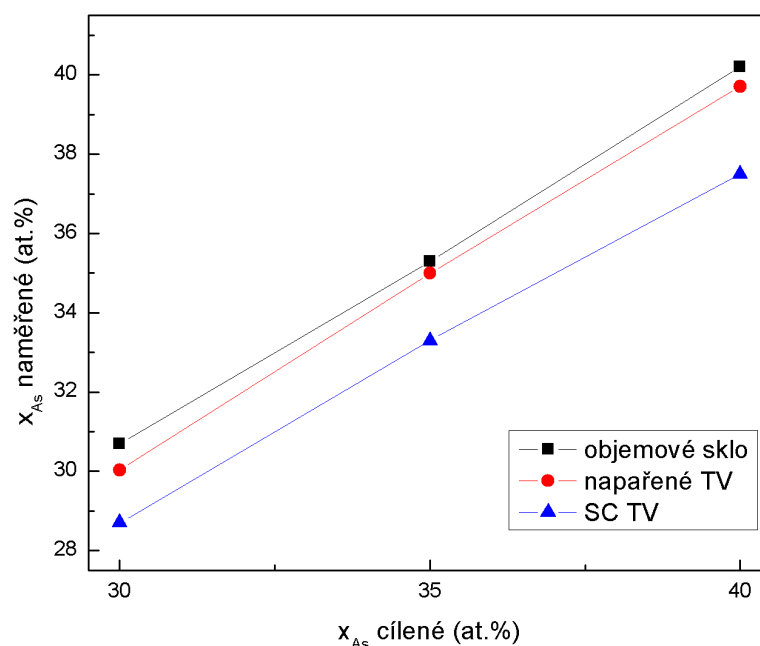
3.1. Příprava studovaných vzorků

V rámci této diplomové práce byla studována možnost depozice a vlastnosti tenkých vrstev chalkogenidových skel o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ pomocí vakuového napařování a metody spin-coating. Objemová skla byla připravena přímou syntézou z prvků v polovodičové čistotě v odporové kyvné peci. Z připravených objemových skel byly ve vakuové napařovačce deponovány tenké vrstvy metodou vakuového napařování na cílenou tloušťku ~ 250 nm při rychlosti napařování $0,8 - 1,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Metodou spin-coating byly připraveny tenké vrstvy z roztoků objemových skel v n-butylaminu (BA) o koncentraci $0,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ při rychlosti rotace substrátu 4500 rpm. Po depozici byly tenké vrstvy připravené metodou spin-coating stabilizovány na vzduchu při teplotě $60 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 minut. Jako substráty byla použita podložní mikroskopická skla a pochromovaná mikroskopická skla ($\sim 50 \text{ nm Cr}$). Tenké vrstvy připravené oběma metodami byly temperovány při teplotách $75, 90, 105$ a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu jedné hodiny v inertní argonové atmosféře. Nejvyšší teplota byla zvolena o $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší než je nejnižší teplota skelného přechodu T_g objemových skel studovaných složení ($T_g = 132 \text{ }^\circ\text{C}$ pro $As_{30}S_{70}$ [32]).

3.2. Studium složení objemových skel a tenkých vrstev

Složení výchozích objemových skel, čerstvě napařených tenkých vrstev, čerstvě připravených vrstev metodou spin-coating a temperovaných vrstev připravených metodou spin-coating bylo studováno energiově disperzní rentgenovou mikroanalýzou (EDX). Průměr naměřených hodnot molárních zlomků ze tří měření pro jednotlivé vzorky jsou znázorněny na obrázku 25.



Obrázek 25: Naměřené hodnoty obsahu x_{As} u objemových skel, čerstvě napařených tenkých vrstev (TV) a čerstvě připravených tenkých vrstev metodou spin-coating (SC TV).

Složení připravených objemových skel a napařených tenkých vrstev lze s ohledem na přesnost metody stanovení (~ 1 at.%) pokládat za odpovídající zamýšleným složením.

Složení tenkých vrstev připravených metodou spin-coating vykazuje mírný deficit na obsah As (~ 2 at.%) oproti výchozím objemovým sklům. Nižší obsah As je pravděpodobně způsoben mírnou povrchovou oxidací As během přípravy a přepravy vzorků a následným odtékáním ve formě As_2O_3 .

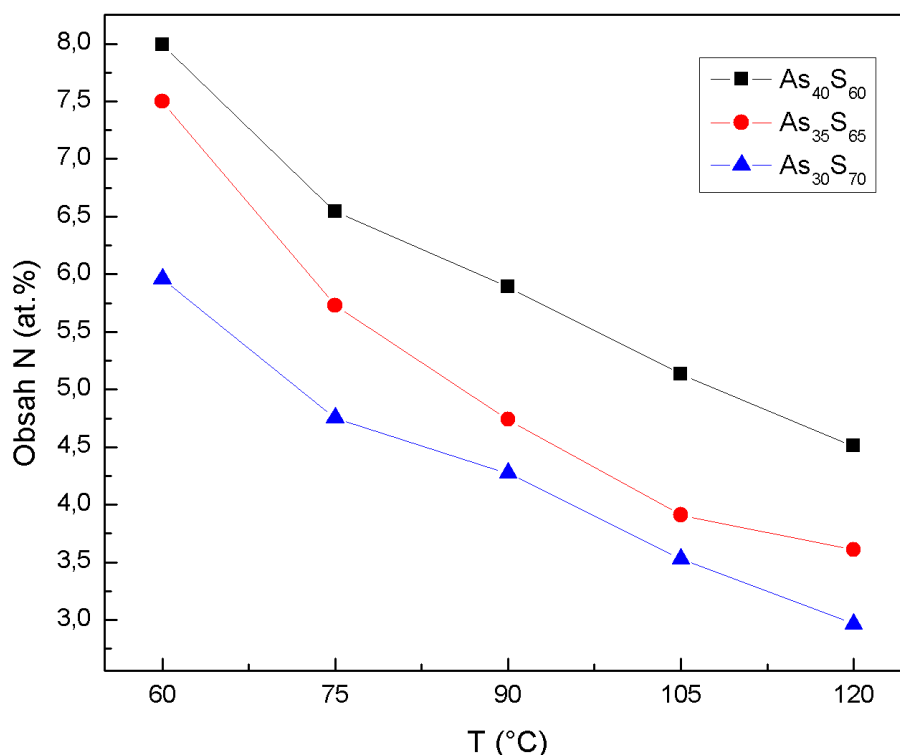
I přes zjištěné odlišnosti ve složení výchozích skel budou dále v textu označovány vzorky podle teoreticky předpokládaných složení, tedy $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$.

Byl sledován vliv teploty temperace na složení tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. V tabulce 1 jsou uvedeny naměřené hodnoty složení. Ze zjištěných hodnot vyplývá, že vlivem temperace nedochází ke změně složení.

Tabulka 1: Složení tenkých vrstev (at.%) připravených metodou spin-coating v závislosti na teplotě temperace.

Složení:	$As_{30}S_{70}$		$As_{35}S_{65}$		$As_{40}S_{60}$	
	As	S	As	S	As	S
čerstvě připravená	28,7	71,3	33,3	66,7	37,5	62,5
75 °C	28,3	71,7	33,3	66,7	37,5	62,5
90 °C	28,4	71,6	33,3	66,7	37,3	62,7
105 °C	28,9	71,1	33,3	66,7	37,4	62,6
120 °C	28,9	71,1	33,1	66,9	37,2	62,8

Metodou EDX byl dále studován obsah organických reziduí v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating v závislosti na teplotě temperace. Obsah organických molekul v matrici tenké vrstvy byl zkoumán pomocí stanovení obsahu dusíku. Molekula n-butylaminu, který byl použitý na přípravu roztoků na spin-coating, obsahuje 1 atom dusíku, jiný zdroj dusíku není vzhledem k metodě přípravy příliš pravděpodobný. V grafu (obr.26) je znázorněn obsah dusíku (at.%) v závislosti na teplotě temperace.



Obrázek 26: Obsah dusíku (at.%) v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating v závislosti na teplotě temperace.

Z grafu je u všech složení patrný monotónní pokles obsahu dusíku v závislosti na teplotě temperace, což je v dobré shodě s publikovanými výsledky na tenkých vrstvách systému As-S deponovaných metodou spin-coating [16] i na jiných systémech [18]. V závislostech je patrný nejvýraznější pokles obsahu dusíku mezi čerstvě připravenou tenkou vrstvou a tenkou vrstvou temperovanou na teplotu 75 °C. Tento pokles je patrně způsoben odpařením chemicky nevázaného rozpouštědla během temperace (teplota varu n-butylaminu $T_v = 78$ °C [44]).

Obsah dusíku (resp. organických reziduí) v čerstvě připravených tenkých vrstvách klesá v závislosti na složení od stechiometrického složení As₄₀S₆₀ (~ 8 at.% N) k nadstechiometrickému složení As₃₀S₇₀ (~ 6 at.% N). Rozdíl v obsahu dusíku ve vrstvách je patrně způsoben různými produkty rozpouštění objemového skla v závislosti na jeho složení.

Reakční produkty vzniklé různými reakčními mechanismy (rovnice (18) a (19,20)) mohou vykazovat rozdílnou odolnost vůči tepelnému rozkladu.

V případě stechiometrického složení $As_{40}S_{60}$ dochází zvláště k rozpouštění strukturní jednotky $AsS_{3/2}$ podle rovnice (18).

U složení s nadstechiometrií síry dochází navíc k rozpouštění řetězců (S_n) a kruhů síry (S_8) aminy reakcemi podle rovnic (19, 20). Vzhledem k výsledkům EDX analýzy lze předpokládat, že sloučeniny vzniklé reakcí řetězců S_n a kruhů S_8 s butylaminem podléhají rozkladu již při tepelné stabilizaci tenké vrstvy. Oproti tomu produkty reakce strukturních jednotek $AsS_{3/2}$ s BA dle rovnice (18) jsou pravděpodobně tepelně stabilnější a proto obsah dusíku v tenkých vrstvách roste s rostoucím obsahem arsenu ve složení skla.

3.3. Studium struktury objemových skel a tenkých vrstev

Struktura tenkých vrstev a výchozích objemových skel o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$ byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Naměřená Ramanova spektra byla normalizována podle nejintenzivnějšího pásu spektra.

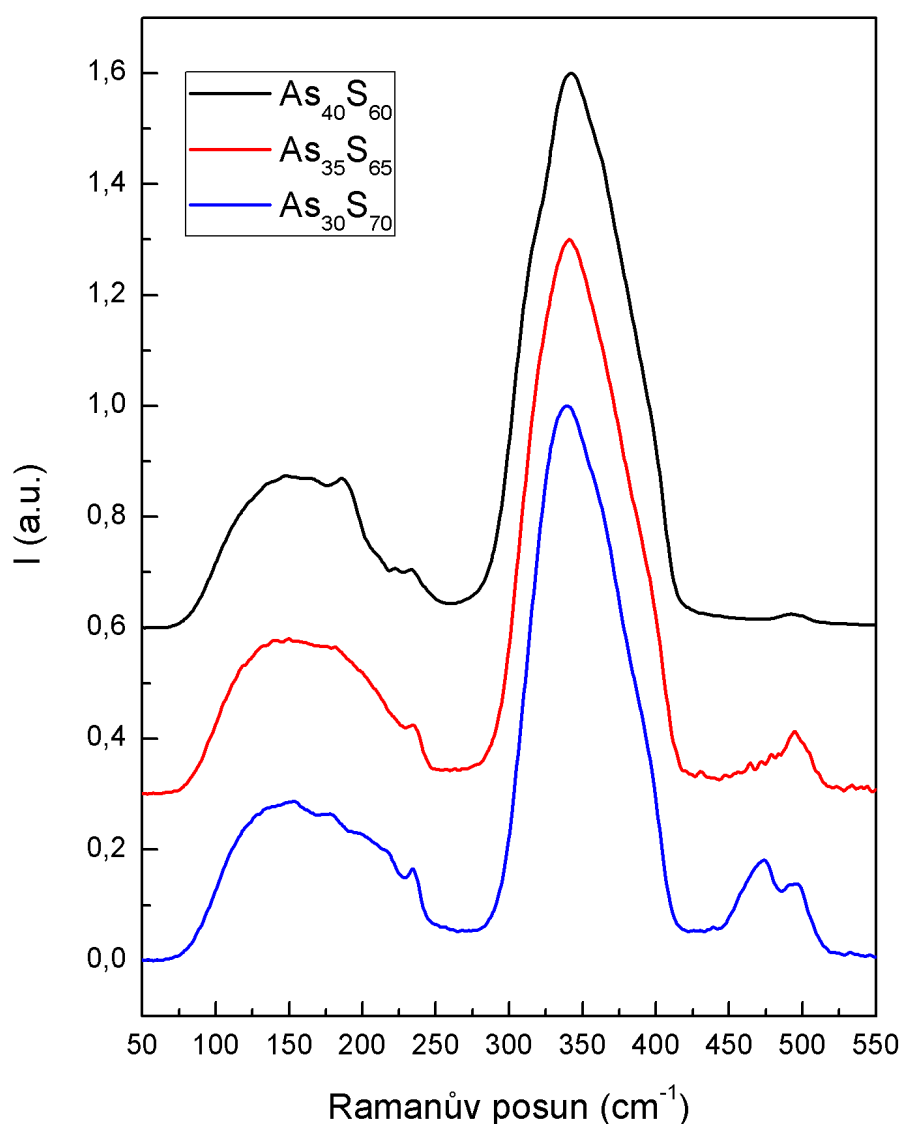
3.3.1. Struktura objemových skel:

Ramanova spektra vzorků objemových skel všech studovaných složení jsou znázorněna v grafu uvedeném na obrázku 27. Ramanova spektra všech studovaných objemových skel vykazují nejintenzivnější pás při 340 cm^{-1} odpovídající vibracím vazeb As-S v polymerní pyramidální struktuře $AsS_{3/2}$ [45]. Hlavní pás spektra je asymetricky rozšířen k vyšším hodnotám Ramanova posunu, což je pravděpodobně způsobeno přítomností pásu při 360 cm^{-1} , který je připisován vibracím As-S v realgarových klastrech As_4S_4 [46]. V případě stechiometrického složení $As_{40}S_{60}$ je zřetelné i asymetrické rozšíření k nižším hodnotám Ramanova posunu způsobeno přítomností pásu při 310 cm^{-1} , který je taktéž připisován vibracím vazeb As-S ve struktuře As_4S_4 [46]. Struktura výchozích objemových skel je tedy tvořena polymerní strukturní sítí $AsS_{3/2}$ s klastry realgaru As_4S_4 .

