

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2021

Daniel Pokorný

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav organické chemie a technologie

**Cyklické silylselenidy jako prekurzory  
pro depozice atomárních vrstev**

Daniel Pokorný

Bakalářská práce

2021

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Institute of Organic Chemistry and Technology

**Cyclic silylselenides as precursors for atomic  
layer deposition**

Daniel Pokorný

Bachelor thesis

2021

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2020/2021

# **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Daniel Pokorný**  
Osobní číslo: **C18041**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Téma práce: **Cyklické silylselenidy jako prekurzory pro depozice atomárních vrstev**  
Zadávací katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

## **Zásady pro vypracování**

1. Proved'te literární rešerši přípravy a využití silylselenidů.
2. Vhodným postupem připravte dva vybrané cyklické silylselenidy.
3. Sepište závěrečnou zprávu.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Veškerá dostupná odborná literatura.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.**  
Ústav organické chemie a technologie

Školitel specialista bakalářské práce: **Ing. Jaroslav Charvot**  
Ústav organické chemie a technologie

Datum zadání bakalářské práce: **26. února 2021**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **18. července 2021**

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

L.S

---

**prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 26. února 2021

## **Prohlášení**

Prohlašuji:

Práci s názvem Cyklické silylselenidy jako prekurzory pro depozice atomárních vrstev jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne: 16. 6. 2021

Daniel Pokorný

## **Poděkování**

Na tomto místě bych velmi rád poděkoval svému vedoucímu práce prof. Ing. Filipu Burešovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, vstřícný přístup a možnost podílet se velkou měrou na stěžejním výzkumu na ÚOChT. Další velký dík patří mému školiteli Ing. Jaroslavu Charvotovi za odborné vedení v laboratoři, rady, vstřícný a přátelský přístup při práci. Děkuji také za spolupráci všem členům ÚOChT a zejména pak skvělému pracovnímu kolektivu pátého patra za veškerou pomoc a příjemné prostředí. V neposlední řadě pak děkuji rodině za podporu a vstřícnost po celý průběh studia.

## **Anotace**

V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše historie, využití a představení prekurzorů selenu pro technologii depozice atomárních vrstev (ALD). V experimentální části byly připraveny tři prekurzory na bázi cyklických silylselenidů, z nichž jeden nebyl v literatuře dosud popsán. Výchozí sloučeninou pro všechny cílové sloučeniny je selenid lithný, připravený *in situ* z elementárního selenu a triethylborohydridu lithného, který následně reagoval s příslušnými chloralkylsilany. Struktura, čistota, stálost a základní fyzikální vlastnosti připravených molekul byly potvrzeny  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - a  $^{77}\text{Se}$ -NMR spektroskopii, GC/MS analýzou a termická stabilita metodami DSC a TG analýz. V závěrečné části je porovnána schopnost tvorby selenových tenkých vrstev u připravených prekurzorů.

## **Klíčová slova**

Cyklický silylselenid, selen, syntéza, depozice atomárních vrstev (ALD)

## **Title**

Cyclic silylselenides as precursors for atomic layer deposition

## **Annotation**

A literature search work focusing on history and applications of selenium precursors for Atomic Layer Deposition (ALD) technology has been introduced in this bachelor thesis. Three precursors based on cyclic silylselenides, one completely novel, were prepared within the experimental part. Starting materials for all target molecules involved lithium selenide, prepared *in situ* from elemental selenium and lithium triethylborohydride, which subsequently reacted with corresponding chloroalkylsilanes. Their structure, purity, stability, and fundamental physical properties have been confirmed by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -, and  $^{77}\text{Se}$ -NMR spectroscopy, GC/MS analysis, and thermal stability by DSC and TGA methods. The capability of particular precursors to form selenium layers is discussed and compared at the end of the thesis.

## **Keywords**

Cyclic silylselenide, selenium, synthesis, atomic layer deposition (ALD)



# Obsah

Úvod.....	14
1 Teoretická část .....	15
1.1 Technologie ALD.....	15
1.1.1 Vývoj ALD .....	15
1.1.2 Princip ALD.....	17
1.1.3 Využití ALD .....	19
1.2 Prekurzory pro ALD.....	20
1.2.1 Požadavky na prekurzory.....	20
1.2.2 Typy prekurzorů a jejich reaktivita.....	21
1.3 Prekurzory a depozice selenu .....	24
1.3.1 Prekurzory selenu .....	24
1.3.2 Cyklické prekurzory selenu .....	29
2 Experimentální část .....	31
2.1 Obecné metody.....	31
2.2 Syntéza produktů.....	32
2.3 Postup přípravy Li <sub>2</sub> Se.....	32
2.4 Syntéza 2,2,3,3,5,5,6,6-oktamethyl-1,4-diselena-2,3,5,6-tetrasilinanu 7.....	32
2.5 Syntéza 2,2,5,5-tetramethyl-selena-2,5-disilolanu 8.....	32
2.6 Syntéza 2,2,6,6-tetramethyl-selena-2,6-disilinanu 9.....	33
3 Výsledky a diskuse .....	34
3.1 Syntéza produktů.....	34
3.2 Strukturní analýza .....	35
3.3 Ověření chemické stability a reaktivity.....	38
3.4 Termická stabilita.....	40
3.5 Depozice selenových vrstev .....	42
4 Závěr .....	44
5 Seznam použité literatury .....	45
6 Přílohy.....	48

## Seznam obrázků

Obrázek 1 – Schéma reaktoru pro ALD zinku a síry z roku 1974. <sup>[8]</sup> .....	15
Obrázek 2 – Průřezový snímek pokročilého ALD reaktoru. <sup>[10]</sup> .....	16
Obrázek 3 – Meziroční počet publikací zabývající se metodou ALD (dříve ALE). <sup>[12]</sup> .....	16
Obrázek 4 – Schéma jednoho čtyřkrokového cyklu procesu ALD. ....	17
Obrázek 5 – Sendvičová struktura ZnO:Cu/AlO <sub>x</sub> -SAOL nasnímaná HRTEM. <sup>[20]</sup> .....	18
Obrázek 6 – MEMS dvousý gyroskop potažený vrstvou polykrystalického křemíku. <sup>[30]</sup> .....	20
Obrázek 7 – Přehled dostupných skupin prekurzorů pro ALD. ....	22
Obrázek 8 – Schéma vzniku molekulové vrstvy oxidu depozicí TMA a vody. <sup>[39]</sup> .....	23
Obrázek 9 – Schématický vznik hybridní (an)organické vrstvy aluconu. <sup>[41]</sup> .....	23
Obrázek 10 – TG analýza vybraných alkylsilylselenidů. <sup>[4]</sup> .....	25
Obrázek 11 – Snímky SEM připravených nanovrstev MoSe <sub>2</sub> . <sup>[4]</sup> .....	25
Obrázek 12 – <sup>1</sup> H-NMR spektrum (500 MHz, 25 °C, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) derivátu <b>9</b> . ....	36
Obrázek 13 – <sup>13</sup> C-NMR APT spektrum (125 MHz, 25 °C, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) derivátu <b>9</b> . ....	36
Obrázek 14 – <sup>29</sup> Si-NMR spektrum (99 MHz, 25 °C, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) derivátu <b>9</b> . ....	37
Obrázek 15 – <sup>77</sup> Se-NMR spektrum (95 MHz, 25 °C, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) derivátu <b>9</b> . ....	37
Obrázek 16 – Hmotové spektrum látky <b>9</b> . ....	38
Obrázek 17 – Hmotová spektra látek <b>7</b> – <b>9</b> měřená v průběhu 28 hodin. ....	39
Obrázek 18 – Hmotové spektrum látky <b>9</b> po 50 hodinách expozice na vzduchu. ....	39
Obrázek 19 – Hmotové spektrum vedlejších produktů ( <b>12</b> ) z reakce prekurzoru <b>9</b> . ....	40
Obrázek 20 – DSC záznam látek <b>7</b> (zelená), <b>8</b> (modrá) a <b>9</b> (červená). ....	41
Obrázek 21 – TGA záznam látek <b>7</b> (zelená), <b>8</b> (modrá) a <b>9</b> (červená). ....	42
Obrázek 22 – SEM snímky MoSe <sub>2</sub> připravené z prekurzoru <b>8</b> (a, c). <sup>[60]</sup> .....	43
Obrázek 23 – SEM snímky MoSe <sub>2</sub> připravené z prekurzoru <b>7</b> (b, d). <sup>[60]</sup> .....	43

## Seznam schémat

Schéma 1 – Obecný reakční mechanismus alkylsilylselenidového prekurzoru. <sup>[45]</sup> .....	24
Schéma 2 – Syntéza selenidu lithného pro přípravu alkylsilylselenidů. <sup>[4]</sup> .....	26
Schéma 3 – Srovnání reaktivit selenidu a diselenidu za vzniku produktu <b>1</b> . <sup>[51–53]</sup> .....	26
Schéma 4 – Obecné reakční schéma syntézy dalších alkylsilylselenidů. <sup>[4]</sup> .....	27
Schéma 5 – Obecné reakční schéma syntézy alkylstannylselenidů. <sup>[4,5,54]</sup> .....	28
Schéma 6 – Přímá syntéza derivátů <b>2</b> a <b>3</b> . <sup>[3]</sup> .....	28
Schéma 7 – Syntéza produktu <b>2</b> dle Tanaky. <sup>[5,55]</sup> .....	28
Schéma 8 – Přímá metoda přípravy nových alkylsilylselenidů <b>4</b> , <b>5</b> a <b>6</b> . <sup>[3]</sup> .....	29
Schéma 9 – Příprava cyklického produktu <b>7</b> dle Henнге. <sup>[56]</sup> .....	30
Schéma 10 – Příprava cyklického produktu <b>7</b> dle Herzoga. <sup>[57–59]</sup> .....	30
Schéma 11 – Příprava pětičlenného cyklického produktu <b>8</b> dle Herzoga. <sup>[57]</sup> .....	30
Schéma 12 – Syntéza sloučeniny <b>7</b> .....	34
Schéma 13 – Syntéza sloučeniny <b>8</b> .....	34
Schéma 14 – Syntéza sloučeniny <b>9</b> .....	35
Schéma 15 – Vznik cyklického silyletheru <b>13</b> , hlavního produktu dekompozice.....	39
Schéma 16 – Reakce prekurzoru <b>9</b> s MoCl <sub>5</sub> . ....	40

## Seznam tabulek

Tabulka 1 – Syntéza produktu **1**, bis(trimethylsilyl)selenidu. ....27

Tabulka 2 – Termické vlastnosti látek **7 – 9** získané destilací a DSC analýzou.<sup>[60]</sup> .....40

## Seznam zkratek

ALD – Atomic Layer Deposition (depozice atomárních vrstev)

ALE – Atomic Layer Epitaxy

ATO – Aluminum oxide/Titanium dioxide

CIGS – Copper Indium Gallium Selenide

CVD – Chemical Vapour Deposition (chemická depozice z plynné fáze)

DRAM – Dynamic Random-Access Memory (dynamická operační paměť)

DSC – Differential Scanning Calorimetry

DSSC – Dye Sensitized Solar Cell (barvivy senzibilizované solární články)

HRTEM – High-Resolution Transmission Electron Microscopy

IC – Integrated Circuit (integrovaný obvod)

MEMS – Microelectromechanic system

MLD – Molecular Layer Deposition (depozice molekulárních vrstev)

MOSFET – Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

NEMS – Nanoelectromechanic system

NMR – Nuclear Magnetic Resonance (nukleární magnetická resonance)

OLED – Organic Light Emitting Diodes

SEM – Scanning Electron Microscope (skenovací elektronový mikroskop)

TFEL – Thin Film Electroluminescent (Panels)

TGA – Thermogravimetric Analysis

THF – Tetrahydrofuran

TMA – Trimethylaluminum

TMSCl – Trimethylsilyl chloride

## Úvod

Technologie depozice atomárních vrstev (ALD, Atomic Layer Deposition) umožňuje nanášení velice tenkých filmů s vysokou mírou kontroly složení, výškou a morfologií vrstvy.<sup>[1,2]</sup> Při porovnání s dalšími depozičními metodami zajišťuje tyto excelentní výsledky samotný reakční mechanismus ALD, kdy opakovaně dochází výhradně k reakci plynného prekurzoru s volnými funkčními skupinami substrátu (pevná fáze), a tedy k růstu jedné atomární vrstvy v jednom ALD cyklu. Podmínky takto specifické reakce zajišťuje nastavení samotné depozice (teplota, typ substrátu), ale klíčovou roli hraje především výběr tzv. ALD prekurzorů, tedy látek, které obsahují nanášený atom.

Teoretická část této práce představuje ALD mechanismus se zaměřením na obecné požadavky funkčního ALD prekurzoru. Další část pak konkrétněji představí prekurzory selenu, a to jak jejich dosavadní využití, tak i možnosti jejich syntézy. Druhá, experimentální část popisuje syntézu nových prekurzorů selenu a v neposlední řadě i výsledky samotných testů při tvorbě tenkých vrstev MoSe<sub>2</sub> využitím ALD. Má práce navazuje na předchozí výzkum naší skupiny,<sup>[3-5]</sup> rozšířením palety doposud připravených a testovaných molekul zejména acyklického typu. Všechny testované molekuly vybrané pro tuto práci mají nově cyklický charakter, který zajišťuje specifické vlastnosti uplatnitelné při nanášení tenkých filmů.

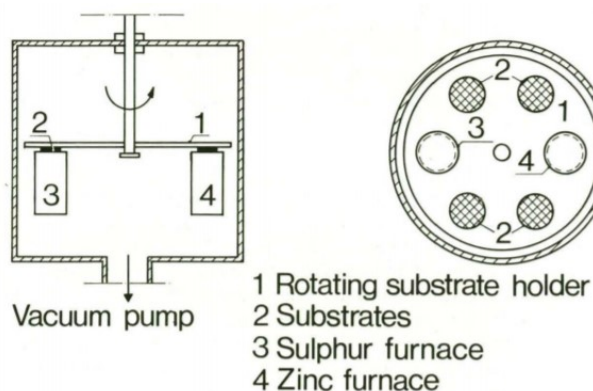
# 1 Teoretická část

## 1.1 Technologie ALD

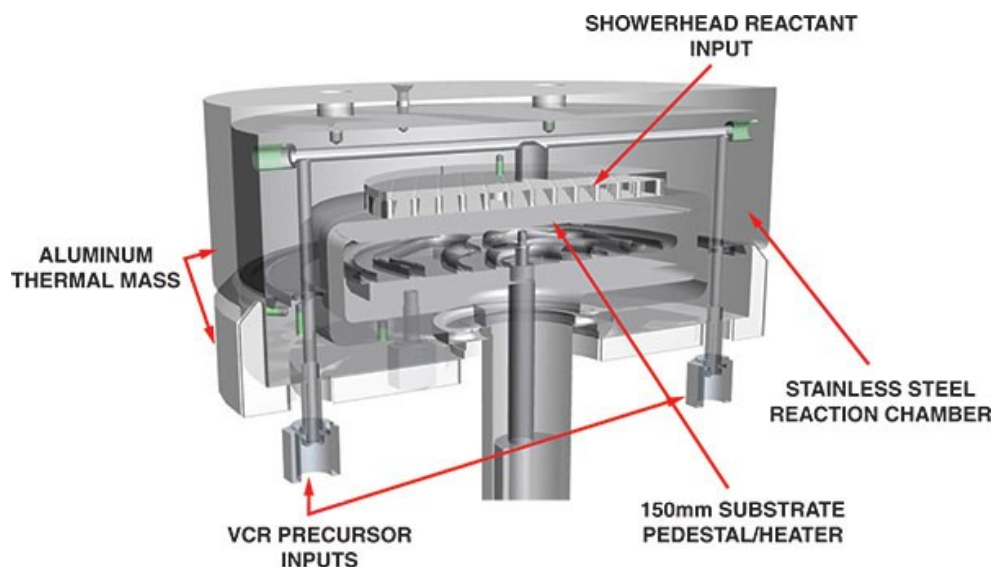
### 1.1.1 Vývoj ALD

První experimenty, ze kterých později vznikla technologie ALD, byly provedeny již před padesáti lety. Tímto tématem se začaly zabírat nezávisle na sobě dva týmy, které technologii publikovaly během šedesátých a později sedmdesátých let minulého století. Myšlenka prvotního konceptu takzvaného molekulového vrstvení (z anglického „molecular layering“) vzešla z práce prof. Aleskovskiiho z Technologického institutu v Leningradu v bývalém Sovětském svazu, který na tento jev narazil a prvotně popsal již ve své disertační práci z roku 1952. Posléze tým pod vedením již zmíněného prof. Aleskovskiiho přišel s ideou úpravy povrchů sorbentů a katalyzátorů, a v roce 1969 publikoval práci zaměřenou na sekvenční reakci  $\text{TiCl}_4$  a vody za vzniku  $\text{TiO}_2$ .<sup>[6,7]</sup>

Druhým týmem, který stál za rozvojem ALD byla skupina na Technické Univerzitě ve finském Tampere pod vedením Dr. Tuomo Suntoly, která v sedmdesátých letech minulého století pracovala na zdokonalení tvorby vysoce kvalitních tenkých filmů pro elektroluminiscenční panely displejů (TFEL) a pojmenovala tuto metodu „Atomic layer epitaxy,“ zkráceně ALE (dnes už se však tento termín používá výhradně pro Atomic Layer Etching – pokročilý typ ALD umožňující přípravu tenkých vrstev s trojrozměrnou topologií). Prvními experimenty, které tento finský tým následně zdokonaloval, byla reakce plynného elementárního zinku a síry za vzniku  $\text{ZnS}$ . Následovaly úspěšné pokusy od reakcí elementárního cínu s kyslíkem za vzniku  $\text{SnO}_2$  přes reakci galia s fosforem za vzniku  $\text{GaP}$  za podobně nastavených podmínek jako u prvního sulfidu zinečnatého.<sup>[6,7]</sup> Tuto metodu a prototyp reaktoru, znázorněný na *Obrázku 1*,<sup>[8]</sup> si Dr. T. Suntola nechal společně s kolegou J. Antsonem roku 1977 patentovat.<sup>[9]</sup> Na *Obrázku 2* je pak znázorněn průřez pokročilým ALD reaktorem.<sup>[10]</sup>



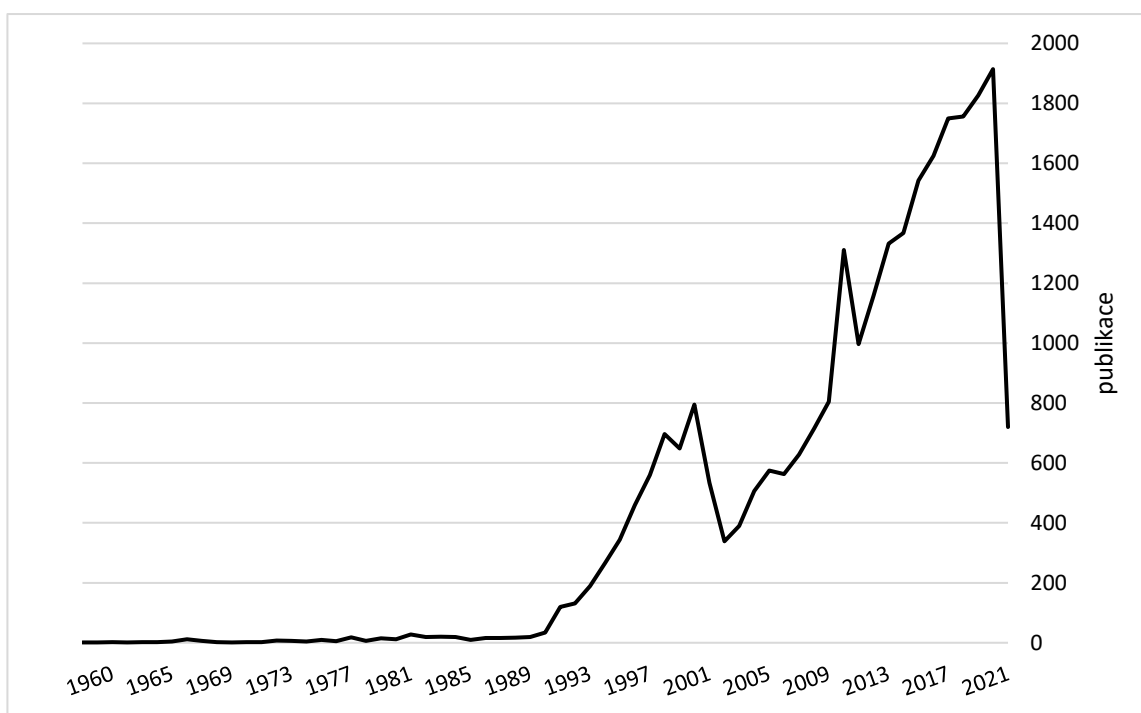
*Obrázek 1 – Schéma reaktoru pro ALD zinku a síry z roku 1974.<sup>[8]</sup>*



Obrázek 2 – Průřezový snímek pokročilého ALD reaktoru.<sup>[10]</sup>

Další vývoj na poli ALD technologie na sebe nedal dlouho čekat a již roku 1984 proběhla první konference se zaměřením na ALD ve finském Espoo, která podnítila zájem mnoha nových vědeckých skupin v odvětví materiálové chemie a chemie polovodičových materiálů.<sup>[11]</sup>

Se zviditelněním ALD na mezinárodních sympoziích a fórech došlo též k růstu zájmu o publikování nových poznatků, jejichž nárůst je znázorněn na *Obrázku 3*. Data převzatá z internetového portálu Web of Science ukazují strmý nárůst publikačních výstupů s klíčovými slovy ALE nebo ALD (k datu 21. 5. 2021).<sup>[12]</sup>



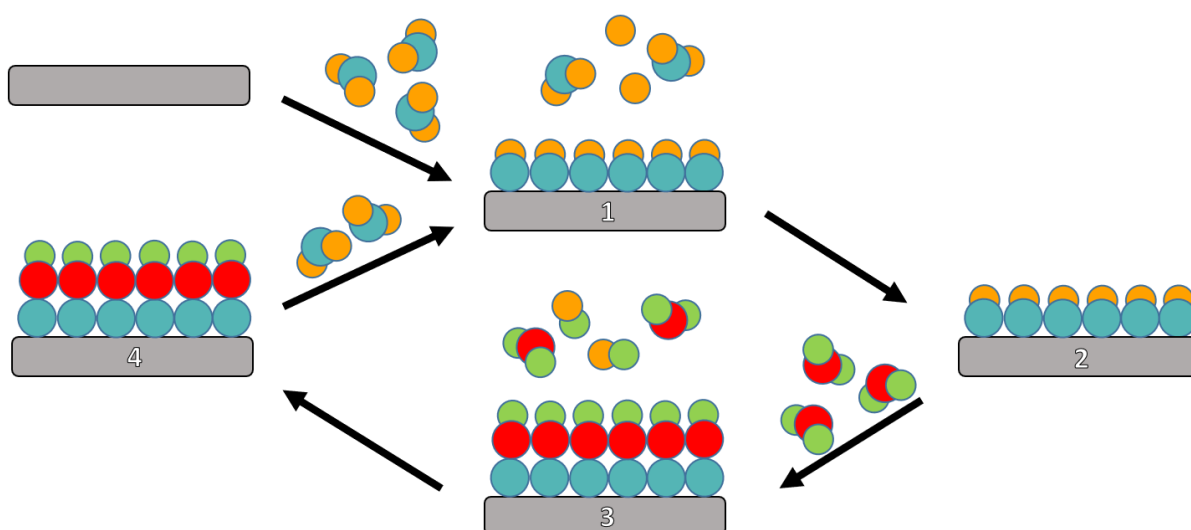
Obrázek 3 – Meziroční počet publikací zabývajících se metodou ALD (dříve ALE).<sup>[12]</sup>



