

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCA

2019

Bc. Jana Koubská

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Príprava a charakterizácia tenkých vrstiev systému Sn-S metódou spin
coating

Bc. Jana Koubská

Diplomová práca

2019

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jana Koubská**
Osobní číslo: **C17553**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Název tématu: **Příprava a charakterizace tenkých vrstev systému Sn-S
metodou spin coating**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování:

1. S využitím veškerých dostupných pramenů zpracujte literární rešerši zaměřenou na vlastnosti a využití amorfních chalcogenidových vrstev, metody jejich přípravy s důrazem na metodu spin-coating.
2. Syntetizujte vybrané prekurzory a metodou spin coating připravte tenké vrstvy systému Sn-S.
3. Vhodnými experimentálními technikami charakterizujte připravené vrstvy.
4. Výsledky analyzujte, diskutujte a vyvodte adekvátní závěry.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kálenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 27. února 2019

Prehlasujem:

Prehlasujem, že túto prácu som vypracovala samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som oboznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, hlavne so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o použití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tým, že pokiaľ dôjde k použitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o použití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená od mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do jej skutočnej výšky.

Súhlasím s prezenčným sprístupnením svojej práce v Univerzitnej knižnici Univerzity Pardubice.

V Pardubiciach dňa 10.05. 2019

.....

Jana Koubská

Diplomová práca vznikla za podpory projektu Modernizácie praktickej výuky a skvalitnenia praktických zručností v technicky zameraných študijných programoch, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačného programu Výskum, vývoj a vzdelávanie. Tento projekt je spolufinancovaný Európskou úniou.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



POĎAKOVANIE

Na tomto mieste by som rada vyjadrila vďačnosť vedúcemu práce prof. Ing. Petru Němcovi. Ph.D., za cenné rady, ochotu a trpezlivosť, ktoré mi venoval pri tejto diplomovej práci, Ing. Marekovi Bouškovi Ph.D. za konzultácie a praktické rady, ktoré mi poskytoval pri realizovaní experimentálnej časti tejto diplomovej práce.

Veľké poďakovanie tiež patrí všetkým mojím blízkym za ochotu podať pomocnú ruku v dobách môjho štúdia.

ANOTÁCIA

Táto diplomová práca sa zaoberá syntézou single source prekursorov ako organokovových chalkogenidov, ktoré sú použité pre prípravu amorfných chalkogenidových tenkých vrstiev.

V experimentálnej časti je popísaná príprava tenkých vrstiev metódou spin coating z roztokov organocínčitých chalkogenidov. Takto pripravené tenké vrstvy sú následne popísané a charakterizované.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

single source prekuzory, organokovy, tenké vrstvy, spin coating, chalkogenidy

TITLE

Preparation and characterization of thin films from Sn-S system by spin coating method.

ANNOTATION

This thesis deals with the synthesis of single source precursors as organometallic chalcogenides, which are used for preparation of amorphous chalcogenide thin films.

In the experimental part, the preparation of thin films by spin coating method from solutions of organotin chalcogenides is described. The films prepared in this way are subsequently described and characterized.

KEYWORDS

single source precursors, organometallics, thin films, spin coating, chalcogenides

Obsah

ZOZNAM OBRÁZKOV	11
ZOZNAM TABULIEK	14
ZOZNAM SCHÉM	15
ÚVOD	16
1. Teoretická časť	18
1.1. Chalkogenidy	18
1.2. Organokovové chalkogenidy	18
1.3. Amorfne vrstvy chalkogenidov	19
1.3.1. Vlastnosti amorfných vrstiev chalkogenidov	19
1.3.2. Využitie amorfných vrstiev chalkogenidov	20
1.3.2.1. Solárne články	20
1.3.2.2. Pamäte s fázovou zmenou (PCM)	21
2. Depozičné techniky nanášania tenkých vrstiev	23
2.1. Coating techniky nanášania tenkých vrstiev	24
2.1.1. Spin coating	24
2.1.2. Dip coating	30
2.1.3. Spray coating	30
2.2. Techniky prípravy tenkých vrstiev – fyzikálne	32
2.2.1. Naprašovanie	32
2.2.2. Naparovanie	33
2.3. Techniky prípravy tenkých vrstiev – chemické	35
2.3.1. PECVD	36
2.3.2. MOCVD	36
2.3.3. Sol – gel metódy	36
3. Metódy štúdia tenkých vrstiev	38

3.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia a Energiivo-disperzná rentgenová spektroskopia	38
3.1.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia	38
3.1.2. Energiivo disperzná rentgenová spektroskopia	41
3.2. Mikroskopia atomárnych síl	41
3.3. Spektrálna elipsometria	42
3.4. Rentgenová difrakčná analýza	43
3.5. Nukleárna magnetická rezonancia	44
4. Organokovové zlúčeniny	46
4.1. Organokovové chalkogenidy ako single source prekurzory pre prípravu chalkogenidových vrstiev	47
4.2. Single source prekurzory pre systémy tenkých filmov Sn-S-Se pripravené metódou spin coating	48
4.3. Single source prekurzory pre systémy tenkých filmov Sn-S pripravené metódou spin coating	50
5. Praktická časť	53
5.2. Použité substráty	55
5.3. Syntézy single source prekurzorov	56
5.3.1. Syntéza zlúčeniny 1: [NCNBuSn(μ-S)]₂	56
5.3.2. Syntéza zlúčeniny 2: [N(SiMe₃)₂Sn(μ-S)]₂	57
5.4. Príprava roztokov a depozícia tenkých vrstiev	58
6. Výsledky a diskusia	61
6.1. Tenké vrstvy deponované z roztokov zlúčeniny [NCNBuSn(μ-S)]₂	62
6.2. Tenké vrstvy deponované z roztokov zlúčeniny [N(SiMe₃)₂Sn(μ-S)]₂	65
7. Záver	81
8. POUŽITÁ LITERATÚRA	83
9. Zoznam použitých skratiek a symbolov	92

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1.: Princíp metódy spin coating, a) depozícia, b) rotácia a odstránenie prebytočného roztoku, c) homogenizácia, d) odparenie rozpúšťadla. ^[33]	25
Obrázok 2.: Závislosť hrúbky vrstvy na a) rýchlosti rotácie, b) čase otáčania. ^[34]	26
Obrázok 3.: Oplyvňovanie hrúbky tenkej vrstvy vzhľadom na a) rýchlosti rotácie, b) čase rotácie. ^[34]	26
Obrázok 4.: Priebeh rýchlosti počas tvorby tenkej vrstvy. ^[34]	27
Obrázok 5.: Vplyv koncentrácie a rýchlosti rotácie na konečnú hrúbku filmu vzniknutého z polyméru, ktorý bol rozpustený v toluéne, a) PS, b) PMMA. ^[26]	28
Obrázok 6.: Vplyv koncentrácie a rýchlosti rotácie na konečnú hrúbku vrstvy z PS, ktorý bol rozpustený v a) chloroforme, b) xyléne. ^[26]	29
Obrázok 7.: Chyby v homogenite tenkých vrstiev: a) bublinky, b) lúče, c) víri d) centrálny kruh, e) nehomogénna hrúbka alebo nepokryté miesta. ^[34]	29
Obrázok 8.: Princíp techniky dip coating, a) ponorenie substrátu do roztoku, b), c) vyťahovanie substrátu z roztoku, d) odparenie rozpúšťadla, e) stečenie prebytočného roztoku, odparenie rozpúšťadla. ^[32]	30
Obrázok 9.: Schematický princíp naprašovania. ^[42]	32
Obrázok 10.: Schematický princíp techniky naparovania. ^[44]	34
Obrázok 11.: Schematický princíp techník CVD. ^[4]	35
Obrázok 12.: Schéma prechodu sol-gel. ^[50]	37
Obrázok 13.: Konštrukcia SEM. ^[51]	39
Obrázok 14.: Interakcia elektrónov s preparátom. ^[53]	40
Obrázok 15.: Princíp metódy AFM. ^[57]	42
Obrázok 16.: Schéma jednoduchého elipsometra. ^[61]	43
Obrázok 17.: Konštrukcia rentgenového difraktometra. ^[63]	44
Obrázok 18.: Zjednodušené schéma NMR spektrometra. ^[64]	45
Obrázok 19 .: Typy single source prekursorov a) monoméne, b) diméne, c) triméne, d) tetraméne, e) kubické, f) heptaméne, kde M = Al, Ga; In, E = S, Se. ^[71, 72]	48
Obrázok 20.: Schematické vzorce single source prekursorov: a) a) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$, b) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnTe})_2(\mu\text{-S})]$, c) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnTe})_2(\mu\text{-Se})]$. ^[73]	49

Obrázok 21.: Snímky tenkých filmov systému Sn-S-Se získané z AFM a deponované z prekursoru $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$ pri podmienkach: a) voľné odparovanie, b) tvorba tenkej vrstvy spin coatingom pri 1 500 otáčok za minútu, c) tvorba tenkej vrstvy spin coatingom pri 2 500 otáčkach za minútu. ^[73]	50
Obrázok 22.: Schematické zobrazenie vzorcov intramolekulárne koordinovaných prekursorov: a) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn})_2(\mu\text{-S})]$, b) $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\text{SPh})]$, c) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S}))_2(\mu\text{-S}_5)]$. ^[74]	51
Obrázok 23.: Spin Coater SC 100.....	59
Obrázok 24.: Tenké vrstvy nadeponované na substráte a umiestnené na hliníkovej fólií.	60
Obrázok 25.: Zlúčeniny, ktoré boli použité pre depozíciu tenkých vrstiev: a) $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$, b) $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$	61
Obrázok 26.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/CH ₂ Cl ₂ (0,04 M) zlúčeniny $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) voľným odparovaním.....	63
Obrázok 27.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/CH ₂ Cl ₂ (0,15 M) zlúčeniny $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) voľným odparením.	64
Obrázok 28.: Graf spektrálnej závislosti Ψ na vlnovej dĺžke pre uhly dopadu 65°, 70° a 75°.	65
Obrázok 29.: Graf spektrálnej závislosti Δ na vlnovej dĺžke pre uhly dopadu 65°, 70° a 75°.	66
Obrázok 30.: Hodnoty indexu lomu v závislosti na vlnovej dĺžke získané elipsometrickým meraním pre Sn-S vrstvu s využitím prekursora $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ deponovaného z propylamínového roztoku (0,1 M) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 ot./min.	67
Obrázok 31.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku propylamínu (0,1 M) zlúčeniny $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) voľným odparením.....	68
Obrázok 32.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku propylamínu o koncentracii 0,1 M zlúčeniny $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu.....	69
Obrázok 33.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku propylamínu (0,03 M) zlúčeniny $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčiek za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 2000 ot./min. ...	70

Obrázok 34.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku propylamínu o koncentrácií 0,03 M zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu.....	71
Obrázok 35.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku propylamínu (0,17 M) zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčiek za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 2000 ot./min. ...	72
Obrázok 36.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku propylamínu o koncentrácií 0,17 M zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu.....	73
Obrázok 37.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/toluén (0,05 M) zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 500 ot./min., b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 ot./min.	74
Obrázok 38.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku PA/toluén o koncentrácií 0,05 M zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minút.....	75
Obrázok 39.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/toluén (0,015 M) zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 500 otáčok za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 ot./min.	76
Obrázok 40.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku PA/toluén o koncentrácií 0,015 M zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minút.....	77
Obrázok 41.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/toluén (0,023 M) zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 500 otáčok za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 ot./min.	78
Obrázok 42.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku PA/toluén o koncentrácií 0,023 M zlúčeniny $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minút.....	79
Obrázok 43.: Difraktogram vrstvy Sn-S pripravenej metódou spin coating s využitím prekursora $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ z propylamínového roztoku (0,1 M) pri rýchlosti rotácie 1 500 ot./min.	80

ZOZNAM TABULIEK

Tabuľka 1.: Príklady aplikácií tenkých vrstiev niektorých materiálov. ^[27]	23
Tabuľka 2.: Chemické zloženie tenkých vrstiev systému Sn-S-Se s použitím prekursoru $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$. ^[73]	49
Tabuľka 3.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekursoru $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku PA/ CH_2Cl_2 (0,04 M).	62
Tabuľka 4.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekursoru $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku PA/ CH_2Cl_2 (0,15 M).	63
Tabuľka 5.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekursoru $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku propylamínu (0,1 M).	68
Tabuľka 6.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekursoru $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku propylamínu (0,03 M).	69
Tabuľka 7.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S s využitím prekursoru $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku propylamínu (0,17 M).	71
Tabuľka 8.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S s využitím prekursoru $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku PA/toluén (0,05 M).	74
Tabuľka 9.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S s využitím prekursoru $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku PA/toluén (0,015 M).	75
Tabuľka 10.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S vrstiev s využitím prekursoru $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z roztoku PA/toluén (0,023 M).	77

ZOZNAM SCHÉM

Schéma 1.: Syntéza $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$	56
Schéma 2.: Syntéza $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$	57

ÚVOD

Za priekopníkov v oblasti syntézy zlúčenín na bázy organokovových chalkogenidov sú považovaní vedci Norman Davidson a Herbert C. Brown, ktorý už v roku 1942 dokázali syntetizovať zo zlúčenín Me_3Al a MeSH prvý umelo syntetizovaný organokovový chalkogenid dialkyhlinito-thiolátový komplex $[(\text{Me})_2\text{Al}(\text{SMe})]$.^[1] Ich nasledovateľmi vo vývoji organokovových chalkogenidov sa stali vedci G. E. Coates a R. A. Whitcombe, ktorí študovali problematiku dialkylovovo-thiolátových a fosfátových komplexov $[(\text{Me})_2\text{Ga}(\text{SMe})_2]$, $[(\text{Me})_2\text{In}(\text{SMe})_2]$, $[(\text{Me})_2\text{Tl}(\text{SMe})_2]$, $[(\text{Me})_2\text{M}(\text{S}_2\text{PMe}_2)]$, z ktorých neskôr dokázali odvodiť analogické zlúčeniny, ktoré vo svojej štruktúre viazali selén a tellúr.^[2]

Na konci 20. storočia, konkrétne v 80. a 90. rokoch sa začalo premýšľať o použití organokovových zlúčenín pre depozíciu tenkých vrstiev v polovodičovom priemysle. Zo začiatku vedci na tieto aplikácie študovali zlúčeniny III. skupiny periodickej sústavy ako SSP a materiály III. – V. skupiny periodickej sústavy. Po čase začali študovať materiály III. – VI. skupiny periodickej sústavy prvkov a následne na to začali svoju pozornosť zameriavať hlavne na materiály, ktoré sú označované ako organokovové chalkogenidy, ktoré vykazujú polovodičové vlastnosti. Sú to selenidy, sulfidy a teluridy, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú hlavne atómy hliníka a gália.^[3,4,5]

Sú známe rady metód, ktorými je možné deponovať tenké vrstvy na substrát. Tieto metódy rozdeľujeme do dvoch skupín. Prvou skupinou sú chemické metódy tvorby tenkých vrstiev a druhou skupinou sú fyzikálne spôsoby tvorby tenkých vrstiev. Medzi metódy, ktoré sú založené na chemických princípoch deponovania tenkých vrstiev zaraďujeme aj spin coating. Spin coating je metóda prípravy tenkých vrstiev, ktorá bola použitá ako metóda pre deponovanie tenkých vrstiev v praktickej časti tejto diplomovej práce. Rozdeleniu, popisu a charakterizácii techník pre tvorbu tenkých vrstiev je v tejto práci venovaná kapitola 2. Depozičné techniky nanášania tenkých vrstiev.

V súčasnosti sa veľká pozornosť upriamuje na vývoj a výskum tvorby tenkých vrstiev z tzv. SSP. Single source prekurzory sú zlúčeniny, ktoré sa vyznačujú tým, že v jednej molekule obsahujú všetky požadované prvky, tzn. že obsah daných prvkov a teda aj ich stechiometria sa dá ovplyvniť už pri syntéze daného single source prekurzoru. Single source prekurzory ako organokovové chalkogenidy pre prípravu amorfných chalkogenidových vrstiev sú v tejto diplomovej práci popísané a bližšie charakterizované v kapitole 4.1.

Hlavné oblasti aplikácií chalkogenidových tenkých vrstiev sú v dnešnej modernej spoločnosti solárna energetika, systémy s ukladaním informácií pre informačné technológie, infračervená optika, fotonika apod. Bližšie informácie o využití amorfných vrstiev chalkogenidov je možné nájsť v kapitole 1.3.2.

Súhrnne sa dá konštatovať, že v tejto diplomovej práci bola rozoberaná problematika súčasného trendu používania single source prekurzorov pre tvorbu amorfných chalkogenidových tenkých vrstiev. V tejto práci sú charakterizované rôzne metódy prípravy tenkých vrstiev so zameraním hlavne na metódu spin coating, ktorá je východnou metódou v praktickej časti tejto diplomovej práce. Cieľom tejto práce bolo pripraviť organokovové chalkogenidy, konkrétne organocínité sulfidy a ich propylaminové, dichlórmetánové a toluénové roztoky deponovať metódou spin coating a vzniknuté tenké vrstvy kvalitatívne a kvantitatívne charakterizovať.

1. Teoretická časť

1.1. Chalkogenidy

Chalkogenidy tvoria skupinu látok odvodených od chalkogénov, v ktorých síra, selén a tellúr vykazujú formálny oxidačný stav -II. Tieto zlúčeniny sa nazývajú sulfidy, selenidy a teluridy, kde S, Se a Te tvoria zlúčeniny s elektropozitívnejšími prvkami. Ich väzby s pozitívnejšími prvkami môžu vykazovať iónovo-kovalentný alebo kovalentný charakter. Výroba sulfidov, selenidov a teluridov s prechodnými kovmi sa výlučne obmedzuje iba na priamu syntézu.^[6]

1.2. Organokovové chalkogenidy

Za prvú syntetizovanú zlúčeninu na bázy organokovového chalkogenidu je považovaný dialkyhlinito-thiolátový komplex $[(\text{Me})_2\text{Al}(\text{SMe})]$. Tento organokovový chalkogenid v roku 1942 syntetizovali vedci Norman Davidson a Herbert C. Brown syntézou z Me_3Al a MeSH .^[1] Neskôr sa problematikou týchto látok zaoberali G. E. Coates a R. A. Whitcombe, ktorí sa zamerali na štúdium dialkylovovo-thiolátových a fosfátových komplexov $[(\text{Me})_2\text{Ga}(\text{SMe})]_2$, $[(\text{Me})_2\text{In}(\text{SMe})]_2$, $[(\text{Me})_2\text{Tl}(\text{SMe})]_2$, $[(\text{Me})_2\text{M}(\text{S}2\text{PMe}_2)]$ a z nich analogicky odvodených zlúčenín so selénom a tellúrom.^[2]

V 80. rokoch dvadsiateho storočia začali byť študované organokovové zlúčeniny III. skupiny periodickej sústavy ako SSP pre tvorbu tenkých vrstiev v polovodičovom priemysle a III – V materiály.^[3] V 90. rokoch minulého storočia sa výskum zameral na študovanie III – VI materiálov.^[4] Ďalej boli výrazne študované organokovové sulfidy, selenidy a teluridy, ktoré vo svojej molekule viažu hliník alebo gálium a vykazujú vlastnosti polovodičov.^[5]

Koncom 20. storočia boli položené základy pre výskum polovodičových materiálov na báze chalkogén-kov.^[4] Polovodičové materiály typu III-VI predstavujú možnú variantu pre povrchové chemické úpravy kovov, tzv. pasivačné vrstvy III-V alebo by mohli nahradiť II-VI materiály vo fotovoltaických a optoelektronických zariadeniach, fotodiodách alebo fotorezistoroch.^[7, 8, 9, 10]

Medzi organokovové chalkogenidy patria cínové chalkogenidy, ktoré sú dôležité binárne IV – VI polovodiče s nepriamym aj priamym optickým gapom.^[11]

1.3. Amorfné vrstvy chalkogenidov

1.3.1. Vlastnosti amorfných vrstiev chalkogenidov

Amorfné vrstvy chalkogenidov vykazujú isté špecifické vlastnosti. Medzi tieto vlastnosti patrí široká transparentnosť v IR oblasti (až do 12 a 16 μm pre sulfidy, resp. selenidy), nízke fonónové energie (približne 350 cm^{-1} pre sulfidy a 250 cm^{-1} pre selenidy), vysoké (ne)lineárne indexy lomov, fotosenzitivita atď.^[12]

Amorfné tenké vrstvy chalkogenidov, tvorené polovodičovými prvkami zo IV – VI skupiny SSP sa správajú ako polovodičové materiály, ktoré majú energiu optického pásma (E_g) medzi 1 a 3 eV (v prípade teluridov to môže byť aj pod 1 eV).^[13]

Rôzne druhy chalkogenidov a ich amorfné vrstvy vykazujú optické a elektrické vlastnosti, ktoré sú ovplyvniteľné elektromagnetickým žiarením, či elektrickým polom a tým vytvárajú pamäťové aj prahové spínače. Pamäťové klastre pracujú na rôznych bázach. Prvým spôsobom je fungovanie na bázy teluridov, druhým spôsobom je fungovanie na bázy elektrochemických elementov.^[14]

Na bázy teluridov fungujú CD, DVD, Blue-ray.^[14] Tieto pamäťové klastre, ktoré sú založené na bázy teluridov sú označované ako materiály fázovej premeny. Materiály fázovej premeny vykazujú rýchle a vratné prechody medzi amorfným a kryštalickým stavom pri vysokej teplote. Dva stavy zobrazujú kontrast odporu, ktorý sa využíva vo fázových pamäťových zariadeniach. Technicky najvýznamnejšia skupina materiálov pre fázové zmeny pozostáva zo zliatin Ge-Sb-Te.^[15]

Druhým spôsobom fungovania je na bázy elektrochemických elementov, ktoré sú tvorené tenkým filmom chalkogenidu, ktorý je dotovaný Ag^+ iónmi. Pod vplyvom elektrického poľa takéto druhy chalkogenidov, ktoré sú dotované striebornými iónmi tvoria whiskery elementárneho Ag, ktoré môžu byť zložené tak, že sú to neprchavé pamäťové klastre o vysokej

hustote. Tieto intenzívne foto-štruktúrne javy predstavujú pre vedcov zaujímavé objekty skúmania a sú základným kameňom pre rôzne spôsoby aplikácií.^[14]

1.3.2. Využitie amorfných vrstiev chalkogenidov

Amorfné tenké vrstvy na báze chalkogenidov vďaka svojim vlastnostiam sa uplatňujú v širokých oblastiach použitia. Tieto materiály sa využívajú v oblasti infračervenej optiky, vývoja počítačových pamätí novej generácie, fotoniky a aplikácií v medicíne alebo vo vojenských oblastiach.^[16, 17]

