

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

**Strukturování tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$
pomocí elektronové litografie**

Diplomová práce

Autor: Bc. Michal Kurka

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

2019

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Department of General and Inorganic Chemistry

**Structuring of $As_{50}Se_{50}$ chalcogenide glass thin films by electron beam
lithography.**

Thesis

Autor: Bc. Michal Kurka

Supervisor: Ing. Karel Pálka, Ph.D.

2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMELECKÉHO DÍLA, UMELECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Michal Kurka
Osobní číslo: C17554
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Název tématu: **Strukturování tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ pomocí elektronové litografie**
Zadávací katedra: Katedra obecné a anorganické chemie

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

- 1) Zpracujte literární rešerši o fyzikálně-chemických vlastnostech tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$.
- 2) Připravte výchozí objemové sklo o složení $As_{50}Se_{50}$ a z něj deponujte tenké vrstvy metodou vakuového napařování.
- 3) Studujte vliv expozice polychromatickým zářením na změnu fyzikálně-chemických vlastností deponovaných tenkých vrstev.
- 4) Studujte vliv parametrů expozice elektronovým svazkem na kvalitu struktur připravených následným mokřým leptáním.
- 5) Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Karel Pálka, Ph.D.**
Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.,
děkan

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.,
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 12. února 2019

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

Souhlasím s prezentačním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne

Michal Kurka

Děkuji panu Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za jeho vedení a pomoc při vypracování této diplomové práce, a to jak po experimentální, tak teoretické části.

Děkuji rovněž za možnost provést EBL expozice v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT a Evropské unie prostřednictvím projektů LM2015082, a CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001829.

ANOTACE

Tato diplomová práce se věnuje studiu vlastností tenkých vrstev chalkogenidových skel složení $As_{50}Se_{50}$ a možnosti jejich strukturování pomocí elektronové litografie. Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napaření. Na tenkých vrstvách byly následně studovány změny optických parametrů, struktury a chemické odolnosti vlivem expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením a svazkem elektronů.

Klíčová slova

Chalkogenidová skla, tenké vrstvy, elektronová litografie

Annotation

This thesis deals with a study of $As_{50}Se_{50}$ chalcogenide glass thin films properties and possibilities of their structuring using electron beam lithography. Thin films were prepared by vacuum thermal evaporation method. Changes of the structure, optical parameters and chemical resistance in dependence on the exposure to polychromatic electromagnetic radiation and electron beam of these thin films, were studied.

Keywords

Chalcogenide glasses, thin films, electron beam lithography

SOUHRN

Tato diplomová práce se zabývala studiem vakuově napařených tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$. Hlavním tématem této diplomové práce byla studie využitelnosti těchto tenkých vrstev pro elektronovou litografii. Dále byly studovány optické vlastnosti, chemická odolnost, struktura a jejich změna vlivem expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením.

Bylo zjištěno, že vlivem expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením dochází k nárůstu hodnoty indexu lomu a zároveň k poklesu hodnoty optické šířky zakázaného pásu, tedy dochází k fototmavnutí. Fotoindukované změny optický parametrů jsou prakticky ukončené během ~ 480 s expozice. Dále bylo pozorováno, že vlivem expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením dochází ke značnému zvýšení chemické odolnosti tenké vrstvy vůči leptacím lázním ethylendiaminu či butylaminu v dimethylsulfoxidu. Na základě leptacích křivek bylo zjištěno, že při leptání vzorků exponovaných kratší dobu než ~ 870 s není leptací rychlost homogenní v celé tloušťce tenké vrstvy – v průběhu leptání se leptací rychlost zvyšuje. To lze přisoudit tomu, že změna chemické odolnosti ve vrstvě ještě neproběhla zcela v celé tloušťce. Fotoindukované změny struktury ovlivňující chemickou odolnost vrstev tedy ještě probíhají v době, kdy se již pozorovatelně nemění optické parametry.

Změny optických parametrů a chemické odolnosti lze přisoudit změně struktury čerstvě připravené tenké vrstvy vlivem expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením. Ramanova spektroskopie prokázala, že struktura čerstvě připravené tenké vrstvy byla tvořena převážně klecovými strukturálními jednotkami As_4Se_3 , As_4Se_4 a polymerní strukturou $AsSe_{3/2}$. Vlivem expozice došlo k rozpadu velké části klecových struktur a jejich přeuspořádání na polymerní strukturu tvořenou strukturálními jednotkami $AsSe_{3/2}$.

Při studiu možnosti využití elektronové litografie pro strukturování vakuově napařených tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ bylo zjištěno, že vlivem expozice elektronovým svazkem dochází k výraznému nárůstu chemické odolnosti obdobně jako v případě expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením. Bylo zjištěno, že při všech studovaných urychlovacích napětí (5-30 kV) s růstem expoziční dávky nejdříve roste chemická odolnost vrstvy, která se ustaluje při dosažení maxima a dále se nemění. Expoziční dávka, u které dochází k maximální změně chemické odolnosti, roste s urychlovacím napětím. Při použití urychlovacích napětí 20-30 kV výrazně klesá zbytková tloušťka připravených struktur po vyvolání.

Při studiu vlivu expozičních podmínek na kvalitu připravených mikro/nanostruktur bylo pozorováno, že vzhledem k jejich rozměrům hraje významnou roli oleptávání hran struktur v průběhu vyvolávání, které může způsobit snížení výšky vyleptané struktury. S rostoucím urychlovacím napětím a navyšujícími se expozičními dávkami dochází k nárůstu vlivu rozptylu elektronů v materiálu, které má za následek nežádoucí rozšiřování vyleptané struktury.

SUMMARY

This thesis deals with a study of $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ chalcogenide glass thin films. These thin films were prepared by vacuum thermal evaporation. Main topic of this thesis is study of $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ thin films usability for electron beam lithography. Next topic of this thesis is the study of changes of the structure, optical parameters and chemical resistance induced by the exposure to polychromatic electromagnetic radiation.

Value of refractive index was increasing during the exposure to polychromatic electromagnetic radiation. Value of band gap energy was decreasing during the exposure to polychromatic electromagnetic radiation, so-called photodarkening. Photo-induced change was finished after ~ 480 s. Chemical resistance of $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ thin films against etching bath on base ethylenediamine and butylamine in dimethylsulfoxide was increasing after the exposure to polychromatic electromagnetic radiation. On a base of etching curves, we observed on samples exposed shorter time than ~ 870 s nonhomogeneous etching velocity- etching velocity was increasing with time. The reason is that chemical resistance doesn't change fully in all thickness of thin film. Photo-induced change of chemical resistance still going on in time when photo-induced change of optical parameters doesn't continue.

Changes of optical parameters and chemical resistance are dependent on change of structure in virgin thin film after exposure to polychromatic electromagnetic radiation. Raman spectroscopy gave evidence that main structural unit in $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ virgin thin films are clusters As_4Se_3 , As_4Se_4 and polymeric net from $\text{AsSe}_{3/2}$ structural units. Clusters As_4Se_3 , As_4Se_4 were breaking by irradiation and main structure was creating from polymeric net from $\text{AsSe}_{3/2}$ structural units.

Chemical resistance of $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ thin films against etching bath based on butylamine in dimethylsulfoxide is significantly increasing after exposure to electron beam. This is in agreement with change of chemical resistance $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ after exposure by polychromatic electromagnetic radiation. We observe increasing chemical resistance with increase of exposure dose at all studying acceleration voltages (5-30 kV). Chemical resistance doesn't change after saturated with increasing exposure dose. Residual height of prepared structure significantly decreases for acceleration voltages 20-30 kV. When we are preparing micro/nanostructure, we observe etching of edges. Etching of edges can decrease height of prepared structure. With increasing acceleration voltages and increasing exposure dose we can observe increased

electron scattering effect in material resulting in connecting of the structures. With increasing electron scattering increases width of the structure prepared by wet etching.

Obsah

1	Úvod.....	14
2	Teoretická část.....	15
2.1	Pevné látky.....	15
2.2	Chalkogenidová skla.....	16
2.2.1	Systém As–Se.....	18
2.3	Příprava tenkých vrstev.....	19
2.3.1	Vakuové napařování.....	20
2.4	Optické vlastnosti.....	22
2.4.1	Reflexe.....	23
2.4.2	Absorpce.....	24
2.5	Transmitance.....	27
2.6	Fotoindukované jevy.....	28
2.6.1	Ireverzibilní fotoindukované změny.....	30
2.6.2	Reverzibilní fotoindukované změny.....	31
2.7	Strukturování chalkogenidových skel.....	32
2.7.1	Přímý zápis struktury pomocí laserového svazku.....	32
2.7.2	Vytlačování struktury za tepla.....	33
2.7.3	Zápis struktury pomocí elektromagnetického záření přes masku.....	33
	34
2.7.4	Elektronová litografie.....	34
2.8	Mikroskopie atomárních sil.....	37
3	Experimentální část.....	40
3.1	Příprava objemového skla.....	40
3.2	Příprava podložních substrátů.....	40
3.3	Příprava vlastních tenkých vrstev.....	40

3.4	Studium kinetiky fotoindukovaných změn	41
3.5	Měření Ramanovských spekter	41
3.6	Měření transmisních spekter	41
3.7	Expozice tenkých vrstev elektronovým svazkem.....	42
3.8	Leptání	42
3.9	Studium struktur zapsaných elektronovou litografií pomocí mikroskopie atomárních sil	43
4	Výsledky a diskuze	44
4.1	Studium kinetiky fotoindukovaných změn	44
4.2	Stanovení optických parametrů	46
4.3	Studium struktury chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$	49
4.4	Fotoindukovaná změna chemické odolnosti	50
4.5	Zápis struktur pomocí elektronové litografie	52
4.6	Interakce hrotu a vzorku	53
4.7	Zbytková tloušťka vrstvy v závislosti na urychlovacím napětí.....	55
4.8	Závislost oleptávání zapsaných struktur	61
4.9	Vliv rozptylu záření na hloubku, respektive na výšku zapsané struktury.....	65
4.10	Rozptyl elektronů v materiálu.....	68
4.11	Zápis struktur metodou elektronové litografie.....	70
5	Závěr	73
6	Zdroje	75

1 Úvod

Chalkogenidová skla jsou taková skla, v nichž se vyskytuje síra, selen nebo tellur, či jejich kombinace. K těmto prvkům lze přidat i další prvky, nejčastěji se využívá prvků ze 13–15 skupiny.

Prvotním důvodem, proč byla tato skla studována, byla jejich široká spektrální oblast propustnosti v infračervené oblasti elektromagnetického záření, díky níž se chalkogenidová skla využívají při tvorbě optických prvků do infračervených optických systémů (např. čočky, difrakční mřížky, optická vlákna či vlnovody). Další zajímavou vlastností, kterou se některá chalkogenidová skla (v závislosti na složení, způsobu přípravy a historii skla) vyznačují, je tzv. fotocitlivost. Vlivem expozice chalkogenidového skla vhodným zářením může docházet ke změně struktury, a tedy i ke změně fyzikálních vlastností (např. změna indexu lomu či šířky zakázaného pásu) a chemických vlastností (např. změna chemické odolnosti či oxidace). To, jak výrazné změny budou expozicí způsobeny, závisí, kromě podmínek vlastní expozice, na složení a způsobu přípravy amorfního materiálu (např. chlazení taveniny, napařování). Změny chemické odolnosti skla po expozici elektromagnetickým zářením o větší energii, než je šířka zakázaného pásu se využívá např. při fotolitografii. Při tomto metodě strukturování je sklo osvětleno přes masku, a tedy dochází ke změně chemické odolnosti jen lokálně. Následným leptáním ve vhodné leptací lázni je odstraněna exponovaná část (tzv. negativní leptání) nebo neexponovaná část (tzv. pozitivní leptání). Při snaze o přípravu struktur, které mají velikost jen několik desítek až jednotek nanometrů nelze využít expozici elektromagnetickým zářením. Struktury této velikosti lze připravit pomocí elektronové litografie. Tato litografie využívá svazek elektronů ke změně struktury (chemické odolnosti) exponované oblasti. Po skončení expozice je následně žádaná struktura získána leptáním.

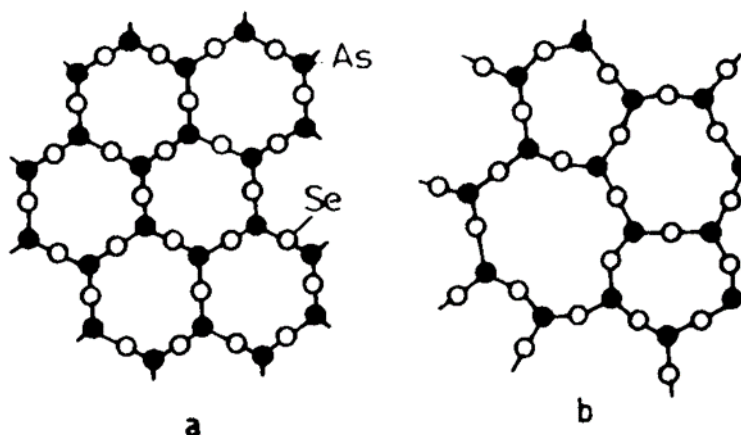
2 Teoretická část

2.1 Pevné látky

Pevné látky lze obecně rozdělit do dvou skupin.

1. Krystalické materiály
2. Amorfní materiály

Zásadní rozdíl mezi těmito materiály je v uspořádání struktury na dlouhou vzdálenost (viz obr. 2.1). Zatímco u krystalických materiálů můžeme pozorovat periodické uspořádání struktury na krátkou i dlouhou vzdálenost (periodicky se opakující základní strukturální jednotka), u amorfních materiálů toto uspořádání chybí. U amorfního materiálu lze pozorovat pouze uspořádání na krátkou vzdálenost. Pojem uspořádání na krátkou vzdálenost se popisuje uspořádání nejbližších sousedů každého atomu eventuálně i uspořádání sousedů v dalších koordinačních sférách [1]

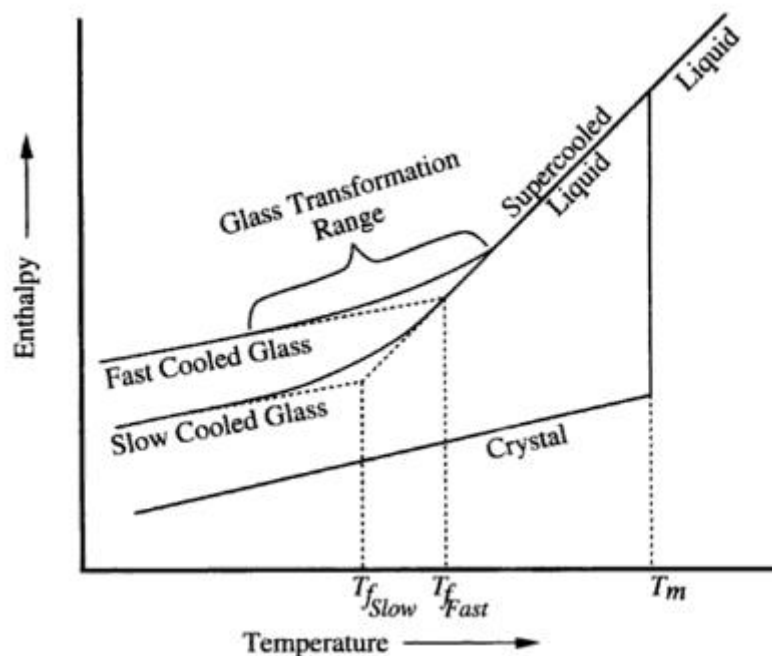


Obr. 2.1: Strukturální uspořádání krystalického (a) a amorfního (b) As_2Se_3 ; •-As, ○-Se [2].

Vlivem chybějícího uspořádání na dlouhou vzdálenost mají amorfní látky nižší hustotu než krystalické látky o stejném složení. Dalším důsledkem absence uspořádání na dlouhou vzdálenost je fakt, že amorfní materiály nejsou v termodynamicky stabilním stavu, ale vyskytují se v tzv. metastabilním stavu. To, že amorfní látky za pokojové teploty samovolně nepřechází na termodynamicky stabilní stav, je způsobeno velikostí energetické bariery, pro jejíž překonání nestačí energie, kterou amorfní materiál za pokojové teploty má.

Při přípravě pevné látky z taveniny musí být tavenina postupně chlazená. Rychlost chlazení ovlivňuje, zda dojde k přípravě krystalické nebo amorfní struktury. Při pomalém

chlazení mají atomy dostatek času, aby mohly být uspořádány do termodynamicky rovnovážného stavu, a tedy dojde k zakrytalizování materiálu. Při rychlém chlazení atomy potřebný čas nemají a po skončení chlazení jim v dalším přeuspořádání brání vysoká viskozita materiálu. Děj přeměny taveniny na pevnou látku lze popsat závislostí změny enthalpie na teplotě (obr. 2.2). Na obr. 2.2 můžeme pozorovat, že zatímco vznik krystalické látky lze popsat ostrým skokem ve změně hodnoty enthalpie, u přeměny podchlazené kapaliny na sklo je změna enthalpie pozvolná, a proto tento přechod nelze popsat přesně definovanou teplotou, ale musí být popsán teplotním intervalem. Teplotní interval změny podchlazené kapaliny na sklo je reprezentován tzv. teplotou skelného přechodu (průsečík extrapolovaných přímkových částí závislosti enthalpie na teplotě), která je závislá na rychlosti chlazení [3].



Obr. 2.2: Závislost změny enthalpie na teplotě [3].

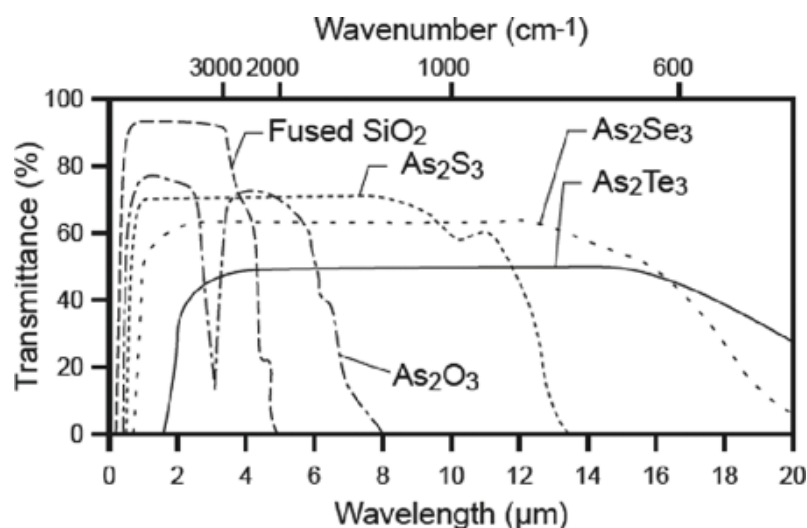
2.2 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou materiály, které ve své struktuře obsahují alespoň jeden prvek z 16. skupiny, vyjma kyslíku (S, Se či Te). K těmto prvkům se dále mohou přidávat další prvky – nejběžněji se jedná o prvky ze 14. a 15. skupiny (např. Ge a As). Podle počtu prvků, z nichž se chalkogenidová skla skládají lze rozlišit:

- Elementární skla – skla skládající se pouze z jednoho prvku, např. amorfni selen.

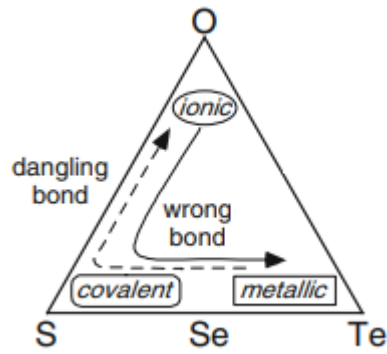
- Binární skla – skla skládající se ze dvou prvků, např. systémy As – S nebo As – Se.
- Ternární skla – skla skládající se ze tří prvků, např. systémy As – S – Se nebo As – Ge – Se.
- Vícesložková skla – skla skládající se ze čtyř a více prvků, např. systémy Si – As – Ge – Te a Ge – Sb – S – Se.

Chalkogenidová skla jsou propustná v širokém intervalu infračervené oblasti spektra viz obr. 2.3. Obecně platí, že čím těžší jsou atomy tvořící chalkogenidové sklo a čím slabší je silová konstanta vazby ve skle, tím dále v infračervené oblasti je dlouhovlnná absorpční hrana. Dále lze říct, že s klesající průměrnou energií vazby a s rostoucí atomární hmotností v jedné skupině periodické soustavy prvků, se posouvá krátkovlnná absorpční hrana k vyšším vlnovým délkám [4].



Obr. 2.3: Propustnost vybraných skelných materiálů v infračervené oblasti spektra [2].

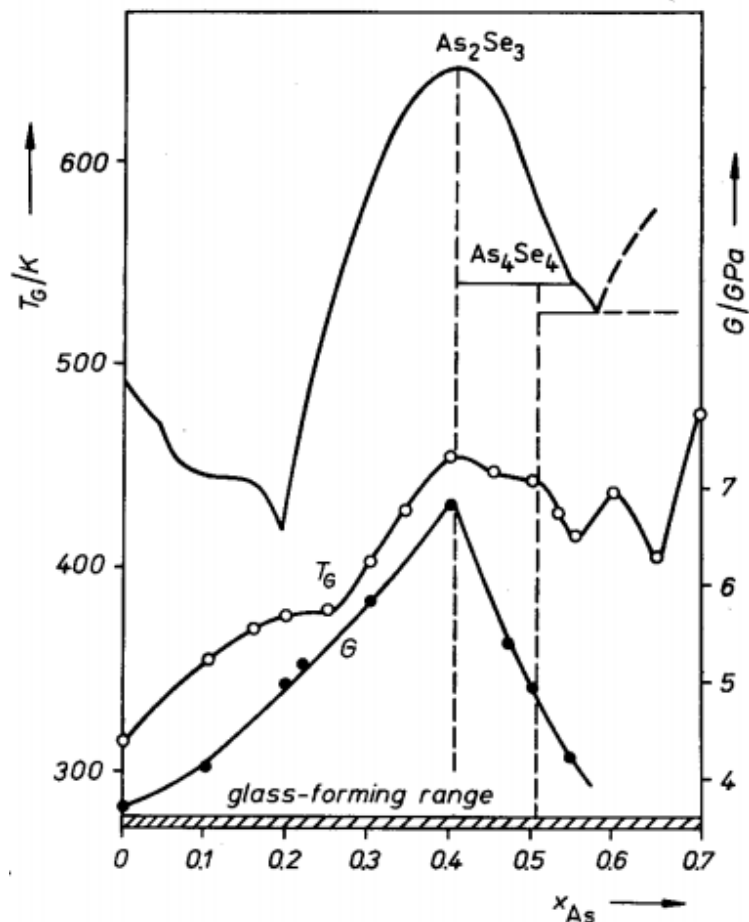
Chalkogenidová skla mohou obsahovat různé typy vazeb (kovalentní, kovovou). Typ vazby v chalkogenidovém skle závisí na daném chalkogenu a na ostatních prvcích vyskytujících se v materiálu. Skla obsahující kovové vazby jsou skla na bázi telluru, přičemž skla obsahující tellur jsou obtížně připravitelná a nestabilní např. systém Ge – Te [5]. S typem vazby v materiálu úzce souvisí výskyt tzv. „wrong bond“ (homoatomární vazby např. Se-Se) a „dangling bond“ viz obr. 2.4.



Obr. 2.4: Charakter vazeb a výskyt defektů v závislosti na typu vazby [2].

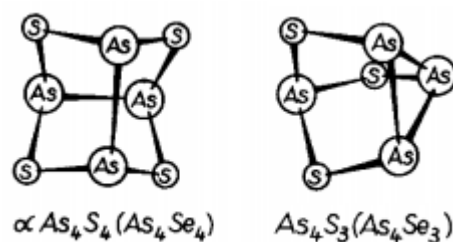
2.2.1 Systém As–Se

Sklotvornost systému As–Se je v rozmezí 0–70 atomárních procent arsenu [4]. Na obr. 2.5 také můžeme pozorovat, že teplota skelného přechodu pro skla systému As–Se leží v intervalu ~300 až 500 K.



Obr. 2.5: Fázový diagram systému As–Se, oblast sklotvornosti systému As–Se, závislost teploty skelného přechodu skel systému As–Se a závislost modulu pružnosti systému As–Se na obsahu arsenu ve skle [4].

Základní strukturální jednotkou skel systému As–Se jsou pyramidy $\text{AsSe}_{3/2}$, které tvoří polymerní řetězce (obr 2.1 b) [2]. Dalšími strukturálními jednotkami, které se v tomto systému vyskytují, jsou As_4Se_4 , As_4Se_3 (u skel bohatších na arsen) a kruhy a řetězce selenu (u skel bohatších na selen). Strukturální jednotky As_4Se_4 a As_4Se_3 jsou uzavřené klecové struktury – tzv. klastry (obr. 2.6), které se jsou významně zastoupeny v napařených tenkých vrstvách bohatých na As [6].