### 1.1.2 Princip ALD

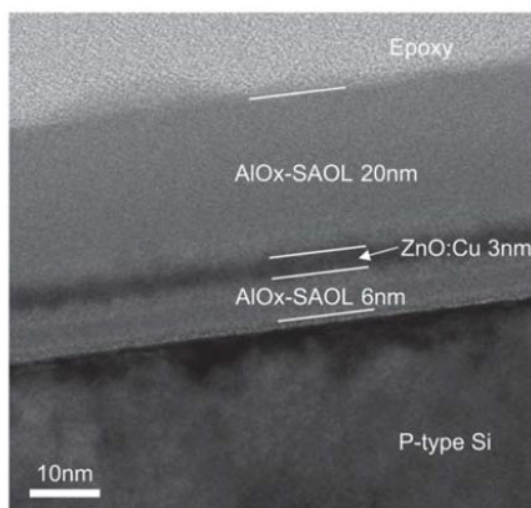
Již dříve bylo zmíněno, že na přelomu 21. století se začalo postupně upouštět od označení metody zkratkou ALE, tedy „Atomic layer epitaxy“, kterou zavedli finští vědci v sedmdesátých letech minulého století. Dnes se hovoří o ALD (Atomic Layer Deposition). Tato úprava vzešla z poznatku, že většina filmů využívaných zejména v chemii polovodičů, konkrétně uvedeno na příkladu dielektrických a difúzních aplikačních bariér uplatňujících se u tenkovrstvých solárních fotočlánků,<sup>[13,14]</sup> je nanášena pomocí postupných samoregulujících se povrchových reakcí, které utvářejí amorfni struktury. Tento vznik vrstev již však po roce 2000 přestal nést označení epitaxní, jenž se týkal tvorby vrstev výhradně krystalických.<sup>[15,16]</sup>

Depozice atomárních vrstev probíhá v cyklicky opakujících se základních krocích a tloušťka výsledné vrstvy je pak lineárně závislá na jejich konečném počtu. Každý jeden cyklus je tedy tvořen čtyřmi postupnými střídavými kroky (pulsy). Schématické znázornění ALD procesu na *Obrázku 4* ukazuje, že v prvním kroku je těkavý prekurzor obsahující nanášený atom odpařen a vakuem (či proudem inertního plynu) transportován do reakční komory. Zde dochází k reakci prekurzoru s volnými funkčními skupinami substrátu a tím tedy k depozici první atomární vrstvy. Ve druhém kroku je prostor komory evakuován pro odstranění přebytečného prekurzoru a vznikajících vedlejších produktů, následovaný „proplachem“ inertního plynu (nejčastěji  $N_2$  nebo Ar). Ve třetím pulsu je přiveden druhý reaktant (typicky  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $NH_3$  atd.) a výměnou ligandů dochází k dotvoření první vrstvy. V posledním čtvrtém kroku je komora evakuována, čímž se uzavírá první cyklus tvorby tenké vrstvy.<sup>[1,15,17]</sup>



*Obrázek 4 – Schéma jednoho čtyřkrokového cyklu procesu ALD.*

Je důležité znovu podotknout, že k reakci dochází vždy jen s volnou funkční skupinou substrátu (v angl. „self-saturation process“), což je klíčová vlastnost ALD, která ji odlišuje od jiných depozičních technik. Tato vlastnost zapříčiňuje, že (v ideálním případě) dochází vždy k růstu pouze jedné atomární vrstvy v jednom cyklu, což nám dává absolutní kontrolu nad výškou a také složením výsledné vrstvy a dále rovnoměrnému pokrytí členitých substrátů jako třeba nanotrubic, kde může při použití např. CVD (Chemical Vapor Deposition) docházet k jejich „zavíčkování“.<sup>[18,19]</sup> Dále lze také na sebe ukládat vrstvy atomů reakcí více prekurzorů a tvořit takzvané sendvičové struktury, ve kterých se opakovaně střídají dvě či více sad. Příklad sendvičové struktury je uveden na *Obrázku 5*,<sup>[20]</sup> která je nasnímaná pomocí elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením HRTEM. Organo-anorganická nanohybridní paměťová jednotka se zachycenou tenkou vrstvou mědi dopovaného ZnO (vrstva 3 nm), obklopeného polymerní strukturou alkylovaného siloxanu oxidu hliníku, sloužící jako izolant.<sup>[20]</sup> Celá sendvičová struktura je pak nanosená na výchozím polovodiči křemíkového typu.



*Obrázek 5 – Sendvičová struktura ZnO:Cu/AlOx-SAOL nasnímaná HRTEM.<sup>[20]</sup>*

Při snaze o tvorbu vysokých vrstev narážíme na jeden z neduhů metody, a to časovou náročnost závislou na počtu cyklů, a dále na teplotě a následném vychladnutí reaktoru. Průměrná rychlost nanášení se pohybuje v rozmezí 0,05 až 0,1 nm/cyklus. V závislosti na použitém zařízení, substrátu a složení vrstvy to odpovídá růstu v rozmezí 0,1–1 nm/minutu. Ve speciálních případech je možno se přiblížit až k 10 nm/minutu.<sup>[21]</sup>

### 1.1.3 Využití ALD

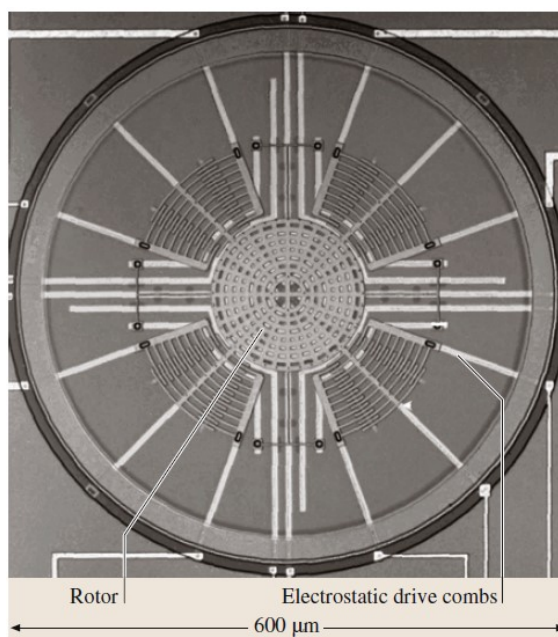
Díky svým schopnostem nachází technologie ALD uplatnění napříč hned několika pro dnešní dobu zcela zásadními obory technologie. Od svého vzniku v sedmdesátých letech minulého století při vytváření prvních elektroluminiscenčních displejů (TFEL),<sup>[7]</sup> ušla technologie kus cesty ve svém zdokonalování a dnes je například zásadní pro vývoj a použití nanotechnologií, díky unikátním vlastnostem, které u běžných materiálů nepozorujeme.

Jeden z oborů, který navazuje na první historické použití je mikroelektronika (ME), do které spadá technologie panelů displejů dnes známé jako nejpokročilejší OLED panely, kde se setkáme s ochrannými bi-vrstvami oxidů hlinitého a hořečnatého s organickými polymery.<sup>[22]</sup> Vlivem pokroku a takzvaného Moorova zákona exponenciálního růstu výpočetního výkonu se ALD uplatňuje při výrobě integrovaných obvodů (IC), na které se ukládá stále více tranzistorových jednotek při zachování velikosti, za účelem vyššího výkonu bez navýšení spotřeby energie. To vedlo k náhradě klasických polovodičů typu  $\text{SiO}_x$  za „high- $\kappa$ “ dielektrika, sestávající z křemičitanů či oxidů hafnia a zirkonia. Tyto materiály se dnes využívají v tranzistorech řízených polem, založených na polovodičích z oxidů kovů (MOSFET). MOSFET lze nalézt v digitálních, signálových a analogových obvodech běžné elektroniky. Paměťové jednotky typu DRAM či Flash, které jinak nelze vyrobit lépe než s pomocí ALD, se v běžné elektronice využívají rovněž.<sup>[1,23–26]</sup>

S ALD vrstvami je možno se setkat v mikroelektromechanických (MEMS) a nanoelektromechanických (NEMS) systémech s uplatněním napříč několika obory. Jedná se o miniaturní zařízení v řádech mikrometrů (MEMS) a nanometrů (NEMS), jako jsou přepínače, tlakové a optické senzory, snímače průtoku, či zařízení na snímání životních funkcí člověka a mnoho dalších. Uplatnění nachází v odvětvích jako letectví, automobilový průmysl, či komunikace.<sup>[27–29]</sup> Na *Obrázku 6*<sup>[30]</sup> je pak možno pozorovat dvouosý gyroskop s ochrannou povrchovou úpravou 2  $\mu\text{m}$  tlusté vrstvy polykrystalického křemíku využívané v kombinaci s akcelerometry v automobilismu či v elektronice pro snímání pohybového rozhraní.<sup>[31]</sup>

Využití ALD u fotovoltaických článků má velký dopad na energetiku využívající obnovitelných zdrojů. Zpočátku používané tlustovrstvé články měly vrstvy pouze křemíkového typu. Ty vykazovaly nižší účinnost, a proto se u moderních článků od tohoto typu materiálu postupně upouští a jsou nahrazovány vrstvami tenkými. Často jde o sendvičové struktury jako významná sestava  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{2-y}$ , známá pod zkratkou CIGS, či vrstvy telluridu kadmnatého CdTe a další. Vrstvy jsou prokládané pórovitým  $\text{TiO}_2$  nebo ZnO a organickými látkami. Úlohou ALD není pouze tvorba fotosenzitivních struktur, ale také příprava ochranných

pasivujících vrstev na elektrodách, či jejich senzitivace kvantovými tečkami a nanočásticemi kovů. Mezi takto vyráběné panely řadíme barvivy senzitivované solární články (DSSC) nebo právě CIGS články.<sup>[32,33]</sup>



Obrázek 6 – MEMS dvouosý gyroskop potažený vrstvou polykrystalického křemíku.<sup>[30]</sup>

## 1.2 Prekurzory pro ALD

### 1.2.1 Požadavky na prekurzory

Výběr prekurzorů hraje při úspěšné depozici klíčovou roli. Jak bylo předvedeno hned v prvotních publikacích a patentech, lze použít i elementární prvky,<sup>[9]</sup> avšak jejich využití je velmi omezeno, protože většina prvků nedosahuje potřebné těkavosti (tenze páry) za teplot používaných v ALD (v extrémním případě převyšujících 350 °C, často však i do 100 °C). Mezi takové prvky, které lze využívat, jsou řazeny kovy jako hořčík, mangan, zinek, galium, kadmium či cín. U nekovů a polokovů je tento druh prekurzoru naopak velmi běžný, nejčastěji dusík, kyslík, fosfor, síra nebo také méně používaný selen, arsen, antimon a germanium.<sup>[25,34]</sup> Výhodou prvků jako prekurzorů je vysoká čistota vznikajících vrstev, případně vyšší rychlost nanášení díky malým sterickým zábranám.

Častěji než elementární prvky jsou prekurzory buď anorganické deriváty nanášeného prvku (hydridy, halogenidy atp.) nebo organokovové sloučeniny. Ideální prekurzor by měl mít následující vlastnosti:


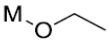
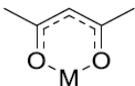
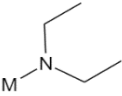
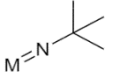
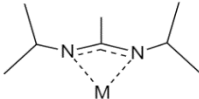
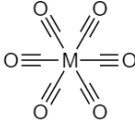
- Vysoká těkavost – prekurzor musí být buď plynný, nebo odpařitelný při teplotě nižší, než je reakční teplota (teplota substrátu), aby byl umožněn transport v plynné fázi do komory a nedocházelo ke kondenzaci.
- Dostatečná reaktivita – rychlá reakce páry na povrchu substrátu ireversibilním způsobem.
- Nekorozivní vedlejší produkt, který nepoškozuje ALD reaktor.
- Termická a chemická stabilita – prekurzor se při odpaření za dané teploty nerozkládá a je možno jej dlouhodobě skladovat v nejlepším případě i bez inertní atmosféry.
- Bezpečnost – netoxický, bezpečný při manipulaci, nekorozivní.
- Cena – nízké náklady na výrobu.
- Čistota – bezpodmínečně nutná vysoká čistota výchozí látky.

Prekurzor splňující všechny uvedené vlastnosti s největší pravděpodobností není možné nalézt, a proto je při výběru nutno dělat kompromisy. Prekurzor je možno principiálně použít v jakémkoli ze tří základních skupenství hmoty za laboratorní teploty. Avšak, ve skutečnosti nejběžněji používané jsou prekurzory plynné ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$  atp.) nebo kapalné. Právě kapalné se přesněji dávkují, mají konzistentní odparnou plochu a také tenzi páry. Z pohledu skladování jsou pak lepší volbou látky pevné. U specializovaných produkcí atomárních vrstev, ve kterých je použití pevných nebo kapalných prekurzorů s nízkou tenzí par nutné, se uplatňují speciálně navržené reaktory a komory kompenzující nízkou reaktivitu nastavením vyhovujících ostatních podmínek.<sup>[5,25,35–37]</sup>

### 1.2.2 Typy prekurzorů a jejich reaktivita

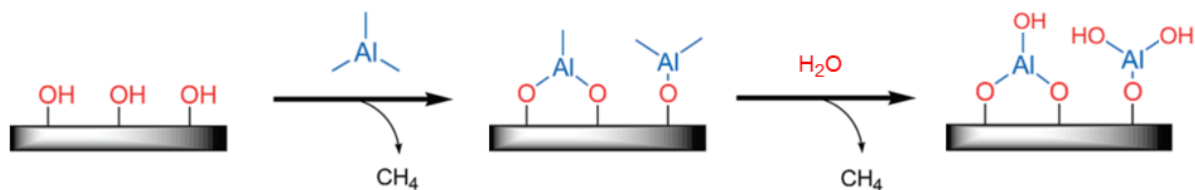
V posledních letech došlo k nárůstu možností výběru prekurzorů celé škály prvků a lze říci, že většina ze stabilních prvků periodického systému má alespoň jeden prekurzor použitelný pro ALD.<sup>[34]</sup> Protože ve většině případů jsou nanášeny metalické, přechodné prvky, rozdělují se prekurzory do dvou skupin - anorganické a organické s cíleným prvkem (označen jako „M“) navázaným na organický zbytek. Do těchto skupin lze obecně řadit samotné prvky bez ligandů, halidy, alkyly a aryly, cyklopentadienyly, alkoxidy,  $\beta$ -diketonáty, amidy a imidy, fosfiny,

silyly, a amidináty (Obrázek 7). Příležitostně mohou být užity i speciální typy komplexů jako např. v kombinaci s heterocyklickými sloučeninami.<sup>[25,37]</sup>

Anorganické prekurzory		Organometalické prekurzory		
Prvky	M (bez ligandu)	Alkyly	$M-CH_3$	(methyl-, Me)
Halidy	M-X (halid, X)	Cyklopentadienyly		(methylcyklopentadienyl-, MeCp)
		Alkoxidy		(Ethoxy-, EtO)
		$\beta$ -diketonáty		(pentan-2,4-dionát)
		Amidy a Imidy		(diethylamido-, NEt <sub>2</sub> )
				( <i>tert</i> -butylimido-, NtBu)
		Amidináty		(N,N'-diisopropylacetamidinato-, iPrAMD)
		Ligandy karbonylu		(hexakarbonyl-)

Obrázek 7 – Přehled dostupných skupin prekurzorů pro ALD.

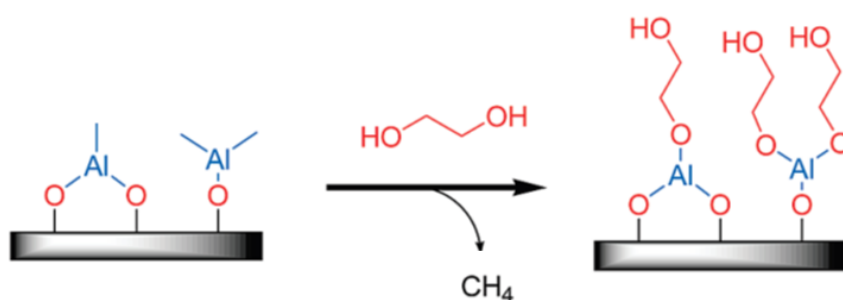
Pro úplné dokončení jednoho ALD cyklu je nezbytná reakce navázaného prekurzoru na reaktivním centru substrátu, typicky –OH, –SH a jiné skupiny, s druhým prekurzorem. Ten ovlivňuje složení nanosené vrstvy nebo má za cíl odtržení zbylých ligandů z navázaného prekurzoru (redukci) a odtržený ligand je nahrazen chemicky stabilnějším substituentem.<sup>[38]</sup> Na velmi jednoduchém příkladu, schematicky znázorněném na Obrázku 8,<sup>[39]</sup> je možno uvést depozici Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reakcí trimethylhliníku (TMA) s hydroxylovou skupinou na povrchu substrátu. Přivedením druhého reaktantu (H<sub>2</sub>O) dojde k výměně methyl skupiny (–CH<sub>3</sub>) za hydroxylovou funkční skupinu (–OH) a odstoupení molekuly methanu (CH<sub>4</sub>). Nově navázaná –OH skupina reaguje v dalším cyklu stejným způsobem s novou molekulou TMA za vytvoření druhé atomární vrstvy.<sup>[16,39]</sup>



Obrázek 8 – Schéma vzniku molekulové vrstvy oxidu deposicí TMA a vody.<sup>[39]</sup>

Výběrem druhého prekurzoru je ovlivněn charakter vznikajícího materiálu. Použitím molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  nebo  $\text{H}_2\text{O}_2$  vznikají příslušné oxidy kovů, při reakci  $\text{H}_2\text{S}$  vznikají sulfidy, užitím  $\text{NH}_3$  nebo  $\text{N}_2$  pak nitridy. Využívá se též redukčních vlastností sloučenin jako  $\text{H}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  nebo  $\text{Zn}$  při tvorbě filmů elementárních prvků (Al, Si, Ti, Co, W, Au, Ag atd.).<sup>[25]</sup> Méně často užívané jsou taktéž hydridy prvků IV. – VI. A skupiny tvořící příslušné karbidy, silicidy, fosfidy, arsenidy, selenidy a telluridy.<sup>[25,34,40]</sup>

Druhý reaktant nemusí být nutně látkou čistě anorganickou, v úvahu můžou přijít též látky organické, které ve výsledku mohou tvořit vrstvy čistě organického (oba prekurzory jsou látky organické) nebo hybridního (an)organického typu. V takovém případě se pak používá zavedený termín Molecular Layer Deposition (MLD). Příkladem MLD organického typu jsou fragmenty bifunkčních reaktantů tvořící polymerní struktury polyamidů, polyimidů, polyuretanů nebo směsných polymerů. Jako (an)organický typ vrstev lze uvést již zmíněnou deposici TMA, kde je namísto reakce s  $\text{H}_2\text{O}$  použita molekula dvojsytného ethylenglykolu. Odštěpením molekuly methanu jako v předešlém případě, dochází ke vzniku příslušného polymerního aluminium ethylenglykolu zvaného aluconu. Vznik první vrstvy tohoto aluconu je uveden na *Obrázku 9*.<sup>[41]</sup>



Obrázek 9 – Schématický vznik hybridní (an)organické vrstvy aluconu.<sup>[41]</sup>

## 1.3 Prekurzory a depozice selenu

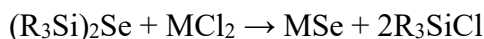
### 1.3.1 Prekurzory selenu

Selen lze použít v elementárním stavu, a to díky jeho nízkému bodu tání mírně přesahující 220 °C.<sup>[42]</sup> Jako konkrétní příklad je možno uvést teploty pro tvorbu vrstev ZnSe. Páry zinku začínají vznikat při teplotě 380 °C, pro odpaření selenu je pak dostačujících 230 °C. Páry jsou střídavě přiváděny k substrátu o teplotě 430 °C při sníženém tlaku.<sup>[43]</sup> Nicméně, i za takto vysokých teplot, pro ALD až extrémních, se elementární selen vyznačuje nízkou reaktivitou a byly popsány pouze reakce se zinkem a kadmíem za vzniku ZnSe resp. CdSe.

Mezi další využitelné sloučeniny lze řadit selenovodík (selan). Jak uvádí Browning,<sup>[44]</sup> pro tvorbu vrstev WSe<sub>2</sub> s použitím WCl<sub>5</sub> a H<sub>2</sub>Se, byla použita plynná směs s obsahem 9 % selanu v kombinaci s argonem a celá depozice proběhla za teplot 390 °C. Problémem použití plynného H<sub>2</sub>Se je jeho vysoká toxicita a to i při relativně malých koncentracích. Podmiňující je proto nutnost vysokého zabezpečení systému a zpracování plynů obsahující nezreagovaný selan.<sup>[45,46]</sup>

Organické sloučeniny selenu s vazbou uhlík-selen se u metody ALD ukázaly jako nevhodné, příslušné alkylselenidy nejsou dostatečně reaktivní. Jak uvádí například Bosi,<sup>[46]</sup> mezi zástupce spadá dimethylselenid a dimethyldiselenid. Jako nízkovroucí kapaliny se do jisté míry osvědčily při reakci s hexakarbonylem wolframu W(CO)<sub>6</sub> pro získání vrstev WSe<sub>2</sub>. Nicméně jak zde, tak u dalších experimentů je nutné použít buď extrémně vysokých teplot nebo aktivaci H<sub>2</sub> plasmou. To však způsobuje vznik vrstvy za rozkladu prekurzorů a prakticky se nejedná o ALD, neboť nedochází ke kontrolovanému růstu jedné vrstvy/cyklu.<sup>[18]</sup>

K dnes nejpoužívanějším ALD prekurzorům selenu patří alkylsilylselenidy s vazbou křemík-selen, které v roce 2009 představil výzkumný tým z univerzity v Helsinkách.<sup>[45,47]</sup> Prekurzory s obecným vzorcem (R<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se se vyznačují vysokou reaktivitou především při reakci s halogenidy kovů. Důvodem je preferovaná výměna ligandů mezi atomem selenu (měkká Lewisova báze) a halogenidu kovu (kde kov je měkká Lewisova kyselina), a tedy vzniku dvojice s obdobnou Lewisovou „tvrdoostí“, jak je ukázáno na *Schématu 1*.<sup>[45]</sup>



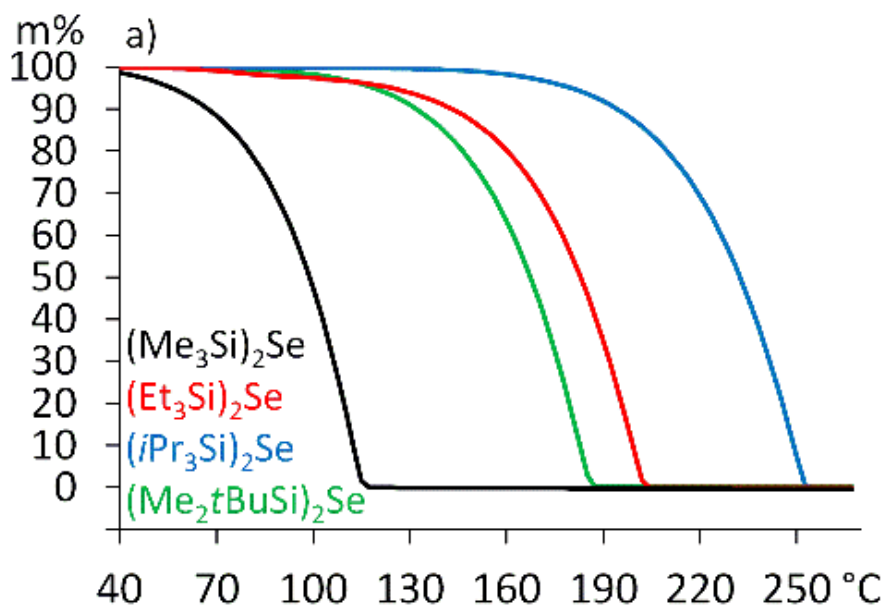
*Schéma 1 – Obecný reakční mechanismus alkylsilylselenidového prekurzoru.*<sup>[45]</sup>

V této práci představené alkylsilylselenidy vykazují vysokou těkavost, která se odvíjí od celkové molekulové hmotnosti a velikosti alkylových skupin navázaných na atomu křemíku. Jak ukazuje jedna z termogravimetrických analýz na *Obrázku 10*,<sup>[4]</sup> všechny testované

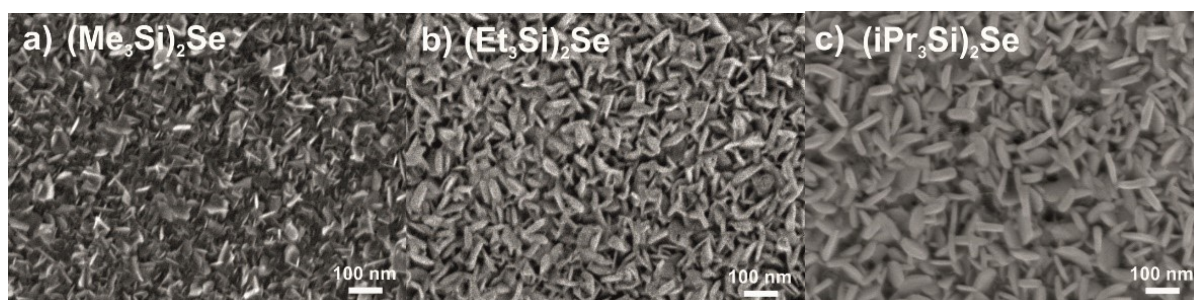


alkylsilylselenidy jsou těkavé a dochází k úplnému odpaření, což naznačuje dobrou termickou odolnost, která byla potvrzena DSC analýzou,<sup>[4]</sup> kdy při zahřevu nebyl pozorován žádný nežádoucí termický rozkladný děj.