Polovodičové amorfné chalkogenidy sa v závislosti na ich špeciálnych vlastnostiach dajú použiť v aplikáciách ako sú napríklad: optické vlákna, senzory a detektory, zosilňovače svetla, vlnovody, pamäte s fázovou zmenou (DVD-RAM, Blue-ray, čipy PRAM), Xerox, v litografii s vysokým rozlíšením, pre absorpčné filmy pre fotovoltaiiku apod.^[18, 19]

Chalkogenidy, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú cínové molekuly zaradujeme medzi binárne IV-VI polovodiče.^[20] Tieto chalkogenidy majú veľké uplatnenie v rade mnohých potencionálnych aplikácií. Medzi budúce významné aplikácie patrí použitie chalkogenidov prvkov 14. skupiny v polovodičových a optoelektrických materiáloch alebo zariadeniach. V systémoch, ktoré by mohli byť použité na konverziu energie, fotovoltaike. Ďalej chalkogenidy, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú cín sa dajú použiť ako prekursorzy pre syntézu fotovoltaiických vrstiev.^[21]

1.3.2.1. Solárne články

V súčasnosti moderná civilizácia kladie veľký dôraz na ekologický dopad použitia nových technológií. Preto sa začali hľadať alternatívne zdroje energie. Medzi takéto zdroje energie patrí aj energia zo slnka. Solárne články sú zariadenia, ktoré konvertujú slnečnú energiu na elektrickú energiu. Solárne články alebo solárne batérie sú označované aj ako fotovoltaiické články.^[22] Nedávny zaznamenaný rozvoj po dopyte fotovoltaiických článkov spôsobil nedostatočné dodávky kremíka. V závislosti na tejto skutočnosti sa na trhu objavila medzera, ktorá bola vyplnená tenkovrstvými fotovoltaiickými modulmi na bázy amorfných vrstiev

chalkogenidov. Medzi solárne články na bázy chalkogenidov zaradujeme systémy: sulfid kadmia, telurid kadmia a meď-indium diselenid.^[23]

Historicky prvé tenké vrstvy chalkogenidov, ktoré boli použité v solárnych článkoch boli na bázy sulfidu kadmia (CdS) koncom 70. a začiatkom 80. rokoch minulého storočia. Rozšírenie takýchto typov solárnych článkov bolo neúspešné z dvoch príčin. Prvou príčinou bola nedostatočná stabilita týchto článkov, druhým dôvodom bolo vytlačenie týchto materiálov kremíkom.^[23]

Nasledovala technológia výroby solárnych článkov na bázy teluridu kadmia (CdTe) vďaka problémom s toxicitou kadmia bola po čase opustená vzhľadom na negatívny environmentálnych dopad tejto výroby.^[23]

Vo výrobe solárnych článkov z polykryštalických vrstiev chalkogenidov s efektívnosťou 19,5 % sa za špičku v danom obore považuje technológia meď-indium diselenid (CIS). Nanešťastie táto efektívnosť bola dosiahnutá iba v laboratórnej miere pri malých solárnych článkoch. V súčasnosti sa táto efektívnosť, teda 19,5 % nedá dosiahnuť v priemyselnej miere. Ďalším problémom technológie CIS je jeden z dostupných zdrojov. Momentálne by všetky známe zdroje india pokryli iba potrebu pre výrobu solárnych článkov, ale už by ložiská india nepokryli dopyt india pre iné aplikácie.^[23]

1.3.2.2. Pamäte s fázovou zmenou (PCM)

Využitie amorfnej až kryštalickej fázovej premeny chalkogenidov pre technológiu elektronickej pamäte je skúmaná vedcami už radu rokov. Pokrok vo využití týchto konceptov pamäte zmien fázy (PCM) vo výrobe nových technológií materiálov a zariadení podnietili vznik novodobých pamäťových technológií ako sú napríklad Flash.^[24]

Pre modernú spoločnosť je v súčasnosti veľmi dôležité zaznamenávanie a ukladanie dát a informácií na rôzne pamäťové zariadenia. Medzi hlavné požiadavky, ktoré sú na tieto pamäťové zariadenia kladené patrí: vysoká rýchlosť ukladania daných dát a informácií a miniaturizácia rozmerov daných pamäťových zariadení a súčiastok.^[25]

V súčasnej dobe sú na trhoch komerčne dostupné dva typy pamäťových médií, ktoré tieto dve hlavné požiadavky spĺňajú. Prvým typom sú tzv. optické pamäťové médiá: CD, DVD,

Blu-ray. Druhým typom sú tzv. elektrické pamäťové médiá: PC-RAM. Tieto dva komerčne dostupné typy pamäťových médií musia okrem dvoch základných kritérií spĺňať ešte ďalšie požiadavky ako sú: cyklovateľnosť, vysoký kontrast odrazivosti, dlhodobá stabilita a rýchla kryštalizácia.^[25]

Pre dané aplikácie sa využívajú fázovo meniteľné materiály (PCM). Princípom týchto PCM materiálov je reverzibilne prepínanie medzi amorfnou a kryštalickou fázou, pričom každá fáza sa odlišuje fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré sú charakteristické pre daný skupenský stav.^[25]

Typy pamäťových médií sa líšia v spôsobe prepínania a čítania informácií a dát. Pri optických pamäťových médiách sa toto prepínanie a čítanie uskutočňuje pomocou laserového impulzu s premenlivým výkonom a trvaním. Pri elektrických pamäťových médiách sa toto prepínanie a čítanie informácií a dát uskutočňuje prostredníctvom premenlivých prúdových impulzov.^[25]

Takmer všetky známe materiály vrátane izolátorov, polovodičov a kovov môžu existovať v amorfnej aj kryštalickej fáze. Nanešťastie veľmi malý zlomok z týchto materiálov je použiteľný v technológii ukladania dát PCM. Hlavný dôvod prečo všetky tieto druhy materiálov nemôžu byť použiteľné ako pamäťové médiá PCM je, že nemajú všetky vlastnosti, ktoré sú potrebné pre ukladanie dát. Napriek tomu, že technológia PCM bola charakterizovaná už v 60. rokoch 20. storočia technologický úspech technológie PCM na základe materiálov fázovej zmeny prišiel až o niekoľko rokov potom. Úspech týchto materiálov fázovej zmeny úzko súvisel s objavením materiálov novej triedy, ktoré splnili všetky požiadavky na túto technológiu. Medzi tieto materiály novej triedy patria systémy Ge-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te, In-Sb-Te.^[24]

2. Depozičné techniky nanášania tenkých vrstiev

Tenké vrstvy definujeme ako vrstvy s hrúbkou v rádoch stotín až jednotiek mikrometrov. Za tenké vrstvy potom pokladáme vrstvy s hrúbkou väčšou než je 200 nanometrov. Vrstvy, ktoré vykazujú hrúbku menšiu než je 200 nanometrov potom nazývame ultratenké vrstvy.^[26] Niektoré príklady materiálov tenkých vrstiev a ich aplikácií uvádza tabuľka 1.^[27]

Tenká vrstva	Aplikácia
Al_2O_3	Ochranné nátery, ktoré bránia oxidácií materiálov.
AlN	Integrované obvody s vysokým výkonom a akustické prístroje.
C (diamant)	Rezné nástroje a povlaky odolné voči odreniu. Odvody tepla v laserových diódach a optické prvky.
CeO_2	Optické vrstvy.
SiO_2	Optické vlnovody.
TiN	Redukcia trenia.
GaN	LED

Tabuľka 1.: Príklady aplikácií tenkých vrstiev niektorých materiálov.^[27]

Tenké vrstvy sa dajú pripravovať širokou škálou techník. Tieto techniky prípravy tenkých vrstiev vychádzajú z fyzikálnych alebo chemických zákonitostí. Medzi fyzikálne techniky prípravy tenkých vrstiev zaradujeme napríklad PVD (Physical Vapour Deposition), ktoré sú bližšie definované v kapitole 2.2. v tejto diplomovej práci. Chemických zákonitostí nanášania tenkých vrstiev sa využíva pri technikách CVD (Chemical Vapour Deposition), ktoré sú bližšie definované v kapitole 2.3. alebo pri coating technikách.

Isté odlišnosti v depozičných technikách sú spôsobené nielen fyzikálnymi alebo chemickými zákonitosťami, ktorých sa pri depoziáciách využíva, ale aj vytvorenými pracovnými podmienkami ako sú teplota alebo prostredie, v ktorom je samotná depoziácia tenkej vrstvy realizovaná. Fyzikálne techniky PVD prebiehajú pri teplotách v rádoch stoviek stupňov celzia. Pre chemické techniky CVD je potrebné omnoho vyšších teplôt v rádoch tisícov stupňov celzia. Nanášanie tenkých vrstiev coating technikami môže byť realizované už pri laboratórnych teplotách. Techniky PVD a CVD vyžadujú, aby depoziácia tenkej vrstvy prebiehala vo vákuu alebo zníženom tlaku.

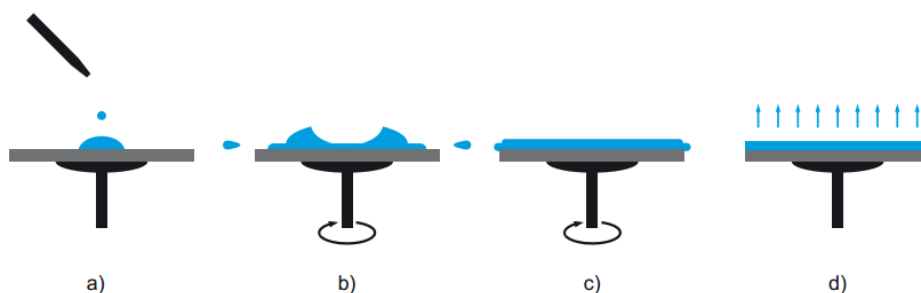
Každá z týchto techník môže vykazovať rôzne variácie. Napríklad sa môže jednať o vákuové naparovanie či naprašovanie vo fyzikálnych PVD technikách, pre chemickú techniku CVD napríklad existuje plazmou iniciované CVD (PECVD) alebo organokovová CVD (MOCVD). Do coating techník môžeme začleniť spin coating, dip coating alebo spray coating.^[28, 29, 30, 31]

2.1. Coating techniky nanášania tenkých vrstiev

2.1.1. Spin coating

Spin coating je technika prípravy tenkých vrstiev, ktorá bola využívaná na deponovanie tenkých vrstiev v experimentálnej časti tejto diplomovej práci.

V technike spin coating je prekursor rozpustený vo vhodnom rozpúšťadle a nanášaný na vhodný substrát, kde jeho následnou rotáciou a pôsobením odstredivej sily dôjde k homogenizácii vrstvy. Vzhľadom na to, že dané rozpúšťadlo je prchavé dochádza k jeho uvoľneniu a tvorby tenkej vrstvy, ktorá už neobsahuje rozpúšťadlo. Tento proces tvorby tenkej vrstvy a jeho fázy sú znázornené na obrázku 1. Vo fázy (a) dochádza k nanášaniu roztoku na predom očistený a vysušený substrát. Potom následne dochádza k rotácii substrátu s roztokom až niekoľko tisíc otáčok za minútu, týmto dochádza k uvoľneniu prebytočného množstva roztoku z vrstvy (b) za tvorby homogénnej tenkej vrstvy (c). V konečnej fázy (d) dochádza k odpareniu prchavého rozpúšťadla.^[32]

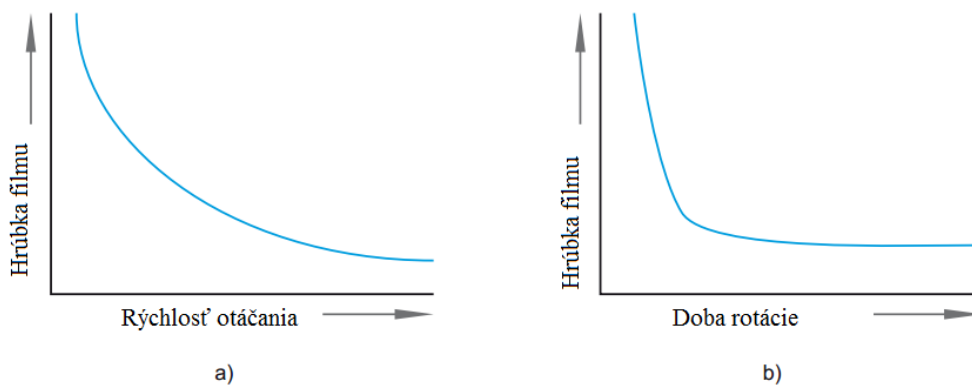


Obrázok 1.: Princíp metódy spin coating, a) depozícia, b) rotácia a odstránenie prebytočného roztoku, c) homogenizácia, d) odparenie rozpúšťadla.^[33]

Vytvorená tenká vrstva spin coatingom vykazuje určité vlastnosti, ktoré závisia na rôznych činiteľoch, ako sú: koncentrácia prekursoru v rozpúšťadle, prechavosť rozpúšťadla, povrchové napätie roztoku a jeho viskozita, doba a rýchlosť otáčok, teplota a mnoho ďalších.^[34]

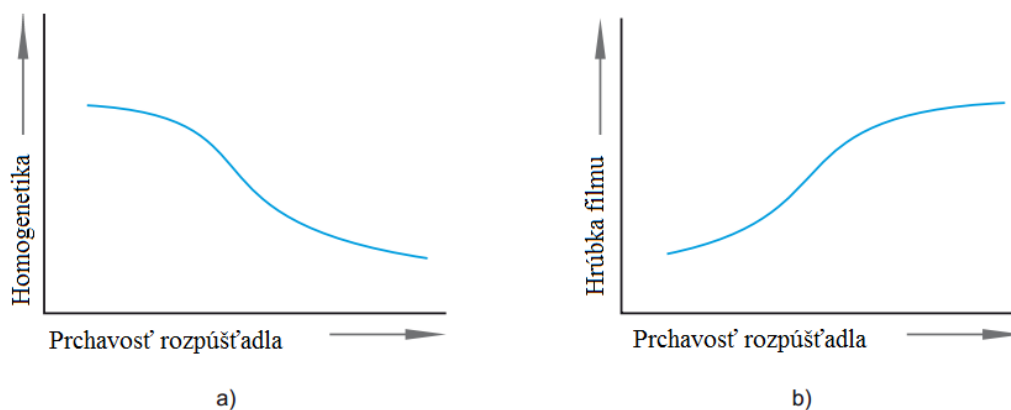
Vzhľadom na rýchlosť rotácie počas nanášania na substrát rozoznávame statický a dynamický postup. Tieto postupy sa od seba odlišujú rotáciou substrátu pri depozícií vrstvy. Pri statickom postupe prebieha nanášanie na nerotujúci podklad, na rozdiel od dynamického postupu. Pri dynamickom postupe je roztok nanášaný na substrát, ktorý rotuje pri pomerne nízkych otáčkach (cca 500 ot./min.).^[34]

Konečnú hrúbku tenkej vrstvy ovplyvňujú dva hlavné faktory: čas otáčania a rýchlosť rotácie (počiatočné podmienky, rýchlosť vlastného nanášania, brzdenie). Ako ukazuje obrázok 2, tak pri splnení podmienky spomenutej vyššie dochádza pri vysokých otáčkach (obrázok 2a) a dlhšieho času otáčania (obrázok 2b) k tvorbe tenších vrstiev.^[34]



Obrázok 2.: Závislosť hrúbky vrstvy na a) rýchlosti rotácie, b) čase otáčania.^[34]

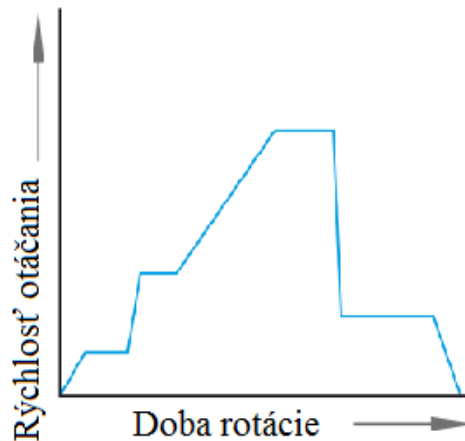
Vzhľadom na to, že na konečnú hrúbku tenkej vrstvy má značný vplyv aj prchavosť rozpúšťadla je nutné zvoliť čas a rýchlosť rotácie v závislosti na vlastnosti rozpúšťadla, ktoré sa začína odparovať už počas depozície. Obrázok 3 ukazuje závislosť rýchlosti odparovania rozpúšťadla na homogenitu vrstvy (obrázok 3a) a hrúbku tenkej vrstvy (obrázok 3b).^[34]



Obrázok 3.: Ovplynňovanie hrúbky tenkej vrstvy vzhľadom na a) rýchlosti rotácie, b) čase rotácie.^[34]

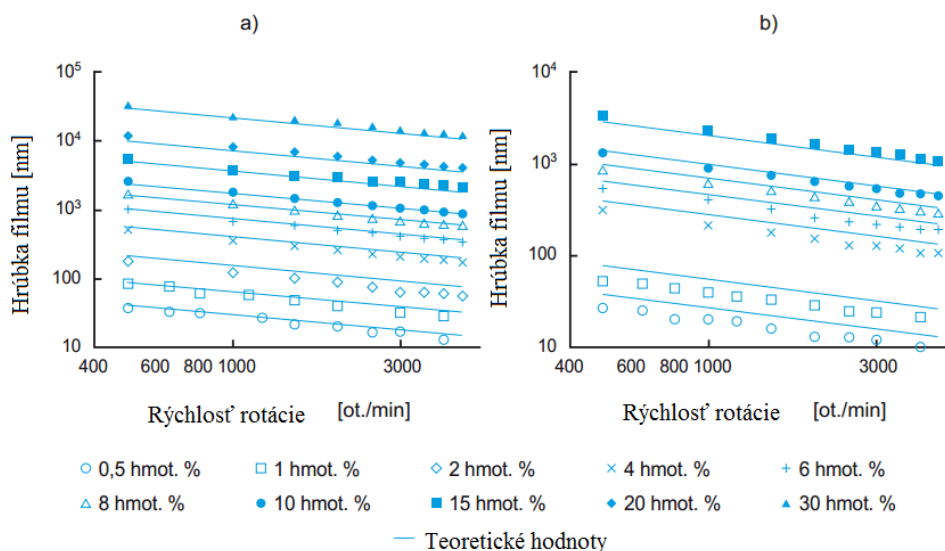
Moderné prístroje na spin coating poskytujú voľbu selektívne nastaviť rýchlosť otáčok depozície v rôznych časoch. To znamená, že sa nemusí jednať iba o nanášanie tenkej vrstvy

v čase 30 sekúnd pri rýchlosti otáčania 1 500 otáčok za jednu minútu. Teoreticky možný priebeh rýchlosti rotácie v rozdielnych etapách vzniku tenkej vrstvy je demonštrovaný na obrázku 4.^[34]



Obrázok 4.: Priebeh rýchlosti počas tvorby tenkej vrstvy.^[34]

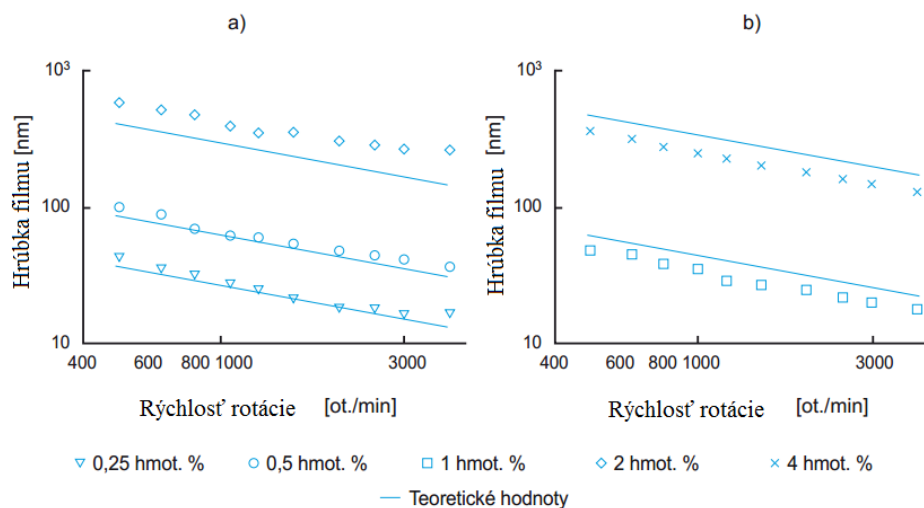
Štúdiom týchto závislostí sa zaoberali D. B. Hall, P. Uuderhill a J. M. Torkelson.^[26] V ich výskume používali dva druhy polymérov, konkrétne polystyrén (PS) a polymethylmethakrylát (PMMA) a ako rozpúšťadlá boli použité toluén, chloroform a xylén v koncentráciách 0,25 až 30 hmot. %. Nasledovalo nanášanie daných roztokov pri rozdielnych rýchlostiach otáčania od 500 do 4 500 otáčok za 60 sekúnd. Na obrázku 5 sú vyobrazené tieto vplyvy koncentrácie a rýchlosti rotácie na konečnú hrúbku tenkej vrstvy PS (obrázok 5a) a PMMA (obrázok 5b), ktoré boli rozpustené v toluéne. Vďaka príslušným výsledkom bola dokázaná lineárna závislosť klesajúcej hrúbky vrstvy filmu so vzrastajúcou rýchlosťou otáčania a súčasne sa zistilo, že filmy vytvorené z PS sú tenšie, než filmy vytvorené z PMMA aj keď PS vykazuje vyššiu strednú molekulovú hmotnosť (PS: $M_n = 80\,000$, PMMA: $M_n = 50\,000$).



Obrázok 5.: Vplyv koncentrácie a rýchlosti rotácie na konečnú hrúbku filmu vzniknutého z polyméru, ktorý bol rozpustený v toluéne, a) PS, b) PMMA.^[26]

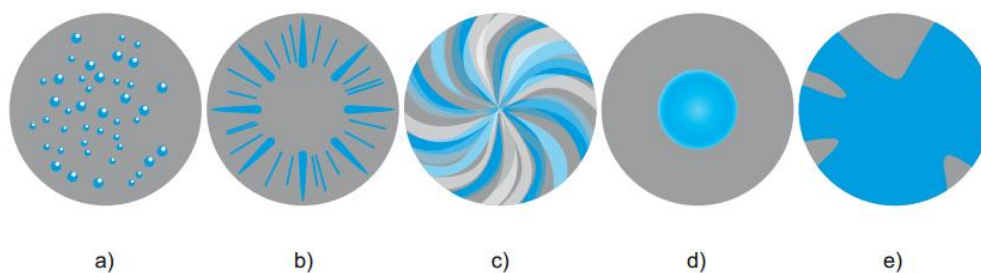
Časť pokusu sa zaoberala aj výpočtom teoretických hodnôt hrúbok tenkých vrstiev a ich porovnaním s nameranými výsledkami. Tieto teoretické hodnoty sú tiež súčasťou grafu. Pri PS a PMMA, ktoré boli rozpustené v toluéne nedošlo k veľkej odchýlke medzi teoretickými a nameranými hodnotami.