V Ramanových spektrech objemových skel se dále nachází pásy při 475 cm^{-1} a při 490 cm^{-1} . Pás při 475 cm^{-1} je připisován vibracím kruhů S_8 [47], pás při 490 cm^{-1} je připisován vibracím řetězců S_n [47]. V Ramanových spektrech objemových skel je patrný nárůst intenzity těchto pásů s rostoucí nadstechiometrií síry ve složení skla, kde v případě skla stechiometrického složení $As_{40}S_{60}$ vykazuje pouze slabý pás při 490 cm^{-1} , složení $As_{35}S_{65}$

výrazný pás při 490 cm^{-1} s asymetrickým rozšířením k nižším hodnotám Ramanova rozptylu z důvodu přítomnosti pásu při 475 cm^{-1} . Objemové sklo složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ již vykazuje dva intenzivní pásy při 475 cm^{-1} a 490 cm^{-1} . Z toho lze usuzovat, že ve struktuře stechiometrického objemového skla jsou v malé míře zastoupeny řetězce S_n , což je dáno jistou mírou neuspořádanosti vnitřní struktury materiálu danou jeho amorfním charakterem. U objemových skel s nadstechiometrií síry dochází primárně k tvorbě řetězců S_n a až při vyšším obsahu nadstechiometrické síry dochází k tvorbě klastrů kruhů S_8 .

Široký pás v pozici pod 250 cm^{-1} bývá připisován vibracím homopolárních vazeb jak S-S, tak i As-As (45).

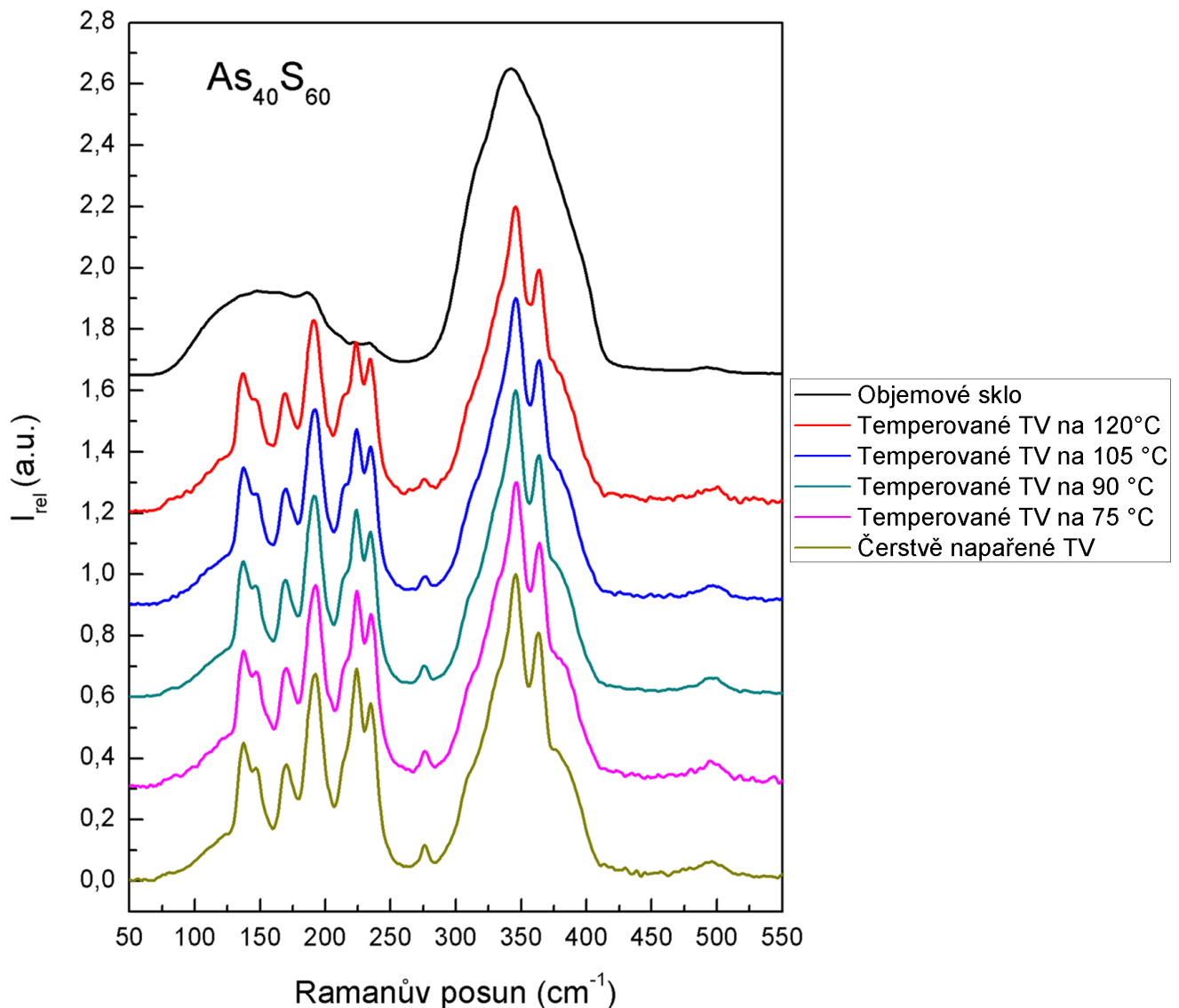


Obrázek 27: Ramanova spektra výchozích objemových skel.

3.3.2. Ramanova spektra napařených tenkých vrstev:

Složení $As_{40}S_{60}$:

Ramanova spektra čerstvě napařených tenkých vrstev složení $As_{40}S_{60}$ (Obr. 28) vykazují ostré pásy při $\sim 345\text{ cm}^{-1}$ (vibrace As-S v $AsS_{3/2}$) a při 360 cm^{-1} (vibrace As-S v realgarové struktuře As_4S_4). Ramanova spektra napařených tenkých vrstev vykazují na rozdíl od výchozího objemového skla zřetelný pás při 274 cm^{-1} , který je připisován vibracím As-S ve struktuře As_4S_3 [45]. V Ramanových spektrech je dále patrný pás při 490 cm^{-1} , který je připisován vibracím řetězců S_n . Struktura čerstvě napařených tenkých vrstev složení $As_{40}S_{60}$ je tedy tvořena polymerní sítí $AsS_{3/2}$, realgarovými klastry As_4S_4 a klastry As_4S_3 . Vlivem napaření tedy dochází ke zvýšení množství realgarových struktur, stejně jako řetězců síry S_n oproti



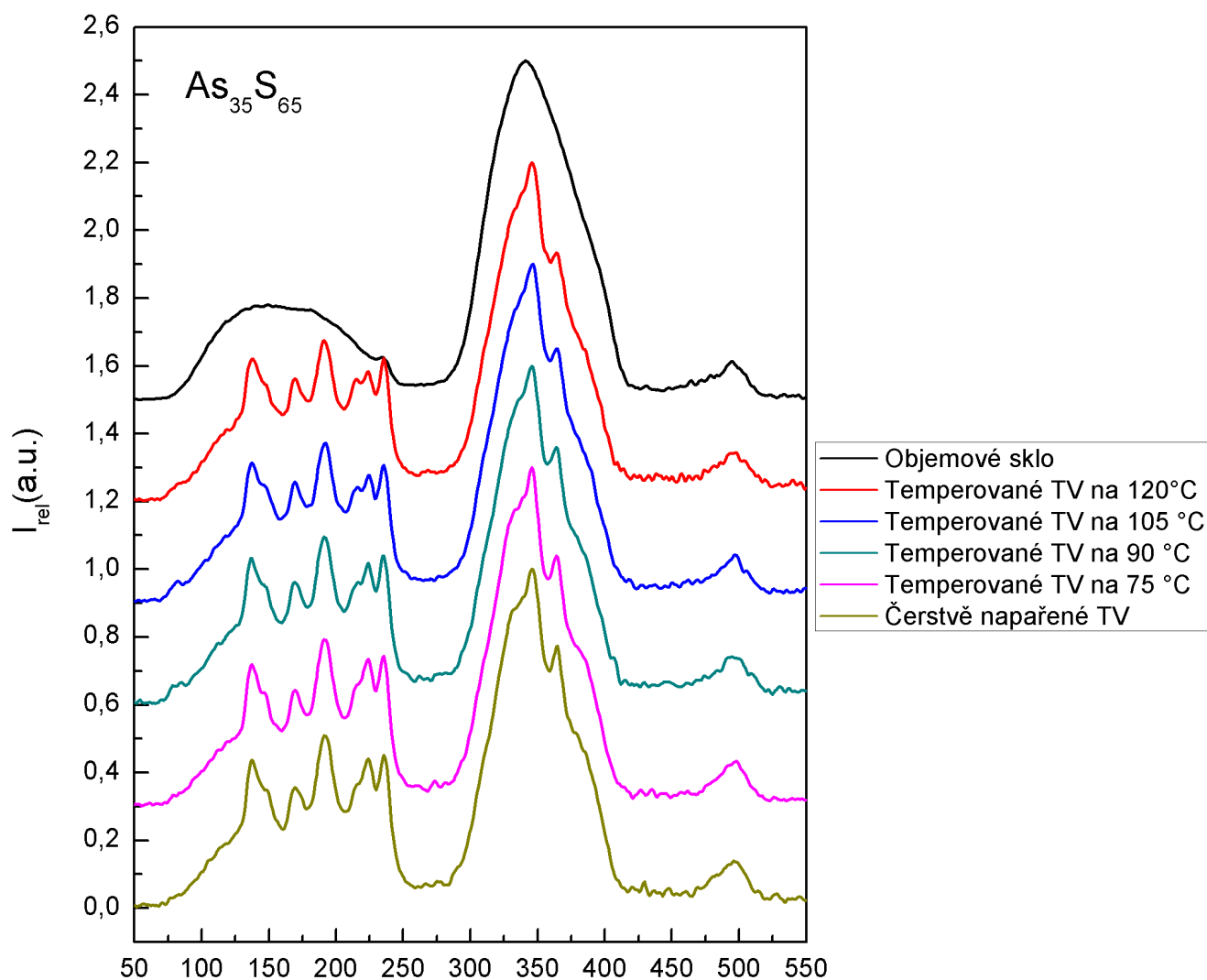
Obrázek 28: Ramanova spektra napařených tenkých vrstev (TV) a objemového skla složení $As_{40}S_{60}$.

východzímu objemovému sklu, což svědčí o nárůstu neuspořádanosti struktury materiálu vlivem napaření tenké vrstvy

Vlivem teploty dochází k mírnému poklesu obsahu klastrů As_4S_3 (275 cm^{-1}), As_4S_4 (364 cm^{-1}) a řetězců síry S_n (490 cm^{-1}) za vzniku polymerní struktury $\text{AsS}_{3/2}$. Nevýrazné změny struktur tenkých vrstev jsou pravděpodobně dány nízkými teplotami teploty, které jsou mnohem nižší než teplota skelného přechodu skla o složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$.

Složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$:

Ramanova spektra tenkých vrstev skla složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ (obr. 29) vykazují hlavní pás složený z pásů při $\sim 341\text{ cm}^{-1}$, pásu při 360 cm^{-1} . Struktura je tedy obdobně jako u tenkých vrstev složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ tvořena pyramidálními strukturními jednotkami $\text{AsS}_{3/2}$, realgarovými klastry As_4S_4 . Naopak oproti struktuře tenkých vrstev složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ chybí ve struktuře tenkých vrstev složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ klastry As_4S_3 .