Nevýhodou těchto látek je jejich senzitivita vůči vzdušné vlhkosti a samovolná oxidace vzdušným kyslíkem. Obecně u nich platí, že čím větší nebo objemnější jsou alkylsilylové skupiny, tím jsou méně senzitivní a rovněž reaktivní. Velikost molekuly má též vliv na skupenství, zatímco bis(trimethylsilyl)selenid  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  a bis(triethylsilyl)selenid  $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{Se}$  jsou za laboratorních teplot kapaliny, bis(*triisopropylsilyl*)selenid  $(i\text{Pr}_3\text{Si})_2\text{Se}$  a bis(*terc*-butyldimethylsilyl)selenid  $(t\text{BuMe}_2\text{Si})_2\text{Se}$  jsou nízko tající pevné látky s bodem tání 30 °C respektive 44 °C.<sup>[4,45,47–49]</sup>

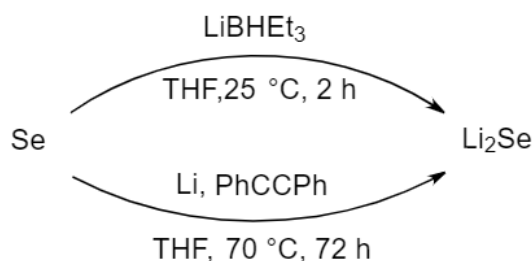


Obrázek 10 – TG analýza vybraných alkylsilylselenidů.<sup>[4]</sup>



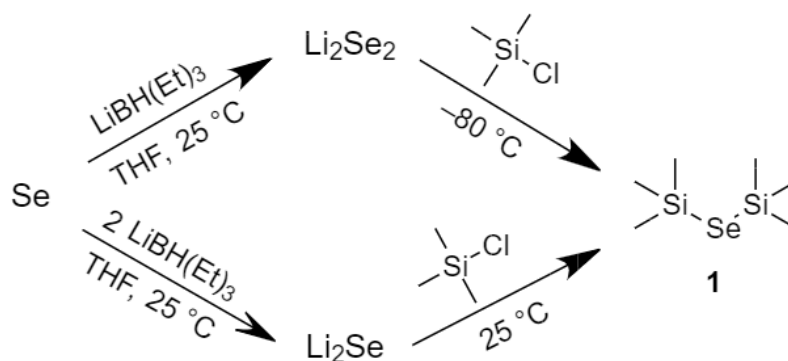
Obrázek 11 – Snímky SEM připravených nanovrstev  $\text{MoSe}_2$ .<sup>[4]</sup>

Syntéza alkylsilylselenidů spočívá v přípravě reaktivního selenidu, reakcí alkalického kovu s elementárním selenem, případně redukcí selenu komplexními hydridy za vzniku příslušného selenidu alkalického kovu,<sup>[4,45]</sup> jak je znázorněno na *Schématu 2*.<sup>[4]</sup> Nejčastěji používané jsou selenidy lithné nebo sodné.



*Schéma 2 – Syntéza selenidu lithného pro přípravu alkylsilylselenidů.*<sup>[4]</sup>

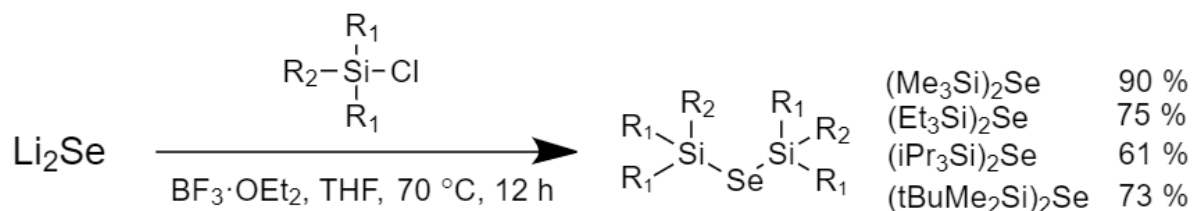
Výhodou použití roztoku komplexního triethylhydridoboritanu lithného, dostupného pod obchodním názvem Superhydrid, je rychlá a prakticky kvantitativní příprava za laboratorní teploty. Druhá metoda zahrnuje reakci elementárního selenu a lithia v tetrahydrofuranu v přítomnosti difenylacetyleny (PhCCPh). Jak uvádí Hatanpää,<sup>[49]</sup> použití není limitováno pouze na kovové lithium nebo roztoky jeho komplexních hydridů. Využívá se i kovového sodíku nebo draslíku s přídavkem naftalenu. Možné je i použití hydridu sodného nebo roztoků tetrahydridoboritanu sodného v THF.<sup>[50]</sup>



*Schéma 3 – Srovnání reaktivit selenidu a diselenidu za vzniku produktu 1.*<sup>[51–53]</sup>

Redukce selenu studoval Gladysz,<sup>[53]</sup> který popsal přípravu *in-situ* dialkylselenidů z elementárního selenu, jak již zmíněným LiBHET<sub>3</sub>, tak použitím kovového lithia, respektive sodíku v kapalném amoniaku nebo hydroxymethansulfínátu sodného HOCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> (Rongalit). Úpravou počtu ekvivalentů vstupujících do reakce lze ovlivnit, zdali vznikne selenid nebo diselenid příslušného alkalického kovu. Ekvimolárním poměrem selenu a Superhydridu je docíleno tvorby hlavně diselenidu Li<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>. Naopak použitím dvou a více ekvivalentů borohydridu je získán primárně selenid Li<sub>2</sub>Se (*Schéma 3*).<sup>[51–53]</sup>

Selenidy ani diselenidy alkalických kovů se z reakční směsi neizolují a v suspenzi jsou ihned podrobeny reakci s dalšími vybranými alkylsilylhalogenidy za vzniku příslušných alkylsilylselenidů. Reakci popisuje *Schéma 4*.<sup>[4]</sup>



*Schéma 4 – Obecné reakční schéma syntézy dalších alkylsilylselenidů.*<sup>[4]</sup>

Reaktivitu selenidu s chlor(trimethyl)silanem testoval Detty<sup>[51]</sup> a v návaznosti na jeho práci pak Syper,<sup>[52]</sup> který uvedl srovnání použití selenidu a diselenidu u této reakce, uvedené na *Schématu 3*.<sup>[51–53]</sup> Nezávisle na výchozím selenidu (diselenidu) je produktem reakce vždy pouze produkt obsahující jeden atom selenu **1**. Reakci lze urychlit přidávkem Lewisových kyselin, jako komplexním  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  nebo zvýšením teploty. Výtěžky se pohybují okolo 90 %.<sup>[54,56,57]</sup> Jejich srovnání, použití různých výchozích látek a reakčních podmínek je shrnuto v *Tabulce 1*.

*Tabulka 1 – Syntéza produktu 1, bis(trimethylsilyl)selenidu.*

Reakční postup dle	Reaktant A	Reaktant B <sup>c</sup>	Reakční podmínky	Výtěžek [%]
Detty <sup>[51]</sup>	$\text{Li}_2\text{Se}^a$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	THF, 25 °C, 2h	95
Syper <sup>[52]</sup>	$\text{Li}_2\text{Se}^b$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	THF, 25 °C, 4h <sup>d</sup>	78
Syper <sup>[52]</sup>	$\text{Li}_2\text{Se}_2^b$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	THF, –80 °C, 10min	73
Syper <sup>[52]</sup>	$\text{Li}_2\text{Se}_2^b$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	THF, –10 °C, 10min	69
Zazpe <sup>[4]</sup>	$\text{Li}_2\text{Se}^a$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	THF, 70 °C, 12h <sup>d</sup>	90

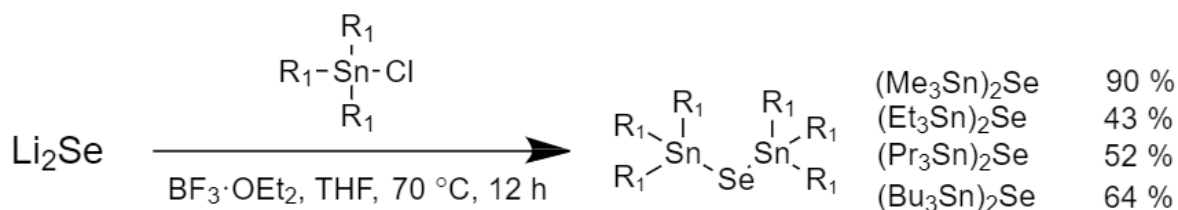
<sup>a</sup>připraven reakcí  $\text{LiBH}(\text{Et})_3$  s elementárním selenem v THF.

<sup>b</sup>připraven reakcí lithia a selenu v THF, katalýza difenylacetylenem.

<sup>c</sup>použity dva molární ekvivalenty  $\text{TMSCl}$ .

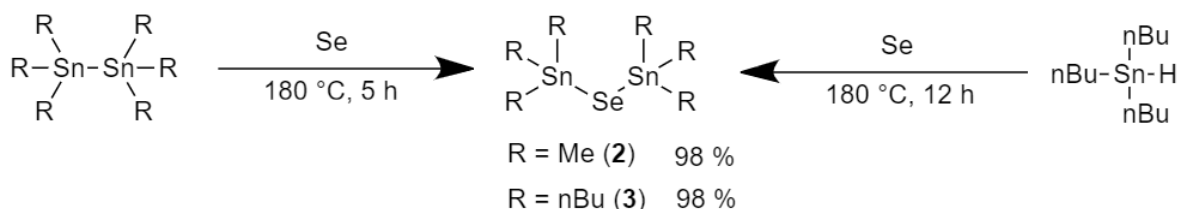
<sup>d</sup>přídavek katalytického množství  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

Další testované, ve většině případů velmi podobné sloučeniny silylselenidům jsou založené na sloučeninách cínu. Alkylstannylselenidy se připravují analogickým způsobem jako výše zmíněné alkylsilylselenidy. Působením selenidu lithného, připraveného *in situ*, a následným přidavkem chlor(trialkyl)cínu  $R_3SnCl$ , dochází ke vzniku příslušného bis(trialkylstannyl)selenidu. Reakční schéma a výtěžky vybraných alkylstannylselenidů jsou uvedeny ve *Schématu 5*.<sup>[4,5,54]</sup>



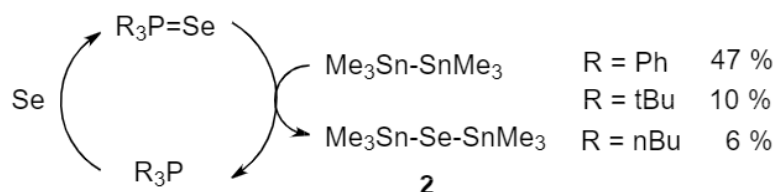
*Schéma 5 – Obecné reakční schéma syntézy alkylstannylselenidů.*<sup>[4,5,54]</sup>

Nově popsáním postupem<sup>[3]</sup> lze přímou syntézou připravit trimethylstannyl a tributylstannyl deriváty selenidů  $(Me_3Sn)Se$  (**2**) a  $(Bu_3Sn)Se$  (**3**). Reakcí elementárního selenu s hexamethyldicínem ( $Me_6Sn_2$ ), hexabutyldicínem ( $Bu_6Sn_2$ ) nebo případně s tributylcín hydridem ( $Bu_3SnH$ ) při vyšší reakční teplotě bez použití rozpouštědla lze připravit deriváty **2** a **3** ve vysokém výtěžku (*Schéma 6*).<sup>[3]</sup>



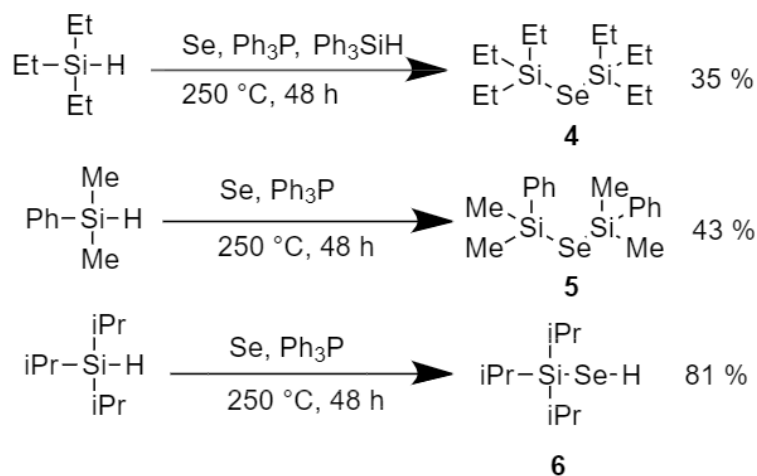
*Schéma 6 – Přímá syntéza derivátů 2 a 3.*<sup>[3]</sup>

Výše zmíněný postup je upravená syntéza původně představená Tanakou (*Schéma 7*),<sup>[55]</sup> který pro syntézu látky **2** využil reakce elementárního selenu s hexamethyldicínem ( $Me_6Sn_2$ ) za katalýzy trifenylofosfinem ( $Ph_3P$ ) případně tri-*tert*-butylfosfinem (*t*Bu<sub>3</sub>P) nebo tri-*n*-butylfosfinem (*n*Bu<sub>3</sub>P). U této metody však nebylo dosaženo tak vysoké konverze jako v případě nové metody uvedené na *Schématu 6*.



*Schéma 7 – Syntéza produktu 2 dle Tanaky.*<sup>[5,55]</sup>

Podobnou redukcí, která je pozorována u reakce tributylcín hydridu se selenem za vzniku selenidů, vykazují i trialkyl(aryl)silany při vyšších teplotách a katalýze Lewisovou bází. Bis(triethylsilyl)selenid  $\text{Et}_3\text{Si-Se-SiEt}_3$  (**4**) společně s bis(dimethylfenylsilyl)selenidem  $\text{PhMe}_2\text{Si-Se-SiMe}_2\text{Ph}$  (**5**) se připravují reakcí elementárního selenu s příslušným  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , potažmo  $\text{PhMe}_2\text{SiH}$  za katalýzy  $\text{Ph}_3\text{P}$  (a  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  v případě produktu **4**). Směs byla podrobena záhřevu po dobu 48 hodin na teplotu  $250\text{ }^\circ\text{C}$ . Triisopropylsilan poskytuje triisopropylsilylselenol  $i\text{Pr}_3\text{Si-SeH}$  (**6**) nezávisle na ekvivalentním poměru silan/selen. Výhodou těchto reakcí uvedených na *Schématu 8*<sup>[3]</sup> je především nízká cena výchozích silanů a také vynechání rozpouštědla a zdroje lithia, což vede k nízkým nákladům na přípravu, a to i za cenu nižších výtěžků.

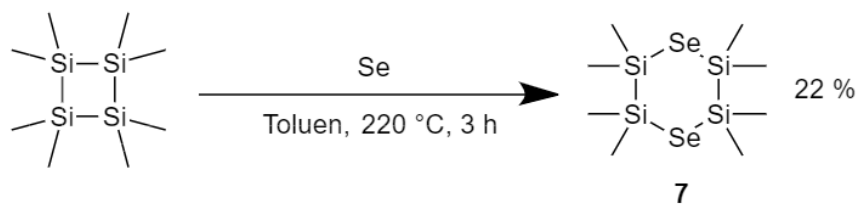


*Schéma 8 – Přímá metoda přípravy nových alkylsilylselenidů 4, 5 a 6.*<sup>[3]</sup>

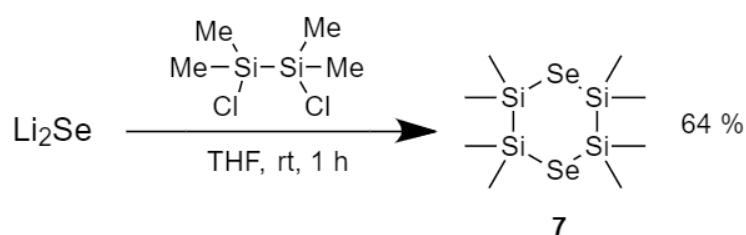
### 1.3.2 Cyklické prekurzory selenu

Předmětem této bakalářské práce jsou především cyklické silylselenidy, které by mohly vykazovat vyšší termickou stabilitu a odolnost vůči vlhkosti, avšak zřejmě za cenu nižší těkavosti.

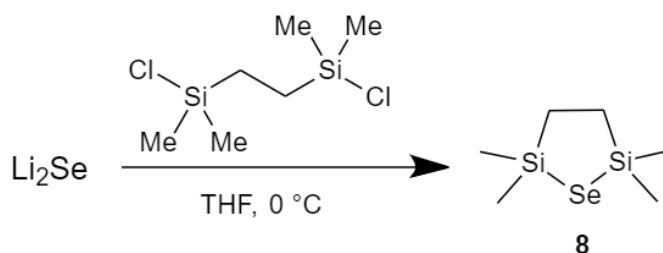
Henнге<sup>[56]</sup> popsal syntézu 2,2,3,3,5,5,6,6-oktamethyl-1,4-diselena-2,3,5,6-tetrasilianu  $[(\text{Me}_2\text{Si})_2\text{Se}]_2$  (**7**) reakcí oktamethylcyklotetrasilanu  $(\text{Me}_2\text{Si})_4$  s elementárním selenem záhřevem v toluenu na  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . V této reakci dochází ke vzniku meziproductu pětičlenného cyklu a v přebytku selenu vzniká šestičlenný cyklus se dvěma atomy selenu v pozici 1 a 4. Podobným postupem byl připraven i derivát obsahující dva atomy síry z reakce s elementární sírou s mírně vyšším výtěžkem. Reakce pro selen je uvedena na *Schématu 9*.<sup>[56]</sup>

Schéma 9 – Příprava cyklického produktu 7 dle Henнге.<sup>[56]</sup>

Sloučeninu 7 připravil také Herzog<sup>[57–59]</sup> reakcí selenidu lithného  $\text{Li}_2\text{Se}$  s 1,2-dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilanem  $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (**10**) (Schéma 10).<sup>[57–59]</sup> Reakce byla vedena za laboratorní teploty a po separaci byl izolován krystalický produkt 7.

Schéma 10 – Příprava cyklického produktu 7 dle Herzoga.<sup>[57–59]</sup>

Herzog rovněž připravil pětičlenný derivát sestávající z atomu selenu a dvou substituovaných atomů křemíku dvěma volnými methylovými skupinami a propojené ethylenovým můstkem.<sup>[57]</sup> 2,2,5,5-Tetramethyl-selana-2,5-disilolan (**8**) byl připraven reakcí selenidu lithného  $\text{Li}_2\text{Se}$  s 1,2-bis(chlordimethylsilyl)ethanem  $\text{ClMe}_2\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{SiMe}_2\text{Cl}$  v tetrahydrofuranu za teploty  $0\text{ °C}$  (Schéma 11).<sup>[57]</sup> Výtěžek reakce bohužel nebyl uveden.

Schéma 11 – Příprava pětičlenného cyklického produktu 8 dle Herzoga.<sup>[57]</sup>

## 2 Experimentální část

### 2.1 Obecné metody

Rozpouštědla a činidla použita při syntéze byla zakoupena od společností Aldrich, Penta, TCI nebo Acros Organics a byla použita bez dalšího čištění. Suchý THF byl vždy čerstvě destilován z heterogenního systému Na/K slitiny a indikátoru difenylmethanonu pod inertní atmosférou argonu. Reakce byly prováděny na vakuum-inertní lince ve Schlenkových baňkách.  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  NMR spektra byla měřena v deuterovaném  $\text{C}_6\text{D}_6$  při 25 °C na přístroji *Bruker AVANCE III* při frekvencích 400/100 MHz a *Bruker Ascend<sup>TM</sup>* při frekvencích 500/125 MHz pro  $^{29}\text{Si}$ , resp.  $^{77}\text{Se}$  spektra. Chemické posuny jsou uvedeny v jednotkách ppm relativně k signálu  $\text{Me}_4\text{Si}$ , který byl použit jako vnitřní standard pro  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  a  $^{29}\text{Si}$  NMR (0 ppm). Dále byl použit  $\text{Me}_2\text{Se}$  jako vnější standard pro  $^{77}\text{Se}$  NMR (0 ppm). Interakční konstanty ( $J$ ) jsou uvedeny v Hz. Pozorované signály jsou popsány jako *s* (singlet) a *m* (multiplet). Hmotová spektra byla měřena na GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent Technologies 6890N (HP-5MS délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25  $\mu\text{m}$ ) opatřeného hmotovým detektorem Network MS detector 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da) a GC/EI-MS konfiguraci sestávající z plynového chromatografu Agilent 7890B Series GC Custom (HP-5MS, délka kolony 30 m, I.D. 0,25 mm film 0,25  $\mu\text{m}$ ) opatřeného hmotnostním detektorem 5977B EI MSD Bundle (EI 70 eV, rozsah 50–550 Da). Termické vlastnosti cílových molekul byly měřeny diferenční skenovací kalorimetrií DSC na přístroji Mettler-Toledo STARe System DSC 2/700 opatřeným keramickým senzorem FRS 6 a chladicím systémem HUBER TC100-MT RC 23. Termické chování cílových molekul bylo měřeno v otevřených hliníkových kelímcích pod atmosférou  $\text{N}_2$ . DSC křivky byly stanoveny při skenovací rychlosti 3 nebo 5 °C/min v rozmezí –100 až 300 °C. Pomocí DSC byly stanoveny teploty blízké bodu varu při laboratorním tlaku. Teplota bodu varu při sníženém tlaku byla zaznamenána při destilaci látky. Termogravimetrická analýza (TGA) byla vedena použitím Mettler-Toledo STARe System TGA 2 vybaveného horizontální pecí LF (400 W, 1100 °C), termostatickou vyrovnávací jednotkou XP5 (s rozlišením 1  $\mu\text{g}$ ) a chladicím systémem HUBER Minichiller 600.