Obrázok 6 demonštruje tenké vrstvy polystyrénu. V tomto prípade bol PS rozpustený najskôr v chloroforme (obrázok 6a) a potom v xyléne (obrázok 6b). Opäť bola sledovaná klesajúca lineárna závislosť so vzrastajúcou rýchlosťou otáčania a minimálne odchýlky filmov pri porovnaní s teoretickými hodnotami. Súčasne sa zistilo, že prchavejší chloroform vytvára hrubšie vrstvy polyméru.



Obrázok 6.: Vplyv koncentrácie a rýchlosti rotácie na konečnú hrúbku vrstvy z PS, ktorý bol rozpustený v a) chloroforme, b) xyléne.^[26]

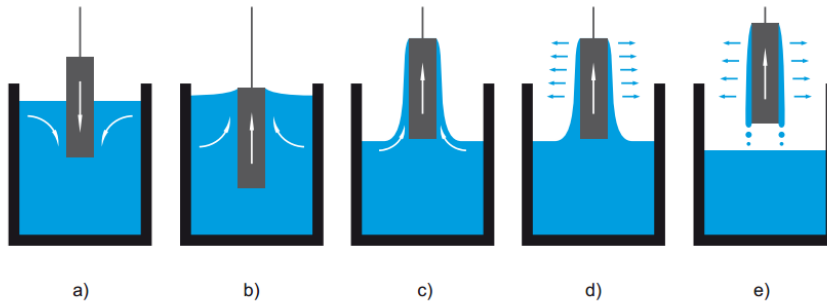
Ako bolo spomínané vyššie, kvalitu konečnej tenkej vrstvy ovplyvňuje mnoho činiteľov, ktoré pri procese tvorby tenkej vrstvy metódou spin coating spôsobujú radu problémov a tým teda sa kvalita danej tenkej vrstvy podstatne znižuje. Medzi tieto chyby zaraďujeme napríklad tvorenie bubliniek, lúčov, vírov a podobne. Tieto chyby v homogenite tenkých vrstiev ukazuje obrázok 7.^[34]



Obrázok 7.: Chyby v homogenite tenkých vrstiev: a) bublinky, b) lúče, c) víri d) centrálny kruh, e) nehomogénna hrúbka alebo nepokryté miesta.^[34]

2.1.2. Dip coating

Dip coating je jedna z coating techník, kedy sa tenká vrstva vytvorí na substráte tak, že daný substrát sa ponorí do roztoku, potom dochádza k vytiahnutiu substrátu z roztoku a k odpareniu rozpúšťadla. Princíp tejto techniky je popísaný na obrázku 8.^[32]



Obrázok 8.: Princíp techniky dip coating, a) ponorenie substrátu do roztoku, b), c) vyťahovanie substrátu z roztoku, d) odparenie rozpúšťadla, e) stečenie prebytočného roztoku, odparenie rozpúšťadla.^[32]

Počas vyťahovania substrátu z rozpúšťadla, roztok z povrchu substrátu steká. Kvôli vytvoreniu homogénnej tenkej vrstvy tu musí byť vytvorená rovnováha medzi rýchlosťou vyťahovania substrátu z roztoku a činiteľmi ako sú viskozita, povrchové napätie, prchavosť rozpúšťadla alebo okolitá teplota, poprípade prúdenie vzduchu. Táto technika však vykazuje radu výhod ako napríklad schopnosť nanášania tenkých vrstiev obojstranne alebo deponovanie na profilované substráty.^[32]

2.1.3. Spray coating

Ďalšou technikou, ktorú zaraďujeme medzi coating techniky je technika spray coating. Deponovanie tenkých vrstiev touto metódou je pomerne veľmi jednoduché. Princípom techniky spray coatingu je nanášanie tenkého filmu pomocou trysky. Z tejto trysky vďaka stlačenému

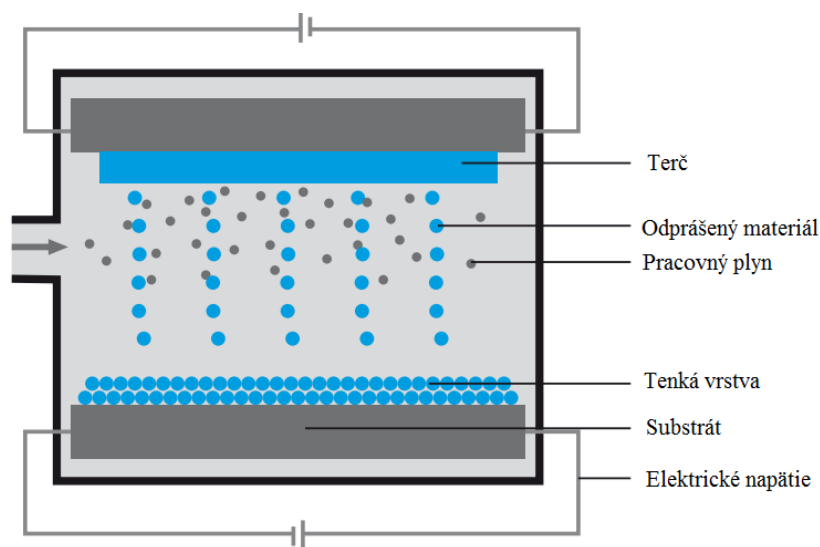
vzduchu môže byť nanášaný roztok, ktorý obsahuje prekurzor v smere k substrátu. Výhodou spray coatingu je, že roztok môže byť nanášaný za tepla aj za studena a táto technika je schopná deponovať tenké vrstvy aj na nerovné povrchy.^[35] Technika nanášania tenkých vrstiev pomocou Spray coatingu je využívaná u tzv. inkjetovej (atramentovej, tryskovej) digitálnej tlačiarenskej techniky.^[36]

2.2. Techniky prípravy tenkých vrstiev – fyzikálne

Medzi fyzikálne techniky prípravy tenkých vrstiev patria metódy, ktoré sa označujú skratkou PVD. Tieto metódy prebiehajú cez plynnú fázu. Táto plynná fáza je deponovaná na substrát. Dej, ktorý sa odohráva na substráte je charakterizovaný ako kondenzácia par na substrát. Modifikáciami techník PVD je napríklad naprašovanie a naparovanie.^[37, 38, 39, 40]

2.2.1. Naprašovanie

Túto techniku zaraďujeme medzi fyzikálne metódy prípravy tenkých vrstiev. Pri tejto technike substrát vystupuje ako anóda a východiskový materiál (tzv. terčik) preberá úlohu katódy. Princíp metódy (Obr. 9) spočíva v tom, že pôsobením elektrického poľa dochádza k ionizácii pracovného plynu (napríklad argón) $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+$, ktorý následne dopadá na vrchnú stranu terčika. Ióny Ar^+ vyvolávajú odprášenie materiálu a jeho následnú depozíciu účinkom elektrického poľa v smere k substrátu, kde dochádza po kondenzácii plynu k tvorbe tenkej vrstvy.^[40, 41]



Obrázok 9.: Schematický princíp naprašovania.^[42]

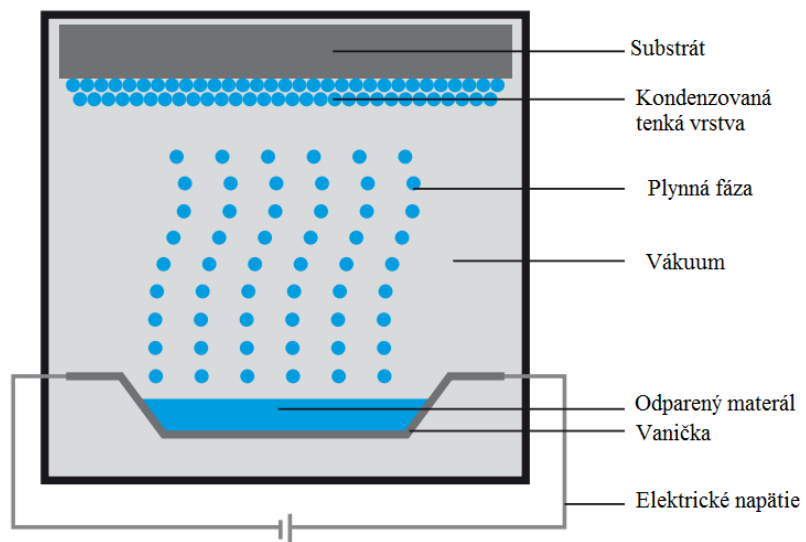
Ďalšou variantou naprašovania je tzv. magnetronové naprašovanie. Pri magnetronovom naprašovaní sa v bezprostrednej vzdialenosti od katódy nachádza okrem elektrického poľa ešte aj magnetické pole. Vložené magnetické pole uľahčuje ionizáciu pracovného plynu, čím rastie hustota iónov ionizovaného plynu v priestore nad katódou čoho dôsledkom dochádza k účinnejšiemu rozprášeniu terčika.^[38, 40]

2.2.2. Naparovanie

Ďalej medzi fyzikálne metódy prípravy tenkých vrstiev patrí naparovanie. Princípom naparovania je že vplyvom tepelného ohrevu materiálu dochádza k splynutiu tohto materiálu, ktorý je vo vákuu prenášaný na substrát. Na substráte dochádza kondenzáciou plynného stavu daného materiálu k vzniku tenkého filmu. Vznik plynného stavu materiálu môže byť iniciovaný rôznymi spôsobmi. Týmito spôsobmi môže byť napríklad: odporový ohrev, laser, elektrónový zväzok (EBPVD - Electron Beam Physical Vapor Deposition) a mnohé ďalšie.^[38]

Princíp naparovania je schematicky znázornený na obrázku 10. Na tomto obrázku je zobrazené naparovanie v komore za pomoci vákuua a vznik daných tenkých vrstiev z par.

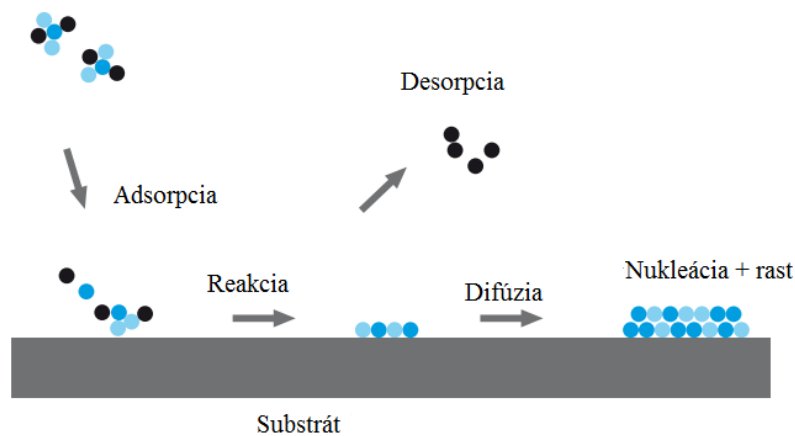
Existujú rôzne variácie tejto schémy, napríklad úchop môže byť pre viac substrátov, ďalej môže byť využitej rotácie substrátu počas tvorby tenkého filmu kvôli zvýšeniu homogenity novo vznikajúcej vrstvy.^[43]



Obrázok 10.: Schematický princíp techniky naparovania.^[44]

2.3. Techniky prípravy tenkých vrstiev – chemické

Kapitola 2.3. bude venovaná chemickým metódam prípravy tenkých vrstiev. Chemické metódy prípravy tenkých vrstiev označujeme skratkou CVD. Táto skratka v preklade znamená chemická depozícia z plynnej fázy. Princíp (obr. 11) týchto metód spočíva v tom, že pôsobením vysokej teploty až 1000 °C dochádza k rozloženiu plynného prekursoru (môže ich byť aj viac). Následne potom dochádza na vrchnej strane substrátu k adsorpcii plynu a následnej chemickej reakcii za tvorby zárodkov a potom tenkého filmu. Počas procesov CVD môžu vznikať vedľajšie produkty, ktoré sú odstraňované.^[39, 45]



Obrázok 11.: Schematický princíp techník CVD.^[4]

Chemické metódy prípravy tenkých vrstiev, teda metódy CVD môžu mať rôzne variácie. Tieto metódy môžu prebiehať pri atmosférickom tlaku a sú označované ako metódy APCVD (z angl. Atmospheric Pressure CVD), môžu prebiehať pri nízkych tlakoch a potom sú označované ako LPCVD (z angl. Low Pressure CVD). Pri metódach CVD sa môže využívať aj rôznych druhov prekursorov. Metódy CVD s využitím aerosolu sú označované ako AACVD (z angl. Aerosol Assisted CVD) alebo môžeme ako prekursor použiť organokov, vtedy tieto metódy označujeme ako MOCVD (z angl. Metal Organic CVD). Ďalej poznáme metódy CVD s pomocou aktivácie. Tieto metódy CVD môžu byť aktivované napríklad pomocou plazmy, takýto typ metód CVD je označovaný ako PECVD (z angl. Plasma Enhanced CVD).^[37, 45, 46]

2.3.1. PECVD

Označenie PECVD (z angl. Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) platí pre CVD metódy, ktoré sú aktivované plazmou. V procese týchto metód musí dochádzať ku vzniku plazmy a pôsobením elektrického poľa k ionizácii pracovného plynu. Tvorba plazmy má za následok účinnejšie chemické reakcie pri depozíciách tenkých vrstiev a zníženie pracovných teplôt než pri klasických CVD metódach.^[37, 45, 46]

2.3.2. MOCVD

Skratka MOCVD (z angl. Metal Organic Chemical Vapour Deposition) v preklade označuje chemickú prípravu tenkých vrstiev z plynnej fáze pomocou organokovov. MOCVD sa používa pre veľa rôznych aplikácií. Medzi tieto aplikácie patria napríklad: solárne moduly, LED diódy, optoelektronické a elektronické zariadenia. Medzi výhody MOCVD metód je, že dávajú možnosť tvorby viacvrstevných tenkých vrstiev.^[45, 47]

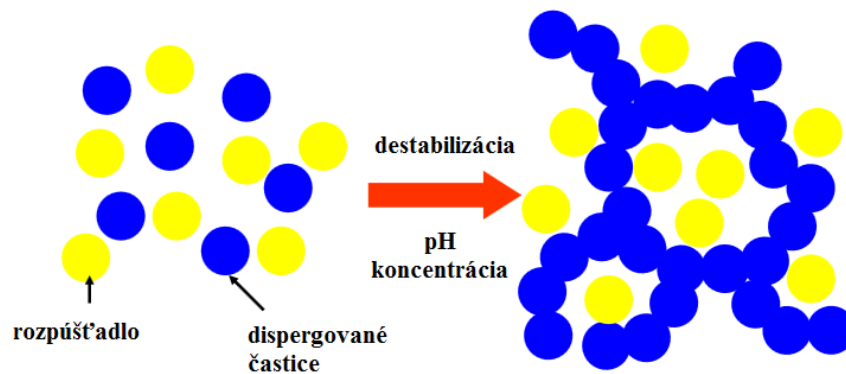
Princíp MOCVD metód spočíva v tom, že organokovové prekurzory, ktoré musia spĺňať podmienku vhodnej prchavosti sú pomocou tepla rozložené do plynného stavu a spolu s ostatnými čistými plynmi deponované na substrát. V priebehu tejto metódy dochádza na substráte k niekoľkým dejom ako sú: uvoľnenie organických zvyškov, k chemickým reakciám na substráte a k tvorbe tenkého filmu na substráte.^[44, 46]

2.3.3. Sol – gel metódy

Metódy sol-gel patria medzi chemické metódy prípravy tenkých vrstiev. Obdobne ako CVD metódy fungujú na rovnakých chemických princípoch.^[48, 49]

Princípom metód sol-gel je v chemickej premene pôvodného roztoku (sol) v 3D sieť, ktorá je v pevnom skupenskom stave (gel), schéma tohto prechodu je uvedená na obrázku 12. Sol je definovaný ako roztok príslušného prekurzoru (organokov) rozpustený vo vhodnom druhu rozpúšťadla. Výhodou tejto metódy je že môže prebiehať už za normálnych laboratórnych teplôt alebo za mierne zvýšených teplôt. Metódy sol-gel nachádzajú svoje

uplatnenie hlavne pri depozičných technikách ako sú: spin coating, dip coating a spray coating.^[48, 49]



Obrázok 12.: Schéma prechodu sol-gel.^[50]

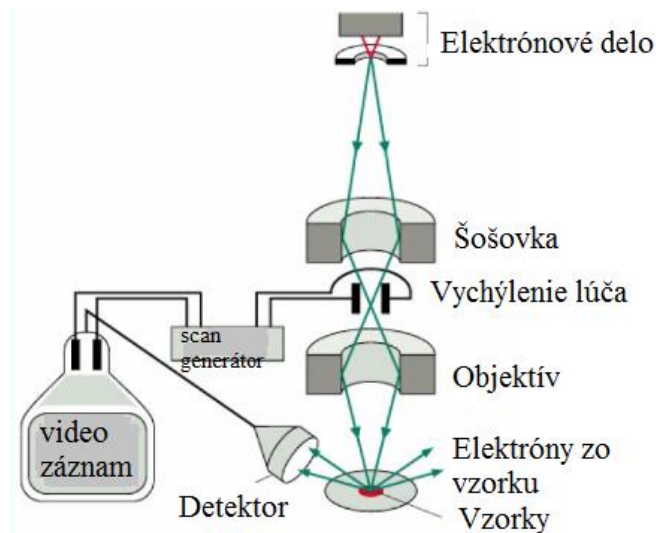
3. Metódy štúdia tenkých vrstiev

Všetky metódy, o ktorých sa bude pojednávať v kapitole číslo 3. boli použité k študovaniu tenkých vrstiev v experimentálnej časti tejto diplomovej práce.

3.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia a Energiovo-disperzná rentgenová spektroskopia

3.1.1. Skenovacia elektrónová mikroskopia

Technika SEM (z angl. Scanning Electron Microscopy) označuje tzv. rastrovací (riadkovací) elektrónový mikroskop (obr. 13.), ktorý sa používa na zisťovanie povrchov vzorkov. Získa sa tzv. SEM nepriame zobrazenie vrchnej časti vzorku. Na toto zobrazenie sa využívajú sekundárne a odrazené elektróny. Pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu sa získa obraz povrchu vzorku, čiže výhodou SEM techniky je vysoká hĺbka ostrosti výsledného obrazu povrchu vzorku. Pri konštrukcii SEM mikroskopu rozlišujeme dva typy elektrónového zdroja. Prvým typom je tzv. termoemisný zdroj, v praxi sa používa buď wolframové vlákno alebo LaB₆ kryštál. Tento typ elektrónového zdroja funguje principiálne, tak že v závislosti pôsobenia elektrického prúdu dochádza k rozžhaveniu vlákna a následne dôjde k úniku elektrónov. Druhým typom je tzv. autoemisný zdroj (FEG), kde zdrojom elektrónov je studené wolfrámové vlákno, ktoré je vyleptané do hrotu.^[51]



Obrázok 13.: Konštrukcia SEM.^[51]

Pri dopade elektrónov na povrch vzorku následne dochádza k interakcii povrchu vzorku s elektrónmi (Obr. 14.).^[51]

Rozlišujú sa dva typy tejto interakcie povrchu vzorku s elektrónmi. Prvým typom je tzv. elastická interakcia, ktorá je charakteristická minimálnou stratou energie elektrónu, ktorý interaguje s vrchnou časťou vzorku. Elektrón z primárneho elektrónového zväzku pri elastickej interakcii interaguje s jadrom atómu povrchu alebo elektrónom v jeho obale. Pričom je tento elektrón odrazený do rôznych smerov. Takto generované elektróny sa označujú ako spätné odrazené elektróny (SBE).^[52]

Druhým typom interakcie je tzv. neelastická interakcia. Pri neelastickej interakcii elektrón uvoľní časť svojej energie povrchu vzorku. Vďaka tomu dochádza k tomu, že povrch vzorku emituje sekundárne elektróny, ktoré sú dôležité pre tvorbu topografie vzorku.^[52]

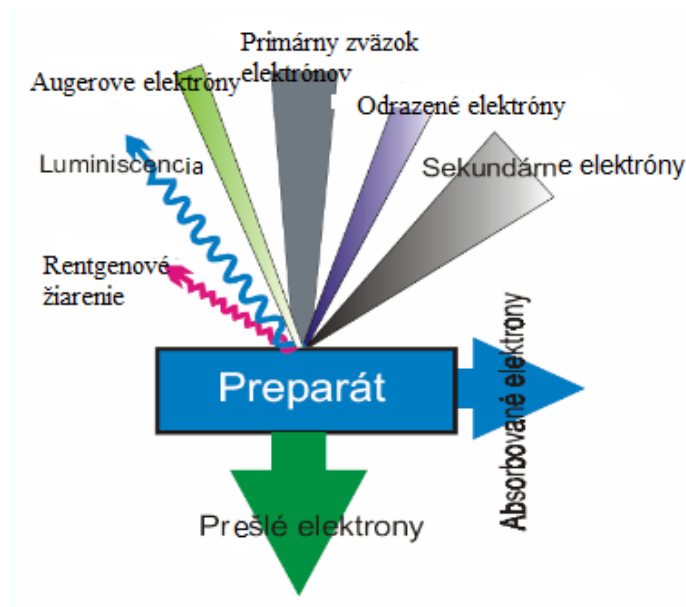
V dôsledku oboch typov týchto interakcií dochádza z povrchu vzorku k uvoľneniu ďalších druhov žiarenia (charakteristické röntgenové žiarenie, spojité röntgenové žiarenie) ako aj Augerových elektrónov.^[52]

Sekundárne elektróny vznikajú po dopade primárneho elektrónového zväzku po vyrazení z vonkajšieho obalu atómov vzorku. Sekundárne elektróny sa generujú z povrchovej

vrstvy iba niekoľko desiatok nm a vykazujú polovičnú energiu než primárny elektrónový zväzok a sú využívané na zobrazenie topografie povrchu vzorku.^[52]

Spätne odrazené elektróny (BSE) po elastickej kolízii s povrchom vzorku strácajú cca 20 až 40 % svojej energie, pričom sú odrazené rôznymi smermi. Množstvo spätne odrazených elektrónov je priamoúmerné atómovému číslu atómov povrchu vzorku.^[52]

Primárny elektrónový zväzok dopadá kolmo na povrch vzorku. V blízkosti tejto kolmice dochádza k produkcii tzv. odrazených elektrónov. Vďaka existencii odrazených elektrónov sa dá zistiť prvkové zastúpenie v povrchu vzorku. Toto súvisí s tým, že odrazené elektróny sa vzťahujú k atómovým číslam prvkov.^[53]



Obrázok 14.: Interakcia elektrónov s preparátom.^[53]

Skenovacia elektrónová mikroskopia SEM bola vykonávaná na prístroji JEOL JSM-TESCAN VEGA 3 EasyProbe spojený s energicky disperzným x-ray spektroskopickým analyzátorom (EDX) so štandardnou odchýlkou merania ± 1 at. %.