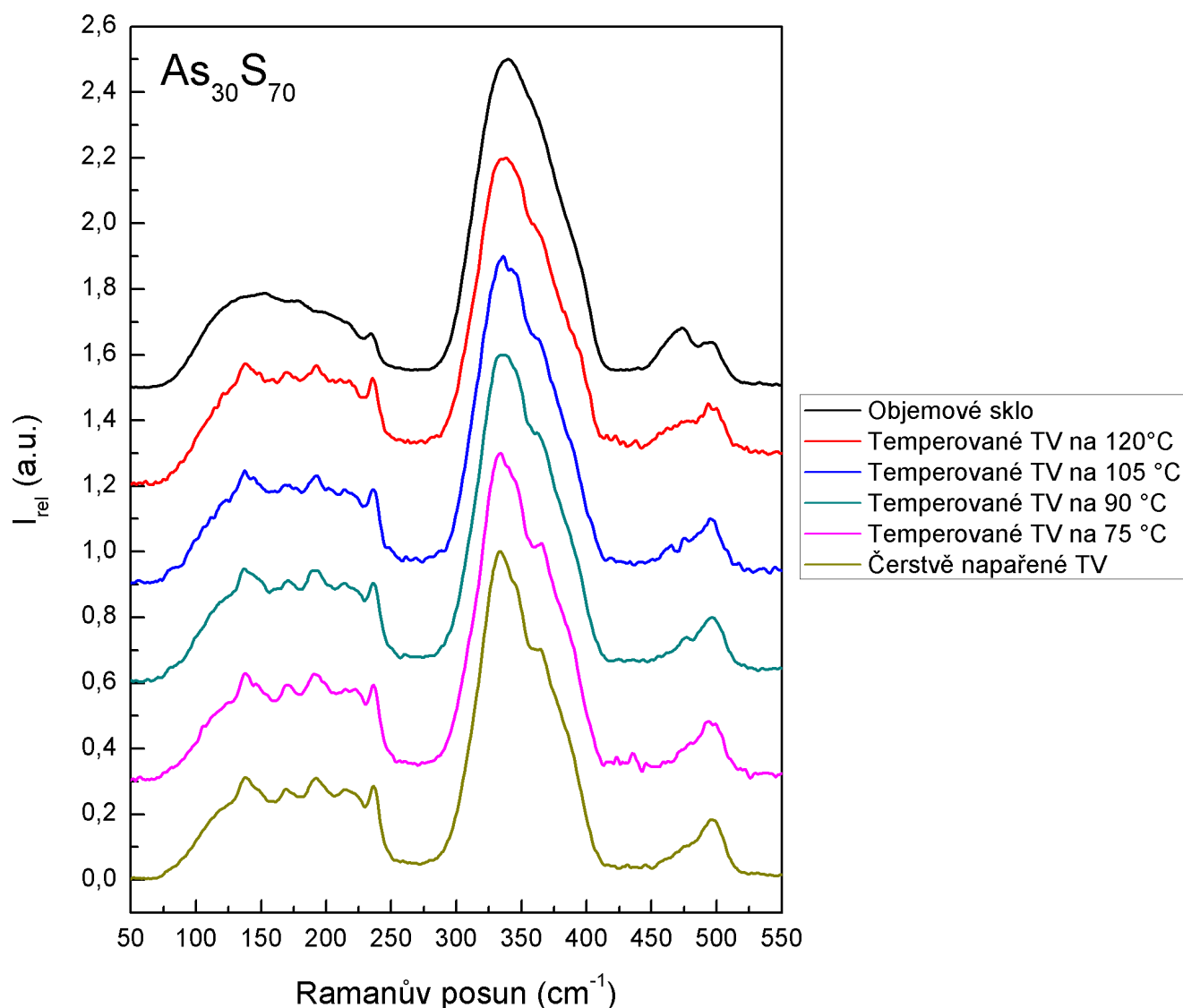


Obrázek 29: Ramanova spektra napařených tenkých vrstev (TV) a objemového skla složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$.

Kromě hlavního pásu je Ramanovo spektrum tvořeno pásem při 490 cm^{-1} řetězců S_n s asymetrickým rozšířením k nižším hodnotám Ramanova posunu způsobeným přítomností pásu při 475 cm^{-1} odpovídajícího vibracím kruhů S_8 . Vlivem napaření tedy dochází k nárůstu intenzity pásů odpovídajících realgarovým klastrům a kruhům S_8 oproti výchozímu objemovému sklu.

Temperací dochází k mírnému poklesu intenzity pásů realgarových struktur, řetězců síry S_n a kruhů S_8 čímž se struktura temperované tenké vrstvy blíží struktuře objemového skla.

Složení $As_{30}S_{70}$:



Obrázek 30: Ramanova spektra napařených tenkých vrstev (TV) a objemového skla složení $As_{30}S_{70}$.

Ramanova spektra napařených tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ (obr.30) vykazují nejintenzivnější pás při $\sim 337\text{ cm}^{-1}$ odpovídající vibracím As-S v pyramidální struktuře $AsS_{3/2}$ a méně intenzivní pás při 360 cm^{-1} způsobený vibracemi As-S v realgarové struktuře As_4S_4 .

Ramanova spektra dále vykazují pás při 490 cm^{-1} odpovídající vibracím řetězců S_n s asymetrickým rozšířením z důvodu pásu při 475 cm^{-1} odpovídajícího vibracím kruhů S_8 . Vlivem napaření dochází k nárůstu intenzity pásů odpovídajících vibracím v realgarové struktuře a zároveň k poklesu intenzity pásu 475 cm^{-1} , který odpovídá vibracím v kruzích S_8 oproti výchozímu objemovému sklu.

Vlivem teploty se struktura tenké vrstvy přibližuje struktuře výchozího objemového materiálu, což je dáno teplotou teploty, která se blíží teplotě skelného přechodu.

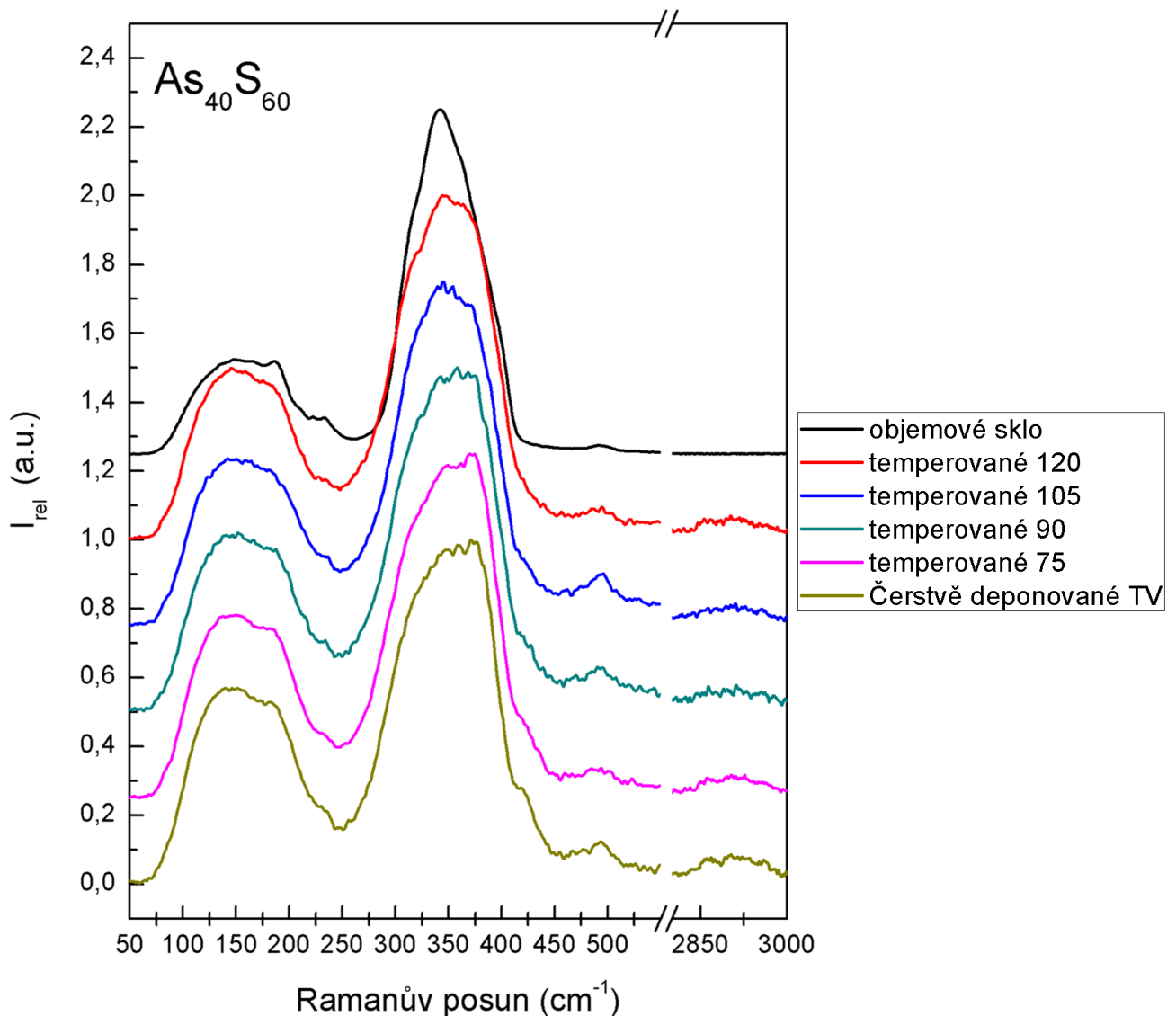
S rostoucím obsahem síry ve složení napařených tenkých vrstev dochází k mírnému posunu pozice odpovídající vibracím hlavní polymerní strukturní jednotky $AsS_{3/2}$ k nižším hodnotám Ramanova posunu ($345 - 337\text{ cm}^{-1}$). Dle [48] je tento posun způsoben zapojováním krátkých řetězců síry S_n mezi polymerní jednotky $AsS_{3/2}$.

3.3.3. Ramanova spektra tenkých vrstev připravených metodou spin-coating:

Složení $As_{40}S_{60}$:

Tenké vrstvy složení $As_{40}S_{60}$ připravené metodou spin-coating vykazují v Ramanově spektru (obr. 31) hlavní pás tvořený pásem při 340 cm^{-1} , který odpovídá vibracím As-S ve strukturní jednotce $AsS_{3/2}$ a pásem při 365 cm^{-1} , který je připisován vibracím As-S v realgarové struktuře As_4S_4 . Ramanovo spektrum čerstvě připravených tenkých vrstev vykazuje pás při 475 cm^{-1} odpovídající vibracím kruhů S_8 a pás při 490 cm^{-1} odpovídající vibracím řetězců S_n . Oproti objemovému sklu a napařeným tenkým vrstvám vykazují tenké vrstvy připravené metodou spin-coating pás při 418 cm^{-1} a skupinu pásů v oblasti $2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$ které bývají připisovány vibracím organických reziduí ve formě AAAS solí [47].

V důsledku teploty výrazně klesá intenzita pásů odpovídajících realgarovým klastrům, čímž se struktura blíží struktuře objemového skla. Teplotou dále dochází k poklesu intenzit pásů při 418 cm^{-1} a $2850-3000\text{ cm}^{-1}$, svědčícímu o poklesu obsahu organických reziduí v tenkých vrstvách s rostoucí teplotou teploty. To je v dobré shodě s výsledky EDX analýzy, kde byl taktéž pozorován pokles obsahu dusíku s rostoucí teplotou teploty.

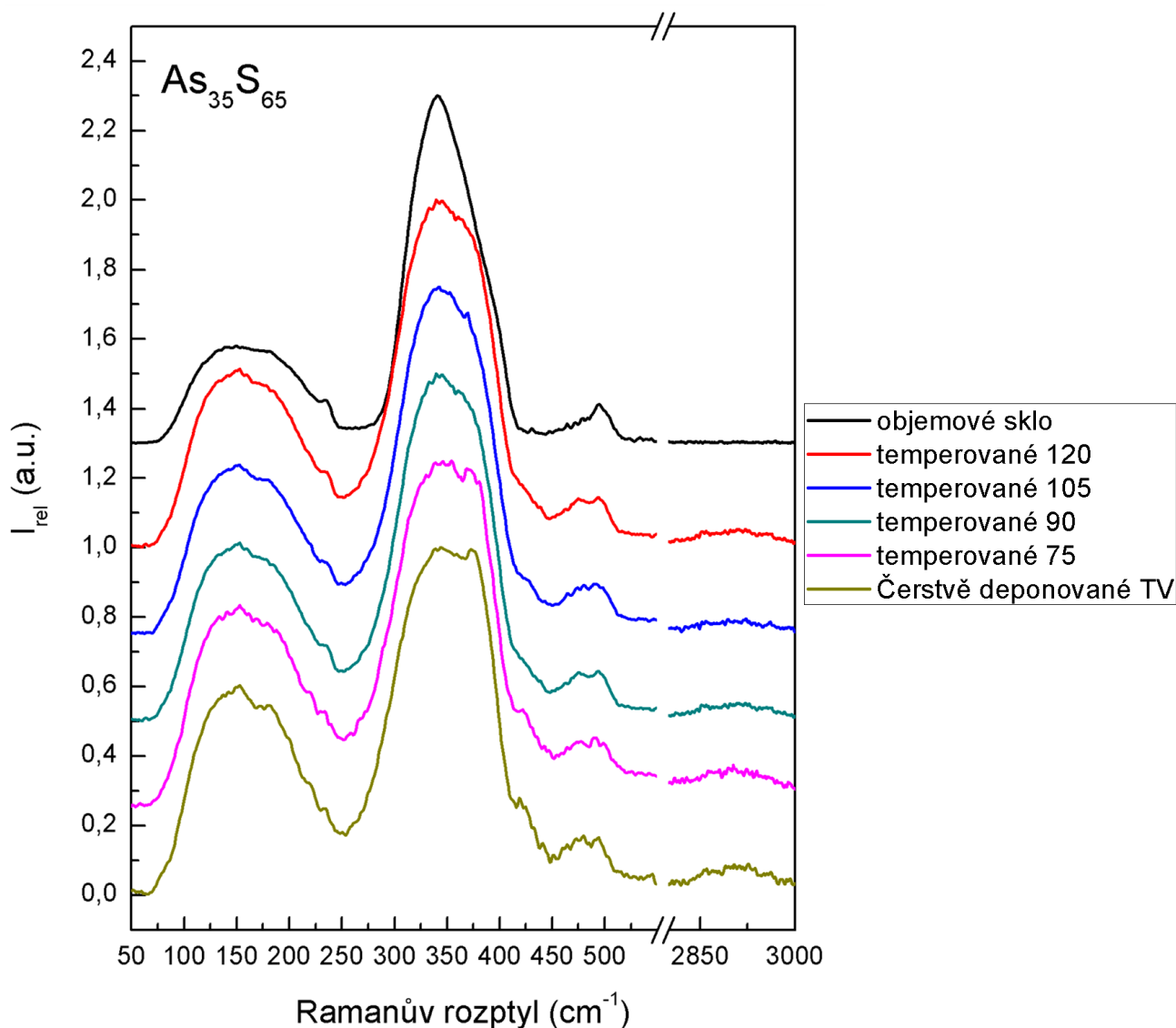


Obrázek 31: Ramanova spektra tenkých vrstev (TV) připravených metodou spin-coating (SC) a objemového skla složení $As_{40}S_{60}$.