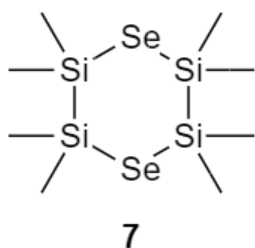
## 2.2 Syntéza produktů

Prvořadě je nutno podotknout, že sloučeniny selenu jsou toxické a je tedy nutno s nimi pracovat se zvýšenou opatrností v digestoři. Veškeré využití nádobí bylo po vystavení reaktivním organoselenovým sloučeninám oplachováno roztokem chlornanu sodného tak, aby zbytky selenidů oxidovaly na méně toxický elementární selen.

## 2.3 Postup přípravy $\text{Li}_2\text{Se}$

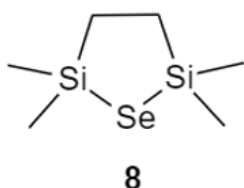
Do Schlenkovy baňky o objemu 50 ml pod inertní atmosférou Ar byl předložen práškový selen (1 g, 12,7 mmol) a sušený THF (25 ml). Po ochlazení na 0 °C byl pomalu přikapán roztok  $\text{LiBHEt}_3$  v THF (14,9 ml, 25,3 mmol, 1,7 M roztok). Po přidavku se v roztoku objevil bílý zákal a směs byla dále míchána 3 hodiny při laboratorní teplotě.

## 2.4 Syntéza 2,2,3,3,5,5,6,6-oktamethyl-1,4-diselena-2,3,5,6-tetrasilianu 7



K připravenému roztoku  $\text{Li}_2\text{Se}$  byl přidán 1,2-dichlortetramethyldisilan **10** (2,36 ml, 2,37 g, 12,7 mmol) v THF (3 ml). Vzniklá směs byla po dobu 16 hodin refluxována při teplotě 70 °C. Poté byla syntézní směs samovolně ochlazena na laboratorní teplotu. Pomocí vakuové pumpy bylo za laboratorní teploty odpařeno rozpouštědlo, které bylo zachyceno ve vymrazovací nádobě s tekutým dusíkem. Přidavkem hexanu (20 ml) do reakční směsi vznikla bílá sraženina málo rozpustného  $\text{LiCl}$ . Směs byla dále zfiltrována ocelovou kanylou opatřenou filtrační membránou do 50 ml Schlenkovy baňky pod atmosférou argonu. Po ochlazení zfiltrovaného roztoku na -78 °C došlo k vyloučení bezbarvých krystalů **7**. Supernatant obsahující nečistoty byl odebrán injekční stříkačkou a produkt byl dále vysušen pomocí vakua. Bylo získáno 1,04 g bezbarvých krystalů ve výtěžku 42 % (lit.<sup>[59]</sup> 64 %).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.46$  (s, 24H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  APT (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.47$  ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -9.34$  ppm.  $^{77}\text{Se-NMR}$  (95 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -369.08$  ppm. EI-MS:  $m/z = 392$  (10), 116 (100), 73 (80).

## 2.5 Syntéza 2,2,5,5-tetramethyl-selena-2,5-disilolanu 8

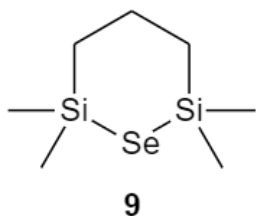


K připravenému  $\text{Li}_2\text{Se}$  byl přidán 1,2-bis(chlordimethylsilyl)ethan **11** (2,73 gramu, 12,7 mmol) rozpouštěný v THF (5 ml) a katalytické množství  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,1 ml). Vzniklá směs byla po dobu 17 hodin refluxována při teplotě 70 °C a poté ochlazena na laboratorní teplotu.



Pomocí vakuové pumpy bylo za laboratorní teploty odpařeno rozpouštědlo, které bylo zachyceno ve vymrazovací nádobě s tekutým dusíkem. Přídavkem hexanu (20 ml) do reakční směsi vznikla bílá sraženina málo rozpustného LiCl a směs byla zfiltrována ocelovou kanylou opatřenou filtrační membránou. Po oddestilování rozpouštědla za atmosférického tlaku (68 °C) byla následně provedena vakuová destilace, kdy bylo získáno 2,35 g (83 %) nažloutlé kapaliny **8**. *B.v.* 85 °C (20 Torr).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.36$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0,85 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  APT (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.92$ , 14.84 ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 33,63$  ppm.  $^{77}\text{Se-NMR}$  (95 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -428.19$  ppm. EI-MS:  $m/z = 224$  (30,  $\text{M}^+$ ), 209 (100), 181 (30), 73 (60).

## 2.6 Syntéza 2,2,6,6-tetramethyl-selena-2,6-disilinanu **9**



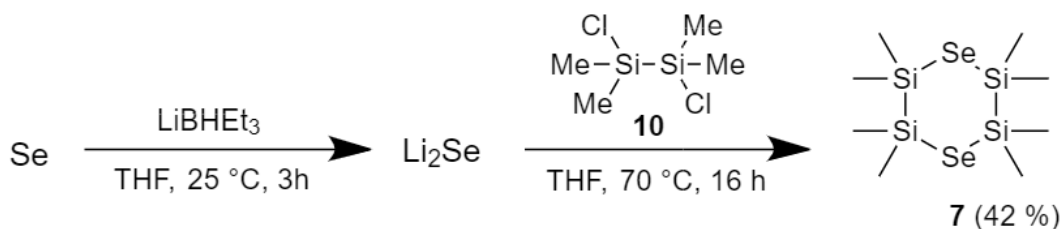
K připravenému  $\text{Li}_2\text{Se}$  byl přidán 1,3-bis-(chlordimethylsilyl)propan **12** (2,91 gramu, 12,7 mmol) rozpuštěný v THF (5 ml) a katalytické množství  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (0,1 ml). Vzniklá směs byla po dobu 17 hodin refluxována při teplotě 70 °C a poté ochlazena na laboratorní teplotu.

Pomocí vakuové pumpy bylo za laboratorní teploty odpařeno rozpouštědlo, které bylo zachyceno ve vymrazovací nádobě s tekutým dusíkem. Přídavkem hexanu (20 ml) do reakční směsi vznikla bílá sraženina málo rozpustného LiCl a směs byla zfiltrována ocelovou kanylou opatřenou filtrační membránou. Po oddestilování rozpouštědla za atmosférického tlaku (68 °C) byla následně provedena vakuová destilace, kdy bylo získáno 2,85 g (95 %) nažloutlé kapaliny **9**. *B.v.* 95 °C (20 Torr).  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.36$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 0,71–0,73 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,78–1,80 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  APT (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.30$ , 18.71, 18.97 ppm.  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.09$  ppm.  $^{77}\text{Se-NMR}$  (95 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -387.64$  ppm. EI-MS:  $m/z = 238$  (30,  $\text{M}^+$ ), 223 (100), 195 (50), 73 (20).

### 3 Výsledky a diskuse

#### 3.1 Syntéza produktů

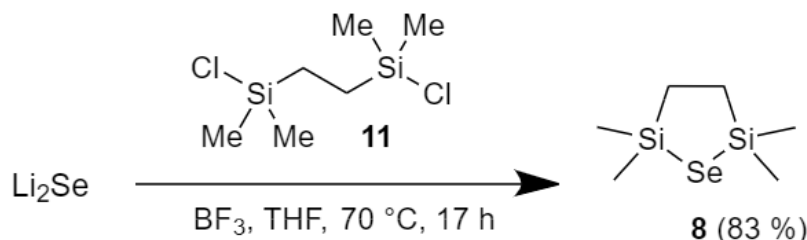
*Schéma 12* ukazuje syntézu produktu **7**. V prvním kroku byl *in situ* připraven  $\text{Li}_2\text{Se}$  reakcí 1,7 M roztoku  $\text{LiBHEt}_3$  v THF a elementárního selenu. Tímto způsobem je  $\text{Li}_2\text{Se}$  získán v kratším čase, oproti reakci elementárního lithia se selenem, a navíc je dosaženo vyššího celkového výtěžku.



*Schéma 12 – Syntéza sloučeniny 7.*

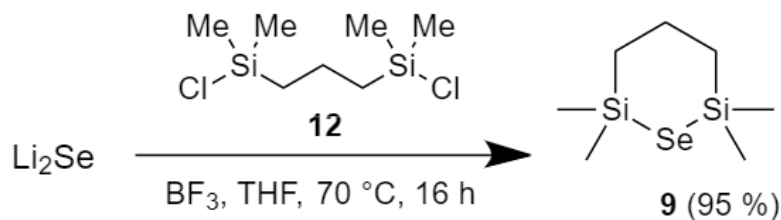
Výchozí reaktivní sloučenina  $\text{Li}_2\text{Se}$  byla u všech produktů připravena za totožných podmínek. V průběhu přidavku byla reakční Schlenkova baňka chlazená v ledové lázni na teplotu  $0\text{ }^\circ\text{C}$  a dále ponechána 3 hodiny při laboratorní teplotě. Po přidavku dichlortetramethyl disilanu **10** se směs zahřívala na  $70\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 16 hodin. Dále bylo ze směsi odstraněno rozpouštědlo destilací nebo za pomoci vakuové pumpy a ke zbylé směsi produktů se přidal hexan, čímž došlo k rozpuštění produktu, který byl dále odfiltrován od nerozpustného  $\text{LiCl}$ . Podchlazením roztoku na  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , došlo k vyloučení bezbarvých krystalů látky **7** ve výtěžku 42 % (lit. 64 %<sup>[59]</sup>).

Analogickým způsobem byl připraven  $\text{Li}_2\text{Se}$  pro přípravu produktu **8**. Posléze byl přidán dichlor derivát **11**, rozpuštěný v THF (*Schéma 13*). Reakční směs byla refluxována při teplotě  $70\text{ }^\circ\text{C}$  17 hodin. Zpracování bylo obdobné látce **7**, avšak na místo krystalizace byla provedena vakuová destilace (20 Torr,  $85\text{ }^\circ\text{C}$ ) a získána nažloutlá kapalina **8** ve výtěžku 83 %.



*Schéma 13 – Syntéza sloučeniny 8.*

Produkt **9** byl připraven totožně jako produkt **8** (*Schéma 14*), kdy byl roztok  $\text{Li}_2\text{Se}$  reagován s dichlor derivátem **12**. Vakuovou destilací (20 Torr, 95 °C) byl získán produkt **9** jako nažloutlá kapalina ve výtěžku 95 %.



*Schéma 14 – Syntéza sloučeniny 9.*

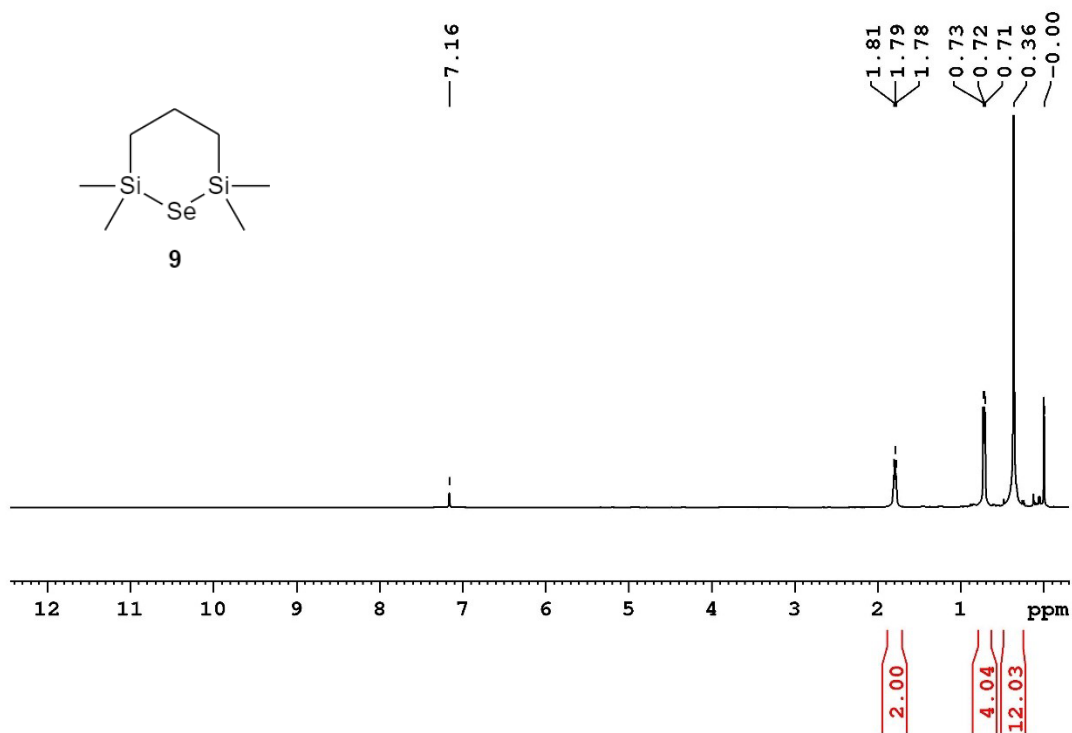
### 3.2 Strukturní analýza

Struktura a čistota připravených cyklických silylselenidů byla ověřena pomocí  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - a  $^{77}\text{Se}$ -NMR spektroskopie a GC/MS analýzy.

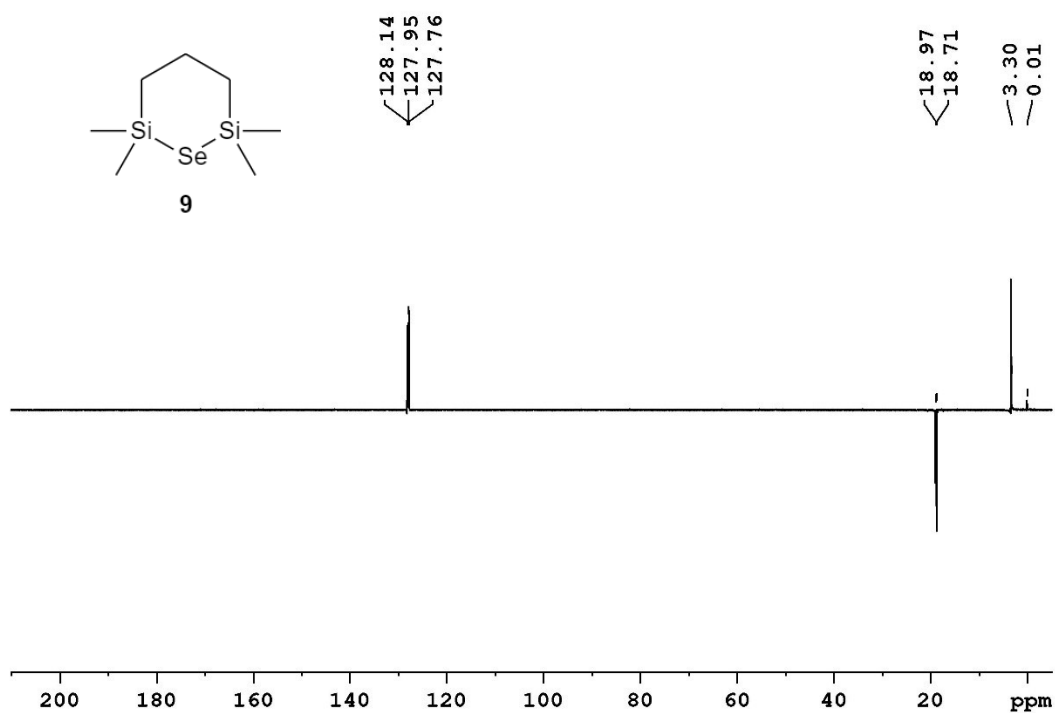
Vzhledem k charakteru a symetrické struktuře molekul jsou NMR spektra jednoduchá a určení jednotlivých signálů nečinilo větší problémy.

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - a  $^{29}\text{Si}$ -NMR spektra cílových molekul **7** – **9** byla měřena v deuterovaném benzenu s použitím tetramethylsilanu jako vnitřního standardu.  $^{77}\text{Se}$ -NMR spektra byla měřena také v  $\text{C}_6\text{D}_6$  s použitím dimethylselenidu jako vnějšího standardu.

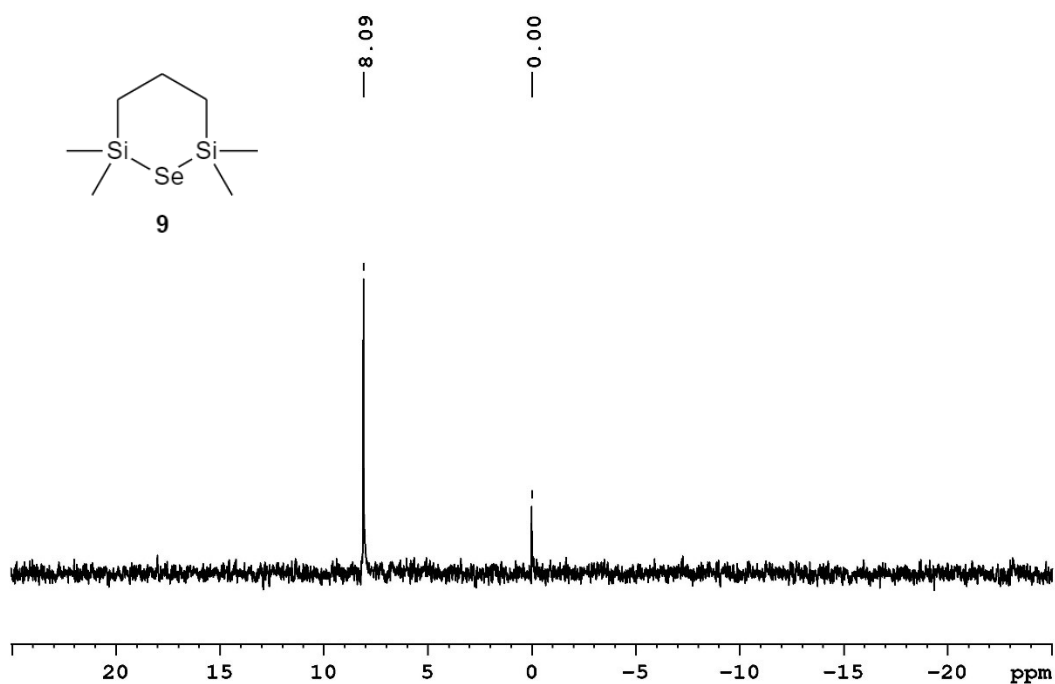
Na *Obrázcích 12 a 13* jsou zobrazena vzorová  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  (APT), spektra látky **9**. Z prvního ukázkového  $^1\text{H}$ -NMR spektra sloučeniny **9** je jasně patrný singlet zastupující dvanáct vodíků methylových skupin na atomech křemíku doprovázený dvěma tripletovými signály odpovídající čtyřem a dvěma protonům  $-\text{CH}_2-$  skupin cyklu. Chemický posun  $\delta = 7,16$  ppm ( $^1\text{H}$ -) a  $\delta = 128$  ppm ( $^{13}\text{C}$ -) odpovídá  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Na dalších snímcích (*Obrázek 14 a 15*) jsou uvedena vzorová  $^{29}\text{Si}$ - a  $^{77}\text{Se}$ -NMR spektra látky **9**, kde byl identifikován vždy jeden singlet s chemickým posunem 8.09 resp.  $-387.64$  ppm.



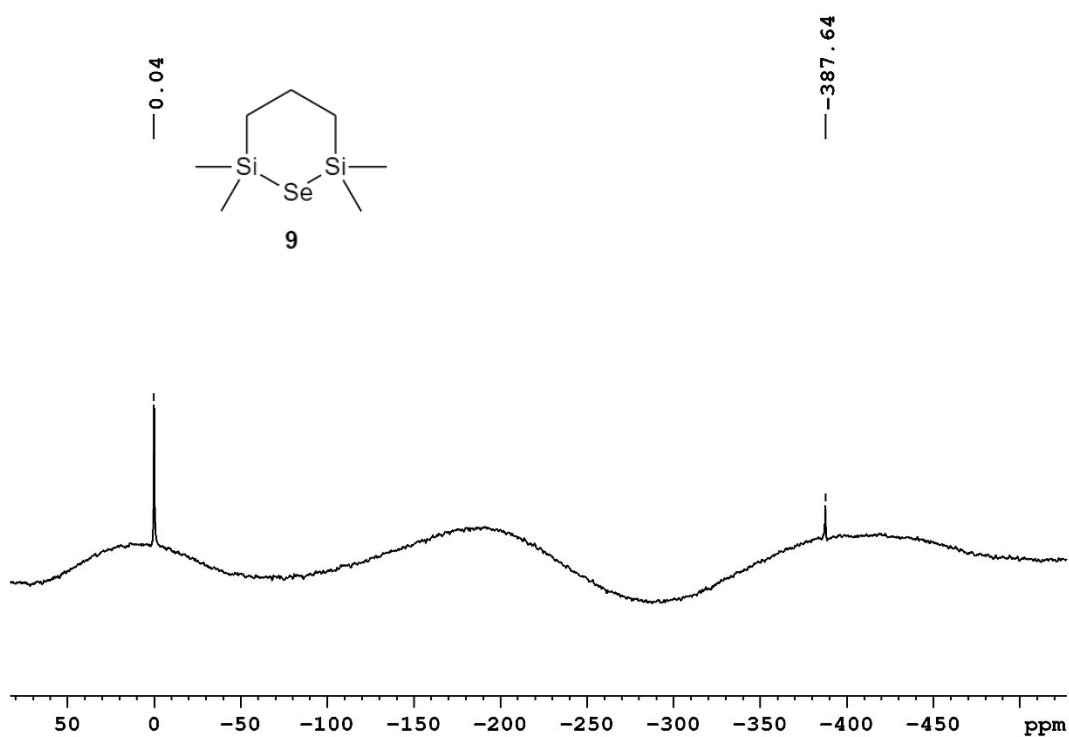
Obrázek 12 –  $^1\text{H-NMR}$  spektrum (500 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) derivátu 9.



Obrázek 13 –  $^{13}\text{C-NMR APT}$  spektrum (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) derivátu 9.