Obr. 2.6: Uspořádání strukturálních jednotek As_4Se_4 a As_4Se_3 [4].

2.3 Příprava tenkých vrstev

Pro aplikaci chalkogenidových skel je v mnoha případech třeba převést je z objemového materiálu do tenkých vrstev. Tenké vrstvy se ve většině případů připravují na podložní substrát. Podložní substrát je třeba, jelikož tenké vrstvy nebývají samonosné. Pro přípravu tenkých vrstev lze využít mnoho metod, ty nejběžněji využívané lze dělit do dvou skupin. Příprava z kapalné (roztoku) nebo plynné fáze [7]:

1. Příprava z kapalné fáze

Při přípravě tenkých vrstev chalkogenidových skel ve většině případů dochází k rozpuštění objemového materiálu ve vhodném těkavém rozpouštědle. Poté při nanesení roztoku na podložní substrát dochází k odpaření rozpouštědla a k zesílení zbylého materiálu za vzniku kompaktní vrstvy. Mezi nejběžnější metody deposice tenkých vrstev chalkogenidových skel z roztoku patří:

- 1.1. Metoda spin – coating [8]
- 1.2. Metada spiral-bar coating [9]
- 1.3. Metoda elektrospreje [10]

Značnou výhodou těchto metod je jejich jednoduchost a tedy cena. Nevýhodou oproti tomu je menší kvalita vrstev oproti metodám přípravy tenkých vrstev z plynné fáze a zbytkové stopy rozpouštědla, ve kterém byly vrstvy rozpuštěny.

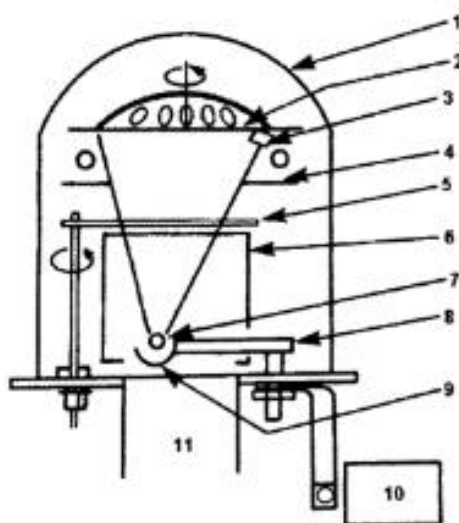
2. Pro přípravu tenkých vrstev z plynné fáze se nejčastěji používají následující metody:

- 2.1. Naprašování [11]
- 2.2. Depozice laserovými pulzy [12]
- 2.3. Chemická depozice z plynné fáze [13]
- 2.4. Vakuové napařování [14]

Využitím těchto metod je možné získat vysoce kvalitní homogenní vrstvy ale za cenu větší náročnosti na použité vybavení, a tedy i větší ceny. Vzhledem na zaměření této diplomové práce bude v následující kapitole rozebrána pouze metoda přípravy tenkých vrstev vakuovým napařováním.

2.3.1 Vakuové napařování

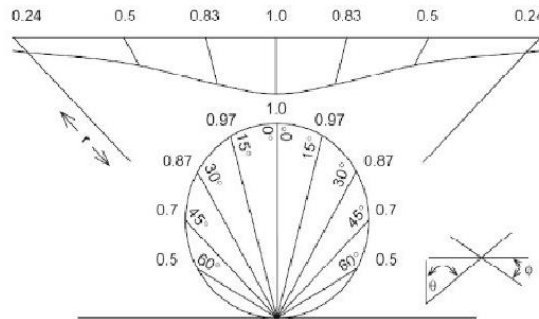
Při vakuovém napařování je objemový materiál odpařován v evakuované komoře a následně deponován na chladnějším substrátu (obr. 2.7). Zdroj napařovaného skla (7) je ve spodní části aparatury nad odtahem plynu z aparatury (11). Napařovaný materiál umístěný v držáku je vlivem zahřívání odpařován a vzniklé páry následně putují komorou napařovacího zařízení a kondenzují na substrátu, který je umístěný na držáku (2).



Obr. 2.7: Schéma napařovací aparatury: 1–vakuový zvon; 2–držák substrátu; 3–zařízení pro měření tloušťky; 4,6,9–stínění; 5–uzavíratelná clona; 7–zdroj napařovaného skla; 8–elektrody; 10–transformátor; 11–odtah vakuových pump [15].

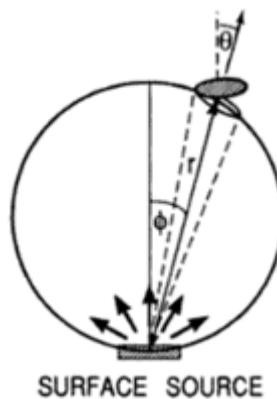
Během ohřevu materiálu ve vakuu nejdříve dochází k odplynění naadsorbovaných plynů na povrchu materiálu a následně je materiál roztaven a odpařen. Lodička (odporový nosič) obsahující odpařovaný materiál je nejčastěji zahřívána Joulovým teplem.[16]. Používanými materiály pro výrobu odporových nosičů jsou wolfram či molybden, tyto materiály jsou zvoleny z důvodu jejich vysoké teploty tání. Nosič odpařovaného materiálu může mít různé tvary od svinutého drátku, přes lodičku až po kelímek. Tvar nosiče, a tedy velikost plochy, z níž dochází k vypařování, pak dále ovlivňuje tvar oblaku, jenž tvoří zplyněný materiál [17]. Tvar vzniklého oblaku lze popsat kosinovým distribučním zákonem (rovnice (1)), jehož grafická podoba bude zobrazena na obr. 2.8 [18]:

$$\frac{d\overline{M}_s}{dA_s} = \frac{\overline{M}_e(n+1)\cos^n\phi\cos\theta}{2\pi r^2} \quad (1),$$



Obr. 2.8: Kosinova distribuční funkce pro bodový zdroj [18].

$d\overline{M}_s$ je množství odpařeného materiálu dosedajícího na substrát, dA_s je plocha substrátu, \overline{M}_e je celkové množství odpařeného materiálu, Φ je úhel, který svírá substrát vůči ose napařování (obr. 2.9), θ je úhel, který svírá substrát vůči napařovanému oblaku (obr. 2.9), r je vzdálenost mezi substrátem a napařovacím zdrojem a n je parametr zahrnující geometrii napařovacího zdroje. Parametr n roste s klesající velikostí plochy, z níž dochází k odpařování.



Obr. 2.9: Geometrie napařování z plošného zdroje [17].

Na obr. 2.8 je vidět nehomogenita napařené vrstvy na substrátu. Nehomogenitu vrstvy, lze odstranit, respektive snížit různými typy rotujících držáků substrátu:

1. Plochá deska rotující kolmo ke zdroji napařování. Z hlediska homogenity vrstvy se jedná o nejméně účinnou možnost. Homogenita vrstvy je $\pm 10 \%$.
2. Sférický držák umístěný kolmo ke zdroji napařování. Homogenita vrstvy je $\pm 5 \%$.
3. Držák s planetární rotací, homogenita vrstvy je až $\pm 1 \%$. Držák s planetární rotací může být jak plochý, tak sférický.

2.4 Optické vlastnosti

Elektromagnetické záření interaguje s pevnou látkou (tedy i s chalkogenidovým sklem) třemi základními možnými způsoby:

1. Reflexe
2. Absorpce
3. Transmise

Míra jednotlivých interakcí s chalkogenidovým sklem závisí na fyzikálních vlastnostech daného materiálu (např. povrchová hrubost, index lomu). Součet intenzit záření jednotlivých interakcí dohromady dávají intenzitu primárního záření (rovnice (2)):

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (2),$$

kde I_0 je intenzita primárního záření, I_R je intenzita odraženého záření, I_A je intenzita absorbovaného záření a I_T je intenzita propuštěného záření.

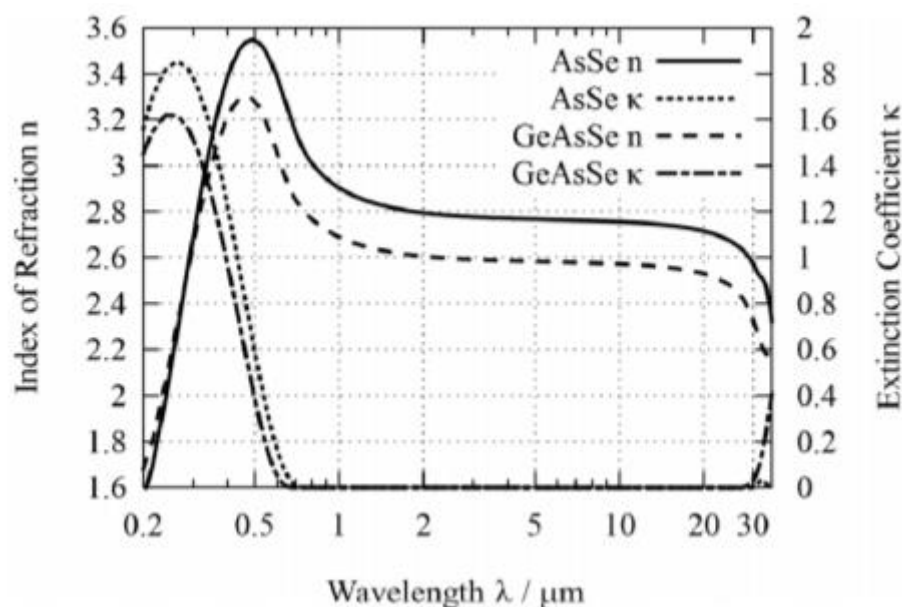
Mezi nejdůležitější optické konstanty patří index lomu n , který je závislý na vlnové délce. Z Maxwellových vztahů, byl index lomu definován jako:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (3),$$

kde ε_r je relativní permitivita a μ_r je relativní permeabilita. U látek, které nevykazují magnetické chování, nabývá relativní permeabilita hodnotu 1. Pokud materiál absorbuje záření, je index lomu rozšířen na komplexní index lomu (rovnice (4)). Imaginární část komplexního indexu lomu se nazývá extinkční koeficient k [19]:

$$\tilde{n} = n - jk \quad (4).$$

Pokud známe reálnou či imaginární složku komplexního indexu lomu, můžeme druhou složku dopočítat pomocí Kramers-Kronigových relací [19]. Extinkční koeficient a reálná složka indexu lomu jsou spolu svázány a závisí na vlnové délce. Příklad této závislosti bude ukázán na obr. 2.10.



Obr. 2.10: Závislost indexu lomu n a extinkčního koeficientu k na vlnové délce [20].

2.4.1 Reflexe

Reflexe je děj, kdy dochází k odrazu elektromagnetického záření na rozhraní dvou materiálů, jak je vidět na obr. 2.11 Intenzitu odraženého záření lze popsat jako podíl intenzity reflektovaného záření I_R a intenzity primárního dopadajícího záření I_0 :

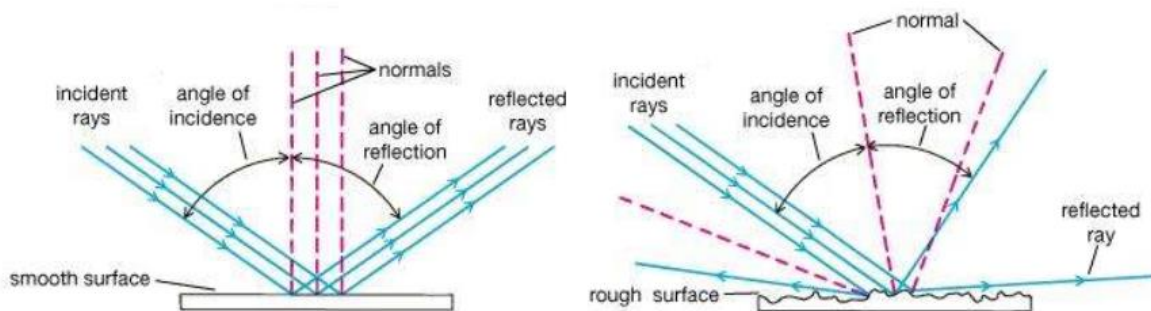
$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (5).$$

Při kolmém dopadu paprsku světla na rozhraní vzduch/sklo, lze vyjádřit reflexi pomocí následujícího vztahu:

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2 + k^2}{(n_1 + n_0)^2 + k^2} \quad (6),$$

kde n_1 je index lomu vzorku, na které světlo dopadá, n_0 je index lomu prostředí a k je extinkční koeficient studovaného vzorku. V případě, že zkoumaný vzorek neabsorbuje dopadající světlo se extinkční koeficient v rovnici (6) rovná 0.

Při dopadu paprsku elektromagnetického záření dochází k jeho odrazu, při kterém je zachován zákon odrazu (úhel odrazu se rovná úhlu dopadu). Při dopadu na vzorek, jehož drsnost je výrazně menší, než je vlnová délka záření, dochází ke spekulárnímu odrazu. Pokud je drsnost povrchu vzorku srovnatelná či je větší, než je vlnová délka dopadajícího elektromagnetického záření, dochází k odrazu záření od jednotlivých rovin (plošek) vzorku různými směry a takovému odrazu se říká odraz difúzní (obr.2.11) [21]. Na reálném vzorku často nastává kombinace těchto krajních případů odrazu.



Obr. 2.11: Spekulární (nalevo) a difúzní (napravo) odraz [21].

2.4.2 Absorpce

Aby došlo k absorpci elektromagnetického záření v materiálu, musí dojít k jejich vzájemné interakci. Těmito interakcemi mohou být excitace elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu či změna vibračního módu ve struktuře skla. Pro matematický popis míry absorpce se často využívá mimo extinkčního koeficientu k také absorpční koeficient α , který lze definovat jako:

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

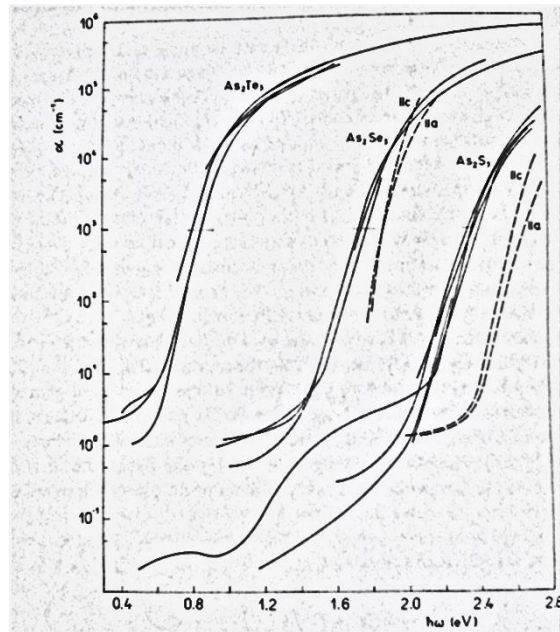
kde k je extinkční koeficient a λ je vlnová délka absorbovaného záření. V případě, že extinkční koeficient není známý, lze použít vztah počítající s transmitancí, reflexí a tloušťkou vzorku [22]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left(\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2T}\right) \quad (8),$$

kde d je tloušťka měřeného vzorku R je reflexe vzorku a T je transmitance vzorku. Absorpce při malých vlnových délkách (velké energie fotonů) je způsobena excitací elektronů z valenčního do vodivostního pásu. Při zvyšování vlnové délky dochází k poklesu míry absorpce až do oblasti nulové absorpce. Tento pokles míry absorpce se označuje jako krátkovlnná absorpční hrana (KAH). Při dalším postupném růstu vlnové délky dopadajícího

záření dochází k opětovnému nárůstu absorpce. Tato absorpční hrana je nazývána dlouhovlnná absorpční hrana (DAH) a je způsobena změnou vibračního módu struktury vzorku.

Pozice KAH úzce souvisí s optickou šířkou zakázaného pásu E_g^{opt} . Poloha KAH závisí na složení skla, metodě a podmínkách jeho přípravy a na jeho expoziční a tepelné historii. Obecně se s rostoucím atomovým číslem chalcogenu posouvá KAH a DAH k vyšším vlnovým délkám (nižším energiím) - viz obr. 2.12 a 2.3.



Obr. 2.12: Závislost absorpčního koeficientu různých chalcogenidů na energii elektromagnetického záření.

Plná čára – amorfní materiál přerušovaná čára – krystalický materiál [23].

Podle Tauc [24] je možné KAH rozdělit do tří úseků (obr. 2.13).



Obr. 2.13: Závislost logaritmu absorpčního koeficientu na energii záření [24].

Oblast A je exponenciální část, která závisí na čistotě materiálu. Absorpční koeficient α v této oblasti nabývá hodnot nižší než 1 cm^{-1} .

Oblast B, které se říká Urbachova hrana, je stejně jako oblast A exponenciální. Hodnota absorpčního koeficientu α se v této oblasti mění až o 4 řády. Absorpční koeficient lze v této oblasti vyjádřit následující rovnicí:

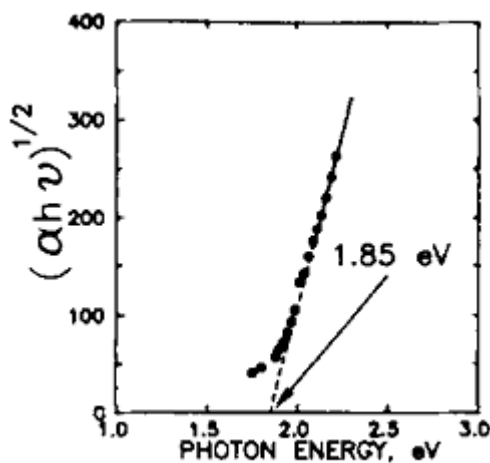
$$\alpha = e^{\frac{\hbar\omega}{E_U}} \quad (9),$$

v této rovnici $\hbar\omega$ je energie fotonu, jelikož ω je frekvence záření a \hbar je redukovaná Plankova konstanta a E_U je energie Urbachovi hrany.

Oblast C lze podle Tauze využít k výpočtu optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} [24] dle rovnice (10):

$$\alpha = (\hbar\nu - E_g^{\text{opt}})^2 \quad (10).$$

Pro výpočet E_g^{opt} vynést závislost $\sqrt{\alpha\hbar\nu}$ v závislosti na $\hbar\nu$ (energie fotonu) a extrapolací do hodnoty $\sqrt{\alpha\hbar\nu} = 0$ následně získat hodnotu E_g^{opt} . Odečet E_g^{opt} pro vrstvu chalkogenidového skla $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ bude na obr. 2.14 [25].



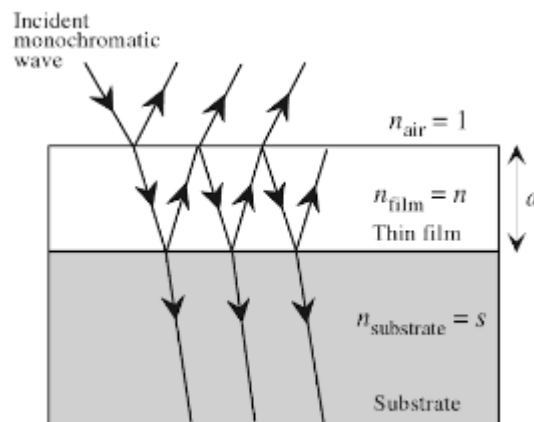
Obr. 2.14: Závislost odmocniny absorpčního koeficientu na energie elektromagnetického záření [25].

2.5 Transmittance

Transmitanci stejně jako reflexi lze popsat jako poměr intenzit záření. V případě transmittance je to poměr intenzity prošlého záření I_T a intenzity primárního dopadajícího záření I_0 :

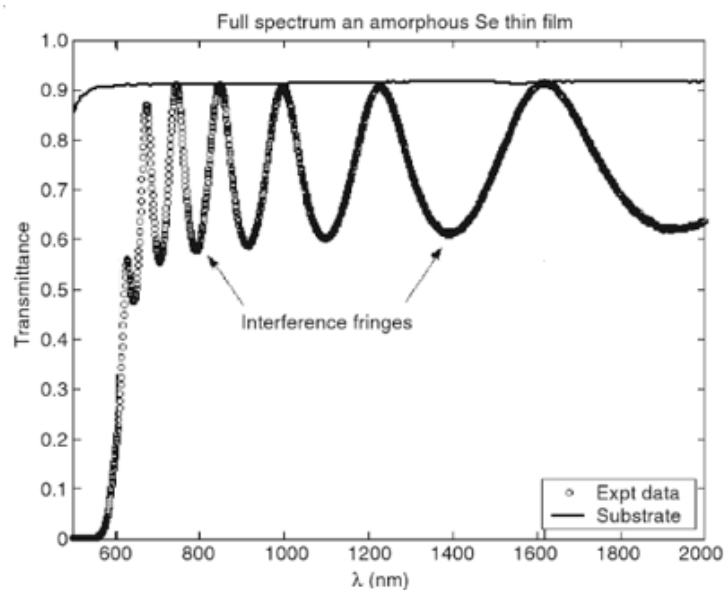
$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (11).$$

V případě, že tloušťka transparentního materiálu je menší, než je koherentní délka záření, dochází v materiálu k interferenci procházejícího záření (obr. 2.15).



Obr. 2.15: Interference elektromagnetického záření v tenké vrstvě [26].

Materiál, na kterém dochází k jevu interference, lze považovat za tenkou vrstvu. Příklad spektrální závislosti transmittance na tenké vrstvě bude představen na obr. 2.16.



Obr. 2.16: Spektrální závislost transmittance tenké vrstvy Se [26].

Oblast transmisního spektra s nulovou absorpcí lze využít k výpočtu indexu lomu a tloušťky tenkých vrstev [26;27]. K výpočtu se využívá následující skupina rovnic:

$$T = \frac{A \cdot x}{B - C \cdot x \cdot \cos \varphi + D \cdot x^2} \quad (12),$$

$$A = 16 \cdot n^2 \cdot s \quad (13),$$

$$B = (n + 1)^3 \cdot (n + s^2) \quad (14),$$

$$C = 2 \cdot (n^2 - 1) \cdot (n^2 - s^2) \quad (15),$$

$$D = (n^2 - 1)^3 \cdot (n - s^2) \quad (16),$$

$$\varphi = \frac{4\pi \cdot n \cdot d}{\lambda} \quad (17),$$

$$x = e^{(-\alpha \cdot d)} \quad (18),$$

n je index lomu tenké vrstvy při dané vlnové délce λ , a s je index lomu substrátu, na kterém je tenká vrstva nanесena.

V případě, že k výpočtu dochází při vlnových délkách odpovídajících interferenčním extrémům přechází rovnice (12) na dva zjednodušené tvary:

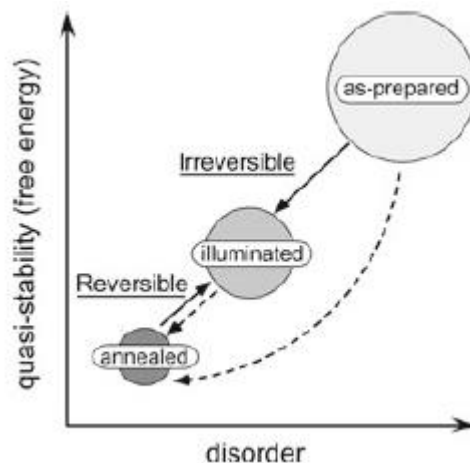
$$T_{MAX} = \frac{A \cdot x}{B - C \cdot x + D \cdot x^2} \quad (19),$$

$$T_{min} = \frac{A \cdot x}{B + C \cdot x + D \cdot x^2} \quad (20),$$

2.6 Fotoindukované jevy

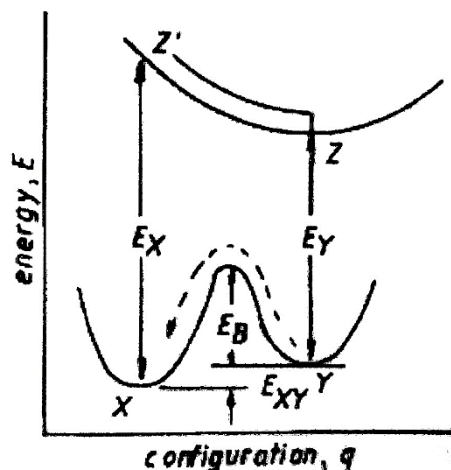
Vlivem absence uspořádání na dlouhou vzdálenost v chalkogenidových sklech je u některých skel možné změnit vazebné uspořádání dodáním energie (např. teploty [27], expozice elektromagnetickým zářením [28], expozice elektronovým svazkem [29], expozice neutrony [30]). Vlivem změny struktury dochází také ke změně fyzikálně – chemických vlastností chalkogenidového skla (optické vlastnosti [31], chemická odolnost [32], atd.). Tyto změny mohou být reverzibilní (vratné) či ireverzibilní (nevratné) - viz obr. 2.17. Na obr. 2.17 můžeme pozorovat, že expozicí elektromagnetickým zářením potažmo teplotami dochází k snížení míry neuspořádanosti struktury. Reverzibilní a ireverzibilní jevy budou diskutovány v kapitolách 2.6.1. a 2.6.2. Velikost těchto změn závisí na míře neuspořádání struktury, která je

dána složením, formou a podmínkami přípravy daného materiálu. Materiály s větší mírou neuspořádanosti např. vakuově napařené tenké vrstvy vykazují obvykle větší strukturální změny než objemové materiály.