Složení $As_{35}S_{65}$:

Tenké vrstvy složení $As_{35}S_{65}$ připravené metodou spin-coating vykazují hlavní pás v Ramanově spektru (obr.32) složený z pásu při 340 cm^{-1} odpovídající vibracím As-S ve strukturní jednotce $AsS_{3/2}$ a pásu při 365 cm^{-1} , který je připisován vibracím As-S v realgarové struktuře. V Ramanově spektru čerstvě připravených tenkých vrstev se dále vyskytuje silný pás při 475 cm^{-1} , způsobený vibracemi kruhů S_8 a pásu při 490 cm^{-1} , jež je způsoben vibracemi řetězců S_n . Intenzita Ramanových pásů vibrací kruhů S_8 je u tenkých vrstev výrazně vyšší než u objemového skla. V důsledku depozice z roztoku jsou v Ramanových spektrech tenkých vrstev přítomny pásy v oblasti $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ a pás při 418 cm^{-1} , které jsou připisovány vibracím organických reziduí ve formě AAAS solí.

V důsledku temperace dochází k výraznému poklesu intenzity pásu při 365 cm^{-1} , což ukazuje na pokles realgarových klastrů As_4S_4 , které reakcí se sírou (kruhy S_8) poskytují polymerní strukturní jednotky $\text{AsS}_{3/2}$. Vlivem temperace rovněž dochází k poklesu intenzity pásů při 418 cm^{-1} a pásů v oblasti $2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$, to ukazuje na pokles organických reziduí v tenké vrstvě, což je opět v dobré shodě s výsledky EDX měření.



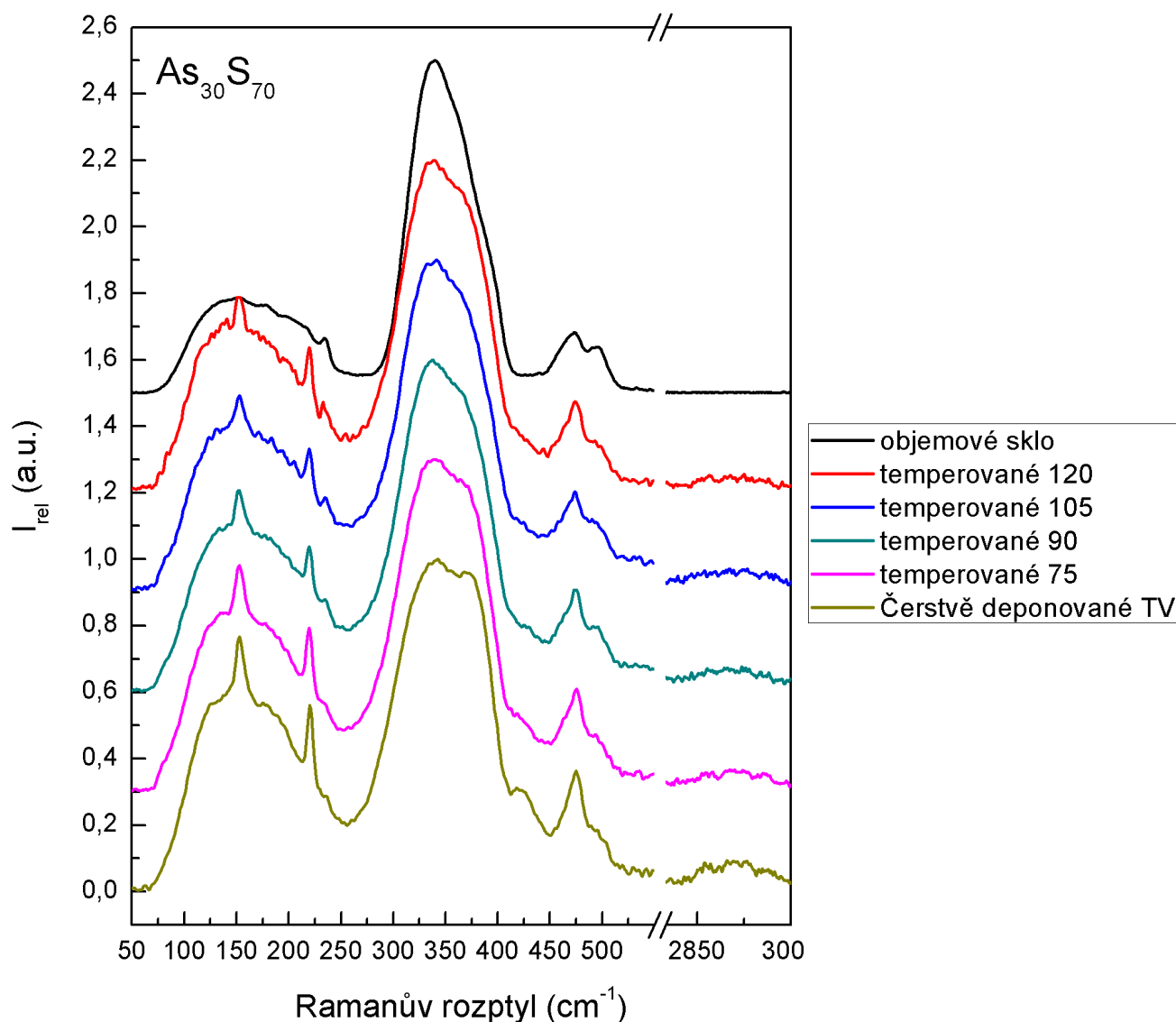
Obrázek 32: Ramanova spektra tenkých vrstev (TV) připravených metodou spin-coating (SC) a objemového skla složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$.

Složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$:

Ramanova spektra tenkých vrstev složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ připravených metodou spin-coating (obr.33) mají hlavní pás tvořený pásu při 340 cm^{-1} , jež odpovídá vibracím As-S v pyramidální struktuře $\text{AsS}_{3/2}$ a pásem při 365 cm^{-1} připisovanému vibracím As-S ve struktuře realgaru As_4S_4 . Tenké vrstvy složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ vykazují ze všech deponovaných tenkých vrstev v této práci nejintenzivnější pás při 475 cm^{-1} , který odpovídá vibracím kruhů S_8 . Pás při 490 cm^{-1} ,

odpovídající vibračním řetězců S_n je přítomen jen jako asymetrické rozšíření pásu při 475 cm^{-1} . O vysokém obsahu kruhů S_8 vypovídají i intenzivní pásy při 150 a 218 cm^{-1} v oblasti homopolárních vazeb pod 250 cm^{-1} . Vibrace organických reziduí ve formě AAAS jsou v Ramanově spektru zastoupeny pásy v oblasti $2850\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ a pásem při 418 cm^{-1} .

Vlivem teploty dochází k poklesu intenzity pásů příslušejícím organickým reziduíům i pásů připisovaných vibračním kruhům S_8 . Teplotou dále dochází k výraznému poklesu intenzity pásu při 365 cm^{-1} , což ukazuje na reakci klastrů As_4S_4 reakcí s kruhy S_8 za vzniku polymerní struktury $AsS_{3/2}$. Teplotou dochází, stejně jako u tenkých vrstev složení $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$, k poklesu intenzity pásů při 418 cm^{-1} a pásů v oblasti $2850\text{ - }3000\text{ cm}^{-1}$, což ukazuje na pokles organických reziduí v tenké vrstvě vlivem teploty.



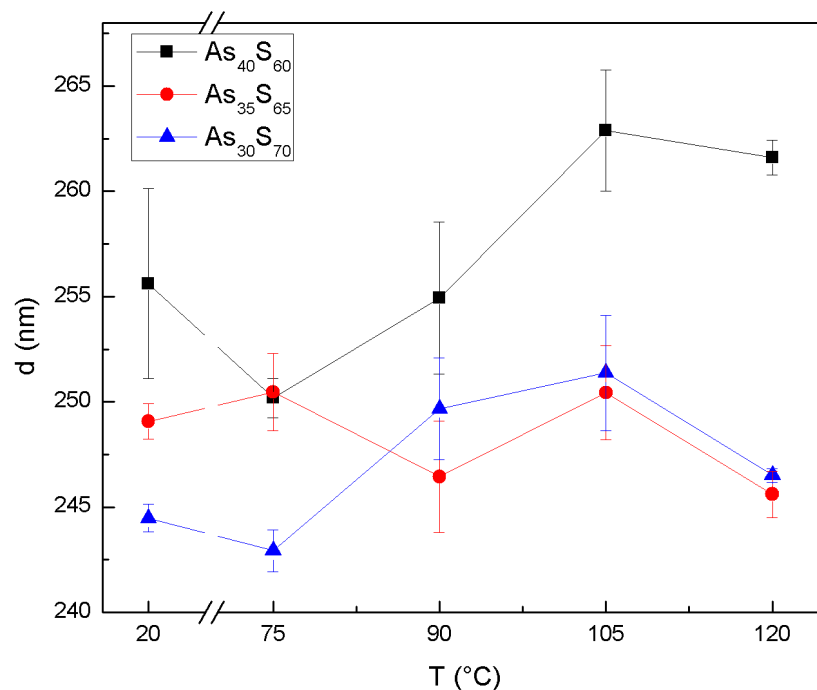
Obrázek 33: Ramanova spektra tenkých vrstev (TV) připravených metodou spin-coating (SC) a objemového skla složení $As_{30}S_{70}$.

3.4. Studium optických vlastností tenkých vrstev

Z naměřených transmisních spekter tenkých vrstev byly vyhodnoceny tloušťky tenkých vrstev d a optické parametry tenkých vrstev (index lomu n a optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt}) pomocí metody popsané v [17], kde spektrální závislost indexu lomu byla parametrizována dle Wemple DiDomeninca [20] (rovnice (3)) a optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} byla získána pomocí metody určení E_g^{opt} dle Taucze [21]. Prezentované hodnoty byly získány jako průměr ze tří měření na separátních vzorcích, odchylky odpovídají směrodatným odchylkám pro zjištěné hodnoty.

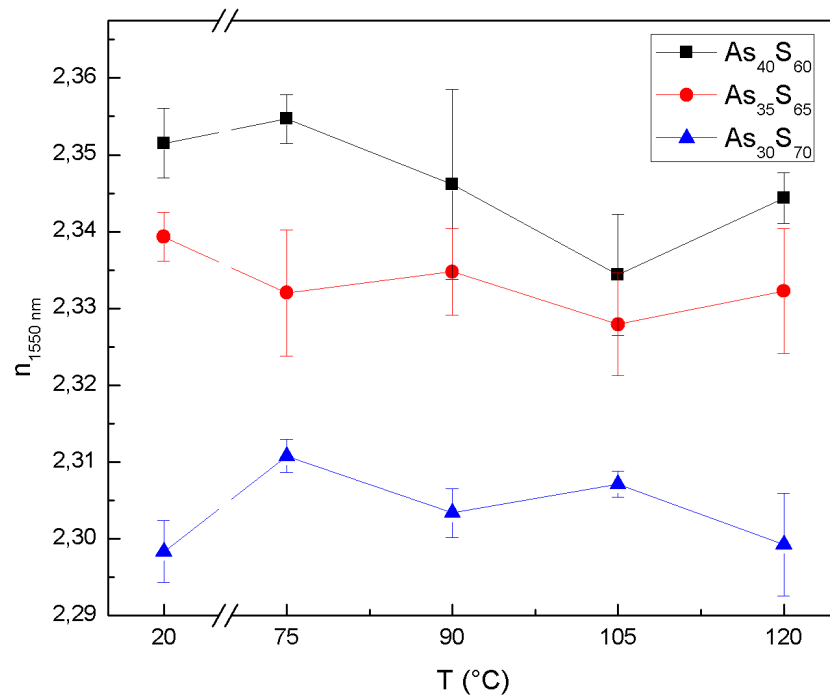
Napařené tenké vrstvy:

Během depozice tenkých vrstev vakuovým napařováním byla jejich tloušťka měřena *in situ* metodou dynamického vážení na cílovou tloušťku 250 nm. Tloušťky připravených tenkých vrstev získané vyhodnocením jejich transmisních spekter byly stanoveny na 244 nm v případě tenké vrstvy skla složení $As_{30}S_{70}$, 249 nm pro složení $As_{35}S_{65}$ a 256 nm pro složení $As_{40}S_{60}$. Zjištěné hodnoty tloušťky tenkých vrstev (obr.34) nevykazují výrazné změny v závislosti na teplotě temperace. Velké rozptylové hodnoty tlouštěk tenkých vrstev jsou pravděpodobně způsobeny rozdílnou pozicí jednotlivých vzorků v napařovačce během depozice, což vede k mírné nehomogenitě tlouštěk připravených tenkých vrstev mezi jednotlivými vzorky.