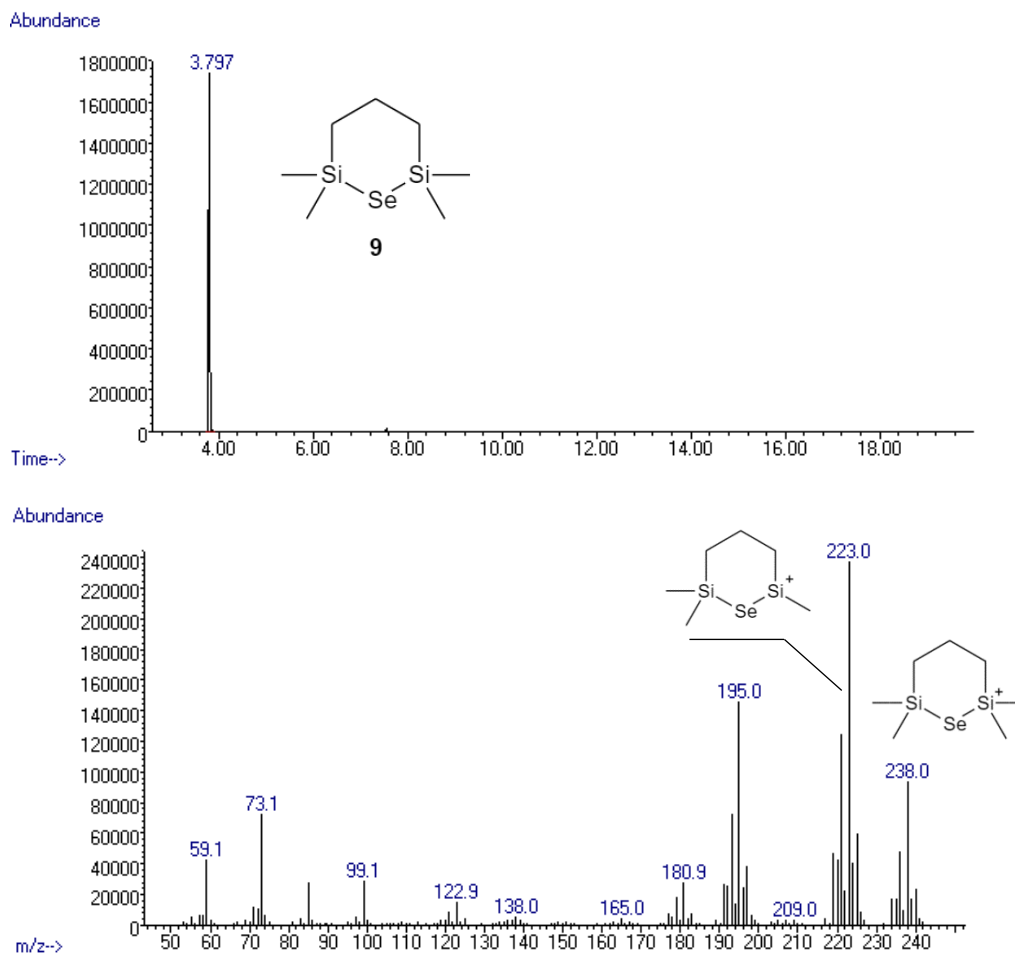


Obrázek 14 –  $^{29}\text{Si-NMR}$  spektrum (99 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) derivátu 9.



Obrázek 15 –  $^{77}\text{Se-NMR}$  spektrum (95 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) derivátu 9.

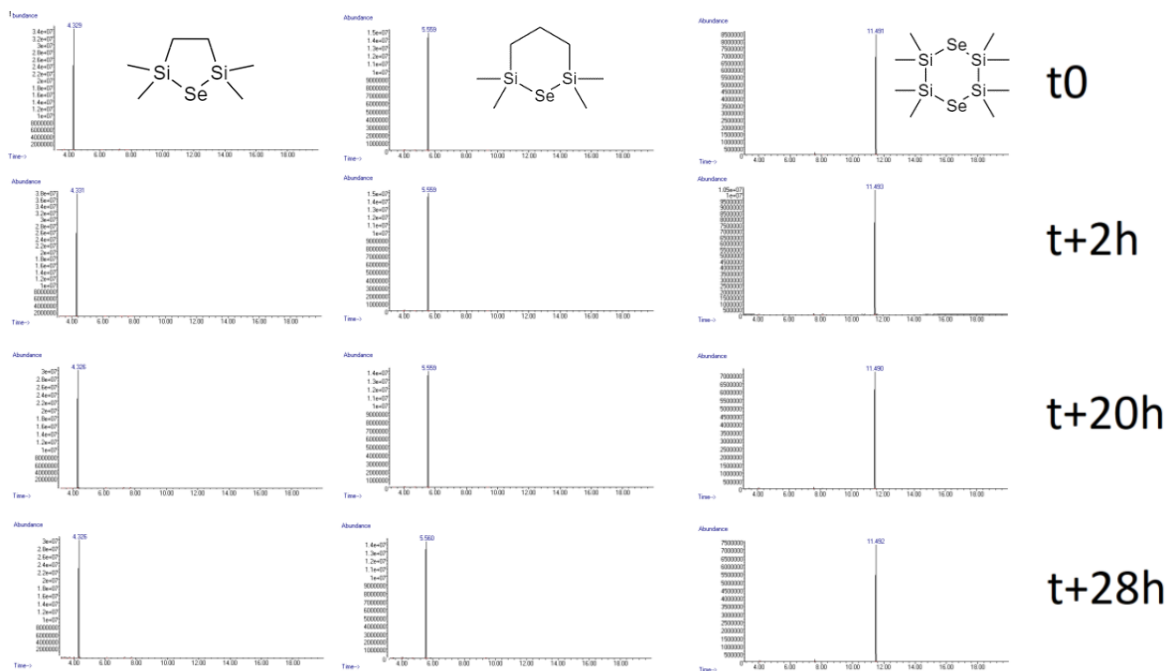
Za pomoci plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem s elektronovou ionizací byla získána spektra všech látek. Vzorové spektrum látky **9** je uvedeno na *Obrázku 16*. Spektra obsahují izotopový patern typický pro sloučeniny selenu. Ve spektru lze jasně identifikovat  $[M]^+$  a  $[M-CH_3]^+$  píky a následně další fragmenty vzniklé ionizací molekuly.



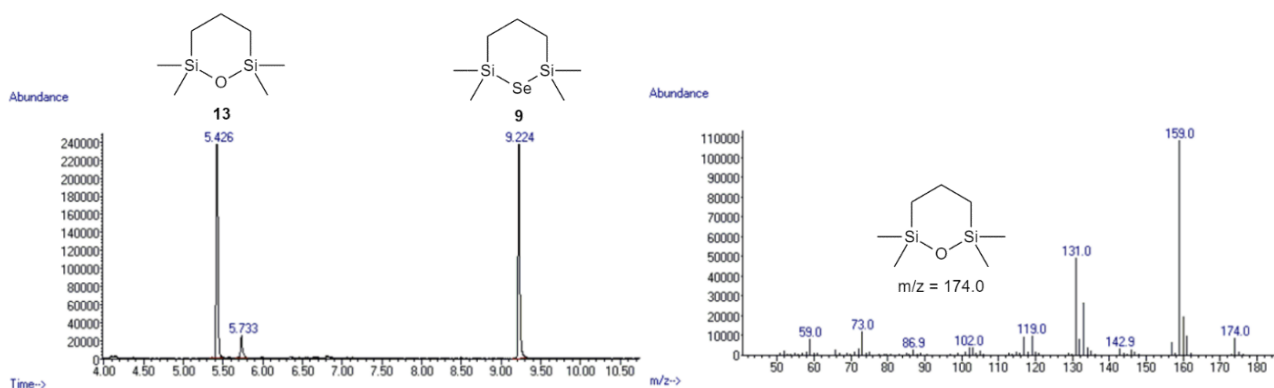
Obrázek 16 – Hmotové spektrum látky **9**.

### 3.3 Ověření chemické stability a reaktivity

Silylselenidy jsou obecně citlivé vůči vzdušné vlhkosti a kyslíku. Při reakci dochází k vyloučení elementárního selenu, nicméně je možná i tvorba nebezpečného  $H_2Se$ . Pro ověření stálosti připravených cyklických silylselenidů byly roztoky produktů vystaveny atmosférickým podmínkám a míra dekompozice byla v čase sledována pomocí GC/MS a  $^1H$ -NMR. *Obrázek 17* zaznamenává hmotová spektra, u nichž byla posouzena míra dekompozice v průběhu 28 hodin. Ve spektrech po této době nebyly pozorovány žádné změny a první náznaky dekompozice se začaly projevovat až po 50 hodinách expozice vzduchu, kdy na GC/MS byl zaznamenán vznik cyklického silyletheru **13** (*Obrázek 18*), jehož vznik je popsán rovnicí níže (*Schéma 15*).



Obrázek 17 – Hmotová spektra látek 7 – 9 měřená v průběhu 28 hodin.



Obrázek 18 – Hmotové spektrum látky 9 po 50 hodinách expozice na vzduchu.

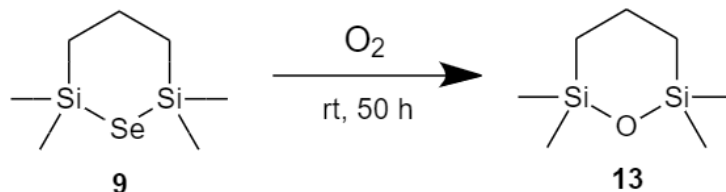
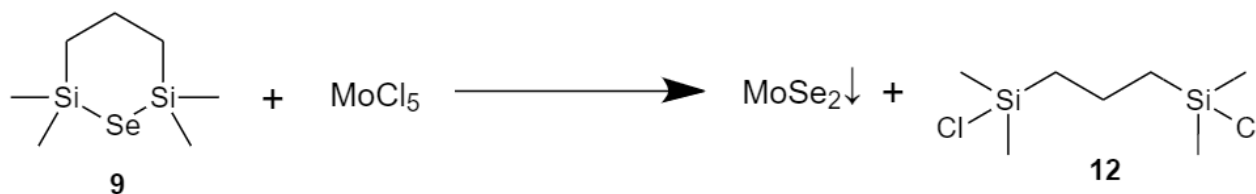
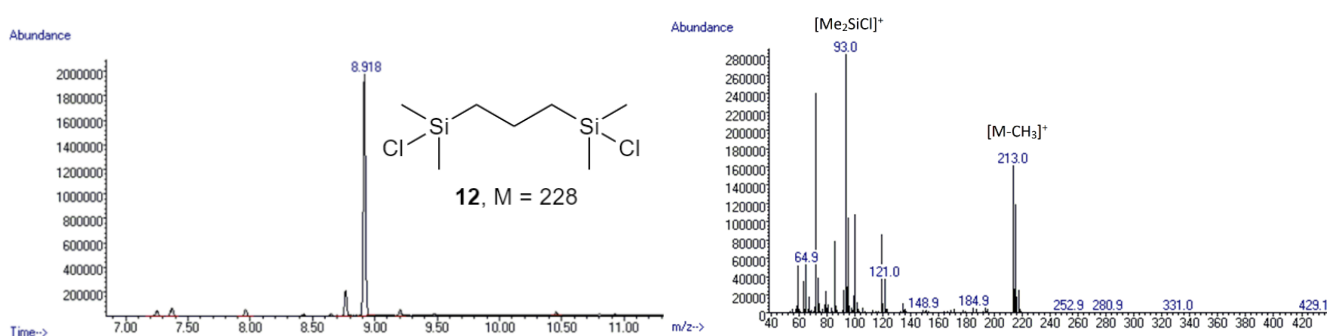


Schéma 15 – Vznik cyklického silyletheru 13, hlavního produktu dekompozice.

V porovnání s bis(trimethylsilyl)selenidem, u kterého lze pozorovat rozklad již po několika minutách, tedy došlo cyklizaci k výraznému zvýšení stability vůči vzduchu.

Před samotnými depozicemi ALD byla reaktivita prekurzorů 7 – 9 předběžně otestována v reakci s MoCl<sub>5</sub>, sloučeninou, která se využívá jako druhý prekurzor při depozicích MoSe<sub>2</sub>

vrstev. Při testu byl k malému množství cyklického silylselenidu rozpuštěného v dichlormethanu pod atmosférou argonu přidán  $\text{MoCl}_5$ . Po přidavku se okamžitě objevil precipitát hnědého až černého zbarvení a následně provedená analýza GC/MS (Obrázek 19) a NMR prokázala převažující zastoupení vznikajícího dichlor disilanu a dalších těkavých složek jako vedlejší produkty reakce přípravy  $\text{MoSe}_2$  (Schéma 16).

Schéma 16 – Reakce prekurzoru 9 s  $\text{MoCl}_5$ .

Obrázek 19 – Hmotové spektrum vedlejších produktů (12) z reakce prekurzoru 9.

### 3.4 Termická stabilita

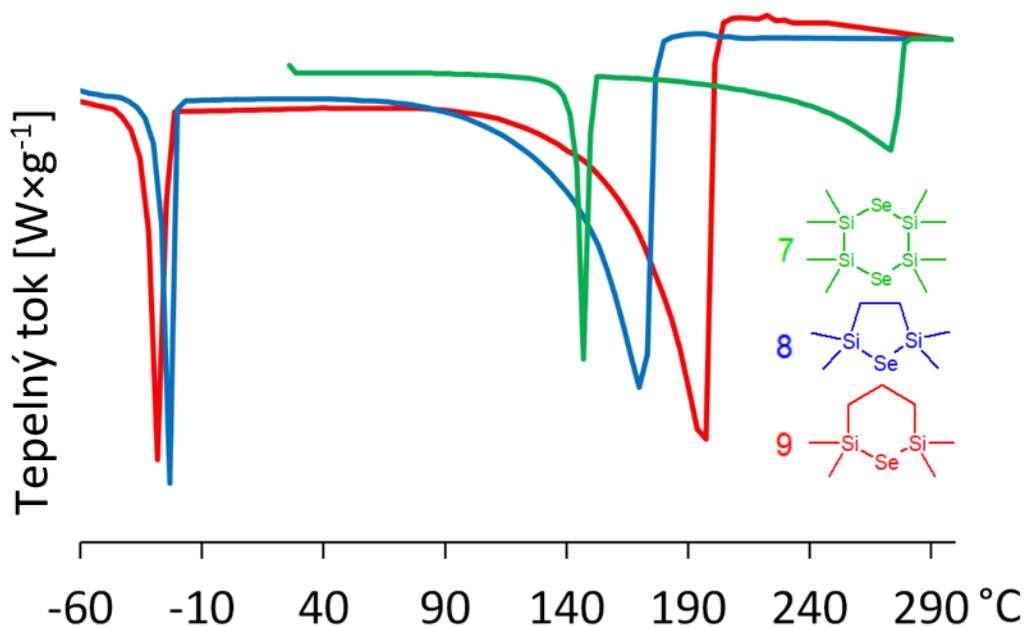
Termické vlastnosti látek 7 – 9 byly studovány pomocí DSC a TG analýzy. Teploty bodu varu byly u látek 8 a 9 stanoveny přibližně destilací za sníženého tlaku. Kalorimetrické křivky byly získány metodou diferenční skenovací kalorimetrie provedené v atmosféře  $\text{N}_2$  za laboratorního tlaku se skenovací rychlostí 3–5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  v rozmezí měření od  $-100$   $^\circ\text{C}$  do  $+300$   $^\circ\text{C}$  (Obrázek 20).<sup>[60]</sup> Přibližná teplota varu při atmosférickém tlaku, stejně jako teplota tání nebo teplota skelného přechodu byly odečteny z DSC křivek, (Tabulka 2).

Tabulka 2 – Termické vlastnosti látek 7 – 9 získané destilací a DSC analýzou.<sup>[60]</sup>

Prekurzor	Teplota krystalizace (DSC) [ $^\circ\text{C}$ ]	Bod tání (DSC) [ $^\circ\text{C}$ ]	Teplota skelného přechodu (DSC) [ $^\circ\text{C}$ ]	Přibližná teplota bodu varu (DSC) [ $^\circ\text{C}$ ]	Bod varu (destilace) [ $^\circ\text{C}$ (tlak)]
7	–	145	–	275	–
8	–62	–27	–90	170	85 (20 Torr)
9	–85	–32	–89	200	95 (20 Torr)

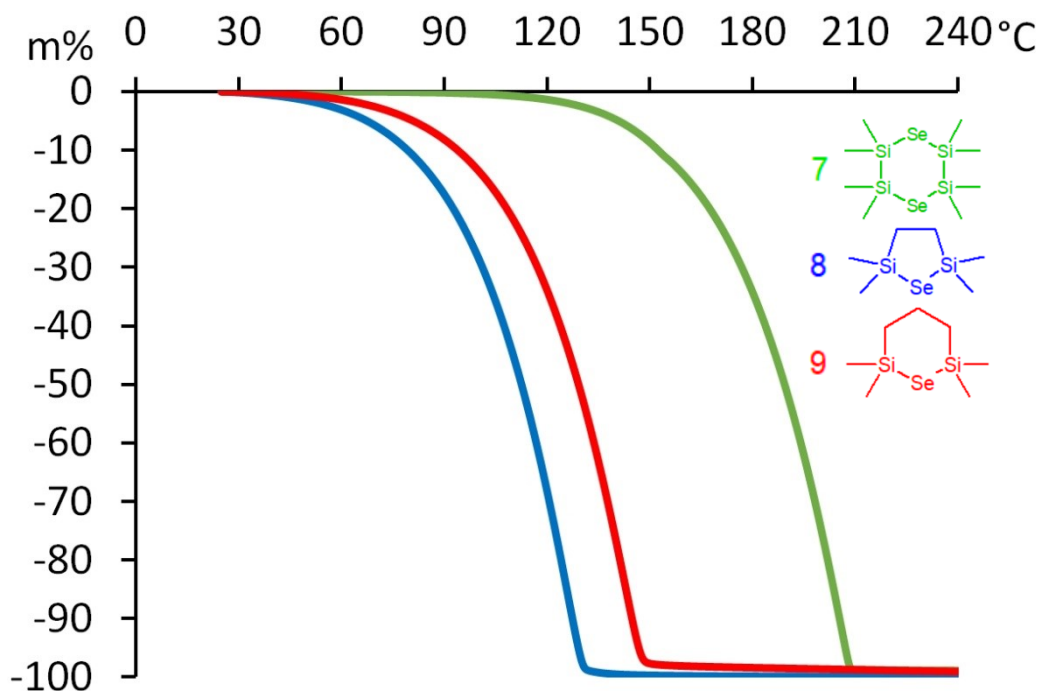


Z DSC křivek na *Obrázku 20*, lze vyvodit vztah mezi termickými vlastnostmi a strukturou. Látka **8** dosahuje bodu varu asi při 170 °C, zatímco prodloužením alkylydenového můstku o jeden uhlík (**9**) vede k růstu bodu varu na 200 °C. U bodu tání je však situace opačná, látka **9** taje dříve než **8**, -32 vs. -27 °C. Díky své odlišné struktuře dochází k varu molekuly **7** až při teplotě 275 °C, zatímco její tání nastává při 145 °C (*Obrázek 20*). To je výrazně výše než pro předchozí dva deriváty. Látky **8** a **9** jsou za laboratorní teploty kapalné, zatímco látka **7** je krystalická. Jednotlivé DSC křivky pro každý z produktů jsou zaznamenány v Příloze.



*Obrázek 20 – DSC záznam látek 7 (zelená), 8 (modrá) a 9 (červená).*

Podle termogravimetrické analýzy TGA (*Obrázek 21*) vykazují všechny tři látky dostatečnou těkavost s množstvím residuí blížícím se nule. Jak již potvrdil záznam z měření DSC, tak molekula **7**, coby pevná látka, je nejméně těkavá, což je možno demonstrovat termogravimetrickými křivkami na *Obrázku 21*. Látka **7** se začíná odpařovat/sublimovat při teplotě kolem 120 °C, zatímco u látek **8** a **9** již po dosažení 60 °C. Jak TGA, tak i DSC tedy jednoznačně ukazují na dobrou těkavost, a především také na dobrou termickou stabilitu, jelikož ani u jednoho z produktů nebyl pozorován rozklad při záhřevu a následném odpařování, což evokuje vhodnost prekurzorů pro ALD.

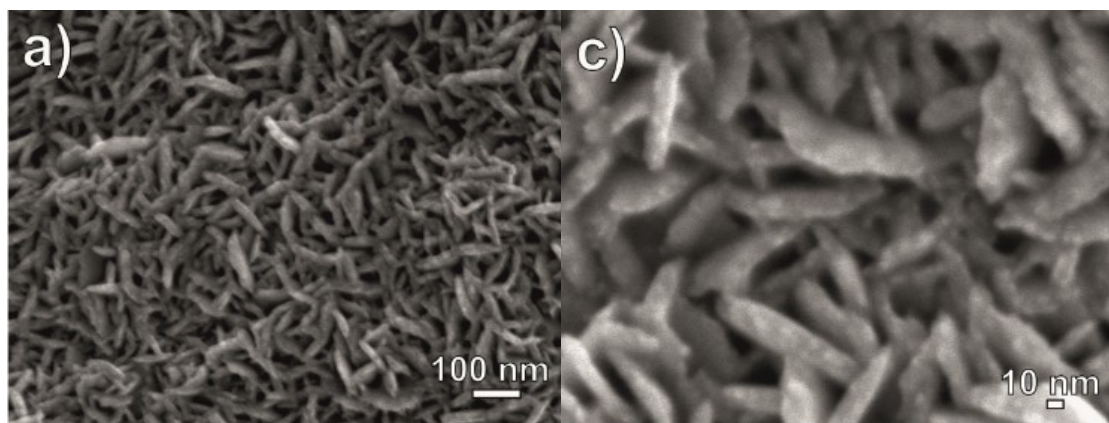


Obrázek 21 – TGA záznam látek 7 (zelená), 8 (modrá a 9 (červená).

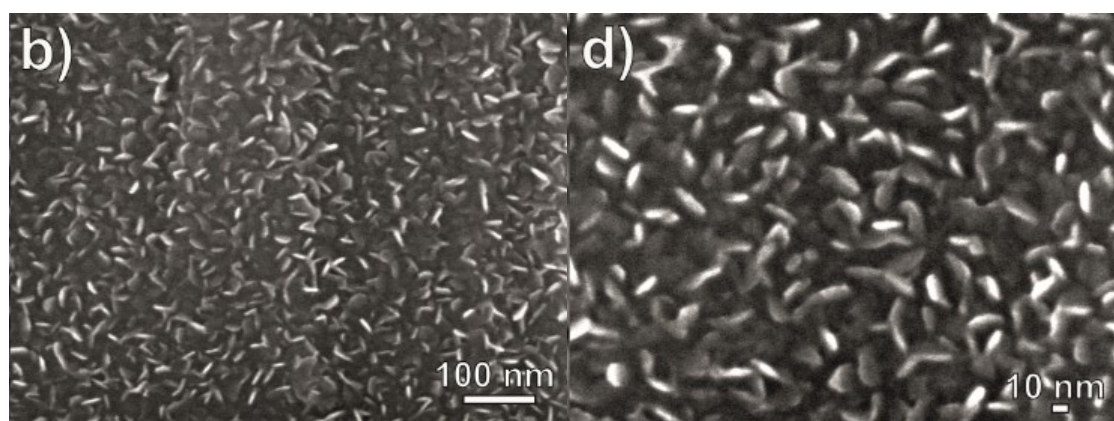
### 3.5 Depozice selenových vrstev

Syntetizované silylselenidy 7 – 9 byly testovány výzkumným týmem Dr. Ing. Jana Macáka působící v Centru materiálů a nanotechnologií Univerzity Pardubice pro ALD depozici nanovrstev  $\text{MoSe}_2$ . Tenké vrstvy  $\text{MoSe}_2$  byly nanášeny na  $\text{TiO}_2$  v tepelném ALD reaktoru, sestávající z komory s udržovaným procesním tlakem (2 mbar) a depoziční teplotou (300 °C). Jako prekurzor molybdenu byl použit  $\text{MoCl}_5$ . Prekurzory 7 – 9 byly postupně zahřívány na teplotu 120 °C (8) a 155 °C (7, 9). ALD proces začíná pěti pulsy parami  $\text{H}_2\text{O}$  pro zvýšení počtu terminálních hydroxylových skupin na  $\text{TiO}_2$ , což zvyšuje pravděpodobnost nukleace krystalů  $\text{MoSe}_2$ . K předehřátému substrátu byl přiváděn prekurzor 7 v následující sekvenci: odpaření 7 (400 ms) – propláchnutí  $\text{N}_2$  (5 s) – odpaření  $\text{MoCl}_5$  (400 ms) – propláchnutí  $\text{N}_2$  (5 s). Pro tento prekurzor bylo provedeno celkem 400 cyklů. V případě prekurzorů 8 a 9 byla provedena následující sekvence: odpaření prekurzoru (600 ms) – propláchnutí  $\text{N}_2$  (5 s) – odpaření  $\text{MoCl}_5$  (1 s) – propláchnutí  $\text{N}_2$  (5 s). S těmito prekurzory bylo provedeno 600 cyklů. Proplachování bylo zajištěno dusíkem (99,999%) s průtokem 40  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Snímky vrstev pořízené elektronovým mikroskopem na Obrázku 22<sup>[60]</sup> ukazují vrstvy  $\text{MoSe}_2$  připravené použitím 8. Obrázek 23<sup>[60]</sup> pak vrstvy připravené z prekurzoru 7. Pozorovaná plátkovitá (nanosheet) struktura je typická právě pro  $\text{MoSe}_2$ .