3.1.2. Energiivo disperzná rentgenová spektroskopia

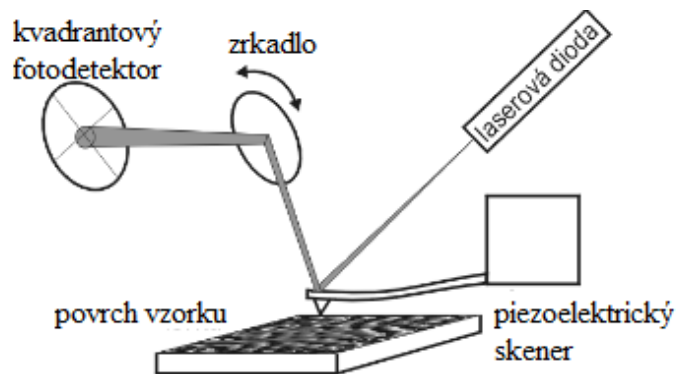
EDX mikroanalýza (z angl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) v preklade označuje metódu tzv. Energiivo disperznú rentgenovú spektroskopiú. EDX je metóda, ktorá sa využíva na vyhodnocovanie prvkového zloženia povrchu vzorku. Princíp EDX metódy spočíva v tom, že po dopade primárneho elektrónového zväzku na povrch vzorku dôjde ku vyleteniu sekundárneho elektrónu z obalu atómu. V danom obale atómu vzniká po vyletení sekundárneho elektrónu diera (vakancia), ktorá je zaplnená elektrónom z vyššej hladiny, pričom dochádza k uvoľneniu prebytočnej energie vo forme rentgenového žiarenia.

Metóda EDX má jeden limitujúci faktor a tým je, že sa nedajú touto metódou EDX determinovať prvky, ktoré majú menšiu hmotnosť ako berýlium.^[54]

3.2. Mikroskopia atomárnych síl

Technika AFM (z angl. Atomic Force Microscopy), teda Mikroskopia atomárnych síl je merná metóda, ktorej princíp (obr. 15.) je založený na mapovaní atomárnych síl, ktoré sú rozložené nad povrchom meraného vzorku. Tieto atomárne sily pôsobia na ostrý hrot, ktorý je pohybujúci sa nad povrchom meraného vzorku. Hroty, ktoré sa využívajú pre AFM techniku môžu byť vyrábané z rôznych materiálov. Najčastejšie používanými materiálmi pre AFM hroty sú diamant alebo nitrid kremičitý (Si_3N_4). Ostrý hrot je umiestnený na konci ohybného nosníku, ktorý je označovaný ako cantiliver. Pri veľmi tesnom priblížení daného ostrého hrotu nad merným povrchom, ktorý je práve študovaný začnú na hrot pôsobiť medziatomárne sily. Tieto medziatomárne sily spôsobia pohyb (ohnutie) pružného cantiliveru, na ktorom je umiestnený ostrý hrot. Toto ohnutie nosníku je zaznamenávané prostredníctvom laseru. Tento hrot študuje vrchnú stranu meraného vzorku po riadkoch od bodu k bodu, čím sa určí morfológia povrchu, alebo sa dá získať technikou AFM aj 3D štruktúra povrchu vzorku.

Výhodou mernej techniky AFM je, že študovaný povrch nemusí spĺňať podmienku elektrickej vodivosti, ako je tomu u STM technik. To znamená, že prostredníctvom AFM metódy môžeme merať aj elektricky nevodivé vzorky.^[55, 56]



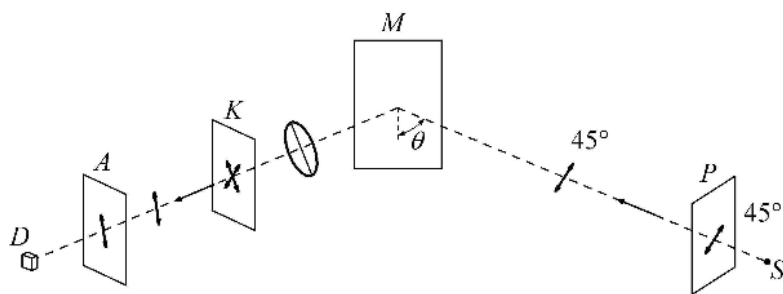
Obrázok 15.: Princíp metódy AFM. ^[57]

Mikroskopia atomárnych síl bola vykonaná na prístroji AFM Solver NEXT, NT-MDT.

3.3. Spektrálna elipsometria

Spektrálna elipsometria využíva vzťah interakcie medzi meraným vzorkom a na neho dopadajúcim elektromagnetickým žiarením, ktoré môže byť lineárne alebo elipticky polarizované. Ku zmene polarizácie dochádza pri odraze a táto zmena polarizácie je meraná.

Elipsometrickým meraním sú získavané parametre Δ (fázový posun) a Ψ (pomer amplitúd) vzhľadom na vlnovú dĺžku λ . Pomocou týchto nameraných elipsometrických parametrov môžu byť stanovené napríklad: index lomu, extinčný koeficient, hrúbka vrstiev, povrchové a medzipovrchové nerovnosti a mnohé ďalšie. Po obdržaní týchto parametrov v závislosti na vlnovej dĺžke daného elipsometrického merania následne dochádza k tzv. fitovaniu týchto nameraných dát na základne vhodne zvoleného matematického modelu. Schéma jednoduchého elipsometra je uvedená na obrázku číslo 16. ^[58, 59, 60]



Obrázok 16.: Schéma jednoduchého elipsometra.^[61]

Meranie elipsometrických dát prebiehalo na prístroji VASE (J. A. Woollam Co., Inc.) s premenlivým uhlom dopadu a rotujúcim analyzátorom. Tenké vrstvy boli premerané v spektrálnej oblasti 300-2300 nm s krokom vlnovej dĺžky 20 a s uhlami dopadu 65° , 70° a 75° .

Optické funkcie boli získané pomocou Cauchy modelu s efektívnym médiom, kedy množstvo dier vakancií je 41%.

Experimentálne dáta sa porovnávajú s vygenerovanými hodnotami za použitia porovnávacej funkcie. Odchýlku experimentálnych dát od modelových dát určuje stredná kvadratická chyba (MSE - "mean square error"), snahou je dosiahnutie čo najnižšej hodnoty MSE.

3.4. Rentgenová difrakčná analýza

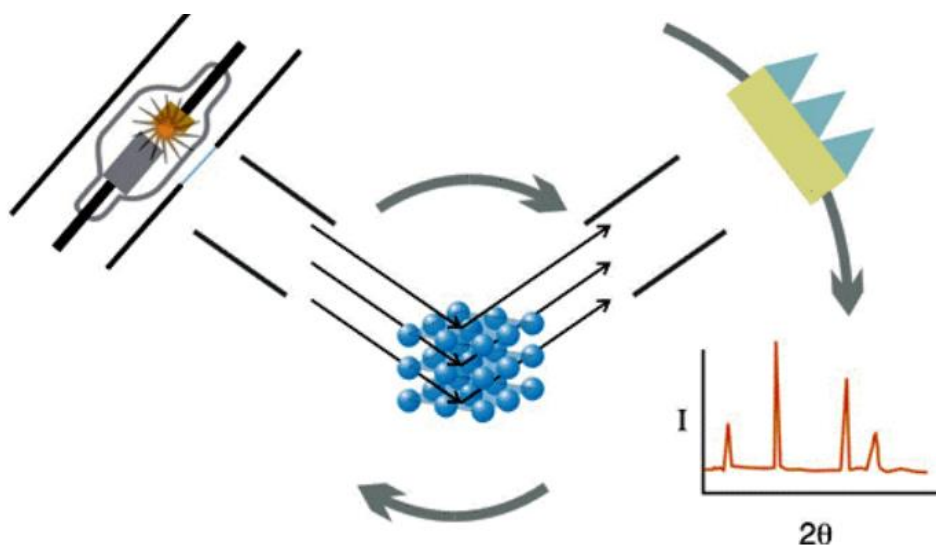
Skratka XRD sa používa na označenie techniky rentgenovej difrakčnej analýzy (z angl. X-ray Diffraction). Pomocou techniky XRD sa určuje fázová (mineralogická) štruktúra každej látky, ktorá má kryštalický charakter mriežky. Použitie techniky XRD je založené na dvoch základných predpokladoch. Prvý predpokladom, z ktorého vychádza je kryštalografické usporiadanie látok. Druhým predpokladom je vzájomná interakcia medzi časticami, ktoré tvoria kryštalickú mriežku látky s rentgenovým žiarením.^[62]

V každom kryštály sa nachádza určité množstvo tzv. mriežkových kryštálových rovín. Tieto mriežkové kryštálové roviny sú od seba rovnako vzdialené a rovnobežné a označujú sa Millerovými indexami: h, k, l, ktoré určujú polohu daných rovín v mriežke.^[62]

Prostredníctvom metódy rentgenovej difrakčnej analýzy zisťujeme číselnú veličinu hodnoty medzi rovinných vzdialeností študovanej látky. Vďaka tomu sme schopný určiť mineralogické zloženie študovanej látky.^[62]

Metóda XRD využíva charakteristické rentgenové žiarenie, ktoré je určené materiálom antikatódy.^[62]

Zariadenia pre rentgenovú difrakčnú analýzu sa nazývajú rentgenové difraktografy (Obrázok 17.).^[62]



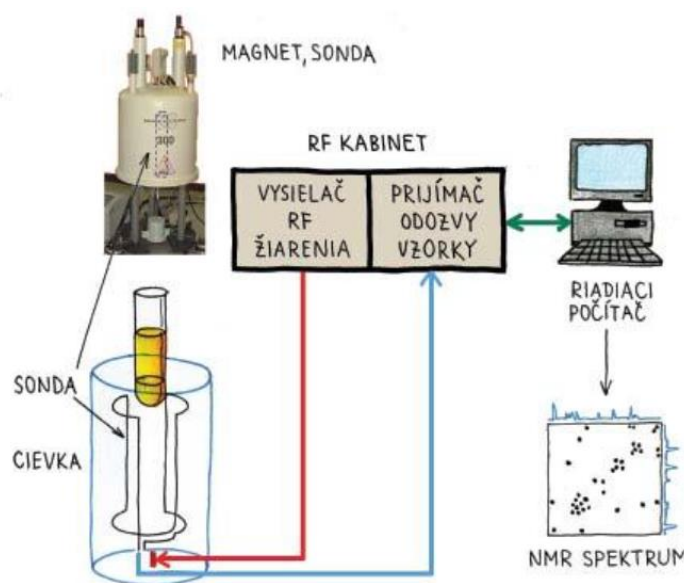
Obrázok 17.: Konštrukcia rentgenového difraktometra.^[63]

V tejto diplomovej práci bola použitá rentgenová difrakčná analýza (XRD) s použitím difraktometra Bruker AX D8-Advance s použitím $\text{Cu K}\alpha$ žiarenia so sekundárnym grafitovým monochromátorom.

3.5. Nukleárna magnetická rezonancia

Skratka NMR označuje techniku, ktorá sa nazýva Nukleárna magnetická rezonancia (NMR - Nuclear Magnetic Resonance), ktorej zjednodušené schéma demonštruje obrázok 18.

Zaraďujeme ju medzi fyzikálne-chemické metódy. Táto technika je založená na stanovovaní chemickej štruktúry látok. Princíp tejto techniky je založený na tom, že v silnom vonkajšom magnetickom poli dochádza k interakcii elektromagnetického žiarenia (rádiofrekvenčné) s jadrom látky. NMR technika sa používa na meranie látok, ktorých jadro vykazuje nenulový jadrový spin, tzn. že je to magneticky aktívne jadro. Medzi obvykle merané jadrá látok, ktoré vykazujú jadrový spin $\frac{1}{2}$ zaraďujeme napríklad ^1H alebo ^{13}C . Vďaka tomu potom vznikajú typické posuny a štiepenie signálu.^[64]



Obrázok 18.: Zjednodušené schéma NMR spektrometra.^[64]

NMR spektrá študovaných látok v experimentálnej časti tejto diplomovej práce boli merané v deuterovanom benzéne (C_6D_6) pri laboratórnej teplote, teda $25\text{ }^\circ\text{C}$. NMR spektrá boli merané pre overenie čistoty prekurzorov pred vlastnou depozíciou. Dané spektrá boli merané na zariadeniach Avance 400 a Bruker Avance 500 s pomocou 5 mm širokopásmovej sondy, Z-gradientom v pulznom móde a Furierovej transformácie.

4. Organokovové zlúčeniny

Organokovovými zlúčeninami označujeme zlúčeniny, ktoré vo svojej vnútornej štruktúre majú väzbu uhlík-kov ($C^{\sigma-} - M^{\sigma+}$). Organokovové zlúčeniny v závislosti na ich všeobecnom vzorci rozlišujeme na kovalentné alebo iónové organokovové zlúčeniny. Ak vo svojej štruktúre organokovové zlúčeniny viažu prvky, ktoré majú charakter vysoko elektropozitívnych kovov (napríklad prvky alkalických kovov) vykazujú iónový charakter väzieb. Naopak ak vo svojej štruktúre organokovové zlúčeniny viažu prvky, ktoré majú charakter nízko elektropozitívnych kovov (napríklad prechodné kovy (Cr, Fe, Cu, Zn...), kovy III. skupiny PSP (Al, Ga...), kovy IV. skupiny PSP (Si, Ge...)) vykazujú kovalentný charakter väzieb.^[65, 66, 67]

Ďalej je povaha organokovových zlúčení ovplyvnená počtom zúčastnených uhlíkov na väzbe C-kov (napríklad methylenový uhlíkový zvyšok sa väzby môže zúčastňovať jedným uhlíkovým atómom alebo hapto väzbou na násobnej väzbe cis-Pt) alebo môže byť táto povaha organokovových zlúčení určená počtom ligandov, ktoré sú naviazané na atóm kovu, tzv. koordináčnym číslom.^[65, 66, 67]

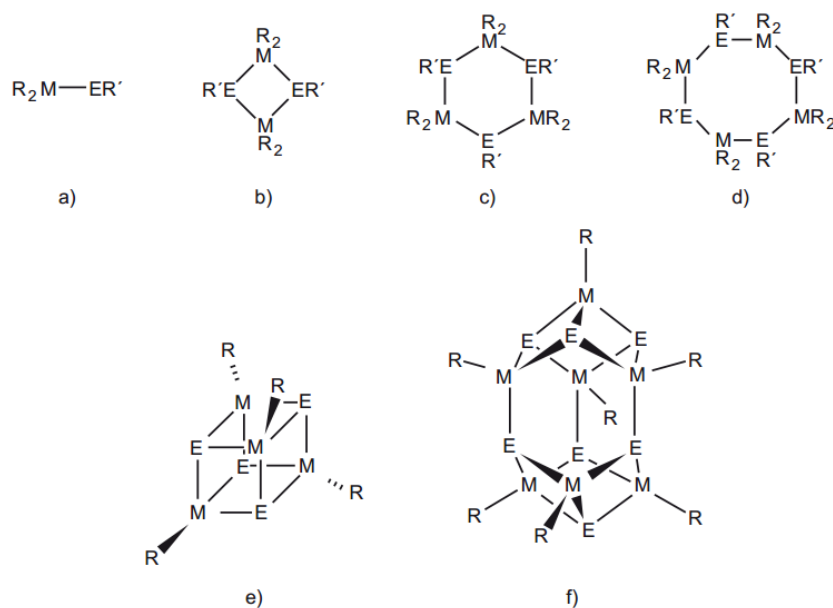
Medzi najvýznamnejšie zlúčeniny, ktoré patria do skupiny organokovov zaradujeme tzv. Gringardové činidlá, ktorých všeobecný vzorec je: R-Mg-X, kde kde Mg je horčík, X je halogén (Cl - chlór, Br - bróm, I - jód) a R je aryl (alkyl). Gringardové činidlá je skupina organokovových zlúčení, ktoré sú charakteristické tým, že vo svojej štruktúre viažu halogén, horčík, aryl alebo alkyl. Gringardové činidlá sú zlúčeniny, ktoré nachádzajú svoje široké uplatnenie najmä pri výrobe organokovových zlúčení a sú nenahraditeľné pre použitie v organickej syntéze.^[65, 66, 67]

4.1. Organokovové chalkogenidy ako single source prekurzory pre prípravu chalkogenidových vrstiev

Pre tvorbu tenkých vrstiev deponovaných z organokovových chalkogenidov je preskúmaných veľmi veľa single source prekurzorov s použitím rôznych techník pre vlastnú depozíciu tenkých vrstiev.

Hlavným znakom single source prekurzorov je prítomnosť všetkých potrebných prvkov v jednej molekule, tzn. že obsah daných prvkov a teda aj ich stechiometria sa dá ovplyvniť už pri syntéze daného single source prekurzoru. Avšak niektoré literárne zdroje uvádzajú, že pôvodný prekurzor, z ktorého sa pri deponovaní tenkých vrstiev vychádzalo sa v stechiometrii môže odlišovať od pripravených tenkých filmov.^[68, 69, 70] SSP sa vyznačujú vysokou stálosťou a čistotou a musia vo svojich molekulách obsahovať také organické substituenty, ktoré sa po depozícií tenkých vrstiev dajú ľahko odstrániť. Po chemickej stránke sú prípravy takýchto typov prekurzorov pomerne zložité.

Existujú rôzne typy chemických štruktúr využiteľných pre single source prekurzory. Tieto štruktúry môžu byť monoméne, dimérne, trimérne, tetramérne, kubické a heptamérne (Obrázok 19).

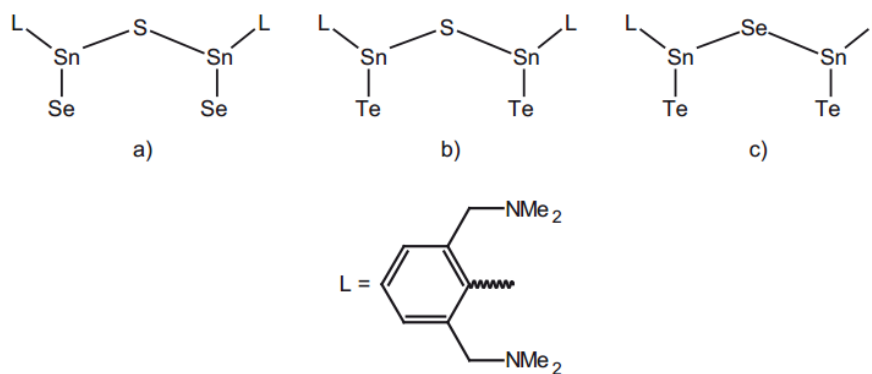


Obrázok 19 .: Typy single source prekursorov a) monomérne, b) dimérne, c) trimérne, d) tetramérne, e) kubické, f) heptamérne, kde M = Al, Ga; In, E = S, Se. ^[71, 72]

4.2. Single source prekursorov pre systémy tenkých filmov Sn-S-Se pripravené metódou spin coating

Nedávne štúdie, ktoré sú známe z literatúry [73] sa zaoberali prípravou tenkých filmov Sn-S-Se technikou spin coating zo single source prekursorov organokovových chalkogenidov. Postupne sa chemici snažili syntetizovať tzv. zmiešané organocínité chalkogenidy [$(\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnSe)_2(\mu S)$], [$(\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnTe)_2(\mu S)$] a [$(\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnTe)_2(\mu Se)$] a o následné štúdium týchto zmiešaných organocínitých chalkogenidov, či by bolo možné ich použiť ako SSP. Tieto zlúčeniny vykazujú dobre definovaný stechiometrický pomer medzi cínom a chalkogénom.

Na základe testovania daných molekúl termogravimetrickou analýzou bolo dokázané, že zlúčenina [$(\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnSe)_2(\mu S)$] je vhodná, pretože po rozložení vykazovala zloženie $Sn_2S_2Se_2$. Naopak prekursorov [$(\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnTe)_2(\mu S)$] a [$(\{2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3\}SnTe)_2(\mu Se)$] vykazovali po dekompozícii zloženie SnTe. Schematické vzorce týchto single source prekursorov sú uvedené na obrázku 20. ^[73]

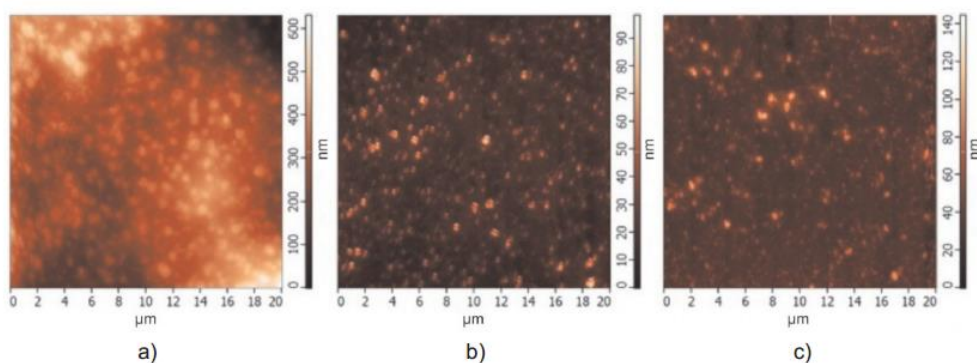


Obrázok 20.: Schematické vzorce single source prekursorov: a) a) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$, b) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnTe})_2(\mu\text{-S})]$, c) $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnTe})_2(\mu\text{-Se})]$.^[73]

Single source prekursor $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$ o zložení $\text{Sn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ bol pomocou metódy spin coating deponovaný, pričom pri rýchlosti otáčania 1 500 otáčok za minútu bolo dosiahnuté vzniku vrstvy s najlepšou homogenitou. Snímky tenkých filmov systému Sn-S-Se zo AFM sú uvedené na obrázku 21. Ďalej bolo v tejto súvislosti zistené, že rýchlosť rotácie má priamy vplyv na konečné povrchové vlastnosti pripravenej vrstvy a na stechiometriu prvkov vo výslednej vrstve ako uvádza tabuľka číslo 2.^[73]

	Rýchlosť rotácie (ot./min)				
	Voľné odparenie	500	1 500	2 500	5 000
S (at. %)	39,2	44,2	40,9	36,7	34,6
Se (at. %)	14,8	10,6	16,8	21,2	24,7
Sn (at. %)	46,0	45,2	42,3	42,1	40,7