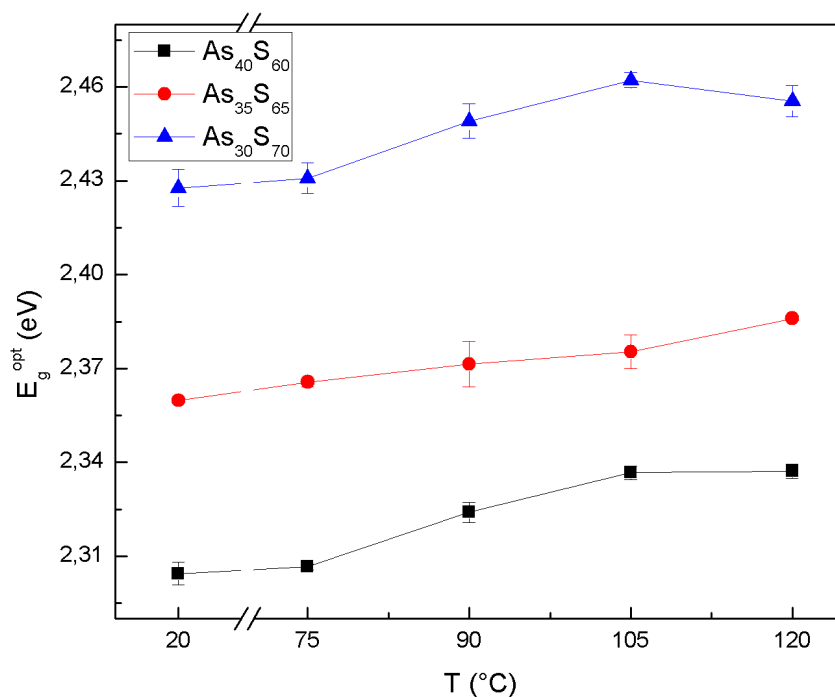
Obrázek 34: Závislost tloušťky napařovaných tenkých vrstev na teplotě temperace.

Hodnoty indexu lomu (při $\lambda = 1550$ nm) n_{1550nm} čerstvě napařených tenkých vrstev (obr. 35) klesají s rostoucím obsahem síry od 2,35 u složení $As_{40}S_{60}$ po 2,30 u $As_{30}S_{70}$. Napařené tenké vrstvy nevykazují výrazné změny hodnoty indexu lomu v důsledku teploty, což je ve shodě se závěry studia struktury pomocí Ramanovy spektroskopie, kde taktéž nebyly pozorovány výrazné termoindukované strukturální změny. Pozorované rozdíly hodnot indexu lomu jsou na úrovni přesnosti vyhodnocení ($\Delta n \sim 0,02$).



Obrázek 35: Závislost indexu lomu ($\lambda = 1550$ nm) napařených tenkých vrstev na teplotě teploty.

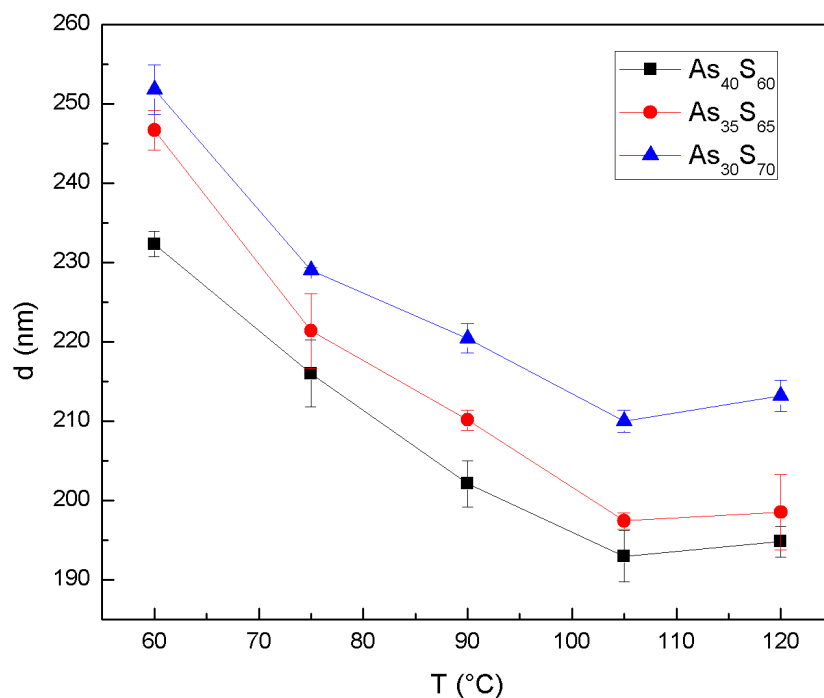
Hodnoty optických šířek zakázaného pásu E_g^{opt} (obr.36) napařených tenkých vrstev klesají s rostoucím obsahem arsenu ve studovaných složeních od 2,30 eV v případě čerstvě napařené tenké vrstvy složení $As_{40}S_{60}$ po 2,43 eV v případě čerstvě napařené tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$. Všechny napařené tenké vrstvy vykazují v závislosti na teplotě teploty mírný nárůst hodnoty E_g^{opt} o 0,02-0,03 eV podle složení mezi čerstvě napařenou tenkou vrstvou a tenkou vrstvou temperovanou na 120 °C. Obdobně jako u teplotní závislosti hodnot indexu lomu studovaných tenkých vrstev, i v případě teplotní závislosti optické šířky zakázaného pásu jsou pozorované změny blízko přesnosti vyhodnocení Taucovou metodou, nicméně trend je u tenkých vrstev všech studovaných složení patrný.



Obrázek 36: Závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} napařených tenkých vrstev na teplotě temperace.

Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating:

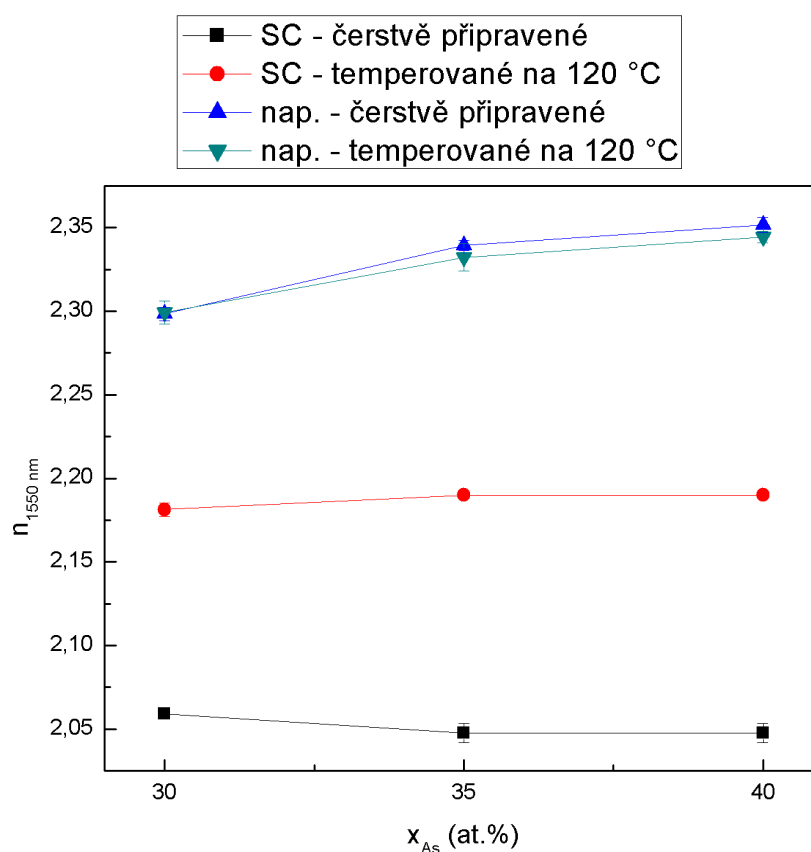
Tloušťka d tenkých vrstev připravených metodou spin-coating (Obr. 37) vykazuje výrazný pokles s rostoucí teplotou temperace. Příčinou je pravděpodobně snižování obsahu organických reziduí ve struktuře tenké vrstvy, což bylo pozorováno jak při studiu struktury Ramanovou spektroskopií, tak i u studia složení metodou EDX.



Obrázek 37: Závislost tloušťky tenkých vrstev připravených metodou spin-coating na teplotě temperace.

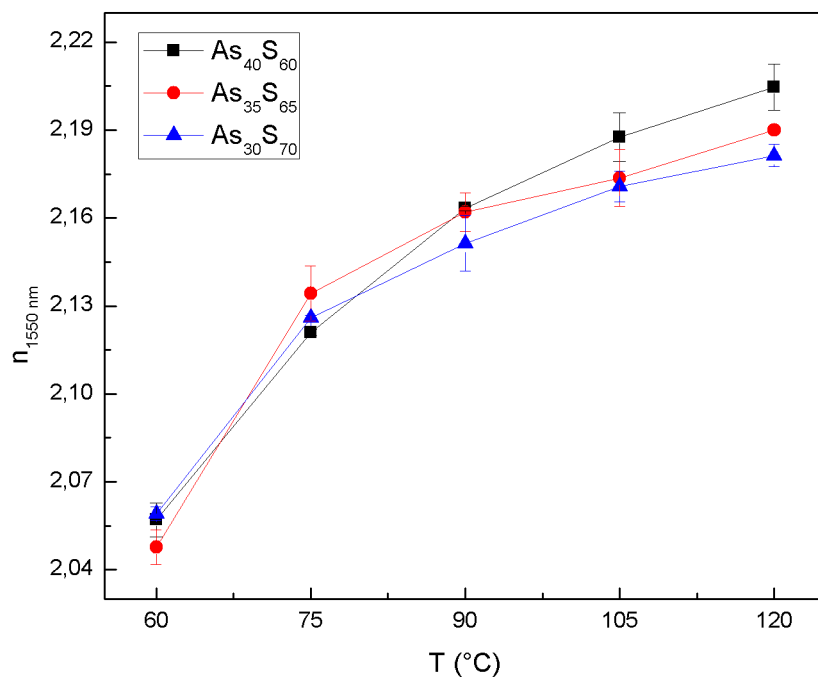
V závislostech tloušťky tenkých vrstev d na teplotě temperace u všech studovaných složení jsou patrné dva zlomy. Zlom mezi čerstvě připravenými tenkými vrstvami a vrstvami temperovanými na 75 °C je patrně způsoben odpařením chemicky nevázaného rozpouštědla z tenkých vrstev (teplota varu n-butylaminu $T = 78$ °C [44]), což bylo pozorováno i pomocí EDX analýzy složení tenkých vrstev. Druhý výrazný zlom se nachází v oblasti teplot temperace 105 - 120 °C, kde již dále nedochází k poklesu tloušťky tenké vrstvy s rostoucí teplotou temperace. To je pravděpodobně způsobeno kompletním rozložením AAAS solí při teplotách do 105 °C. Podobný průběh byl pozorován na skle systému As-S i v literatuře [16].

Index lomu tenkých vrstev připravených metodou spin-coating vykazuje výrazně nižší hodnoty indexu lomu ($\Delta n \sim 0,25 - 0,3$) než je u napařených tenkých vrstev (Obr.38). To je způsobeno zabudováním organických molekul do struktury vrstvy [16].



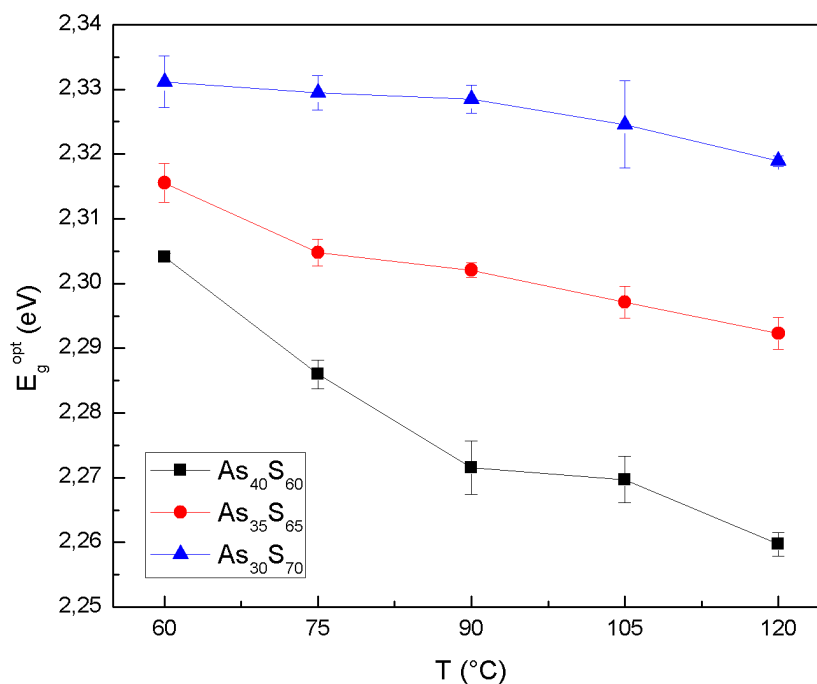
Obrázek 38: Závislost hodnot indexu lomu ($\lambda = 1550$ nm) na obsahu arsenu a na metodě depozice pro čerstvě připravené tenké vrstvy a tenké vrstvy temperované na 120 °C.

Index lomu připravených tenkých vrstev vykazuje prudký nárůst s rostoucí teplotou temperace (obr. 39). Rozdíl indexu lomu mezi čerstvě připravenou tenkou vrstvou a vrstvou temperovanou na 120 °C činí pro složení $As_{30}S_{70}$ $\Delta n_{1550nm} = 0,12$, pro složení $As_{35}S_{65}$ $\Delta n_{1550nm} = 0,14$ a pro složení $As_{40}S_{60}$ $\Delta n_{1550nm} = 0,15$. Nárůst indexu lomu v závislosti na teplotě je stejně jako v případě výrazných změn v tloušťce tenkých vrstev vyvolaných temperací možné zdůvodnit úbytkem organických reziduí. Tenké vrstvy všech studovaných složení temperovaných do 105 °C vykazují velmi blízké hodnoty indexu lomu. Po temperaci na 120 °C již tenké vrstvy skla o složení $As_{40}S_{60}$ vykazovaly vyšší hodnoty indexu lomu než tenké vrstvy zbylých složení. Nejnižší hodnoty pak vykazovaly tenké vrstvy o složení $As_{30}S_{70}$.