Obrázek 22 – SEM snímky  $\text{MoSe}_2$  připravené z prekursoru **8** (a, c).<sup>[60]</sup>



Obrázek 23 – SEM snímky  $\text{MoSe}_2$  připravené z prekursoru **7** (b, d).<sup>[60]</sup>

Charakterizace vrstev byla kromě SEM provedena také pomocí Rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS) a Ramanovy spektroskopie. Vzhledem k povaze této práce budou pouze prezentovány zjištěné výsledky a jednotlivá spektra a specifikace nejsou přílohou, nicméně je možné je shlédnout v publikaci.<sup>[60]</sup>

Prekursor **9** za daných podmínek vykazoval pouze nízkou reaktivitu vůči  $\text{MoCl}_5$  a nedocházelo k téměř žádné depozici. Zlepšení nebylo pozorováno ani při zvýšení odparné teploty na  $155\text{ }^\circ\text{C}$ , což mělo zajistit dostatečně nasycení substrátu parami prekursoru.

Naopak látka **8** vykazovala dobrou těkavost již při teplotě  $120\text{ }^\circ\text{C}$  a z výše zmíněných snímků lze jasně vidět i depozici  $\text{MoSe}_2$ . Bohužel pozdější analýza ukázala obsah chloru v deponovaných vrstvách, což ukazuje na nedostatečnou výměnu ligandů mezi prekursorů. Tyto nečistoty by mohly být odstraněny optimalizací ALD procesu, jako teploty, či délky expozice (délka pulzu nebo režim stop-flow), avšak tyto testy prozatím nebyly provedeny.

Molekula **7** se pak pro tvorbu  $\text{MoSe}_2$  ukázala jako nejvhodnější, jelikož došlo k depozici kvalitních vrstev ve vysoké čistotě, která byla potvrzena jak XPS, tak Ramanovou spektroskopií.

## 4 Závěr

V první části této bakalářské práce je pojednáváno o základních principech technologie nanášení tenkých vrstev ALD, jejich stručné historii, využití a o typech prekurzorů, které využívají. Primárním zájmem této práce jsou prekurzory pro tvorbu selenových vrstev. Hlavním cílem tedy bylo rozšířit stále velmi úzké portfolio sloučenin pro ALD o novou řadu výhradně cyklických Se-prekurzorů.

V rámci experimentální části byly připraveny tři Se-deriváty, jeden pětičlenný (**8**) a dva šestičlenné (**7**, **9**). Sloučenina **9** nebyla do této doby v literatuře popsána a žádná z připravených nebyla dle literárních záznamů využita jako ALD prekurzor. Molekula **7** je také jediný dosud připravený a využitý ALD prekurzor obsahující dva atomy selenu v jedné molekule. Všechny sloučeniny byly připravovány obdobnými postupy, využitím reakce elementárního selenu s  $\text{LiBHEt}_3$  za vzniku reaktivního selenidu lithného, jenž byl v dalším kroku podroben reakci s chloralkylsilany, v případě látek **8** a **9** s vysokými výtěžky.

Čistota a struktura výsledných sloučenin byla potvrzena pomocí hmotnostní spektrometrie (GC/MS) a  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - a  $^{77}\text{Se}$ -NMR spektroskopie. Dále byly studovány termické vlastnosti za použití DSC a TG analýzy, které ukázaly dobrou těkavost a také termickou stabilitu všech tří připravených Se-prekurzorů.

Výsledky testů prekurzorů při nanášení tenkých vrstev  $\text{MoSe}_2$  pomocí ALD jasně identifikovaly derivát **7** jako nejúspěšnější Se-prekurzor. Tento prekurzor poskytoval  $\text{MoSe}_2$  ve vysoké kvalitě ve formě nanoplátek. Výsledky této práce byly také publikovány v odborném žurnálu *ChemPlusChem* **2020**, *85*, 576.<sup>[60]</sup>

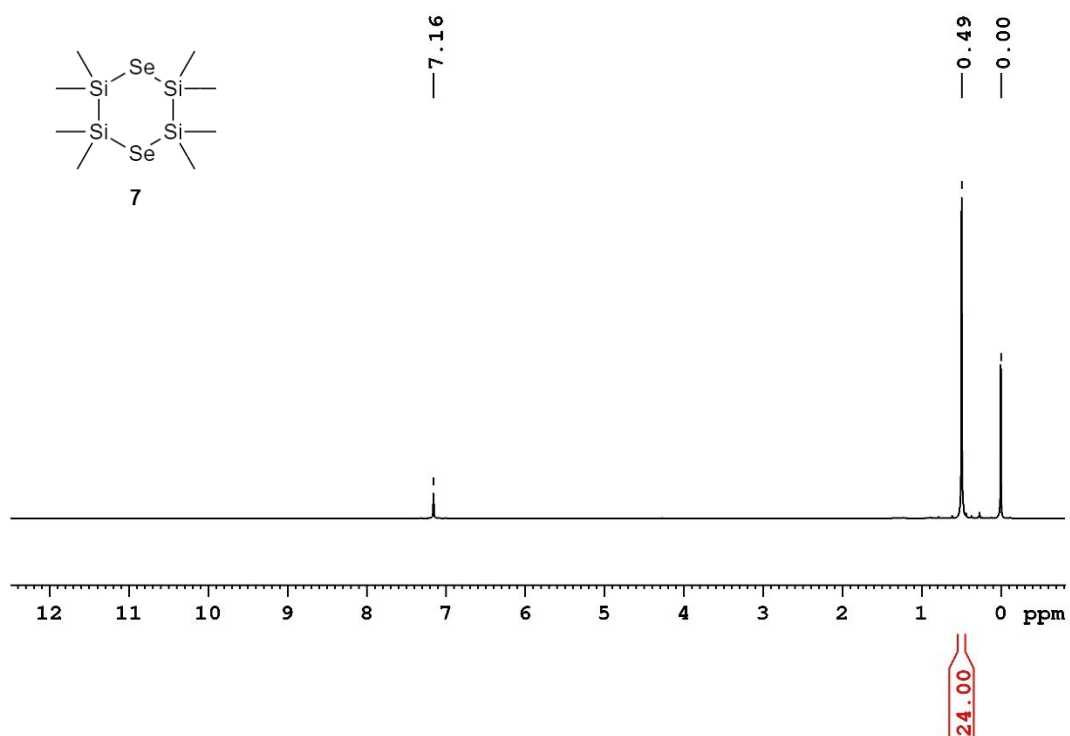
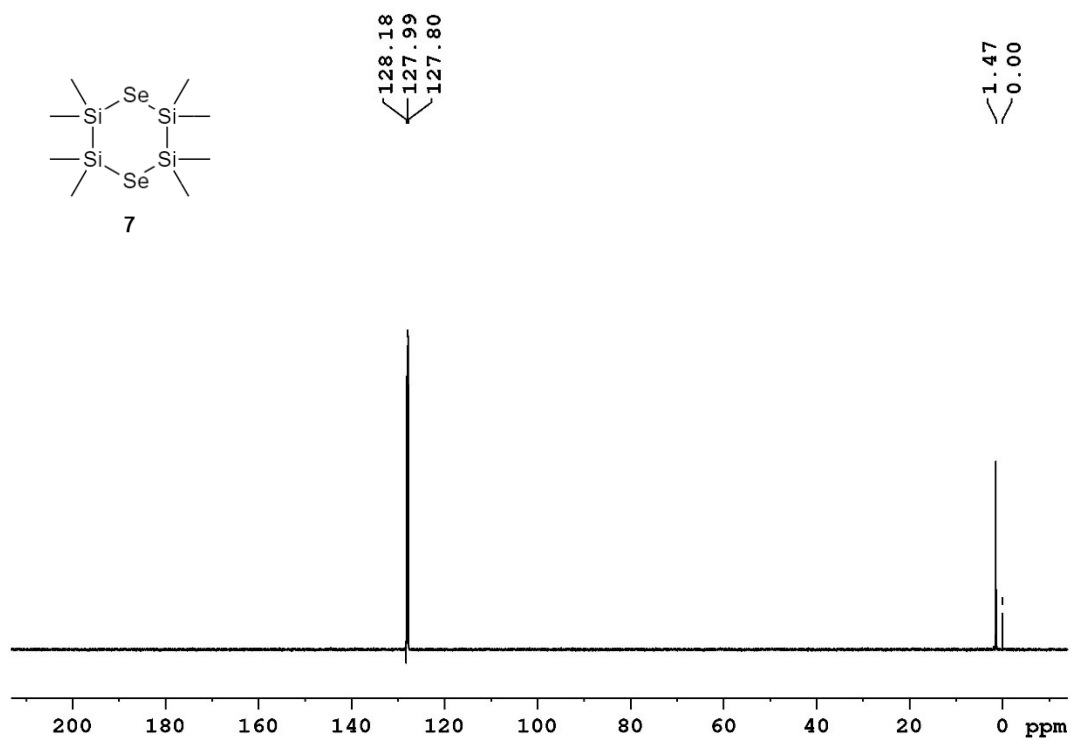
## 5 Seznam použité literatury

- [1] Johnson, R. W., Hultqvist, A., Bent, S. F., *Mater. Today* **2014**, 236–246.
- [2] Hausmann Dennis, “How Atomic Layer Deposition Works,” Dostupné online z webu: <https://semiengineering.com/a-look-at-atomic-layer-deposition-2/>, **2018**.
- [3] Charvot, J., Pokorný, D., Klikar, M., Jelínková, V., Bureš, F., *Molecules* **2020**, 25, 1–9.
- [4] Zazpe, R., Charvot, J., Krumpolec, R., Hromádka, L., Pavliňák, D., Dvorak, F., Knotek, P., Michalicka, J., Přikryl, J., Ng, S., Jelínková, V., Bureš, F., Macak, J. M., *FlatChem* **2020**, 21, 100166.
- [5] Charvot, J., V knize: *Organické sloučeniny selenu jako prekurzory pro depozice atomárních vstev (Diplomová práce)*, Univerzita Pardubice, **2018**.
- [6] Parsons, G. N., Elam, J. W., George, S. M., Haukka, S., Jeon, H., (Erwin) Kessels, W. M. M., Leskelä, M., Poodt, P., Ritala, M., Rossnagel, S. M., *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2013**, 31, 050818.
- [7] Puurunen, R. L., *Chem. Vap. Depos.* **2014**, 20, 332–344.
- [8] Suntola, T., Hyvarinen, J., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, 15, 177–195.
- [9] Suntola, T., Antson, J., Patent: *Method for producing compound thin films*, **1977**.
- [10] Gaines, J., R., “An advanced ALD reactor design, courtesy of the Kurt J. Lesker Company,” Dostupné online z webu: <https://www.lesker.com/blog/challenges-for-non-ideal-atomic-layer-deposition-processes-systems>, **2016**.
- [11] Niinistö, J., Niinistö, L., Kapitola v knize: in *At. Layer Depos. Nanostructured Mater.* (Eds.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2012**, pp. 21–31.
- [12] “Results analysis of publication years,” Dostupné online z webu: [https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=F2sG5iVoMsQINnxQigT&field=PY\\_PublicationYear\\_PublicationYear\\_en&yearSort=true](https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=F2sG5iVoMsQINnxQigT&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true), **2020**.
- [13] Kim, H., Cabral, C., Lavoie, C., Rossnagel, S. M., *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2002**, 20, 1321.
- [14] López-López, C., Menendez, M. F., Menendez, L. A., Menendez, A., Sánchez, P., Alba, M. D., Sánchez-Cortezón, E., Delgado-Sánchez, J. M., *Surf. Coatings Technol.* **2016**, 305, 36–40.
- [15] George, S. M., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 111–131.
- [16] Knoops, H. C. M., Potts, S. E., Bol, A. A., Kessels, W. M. M., Kapitola v knize: in *Handb. Cryst. Growth Thin Film. Ep. Second Ed.*, Elsevier B.V., Eindhoven, **2015**, pp. 1101–1134.
- [17] Raiford, J. A., Oyakhire, S. T., Bent, S. F., *Energy Environ. Sci.* **2020**, DOI 10.1039/d0ee00385a.
- [18] Kim, Y., Choi, D., Woo, W. J., Lee, J. B., Ryu, G. H., Lim, J. H., Lee, S., Lee, Z., Im, S., Ahn, J. H., Kim, W. H., Park, J., Kim, H., *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 494, 591–599.
- [19] Kim, H., Lee, H. B. R., Maeng, W. J., *Thin Solid Films* **2009**, 517, 2563–2580.

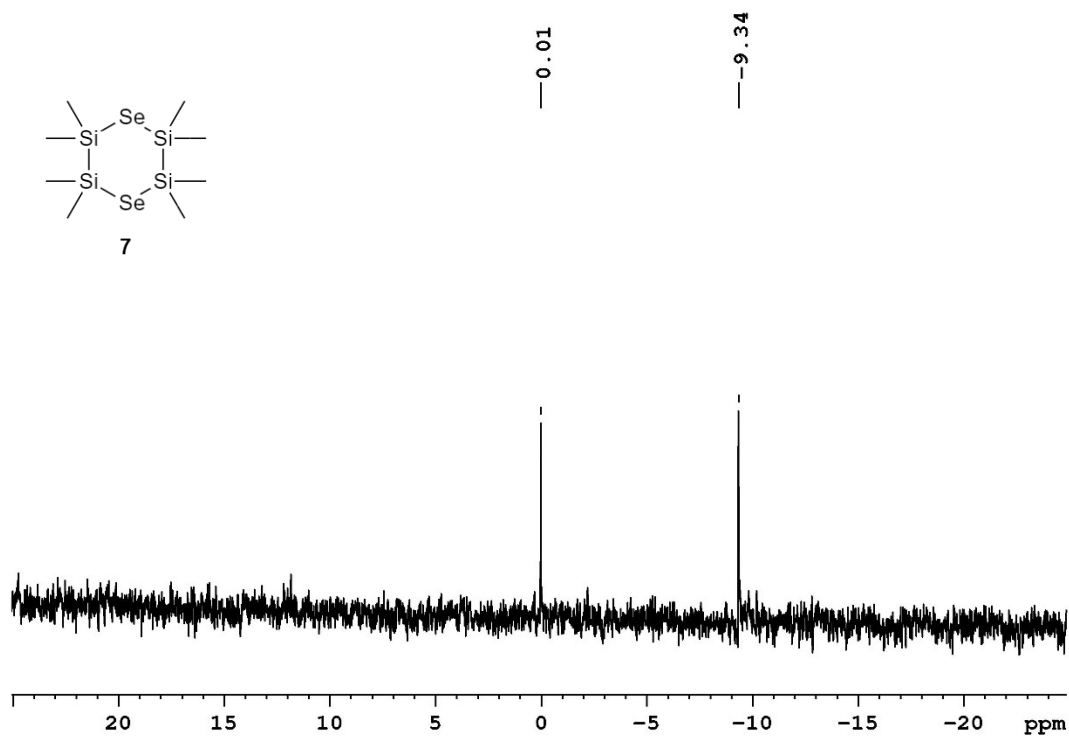
- [20] Han, K. S., Park, Y., Han, G., Lee, B. H., Lee, K. H., Son, D. H., Im, S., Sung, M. M., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 19007–19013.
- [21] Voss Larsen, P., Shkondin, E., Atomic layer deposition (DTU Nanolab presentation), Technical University of Denmark, **2019**.
- [22] Wang, L., Ruan, C., Li, M., Zou, J., Tao, H., Peng, J., Xu, M., *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 4017–4024.
- [23] Hwang, C. S., Kapitola v knize: in *At. Layer Depos. Nanostructured Mater.* (Eds.: P. Nicola, M. Knez), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2012**, pp. 161–188.
- [24] Lee, F., Marcus, S., Shero, E., Wilk, G., Swerts, J., Maes, J. W., Blomberg, T., Delabie, A., Gros-Jean, M., Deloffre, E., *ASMC (Advanced Semicond. Manuf. Conf. Proceedings)* **2007**, 359–365.
- [25] Miikkulainen, V., Leskelä, M., Ritala, M., Puurunen, R. L., *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, DOI 10.1063/1.4757907.
- [26] Oviroh, P. O., Akbarzadeh, R., Pan, D., Coetzee, R. A. M., Jen, T. C., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2019**, *20*, 465–496.
- [27] Heeren, H. Van, Salomon, P., *Electron. Enabled Prod. Knowl. Transf. Netw.* **2007**, 1–51.
- [28] Puurunen, R. L., Kattelus, H., Suntola, T., Kapitola v knize: in *Handb. Silicon Based MEMS Mater. Technol.* (Eds.: V. Lindroos, M. Tilli, A. Lehto, T. Motooka), Elsevier Inc, **2010**, pp. 433–446.
- [29] Elam, J. W., Kapitola v knize: in *At. Layer Depos. Nanostructured Mater.* (Eds.: N. Pinna, Knez Mato), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2012**, p. 233.
- [30] Young, D. J., A., Z. C., Mehregany M., Kapitola v knize: in *Springer Handb. Nanotechnol.* (Ed.: B. Bhushan), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2004**, pp. 227–250.
- [31] Passaro, V. M. N., Cuccovillo, A., Vaiani, L., De Carlo, M., Campanella, C. E., *Sensors (Switzerland)* **2017**, *17*, DOI 10.3390/s17102284.
- [32] Niu, W., Li, X., Karuturi, S. K., Fam, D. W., Fan, H., Shrestha, S., Wong, L. H., Tok, A. I. Y., *Nanotechnology* **2015**, *26*, DOI 10.1088/0957-4484/26/6/064001.
- [33] Bakke, J. R., Pickrahn, K. L., Brennan, T. P., Bent, S. F., *Nanoscale* **2011**, *3*, 3482–3508.
- [34] Gordon, R. G., *11th Int. Conf. At. Layer Depos. Cambridge, MA, June 26-29* **2011**.
- [35] Vos, M. F. J., Mackus, A. J. M., Kessels, W. M. M., *10 steps to successfully Dev. Optim. Charact. ALD recipes.* **2019**.
- [36] Koponen, S. E., Gordon, P. G., Barry, S. T., *Polyhedron* **2016**, *108*, 59–66.
- [37] Putkonen, M., Kapitola v knize: in *At. Layer Depos. Nanostructured Mater.* (Eds.: N. Pinna, M. Knez), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2012**, pp. 41–51.
- [38] Mattinen, M., V knize: *Atomic Layer Deposition of Two-Dimensional Metal Dichalcogenides (Academic Dissertation)*, University of Helsinki, **2020**.
- [39] Grillo, F., Moulijn, J. A., Kreutzer, M. T., van Ommen, J. R., *Catal. Today* **2018**, *316*, 51–61.

- [40] Hatanpää, T., V knize: *Precursor Chemistry for Atomic Layer Deposition (Academic Dissertation)*, University of Helsinki, **2019**.
- [41] George, S. M., Dameron, A. A., Yoon, B., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 498–508.
- [42] Royal Society of Chemistry, “Selenium properties,” Dostupné online z webu: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/34/selenium>, **2017**.
- [43] Kopalko, K., Godlewski, M., Guziewicz, E., Łusakowska, E., Paszkowicz, W., Domagała, J., Dynowska, E., Szczerbakow, A., Wójcik, A., Phillips, M. R., *Vacuum* **2004**, *74*, 269–272.
- [44] Browning, R., Kuperman, N., Solanki, R., Kanzyuba, V., Rouvimov, S., *Semicond. Sci. Technol.* **2016**, *31*, 1–4.
- [45] Pore, V., Hatanpää, T., Ritala, M., Leskela, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3478–3480.
- [46] Bosi, M., *RSC Adv.* **2015**, *5*, 75500–75518.
- [47] Hatanpää, T., Ritala, M., Leskelä, M., *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 3297–3322.
- [48] Sarnet, T., Hatanpää, T., Vehkamäki, M., Flyktman, T., Ahopelto, J., Mizohata, K., Ritala, M., Leskelä, M., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4820–4828.
- [49] Hatanpää, T., Pore, V., Ritala, M., Leskelä, M., *ECS Trans.* **2019**, *25*, 609–616.
- [50] Krief, A., Derock, M., *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3083–3086.
- [51] Detty, M. R., Seidler, M. D., *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1354–1356.
- [52] Syper, L., Mlochowski, J., *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6119–6130.
- [53] Gladysz, J. A., Hornby, J. L., Garbe, J. E., *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1204–1208.
- [54] Li, G. M., Zingaro, R. A., Segi, M., Reibenspies, J. H., Nakajima, T., *Organometallics* **1997**, *16*, 756–762.
- [55] Han, L. B., Mirzaei, F., Tanaka, M., *Organometallics* **2000**, *19*, 722–724.
- [56] Hengge, E., Schuster, H. G., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, C65–C69.
- [57] Herzog, U., Böhme, U., *Silicon Chem.* **2003**, *2*, 77–93.
- [58] Herzog, U., Böhme, U., Rheinwald, G., *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *168–169*, 281–286.
- [59] Herzog, U., Rheinwald, G., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 23–36.
- [60] Charvot, J., Pokorný, D., Zazpe, R., Krumpolec, R., Pavliňák, D., Hromádka, L., Příkryl, J., Rodriguez-Pereira, J., Klikar, M., Jelínková, V., Macak, J. M., Bureš, F., *Chempluschem* **2020**, *85*, 576–579.

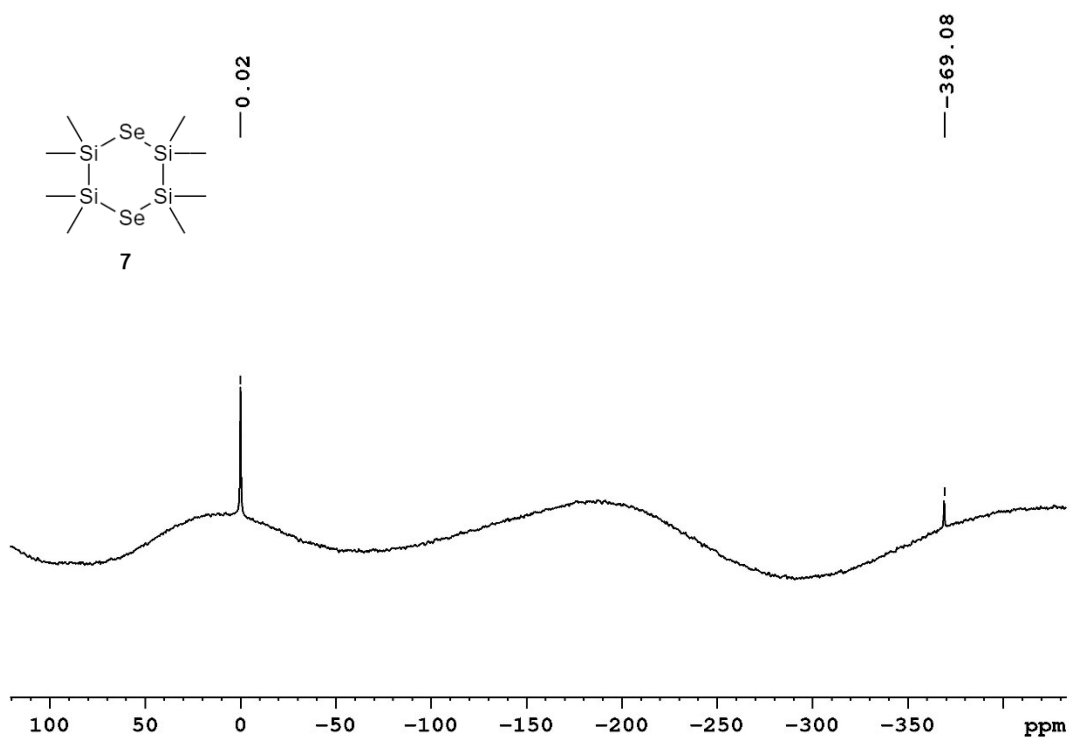
## 6 Přílohy

Příloha 1 –  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 7.Příloha 2 –  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 7.