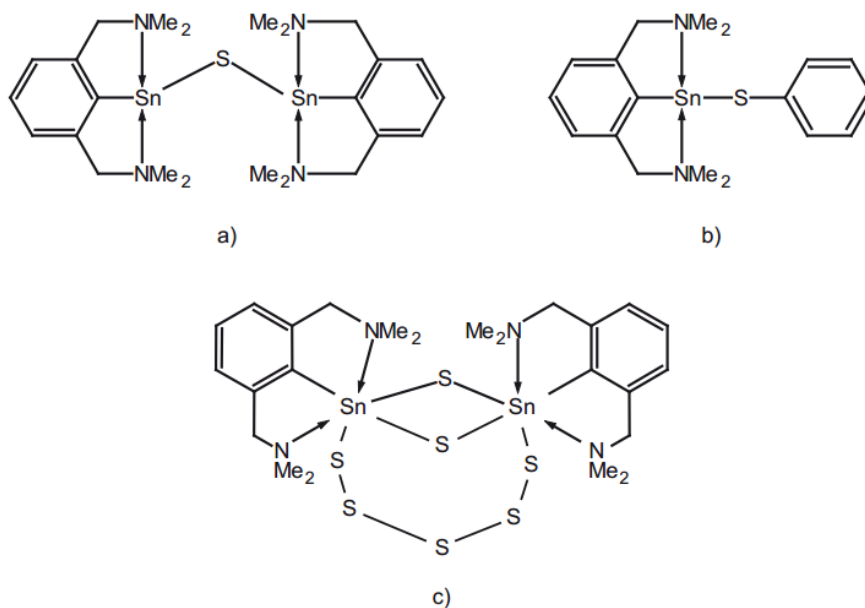
Tabuľka 2.: Chemické zloženie tenkých vrstiev systému Sn-S-Se s použitím prekursoru $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$.^[73]



Obrázok 21.: Snímky tenkých filmov systému Sn-S-Se získané z AFM a deponované z prekursoru $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{SnSe})_2(\mu\text{-S})]$ pri podmienkach: a) voľné odparovanie, b) tvorba tenkej vrstvy spin coatingom pri 1 500 otáčok za minútu, c) tvorba tenkej vrstvy spin coatingom pri 2 500 otáčkach za minútu.^[73]

4.3. Single source prekursorov pre systémy tenkých filmov Sn-S pripravené metódou spin coating

Ďalšia štúdia, ktorá je známa z literatúry sa zaoberala prípravou tenkých vrstiev metódou spin coating z intramolekulárne koordinovaných organocíničitých zlúčenín. Konkrétne boli pripravené pomocou spin coatingu tenké filmy o zložení SnS a SnS₂ z prekursorov: organocínatého sulfidu $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn})_2(\mu\text{-S})]$, organocíničitého polysulfidu $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S}))_2(\mu\text{-S}_5)]$ a organocínatého fenylthiolátu $[(\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\text{SPh}))]$, ktoré sú uvedené na obrázku číslo 22. Tieto prekursorov sa navzájom líšia v stechiometrickom pomere cínu a síry. Pri organocínatom sulfide je tento pomer Sn:S 2:1, v organocíničitom polysulfide je tento pomer Sn:S 2:7 a v organocínatom fenylthioláte je daný stechiometrický pomer Sn:S 1:1.^[74]



Obrázok 22.: Schematické zobrazenie vzorcov intramolekulárne koordinovaných prekursorov: a) $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}]_2(\mu\text{-S})$, b) $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\text{SPh})]$, c) $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-S}_5)]$.^[74]

Uvedené prekuzory boli pred vlastnou depozíciou rozpúšťané v troch rozpúšťadlách: v dichlórmetáne, toluéne a v propylamíne. Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo všetkých typov intramolekulárne koordinovaných organických prekursorov a boli rozpustené v roztoku toluénu a následne temperované vo vákuovej peci pri 150 °C vykazovali veľkú povrchovú drsnosť a nerovnosť a v dôsledku týchto povrchových nerovností neboli ďalej študované.^[74]

Podobné výsledky boli pozorované aj pri prekuzoroch $[\{2,6(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-S}_5)]$ a $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\text{SPh})]$, ktoré boli pred vlastnou depozíciou rozpustené v dichlórmetáne. Príprava tenkých vrstiev z prekuzoru $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}]_2(\mu\text{-S})$, ktorý bol pred vlastnou depozíciou rozpustený v dichlórmetáne sa docielilo k vzniku tenkých vrstiev systému Sn-S, ktoré mali síce amorfny charakter, ale stále vykazovali vysokú povrchovú nerovnosť.^[74]

Vzhľadom na skutočnosť, že rozpúšťadlá toluén a dichlórmetán sa pre tvorbu tenkých vrstiev z prekuzorov $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-S}_5)]$ a $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\text{SPh})]$ neosvedčili, prešlo sa k rozpúšťadlu propylamínu. Tvorbou

roztoku propylamínu s prekurzorom $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\text{SPh})]$ došlo k vzniku amorfných tenkých vrstiev o zložení $\text{Sn}_{55}\text{S}_{45}$, avšak stále s veľkým množstvom povrchových defektov.^[74]

Najlepších výsledkov bolo docielených pre roztok propylamínu a prekurzoru $[\{2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S})\}_2(\mu\text{-S}_5)]$, kde rýchlosť rotácie pri depozícii daných tenkých vrstiev bola 1 500 otáčok za minútu. Tieto tenké vrstvy mali zloženie SnS_2 v stechiometrickom pomere 32 : 68 (Sn : S).^[74]

5. Praktická časť

5.1. Použité chemikálie

THF	Lachema Brno, p.a., sušenie varom (sodíkový drôtik), destilácia, zachytávanie frakcie o bode varu 65–67 °C
C₆D₆	Benzén-d ₆ , Sigma-Aldrich, izotopická čistota 99.6 atom % D (NMR analýza)
Toluén	Lachema Brno, p.a., sušenie varom (sodíkový drôtik), destilácia, zachytávanie frakcie o bode varu 114–116 °C
n-Hexan	Lachema Brno , p.a., sušenie varom (sodíkový drôtik, tetrahydridohlinitan lithný), destilácia, zachytávanie frakcie o bode varu 67–69 °C
Propylamín	Sigma-Aldrich, čistota 99 %
Dichlórmetán	Lachema Brno, p.a., zahrievaný k varu (pod atmosférou argónu s hydridom vápenatým), destilácia, zachytávanie frakcie o bode varu 37–38 °C

Izopropylalkohol (IPA)

Sigma-Aldrich, čistota 99,7 %

Síra

Sigma-Aldrich, čistota 99,5 %

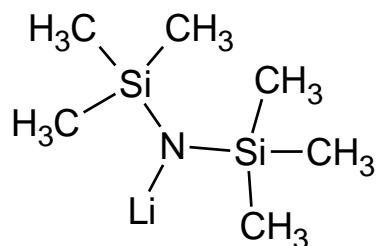
Li₂S

pripravený in-situ pred reakciou s príslušnými
chloridmi

SnCl₂

Sigma-Aldrich, čistota 99,99 %

1 M roztok bis(trimethylsilyl)amidu lítneho



5.2. Použité substráty

V experimentálnej časti tejto diplomovej práce boli ako substráty na deponovanie tenkých vrstiev použité kremíkové doštičky, ktoré boli kúpené od firmy ON Semiconductor.

Tieto kremíkové doštičky boli narezané nožom s diamantovým hrotom, nalámané na veľkosť cca 10 x 10 mm, ponorené do izopropylalkoholu a pred vlastnou depozíciou čistené špeciálnym bez buničínovým papierom, ktorým boli odstránené prachové častice a drobné úlomky, ktoré vznikli pri lámaní kremíka a potom boli tieto substráty Si znova opláchnuté izopropylalkoholom a sušené v muflovacej peci. V poslednom kroku tesne pred deponovaním tenkých vrstiev boli substráty Si dosušené pomocou teplovzdušnej pištole.

5.3. Syntézy single source prekurzorov

5.3.1. Syntéza zlúčeniny 1: [NCNBuSn(μ -S)]₂

Za laboratórnej teploty bol k síre (0,18 g, 5,6 mmol, A= 32) pridaný Li [HBEt₃] (10,65 ml, 10,65 mmol, 1 M) v predom predestilovanom THF. Táto reakčná zmes bola dôkladne miešaná 4 hodiny. Pri teplote 77 K bola daná reakčná zmes po kvapkách pridávaná k roztoku THF, ktorý bol predom predestilovaný a NCNBuSnCl₂. Táto reakčná zmes bola intenzívne miešaná po dobu 1 hodiny a následne na to bol roztok prekurzoru s Li₂S miešaný po dobu 24 hodín pri laboratórnej teplote (RT). Po 24 hodinách bolo voľné rozpúšťadlo THF pomocou vákuua a kvapalného dusíku odparené pri teplote 77 K. Po odparení reakčnej zmesi bol pridaný toluén, ktorý bol následne na to sfiltrovaný a odparený pod tlakom argónu pri -78 °C (aby sa z reakčnej zmesi odstránil LiCl). Potom bol pridaný hexán (v ktorom vzorek nie je rozpustný), následne na to došlo k dekantovaniu a filtrácií a vzniknutý [NCNBuSn(μ -S)]₂ (schéma 1.) bol premytý hexanom, aby sa odstránil voľný ligand a nakoniec dosušený.^[75]

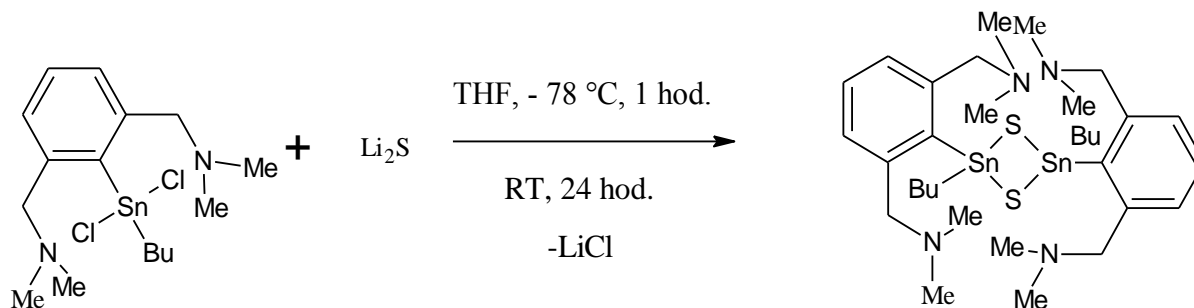


Schéma 1.: Syntéza [NCNBuSn(μ -S)]₂.

5.3.2. Syntéza zlúčeniny 2: $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$

Pri laboratórnej teplote pod atmosférou argónu bol $SnCl_2$ (1,5 g, 7,9114 mmol, $M=189,6$) rozpustený v prostredí destilovaného THF. Do takto pripraveného THF roztoku $SnCl_2$ bol pridaný 1 M roztok bis(trimethylsilyl)amidu lítneho (15,83 ml, 15,83 mmol, 1 M). Zmes bola intenzívne miešaná po dobu 24 hodín. Po tejto dobe reagovania bola táto reakčná zmes odparená a extrahovaná do hexánu. Do takto vzniknutého hexánového roztoku $[Sn\{N(SiMe_3)\}_2]_2$, bola pridaná síra (0,309 g, 9,6563 mmol, $A=32$). Následne na to bola daná reakčná zmes intenzívne miešaná po dobu 24 hodín. Po tejto dobe reagovania bola táto reakčná zmes odparená a čistota produktu $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ (schéma 2.) bola potvrdená pomocou metódy NMR spektroskopie.^[76]

Postup prípravy zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ bol popísaný v literatúre [76]. V tejto práci bol postup syntézy upravený. Konkrétne bola zmenená teplota. Syntéza nebola pri zvýšenej teplote a nebola prevedená filtrácia cez celit. K filtrácii boli použité špeciálne filtračné kanyly, ktorých hlavná výhoda je, že filtrácia prebieha s minimálnou stratou produktu. Syntéza bola prevedená pri laboratórnej teplote, aby sa zamedzilo prípadnému zníženiu výťažku (vyššia teplota môže viesť k zníženiu výťažku).

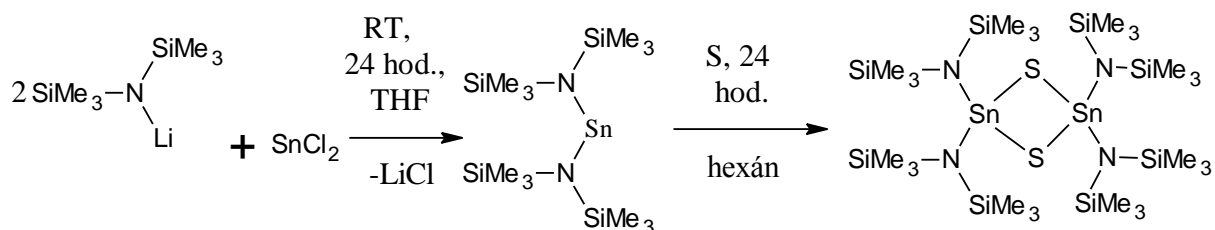


Schéma 2.: Syntéza $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$

5.4. Príprava roztokov a depozícia tenkých vrstiev

Kvôli dokonalej čistote SSP, z ktorého sa pri depozícií vychádzalo, boli tieto single source prekursory pred depozíciou prepláchnuté hexanom, vysušené a uchované pod ochrannou atmosférou argónu. V rámci tejto diplomovej práce sa vychádzalo pôvodne z dvoch typov single source prekursorou.

Prvým single source prekursorom bola zlúčenina číslo 1: $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$. Pred vlastnou depozíciou bol single source prekursor rozpustený v propylamíne a dichlórmetáne.

Ako druhý single source prekursor bola použitá zlúčenina číslo 2: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$. Výhodou druhého prekursoru je nižšia teplota rozkladu oproti zlúčenine 1. Pre depozíciu tohto single source prekursoru bolo použité ako rozpúšťadlo propylamín a toluén. Toluén bol zvolený ako alternatívne rozpúšťadlo namiesto dichlórmetánu, pretože pri použití CH_2Cl_2 hrozil rozklad daného SSP zlúčeniny 2.

Roztoky oboch SSP boli pripravené tak, že najskôr boli stanovené požadované koncentrácie týchto roztokov. Podľa stanovených koncentrácií roztokov bolo na hmotnosť prekursoru pridané potrebné množstvo rozpúšťadla a miešané do rozpustenia single source prekursoru. Toto miešanie s rozpúšťadlom bolo realizované buď pri laboratórnej teplote alebo pri mierne zvýšenej teplote.

Depozície tenkých vrstiev zo single source prekursorov boli realizované metódou spin coating. Konkrétne v tejto práci bol použitý spin coater Spin Coater Smart Coater 100 (obrázok 23.), ktorý má uvedenú najvyššiu možnú rýchlosť rotácie 10 000 ot./minútu.



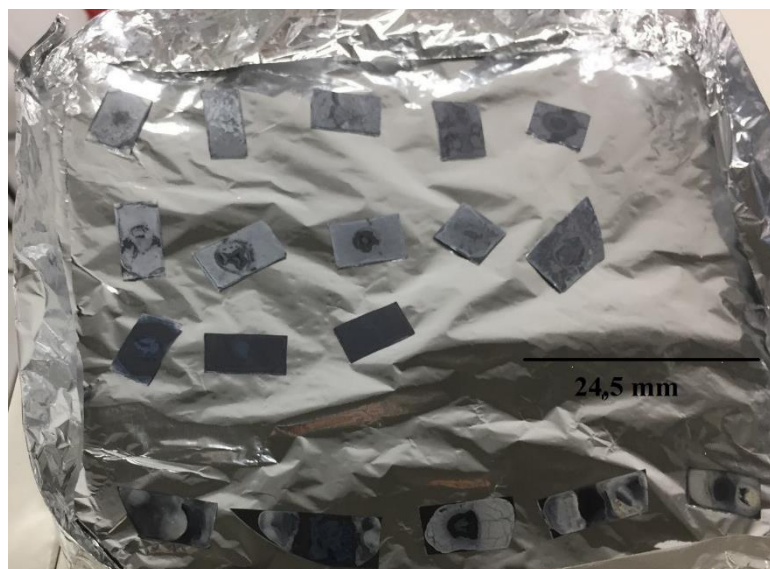
Obrázok 23.: Spin Coater SC 100.

Prostredníctvom vákua bol substrát pripevnený na strednú časť povrchu terča spin coatera. Do stredu substrátu bol pomocou injekčnej striekačky nanosený roztok o objeme 0,7 ml daného single source prekurzora a následne tento roztok rovnomerne zaplavil daný substrát až k okrajom a po priklopení poklopu bola spustená rotácia.

V príprave tenkých vrstiev systému Sn-S sa postupovalo vo všeobecnosti, tak že na kremíkový substrát bol prostredníctvom injekčnej striekačky nanosený roztok o objeme 0,7 ml príslušného cíničitého sulfidu, ktorý bol pripravený zo zlúčeniny 1 (0,063 g a 0,18 g) a zo zlúčeniny 2 (0,053 g – 0,18 g) a boli rozpustené v propylamíne/dichlórmetáne pre zlúčeninu 1. alebo v propylamíne a propylamíne/toluéne pre zlúčeninu 2. za vzniku roztokov s $c = 0,04$ M PA/CH₂Cl₂ a 0,15 M PA/CH₂Cl₂ pre zlúčeninu 1. a $c = 0,05$ M PA – 0,15 M PA/toluén pre zlúčeninu 2. Následne na to bola tenká vrstva z príslušného single source prekurzora deponovaná pomocou Spin Coatera SC 100 pri podmienkach otáčania (500 – 2 500 rpm počas 60 s).

Okrem tenkých vrstiev, ktoré boli vytvorené pomocou spin coatingu boli tenké vrstvy deponované aj prostredníctvom voľného odparenia roztoku zo substrátu na vzduchu.

Pripravené série tenkých vrstiev boli na hliníkovej fólií (Obrázok 24.) vložené do vákuovej pece pri 1 mBar, kde v závislosti na použítom type single source prekursoru boli ponechané pri teplote 200°C (zlučénina 1) alebo pri teplote 150°C (zlučénina 2) po dobu 24 hodín. V tejto vákuovej peci dochádzalo k rozloženiu SSP, kde organická zložka bola z prekursoru odstránená a došlo k tvorbe tenkej vrstvy systému Sn-S.



Obrázok 24.: Tenké vrstvy nadeponované na substráte a umiestnené na hliníkovej fólií.

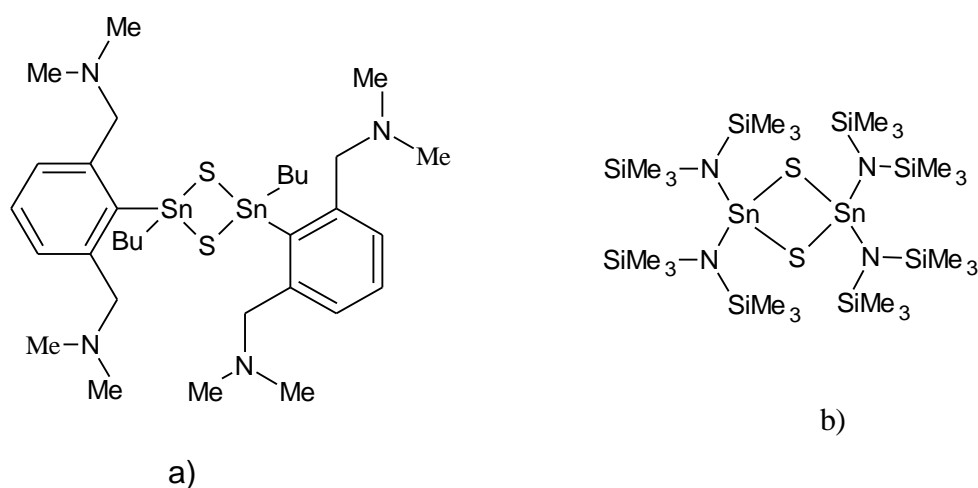
Pre uschovávanie a prenos vzoriek bola pomocou rezacieho plotteru Mimaki Cutter CFL 605 RT vytvorená krabička vybraná z katalógov v programe Artios Cad. Povrch krabičky bol polepený fóliou potlačenou na tlačovom zariadení HP Latex 335.

Pripravené tenké vrstvy systému Sn-S boli uschované v Rukavicovom boxe Jacomex GP concept T2.

Voľná povrchová energia vybraných substrátov bola upravovaná pomocou korónového výboja zariadením Lab Treator typ ASL-400-TUM firmy Ahlbrandt System GmbH.

6. Výsledky a diskusia

Pre depozíciu tenkých vrstiev v tejto diplomovej práci boli pripravené dva druhy SSP (zlúčenina 1. a zlúčenina 2.). Single source prekursor zlúčeniny 1.: $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ patrí medzi intramolekulárne koordinované zlúčeniny organocínitých chalkogenidov a single source prekursor zlúčeniny 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ patrí medzi organocínitité amidy. Spin coatingom boli deponované tenké vrstvy z roztokov $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ a $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$. Štruktúry týchto zlúčenín sú zobrazené na obrázku 25.



Obrázok 25.: Zlúčeniny, ktoré boli použité pre depozíciu tenkých vrstiev: a) $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$, b) $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$.

Single source prekursor $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ patrí medzi intramolekulárne koordinované zlúčeniny organocínitých chalkogenidov, ktoré majú presne definované stechiometrické zastúpenie cínu a síry vo svojej štruktúre. Vo svojej štruktúre obsahuje NCN chelátujúci ligand.^[73]

Východisková zlúčenina pre syntézu single source prekursora zlúčeniny 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ je zlúčenina $[\text{Sn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2]_2$, ktorá je v literatúre označovaná ako homoleptický stannylénový komplex a v roztokoch a aj v pevnom stave sa správa ako monomér.^[76]

6.1. Tenké vrstvy deponované z roztokov zlúčeniny [NCNBuSn(μ -S)]₂

Tenké vrstvy deponované zo zlúčeniny 1.: [NCNBuSn(μ -S)]₂ boli pripravené metódou spin coating a voľným odparovaním z roztokov propylamín/dichlórmetán s koncentraciou 0,04 M a 0,15 M. Oba tieto roztoky boli deponované na Si substrát.

Vzhľadom na to, že zlúčeninu [NCNBuSn(μ -S)]₂ bolo problém rozpustiť v rozpúšťadlách propylamíne alebo dichlórmetáne bola použitá ich kombinácia, teda PA/CH₂Cl₂ (0,04 M a 0,15 M) a celý roztok bol zahriaty na vyššiu teplotu, než bola teplota okolia, aby sa urýchlilo rozpúšťanie [NCNBuSn(μ -S)]₂.

Pripravený roztok prekurzoru s koncentraciou 0,04 M bol nanosený na Si substrát metódou voľného odparenia a ponechaný pri 200 °C vo vákuovej peci po dobu 24 hodín. Po ukončení zahrievania vo vákuovej peci došlo k tvorbe nehomogénit a porúch na daných tenkých vrstvách. Kvalita takto pripravených tenkých vrstiev bola najprv overená na optickom mikroskope.

Pri týchto depozíciách vznikli nehomogénne tenké vrstvy, ktoré vykazovali veľmi veľa defektov a porúch, ktoré sú popísané v teoretickej časti tejto diplomovej práci.

Po preskúmaní týchto vrstiev pomocou metódy SEM – EDX spektroskopie došlo k zisteniu, že zastúpenie prvkov v daných tenkých vrstvách je nestechiometrické ako uvádzajú tabuľky číslo 3. a 4.