Obrázek 39: Závislost indexu lomu ($\lambda = 1550\text{ nm}$) tenkých vrstev připravených metodou spin-coating na teplotě temperace.

Tenké vrstvy všech studovaných složení připravené metodou spin-coating vykazují pokles optické šířky zakázaného pásu v závislosti na teplotě temperace (obr.40). Míra poklesu hodnot E_g^{opt} roste s rostoucím obsahem arsenu v připravených tenkých vrstvách – v případě složení $As_{30}S_{70}$ je temperací čerstvě připravené tenké vrstvy na 120 °C dosaženo změny $\Delta E_g^{opt} = 0,01\text{ eV}$, což je na hranici experimentální chyby. V případě složení $As_{35}S_{65}$ činí $\Delta E_g^{opt} = 0,02\text{ eV}$ a v případě složení $As_{40}S_{60}$ je rozdíl $\Delta E_g^{opt} = 0,04\text{ eV}$.



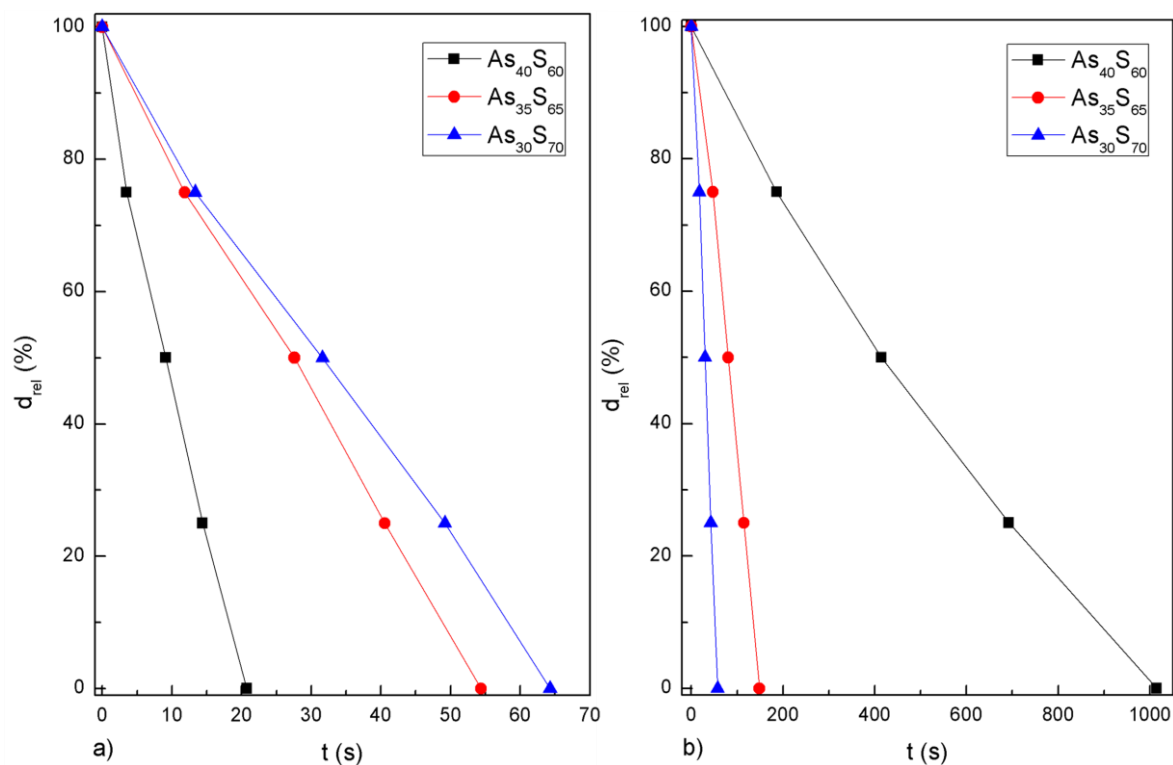
Obrázek 40: Závislost optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev připravených metodou spin-coating na teplotě temperace.

3.5. Studium kinetiky leptání tenkých vrstev

Na čerstvě napařených tenkých vrstvách a tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C byla studována kinetika leptání. Všechny studované tenké vrstvy výše popsaných vzorků byly odleptány v leptací lázni o složení 0,005 vol.% etylendiaminu (EDA) v dimethylsulfoxidu (DMSO). Kinetika rozpouštění tenkých vrstev byla měřena *in situ* pomocí vláknového spektrometru. Ze získaných časových záznamů transmisního spektra tenkých vrstev byly vypočteny leptací křivky (závislosti relativní zbytkové tloušťky tenké vrstvy na čase leptání), které jsou zobrazeny na obrázku 41. Z časů potřebných pro kompletní odleptání vrstvy a tlouštěk tenkých vrstev stanovených optickou metodou byly vypočteny průměrné leptací rychlosti, které jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2: Tabulka leptacích rychlostí čerstvě napařených tenkých vrstev a tenkých vrstev připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C v leptací lázni 0,005 % EDA/DMSO.

složení	Leptací rychlost napařených tenkých vrstev (nm.s ⁻¹)	Leptací rychlost tenkých vrstev připravených metodou spin-coating (nm.s ⁻¹)
As ₃₀ S ₇₀	3,8	4,6
As ₃₅ S ₆₅	4,0	1,7
As ₄₀ S ₆₀	12,3	0,2



Obrázek 41a) Závislost relativní tloušťky napařených tenkých vrstev na čase leptání. 41b) Závislost relativní tloušťky tenkých vrstev připravených metodou spin-coating na čase leptání.

Z leptacích křivek i průměrných leptacích rychlostí vyplývá, že z napařených tenkých vrstev se nejrychleji leptá napařená tenká vrstva složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, která se leptala rychlostí $12,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, tenké vrstvy složení s nadstechiometrií síry se leptaly přibližně 3x pomaleji. V případě napařených tenkých vrstev složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ odpovídala rychlost leptání $4,0 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ a u složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ byla rychlost leptání $3,8 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Důvodem, proč se stechiometrické složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ odleptává výrazně rychleji než v případě složení s nadstechiometrií síry $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$, je pravděpodobně nižší úroveň polymerace struktury skla vlivem vysokého obsahu klastrů As_4S_4 , které mohou být dle [49] snadno rozpuštěny pomocí EDA díky navázání obou aminových funkčních skupin v EDA na strukturu As_4S_4 (chelátování). S rostoucí koncentrací síry v tenkých vrstvách skel složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ klesá obsah klastrů As_4S_4 , což má za následek nižší rozpouštěcí rychlosti těchto tenkých vrstev.

Kinetika leptání tenkých vrstev připravených metodou spin-coating, byla z důvodu nejnižšího obsahu organických reziduí studována na vzorcích temperovaných na teplotu $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Na rozdíl od napařených tenkých vrstev byly chemicky nejodolnější tenké vrstvy stechiometrického složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, jejich rychlost leptání odpovídala $0,24 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Tenké vrstvy s nadstechiometrií síry vykazují výrazný nárůst leptacích rychlostí. V případě temperovaných tenkých vrstev složení $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ připravených metodou spin-coating odpovídá rychlost leptání

1,68 nm.s⁻¹, což odpovídá cca 7 násobku leptací rychlosti stechiometrické tenké vrstvy As₄₀S₆₀. V případě tenkých vrstev složení As₃₀S₇₀ je leptací rychlost 4,6 nm.s⁻¹, což odpovídá 19 násobné rychlosti oproti stechiometrickému složení As₄₀S₆₀.

Přítomnost přebytečné síry ve formě kruhů S₈ a S_n řetězců je patrně hlavní příčinou výrazného rozdílu chemické odolnosti mezi stechiometrickým složením As₄₀S₆₀ a nadstechiometrickými složeními As₃₅S₆₅ a As₃₀S₇₀, jelikož dle [36] je rychlost chemické reakce struktur síry s aminy (rovnice 17) výrazně rychlejší než reakce se strukturními jednotkami AsS_{3/2} (rovnice 16).

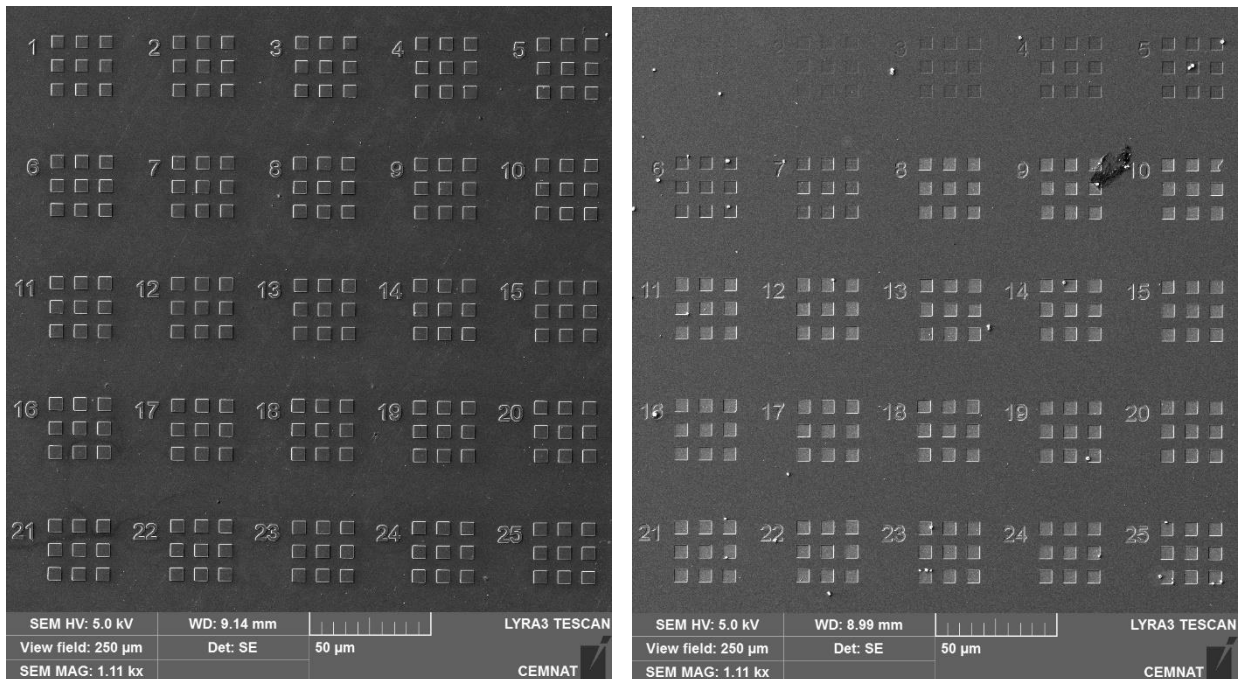
Výsledky ukazují výrazně menší chemickou odolnost tenkých vrstev připravených metodou vakuového napařování. Rozdíl v chemické odolnosti je nejvýraznější u tenkých vrstev stechiometrického skla o složení As₄₀S₆₀, kdy čerstvě napařená TV se leptala 51x rychleji než tenká vrstva stejného složení deponovaná metodou spin-coating. Naopak tenké vrstvy skla o složení As₃₀S₇₀ připravené oběma metodami vykazovaly velmi blízké leptací rychlosti. Důvodem vyšší stability temperovaných tenkých vrstev připravených metodou spin-coating je podobnost jejich struktury se strukturou výchozích objemových skel.

3.6 Zápis struktur pomocí elektronové litografie

Pro zápis pomocí elektronové litografie byly použity stejně jako v případě studia kinetiky leptání vzorky čerstvě napařených tenkých vrstev a tenkých vrstev připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C. Pro elektronovou litografii byly použité tenké vrstvy deponované na substráty s napařenou tenkou vrstvou chromu (~ 50 nm Cr). Do tenkých vrstev byly zapisovány vzory 3 x 3 čtverců o hraně 5 μm o expozičních dávkách v rozsahu 50 – 1250 μC.cm⁻² s krokem po 50 μC.cm⁻² (násobky základní dávky). Po expozici byly vrstvy odleptány v 0,005 % EDA/DMSO v případě napařených vrstev po dobu odpovídající času leptání čerstvě napařené vrstvy, v případě vrstev připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C po dobu odpovídající odleptání 50 % tloušťky vrstvy. Ilustrační SEM snímky zápisu na tenkých vrstvách složení As₃₅S₆₅ po odleptání jsou na obrázku 42.