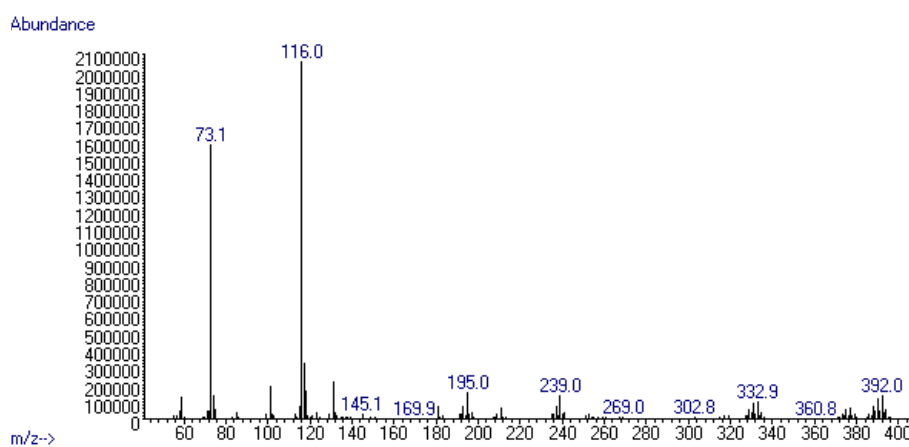
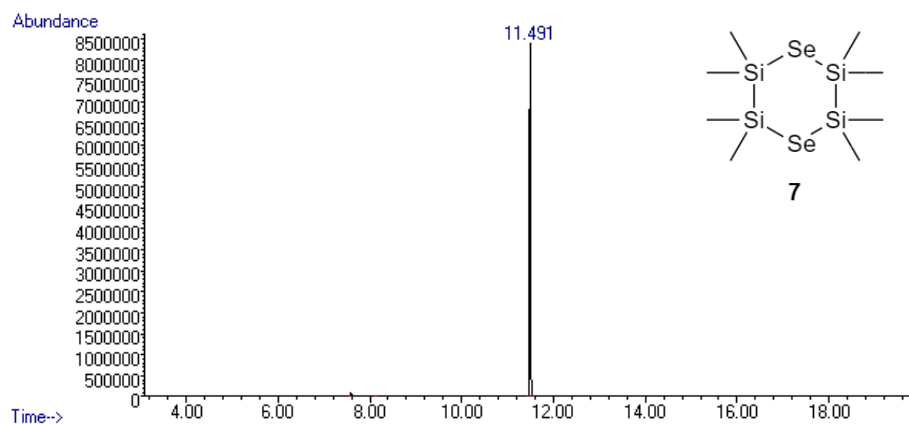




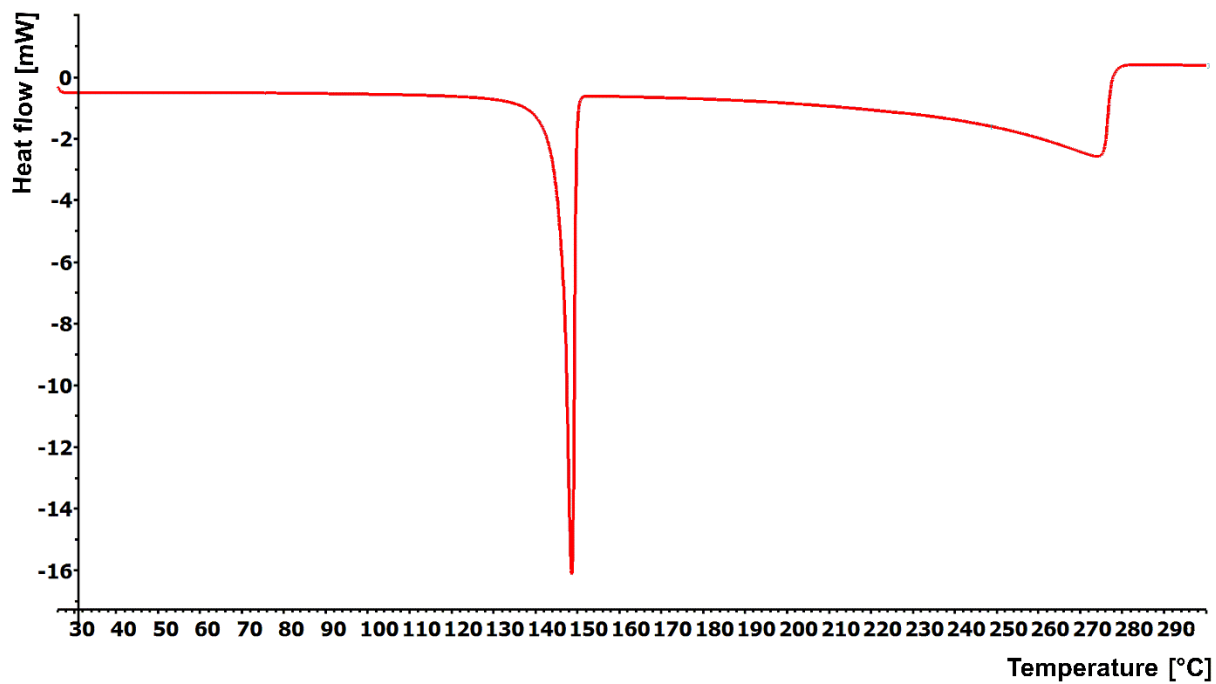
Příloha 3 – <sup>29</sup>Si-NMR (99 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) spektrum látky 7.



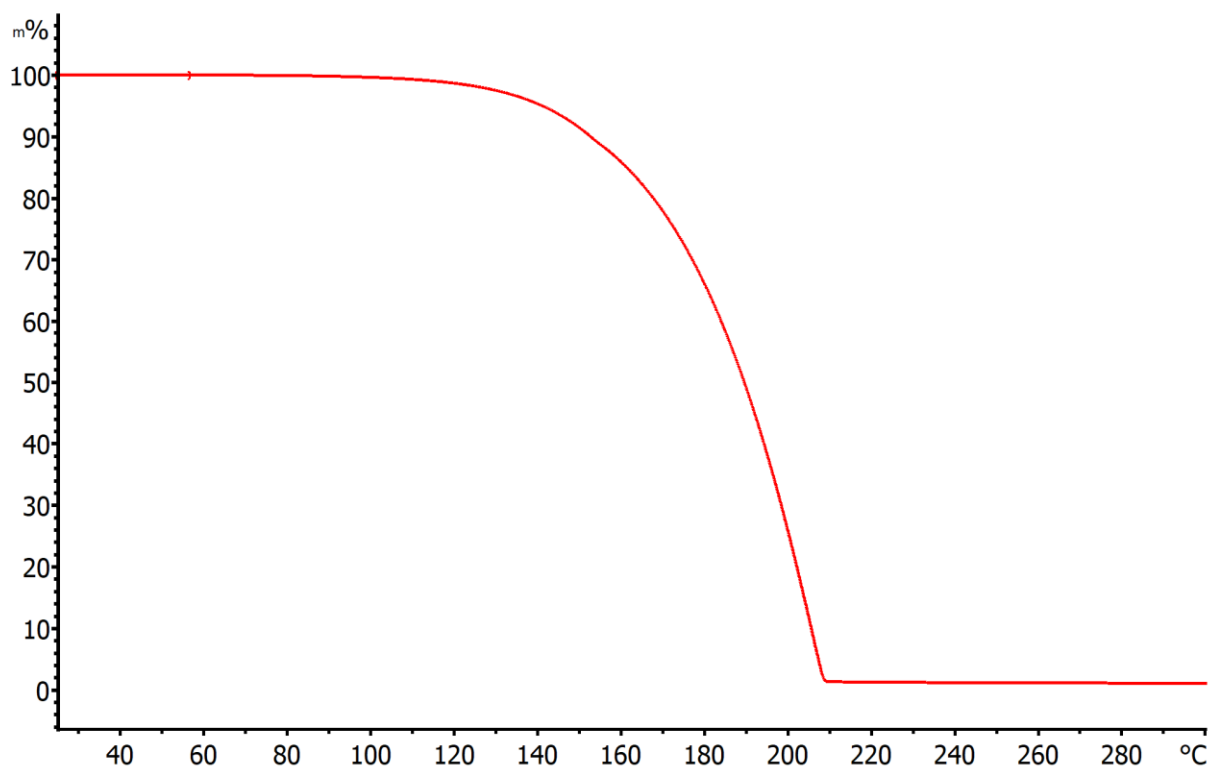
Příloha 4 – <sup>77</sup>Se-NMR (95 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) spektrum látky 7.



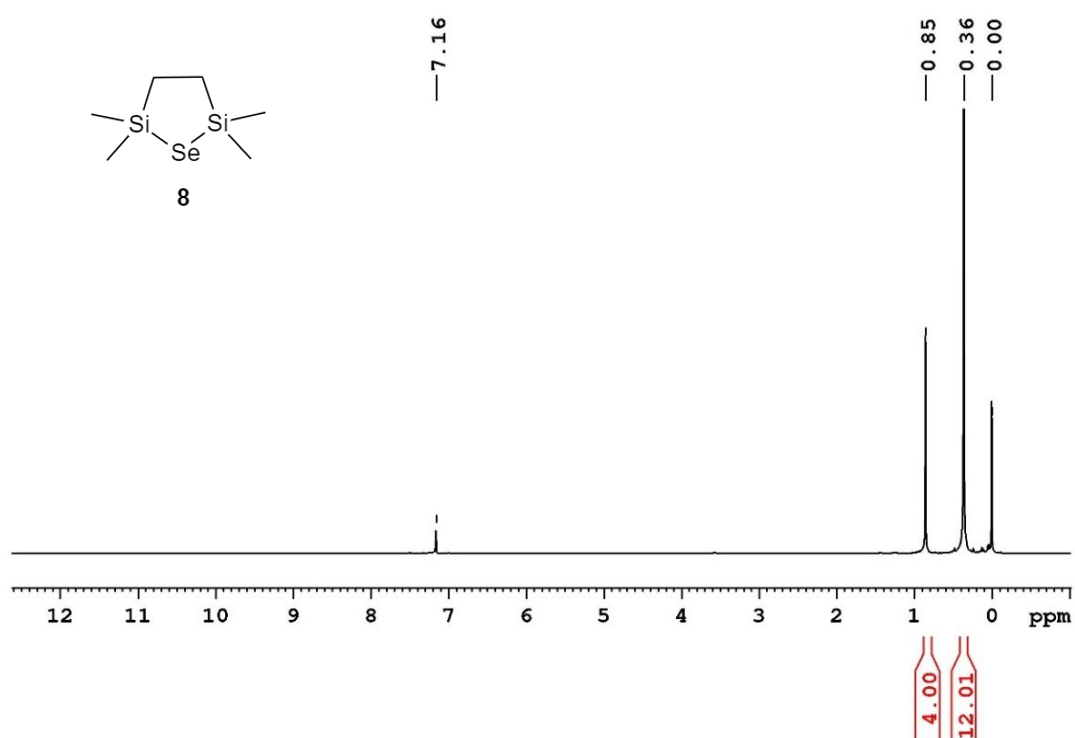
Příloha 5 – Záznam GC/MS pro látku 7.



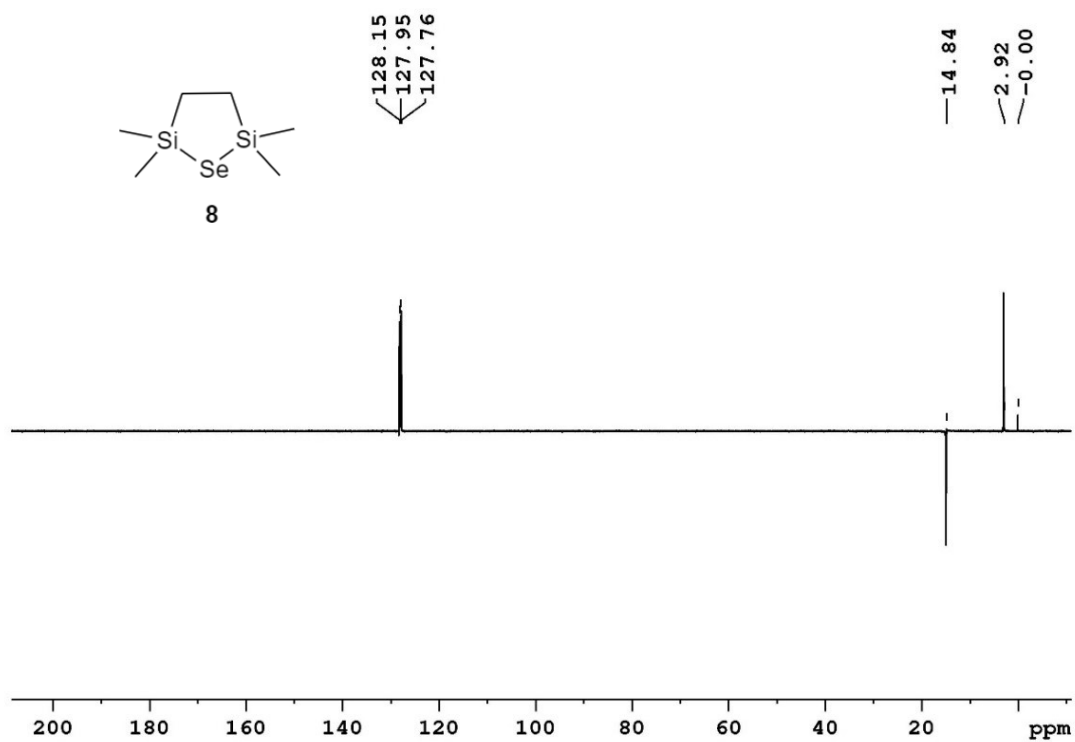
Příloha 6 – DSC záznam látky 7.



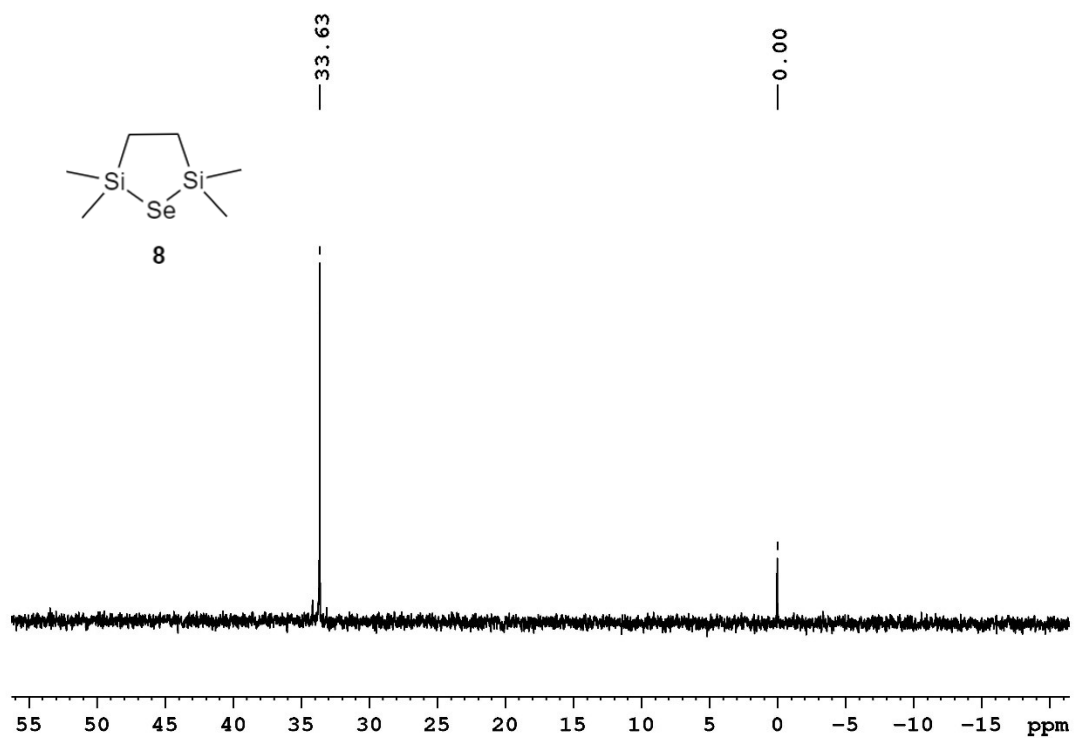
Příloha 7 – TGA záznam látky 7.



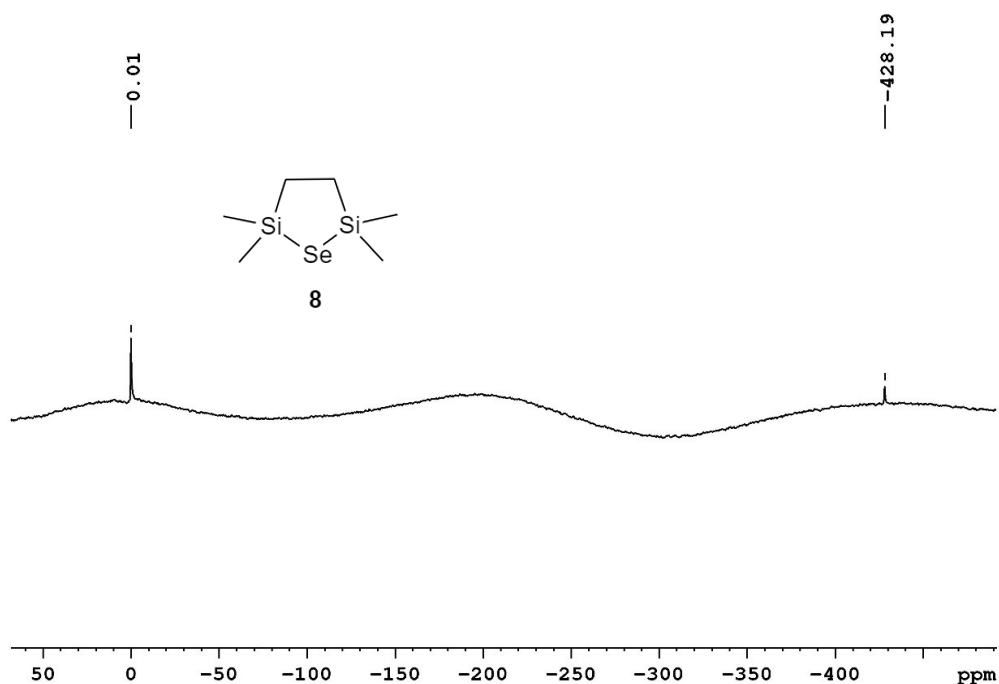
Příloha 8 – <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 25 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) spektrum látky 8.



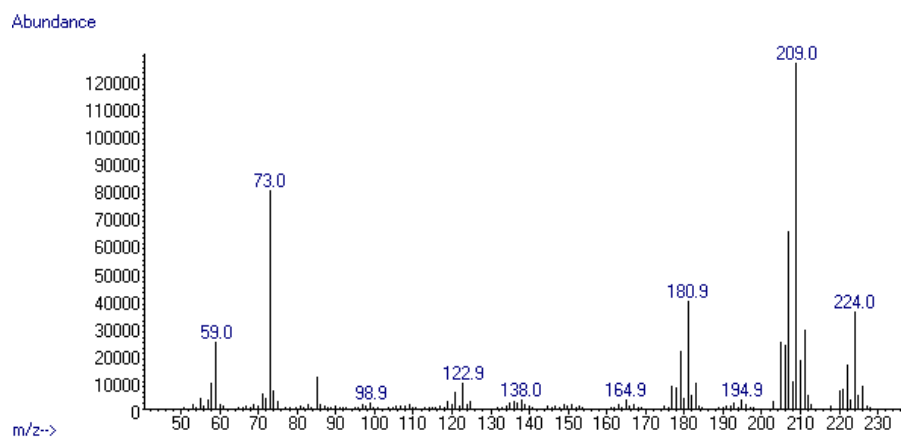
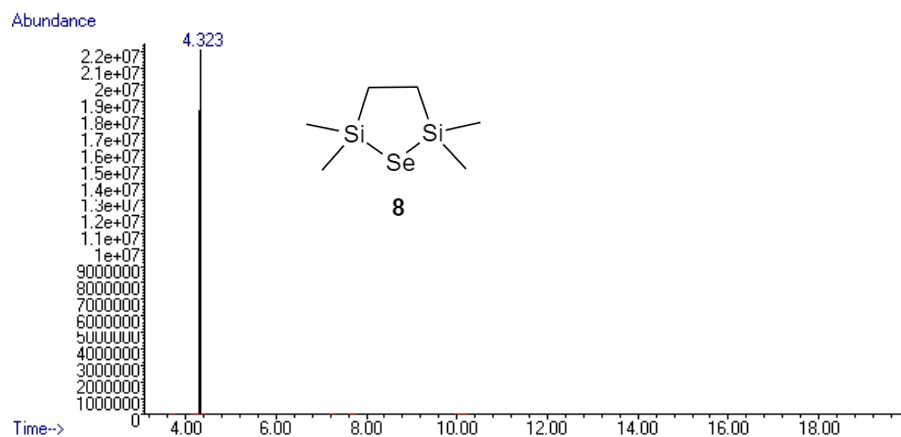
Příloha 9 –  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 8.



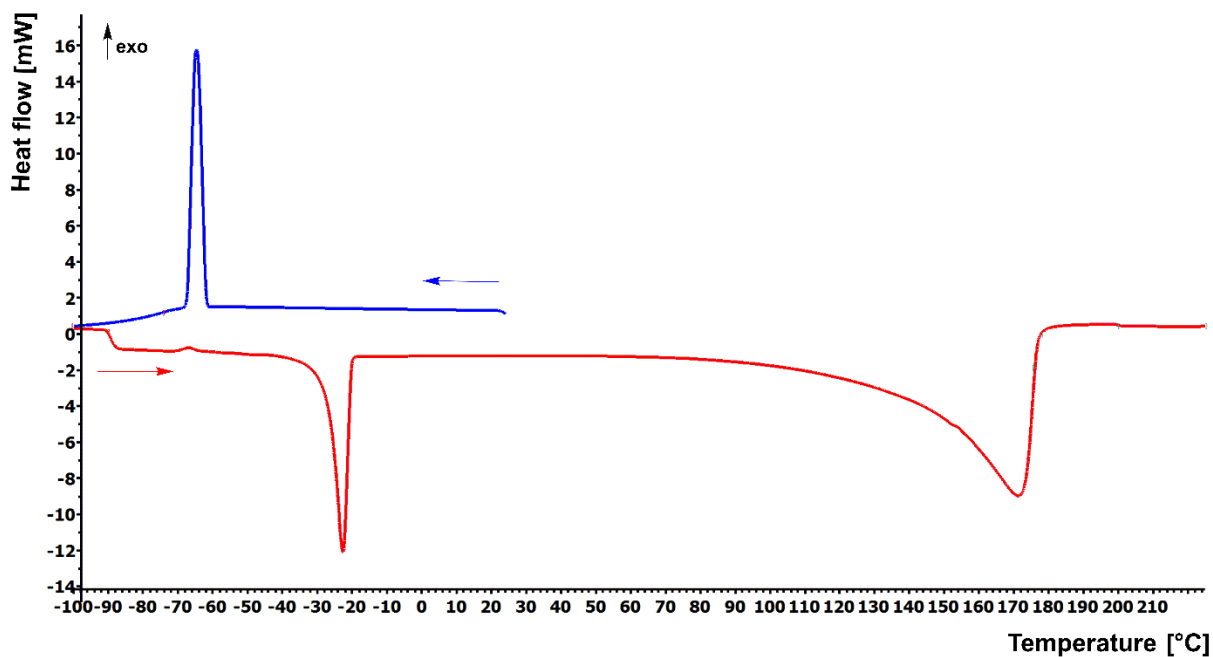
Příloha 10 –  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 8.