Obr. 2.17: Schéma reverzibilních a ireverzibilních změn [2].

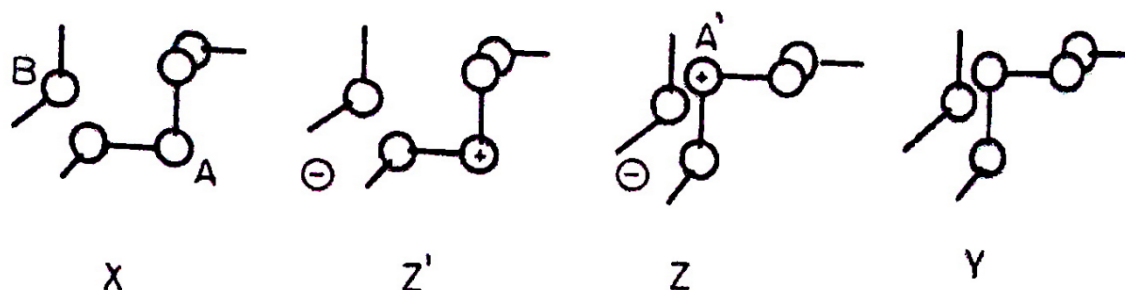
K popisu mechanismu fotoindukovaných změn v chalkogenidových sklech bylo navrženo několik modelů. Mezi nejvyužívanější patří Tanakův model [2]. Tento model předpokládá existenci tzv. lokalizovaných defektů. Právě na těchto defektech dochází k přeuspořádání struktury. K přeuspořádání struktury je třeba dodat energii, aby bylo možné překonat energetickou bariéru, která je mezi jednotlivými uspořádáními struktury (obr. 2.18).



Obr. 2.18: Konfigurační diagram fotoindukovaných změn [2].

Po dodání energie dochází k excitaci elektronu a ke vzniku iontového páru. Tím systém přechází ze stabilního stavu X do excitovaného stavu Z'. Excitovaný stav poté mění svoji konfiguraci, aby se dostal do minima v potenciálové jámě. To je znázorněno změnou ze stavu Z' do stavu Z. Nakonec dochází k rekonfiguraci iontového páru, a tedy k výraznému poklesu

energie systému a jeho přesunu do stavu Y. Tento proces je znázorněn na obr. 2.19. Samovolnému návratu ze stavu Y do stavu X brání energetická bariéra E_B (viz obr. 2.18) Pro překonání této bariéry by bylo třeba systému dodat energii.

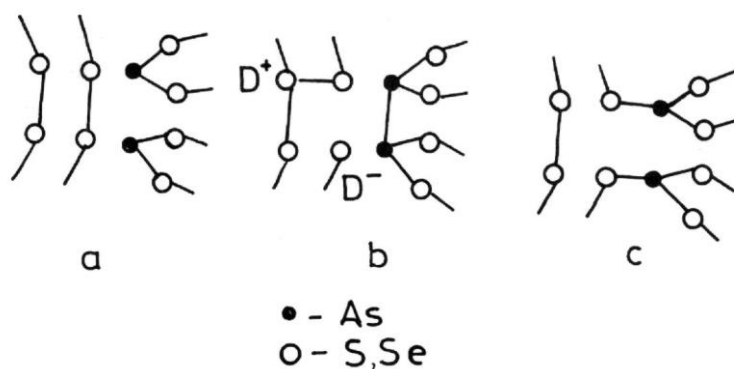


Obr. 2.19: Mechanismus přeuspořádání vazeb dle Tanaky [2].

2.6.1 Ireverzibilní fotoindukované změny.

Při přípravě tenkých vrstev přes plynnou fázi je objemovému materiálu dodáváno velké množství energie. To způsobuje rozklad objemového materiálu na menší fragmenty [33], které zůstávají částečně zachovány i v tenké vrstvě vlivem rychlého chlazení par na substrátu.

Expozicí vhodným zářením, které má energii vyšší, než je energie zakázaného pásu vrstev připravených z plynné fáze, může dojít ke spojování jednotlivých fragmentů do polymerních struktur (obr. 2.20) tomuto jevu se říká *fotopolymerizace* [34].



Obr. 2.20: Schéma fotopolymerizace; a) před osvětlením; b) rekombinace vazeb; c) vazby po skončení fotopolymerizace [34].

Vlivem fotoindukovaných jevů nemusí docházet pouze ke změně struktury. Chalkogenidové sklo může také reagovat s okolní atmosférou, či s materiály na sklo nanesenými. V případě, že k osvětlení dojde v atmosféře obsahující kyslík, může dojít k reakci chalkogenidového skla s kyslíkem. Tomuto jevu se říká *fotooxidace* [2].

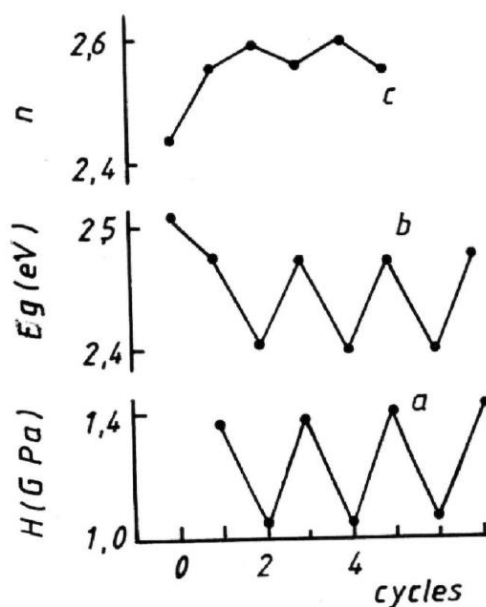
Pokud je povrch této vrstvy pokryt slabou vrstvou kovu (např. Ag, Cu, In, Zn), může po osvětlení této dvojvrstvy dojít k rozpouštění kovu do struktury chalkogenidového skla [34]. Tomuto jevu se říká *fotorozpouštění* nebo *fotodopace*, schéma tohoto děje bude uvedeno v následující rovnici [34]:



2.6.2 Reverzibilní fotoindukované změny

Jak je vidět na obr. 2.17, reverzibilní fotoindukované jevy jsou typické pro vzorky temperované při teplotě blízké teplotě skelného přechodu. Fotoindukované změny, které jsou na těchto vzorcích provedeny, lze odstranit další temperací na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu (obr. 2.21).

Mezi reverzibilní fotoindukované změny patří např. *fototmavnutí*, *fotosvětlení* či *fotoindukovaná změna tvrdosti* [34]. Při fototmavnutí dochází k tzv. červenému posuvu tedy KAH se posouvá k vyšším vlnovým délkám (nižším energiím) tento jev lze často pozorovat např. u skla As_2S_3 . Naproti tomu při fotosvětlení dochází k tzv. modrému posuvu, tedy KAH se posouvá ke kratším vlnovým délkám (vyšším energiím).



Obr. 2.21: Závislost změny a) mikrotvrdosti objemového vzorku As_2S_3 ; b) E_g^{opt} tenké vrstvy As_2S_3 ; c) indexu lomu tenké vrstvy As_2S_3 , temperovaného vzorku. 0- čerstvě připravený vzorek, 1;3;5;7- temperovaný vzorek, 2;4;6- elektromagnetickým zářením exponovaný vzorek [34].

2.7 Strukturování chalkogenidových skel

Při strukturování tenkých vrstev chalkogenidových skel pomocí mokrého leptání se s výhodou využívá jejich rozpustnosti v alkalických roztocích. Tuto rozpustnost lze upravit dodáním energie tenké vrstvě. Vlivem dodání energie může dojít ke změně struktury, a tedy i chemické odolnosti exponované oblasti. Běžně se tato energie dodává ve formě elektromagnetického záření [35]. Při snaze o dosažení menších struktur se využívá elektronový [36] či iontový svazek [37].

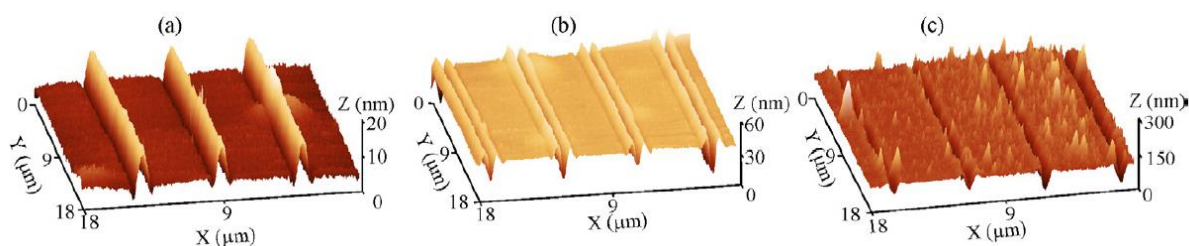
Kromě nepřímého strukturování, kdy je nejdříve změněna chemická odolnost části vrstvy pomocí vhodného expozičního záření a následně dojde k odleptání v leptací lázni, lze strukturovat tenké vrstvy přímo. Při přímém strukturování je na vrstvu působeno vnějšími podněty tak, že rovnou dochází ke změně topografie vrstvy. Některé možnosti strukturování tenké vrstvy chalkogenidových skel budou uvedeny v následujících kapitolách.

2.7.1 Přímý zápis struktury pomocí laserového svazku

Při přímém zápisu struktury pomocí laserového svazku je využíván paprsek, který je zaostřený do malého bodu na povrchu tenké vrstvy. Energie tohoto svazku musí být rovna nebo větší než šířka zakázaného pásu materiálu, do kterého je prováděný zápis. Podle velikosti expoziční dávky (závislé na výkonu laseru, expoziční ploše laseru, rychlosti pohybu vzorku...) je možné rozdělit mechanismus zápisu pomocí laserového svazku na tři případy [38]:

1. Expoziční dávka nezpůsobuje přímou změnu topografie tenké vrstvy. Vlivem expozice dochází ke změně struktury, respektive ke změně chemické odolnosti exponované oblasti. K získání naexponovaného motivu je třeba provést následně leptání tenké vrstvy (obr. 2.22a) a tedy se nejedná o přímý zápis struktury.
2. Expoziční dávka je tak vysoká, že způsobuje lokální ohřev tenké vrstvy. Vlivem ohřevu dochází ke snížení viskozity tenké vrstvy. Proud fotonů laserového svazku následně „vytlačí“ změkklé sklo do stran, a tedy dochází k tzv. fotoplastickému efektu (obr. 2.22b).

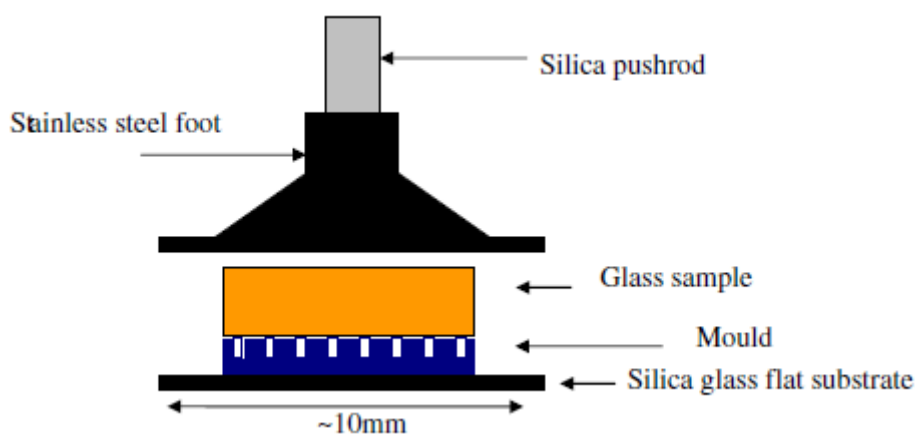
3. Expoziční dávka má dost energie, aby dokázala lokálně roztavit a odpařit daný materiál. Tím lze vytvořit zápis, u kterého nedochází ke zvýšení výšky stran ale vlivem odpaření materiálu a jeho následné kondenzaci v blízkosti či na povrchu tenké vrstvy často dochází ke zvyšování povrchové drsnosti (obr. 2.22c).



Obr. 2.22: Možnosti přímého zápisu struktury pomocí laserového svazku o intenzitě a) $2,2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$; b) $3,3 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$; c) $5,0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ do tenké vrstvy o složení $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$ [38]

2.7.2 Vytlačování struktury za tepla

Při této metodě se využívá toho, že chalkogenidová skla jsou relativně měkká oproti křemičitým sklům. Dalším důležitým faktorem je i poměrně rychlý pokles viskozity při zahřívání [39]. Inverzní obraz požadované struktury je vytvořen do tvrdé (např. křemík, nikl) nebo do měkké (např. polydimethylsilikát) raznice, která je poté přitlačována na povrch zahřátého materiálu. Vlivem tlaku a snížené viskozity materiálu dochází k přenesení požadovaného motivu z raznice na povrch materiálu (obr 2.23).

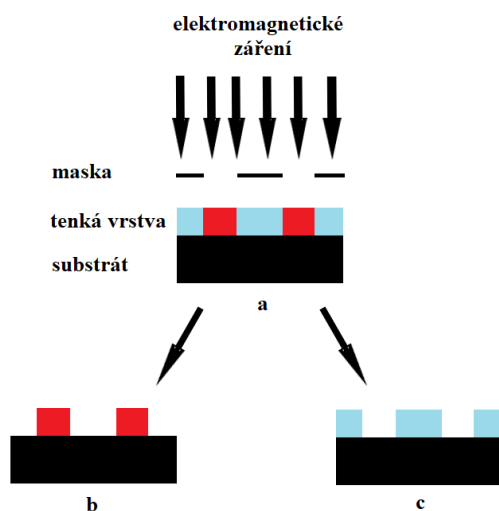


Obr. 2.23: Schéma vytlačování struktury za tepla [40].

2.7.3 Zápis struktury pomocí elektromagnetického záření přes masku

Jedná se asi o nejrozšířenější a nejjednodušší způsob zápisu struktury. Při této metodě je tenká vrstva chalkogenidového skla exponovaná přes masku o požadovaném vzoru

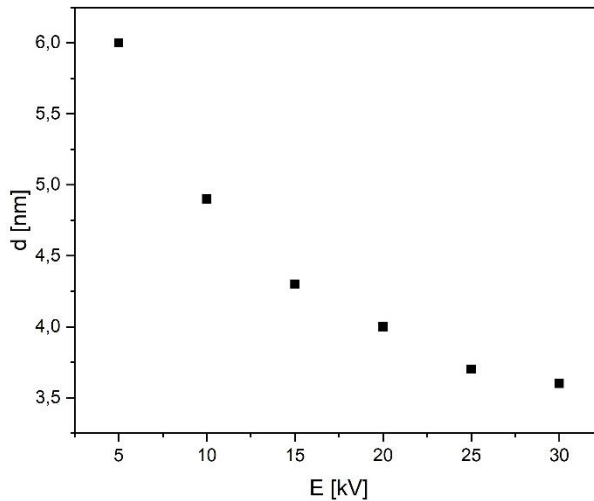
(obr. 2.24) [35] vhodně zvoleným monochromatickým elektromagnetickým zářením. Podle vlnové délky elektromagnetického záření je určena hloubka fotoindukovaných strukturálních změn. Po ukončení expozice dochází k leptání ve vhodné leptací lázni. Pokud je rychlost leptání vyšší u neexponované části tenké vrstvy, jedná se o negativní leptání (obr. 2.24b). Pokud je naopak vyšší leptací rychlost u exponované části, jedná se o leptání pozitivní (obr. 2.24c).



Obr. 2.24: Schéma strukturování tenké vrstvy přes masku.

2.7.4 Elektronová litografie

Při elektronové litografii se využívá svazku elektronů jako zdroje energie dodávané chalkogenidovému sklu. Tato energie způsobuje změnu struktury chalkogenidového skla potažmo změnu chemické odolnosti ozářené části [36]. Šířka elektronového svazku při dopadu na strukturovanou vrstvu závisí na nastavení elektronové optiky, zejména na urychlovacím napětí a na pracovní vzdálenosti (vzdálenost vrstvy od tubusu elektronového litografu/mikroskopu). Při použití mikroskopu SEM Lyra 3 (Tescan) a vzdálenosti tubusu od vzorku 9 mm je závislost průměru svazku na urychlovacím napětí zobrazena na grafu 2.1.



Graf 2.1: Závislost průměru svazku na urychlovacím napětí.

Z grafu 2.1 by bylo možné vyčíst, že vyšší urychlovací napětí elektronového svazku je vhodnější pro elektronovou litografii z důvodu menšího průměru elektronového svazku, a tedy vyššímu možnému rozlišení zápisu struktury. Problémem elektronové litografie při vyšších urychlovacích napětích, a tedy při vyšší energii elektronů, je větší rozptyl elektronového svazku. Ztráta energie elektronu ve hmotě během neelastických interakcí je popsána Betheho rovnicí, která byla později upravena dvojicí Joy a Luo (rovnice (22)) [41]:

$$\frac{dE}{ds} = -2 \cdot \pi \cdot e^4 \cdot N_0 \cdot \frac{Z \cdot \rho}{A \cdot E_M} \cdot \ln \frac{1,166 \cdot E_M}{J^*} \quad (22),$$

kde dE/ds je průměrná ztráta energie elektronu při dráze s ; e je náboj elektronu; N_0 je Avogadrovo číslo; Z je protonové číslo a A atomová hmotnost prvku, jímž elektron prochází, nebo se jedná o průměrné hodnoty, jestli elektron prochází materiálem složeným z více prvků; E_M je průměrná energie elektronu během průchodu dráhou s a J^* je modifikovaný střední ionizační potenciál. Přičemž modifikovaný střední ionizační potenciál je popsán rovnicí (23):

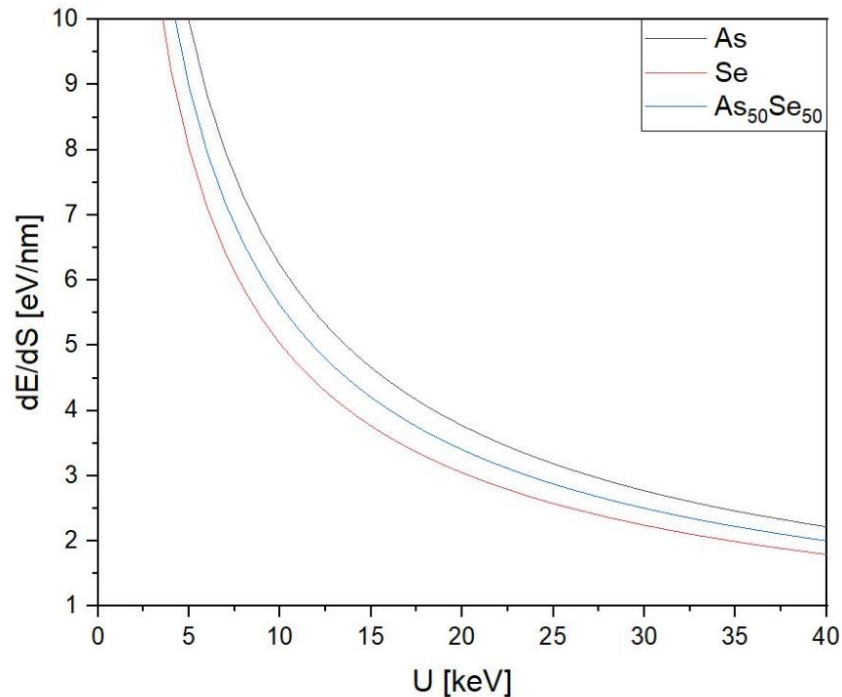
$$J^* = \frac{J}{1 + \frac{k \cdot J}{E_M}} \quad (23),$$

kde J je střední ionizační potenciál, který lze aproximovat jako $0,115Z$ nebo lze popsat rovnicí (24). Stejně jako střední ionizační potenciál je i proměnná k závislá na protonovém čísle. Tato závislost bude ukázána v rovnici (25).

$$J = (9,76 \cdot Z + 58,5 \cdot Z^{-0,19}) \cdot 10^{-3} \quad (24),$$

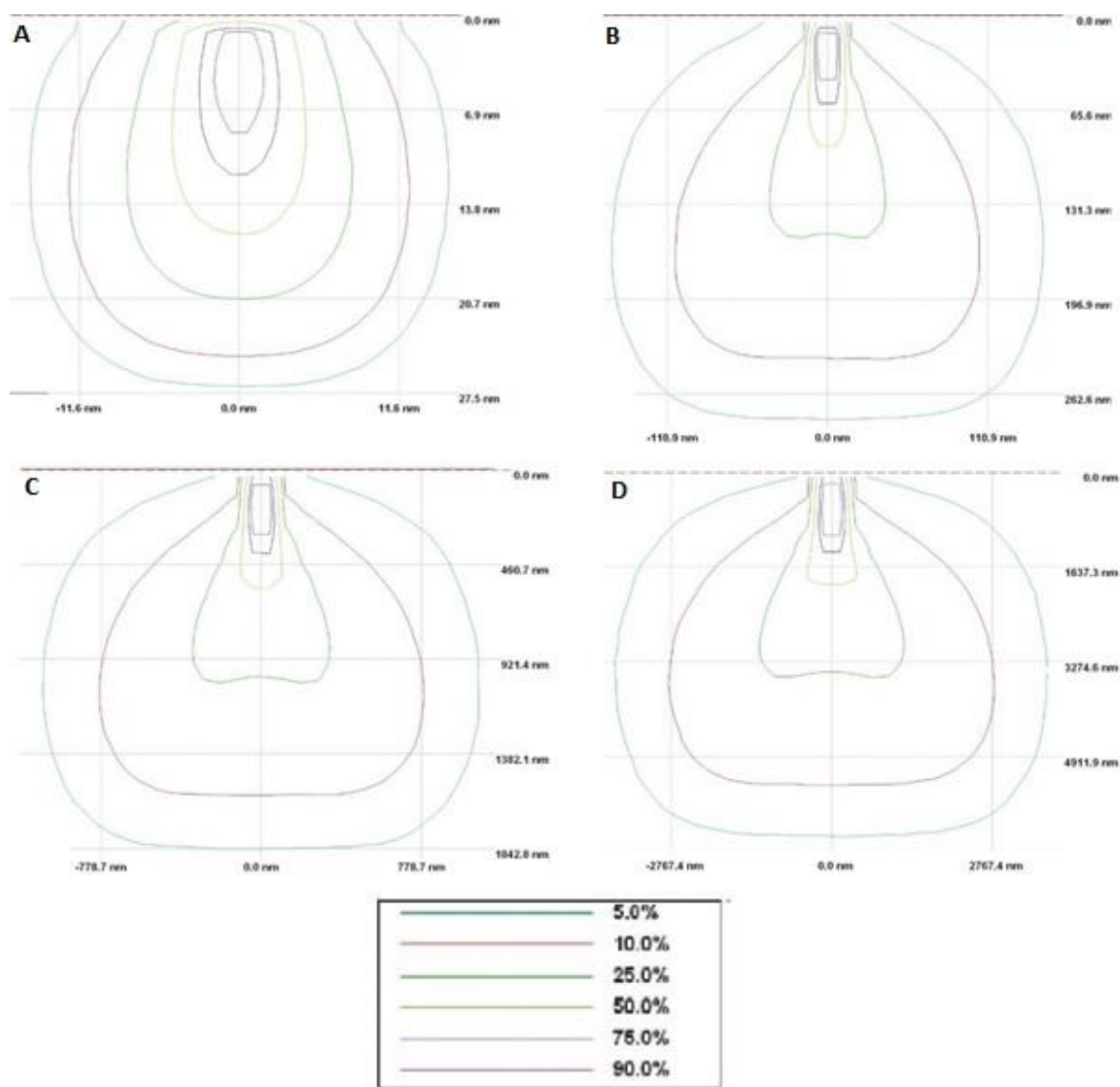
$$k = 0,731 + 0,0688 \cdot \log_{10} Z \quad (25).$$

Pro lepší přehlednost lze závislost popsanou rovnicí (22) převést na grafickou podobu (graf 2.2).