SEM snímky odleptaných napařených tenkých vrstev ukazují na negativní leptání exponovaných oblastí (exponované oblasti se tedy leptají výrazně pomaleji než neexponované tenké vrstvy). SEM snímky odleptaných temperovaných tenkých vrstev připravených metodou

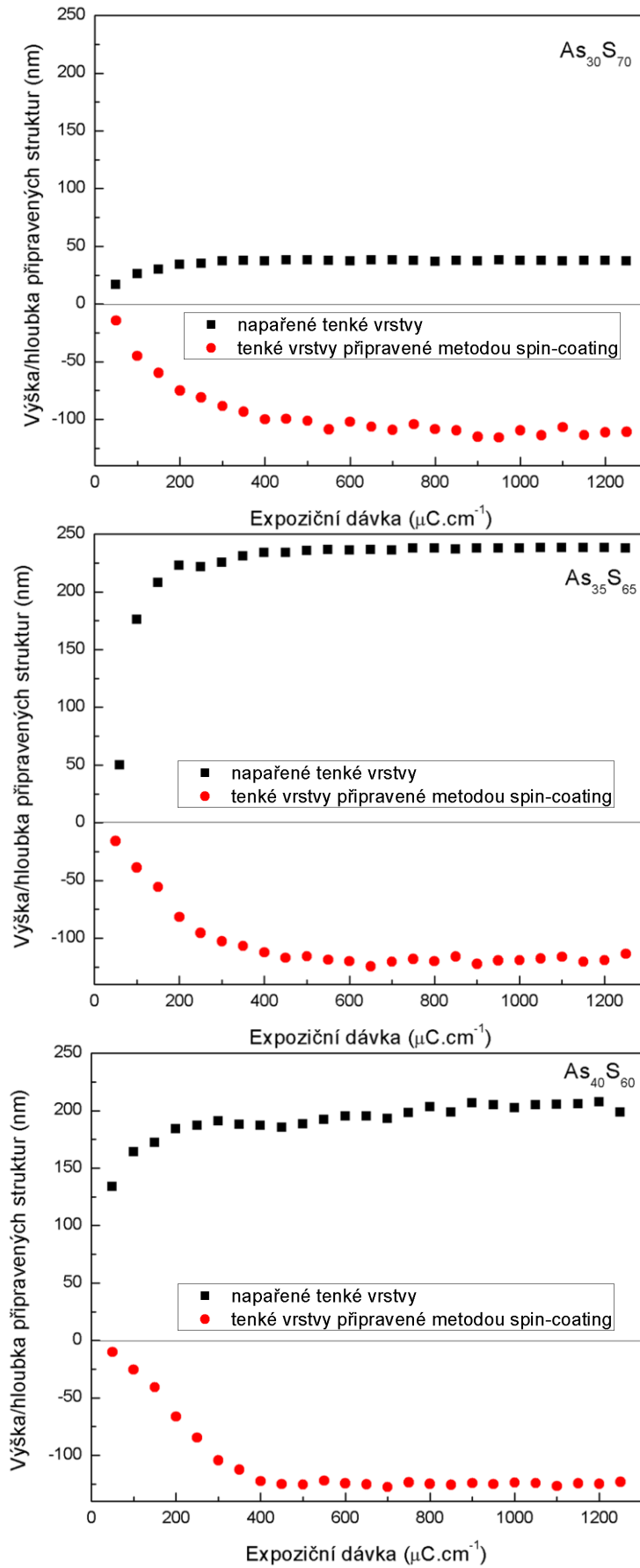
spin-coating vykazují naopak pozitivní leptání exponované oblasti (exponované oblasti se tedy leptají výrazně rychleji než neexponované tenké vrstvy).



Obrázek 42: SEM snímky připravovaných struktur: vlevo na napařené tenké vrstvě složení $As_{35}S_{65}$, vpravo na tenké vrstvě připravené metodou spin-coating složení $As_{35}S_{65}$.

3.7. Měření výšky/hloubky připravených struktur

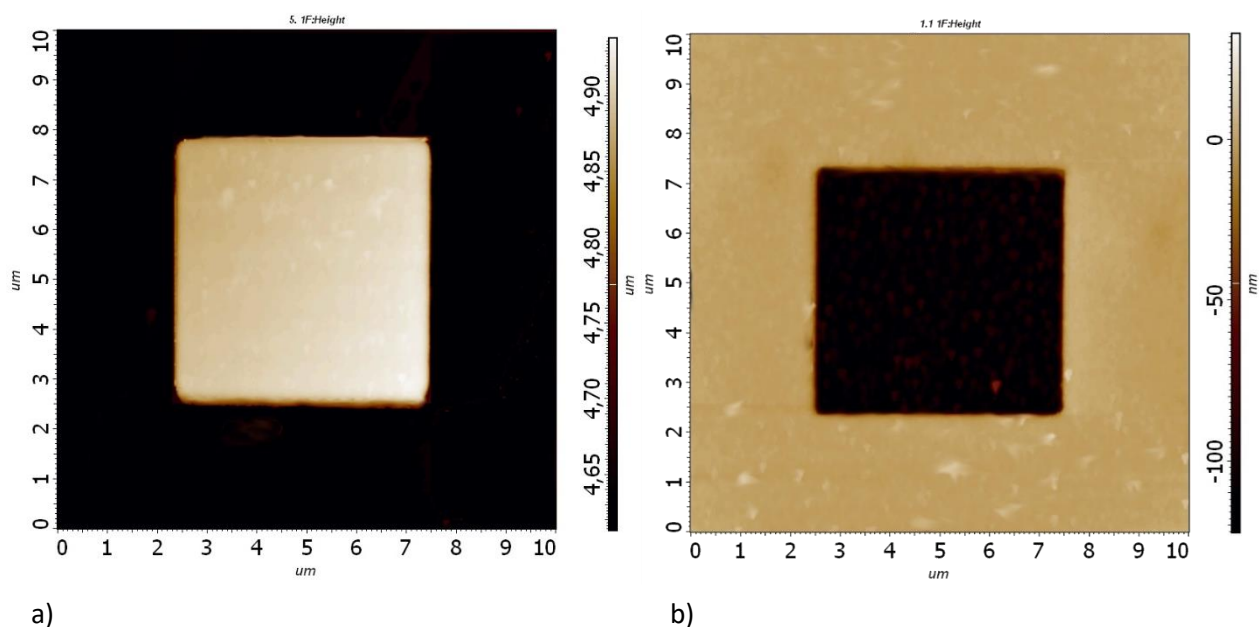
Pro změření výšky (popř. hloubky) struktur připravených elektronovou litografií s následným selektivním leptáním bylo využito mikroskopie atomárních sil (AFM). Zjištěné hodnoty výšky struktur připravených v napařených tenkých vrstvách a hloubky struktur připravených ve vrstvách deponovaných metodou spin-coating jsou zobrazeny v grafech na obrázku 43.



Obrázek 43: Závislosti výšky/hloubky připravených struktur na expoziční dávce.

Ze závislosti výšky připravených struktur na expoziční dávce je patrné, že v případě napařených tenkých vrstev dochází expozicí elektronovým svazkem ke zvýšení chemické odolnosti. Dle [35] lze předpokládat, že příčinou zvýšení chemické odolnosti je polymerace realgarových struktur se sírovými řetězci S_n či kruhy S_8 . Výsledně se tedy napařené tenké vrstvy systému As-S v rozmezí (30 - 40 at.% As) chovají po ozáření elektronovým paprskem v leptací lázni organických aminů, jako negativní fotorezist, což je ve shodě s pozorovanými i s publikovanými výsledky [39]. Na tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C dochází na místech exponovaných elektronovým svazkem ke snížení chemické odolnosti. Tenké vrstvy temperované na 120 °C připravené metodou spin-coating se v důsledku expozice elektronovým svazkem chovají v leptací lázni aminů jako pozitivní rezisty. Obdobné chování bylo pozorováno i v případě temperovaných tenkých vrstev systému As-S připravených metodou spin-coating exponovaných UV zářením [16], kde dochází vlivem expozice ke vzniku defektů, které snižují chemickou odolnost temperovaných tenkých vrstev. Můžeme tedy předpokládat, že expozice elektronovým svazkem vyvolává ve struktuře materiálu obdobné změny.

Na obrázku (Obr.44) jsou ukázány příklady AFM snímků připravených struktur.



Obrázek 44: AFM snímky připravených struktur a) připravená struktura do napařené tenké vrstvy složení $As_{35}S_{65}$; b) připravená struktura do tenké vrstvy složení $As_{35}S_{65}$ připravené metodou spin-coating.

Závislosti výšky struktur na expoziční dávce vykazují zprvu téměř lineární nárůst, stejně jako bylo pozorováno v [39], avšak při určité expoziční dávce dochází k saturaci výšky struktur,

kdy se již s rostoucí expoziční dávkou nijak výrazněji výška struktur nemění. V tabulce 3 jsou vyneseny hodnoty expozičních dávek, při nichž dochází k saturaci odpovídající výšky/hloubky struktur pro dané vzorky. Hodnoty výšky struktur byly získány zprůměrováním hodnot výšky/hloubky v oblasti expozičních dávek, kde již nedochází k výraznějším změnám.

Tabulka 3: Hodnoty minimálních expozičních dávek potřebných k saturaci a výšek/hloubek připravených struktur v oblasti saturace pro připravené struktury na tenkých vrstvách studovaných složení.

Metoda depozice	Složení	Minimální expoziční dávka saturace ($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Výška/hloubka připravených struktur v saturaci (nm)
Vakuové napařování	As ₃₀ S ₇₀	250	38,0
	As ₃₅ S ₆₅	200	238,3
	As ₄₀ S ₆₀	150	204,0
Spin-coating	As ₃₀ S ₇₀	500	116,1
	As ₃₅ S ₆₅	450	122,4
	As ₄₀ S ₆₀	400	127,1

Z tabulky 3 je vidět posun expoziční dávky potřebné k saturaci k nižším dávkám s rostoucím obsahem arsenu ve složení tenkých vrstev, jak v případě napařených tenkých vrstev, tak tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. Ze zjištěných hodnot vyplývá, že v případě tenkých vrstev připravených metodou spin-coating je třeba výrazně vyšší expoziční dávky, aby došlo k saturaci výšky (resp. hloubky) připravených struktur než je tomu v případě napařených tenkých vrstev.

Z hodnot výšek/hloubek připravených struktur uvedených v tabulce 3 vyplývá, že expozice elektronovým svazkem vyvolává u tenkých vrstev rozdílného složení rozdílně velké změny v chemické odolnosti tenkých vrstev. U napařených tenkých vrstev chalkogenidového skla složení As₃₀S₇₀ byla pozorována nejmenší výška připravených struktur (38,0 nm), což znamená, že vlivem expozice elektronového svazku zde dochází k nejnižší změně chemické odolnosti tenké vrstvy. Naopak nejvyšší výška struktury byla pozorována u napařených tenkých vrstev chalkogenidového skla o složení As₃₅S₆₅, kde zbytková tloušťka činí 238,3 nm. Výška připravených struktur na napařených tenkých vrstvách složení As₄₀S₆₀ je 204,0 nm.

V případě struktur připravených na tenkých vrstvách deponovaných metodou spin-coating jsou hloubky připravených struktur srovnatelné a vykazující mírný nárůst hloubky s rostoucím obsahem arsenu ve složení skla (116,1 nm pro složení As₃₀S₇₀ – 127,1 nm pro složení As₄₀S₆₀).

4. Závěr

Tato diplomová práce se zabývá studiem možností přípravy tenkých vrstev chalkogenidových skel o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$, studiem jejich složení, struktury a optických vlastností, kinetiky leptání a možností strukturování pomocí elektronové litografie.

Metodou přímé syntézy z prvků byla připravena objemová skla o složení $As_{30}S_{70}$, $As_{35}S_{65}$ a $As_{40}S_{60}$. Z objemových skel byly následně připraveny tenké vrstvy vakuovým napařováním a metodou spin-coating z roztoku v n-butylaminu. Tenké vrstvy byly temperovány na teploty 75, 90, 105 a 120 °C v inertní argonové atmosféře po dobu jedné hodiny.

EDX analýza potvrdila, že složení objemových skel odpovídá zamýšleným složením. Složení tenkých vrstev připravených metodou vakuového napařování se vlivem depozice nezměnilo. Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating vykazovaly nižší obsah arsenu než výchozí objemové sklo (cca 1-2 %), což bylo pravděpodobně způsobeno odtěkáním oxidu arsenitého, který vzniká při depozici a skladování na povrchu tenké vrstvy. EDX analýza prokázala úbytek organických molekul v důsledku temperace tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating nebyly pozorovány změny v obsahu arsenu ani síry v důsledku temperace.

Ke studiu struktury objemových skel a tenkých vrstev byla použita Ramanova spektroskopie. Ramanova spektra všech objemových skel vykazovala hlavní pás náležící polymerní strukturní jednotce $AsS_{3/2}$ ($\sim 340\text{ cm}^{-1}$) dále pás odpovídající vibracím v realgarových klastrech As_4S_4 (360 cm^{-1}), které jsou oproti pyramidální struktuře $AsS_{3/2}$ bohatší na As. V Ramanových spektrech objemového skla stechiometrickém složení $As_{40}S_{60}$ byl pozorován jen velmi slabý pás odpovídající vibracím řetězců S_n (490 cm^{-1}). S rostoucím obsahem síry ve složení intenzita tohoto pásu rostla spolu s intenzitou pásu odpovídající vibracím kruhů S_8 (475 cm^{-1}). V případě složení $As_{30}S_{70}$ byla intenzita pásu vibrací kruhů S_8 (475 cm^{-1}) již vyšší než pásu vibrací řetězců (490 cm^{-1}).

Ramanova spektra čerstvě napařených tenkých vrstev všech studovaných složení vykazovala nejintenzivnější pásy odpovídající vibracím polymerní strukturní jednotky $AsS_{3/2}$ ($\sim 340\text{ cm}^{-1}$) a vibracím klastrů As_4S_4 (360 cm^{-1}). S rostoucím obsahem síry ve složení skel se dále vyskytovaly intenzivní pásy řetězců síry S_n (490 cm^{-1}) a kruhů S_8 (475 cm^{-1}). V důsledku

temperace se struktura tenkých vrstev mírně přibližovala struktuře výchozích objemových skel, tedy docházelo k reakci klastrů As_4S_4 s řetězci a kruhy síry.