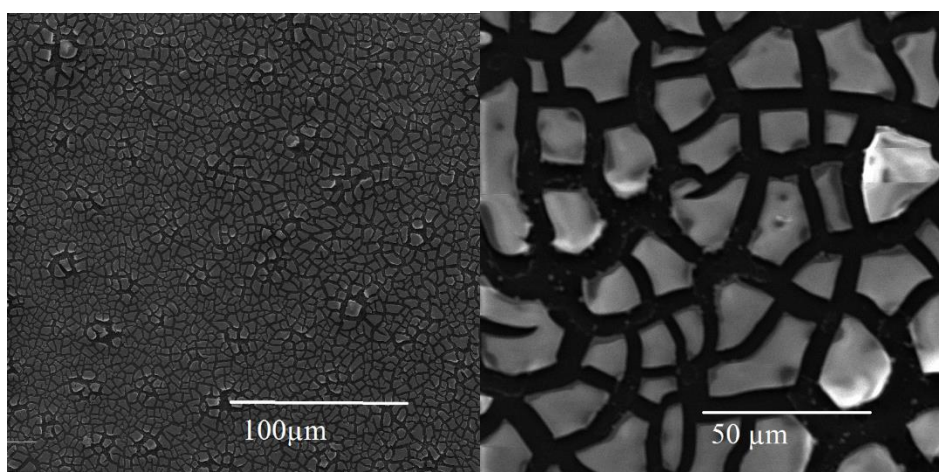
	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	500	2000
S (at. %)	60	63
Sn (at. %)	40	37

Tabuľka 3.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekurzoru [NCNBuSn(μ -S)]₂ deponovaného z roztoku PA/CH₂Cl₂ (0,04 M).

	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	500	2000
S (at. %)	56	63
Sn (at. %)	44	37

Tabuľka 4.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekursoru [NCNBuSn(μ -S)]₂ deponovaného z roztoku PA/CH₂Cl₂ (0,15 M).

Tenké vrstvy, ktoré boli deponované z roztoku PA/CH₂Cl₂ s koncentráciou 0,04 M metódou spin coating po vyložení z vákuovej pece boli nehomogénne. Na substráte sa vytvorilo veľa defektov a porúch ako rôzne šupinky, bublinky vo vrstve, vytvorili sa nepokryté miesta na substráte. Príklady SEM snímok tenkých vrstiev sú uvedené na obrázku 26.



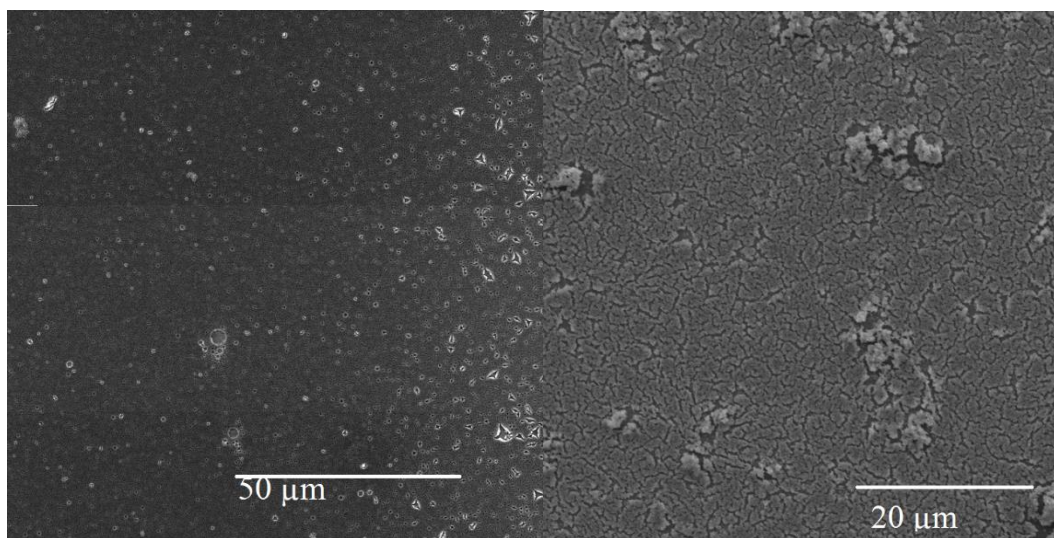
a)

b)

Obrázok 26.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/CH₂Cl₂ (0,04 M) zlúčeniny [NCNBuSn(μ -S)]₂ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) voľným odparovaním.

Tenké vrstvy, ktoré boli deponované metódou spin coating na Si substrát z roztoku PA/CH₂Cl₂ s koncentráciou 0,15 M po vyložení z vákuovej pece tiež vykazovali radu

nehomogénit. Pri tejto koncentrácii roztoku medzi tieto poruchy tenkých vrstiev patrili najmä vypráškovanie SSP, tzn. že nedošlo k tvorbe tenkej vrstvy, ale došlo iba k vyzrážaniu prekursoru na substrát, čo mohlo byť spôsobené vysokou koncentráciou SSP pri nižších rýchlostiach otáčania a pri vyšších rýchlostiach otáčania došlo k vzniku veľmi veľkých a miniatúrnych bubliniek, ktoré pri zahrievaní v peci popraskali a tieto praskliny sa šírili po celej ploche tenkej vrstvy. Príklady SEM snímok takýchto tenkých vrstiev sú uvedené na obrázku 27.



a)

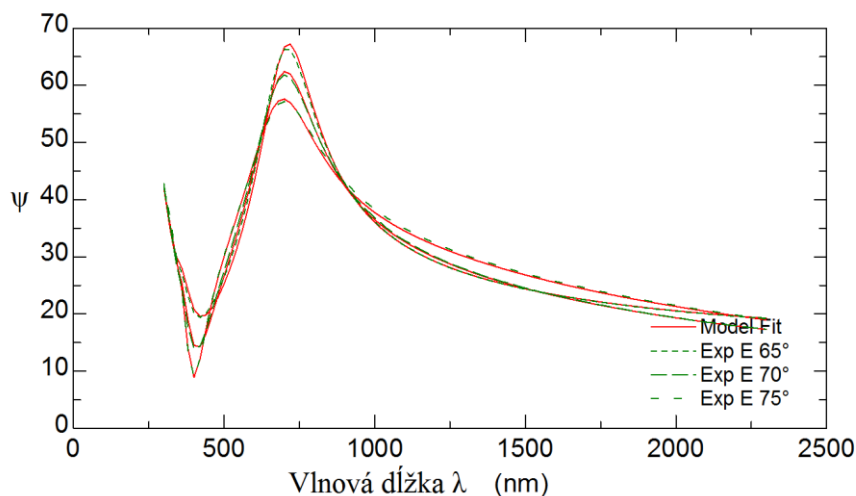
b)

Obrázok 27.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/CH₂Cl₂ (0,15 M) zlúčeniny [NCNBuSn(μ-S)]₂ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) voľným odparením.

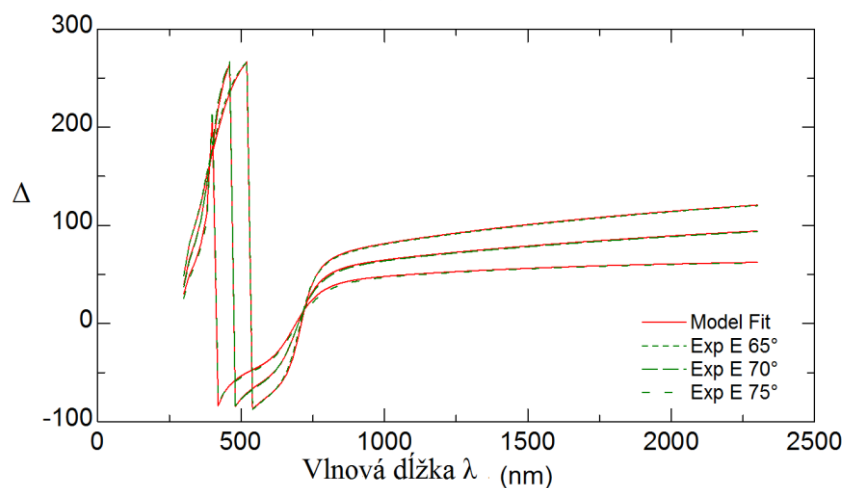
6.2. Tenké vrstvy deponované z roztokov zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$

Pre depozíciu tenkých vrstiev zo zlúčeniny 2.: $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ pomocou metódy spin coating a pre voľné odparovanie boli pripravené roztoky s koncentráciou 0,03 M až 0,17 M v propylamínovom a propylamín/toluénovom roztoku. Depozície takýchto tenkých vrstiev boli realizované na kremíkový substrát. Pripravené tenké vrstvy boli umiestnené na 24 hodín do vákuovej pece pri teplote 150 °C a ďalej študované všetkými metódami, ktoré boli popísané v kapitole 3 tejto práce.

Depozíciou zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ z propylamínového roztoku s koncentráciou 0,1 M boli pripravené tenké vrstvy, ktoré vykazovali maximálnu hrúbku vrstvy 120,6 nm s povrchovou nerovnosťou 18,7 nm. Tieto hodnoty boli získané pomocou elipsometrického merania. Priebeh tohto merania je demonštrovaný na grafoch, ktoré uvádzajú obrázky 28. a 29. Stredná kvadratická chyba (MSE) mala hodnotu 2,237.

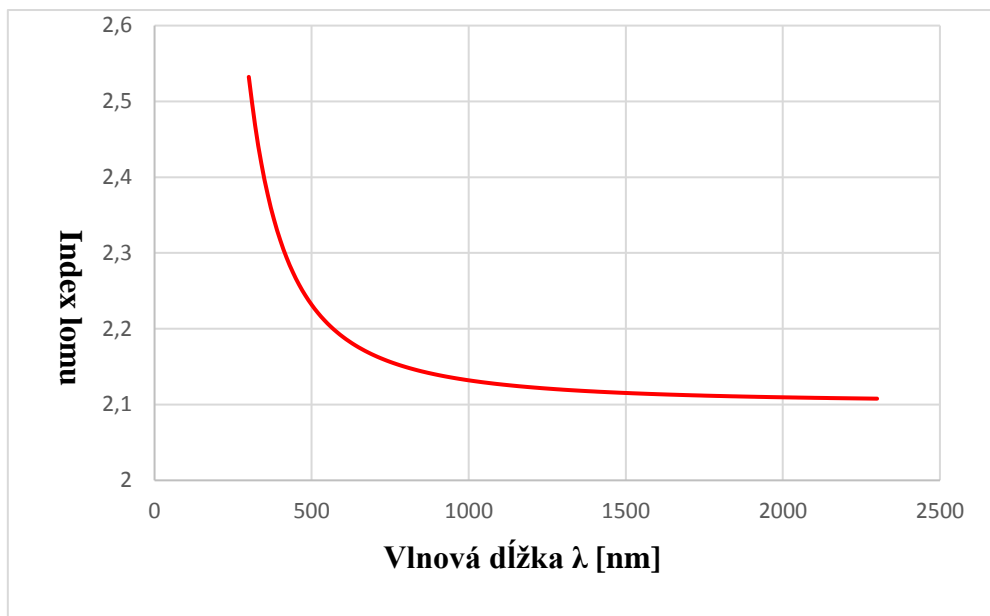


Obrázok 28.: Graf spektrálnej závislosti Ψ na vlnovej dĺžke pre uhly dopadu 65°, 70° a 75°.



Obrázok 29.: Graf spektrálnej závislosti Δ na vlnovej dĺžke pre uhly dopadu 65° , 70° a 75° .

Index lomu (Obr. 30.) bol meraný v spektrálnej oblasti od 300 do 2 300 nm (4,13 až 0,54 eV), kde dochádzalo k jeho poklesu z hodnoty 2,53 až na hodnotu 2,11. Od literárnych zdrojov sa tieto hodnoty indexu lomu mierne líšia. V literatúre [71] disperzia indexu lomu pre tenké vrstvy pripravené z organocínčitých chalkogenidov naberala hodnoty od 2,05 do 1,87.

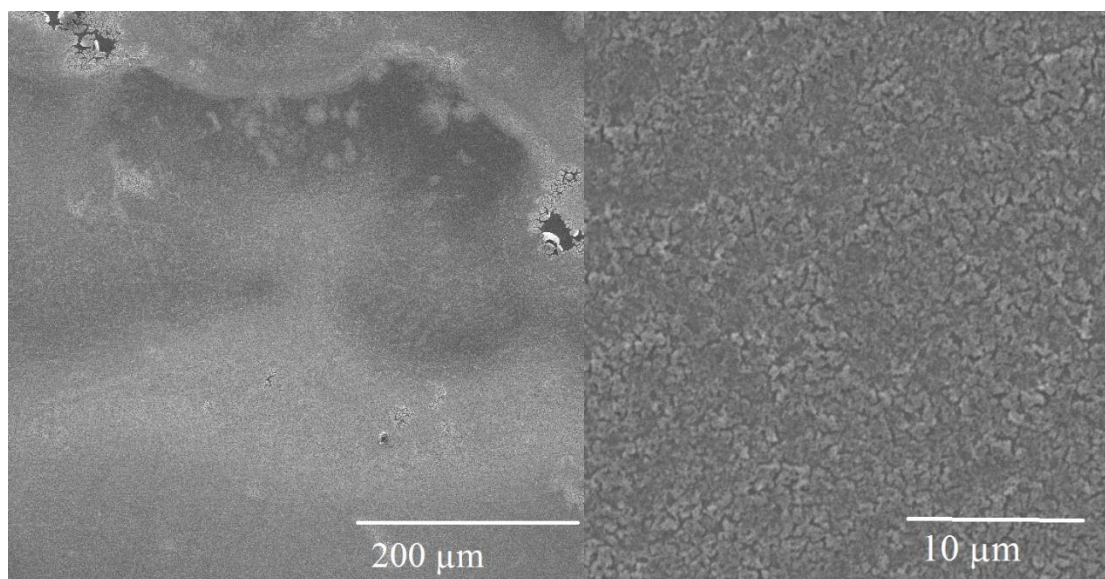


Obrázok 30.: Hodnoty indexu lomu v závislosti na vlnovej dĺžke získané elipsometrickým meraním pre Sn-S vrstvu s využitím prekursora $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ deponovaného z propylamínového roztoku (0,1 M) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 ot./min.

Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo single source prekursoru $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\text{Sn}(\mu\text{-S})_2]$ z roztoku propylamínu o koncentracii 0,1 M boli na prvý pohľad homogénne, avšak po analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu vykazovali radu nehomogenít ako nepokryté miesta vrstvou na podkladovom substráte a rôzne defektívne mapy vo vytvorenej vrstve a vypráškovanie prekursoru. Tieto SEM snímky sú zobrazené na obrázku 31. Následnou EDX mikroanalýzou (Tab. 5.) bol zistený nestechiometrický pomer zložiek vo výslednej tenkej vrstve, čo môže byť zapríčinené nerovnomerným zahrievaním vrstiev vo vákuovej peci, pretože pri zahrievaní vrstiev systému Sn-S pod vákuom môže dochádzať k tomu, že dôjde k uvoľnení síry z vrstvy.

	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	500	1500
S (at. %)	46	50
Sn (at. %)	54	50

Tabuľka 5.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ deponovaného z roztoku propylamínu (0,1 M).

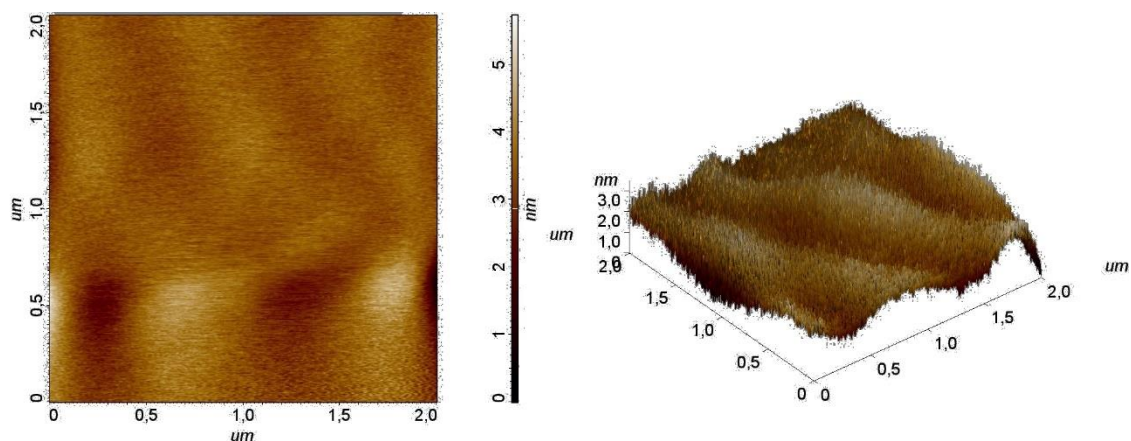


a)

b)

Obrázok 31.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku propylamínu (0,1 M) zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) voľným odparením.

Pomocou metódy AFM boli získané snímky, ktoré mali veľkosť plochy 2 x 2 μm s priemernou strednou hrúbkou drsnosti 0,33 nm, pričom hodnota smerodajnej odchýlky bola 0,1 nm. Tieto snímky sú zobrazené na obrázku číslo 32.

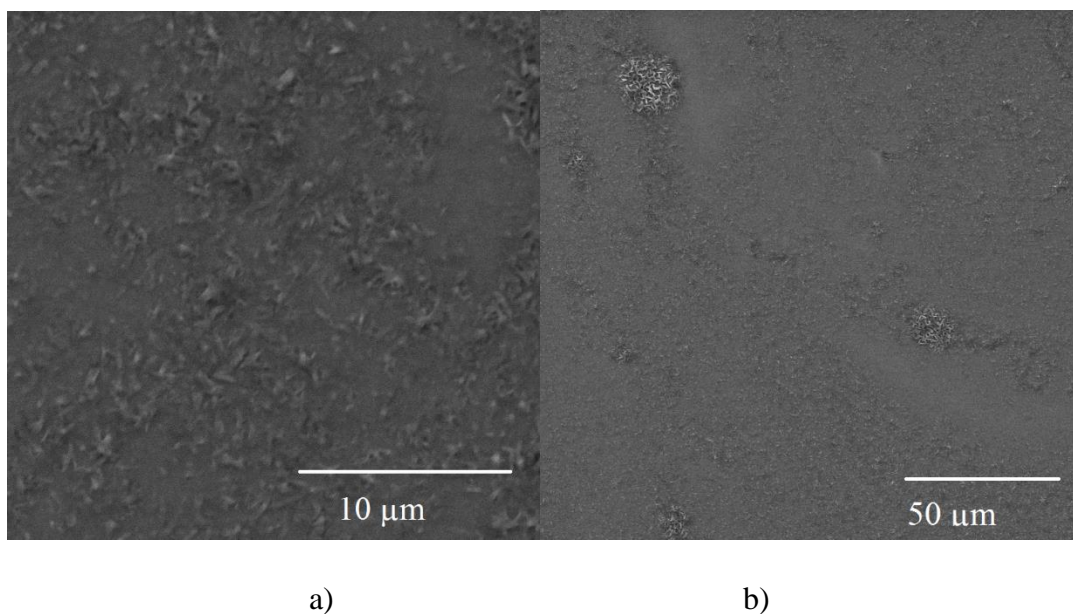


Obrázok 32.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku propylamínu o koncentrácií 0,1 M zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu.

Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo single source prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ z roztoku propylamínu o koncentrácií 0,03 M už na prvý pohľad vykazovali radu nehomogenít ako kruhové zoskupenia porúch a defekty, ktoré pripomínali svojim tvarom tyčinky. Tieto SEM snímky sú zobrazené na obrázku 33. Následnou EDX mikroanalýzou (Tab. 6.) bol zistený nestechiometrický pomer zložiek vo výslednej tenkej vrstve.

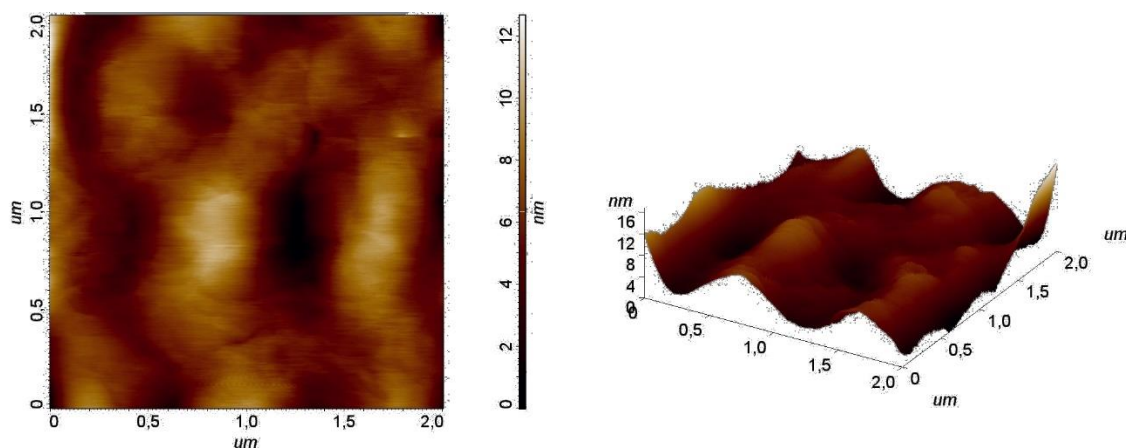
	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	1500	2000
S (at. %)	60	57
Sn (at. %)	40	43

Tabuľka 6.: Chemické zloženie (EDX) vrstiev Sn-S s využitím prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ deponovaného z roztoku propylamínu (0,03 M).



Obrázok 33.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku propylamínu (0,03 M) zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)_2Sn(\mu-S)\}_2]$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčiek za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 2000 ot./min.

Pomocou metódy AFM boli získané snímky, ktoré mali veľkosť plochy $2 \times 2 \mu m$ s priemernou strednou hrúbkou drsnosti 2,05 nm, pričom hodnota smerodajnej odchýlky bola 0,1 nm. Tieto snímky sú zobrazené na obrázku číslo 34. Je na nich možné pozorovať nerovnosti povrchu.

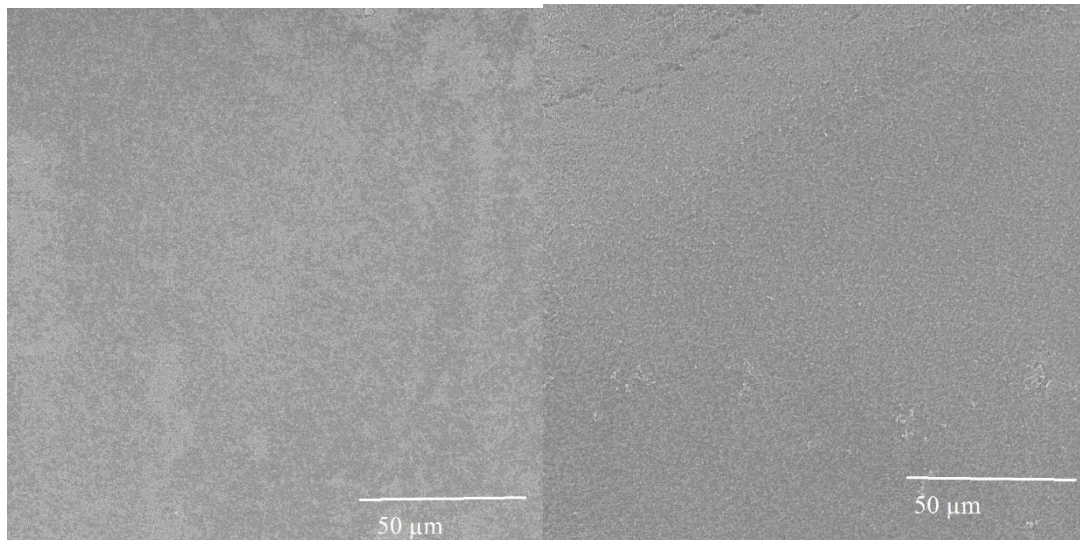


Obrázok 34.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku propylamínu o koncentrácií 0,03 M zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu.

Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo single source prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ z roztoku propylamínu o koncentrácií 0,17 M pôsobili na prvý pohľad homogénne, avšak po analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu vykazovali taktiež rôzne nehomogenity. Tieto SEM snímky sú zobrazené na obrázku 35. Následnou EDX mikroanalýzou (Tab. 7.) bol zistený nestechiometrický pomer zložiek vo výslednej tenkej vrstve, čo môže byť zapríčinené nerovnomerným zahrievaním vrstiev vo vákuovej peci, pretože pri zahrievaní vrstiev systému Sn-S pod vákuom môže dochádzať k tomu, že dôjde k uvoľnení síry z vrstvy.

	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	1500	2000
S (at. %)	48	40
Sn (at. %)	52	60

Tabuľka 7.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S s využitím prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ deponovaného z roztoku propylamínu (0,17 M).

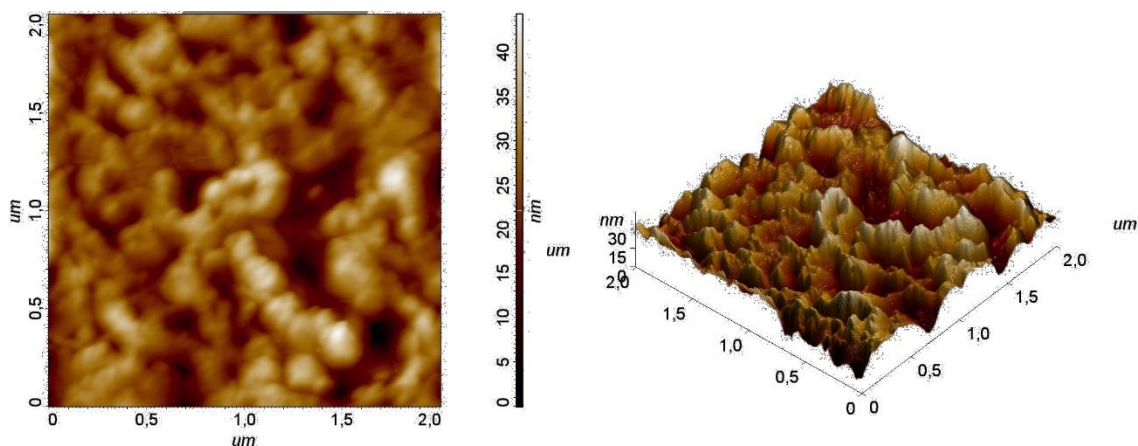


a)

b)

Obrázok 35.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku propylamínu (0,17 M) zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)_2Sn(\mu-S)\}_2]$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 otáčok za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 2000 ot./min.

Pomocou metódy AFM boli získané snímky, ktoré mali veľkosť plochy $2 \times 2 \mu m$ s priemernou strednou hrúbkou drsnosti 6,84 nm, pričom hodnota smerodajnej odchýlky bola 0,1 nm. Tieto snímky sú zobrazené na obrázku číslo 36. Je na nich možné pozorovať nerovnosti povrchu tenkej vrstvy.



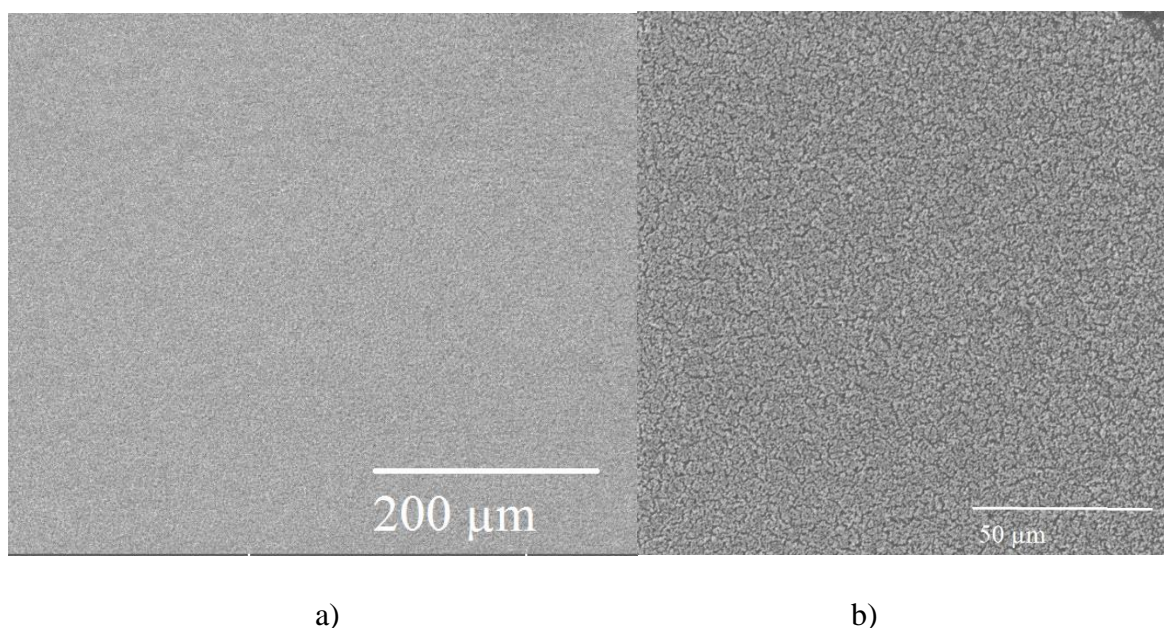
Obrázok 36.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku propylamínu o koncentracii 0,17 M zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu.

Z dôvodu toho, že kvalita pripravených tenkých vrstiev, ktoré vznikli rozpustením zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ v propylamíne nespĺnila očakávanie bola ďalej študovaná kombinácia dvoch rozpúšťadiel.

Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo single source prekursoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ z roztoku propylamín/toluén o koncentracii 0,05 M pôsobili na prvý pohľad homogénne, avšak po analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu vykazovali taktiež rôzne nehomogenity, ktoré pripomínali jazvy na výslednej tenkej vrstve. Tieto snímky zo SEM sú uvedené na obrázku 37. Následnou EDX mikroanalýzou (Tab. 8.) bol zistený nestechiometrický pomer zložiek vo výslednej tenkej vrstve, ktorá bola pripravená metódou spin coating pri rýchlosti rotácie 500 ot./min. čo môže byť zapríčinené nerovnomerným zahrievaním vrstiev vo vákuovej peci, pretože pri zahrievaní vrstiev systému Sn-S pod vákuom môže dochádzať k tomu, že dôjde k uvoľnení síry z vrstvy. Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 ot./min. mali požadovaný stechiometrický pomer Sn: S a to 1:1.

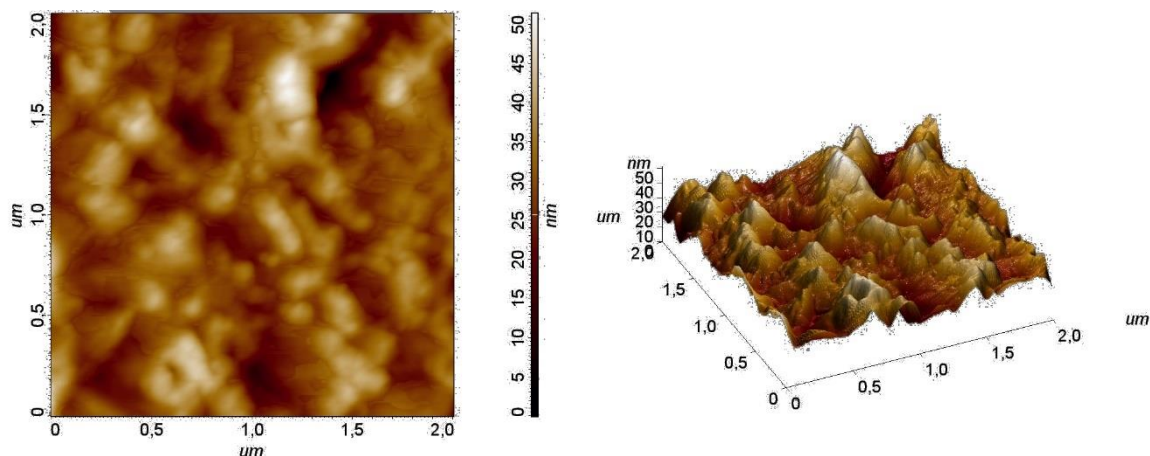
	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	500	1500
S (at. %)	49	50
Sn (at. %)	51	50

Tabuľka 8.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S s využitím prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ deponovaného z roztoku PA/toluén (0,05 M).



Obrázok 37.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/toluén (0,05 M) zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 500 ot./min., b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 ot./min.

Pomocou metódy AFM boli získané snímky, ktoré mali veľkosť plochy $2 \times 2 \mu m$ s priemernou strednou hrúbkou drsnosti 5,66 nm, pričom hodnota smerodajnej odchýlky bola 0,1 nm. Tieto snímky sú uvedené na obrázku číslo 38.

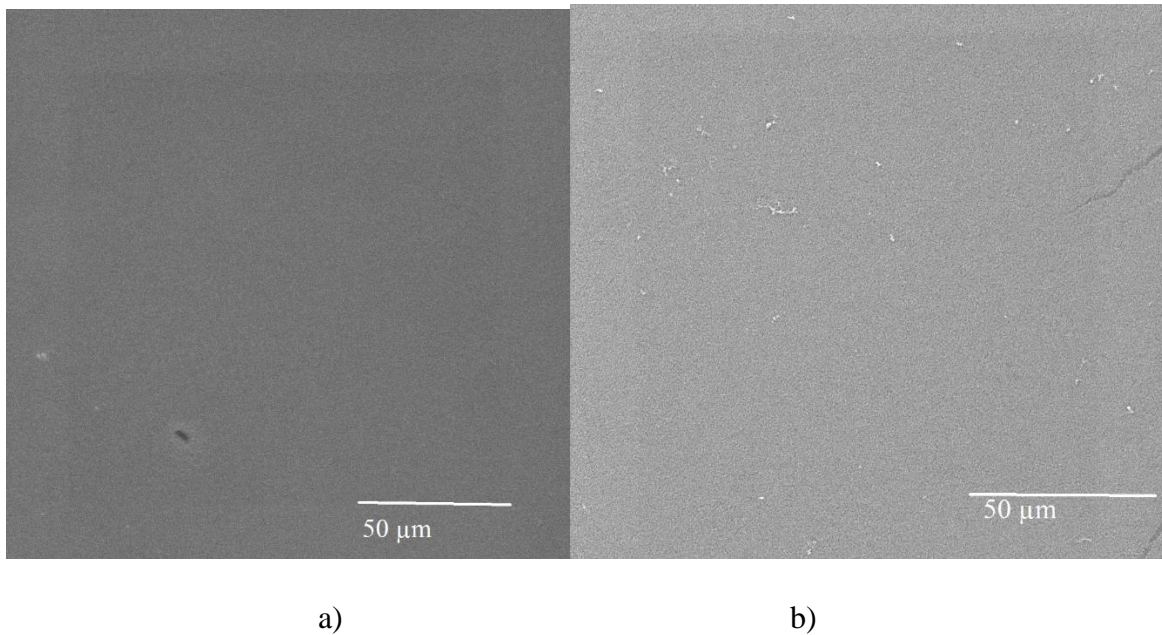


Obrázok 38.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku PA/toluén o koncentrácií 0,05 M zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minút.

Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo single source prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ z roztoku propylamín/toluén o koncentrácií 0,015 M pôsobili na prvý pohľad homogénne, avšak po analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu vykazovali taktiež rôzne nehomogenity, ktoré pripomínali jazvy na výslednej tenkej vrstve. Tieto snímky zo SEM sú uvedené na obrázku 39. Následnou EDX mikroanalýzou (Tab. 9.) bol zistený nestechiometrický pomer zložiek vo výslednej tenkej vrstve, čo môže byť zapríčinené nerovnomerným zahrievaním vrstiev vo vákuovej peci, pretože pri zahrievaní vrstiev systému Sn-S pod vákuom môže dochádzať k tomu, že dôjde k uvoľnení síry z vrstvy.

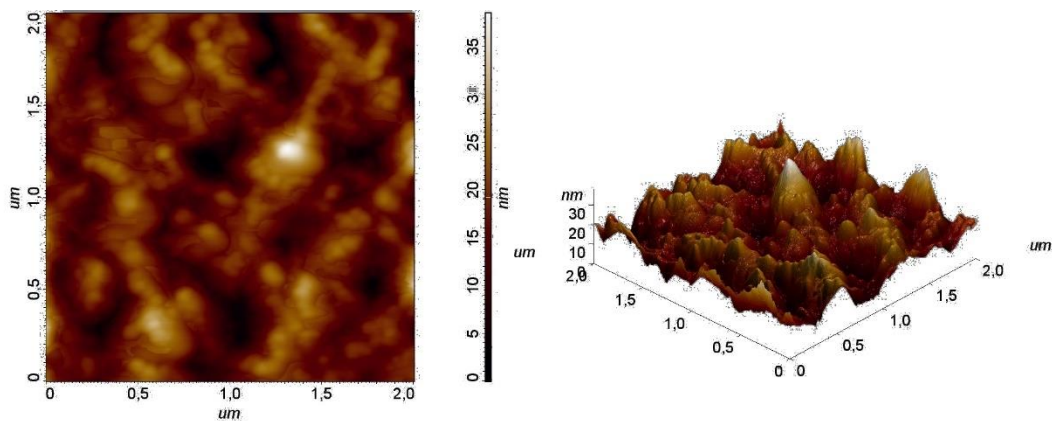
	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	500	1500
S (at. %)	43	46
Sn (at. %)	57	54

Tabuľka 9.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S s využitím prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ deponovaného z roztoku PA/toluén (0,015 M).



Obrázok 39.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/toluén (0,015 M) zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 500 otáčok za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 ot./min.

Pomocou metódy AFM boli získané snímky, ktoré mali veľkosť plochy $2 \times 2 \mu m$ s priemernou strednou hrúbkou drsnosti 4,71 nm, pričom hodnota smerodajnej odchýlky bola 0,1 nm. Tieto snímky sú uvedené na obrázku číslo 40.

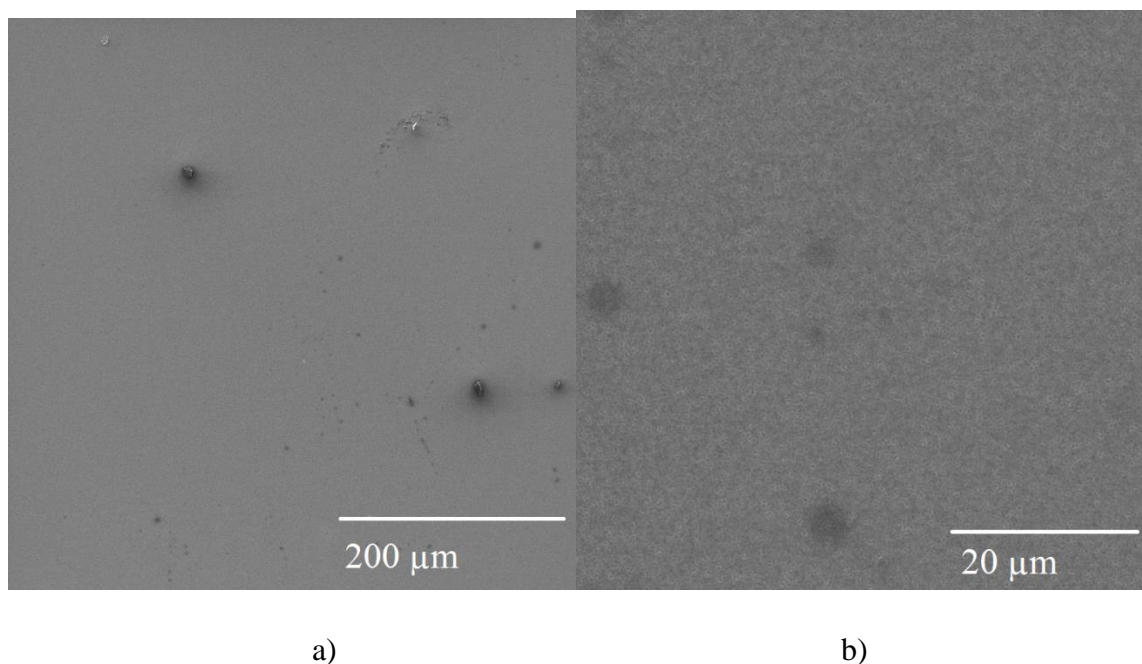


Obrázok 40.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku PA/toluén o koncentracii 0,015 M zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minút.

Tenké vrstvy, ktoré boli pripravené zo single source prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ z roztoku propylamín/toluén o koncentracii 0,023 M pôsobili na prvý pohľad homogénne, avšak po analýze pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu vykazovali taktiež rôzne nehomogenity, ktoré pripomínali jazvy na výslednej tenkej vrstve. Tieto snímky zo SEM sú uvedené na obrázku 41. Následnou EDX mikroanalýzou (Tab. 10.) bol zistený nestechiometrický pomer zložiek vo výslednej tenkej vrstve, čo môže byť zapríčinené nerovnomerným zahrievaním vrstiev vo vákuovej peci, pretože pri zahrievaní vrstiev systému Sn-S pod vákuom môže dochádzať k tomu, že dôjde k uvoľnení síry z vrstvy.

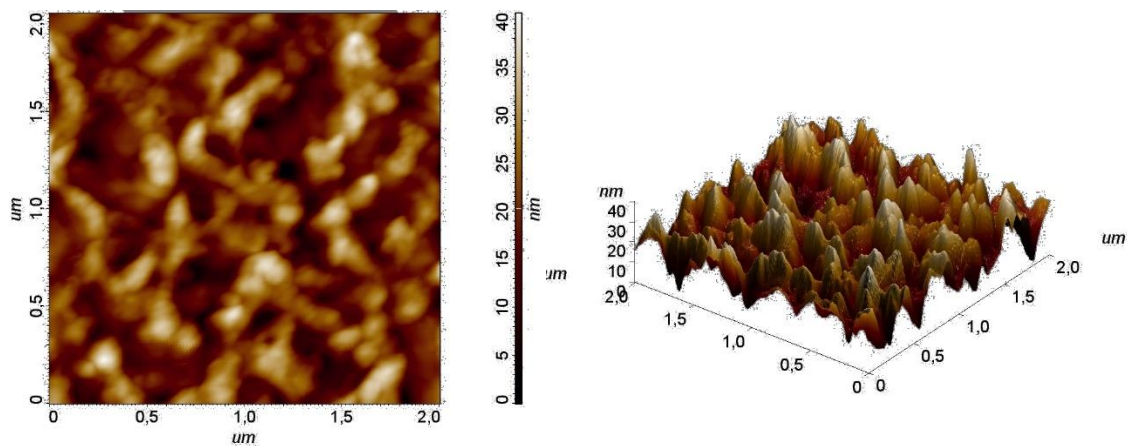
	Rýchlosť rotácie (ot./min)	
	500	1500
S (at. %)	46	43
Sn (at. %)	54	57

Tabuľka 10.: Chemické zloženie vrstiev (EDX) Sn-S vrstiev s využitím prekurzoru $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ deponovaného z roztoku PA/toluén (0,023 M).



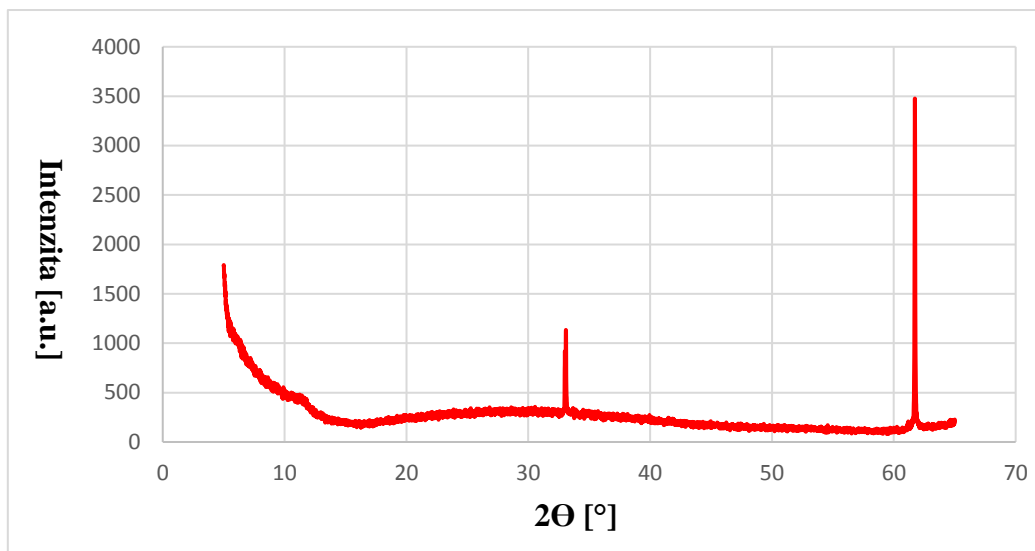
Obrázok 41.: SEM snímky tenkých vrstiev systému Sn-S pripravené z roztoku PA/toluén (0,023 M) zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ a) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 500 otáčok za minútu, b) spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1500 ot./min.

Pomocou metódy AFM boli získané snímky, ktoré mali veľkosť plochy $2 \times 2 \mu m$ s priemernou strednou hrúbkou drsnosti 6,78 nm, pričom hodnota smerodajnej odchýlky bola 0,1 nm. Tieto snímky sú uvedené na obrázku číslo 42.



Obrázok 42.: Snímky tenkých vrstiev systému Sn-S získané metódou AFM. Vrstvy boli pripravené z roztoku PA/toluén o koncentracii 0,023 M zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minút.

Analýza XRD bola realizovaná iba pre tenké vrstvy, ktoré boli deponované zo zlúčeniny $[\{N(SiMe_3)\}_2Sn(\mu-S)]_2$ a slúžila hlavne k potvrdeniu toho, že dané tenké vrstvy sú amorfné. V difraktogramoch boli nájdené iba difrakčné čiary od substrátu (Si), čo potvrdzuje amorfnú štruktúru pripravených zlúčenín. Experimentálne dáta namerané pomocou XRD analýzy sú uvedené na obrázku 43.