Graf 2.2: Závislost ztráty energie elektronu při průchodu materiálem na urychlovacím napětí.

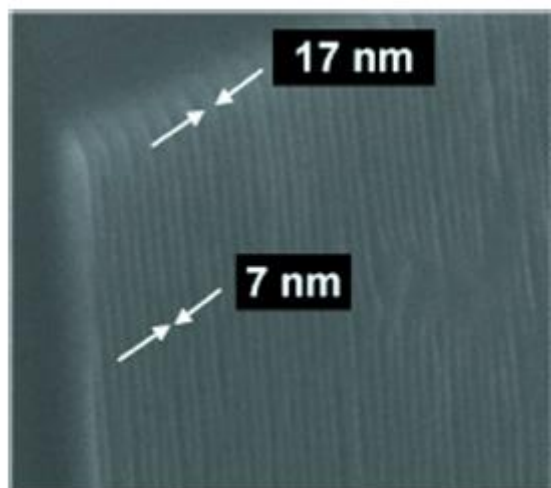
Z rovnice (22) a grafu 2.2 pozorujeme, že čím vyšší je energie elektronu tím méně energie elektron předá materiálu za dráhu s . Tedy elektrony při vyšším urychlovacím napětí mohou cestovat do větší hloubky než elektrony s nižší energií. Přičemž elektron nemusí putovat jen ve směru osy z , ale vlivem interakce s atomy materiálu může elektron putovat i laterálně. Simulace na obr. 2.25 budou znázorňovat absorpce energií elektronů při průchodu materiálem. Jednotlivé barevné čáry označují rozhraní mezi oblastí absorbované energie a zbytkem vzorku. Jako příklad lze uvést čáru označenou jako 10 % (obr 2.25), která vyznačuje oblast, v níž dochází k absorpci 90 % energie elektronového svazku. Tyto teoretické simulace pro křemík a urychlovací napětí 1; 5; 15 a 30kV byly provedeny programem Casino v.2.4.8.1 [42]. Na jednotlivých simulacích můžeme pozorovat rostoucí hloubku i šířku interakčního objemu elektronů v křemíku vlivem rostoucího urychlovacího napětí tedy vlivem rostoucí energie elektronů. Rostoucí interakční objem následně při elektronové litografii ovlivňuje velikost exponované oblasti, a tedy zhoršuje možnou minimální velikost zapsaných struktur,



Obr. 2.25: Distribuce energie elektronů v křemíku při urychlovacím napětí 1 kV (A); 5 kV (B); 15kV (C) a 30 kV (D).

2.8 Mikroskopie atomárních sil

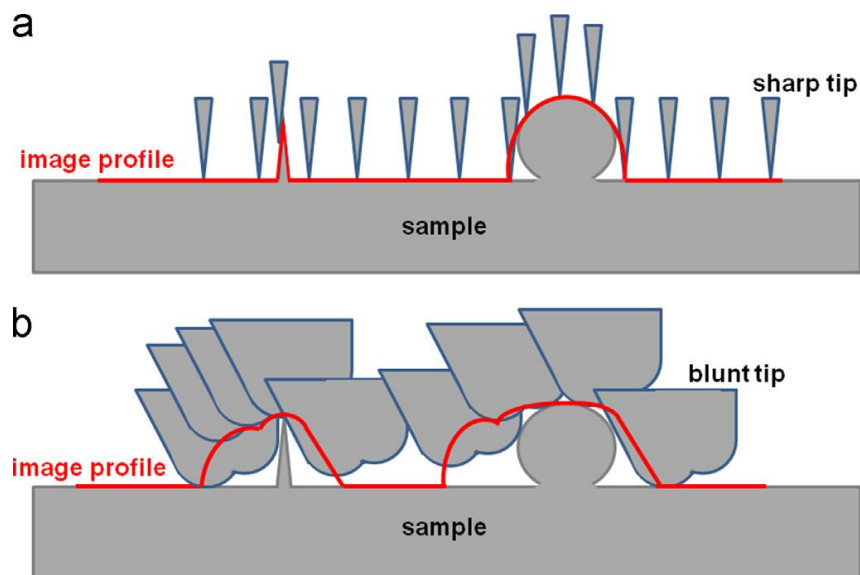
Při elektronové litografii mohou být v chalkogenidových sklech vytvářeny struktury až o velikosti jednotek nanometrů viz obr 2.26 [43]. Pro měření těchto struktur se s výhodou dá využít mikroskopie atomárních sil (AFM). Z toho důvodu bude tato metoda nastíněna a bude diskutován problém stanovování reálné podoby struktur vytvořených pomocí elektronové litografie a měřené pomocí AFM.



Obr. 2.26: Mřížka v chalkogenidovém skle $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$. Šířka čáry 7 nm perioda 17 nm [43].

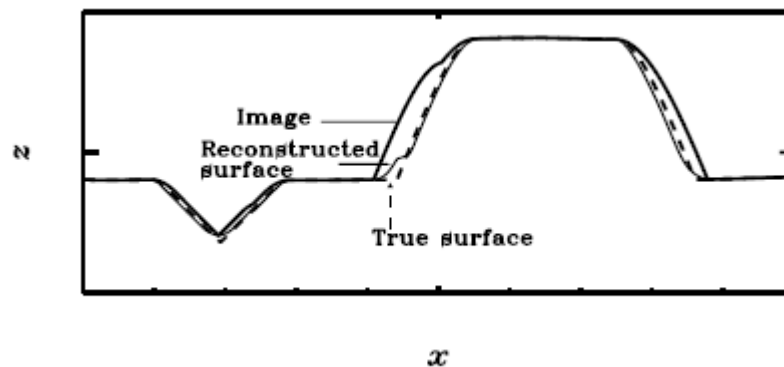
Mikroskopie atomárních sil je metoda spadající do kategorie mikroskopii skenující sondou. Tyto metody využívají při měření vlastností vzorku (např. topografie, magnetické vlastnosti, mechanické vlastnosti) sondu, která lokálně interaguje s povrchem vzorku.

Při mikroskopii atomárních sil je získaný obraz výsledkem konvoluce tvaru reálného povrchu vzorku a měřicího hrotu. Proces konvoluce je zobrazen na obr. 2.27.



Obr. 2.27: Vznik obrazu při mikroskopii atomárních sil a) ostrý hrot; b) tupý hrot [44].

Jak je vidět na obr. 2.27 je při měření mikro/nano-objektů pomocí AFM velice důležitý přesný tvar hrotu pro výsledný obraz. Tvar hrotu se přitom může měnit během měření vlivem jeho interakce se vzorkem. Aby bylo možné správně měřit laterální rozměry struktur, jejichž velikost je podobná velikosti měřícího hrotu, je třeba získaný obraz dekonvolovat. Procesu denkonvoluce předchází stanovení reálného tvaru hrotu. Stanovení tvaru hrotu se provádí na struktuře o známém tvaru, nebo statisticky (tzv. blind tip estimation). Poté co je reálný tvar hrotu stanoven se dá říci, že dochází k odečtení jeho tvaru od změřeného obrazu. Tímto procesem se získá obraz, který je více podobný reálnému tvaru struktury (obr. 2.28). V praxi je dekonvoluce složitý matematický problém.



Obr. 2.28: Zobrazení změřeného obrazu struktury, reálná struktura a obraz struktury po dekonvoluci [45].

3 Experimentální část

3.1 Příprava objemového skla

Objemového sklo bylo syntetizováno ze selenu o čistotě 99,999 %, a z arsenu čištěného sublimací před vlastním použitím. Prvky byly navažovány do křemenné ampule, která byla nejdříve vyčištěna lučavkou královskou. Po navážení požadovaného množství prvků byla ampule evakuována a zatavena. Samotná syntéza objemového skla probíhala v trubkové peci při teplotě ~ 800 °C po dobu ~ 36 hodin.

3.2 Příprava podložních substrátů

Jako podložní substráty pro tenké vrstvy byla použita mikroskopická skla. Tato mikroskopická skla byla mechanicky očištěna a omyta v destilované vodě. Po omytí v destilované vodě byla omyta ve dvou lázních isopropylalkoholu a nakonec osušena v odstředivce.

Tvorba uhlíkové mezivrstvy

Na očištěných substrátech byla pro účel elektronové litografie vytvořena 20 nm vrstva napařeného uhlíku. Tato vrstva byla vytvořena z důvodu možnosti odvádění náboje vznikajícího během zápisu struktur elektronovou litografií. Tato vrstva byla vytvořena pomocí přístroje Leica EM ACE200.

3.3 Příprava vlastních tenkých vrstev

Tenké vrstvy chalkogenidového skla byly připraveny vakuovým napařováním v aparatuře UP 858 TESLA, která je opatřena planetární rotací sférických držáků substrátů. Tlak během napařování byl $\sim 10^{-3}$ Pa a rychlost napařování byla 1 – 1,3 nm/s. Byly připraveny tenké vrstvy o tloušťce 500 a 100 nm. Tloušťka vrstvy během napařování byla měřena pomocí metody dynamického vážení za využití přístroje Inficon STM-2.

3.4 Studium kinetiky fotoindukových změn

Vzorek tenké čerstvě napařené vrstvy byl umístěn do expoziční cely, která byla naplněna argonem. Expozice následně probíhala pod halogenovou lampou, jejíž záření mělo intenzitu 120 mW/cm^2 . Mezi halogenovou lampou a expoziční celou byl umístěn filtr infračerveného záření ($>750 \text{ nm}$). Pro měření kinetiky fotoindukovaných změn bylo měřeno transmisní spektrum během expozice pomocí vláknového spektrometru EPP2000 (StellarNet).

3.5 Měření Ramanovských spekter

Ramanova spektroskopie byla měřena na čerstvě připravených tenkých vrstvách, na tenkých vrstvách exponovaných polychromatickým elektromagnetickým zářením (expozice 60 minut v atmosféře argonu) a na objemových vzorcích. Před měřením byly tenké vrstvy převedeny do hliníkových držáků práškového materiálu. Samotné měření bylo provedeno na spektrometru FTIR IFS 55 BURKER s Ramanovským nástavcem FRA 106. Jako budící zdroj byl využit Nd – YAG laser s vlnovou délkou 1064 nm.

3.6 Měření transmisních spekter

Pro stanovení optických parametrů tenkých vrstev byla měřena transmisní spektra ve spektrálním rozsahu 190–2000 nm. Měření bylo prováděno vždy na třech vzorcích se stejnou expoziční historií výsledná data získaná z těchto měření byla zprůměrovaná a uvedené chybové úsečky odpovídají směrodatným odchylkám měření. Pro stanovení optických parametrů byly použity vrstvy o tloušťce 500 nm. K měření transmisních spekter byl použit přístroj Shimadzu UV-3600. Z naměřených spekter, respektive z oblasti nulové absorpce byl spočítán index lomu [46] a z oblasti krátkovlnné absorpční hrany byla stanovena optická šířka zakázaného pásu [24].

3.7 Expozice tenkých vrstev elektronovým svazkem

Elektronovým svazkem byly exponovány čerstvě připravené tenké vrstvy o tloušťce 100 nm. K expozici byl použit elektronový mikroskop Lyra 3 (Tescan). Zápis byl prováděn pomocí urychlovacích napětí 5; 10; 15; 20; 25 a 30 kV v rozsahu expozičních dávek 30 – 6750 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

3.8 Leptání

Mokrý leptání tenkých vrstev, které bylo prováděno, lze rozdělit do dvou skupin:

1. Leptání za účelem stanovení fotoindukované změny chemické odolnosti tenké vrstvy.

Při tomto leptání byly využity 500 nm tlusté tenké vrstvy. Byla použita lázeň 5% ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Leptací lázeň byla temperována na 25 °C a nad hladinu leptací lázně byl přiváděn argon za účelem omezení přístupu vzduchu. Leptání probíhalo ve skleněné kyvetě, aby mohlo být měřeno transmisní spektrum, z něhož byl následně vyhodnocen průběh leptání a byly sestaveny leptací křivky (časové závislosti zbytkové tloušťky tenké vrstvy v průběhu leptání) dle postupu uvedeném v [47]. Transmisní spektrum bylo měřeno za pomoci vláknového spektrometru EPP2000 (StellarNet).

2. Leptání za účelem vyvolání struktury zapsané pomocí elektronové litografie.

Exponované vzorky byly leptány v 2% roztoku butylaminu v dimethylsulfoxidu. Tato lázeň byla zvolena z důvodu popsané lepší selektivity na chalkogenidových sklech obdobného složení než roztok ethylendiaminu [7]. Leptání exponované vrstvy probíhalo po dobu potřebnou k úplnému odleptání čerstvě napařené neexponované tenké vrstvy, poté byl vzorek vytažen z leptací lázně a osušen. Tomuto postupu se bude dále říkat vyvolávání naexponované struktury.

3.9 Studium struktur zapsaných elektronovou litografií pomocí mikroskopie atomárních sil

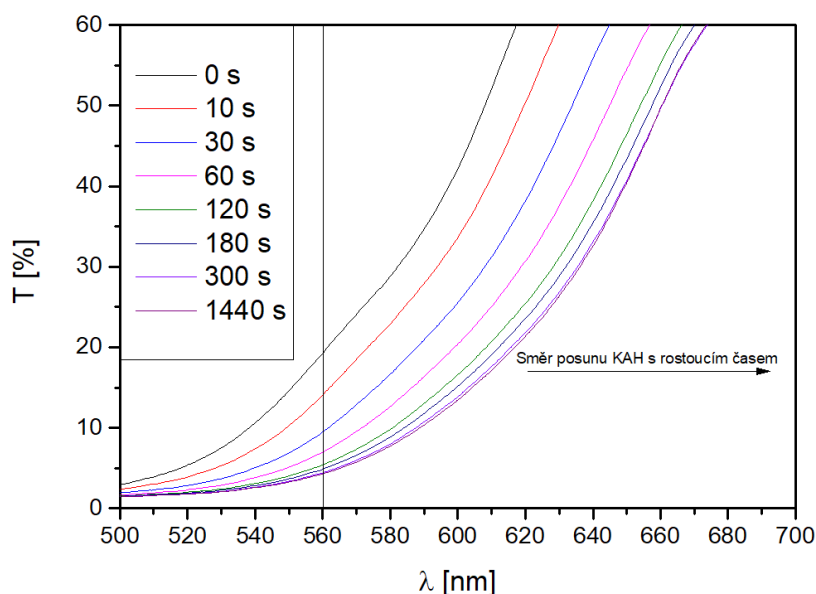
Pro měření zbytkové tloušťky zapsaných struktur bylo využito mikroskopie atomárních sil v semikontaktním režimu na přístroji SOLVER NEXT (NT-MDT). K měření byly použity hroty NSG 10 (NT-MDT). Tento hrot je vyroben z monokrystalického křemíku. Výrobce garantuje, že ostrost hrotu je lepší než 10 nm. Pro lepší vyhodnocení výsledků by bylo třeba provést dekonvoluci získaných dat. Tato procedura nebyla provedena z důvodu velkého počtu měření a matematické složitosti samotné procedury.

4 Výsledky a diskuze

Tenké vrstvy chalkogenidového skla $As_{50}Se_{50}$ byly strukturovány pomocí elektronové litografie. Struktury připravené touto metodou jsou příliš malé pro přímé stanovování optických parametrů a pro studium změny struktury pomocí Ramanovy spektroskopie. Jelikož se ale předpokládá, že strukturní změny způsobené elektrony jsou podobné změnám způsobenými elektromagnetickým zářením [29], jsou optické parametry a změna struktury způsobené expozicí studovány na vzorcích exponovaným polychromatickým elektromagnetickým zářením.

4.1 Studium kinetiky fotoindukovaných změn

Při expozici polychromatickým elektromagnetickým zářením čerstvě připravených tenkých vrstev o složení $As_{50}Se_{50}$ dochází k posunu krátkovlnné absorpční hrany (KAH) k vyšším vlnovým délkám (graf 4.1) a tedy dochází k fototmavnutí.



Graf 4.1: Posun KAH vlivem fotoindukovaných změn během expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením.

Na grafu 4.1 je vidět posun KAH během 24 minut expozice polychromatickým zářením. Můžeme pozorovat, že rychlost posunu se s uplynulým časem zpomaluje. Pro popis kinetiky těchto změn bude použit vzorec (26), který byl navržen pro studium kinetiky fotoindukovaných změn [48]. Změna absorpčního koeficientu byla studována pro vlnovou délku 560 nm. Tato

vlnová délka byla zvolena, jelikož leží v oblasti KAH, a jelikož po konci fotoindukovaných změn je hodnota transmitance dost vysoká, aby nebyla nižší, než je velikost šumu pro použitý spektrometr:

$$\Delta\alpha = A \cdot (1 - e^{-(\frac{t}{\tau})^\beta}) \quad (26),$$

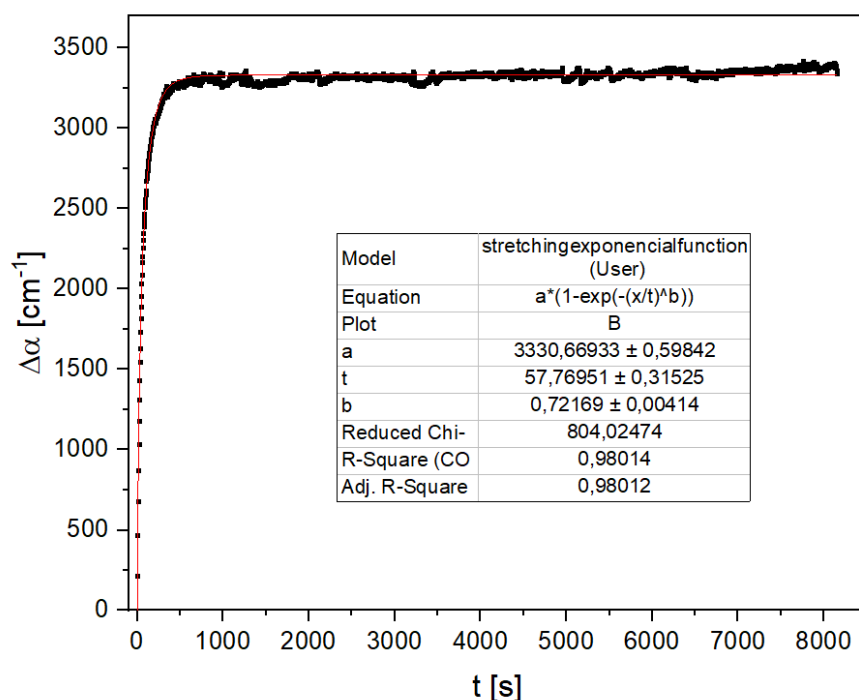
kde $\Delta\alpha$ je změna absorpčního koeficientu v čase t ; A je konstanta odpovídající maximální hodnotě změny absorpčního koeficientu; β je parametr disperze; t je doba expozice a τ je efektivní čas expozice. Změna absorpčního koeficientu v čase t je definována pomocí hodnot transmitance, jak bude vidět na vztahu (27) [48]:

$$\Delta\alpha = \frac{(\ln(\frac{T_0}{T_t}))}{d} \quad (27),$$

kde T_0 je transmitance čerstvě připravené tenké vrstvy a T_t je transmitance tenké vrstvy, která je exponována po dobu t ; d ve jmenovateli představuje tloušťku tenké vrstvy. Na tloušťce tenké vrstvy záleží také hodnota disperzního parametru β . Pokud záření proniká skrz celou vrstvu, tedy tloušťka vrstvy je menší než penetrační hloubka záření d_0 (vzorec (28)), tak disperzní parametr nabývá jedničkové hodnoty:

$$d_0 = \frac{1}{\alpha} \quad (28),$$

pokud vlnová délka λ bude 560 nm, tak pro složení $As_{50}Se_{50}$ je výsledná penetrační hloubka takového záření **~355 nm**. Při tloušťce zkoumaných vrstev přibližně 500 nm bude tedy disperzní faktor menší, než jedna viz parametr β získaný proložením dat na grafu 4.2, pomocí rovnice (26).



Graf 4. 2: Změna absorpčního koeficientu během expozice.

Graf 4.2 ukazuje závislost změny absorpčního koeficientu α na čase expozice t . Tento graf byl sestaven za využití naměřených transmisních spekter, respektive hodnoty transmitance při $\lambda = 560$ nm. Podle rovnice (27) byla pro vlnovou délku 560 nm napočítána změna absorpčního koeficientu z naměřených hodnot transmise. Vzniklá závislost byla následně proložena rovnicí (26) a ze získaných parametrů po proložení lze stanovit, že fotoindukované změny, které je možné zaznamenat touto metodou proběhnou během **~480 s** z 99 %. Hodnota 99 % limitní změny $\Delta\alpha$ byla zvolena, aby nedocházelo ke zbytečnému přexponování vzorku.

4.2 Stanovení optických parametrů

Pro stanovení optických parametrů tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ byla změřena transmisní spektra v rozsahu 190–2000 nm. Následně byla oblast nulové absorpce v těchto spektrech proložena modelem transmisního spektra dle Swanepoela [49], kde byla spektrální závislost indexu lomu parametrizována dle Wemple-DiDomenica [46]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d \cdot E_0}{E_0^2 - (hv)^2} \quad (29),$$

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

Dalším parametrem, který byl zjištěn z transmisních spekter je optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . Tento parametr byl stanovován z KAH dle Tauce [24].

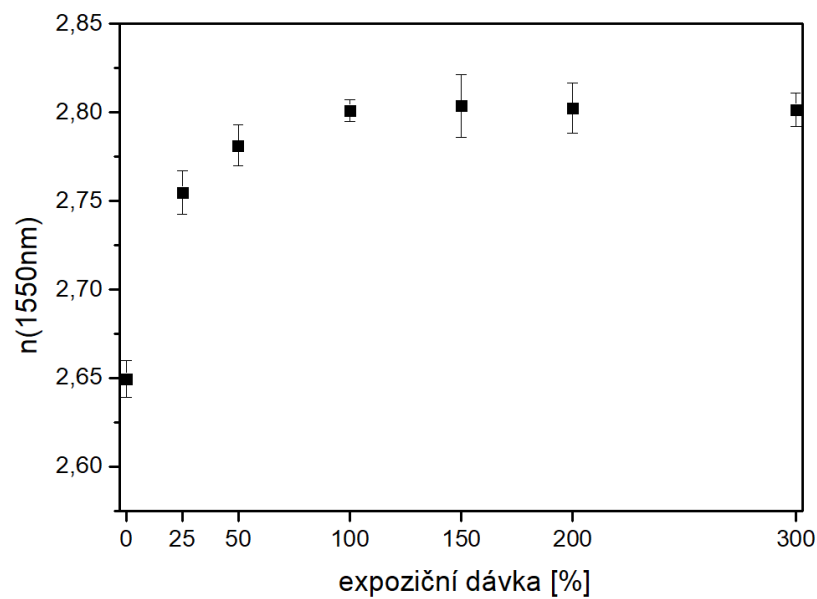
Jak bylo řečeno v kapitole 4.1 detekovatelné fotoindukované změny optických parametrů proběhnou během ~480 s. Jelikož po této době se již nenastává výrazná změna zkoumaných optických parametrů, je tato doba vybrána jako základní expoziční dávka. Jelikož výkon halogenové lampy používané k expozici se nemění v čase, lze expoziční dávku měnit pouze změnou doby expozice. Z toho důvodu je doba expozice uváděna jako násobky základní expoziční dávky. Další použité expoziční dávky pro zkoumání změny optických parametrů budou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Expoziční dávky při expozici tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$

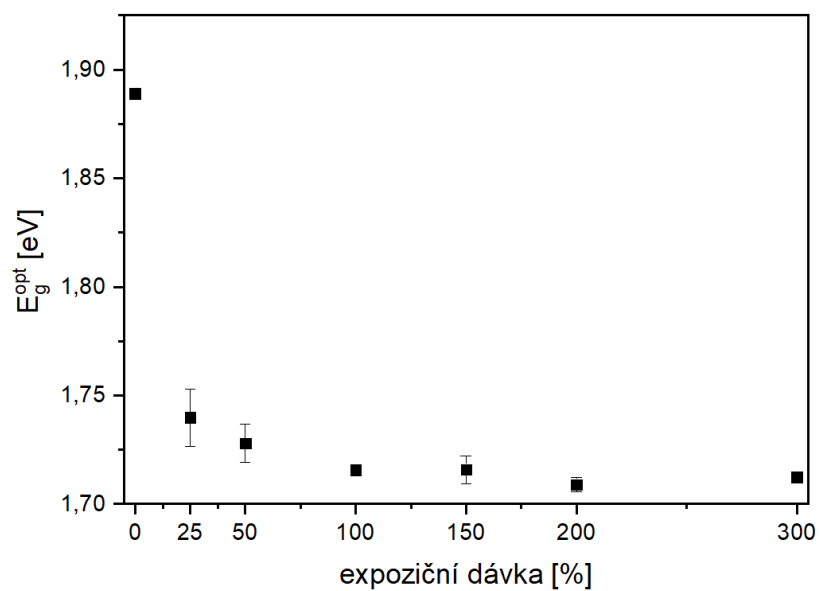
Násobky základní expoziční dávky	0	25%	50%	100%	150%	200%	300%
Doba expozice [s]	0	120	240	480	720	960	1 440

Na grafu 4.3 můžeme pozorovat nárůst hodnot indexu lomu při vlnové délce 1550 nm z hodnoty ~2,65 na hodnotu ~2,8 a zároveň na grafu 4.4 můžeme pozorovat pokles šířky zakázaného pásu z hodnoty ~1,89 eV na ~1,72 eV vlivem expozice čerstvě připravené tenké vrstvy polychromatickým elektromagnetickým zářením. Nejvýraznější pozorovatelná změna měřených parametrů nastává při expozici 25 % dávky (změna indexu lomu o ~0,1 a změna šířky zakázaného pásu o ~0,16 eV). Při expozici 50% dávkou již změna tak výrazná není a dochází již téměř k saturaci u obou parametrů (změna indexu lomu o ~0,03 mezi dávkami 25 a 50 % a změna šířky zakázaného pásu o ~0,01 eV mezi dávkami 25 a 50 %). Další expozicí již dochází k ustálení hodnot obou parametrů. Vyššími expozičními dávkami nad 100% základní expoziční dávky již nedochází k další změně zkoumaných parametrů.