Ramanova spektra tenkých vrstev připravených metodou spin-coating vykazovala obdobně jako spektra výchozích objemových skel nejintenzivnější pás odpovídající vibračním polymerní struktury $\text{AsS}_{3/2}$ (340 cm^{-1}) a realgarových klastru As_4S_4 (365 cm^{-1}). Oproti spektrům výchozích objemových skel i napařených tenkých vrstev se vyskytly navíc pásy způsobené organickými rezidui ve formě AAAS solí ($418, 2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$). Ve spektrech tenkých vrstev složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ byly patrné i pásy při 150 a 218 cm^{-1} , které spolu s výrazně intenzivnějším pásem při 475 cm^{-1} než v případě objemových skel, ukazují na vyšší zastoupení kruhů S_8 ve struktuře než v případě objemových skel s nadstechiometrií síry. V důsledku temperace je na spektrech pozorovatelný pokles intenzity pásů odpovídající vibračním v realgarové struktuře, které reakcí se sírou přechází na polymerní strukturní jednotku $\text{AsS}_{3/2}$. Dále byl pozorován výrazný pokles intenzity pásů odpovídajících vibračním organických molekul ($418, 2850 - 3000\text{ cm}^{-1}$) s rostoucí teplotou temperace, což je v dobré shodě s výsledky EDX analýzy

Z transmisních spekter tenkých vrstev byly vyhodnoceny tloušťky a optické parametry tenkých vrstev (n a E_g^{opt}) a jejich závislost na teplotě temperace a kompozičním složení. V důsledku temperace nedošlo k výrazné změně tloušťky napařených tenkých vrstev. V případě čerstvě napařených tenkých vrstev roste index lomu pro vlnovou délku 1550 nm s rostoucím obsahem arsenu ve složení z $2,3$ (pro složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$) na $2,35$ (pro složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$). Hodnoty indexu lomu stejně jako v případě tloušťky nevykazovaly změnu s teplotou temperace. Hodnota optické šířky zakázaného pásu klesá s rostoucím obsahem arsenu ve složení a to v případě čerstvě napařených tenkých vrstev z hodnoty $2,43\text{ eV}$ pro tenké vrstvy složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ na hodnotu $2,30\text{ eV}$ pro tenké vrstvy složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. Temperací se optická šířka zakázaného pásu všech studovaných složení mírně zvyšuje o $0,03 - 0,04\text{ eV}$ mezi čerstvě napařenou tenkou vrstvou a tenkou vrstvou temperovanou na 120°C .

Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating vykazují v důsledku temperace prudký pokles tloušťky, které je pravděpodobně způsobené unikáním organických reziduí rozpouštědla z tenké vrstvy. Hodnoty indexu lomu tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byly výrazně nižší než v případě napařených tenkých vrstev ($\Delta n = 0,23 - 0,3$). Temperací vzrostly hodnoty indexu lomu o $0,12$ (pro složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$) - $0,15$ (pro složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$) mezi čerstvě připravenými tenkými vrstvy a vrstvy temperovanými na 120°C . I poté ovšem vykazují tenké vrstvy připravené metodou spin-coating výrazně nižší index lomu než v případě

napařených tenkých vrstev. Optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} mírně klesá stejně jako v případě napařených tenkých vrstev s rostoucím obsahem arsenu ve složení a to v případě čerstvě připravených tenkých vrstev z hodnoty 2,33 eV pro složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ na hodnotu 2,30 eV pro složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. V důsledku temperace dochází k poklesu hodnot E_g^{opt} o 0,01 eV (pro složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$) - 0,04 eV (pro složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$).

Na čerstvě napařených tenkých vrstvách a temperovaných tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating na 120 °C byla studována kinetika leptání v leptací lázni 0,005 % etylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Čerstvě napařené tenké vrstvy vykazovaly klesající chemickou odolnost v s rostoucím obsahem arsenu ve složení. Pravděpodobným důvodem nižší chemické odolnosti stechiometrického složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ je nižší stupeň polymerace skla a urychlení rozpouštění chelatací klastrů As_4S_4 , jejichž obsah vzrostl vlivem napařování.

Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating se díky tomu, že jejich struktura je blízká struktuře výchozího objemového skla, leptaly pomaleji než napařené tenké vrstvy. Nejvýraznější rozdíl byl pozorován u stechiometrického složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. V případě tenkých vrstev připravených metodou spin-coating temperovaných na 120 °C výrazně roste chemická odolnost s rostoucím obsahem arsenu ve složení, kde temperovaná tenká vrstva složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ je za stejných podmínek leptána výrazně pomaleji než v případě složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. Důvodem výrazně vyšší chemické odolnosti stechiometrického složení oproti složením s nadstechiometrií síry je nízký obsah řetězců S_n a kruhů S_8 , které reagují s aminy výrazně rychleji než polymerní síť $\text{AsS}_{3/2}$.

V rámci této diplomové práce byla studována možnost strukturování připravených tenkých vrstev pomocí elektronové litografie s následným selektivním leptáním. Bylo zjištěno, že tenké vrstvy systému As-S připravené metodou vakuového napařování či metodou spin-coating vykazují citlivost na expozici elektronovým svazkem. Čerstvě napařené tenké vrstvy vykazovaly po expozici elektronovým svazkem negativní selektivitu leptání (exponované oblasti se leptaly pomaleji než neexponované oblasti), temperované vrstvy připravené metodou spin-coating vykazovaly pozitivní selektivitu leptání (exponované oblasti se leptaly rychleji než neexponované oblasti). Morfologie připravených struktur byla studována pomocí mikroskopie atomárních sil. Všechny připravené struktury vykazovaly saturaci výšky/hloubky připravených struktur na expoziční dávce. Dávka potřebná k saturaci klesala pro obě metody přípravy tenkých vrstev s rostoucím obsahem As.

Citovaná literatura

1. **D. Ležal, P. Macko**, *Nekrystalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry.
2. **A.B.Seddon**, Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties. *J. Non-Cryst.Solids* 184 (1995) 44-50.
3. **S.R. Elliott**, *Materials science and technology*, 1991 - VCH, Weinheim.
4. **V.S. Shiriyav, M.F. Churbanov**, Preparation of high-purity chalcogenide glasses, *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 3-35 [cit. 2018-05-02]. ISBN 9780857093455.
5. **J.D.Musgraves, S. Danto, K. Richardson**. Thermal properties of chalcogenide glasses. *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, s. 82-112 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1533/9780857093561.1.82. ISBN 9780857093455.
6. **J. Troles, L. Brilland.**, Chalcogenide microstructured optical fibers for infrared applications. *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, s. 411-437 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1533/9780857093561.2.411. ISBN 9780857093455.
7. **K. Tanaka, K. Shimakawa**, *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materias*. New York: Springer Science+Business Media, c.ISBN 9781441995100.,2011.
8. **L. Calvez**, Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual application. *C.R. Physique* 18 (2017),314-322.
9. **H. Jain, M. Vlček**. Glasses for lithography. *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2018) 1401-1406.
10. **B. Hyot**, Chalcogenide for phase change optical and electrical memories. *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, 597-631 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1533/9780857093561.2.597. ISBN 9780857093455.
11. **J. Orava, , T. Kohoutek, T. Wágner**, Deposition techniques for chalcogenide thin films. *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, 265-309 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1533/9780857093561.1.265. ISBN 9780857093455.
12. **K. Pálka, T, Srový, S. Schroter, S Bruckner, M Rothhardt, M. Vlček**. Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating. *Optical Society of America*. 2014.

13. **Kopecký, D.** Spin-coating. *Učební text pro Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů*. Ústav fyziky a měřicí techniky VŠCHT Praha, 2015.
14. **M.D. Tyona**, A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research 4 (2013) 195-208*.
15. **E.Hajto**, Dissertation thesis, University of Edinburgh, 1991.
16. **S. Šlang, K. Pálka, H. Jain, M. Vlček**. Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of $As_{30}S_{70}$ spin-coated thin films. *J. Non-Cryst. Solids 457 (2017) 135-140*.
17. **K. Pálka, S. Šlang, J. Bůžek, M. Vlček**. Selective etching of spin-coated and thermally evaporated $As_{30}S_{45}Se_{25}$ thin films. *J. Non-Cryst. Solids 447 (2016) 104-109*.
18. **S. Šlang, P. Janíček, K. Pálka, M. Vlček**. Structure and properties of spin-coated $Ge_{25}S_{75}$ chalcogenide thin films. *Optical Society of America (2016)*.
19. **I. Fanderlik**, Optické vlastnosti skel, SNTL (1979).
20. **S.H. Wemple, M. DiDomenico**. Behavior of the Electronoc Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *Physical Review*. 1971, 1338-1351.
21. **J.Tauc**, Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mat. Res. Bull. 5 (1970) 721-730*.
22. **R. Swanepoel**, Determination of the thicness and optical constants of amorphous silicon. *J.Phys. E: Sci.Instrum. 16 (1983)1214*.
23. **M. Vlček, S. Schroeter, J. Čech, T. Wágner, T. Glaser**. Selective etching of chalcogenides and its application for fabracation of diffractive optical elements. *J. Non-Cryst. Solids 326&327 (2003) 515–518*.
24. **M. Popescu**, Disordered Chalcogenide optoelectronoc materials: Phenomena and applications. *J. Optoelectronic and Advanced Materials, 7,(2005), 2189-2210*.
25. **G.C. Chern, I. Lauks**. Spin-coated amorphous chalcogenide films photoinduced effects. *Thin Solid Films, 123 (1985) 289 296*.
26. **A. Zakery, S. R. Elliott**. Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their applications. New York: Springer, 2007. Springer series in optical sciences, v. 135. ISBN 3540710663.

27. **K.Tanaka**. Photo-induced phenomena in chalcogenide glasses. Chalcogenide Glasses [online]. Elsevier, 2014, 139-168 [cit. 2018-05-02]. DOI: 10.1533/9780857093561.1.139. ISBN 9780857093455.
28. **A. Kovalskiy, M. Vlček, K. Pálka, R. Golovchak, H. Jain**. Wavelength dependence of photostructural transformations in As₂S₃ thin films. *Physics Procedia* 44 (2013) 75 – 81.
29. **R.J. Nemanich, G.A.N. Connell, T.M. Hayes, R.A.Street**. Thermally induced effects in evaporated chalcogenide films I. Structure. *Physical Review B*, 18 (1978) 6900-6914.
30. **G. Pfeiffer, M.A. Paesler, S.C. Agarwal**. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens. *J. Non-Cryst. Solids* 130 (1991) 111-143.
31. **M. Frumar, Z. Plák, Z. Černošek**. Raman spectra and photostructural changes in short-range order of amorphous As-S chalcogenides. *J. Non-Cryst. Solids* 256/257 (1999) 105-110.
32. **Z.U. Borisova**. Glassy semiconductors. New York: Plenum Press, c1981. ISBN 0306406098.
33. **P.J. Allen, B.R. Johnson, B.J. Riley**. Photo-Oxidation of thermally evaporated As₂S₃ thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 7, 4, (2005), 1759 - 1764.
34. **A. Kolobov, J. Tominaga**. Chalcogenide glasses in optical recording: Recent progress. *J. Optoelectronics and Advanced Materials*, 4 (2002), 679 - 686.
35. **Mamedov, S**. Macromolecular mechanism of dissolution of As₂S₃ films in organic solutions. *Thin Solid Films*, 226 (1993) 215-218.
36. **Z. Yunlai, M. Waldmann, C. B Arnold**. Review on solution processing of chalcogenide glasses for optial components. *Optical Materials Express*, 3, (2013), 1260 - 1272.
37. **L.F. Thompson**, *Introduction to lithography*. American Chemical Society: Washington, DC, 1983.
38. **M.Vlček, S. Schroeter, S. Brueckner, S. Fehling, A. Fišerová**. Direct fabrication of surface relief gratings in chalcogenide glasses by excimer laser interference lithography. *J Mater Sci: Mater Electron* (2009) 20; 290–293.
39. **M. Vlček, H. Jain**. Nanostructuring of chalcogenide glasses using electron beam lithography. *J. Optoelectronic and Advanced Materials* 8, 6, 2006, 2108 - 2111.

40. **J.R. Neilson, A. Kovalskiy, M. Vlček, H. Jain, F. Miller.** Fabrication of nano-gratings in arsenic sulphide films. *J. Non-Cryst. Solid* 353 (2007) 1427-1430.
41. **A. Feltz,** Amorphous inorganic materials and glasses. New York : VCH Publishers,.
42. **Popescu M. A.,** Non-crystalline chalcogenides. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, (2000). Solid-state science and technology library, vol. 8. ISBN 0-7923-6648-4.
43. **A. Kovalskiy, M. Vlček, K. Pálka, J. Bůžek, J. York-Winegar, J. Oelgoetz, R. Golovchak, O. Shpotyuk, H. Jain.** Structural origin of surface transformations in arsenic sulfide thin films upon UV-irradiation. *Applied Surface Science* 394 (2017) 604–612.
44. **M.J.O'Neil, (ed.).** The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. 13th Edition, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2001., p. 262].
45. **T. Wágner, S.O. Kasap, M. Vlček, A. Sklenář, A. Stroncki.** The structure of As_xS_{100-x} glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* 227-230 (1998) 752-756.
46. **R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Veres, A. Stronski, M. Vlček.** Comparison of structural transformation in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination. *P hys. Status Solidi* 9, (2011) 2705–2708.
47. **S.Šlang, K. Pálka, L. Loghina, A. Kovalkiy, H. Jain, M. Vlček.** Mechanism of the dissolution of As-S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin-coated layers. *J. Non-Cryst. Solid* 426 (2015) 125-131.
48. **A. Stronski, M. Vlček, A. Sklenář.** Photoinduced structural changes in $As_{100-x}S_x$ layers. *Semiconductor Physic, Quantum electronicand and optoelectronic*, 3 (2000), 394-399.
49. **T.A. Guiton, C.G. Pantano.** Solution/Galation of Arsen Trisulfide in Amine Solvents. *Chemistry of Materials*, 1,5 (1989), 558-563.
50. **J.R. Neilson, A. Kovalskiy, M. Vlček, H. Jain, F. Miller.** Fabrication of nano-gratings in arsenic sulphide films. *J. Non-Cryst. solids* 353 (2007) 1427-1430.