Obrázok 43.: Difraktogram vrstvy Sn-S pripravenej metódou spin coating s využitím prekursora $[\{N(SiMe_3)_2Sn(\mu-S)\}_2]$ z propylamínového roztoku (0,1 M) pri rýchlosti rotácie 1 500 ot./min.

7. Záver

Cieľom tejto práce bolo syntetizovať single source prekursor, ktoré by mohli byť vhodné na prípravu tenkých vrstiev systému Sn-S metódou spin coating. Konkrétne boli v rámci diplomovej práce pripravené dve zlúčeniny: intramolekulárne koordinovaný organocínčitý chalkogénid označený ako zlúčenina 1.: $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ a organocínčitý amid označený ako zlúčenina 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$.

Z pripravených zlúčení boli pripravené roztoky v propylamíne, propylamín/dichlórmetáne a propylamín/toluéne, ktoré boli v presne definovanom objeme (0,7 ml) deponované pomocou metódy spin coating, eventuálne voľným odparením na kremíkový substrát. Rýchlosti rotácie pri spin coatingu boli 500, 1 000, 1 500, 2 000 a 2 500 otáčok za minútu. Následne boli takto pripravené tenké vrstvy vložené do vákuovej pece pri teplote 150 °C pre zlúčeninu 1.: $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ a 200 °C pre zlúčeninu 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ a v nej ponechané po dobu 24 hodín.

Tenké vrstvy pripravené zo zlúčeniny 1.: $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ pôsobili už pri prvom pohľade nehomogénne s radou porúch a defektov. Preto tieto tenké vrstvy boli charakterizované iba metódou SEM – EDX. Taktiež došlo k problémom s rozpúšťaním zlúčeniny 1.: $[\text{NCNBuSn}(\mu\text{-S})]_2$ v uvedených rozpúšťadlách. Preto sa upustilo od tejto zlúčeniny a prešlo sa k príprave tenkých vrstiev zo single source prekursoru zlúčeniny 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$.

Tenké vrstvy pripravené zo zlúčeniny 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ boli charakterizované všetkými metódami, ktoré boli uvedené v kapitole 3 diplomovej práce. Homogenita tenkých vrstiev závisela na podmienkach prípravy vrstiev, tzn. že kvalita tenkých vrstiev závisela od rýchlosti rotácie pri spin coatingu, použitom rozpúšťadle a koncentrácií.

Kvalita tenkých vrstiev pripravených zo zlúčeniny 2.: $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ bola najlepšia pri rýchlosti otáčania 1 500 a 2 000 otáčok za minútu a pri nižších koncentráciách.

Za najlepší dosiahnutý výsledok boli vyhodnotené tenké vrstvy, ktoré boli deponované z organocínčitého amidu $[\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ z propylamínového roztoku o koncentrácií 0,1 M spin coatingom pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu. Tieto tenké vrstvy vykazovali maximálnu hrúbku vrstvy 120.6 nm, povrchovú nerovnosť 18.7 nm. Takto pripravené tenké vrstvy boli relatívne homogénne s malým obsahom defektov a porúch. Ďalej

sa pri týchto vrstvách pri rýchlosti rotácie 1 500 otáčok za minútu dosiahlo požadovaného stechiometrického zloženia Sn-S 1:1.

Táto diplomová práca ukázala široké možnosti syntézy organocínčitých chalkogenidov a ich možnosti vo využití pre prípravu tenkých vrstiev metódou spin coating. Taktiež ukázala to, o akú komplexnú problematiku sa jedná a šírku parametrov, ktoré ovplyvňujú vlastnosti pripravených tenkých vrstiev. Materiál a výsledky, ktoré boli získané štúdiom týchto vrstiev môžu byť použité ako východiskový materiál k publikovaniu a ďalšiemu štúdiu.

8. POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] DAVIDSON, Norman a Herbert C. BROWN. The Polymerization of Some Derivatives of Trimethylaluminum. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1942, 64(2), 316-324 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1021/ja01254a030. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01254a030>
- [2] COATES, G. E. a R. A. WHITCOMBE. 651. Co-ordination complexes of methyl derivatives of indium and thallium. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* [online]. 1956 [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1039/jr9560003351. ISSN 0368-1769. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=jr9560003351>
- [3] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [4] LAZELL, Mike, Paul O'BRIEN, David J. OTWAY a Jin-Ho PARK. Single source molecular precursors for the deposition of III/VI chalcogenide semiconductors by MOCVD and related techniques. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* [online]. (24), 4479-4486 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1039/b004454g. ISSN 1470479X. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b004454g>
- [5] EMZIANE, M, J.C BERNÈDE, J OUERFELLI, H ESSAIDI a A BARREAU. A novel method for preparing α -In₂Te₃ polycrystalline thin films. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 1999, 61(3), 229-236 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00143-1. ISSN 02540584. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058499001431>
- [6] ONDREJOVIČ, DRSC., Prof. Ing. Gregor. *Anorganická chémia*. Bratislava: Alfa, 1993. ISBN 80-05-01142-3.
- [7] GARJE, S. S., M. C. COPSEY, M. AFZAAL, P. O'BRIEN a T. CHIVERS. Aerosol-assisted chemical vapour deposition of indium telluride thin films from {In(μ -Te)[N(iPr₂PTE)₂]}₃. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2006, vol. 16, issue 46 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1039/b608700k.

- [8] PARK, J., M. AFZAAL, M. HELLIWELL, M. A. MALIK, P. O'BRIEN a J. RAFTERY. 2003. Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide and Gallium Selenide Thin Films from Mixed Alkyl/Dialkylselenophosphorylamides. *Chemistry of Materials* [online]. 15(22): 4205-4210 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1021/cm0310420. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm0310420>.
- [9] MAHMOUD, W. E., A. A. AL-GHAMDI, W. SHIRBEENY, F. S. AL-HAZMI, S. A.KHAN a Jim RAFTERY. 2013. Electrochemical growth of GaSe nanostructures and their Schottky barrier characteristics. *Superlattices and Microstructures* [online]. 63(22): 162-167 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1016/j.spmi.2013.08.025. ISSN 07496036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S074960361300270X>
- [10] LAZELL, M. R., P. O'BRIEN, D. J. OTWAY, J. PARK, P. O'BRIEN a J. RAFTERY. 1999. Deposition of Thin Films of Gallium Sulfide from a Novel Single-Source Precursor, Ga(S₂CNMeHex)₃, by Low-Pressure Metal–Organic Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials* [online]. 11(12): 3430-3432 [cit. 2019-05-07]. DOI: 10.1021/cm9905040. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/m9905040>.
- [11] Lefebvre, I., Szymanski, M. A., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J. C. *Phys. Rev. B* 1998, 58, 1896– 1906.
- [12] PANGAVHANE, Sachinkumar Dagurao, et al. Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry of erbium-doped Ga-Ge-Sb-S glasses. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28.11: 1221-1232.
- [13] ZAKERY, A.; ELLIOTT, S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330.1-3: 1-12.
- [14] MINERÁLŮ, VÝZNAM JÍLŮ A. JÍLOVÝCH, et al. 10IL-01 AMORFNÍ CHALKOGENIDY-ZAJÍMAVÉ ANORGANICKÉ POLYMERY I „HIGH-TECH“ MATERIÁLY PRO ŘADU APLIKACÍ MILOSLAV FRUMARa, TOMÁŠ WÁGNERc, BOŽENA. *Chem. Listy*, 2010, 104: 582-584
- [15] SCHUMACHER, Mathias, et al. Structural, electronic and kinetic properties of the phase-change material Ge₂Sb₂Te₅ in the liquid state. *Scientific reports*, 2016, 6: 27434.
- [16] EGGLETON, Benjamin J.; LUTHER-DAVIES, Barry; RICHARDSON, Kathleen. Chalcogenide photonics. *Nature photonics*, 2011, 5.3: 141.–148.

- [17] RAOUX, Simone; WEŁNIC, Wojciech; IELMINI, Daniele. Phase change materials and their application to nonvolatile memories. *Chemical reviews*, 2009, 110.1: 240-267.
- [18] ZAKERY, A.; ELLIOTT, S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003, 330.1-3: 1-12.
- [19] TANAKA, Keiji; SHIMAKAWA, Koichi. Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials. Springer Science & Business Media, 2011.
- [20] LEFEBVRE, I., et al. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe. *Physical Review B*, 1998, 58.4: 1896.
- [21] LIU, Sheng, et al. Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline SnSe nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50.50: 12050-12053.
- [22] ŠULC, Jaroslav. *Obnovitelné zdroje energie*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojí, KEZ, 2015. ISBN 978-80-7494-235-8.
- [23] GREEN, Martin A. Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2007, 18.1: 15-19.
- [24] WONG, H.-S. Philip, et al. Phase change memory. *Proceedings of the IEEE*, 2010, 98.12: 2201-2227.
- [25] BULLER, Saskia, et al. Influence of partial substitution of Te by Se and Ge by Sn on the properties of the Blu-ray phase-change material Ge₈Sb₂Te₁₁. *Chemistry of Materials*, 2012, 24.18: 3582-3590.
- [26] HALL, David B., Patrick UNDERHILL a John M. TORKELSON. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science* [online]. 1998, 38(12), 2039-2045 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1002/pen.10373. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10373>
- [27] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [28] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2010. ISBN 9780815520382.

- [29] SHAH, S. Ismat, G. Hassnain JAFFARI, Emre YASSITEPE a Bakhtyar ALI. Evaporation. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 135-252 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00004-1. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000041>
- [30] SZE, S. M. Semiconductor devices, physics and technology. 2nd ed. New York: Wiley, c2002. ISBN 0471333727.
- [31] DEPLA, D., S. MAHIEU a J.E. GREENE. Sputter Deposition Processes. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 253-296 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000053>
- [32] SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. MRS Proceedings [online]. 1988, 121 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1557/PROC-121-717. ISSN 1946-4274. Dostupné z: http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400485180
- [33] LAURELL TECHNOLOGIES CORPORATION. What is spin coating? [online]. 2015 [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: <http://spincoater.com/spin-coating.php>.
- [34] ROGER R. Spin Coating Theory [online]. 2015 [cit. 2018-12-06]. Dostupné z: <http://www.utdallas.edu/~rar011300/CEEspinner/SpinTheory.pdf>.
- [35] DAVIS, J. R. 2004. Handbook of Thermal Spray Technology [online]. ASM International [cit. 2018-12-06]. ISBN 978-0-87170-795-6.
- [36] KAPLANOVÁ, Marie. Moderní polygrafie. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [37] MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. 2nd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2010. ISBN 9780815520382.
- [38] SHAH, S. I., G. H. JAFFARI, E. YASSITEPE a B. ALI. 2010. Evaporation. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier, 2010, s. 135 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00004-1. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000041>.
- [39] SZE, S. Semiconductor devices: physics and technology. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2002, viii, 564 s. ISBN 0471333727.

- [40] DEPLA, D., S. MAHIEU a J.E. GREENE. 2010. Sputter Deposition Processes. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier,: 253 [cit. 2018-12-06]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000053>.
- [41] WASA, Kiyotaka, Isaku KANNO a Hidetoshi KOTERA. Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nanomaterials and MEMS. 2nd ed. Waltham, MA: William Andrew, 2012. ISBN 1437734839.
- [42] KOBELCO research institute. The Sputtering Target Division [online]. 2015 [cit. 2019-02-14]. Dostupné z: <http://www.kobelcokaken.co.jp/target/english/index.html>.
- [43] PLANSEE GROUP. Hot and clean. Evaporation boats made from strong metals. [online]. [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: <http://www.plansee.com/en/Products-System-components-and-accessories-Coating-systems-Evaporation-boats-100.html>.
- [44] JEOL Ltd. Electron Beam Source for Electron Beam Deposition [online]. 2015 [cit. 2019-02-14]. Dostupné z: <http://www.jeol.co.jp/en/science/eb.html>.
- [45] CARLSSON, J. a P. M. MARTIN. 2010. Chemical Vapor Deposition. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier,: 314 [cit. 2019-02 14]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000077>.
- [46] MARTINU, L., O. ZABEIDA a J.E. KLEMBERG-SAPIEHA. 2010. Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings [online]. Elsevier,: 392 [cit. 2019-02-14]. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00009-0. ISBN 9780815520313. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780815520313000090>.
- [47] AIXTRON. How MOCVD Works [online]. 2015 [cit. 2019-02-14]. Dostupné z: http://www.aixtron.com/fileadmin/documents/faq/MOCVD-Brochuere_E_LoRes.pdf.
- [48] HENCH, Larry L. a Jon K. WEST. 1990. The sol-gel process. Chemical Reviews [online]. 90(1): 33-72 [cit. 2019-02-14]. DOI: 10.1021/cr00099a003. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>.
- [49] KLEIN, L. C. 1994. Sol-gel optics: processing and applications. Boston: Kluwer Academic, vi, 592 s. ISBN 07-923-9424-0.

- [50] MRAZEK, Jan, Ivan KASIK, Ondrej PODRAZKY a Vlastimil MATEJEC. Technologie sol-gel a vybrané aplikace: Ústav fotoniky a elektroniky AVČR, v.v.i., Chaberská 57, 18251 Praha 8 [online]. In: . s. 40 [cit. 2019-02-14]. DOI: https://www.ufe.cz/sites/default/files/mrazek/utb_zlin_sol-gel_2012.pdf.
- [51] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. Dostupné z WWW:< http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf, 2009.
- [52] ZHOU, Weili a Zhong Lin WANG. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. New York: Springer, 2007. ISBN 0-387-33325-8.
- [53] SVĚTLÍK, Tomáš. PŘÍPRAVA TENKÝCH VRSTEV ZE SYSTÉMU GA-S METODOU SPIN COATING A JEJICH CHARAKTERIZACE MIKROSKOPIÍ ATOMÁRNÍCH SIL. Pardubice, 2015. Diplomová práce. Univerzita Pardubice.
- [54] ILČÍKOVÁ, Martina. Plazmová aktivace povrchu práškových materiálů-analýza povrchových změn. 2016. PhD Thesis. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [55] HAMERS, R. J. Scanned Probe Microscopies in Chemistry. The Journal of Physical Chemistry [online]. 1996, vol. 100, issue 31, s. 13103-13120 [cit. 2019-02-14]. DOI: 10.1021/jp960054o.
- [56] KUBÍNEK, R., M. VŮJTEK a M. MAŠLÁŇ. Mikroskopie skenující sondou. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého, 2003, 145 s. ISBN 80-244-0602-0.
- [57] KUBÍNEK, Roman, Milan VŮJTEK a Renata HOLUBOVÁ. Mikroskopie atomárních sil: Katedra experimentální fyziky přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci [online]. In: . s. 8 [cit. 2019-02-17]. DOI: <http://atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf>
- [58] JELLISON, G. E., F. A. MODINE, D. J. OTWAY, J. PARK, P. O'BRIEN a J. RAFTERY. 1996. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. Applied Physics Letters [online]. 69(3): 371- [cit. 2018-12-08]. DOI: 10.1063/1.118064. ISSN 00036951. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/69/3/10.1063/1.118064>.

- [59] JELLISON, G. E., F. A. MODINE, David J. OTWAY, J. PARK, P. O'BRIEN a J. RAFTERY. 1996. Erratum: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" [Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996)]. Applied Physics Letters [online]. 69(14): 2137- [cit. 2018-12-08]. DOI: 10.1063/1.118155. ISSN 00036951. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/69/14/10.1063/1.118155>.
- [60] TAUC, J., R. GRIGOROVICI, A. VANCU, J. PARK, P. O'BRIEN a J. RAFTERY. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium: "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region" [Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996)]. Physica status solidi (b) [online]. 15(2): 627-637 [cit. 2018-12-08]. DOI: 10.1002/pssb.19660150224. ISSN 03701972. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>.
- [61] PASSAGLIA, Elio; STROMBERG, Robert R.; KRUGER, Jerome (ed.). Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films: Symposium Proceedings. US National Bureau of Standards, 1964.
- [62] LACH, Vladimír; DAŇKOVÁ, Marcela. Mikrostruktura stavebních látek. 2. vydání. Brno: VUT, 178s.
- [63] KUSALA, Jaroslav. Rentgenové záření: Součást vzdělávacího programu SVĚT ENERGIE [online]. 2004 [cit. 2018-12-07]. Dostupné na: <http://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/rtg.htm>
- [64] LIPTAJ, Tibor. Nukleární magnetická rezonancia: Jadrá atomů [online]. In: . [cit. 2018-12-08]. Dostupné z: http://www.nmr.sk/uploads/nmr_kniha.pdf.
- [65] DVOŘÁK, D., B. HÁJEK a J. VOTINSKÝ. 2001. Chemie organokovových sloučenin přechodných kovů. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 263 s. ISBN 80-708-0209-X.
- [66] JURSIK, F., B. HÁJEK a J. VOTINSKÝ. 2002. Anorganická chemie kovů. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 152 s. ISBN 80-708-0504-8.
- [67] JURSIK, F., B. HÁJEK a J. VOTINSKÝ. 2001. Anorganická chemie nekovů. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 228 s. ISBN 80-708-0417-3.

- [68] GILLAN, E. G. a A. R. BARRON. 1997. Chemical Vapor Deposition of Hexagonal Gallium Selenide and Telluride Films from Cubane Precursors: Understanding the Envelope of Molecular Control. *Chemistry of Materials* [online]. 9(12): 3037-3048 [cit. 2019-02-14]. DOI: 10.1021/cm9703886. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9703886>.
- [69] SCHULZ, S., E. G. GILLAN, J. L. ROSS, L. M. ROGERS, R. D. ROGERS a A. R. BARRON. 1996. Synthesis of Gallium Chalcogenide Cubanes and Their Use as CVD Precursors for Ga₂E₃(E = S, Se): Understanding the Envelope of Molecular Control. *Organometallics* [online]. 15(22): 4880-4883 [cit. 2019-02-14]. DOI: 10.1021/om960480w. ISSN 0276-7333. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om960480w>.
- [70] STOLL, S. L., A. R. BARRON, J. L. ROSS, L. M. ROGERS, R. D. ROGERS a A. R. BARRON. 1998. Metal–Organic Chemical Vapor Deposition of Indium Selenide Thin Films: Understanding the Envelope of Molecular Control. *Chemistry of Materials* [online]. 10(2): 650-657 [cit. 2019-02-16]. DOI: 10.1021/cm970638i. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970638i>.
- [71] MACINNES, A. N., M. B. POWER, A. R. BARRON, L. M. ROGERS, R. D. ROGERS a A. R. BARRON. 1993. Chemical vapor deposition of gallium sulfide: phase control by molecular design. *Chemistry of Materials* [online]. 5(9): 1344-1351 [cit. 2019-02-16]. DOI: 10.1021/cm00033a027. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm00033a027>
- [72] IAND, G. G., A. DECKEN, N. S. HAMILTON, L. M. ROGERS, R. D. ROGERS a A. R. BARRON. 2010. Rationalizing oligomerization in dimethylindium(iii) chalcogenolates (Me₂InER') (E = O, S, Se): A structural and computational study. *Dalton Transactions* [online]. 39(16): 3833- [cit. 2019-02-16]. DOI: 10.1039/b927128g. ISSN 1477-9226. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b927128g>.
- [73] BOUŠKA, M., L. STRŽÍŽÍK, L. DOSTÁL, A. RŮŽIČKA, A. LYČKA, L. BENEŠ, M. VLČEK, J. PŘIKRYL, P. KNOTEK, et al. 2013. Mixed Organotin(IV) Chalcogenides: From Molecules to Sn-S-Se Semiconducting Thin Films Deposited by Spin-Coating. *Chemistry - A European Journal* [online]. 19(6): 1877-1881 [cit. 2019-28-03]. DOI: 10.1002/chem.201203573. ISSN 09476539. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201203573>.

- [74] ŘIČICA, T., L. STŘIŽÍK, L. DOSTÁL, M. BOUŠKA, M. VLČEK, L. BENEŠ, T. WÁGNER, R. JAMBOR, P. KNOTEK, et al. 2015. SnS and SnS₂ thin films deposited using a spin-coating technique from intramolecularly coordinated organotin sulfides: From Molecules to Sn-S-Se Semiconducting Thin Films Deposited by Spin-Coating. *Applied Organometallic Chemistry* [online]. 29(3): 176-180 [cit. 2019-29-03]. DOI: 10.1002/aoc.3267. ISSN 02682605. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aoc.3267>.
- [75] ŘIČICA, T. Intramolekulárně koordinované organokovové chalkogenidy jako SSP pro depozice tenkých vrstev. Pardubice, 2014. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra obecné a anorganické chemie.
- [76] THOMPSON, Joseph R., Ibbi Y. AHMET, Andrew L. JOHNSON a Gabriele KOCIOK-KÖHN. Tin(IV) Chalcogenide Complexes: Single Source Precursors for SnS, SnSe and SnTe Nanoparticle Synthesis. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **2016**(28), 4711-4720 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1002/ejic.201600790. ISSN 14341948. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.201600790>

9. Zoznam použitých skratiek a symbolov

AACVD	CVD s využitím aerosolu (Aerosol Assisted CVD)
AFM	Mikroskopia atomárnych síl (Atomic Force Microscopy)
APCVD	CVD za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure CVD)
AP-MOCVD	MOCVD za atmosférického tlaku (Atmospheric Pressure MOCVD)
Bu	butylová skupina
EBPVD	Electron Beam PVD
EDX	energiovo disperzný rgt. Analyzátor (Energy Dispersive X-Ray)
Et	ethylová skupina
CD	optické pamäťové médium (Compact Disc)
CIS	meď-indium diselenid
CVD	chemická depozícia z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
DVD	optické pamäťové médium (Digital Video Disc)
IPA	izopropylalkohol
LED	dioda emitujúca svetlo (Light Emitting Diode)
LPCVD	nízkotlaková CVD (Low Pressure CVD)
M	kov (metal)
M	molárna koncentrácia
Mn	stredná molekulová hmotnosť
MOCVD	CVD organokovových prekurzorov (Metal Organic CVD)
MSE	stredná kvadratická chyba
NMR	nukleárna magnetická rezonancia (Nuclear Magnetic Resonance)
PA	propylamín

PCM	pamäte s fázovou zmenou
PC-RAM	elektrické pamäťové médiá
PECVD	CVD s aktiváciou plazmy (Plasma Enhanced CVD)
Ph	fenylová skupina
PVD	fyzikálna depozícia z plynnej fáze (Physical Vapour Deposition)
PMMA	polymethylmetakrylát
PS	polystyrén
PSP	periodická tabuľka prvkov
R, R'	alkylová, arylová skupina
RT	laboratórna teplota
rtg	rentgen
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia (Scanning Electron Microscopy)
SSP	single source precursor
tBu	terc-buthylová skupina
TEM	transmisná elektrónová mikroskopia
THF	tetrahydrofurán
Δ	fázový posun
Ψ	pomer amplitúd
λ	vlnová dĺžka