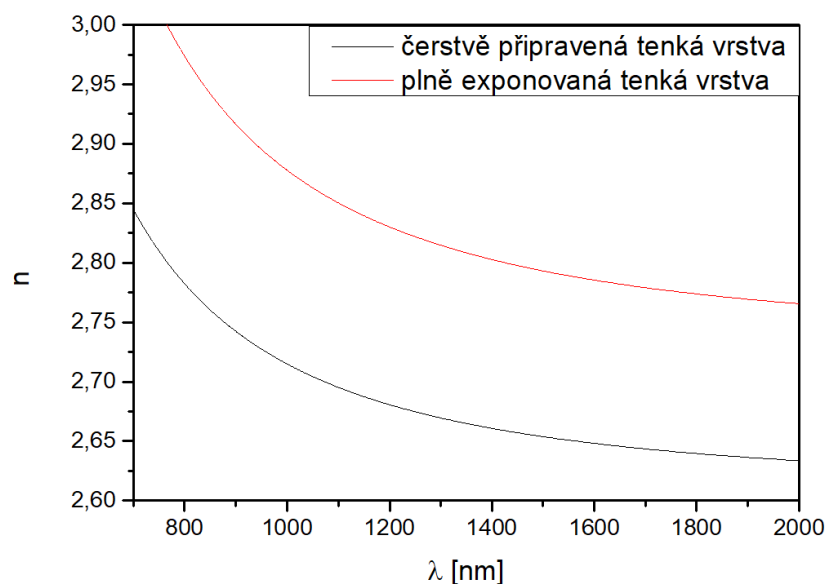
Hodnoty indexu lomu monotónně klesaly s rostoucí vlnovou délkou v celém studovaném spektrálním rozsahu jak u čerstvě napařených tenkých vrstev, tak i plně exponovaných tenkých vrstev (grafu 4.5).



Graf 4.3: Závislost změny indexu lomu ($\lambda = 1550 \text{ nm}$) na expoziční dávce.



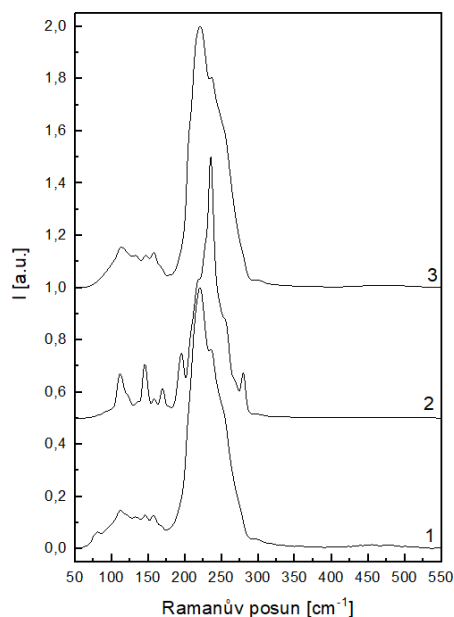
Graf 4.4: Závislost změny šířky zakázaného pásu v závislosti na expoziční dávce.



Graf 4.5 Spektrální závislosti indexu lomu čerstvě připravené a exponované tenké vrstvy složení $As_{50}Se_{50}$.

4.3 Studium struktury chalcogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$

Pro studium strukturální změny, ke které dochází vlivem napaření tenkých vrstev a jejich následné expozice polychromatickým zářením bylo využito Ramanovy spektroskopie. Pro možnost porovnávání změn v intenzitě jednotlivých pásů jsou Ramanovská spektra normalizována dle intenzity nejintenzivnějšího pásu. Ramanovská spektra budou ukázána na grafu 4.6, lze pozorovat, že hlavní pásy leží v oblasti $100\text{--}300\text{ cm}^{-1}$.



Graf 4.6: Ramanovská spektra vzorků skel složení $As_{50}Se_{50}$ 1) objemový vzorek; 2) čerstvě připravená tenká vrstva; 3) exponovaná tenká vrstva

Na Ramanově spektru objemového skla (1) můžeme pozorovat, že nejintenzivnější pás se nachází při hodnotě Ramanova posunu 222 cm^{-1} , který je možné přiřadit polymerním pyramidálním strukturám $\text{AsSe}_{3/2}$ [50,51,52]. Druhý nejvýraznější pás leží při hodnotě Ramanova posunu 235 cm^{-1} tento pás lze přiřadit strukturální jednotce As_4Se_3 [51,52,53]. Této struktuře lze dále přiřadit pásy při 196 ; 255 a 280 cm^{-1} . Na spektru objemového skla složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ můžeme dále pozorovat ještě několik slabých pásů. Nejvýraznější ze slabých pásů je pás při 206 cm^{-1} , který odpovídá strukturální jednotce As_4Se_4 [51,52,53]. Mnoho málo intenzivních pásů leží v oblasti $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, tyto pásy odpovídají homopolárním vazbám $\text{As} - \text{As}$ [50,51,52].

Spektrum 2, které na grafu 4.6 náleží čerstvě připravené tenké vrstvě. Můžeme pozorovat, že nejvýraznějším pásem se stává pás, který lze přiřadit strukturální jednotce As_4Se_3 (235 cm^{-1}), na intenzitě nabývají i další pásy odpovídající této struktuře (196 ; 255 a 280 cm^{-1}). Pás při 222 cm^{-1} odpovídající pyramidálním strukturám $\text{AsSe}_{3/2}$, který byl nejintenzivnějším u objemových skel po napaření, ztrácí na intenzitě a stává se druhým nejintenzivnějším pásem. Tedy napařením dochází k poklesu výskytu pyramidálních struktur $\text{AsSe}_{3/2}$. Oproti tomu dochází ke zvýšení výskytu strukturálních jednotek As_4Se_3 . Taktéž roste intenzita pásů v oblasti $100\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, což odpovídá zvýšení výskytu homopolárních vazeb $\text{As} - \text{As}$.

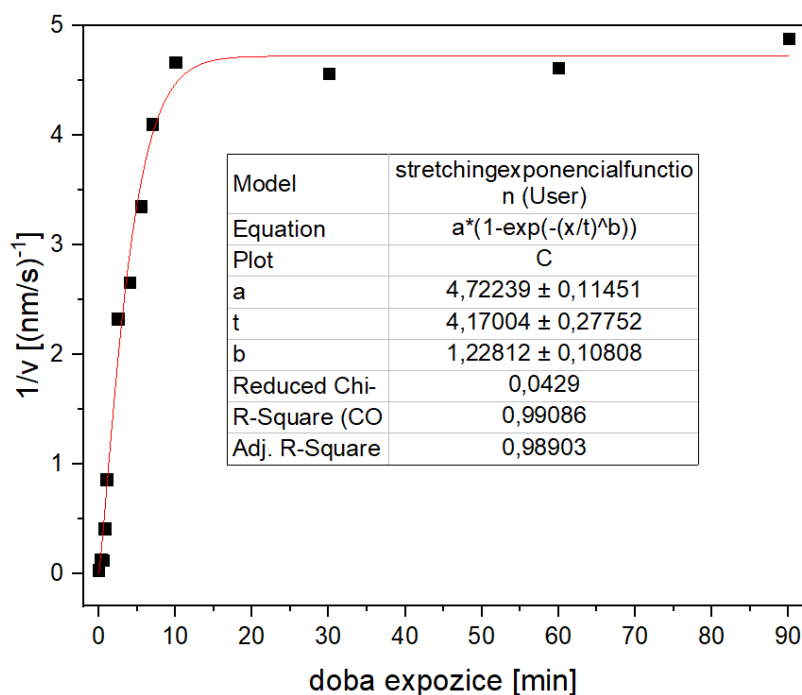
Poslední spektrum (spektrum 3) zobrazené na grafu 4.6 náleží vrstvě plně exponované elektromagnetickým polychromatickým zářením. Můžeme pozorovat, že toto spektrum je téměř shodné se spektrem výchozího objemového skla. Tedy vlivem elektromagnetického záření dochází v tenké čerstvě napařené vrstvě k fotopolymeraci. Vlivem dodání energie dochází k rozpadu klastrů As_4Se_3 (pokles intenzity pásů při 196 ; 255 , 235 a 280 cm^{-1}) a As_4Se_4 (pokles intenzity pásu při 206 cm^{-1}) za vzniku polymerních řetězců $\text{AsSe}_{3/2}$ (nárůst intenzity pásu při 222 cm^{-1})

4.4 Fotoindukovaná změna chemické odolnosti

Při měření fotoindukované změny chemické odolnosti byla provedena série leptání tenkých vrstev. Leptání probíhalo v 5% leptací lázni ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu na vzorcích exponovaných různou dobu polychromatickým elektromagnetickým zářením. Z transmisních spekter naměřených v průběhu leptání byly sestaveny leptací křivky – závislosti zbytkových tlouštěk leptaných tenkých vrstev na čase leptání, a následně byly vypočteny

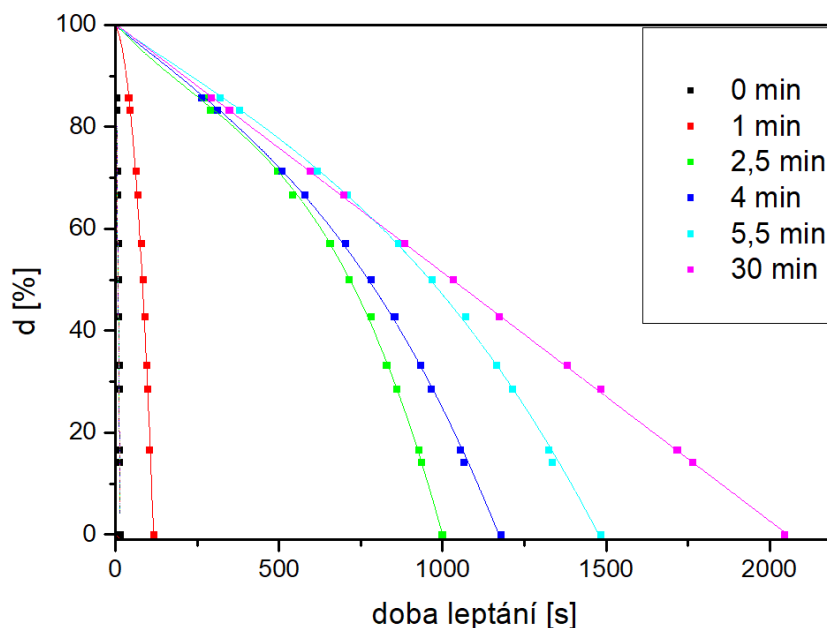
průměrné leptací rychlosti tenkých vrstev jak čerstvě deponovaných, tak i exponovaných polychromatickým zářením.

Vlivem expozice čerstvě připravených tenkých vrstev docházelo k výraznému nárůstu chemické odolnosti tenkých vrstev, a tedy k poklesu leptacích rychlostí. Pro vyhodnocení kinetiky změny chemické odolnosti byly použity reciproké hodnoty leptacích rychlostí (graf 4.7). Reciproká hodnota rychlosti leptání je využita, aby bylo možné proložit získané hodnoty upravenou funkcí (26). Díky proložení jsme schopni určit expoziční dobu, po jejímž překonání již nedochází ke změně chemické odolnosti. Z parametrů proložené funkce (26) lze vypočítat, že 99 % změny chemické odolnosti proběhne při expoziční době **~870 s**. Tedy změny chemické odolnosti probíhají ještě v době, kdy již proběhly všechny fotoindukované změny optických parametrů (~480 s) viz graf 4.2.



Graf 4.7: Závislost reciproké hodnoty rychlosti leptání na době expozice tenké vrstvy.

Z leptacích křivek bylo zjištěno, že leptací křivky odpovídající expozičním dobám nižším, než je potřeba k plné změně chemické odolnosti, nevykazují přímkový charakter, tedy rychlost leptání se mění s klesající tloušťkou tenké vrstvy (graf 4.8).



Graf 4.8: Závislost tloušťky tenké vrstvy na čase leptání pro různou dobu exponované vrstvy složení $As_{50}Se_{50}$.

Na grafu 4.8 můžeme pozorovat, jak s rostoucím expozičním časem roste doba potřebná ke kompletnímu odleptání tenké vrstvy (tedy roste chemická odolnost). Zatímco u čerstvě připravených tenkých vrstev a vrstev exponovaných po dobu 30 min jsou leptací závislosti lineární, což odpovídá tomu, že vrstva je homogenní ve své chemické odolnosti. Tak u expozičních časů kratších např. 1; 2,5; 4 a 5,5 minuty vidíme nelineární charakter závislosti. Tyto křivky odpovídají rostoucí rychlosti leptání po odleptání horní (exponované) části tenké vrstvy. To svědčí o nehomogenitě struktury tenké vrstvy. Tuto nehomogenitu lze přisoudit tomu, že změna chemické odolnosti probíhá rychleji v části vrstvy, která je na povrchu tenkých vrstev. Tedy v této části jsou absorbovány kratší vlnové délky, které odpovídají vyšším energiím, a tedy způsobují rychleji změny struktury potažmo chemické odolnosti tenké vrstvy.

4.5 Zápis struktur pomocí elektronové litografie

Při elektronové litografii (Electron Beam Lithography – EBL) dochází ke změně struktury, a tedy chemických a fyzikálních vlastností materiálu vlivem interakce elektronů s ozářenou oblastí tenké vrstvy obdobně jako při expozici elektromagnetickým zářením [29,36].

Při studiu vlivu parametrů expozice elektronovým svazkem na kvalitu získaných struktur bylo použito mokré leptání pro získání (vyvolání) naexponovaných struktur. Jako leptací lázeň byl použit roztok butylaminu v dimethylsulfoxidu o koncentraci 2 %. Experimenty

spojené s elektronovou litografií byly prováděny na vrstvách o tloušťce 100 nm. Tato tloušťka byla zvolena kvůli omezení rozptylu elektronů v tenké vrstvě.

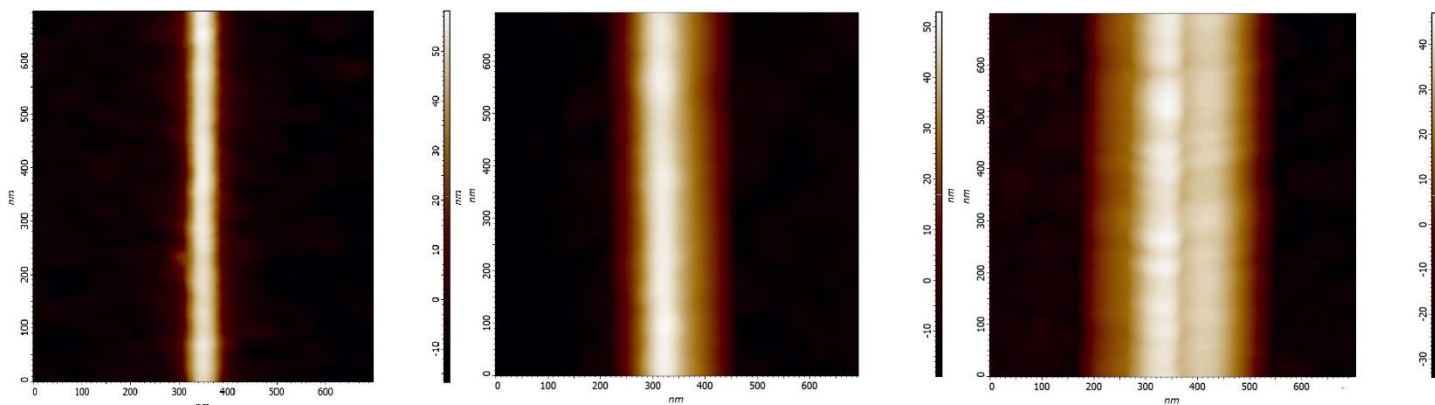
Vyvolávání exponovaných struktur bylo provedeno mokřím leptáním po dobu potřebnou k odleptání neexponované vrstvy. Vyvolávání struktur je ovlivněno mnoha faktory (např. doba leptání, teplota leptací lázně, reologie míchání...). Aby nedošlo ke vzniku chyby vlivem mírných odchylek teploty leptací lázně, různých koncentrací aminu vlivem nepřesnosti při odměřování, doby leptání a reologie míchání při opakovaných experimentech, byla všechna zkoumaná pole v rámci jedné problematiky umístěná na jeden vzorek blízko u sebe, a tedy došlo k leptání všech polí v jedné leptací lázni najednou.

Jelikož odchylky při měření jednotlivých vzorků v rámci studovaných problematik byly v rámci jednotek nanometrů, mohly i malé změny v parametrech ovlivňujících rychlost leptání způsobit pozorovatelnou odchylku v měřených výškách struktur. Z tohoto důvodu budou výšky či hloubky zapsaných struktur uváděny v procentech vztažených k nejvyšší či nejhlubší struktuře v rámci dané problematiky, a tedy jednoho vzorku. Díky této úpravě bude možné porovnávat získaná data z jednotlivých měření mezi sebou.

4.6 Interakce hrotu a vzorku

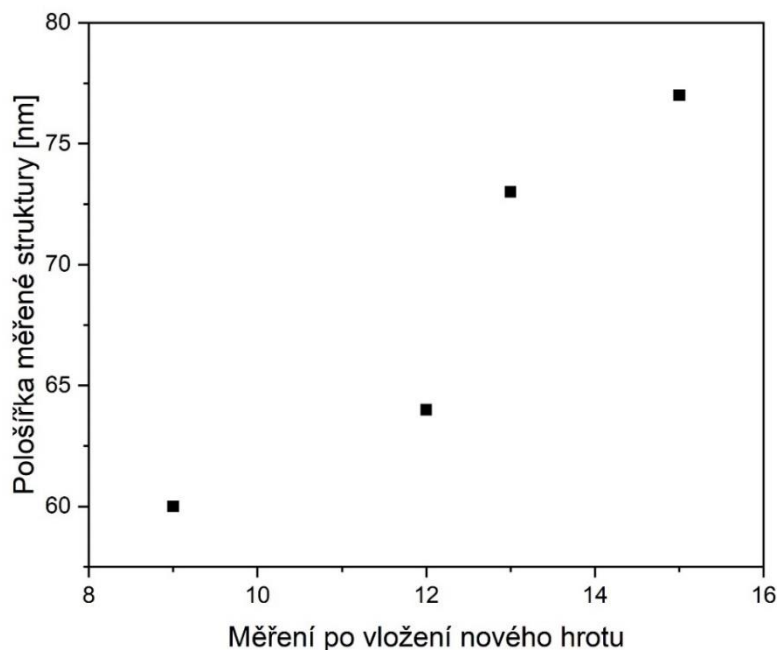
Pro měření struktur zapsaných pomocí EBL a následně vyvolaných mokřím leptáním byla použita mikroskopie atomárních sil. Mikroskopie atomárních sil (AFM) byla měřena v semikontaktním režimu.

Jak bylo řečeno v kapitole 2.8 tvar a velikost hrotu má výrazný vliv na získaný obraz při AFM. Na obr 4.1 vidíme porovnání měření provedených na stejném vzorku, třemi různými hroty, kde kvalita hrotu (jeho ostrost) klesá zleva doprava, přičemž levý záznam byl pořízen novým hrotem.



Obr. 4.1: Závislost výsledného zobrazení téže struktury při mikroskopii atomárních sil v závislosti na ostrosti hrotu.

K takto výraznému opotřebení nového hrotu jako je vidět výše na obr. 4.2 uprostřed dochází již po několika měřeních vlivem nabalování prachových částic na hrot, či deformací hrotu během interakce hrot-vzorek. Na grafu 4.9 je vidět růst pološířky (šířka v polovině výšky) měřené struktury v průběhu patnácti měření. Zapsaná struktura (čára) má teoreticky šířku 50 nm (šířka exponované oblasti).



Graf 4.9: Vliv opotřebení hrotu na změřenou pološířku.

Na grafu 4.9 pozorujeme, že již první zaznamenaná pološířka není 50 nm, což by bylo v souladu s obrazem exponovaným EBL. Vyšší hodnota pološířky může být způsoben:

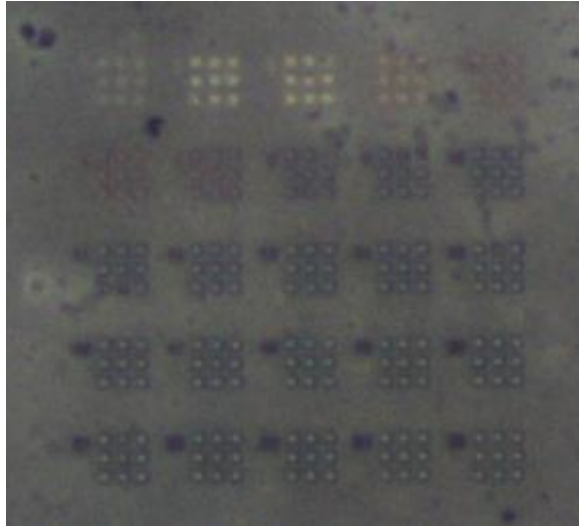
- vlivem rozptylu elektronů v exponovaném materiálu
- vlivem konvoluce tvaru hrotu a reálného tvaru struktury při měření AFM.

Pološířka struktury při dalších měřeních je větší než předchozí původní hodnota pološířky, což značí, že tvar hrotu se mění během jednotlivých měření. Mezi měřením 12 a 13 je vidět náhlý nárůst pološířky měřené struktury. Tento skok může být například způsoben větším nechtěným kontaktem hrotu se vzorku, a tedy jeho deformací.

Problém dekonvoluce tvaru povrchu vzorku a hrotu zde nebude řešen z důvodu matematické složitosti této operace a vysokému počtu AFM měření provedených v rámci této diplomové práce. Bez náležité dekonvoluce získaných skenů jsou AFM data zatížena značnou chybou v laterálních rozměrech. V této práci tedy nebude zkoumána laterální podoba zapsaných struktur, ale bude zkoumána pouze jejich výška, respektive hloubka, jakožto rozměr, jehož velikost není v případě studovaných struktur ovlivněna konvolucí tvaru hrotu a tvaru vzorku.

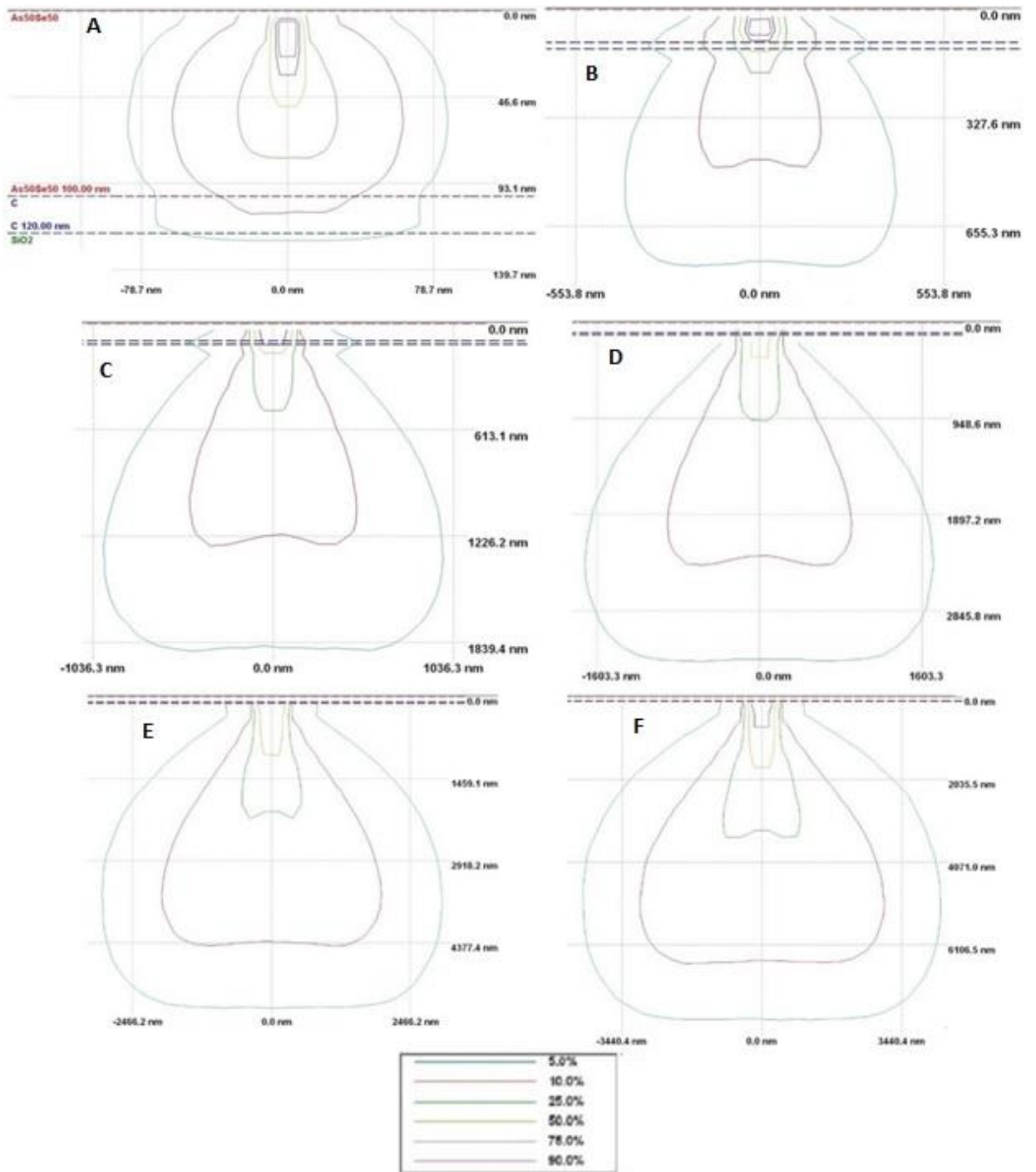
4.7 Zbytková tloušťka vrstvy v závislosti na urychlovacím napětí

Výsledná výška struktury, která byla připravena pomocí elektronové litografie a následného mokrého leptání, byla v první řadě ovlivněna množstvím energie předané elektronovým svazkem materiálu, tedy použitým urychlovacím napětím a samotnou expoziční dávkou. Množství dodané energie ovlivňuje změnu chemické odolnosti vzorku. Pro zkoumání vlivu urychlovacího napětí a expoziční dávky byl použit test, kdy při každém urychlovacím napětí (5, 10, 15, 20, 25 a 30 kV) byla po definovaných krocích zvyšována expoziční dávka. Zapisované struktury měly čtvercový tvar o hraně 5 μm . Jednou dávkou bylo vždy zapsáno 9 struktur uskupených do většího čtverce o hraně 25 μm viz obr 4.2:



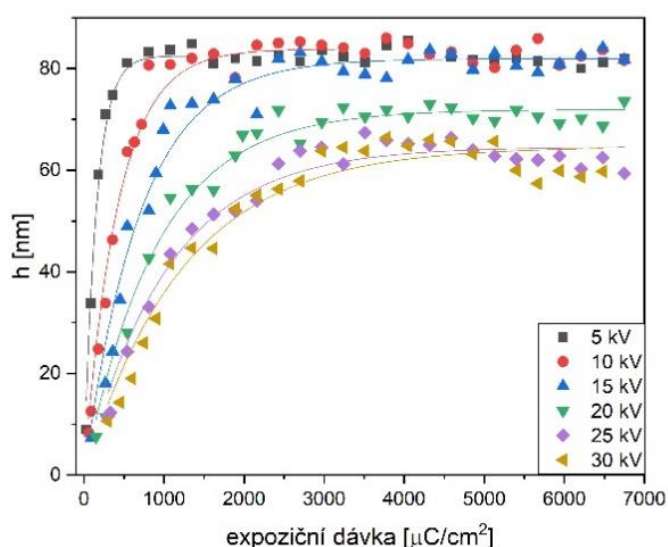
Obr. 4.2: Fotografie zapsaných testovacích struktur.

S rostoucí hodnotou urychlovacího napětí expozičního svazku se výrazně mění distribuce energie elektronů předané tenké vrstvě chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ (100 nm) nanesené na tenké vrstvě uhlíku (20 nm) a podložním substrátu z křemičitého skla. Pro použitá urychlovacích napětích 5, 10, 15, 20, 25 a 30 kV byly provedeny simulace v programu Casino v.2.4.8.1 [42]. Výsledné simulace jsou zobrazeny na obr. 4.3.



Obr. 4.3: Distribuce energie elektronů při urychlovacím napětí 5 kV (A), 10 kV (B); 15 kV (C), 20 kV (D), 25 kV (E) a 30 kV (F).

Vlivem expozice elektronovým svazkem při použití urychlovacích napětí 5-30 kV docházelo ke zvýšení chemické odolnosti exponované oblasti vzorku. Následným leptáním v 2% roztoku butylaminu v dimethylsulfoxidu došlo k odleptání neexponovaných oblastí tenké vrstvy. K témuž jevu docházelo i při leptání vzorků naexponovaných halogenovou lampou. To svědčí o pravdivosti teorie uvedené v [29] a sice, že strukturální změny vyvolané při expozici elektronovým svazkem jsou obdobné jako fotoindukované změny. Na grafu 4.10 je uvedena výška vyvolané struktury v závislosti na expoziční dávce pro jednotlivá použitá urychlovací napětí, těmto závislostem se bude dále říkat saturační křivky.



Graf 4.10: Závislosti zbytkové výšky tenké vrstvy na expoziční dávce pro různá urychlovací napětí

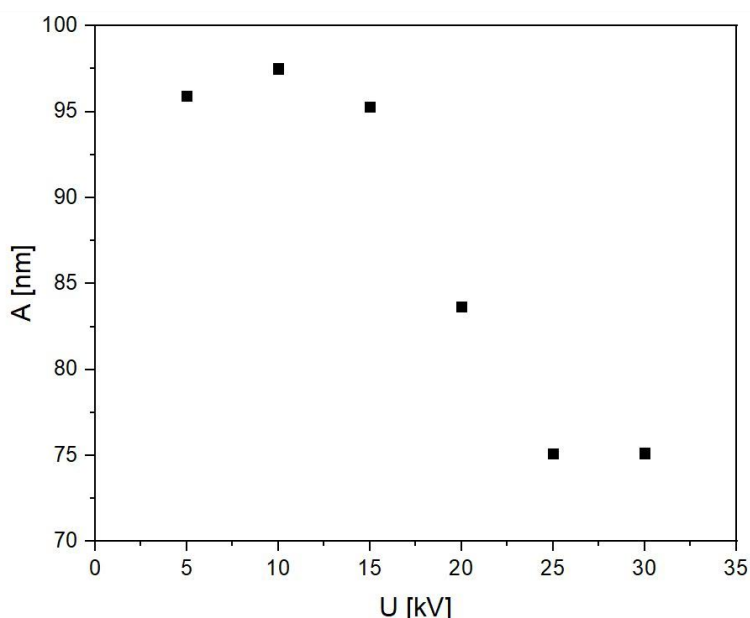
Na grafu 4.10 vidíme, že pro všechna studovaná urychlovací napětí nejdříve s rostoucí expoziční dávkou roste i výška vyvolané struktury s dalším růstem expoziční dávky dochází k ustálení zbytkové výšky, a tedy struktury dosáhly maximální pozorované výšky (saturace). Dále je patrné, že s rostoucím urychlovacím napětím je třeba vyšší expoziční dávky, aby došlo k dosažení saturace.

Saturační křivky lze po lepší možnost vyhodnocování proložit exponenciální funkcí (30) [48], která je obdobou funkce (26) upravenou pro EBL:

$$y = A \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{x}{\tau}\right)^\beta}\right) \quad (30),$$

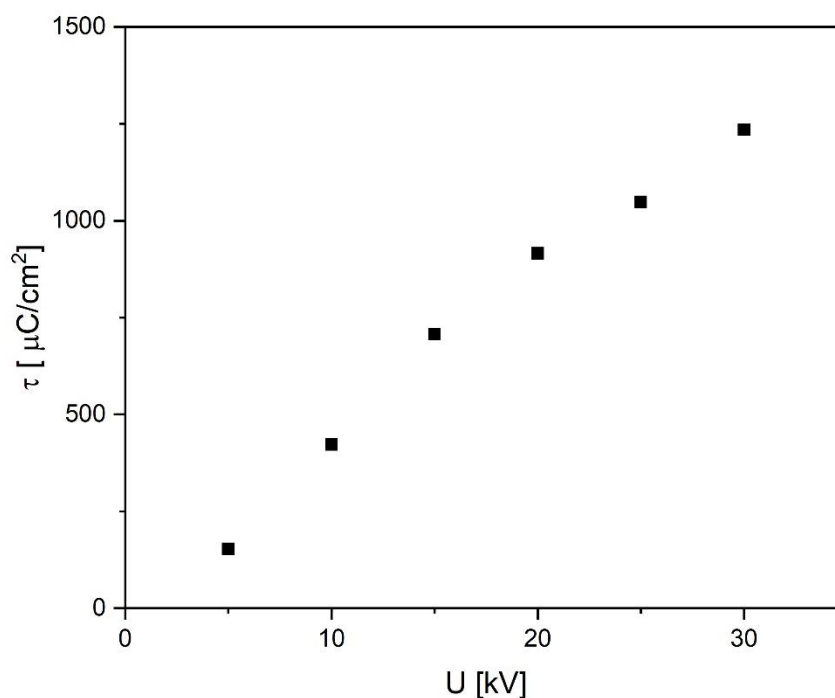
kde y je zbytková tloušťka vrstvy v nm, x je využitá expoziční dávka v $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, konstantu A lze brát jako hodnotu maximální zbytkové výšky. Konstantě A se bude dále říkat hodnota saturace, jelikož již nedochází k růstu zbytkové výšky vlivem růstu expoziční dávky. Hodnota saturace je v nm, τ je efektivní expoziční dávka v $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a β je parametr disperze. Tento vztah je tradičně využíván pro studium kinetiky fotoindukovaných jevů. V našem případě lze využít, jelikož se předpokládá, že elektrony indukované změny jsou svým mechanismem podobné změnám indukovaným fotony [29]. Podle [48] parametr β nabývá hodnoty 1 v okamžiku kdy tloušťka vrstvy je menší než penetrační hloubka záření, Jak bylo ukázáno dříve na obr 4.3 v našem případě elektrony o všech použitých urychlovacích napětích, jež byly využity, pronikají skrze vrstvu.

Největší zbytková tloušťka, a tedy hodnota saturace, je při 5, 10 a 15 kV. Malé rozdíly hodnot v řádu jednotek nanometrů mohou být způsobeny metodou vyhodnocování dat. Při 20 kV dochází k výraznému poklesu zbytkové tloušťky v oblasti saturace. Přičemž při urychlovací napětí 25 a 30 kV je patrné další snížení hodnoty saturace. Tento trend bude ukázán na následovném grafu 4.11. Nižší hodnota zbytkové výšky (parametr A funkce (30)) při vyšších urychlovacích napětích může být teoreticky způsobena dalším dodáním energie již přeuspořádané struktury a tím k její částečné excitaci, což má za následek nárůst neuspořádanosti struktury, a tedy snížení chemické odolnosti (obr. 2.17):



Graf 4.11: Závislost hodnoty saturace (parametr A funkce (30)) na urychlovacím napětí elektronového svazku.

Druhým parametrem, který se v exponenciální rovnici (30) mění v závislosti na urychlovacím napětí je efektivní expoziční dávka τ . Je patrné že čím vyšší je urychlovací napětí, tím vyšší hodnoty efektivní expoziční dávka nabývá. Tedy při vyšším urychlovacím napětí musí na materiál působit vyšší expoziční dávka, aby došlo ke stejné, respektive k podobné změně chemické odolnosti. Závislost růstu efektivní expoziční dávky na urychlovacím napětí je uvedena na grafu 4.12:



Graf 4.12: Změna parametru τ v závislosti na urychlovacím napětí elektronového svazku.

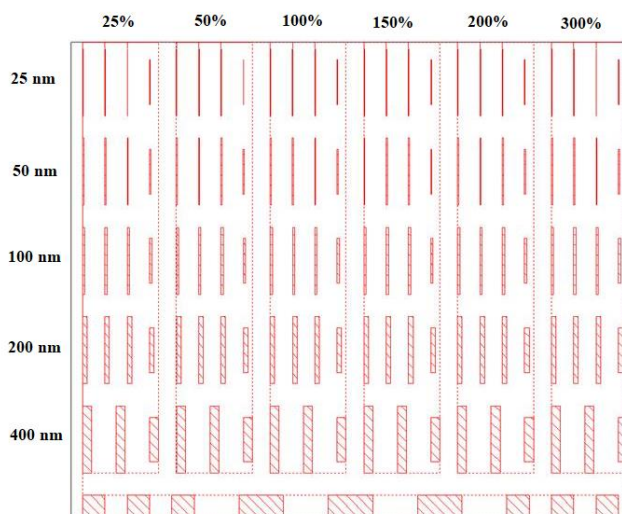
Trend růstu hodnoty efektivní expoziční dávky τ s růstem urychlovacího napětí lze vysvětlit pomocí Bethe rovnice (22) (kapitola 2.7.4), která udává, že s rostoucím urychlovacím napětím klesá množství předané energie během neelastických srážek elektronů s atomy amorfní vrstvy. Tedy čím vyšší je urychlovací napětí tím méně energie se předá a tím vyšší je hodnota τ , a tedy tím větší expoziční dávka je třeba, aby došlo ke stejné, respektive podobné změně chemické odolnosti

Pro další práci bude využito urychlovací napětí 5, 10 a 15 kV na základě pozorované nejvyšší hodnoty zbytkové tloušťky zapsaných struktur. Při tomto urychlovacím napětí je pozorována největší selektivita leptání (vyplývá z konstanty A) při užití leptací lázně 2 % roztoku butylaminu v dimethylsulfoxidu. Pro expozici struktur studovaných v další části této

práce, bude velikost základní expoziční dávky odpovídat dávce, při níž by byla zbytková výška vrstvy 99% hodnoty konstanty A. Tato hodnota byla vybrána, aby nedocházelo k přeexponování zapisovaných struktur. Pro 5 kV je základní expoziční dávka $550 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, pro 10 kV $1400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a pro 15 kV je rovna hodnotě $2200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

4.8 Závislost oleptávání zapsaných struktur

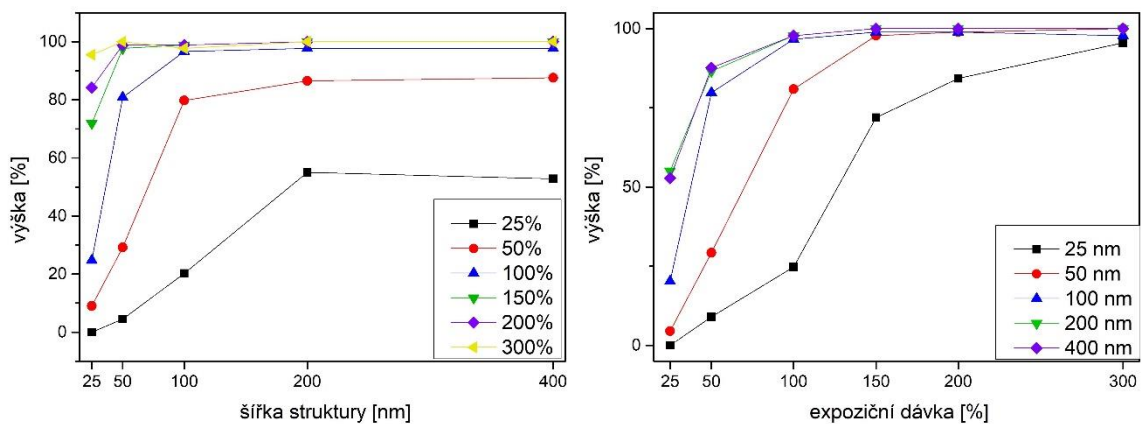
Pro možnost zkoumání vlivu parametrů EBL na výsledné struktury, byly exponovány čáry o různé tloušťce. K charakterizaci vyvolaných struktur byla měřena zbytková tloušťka připravených struktur v závislosti na teoretické šířce zapsané struktury a na expoziční dávce (viz. Grafy 4.13; 4.14 a 4.15). Zbytková tloušťka vrstvy byla měřena pomocí mikroskopie atomárních sil. Středů čar v jedné exponované oblasti jsou od sebe vzdálené $1 \mu\text{m}$ a u čar o šířce 400 nm $1,5 \mu\text{m}$. Detailní náčrtek zapsaného pole (zapsaných struktur) bude uveden na obr 4.4. Na tomto náčrsku jsou v jednotlivých sloupcích v procentech uvedeny násobky základní expoziční dávky a v řádcích v nanometrech exponované šířky čar.



Obr. 4.4: Schéma exponované matrice.

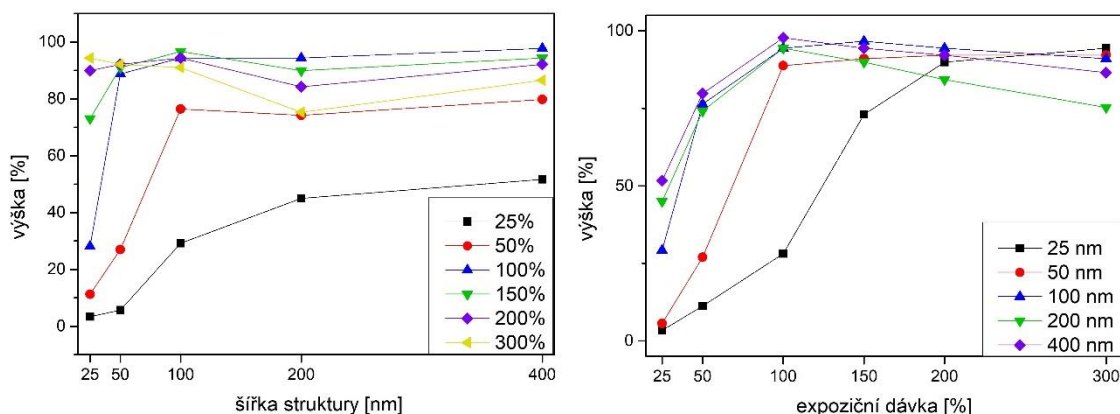
Pro možnost lepšího porovnávání je v následujících grafech místo expozičních dávek uvedeno procentuální přeexponování či nedoexponování vůči základní expoziční dávce. Na grafech je místo reálné výšky uvedena výška v procentech, přičemž 100 % odpovídá nejvyšší naměřené struktuře v rámci zkoumané problematiky. Pro lepší přehlednost je vynášena jak závislost zbytkové výšky na šířce měřené struktury, tak závislost zbytkové výšky na expoziční dávce.

Na grafu 4.13 pro urychlovací napětí 5 kV můžeme pozorovat, že při základní expoziční dávce (100 %) u čar šířky 25 a 50 nm je dosaženo výrazně menší výšky oproti výšce nejvyšší struktury, přičemž přexponováním je tato výšková ztráta potlačena, a to tak že u čar 50 nm je při 150 % základní dávky přibližně dosaženo maximální pozorované výšky při tomto leptání. U čary 25 nm je k témuž výsledku potřeba aspoň trojnásobku základní expoziční dávky (300 %). U širších čar (100, 200 a 400 nm) je maximální pozorované výšky dosaženo už základní expoziční dávkou. Dále můžeme pozorovat, že při nižších, než základních dávkách vykazují čary šířky 200 a 400 nm stejné zbytkové výšky, což svědčí o tom, že při nižších expozičních dávkách probíhají strukturální změny pouze částečně.



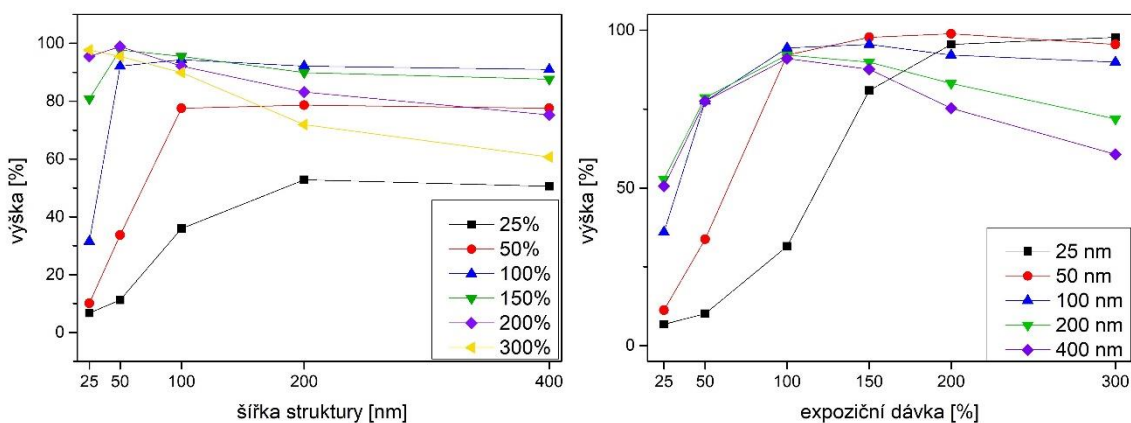
Graf 4.13: Výška připravených struktur v závislosti na exponované šířce struktur (levý graf) a na expoziční dávce (pravý graf) zapsaných struktur při urychlovacím napětí 5 kV.

Na grafu 4.14 (10 kV) lze pozorovat, že již základní expoziční dávkou je u všech struktur, kromě čary 25 nm, dosaženo přibližně maximální pozorované výšky. Pro čaru 25 nm je třeba minimálně dvojnásobku základní expoziční dávky (200 %), aby bylo této výšky dosaženo. Dále můžeme pozorovat, že u čar šířky 100, 200 a 400 nm při polovině základní expoziční dávky dochází k ustálení zbytkové tloušťky čar oproti užším čarám. Totéž platí i u čar 200 a 400 nm při čtvrtině základní expoziční dávky. Další jev, který lze u čar 200 a 400 nm pozorovat, je snižování výšky při vyšší než základní expoziční dávce. Tento jev je nejvýraznější při expozici 300 % základní dávky.



Graf 4.14: Výška připravených struktur v závislosti na exponované šířce struktur (levý graf) a na expoziční dávce (pravý graf) zapsaných struktur při urychlovacím napětí 10 kV.

Poslední zápis byl prováděn při urychlovacím napětí 15 kV a jeho výsledky jsou zobrazeny na grafu 4.15. Na tomto grafu můžeme pozorovat, že maximální výšky bylo dosaženo u čar 25 a 50 nm. U 25 nm čáry této výšky bylo dosaženo při dvojnásobku a trojnásobku základní expoziční dávky. U čáry 50 nm stačila již základní expoziční dávka. Při tomto urychlovacím napětí je patrné snižování výšky u čar 100, 200 a 400 nm přičemž s rostoucí šířkou zapsané struktury roste i pokles výšky při stejné velikosti přeexponování. K nepatrnému snižování výšky struktur dochází i při základní expoziční dávce.

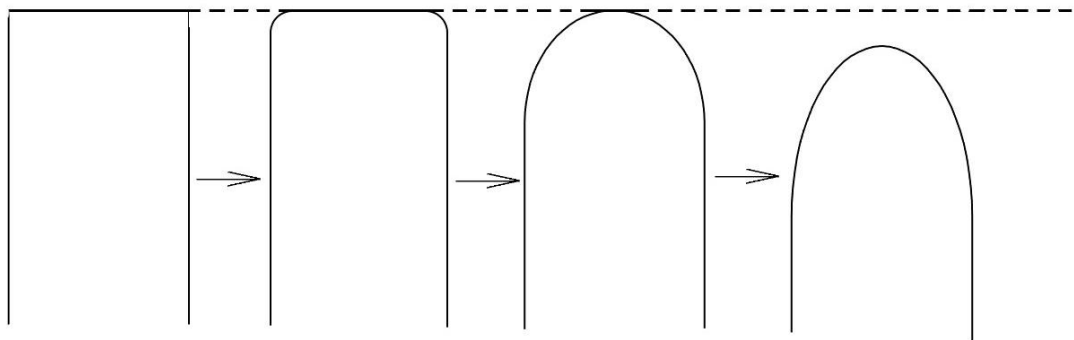


Graf 4.15: Výška připravených struktur v závislosti na exponované šířce struktur (levý graf) a na expoziční dávce (pravý graf) zapsaných struktur při urychlovacím napětí 15 kV.

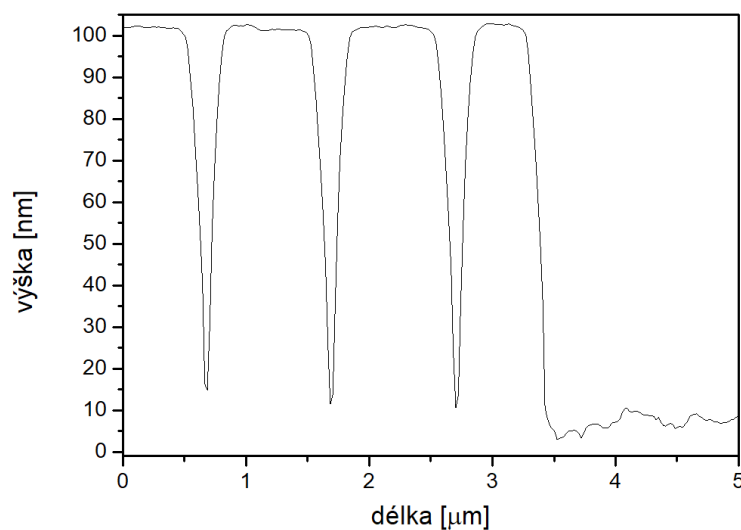
Na výše uvedených grafech je pozorovatelné, že při mokřém leptání i při dobré selektivitě leptání dochází ke snížení výšky úzkých struktur, které nedosahují stejné výšky jako struktury široké. Tento jev je možné vysvětlit pomocí teorie, že v průběhu leptání dochází k

oleptáváním hran struktur. Vlivem oleptávání dochází k zaoblování hran a následnému snížení výšky struktury, pokud je leptání dostatečně dlouhé nebo pokud struktura je tak malá, že dojde ke sleptání hran struktury i během doby leptání čerstvě připravené tenké vrstvy (obr. 4.5). Toto oleptávání je zanedbatelné u struktur, jejichž laterální rozměr výrazně převyšuje hloubku zapsané struktury (řádově stovky nanometrů a více). Dá se předpokládat, že při dostatečně dlouhém leptání by vlivem oleptávání nakonec docházelo ke snížení výšky i u struktur, jejichž laterální rozměr výrazně převyšuje hloubku zapsané struktury.

Vedle jevu oleptávání můžeme při urychlovacích napětích 10 a 15 kV pozorovat snížení výšky širokých struktur. Dá se předpokládat, že ve skutečnosti nedochází ke snižování jejich výšky, ale k rozšiřování základny exponované oblasti vlivem rozptylu elektronů expozičního svazku v materiálu, což je v souladu se simulacemi rozptylu elektronů ve skle o složení $As_{50}Se_{50}$ na obr. 4.3. Vlivem tohoto jevu není okolí naexponované struktury oleptáno až na podložní substrát (graf 4.16).



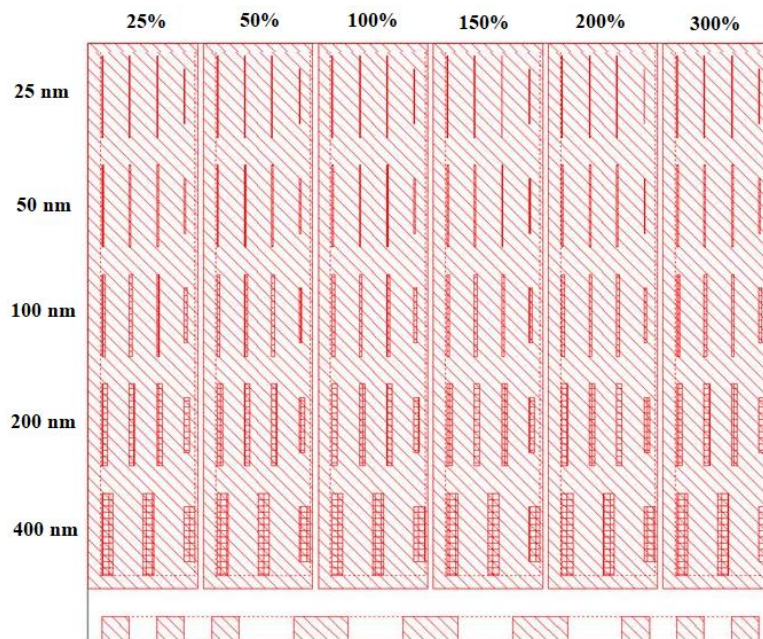
Obr. 4.5: Navržené schéma oleptávání hran zapsané struktury.



Graf 4.16: Průřez AFM skenem mezer 400 nm zapsaných při urychlovacím napětí 5 kV a expoziční dávce 1100% základní expoziční dávky.

4.9 Vliv rozptylu záření na hloubku, respektive na výšku zapsané struktury

Při zkoumání opletávání zapsaných struktur bylo pozorováno snižování výšky struktur širokých čar při vyšších expozičních dávkách (násobky základní expoziční dávky), které by dle simulací rozptylu elektronů mělo být způsobeno rozptylem expozičního elektronového svazku. Aby mohl být tento jev studován, byl vytvořen experiment, kdy došlo k plošnému naexponování vzorku, přičemž při expozici elektronový svazek byly vytvářeny mezery v plošném zápisu, tyto mezery byly přesně definované svou šířkou a rozestupy mezi sebou. Vzdálenost mezi nenaexponovanými mezerami byla 1 μm , u mezer 400 nm pak byla vzdálenost mezi středy mezer 1,5 μm . Nákres exponované oblasti lze vidět na obr. 4.6. Na tomto nákresu jsou v procentech uvedeny expoziční dávky a v nanometrech šířky mezer. Lze říci, že se jedná o inverzní obraz oblasti exponované při předchozím experimentu (obr.4.4). Jelikož tyto mezery nebyly exponovány, při ponoření vzorku do leptací lázně došlo k jejich vyleptání, a tedy k vytvoření mezer mezi exponovanými oblastmi. Výsledné hloubky těchto zápisů byly vyneseny do grafu 4.17; 4.18 a 4.19. I v těchto grafech je uváděna expoziční dávka jako násobek základní dávky.

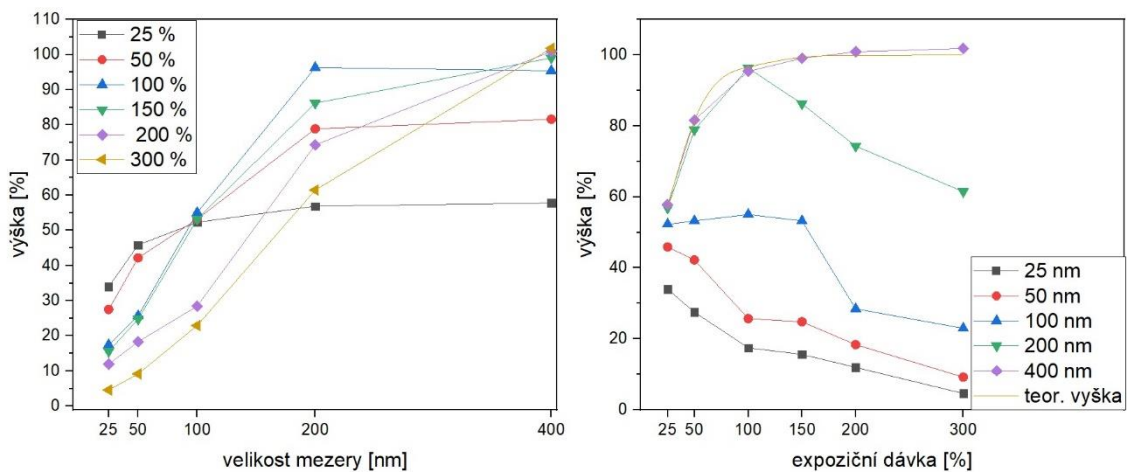


Obr. 4.6: Schéma exponované matrice.

Aby bylo možné posoudit, zda vlivem rozptylu expozičního záření dochází ke snížení zapsaných hloubek, bylo třeba provést teoretické simulace zbytkové tloušťky vrstvy. Tyto simulace byly vytvořeny na základě znalostí získaných v kapitole 4.7, kde byly závislosti zbytkové tloušťky proloženy rovnicí (30). Díky těmto proložením byly získány parametry

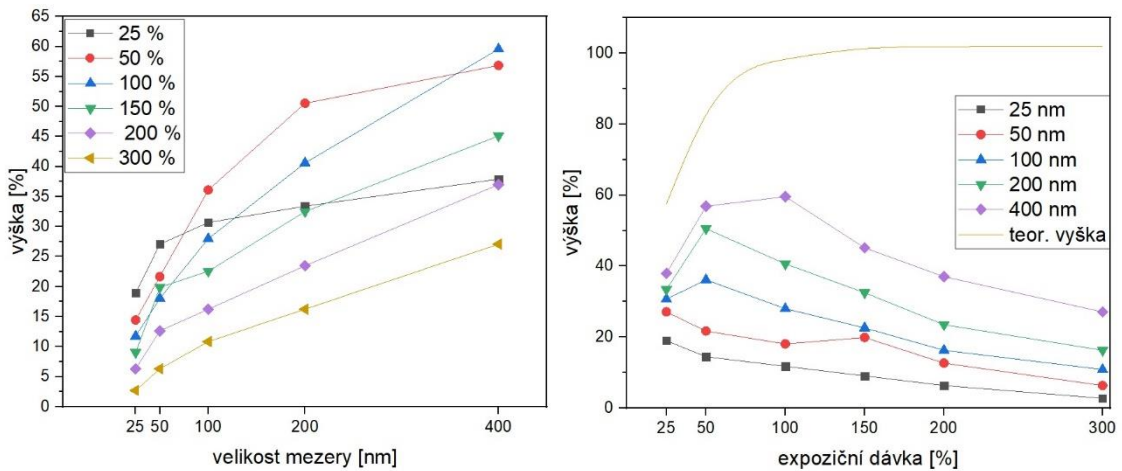
rovnice (30) pro jednotlivá urychlovací napětí. Z těchto parametrů bylo možné vypočítat teoretické hloubky mezer, pokud by nedocházel k rozptylu elektronů v exponované tenké vrstvě chalkogenidového skla.

Na grafu 4.17 můžeme pozorovat změnu hloubky v závislosti na šířce mezery a na expoziční dávce pro urychlovací napětí 5 kV. Můžeme vidět, že při šířce mezery 400 nm dochází k úplnému vyleptání mezery. U mezer šířky 200 nm lze pozorovat, že teoreticky dosažitelné hloubky dosáhnou pouze mezery exponované 25; 50 a 100 % hodnoty základní expoziční dávky. Při expozici vyššími násobky základní dávky dochází k neproleptání vrstvy, v níž jsou mezery zapsány. Tento jev je pozorován i u ostatních mezer zapsaných jakýmkoliv násobkem expoziční dávky.



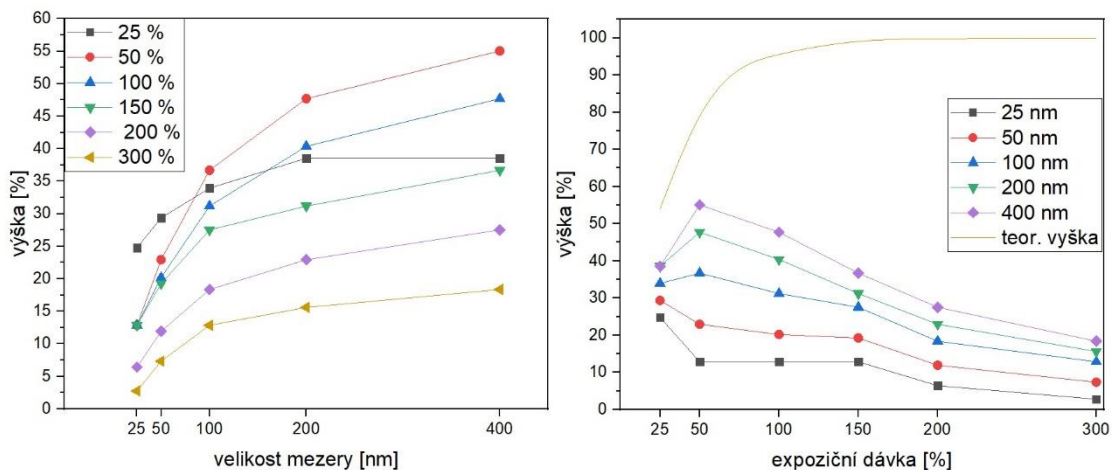
Graf 4.17: Hloubka mezery v závislosti na exponované šířce struktur (levý graf) a na expoziční dávce (pravý graf) zapsaných struktur při urychlovacím napětí 5 kV.

Na grafu 4.18 pro urychlovací napětí 10 kV můžeme pozorovat, že žádná mezera v oblastech přeexponování nebyla vyleptána úplně. Při porovnání teoretické zbytkové výšky vrstvy a výsledků uvedených v grafu 4.18 můžeme říci, že ani mezery naexponované základní a nižší expoziční dávkou nebyly plně vyleptány. Míra nedoleptání roste s rostoucí expoziční dávkou a s klesající šířkou vytvořené mezery. Můžeme pozorovat, že k nejmenšímu vyleptání dochází u nejmenší mezery při všech expozičních dávkách (viz pravý graf 4.18). Dále pozorujeme, že s rostoucí šířkou mezery roste i hloubka, do které je mezera vyleptána. Tyto data jsou ve shodě s teorií rozptylu elektronů, která byla popsána v kapitole 2.7.4 a vliv tohoto rozptylu elektronů na výšku připravených struktur diskutovaným v kapitole 4.8.



Graf 4.18: Hloubka mezery v závislosti na exponované šířce struktur (levý graf) a na expoziční dávce (pravý graf) zapsaných struktur při urychlovacím napětí 10 kV.

Výsledky tohoto testu pro urychlovací napětí 15 kV můžeme pozorovat na grafu 4.19. Opět můžeme pozorovat, že žádná z vytvořených mezer nebyla plně vyleptána, přičemž míra nedoleptání je ještě větší než u urychlovacího napětí 10 kV. Stejně jako u urychlovacího napětí 10 kV můžeme pozorovat, že s rostoucí velikostí mezery mezi naexponovanými oblastmi také roste hloubka mezery. Hloubky, kterých bylo dosaženo při urychlovacím napětí 15 kV, jsou menší než hloubky při 10 kV. To by odpovídalo většímu rozptylu, ke kterému dochází vlivem většího urychlovacího napětí (méně předané energie dle rovnice (22)) a většího množství elektronů při stejné procentuální expoziční dávce.

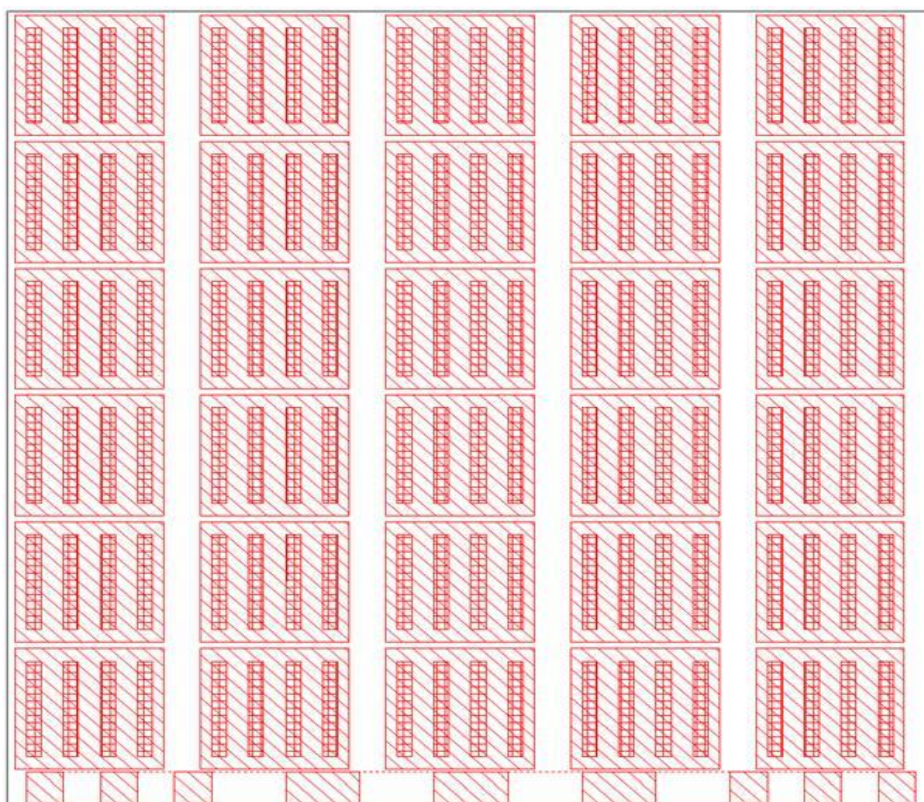


Graf 4.19: Hloubka mezery v závislosti na exponované šířce struktur (levý graf) a na expoziční dávce (pravý graf) zapsaných struktur při urychlovacím napětí 15 kV.

4.10 Rozptyl elektronů v materiálu

V kapitole 2.7.4 byl rozebrán rozptyl elektronů vlivem rostoucího urychlovacího napětí. Ve shodě s touto teoretickou kapitolou byly v kapitole 4.9 pozorovány zmenšující se hloubky vytvořených mezer. V kapitole 4.9 bylo pozorováno, že při urychlovacím napětí 5 kV a šířce mezery 400 nm nedochází ke snižování hloubky mezery v použitém rozsahu expozičních dávek. V této kapitole bude zkoumáno, zda nedochází ke zmenšování hloubky mezery vlivem většího množství dopadajících elektronů při výrazném přexponování.

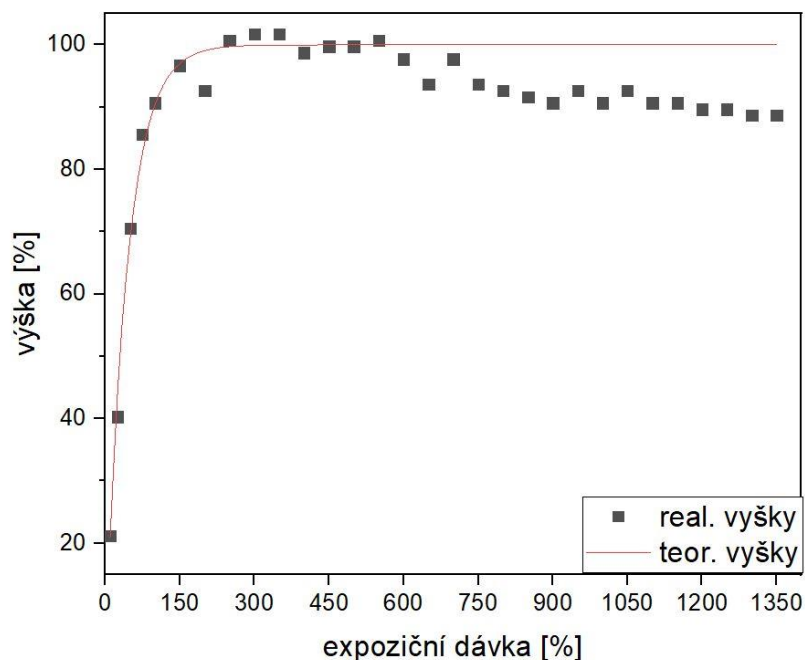
Pro studium tohoto trendu byly naexponovány obdélníková pole $5 \times 4 \mu\text{m}$, přičemž při expozici byly v poli vždy vytvořeny mezery o šířce 400 nm (obr. 4.7). Středky mezer v jednom poli byly od sebe vždy vzdáleny $1 \mu\text{m}$



Obr. 4.7: Schéma exponované matrice.

Na grafu 4.20 pozorujeme závislost hloubky vytvořené mezery (hloubky vztažené k nejhlubší měřené mezeře) na expoziční dávce. Nejdříve dochází k růstu hloubky mezery. Tento růst odpovídá průběhu klasické saturační křivky – tedy roste chemická odolnost tenkých vrstev. V případě, že by nedocházelo k rozšiřování struktury vlivem růstu expoziční dávky, neměla by se hloubka mezery měnit po dosažení saturace. Na grafu 4.20 však pozorujeme pokles hloubky mezery s rostoucí expoziční dávkou, což lze přisoudit růstu počtu rozptýlených

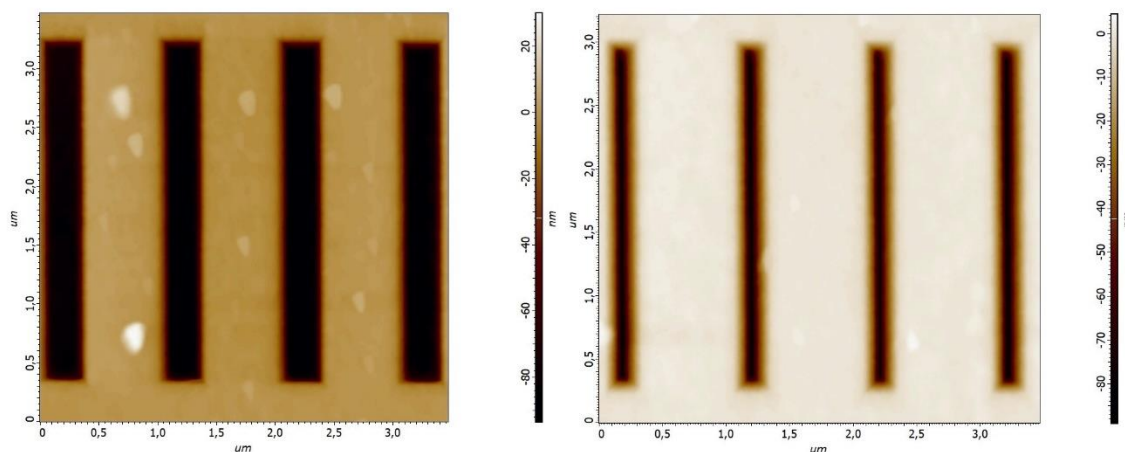
elektronů. Tento trend je taktéž patrný ze snímků pořízených mikroskopií atomárních sil. Tyto snímky budou zobrazeny na obr. 4.8. na levém snímku jsou vidět 400 nm mezery zapsané základní expoziční dávkou a na pravém obrázku jsou vidět mezery 400 nm zapsané 1350 % základní dávky což odpovídá expoziční dávce 6750 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.



Graf 4.20: Změna hloubky 400 nm mezery v závislosti na expoziční dávce při 5 kV.

550 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

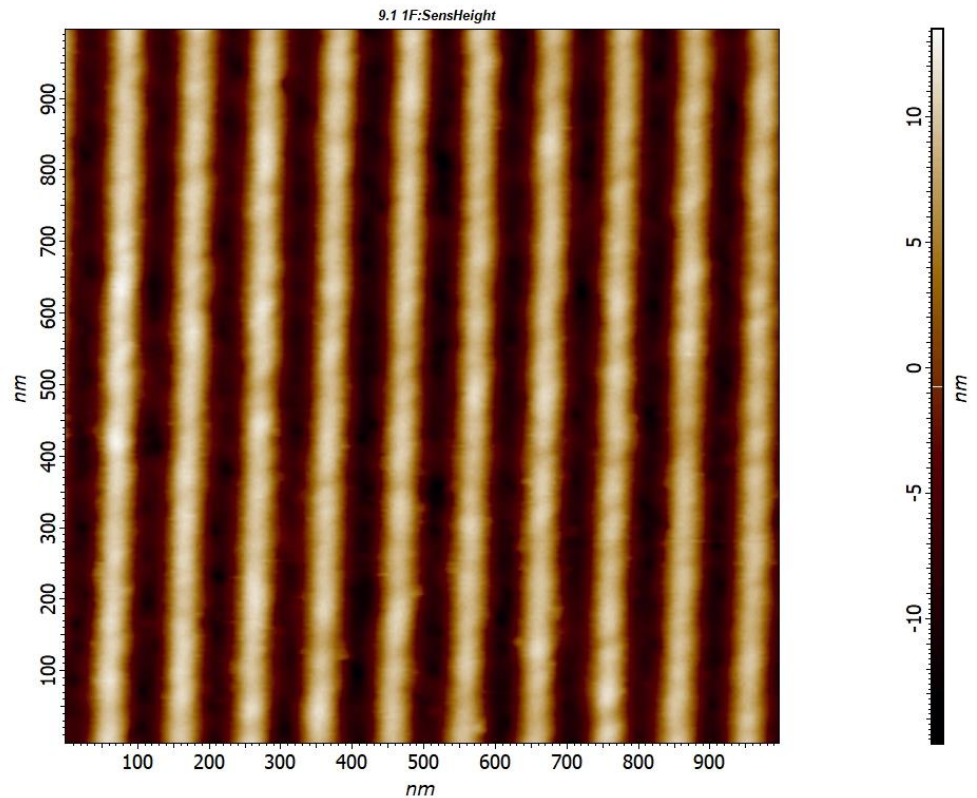
6750 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$



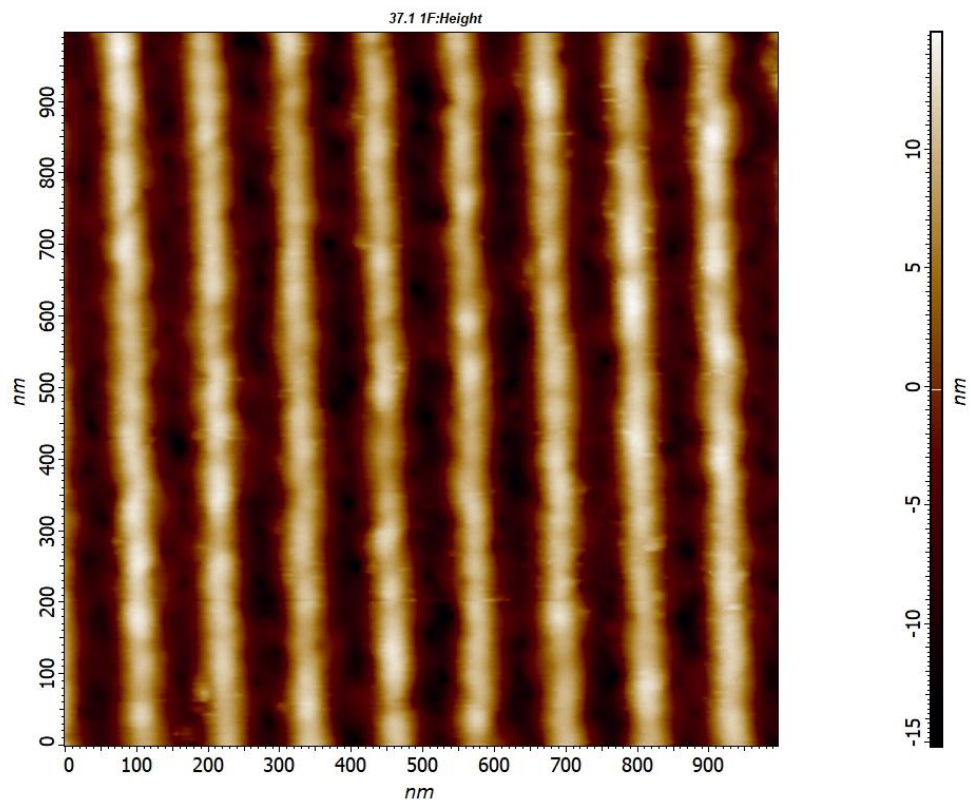
Obr. 4.8: Mezery 400 nm v oblasti exponované urychlovacím napětím 5 kV.

4.11 Zápis struktur metodou elektronové litografie

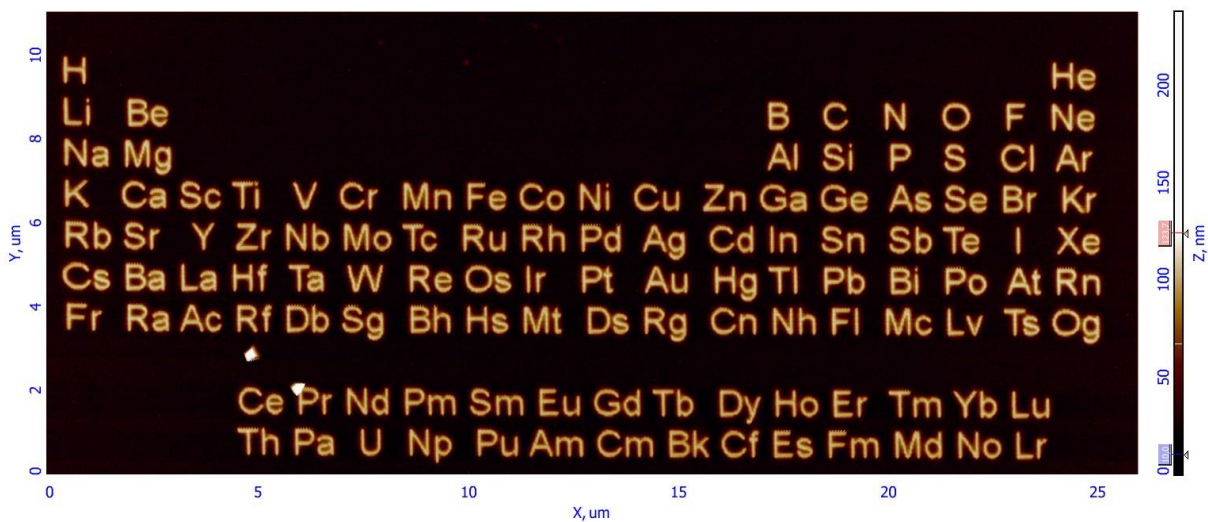
Na základě výše uvedených výsledků byly připraveny struktury (mřížky a neperiodické obrazce) při urychlovacím napětím 5 kV a expoziční dávkou $450 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, tyto parametry byly zvoleny z důvodu omezení rozptylu elektronů, který by zhoršil kvalitu zápisu. Na obr. 4.9 a 4.10 jsou znázorněny mřížky o periodě 100 nm (čára šířky 50 nm) a 120 nm (čára šířky 30 nm). Další připravené struktury jsou zobrazeny níže na obr. 4.11 a 4.12.



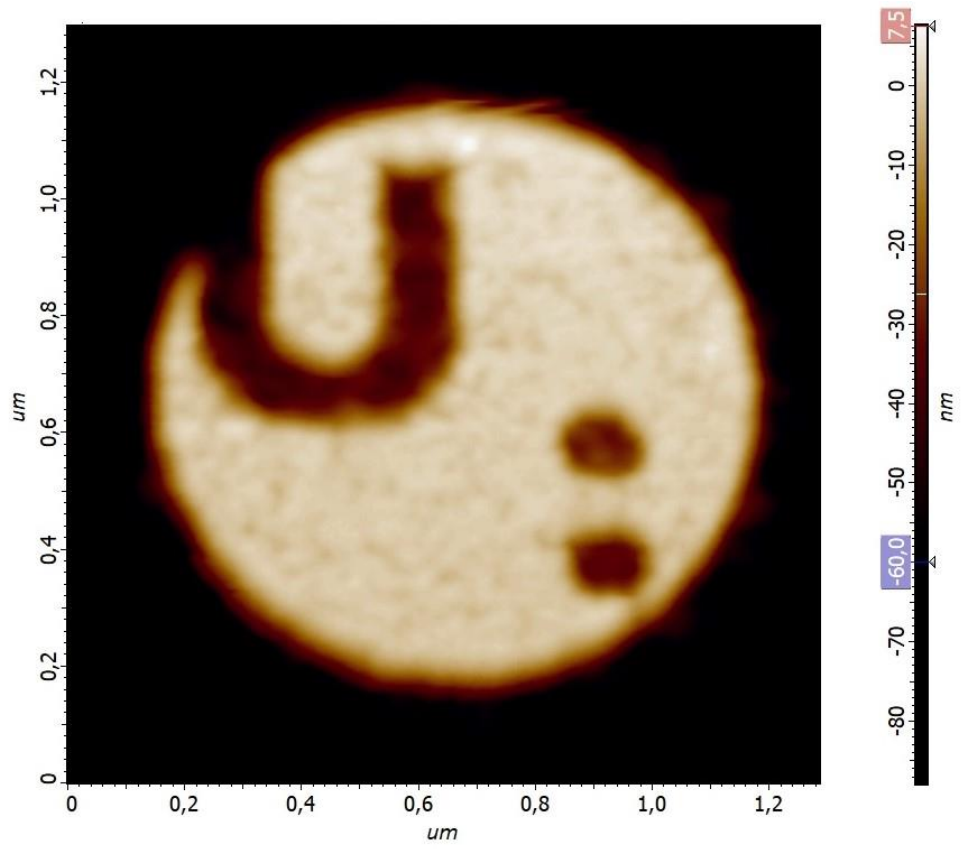
Obr. 4.9: AFM skenmřížky. Exponovaná šířka čáry 50 nm perioda mřížky 100 nm.



Obr. 4.10: AFM skenmřížky. šířka exponované čáry 30 nm perioda mřížky 120 nm



Obr. 4.11: Periodická soustava prvků o rozměrech 25x10 μm



Obr. 4.12: Logo univerzity Pardubice o rozměru 1 μm

5 Závěr

U vakuově napařených tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $As_{50}Se_{50}$ byly studovány optické parametry (index lomu a optická šířka zakázaného pásu), chemická odolnost a jejich změna vlivem expozice polychromatickým elektromagnetickým zářením a elektronovým svazkem. Dále byla studována struktura tohoto skla ve formě objemového skla, čerstvě připravené tenké vrstvy a po expozici polychromatickým elektromagnetickým zářením.

Z transmisních spekter tenkých vrstev složení $As_{50}Se_{50}$ bylo zjištěno, že vlivem expozice čerstvě připravených tenkých vrstev polychromatickým elektromagnetickým zářením dochází k nárůstu hodnoty indexu lomu při vlnové délce 1550 nm z hodnoty $\sim 2,65$ na hodnotu $\sim 2,8$. U šířky zakázaného pásu oproti tomu dochází k poklesu z hodnoty $\sim 1,89$ eV na $\sim 1,72$ eV, tedy dochází k fototmavnutí vzorku. Z měření kinetiky fotoindukovaných jevů bylo zjištěno, že ke změně optických parametrů z 99 % dochází během ~ 480 s expozice.

Kinetika leptání, potažmo chemická odolnost tenkých vrstev, byla zkoumána na ~ 500 nm tlustých tenkých vrstvách v leptací lázni 5% ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Bylo zjištěno, že vlivem expozice polychromatického elektromagnetického záření dochází ke zvyšování chemické odolnosti. Zvyšování chemické odolnosti vlivem expozice proběhne z 99 % během ~ 870 s. Tato doba je delší než doba potřebná k celkové změně optických parametrů vlivem expozice. To je možné přisoudit dalším fotoindukovaným změnám struktury, které již ovlivňují optické parametry jen nepatrně (změny již nejsou detekovatelné metodou analýzy optických parametrů použité v této práci). U vzorků exponovaných dobu kratší, než je ~ 870 s je pozorována nehomogenní rychlost leptání v celé tloušťce tenké vrstvy. Leptací rychlost roste s rostoucí odleptanou tloušťkou tenké vrstvy. Důvodem toho jeu je rychlejší změna struktury, a tedy i chemické odolnosti v horních částech tenké vrstvy díky absorpci elektromagnetického záření o kratších vlnových délkách, které mají malou penetrační hloubku. V horní části vrstvy dochází k plnému průběhu fotostrukturálních změn dříve.

Struktura chalkogenidového skla $As_{50}Se_{50}$ byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Bylo zjištěno, že v objemovém skle převládají polymerní pyramidální strukturální jednotky $AsSe_{3/2}$ a druhou nejčastěji vyskytující se strukturální jednotkou jsou uzavřené klece As_4Se_3 . Vakuovým napařením tenkých vrstev dochází k rozrušení polymerní sítě $AsSe_{3/2}$. V čerstvě připravených vakuově napařených tenkých vrstvách převládají klecové struktury As_4Se_3 a As_4Se_4 . Následnou expozicí polychromatickým elektromagnetickým

zářením dochází k rozpadu klecových struktur a k opětovné polymerizaci za tvorby pyramidálních struktur $\text{AsSe}_{3/2}$, což se projevuje výrazným nárůstem chemické odolnosti tenkých vrstev.

Tenké vrstvy složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ exponované pomocí elektronového svazku byly 100 nm tlusté a byly leptané v 2 % roztoku butylaminu v dimethylsulfoxidu. Obdobně jako u vrstev exponovaných elektromagnetickým zářením dochází i u vrstev exponovaných elektronovým svazkem k nárůstu chemické odolnosti. Vlivem nárůstu expoziční dávky dochází k růstu chemické odolnosti až do limitní hodnoty, což bylo měřeno pomocí AFM jako zbytková tloušťka vrstvy po odleptání neexponovaných oblastí vrstvy. Dalším zvyšováním expoziční dávky již nedochází ke změně chemické odolnosti. Při využití různých urychlovacích napětí bylo zjištěno, že při vyšších urychlovacích napětích roste expoziční dávka potřebná ke stejné změně chemické odolnosti u tenkých vrstev exponovaných při nižších urychlovacích napětích. Dále bylo zjištěno, že při vyšších urychlovacích napětích (20-30kV) klesá limitní zbytková tloušťka tenké vrstvy. To je možné vysvětlit vyšší energií expozičního svazku elektronů, který pravděpodobně strukturu materiálu zároveň částečně excituje a nedovoluje chalkogenidovému sklu dosáhnout struktury odpovídající nejvyšší chemické odolnosti.

Při leptání čar zapsaných stejnou expoziční dávkou (25-100% základní expoziční dávky) bylo pozorováno, že čáry o šířce desítek nanometrů mají menší zbytkovou výšku než čáry široké více než 100 nanometrů. Jedním z možných vysvětlení tohoto jevu je to, že dochází k výraznému oleptávání jejich hran, což má za následek snížení celkové výšky zapsané nanostruktury. Vliv oleptávání lze snížit zvýšením expoziční dávky. Při zvýšení expoziční dávky u urychlovacích napětí 10 a 15 kV však vyvstává problém s rozšiřováním spodních částí struktur, a tedy dochází ke snižování jejich výšek vlivem spojení základů struktur. U urychlovacího napětí 5 kV podobná deformace struktur nastává až při mnohonásobném překročení základní expoziční dávky. Toto rozšíření je způsobeno rozptylem elektronů v materiálu a zároveň zvýšeným množstvím elektronů, a tedy i větším energetickým působením elektronového svazku mimo cíleně exponované oblasti.

Nad rámec zadání této diplomové práce byly na základě získaných znalostí, připraveny mřížky o periodě 100 nm (šířka čáry 50 nm), 120 nm (šířka čáry 30 nm) a další neperiodické struktury.

6 Zdroje

1. FRUMAR, M. Chemie pevných látek. Pardubice: VŠCHT, 1992. ISBN 80-851-1341-4.
2. TANAKA, K.; SHIMAKAWA, K. Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials. New York: Springer Science Business Media, c2011. ISBN 978-1-4419-9509-4.
3. SHELBY, J. E. Introduction to glass science and technology. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2005. ISBN 08-540-4639-9.3.
4. FELTZ, A. Amorphous inorganic materials and glasses. New York: VCH, c1993. ISBN 15-608-1212-5.
5. CHEN, Y, H. PAN, S MU, Intermediate crystallization kinetics in Germanium-Tellurides. Acta Materialia. 2019, (164), 473-480.
6. WAGNER, T., FRUMAR M., VLCEK Mir., KASAP S.O., VLCEK Mil. The tailoring of the composition of Ag–As–Se amorphous films using optically-induced solid state reaction between Ag and $As_{30}Se_{70}$ films. 2001, (3), 497-501.
7. PALKA, K., JANCALEK J., SLANG S., GRINCO M., VLCEK M. Comparison of optical and chemical properties of thermally evaporated and spin-coated chalcogenide AsS thin films targeting electron beam lithography applications. Journal of Non-Crystalline Solids. 2019, (508), 7-14.
8. CHERN, G. C., LAUKS I. Spin-coated amorphous chalcogenide films. Journal of Applied Physics. 1982, (53), 6979-6982.
9. PALKA, K., SYROVY T., SCHRÖTER S., BRÜCKNER S., ROTHHARDT M., VLCEK M. Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating. Optical Materials Express. 2014, (4).
10. NOVAK, S., LIN P., LI Ch. Electro spray Deposition of Uniform Thickness $Ge_{23}Sb_7S_{70}$ and $As_{40}S_{60}$ Chalcogenide Glass Films. Journal of Visualized Experiments. 2016, (114). ISSN 1940-087X.

11. BASCHIR, L., OPRAN C., SAVASTRU D., MICLOS S., IOVU M.S. POPESCU A.A. ELLIPSOMETRIC INVESTIGATIONS OF $a\text{-As}_2\text{S}_3$ THIN FILMS OBTAINED BY RF MAGNETRON SPUTTERING. *Chalcogenide Letters*. 2018, (15), 199 - 205.
12. ALBARKATY, K. S., KUMI-BARIMAH E., CRAIG C., HEWAK D., JOSE G., CHANDRAPPAN J. Erbium-doped chalcogenide glass thin film on silicon using femtosecond pulsed laser with different deposition temperatures. *Applied Physics A*. 2019, (125).
13. MOCHALOV, L., LOGUNOV A., VOROTYNTSEV V. Structural and optical properties of As–Se–Te chalcogenide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Materials Research Express*. 2019, (6).
14. SLANG, S., BUZEK J., PALKA K., VLCEK M. Spectral dependence of photoinduced optical effects in $\text{As}_{40}\text{S}_{60-x}\text{Se}_x$ thin films. *Thin Solid Films*. 2016, (608), 8-15.
15. GLOCKER, D. A. Handbook of thin film process technology. Philadelphia: Institute of Physics Pub., c1995. ISBN 07-503-0529-0.
16. KOUDELKA L., Přednášky předmětu Speciální technologie zpracování materiálů. Univerzita Pardubice. c2017
17. OHRING, M. The materials science of thin films. Boston: Academic Press, c1992. ISBN 01-252-4990-X.
18. MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, c2010. ISBN 978-0-8155-2037-5.
19. KITTEL, Ch. Úvod do fyziky pevných látek: celostátní vysokoškolská učebnice pro stud. matem.-fyz. a přírodověd. fakult stud. oboru fyzika pevných látek. 5. Praha: Academia, c1985.
20. DANTANARAYANA G.H., ABDEL-MONEIM N., TANG Z. Refractive index dispersion of chalcogenide glasses for ultra-high numerical-aperture fiber for mid-infrared supercontinuum generation. Optical Society of America. c2014.
21. The Encyclopaedia Britannica: Reflection [online]. London: Encyclopaedia Britannica, c2016 [cit. 2019-03-05]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/reflection-physics>.
22. VIDOUREK A., TICHÝ T., VLČEK M. Blue shift of the gap in some Ge-S thin films induced by annealing. *Materials Letters*. 1997, (32), 241-245.

23. SERAPHIN, B. O. Optical properties of solids: new developments. New York: American Elsevier Pub. Co., c1976. ISBN 04-441-1005-4.
24. TAUC, J. ABSORPTION EDGE AND INTERNAL ELECTRIC FIELDS IN AMORPHOUS SEMICONDUCTORS. *Mat. Res. Bull.* 1970, (5), 721-730.
25. RAMÍREZ-MALO J.B., CORRALES C., MÁRQUEZ E., REYES J., FERNÁNDEZ-PEÑA J., VILLARES P., JIMÉNEZ-GARAY R. Optical properties of $As_{50}Se_{50}$ semiconducting glass films of non-uniform thickness deposited by thermal evaporation. *Materials Chemistry and Physics*. 1995, (40), 30-36.
26. SINGH, Jai. Optical properties of condensed matter and applications. Hoboken, NJ: John Wiley, c2006. ISBN 04-700-2192-6.
27. TICHÁ H., TICHÝ L., NAGELS P., SLEECKX E., CALLAERTS R. Temperature dependence of the optical gap in thin amorphous films of As_2S_3 , As_2Se_3 and other basic non-crystalline chalcogenides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2000, (61), 545-550.
28. FRUMAR M., VLČEK M., ČERNOŠEK Z., POLÁK Z., WÁGNER T. Photoinduced changes of the structure and physical properties of amorphous chalcogenides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, (213), 215-224.
29. KOVALSKIY A., NEILSON J.R., MILLER A.C., MILLER F.C., VLCEK M., JAIN H. Comparative study of electron- and photo-induced structural transformations on the surface of $As_{35}S_{65}$ amorphous thin films. *Thin Solid Films*. 2008, (516), 7511-7518.
30. LUKÁŠIK D., MACKO P. VICKERS HARDNESS NUMBER OF NEUTRON IRRADIATED CHALCOGENIDE Ge-S GLASSES. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1981, (44), 397-399.
31. GANJOO A., SHIMAKAWA K., KITANO K., DAVIS E.A. Transient photodarkening in amorphous chalcogenides. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2002, (219), 917-923.
32. LOGHINA L., PALKA K., BUZEK J., SLANG S., VLCEK M. Selective wet etching of amorphous As_2Se_3 thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015(430), 21-24.
33. KOLOBOV, A.V. Photo-induced metastability in amorphous semiconductors. Cambridge: Wiley-VCH, c2003. ISBN 35-274-0370-1.

34. POPESCU, M. Non-crystalline chalcogenides. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2000. ISBN 07-923-6648-4.
35. VLCEK M., EWEN P.J.S., WAGNER T. High efficiency diffraction gratings in As–S layers. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998, (227-230), 743-747.
36. JANICEK P., FUNKE S., THIESEN P.H., SLANG S., PALKA K., MISTRİK J., GRINCO M., VLCEK M. Electron beam induced changes in optical properties of glassy As₃₅S₆₅ chalcogenide thin films studied by imaging ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2018, (660), 759-765.
37. FREEMAN D., MADDEN S., LUTHER-DAVIES B. Fabrication of planar photonic crystals in a chalcogenide glass using a focused ion beam. *OPTICS EXPRESS*. 2005, (8).
38. VOYNAROVYCH I., SCHROETER S., POEHLMANN R., VLCEK M. Surface corrugating direct laser writing of microstructures in ternary chalcogenide films using a continuous-wave super-bandgap laser. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015, (48).
39. BORISOVA, Z. U. Glassy semiconductors. New York: Plenum Press, c1981. ISBN 03-064-0609-8.
40. PAN W.J., FURNISS D., ROWE H., MILLER C.A., LONI A., SEWELL P., BENSON T.M., SEDDON A.B. Fine embossing of chalcogenide glasses: First time submicron definition of surface embossed features. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007, (353), 1302-1306.
41. GOLDSTEIN, J. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists. 2nd ed. New York: Plenum Press, c1992. ISBN 03-064-4175-6.
42. DROUIN, D., COUTURE A., JOLY D., TASTET X., AIMEZ V., GAUVIN R. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. *Scanning*. 2007, (29), 92-101.
43. KOVALSKIY, A., CECH J., VLCEK M., WAITS Ch. M., DUBEY M., HEFFNER W. M., JAIN H. Chalcogenide glass e-beam and photoresists for ultrathin grayscale patterning. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. 2009, (8).
44. Flater E.E., Zacharakis-Jutz G.E., Dumba B.G., White I.A., Clifford C.A. Towards easy and reliable AFM tip shape determination using blind tip reconstruction. *Ultramicroscopy*. 2014, (146), 130-143.

45. VILLARRUBIA J.S. Algorithms for Scanned Probe Microscope Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1997, (102), 425-454.
46. WEMPLE S. H., DIDOMENICO M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *PHYSICAL REVIEW B*. 1970, (4), 1338-1351.
47. LOGHINA, L., PALKA K., BUZEK J., SLANG S., VLCEK M. Selective wet etching of amorphous As_2Se_3 thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, (430), 21-24.
48. SHIMAKAWA K., NAKAGAWA N., ITOH T. The origin of stretched exponential function in dynamic response of photodarkening in amorphous chalcogenides. *Applied Physics Letters*. 2009, (95).
49. SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1983, (16), 1214–1222.
50. MORI T., ONARI S., ARAI T. Raman Scattering in Amorphous As-Se System. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1980, (19), 1027-1031.
51. IOVU M.S., KAMITSOS E.I., VARSAMIS C.P.E. Raman spektra of $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$, $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ and $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ glasses doped with metals. 2004, (3), 286-289.
52. KOVANDA V., VLCEK M., JAIN H. Structure of As–Se and As–P–Se glasses studied by Raman spectroscopy. 2003, (326), 88-92.
53. NĚMEC, P., FRUMAR M. Photoinduced phenomena in As_4Se_3 amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*. 2008, (516), 8377-8380.