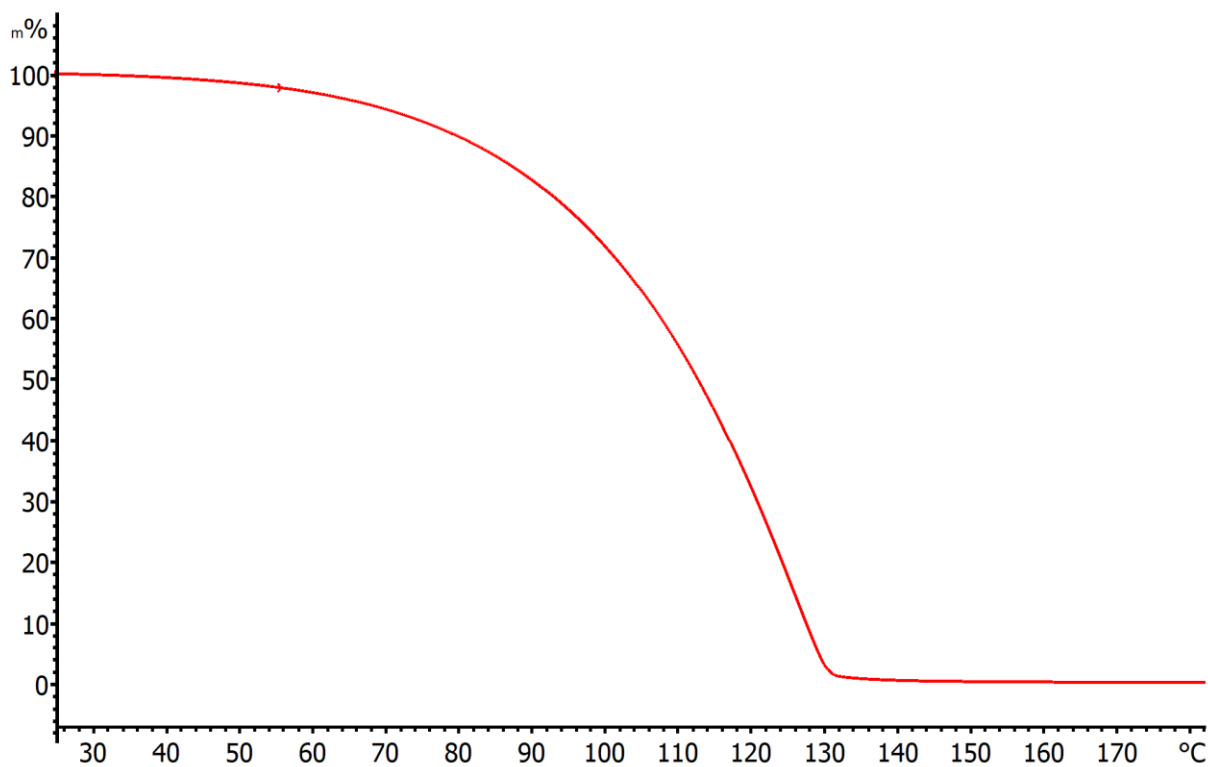
Priloha 11 –  $^{77}\text{Se}$ -NMR (95 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 8.



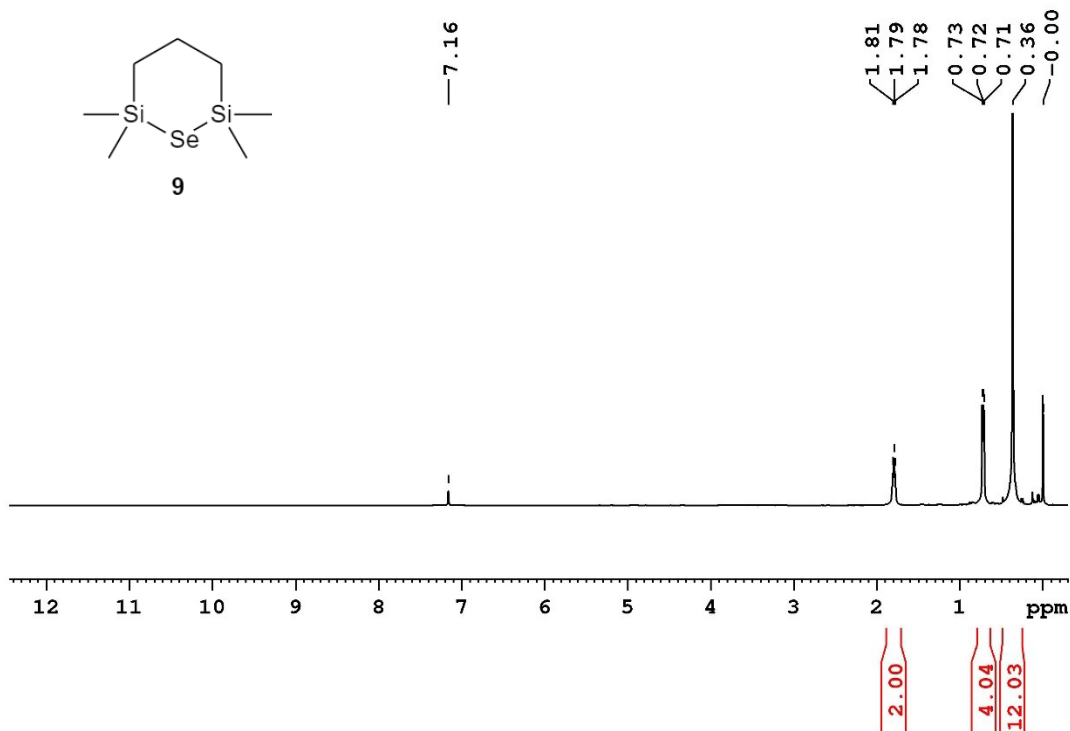
Priloha 12 – Záznam GC/MS pro látku 8.



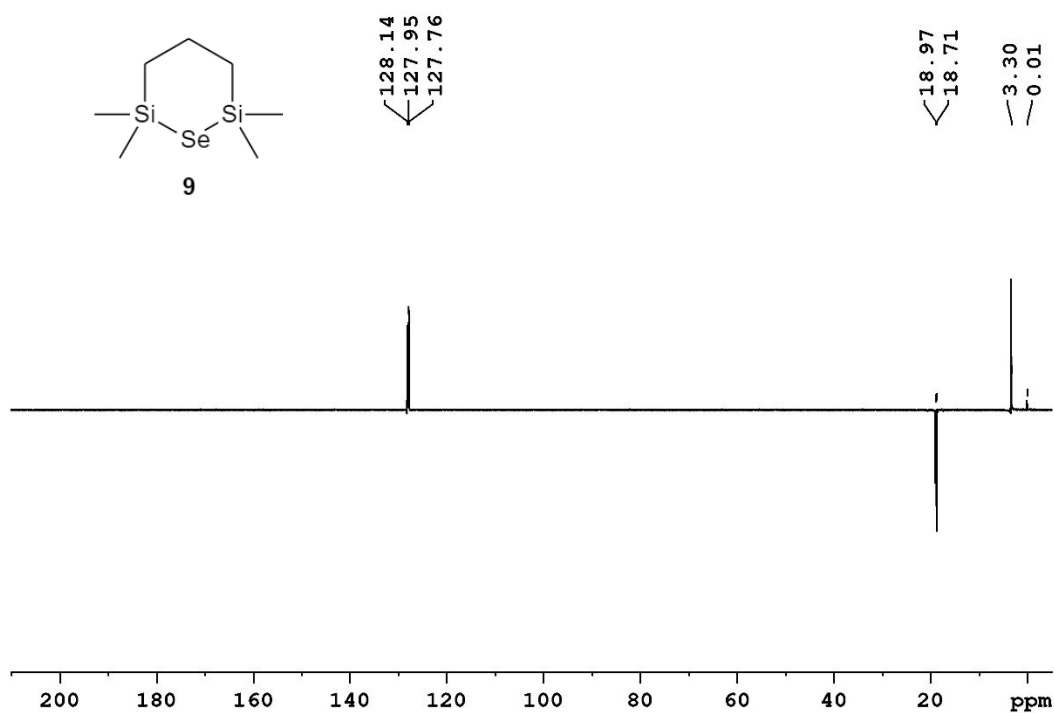
Příloha 13 – DSC záznam látky 8.



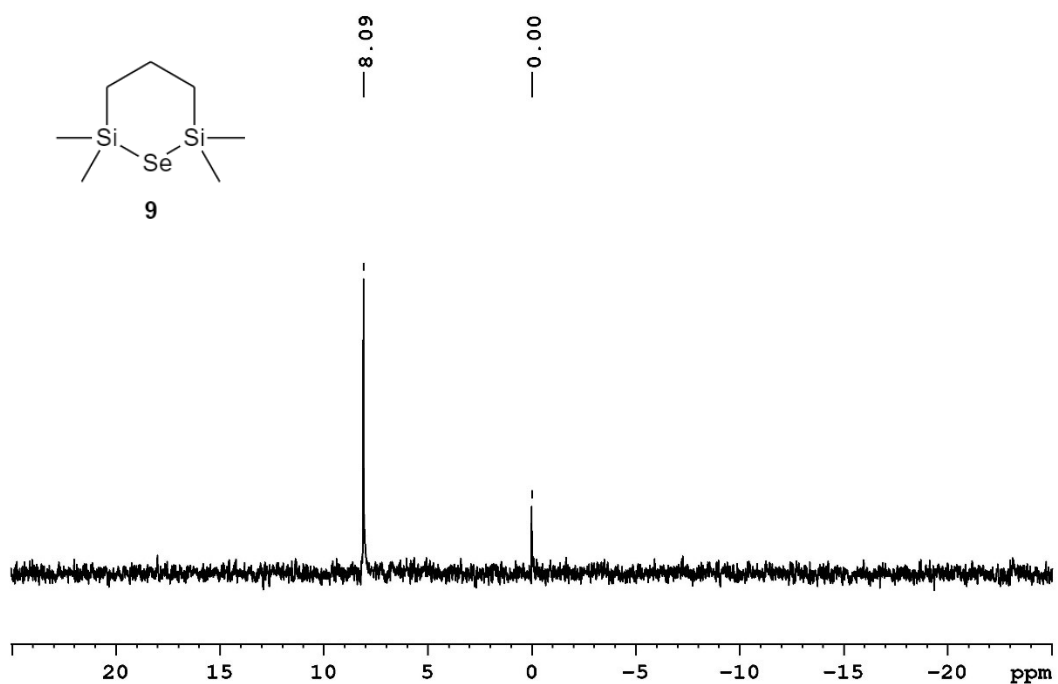
Příloha 14 – TGA záznam látky 8.



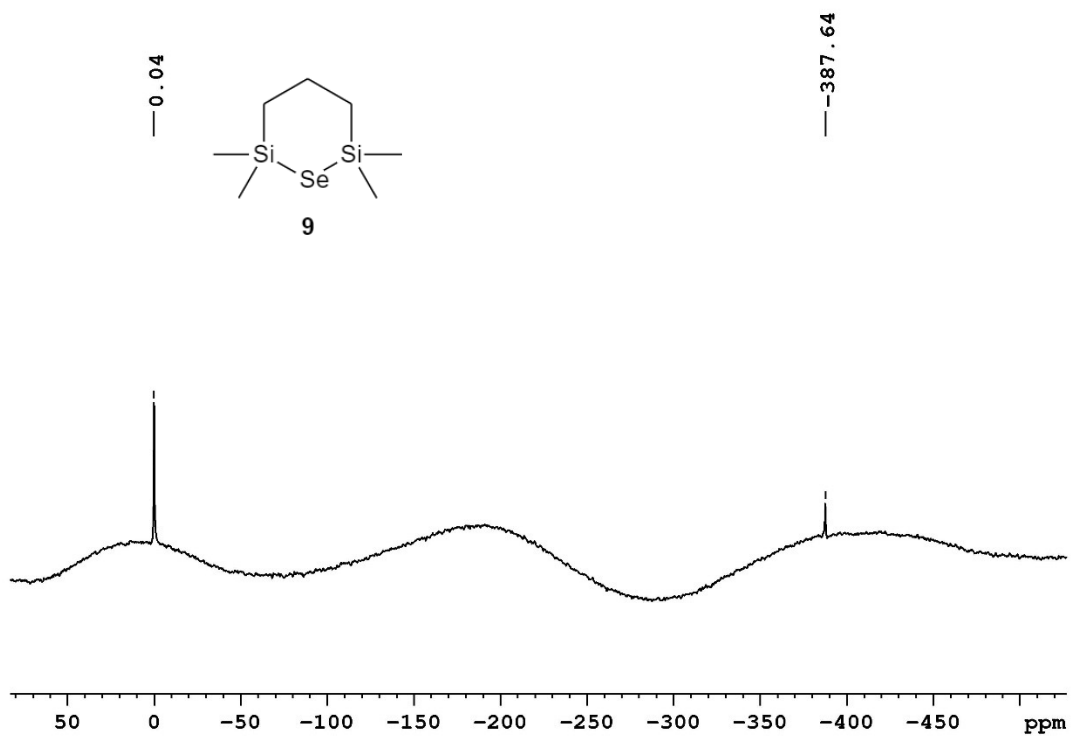
Příloha 15 –  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 9.



Příloha 16 –  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 9.

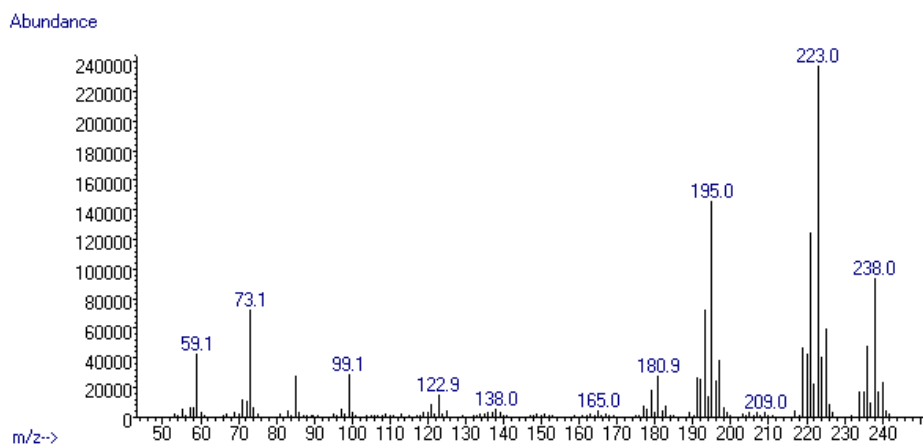
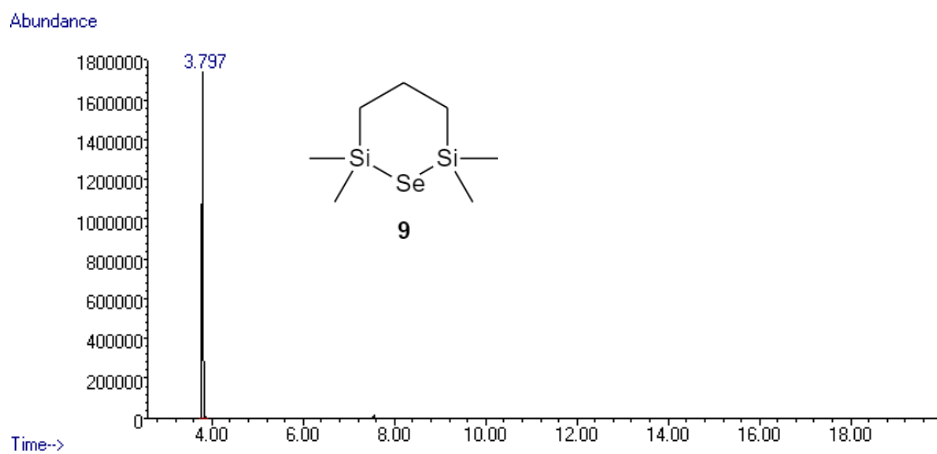


Příloha 17 –  $^{29}\text{Si-NMR}$  (99 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 9.

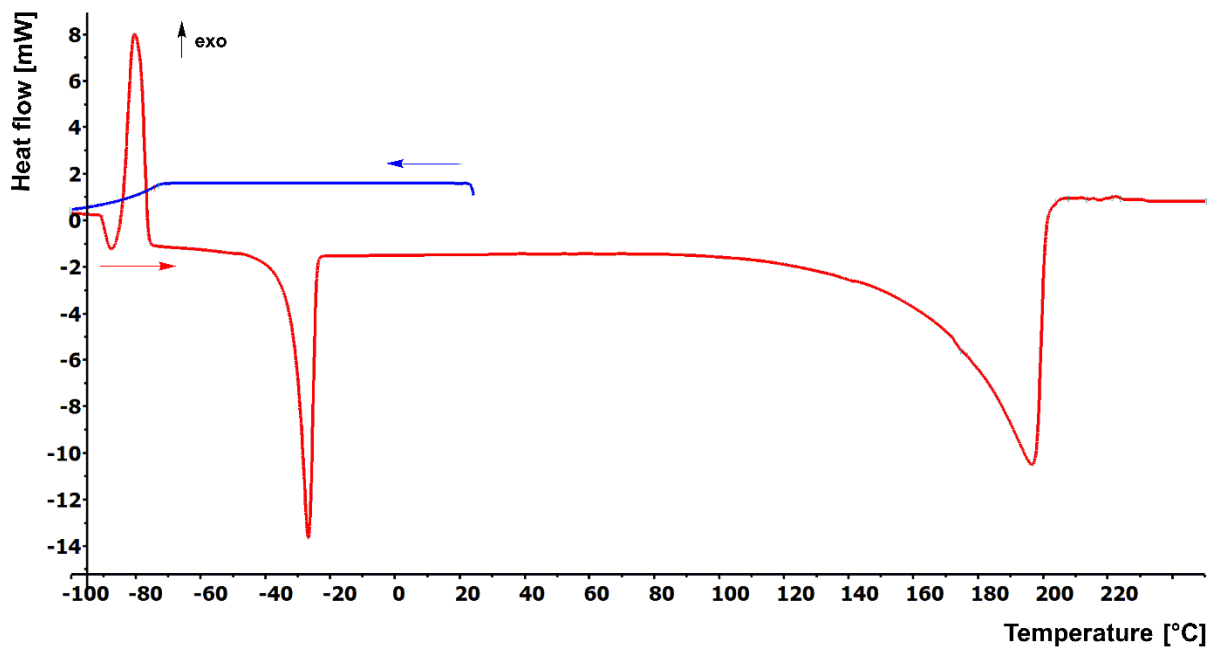


Příloha 18 –  $^{77}\text{Se-NMR}$  (95 MHz, 25 °C,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) spektrum látky 9.

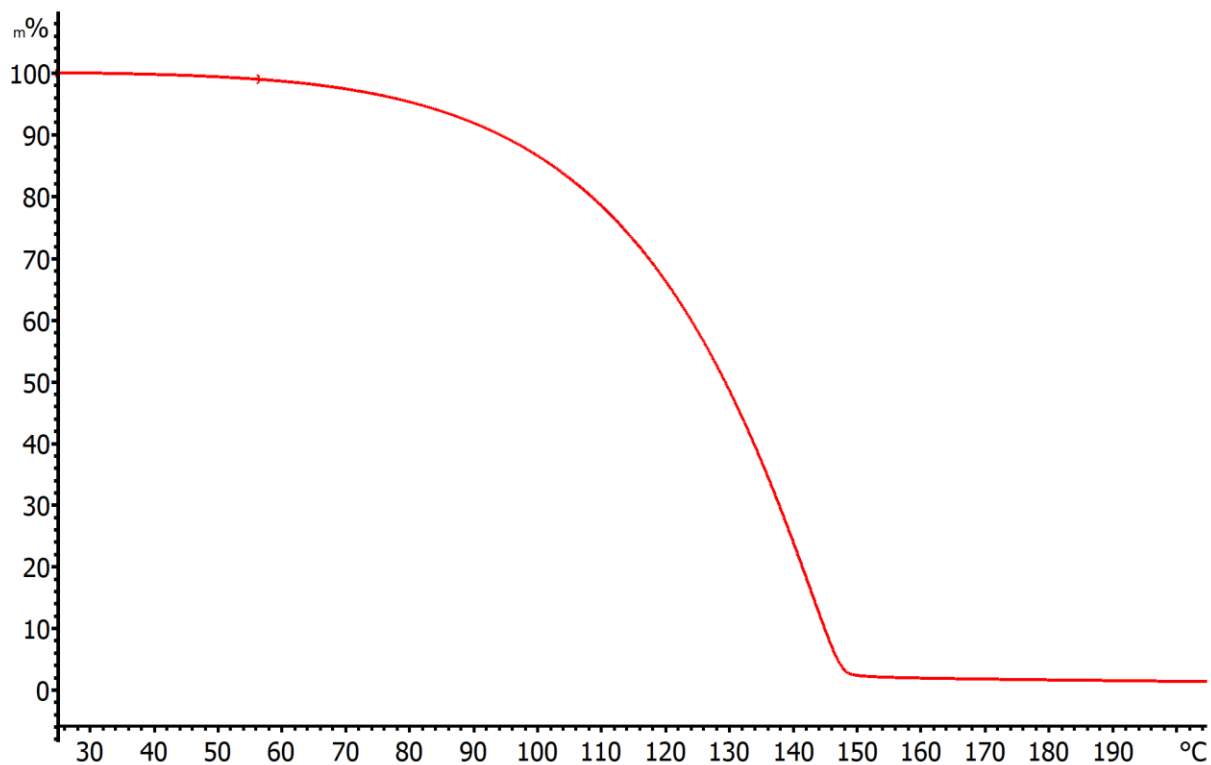




Příloha 19 – Záznam GC/MS pro látku 9.



Příloha 20 – DSC záznam látky 9.



*Příloha 21 – TGA záznam látky 9.*

## ÚDAJE PRO KNIHOVNICKOU DATABÁZI

Název práce	Cyklické silylselenidy jako prekurzory pro depozice atomárních vrstev
Autor práce	Daniel Pokorný
Obor	Chemie a technická chemie
Rok obhajoby	2021
Vedoucí práce	prof. Ing. Filip Bureš, Ph.D.
Anotace	V rámci této bakalářské práce byla vypracována literární rešerše historie, využití a představení prekurzorů selenu pro technologii depozice atomárních vrstev (ALD). V experimentální části byly připraveny tři prekurzory na bázi cyklických silylselenidů, z nichž jeden nebyl v literatuře dosud popsán. Výchozí sloučeninou pro všechny cílové sloučeniny je selenid lithný, připravený <i>in situ</i> z elementárního selenu a triethylborohydridu lithného, který následně reagoval s příslušnými chloralkylsilany. Struktura, čistota, stálost a základní fyzikální vlastnosti připravených molekul byly potvrzeny $^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -, $^{29}\text{Si}$ - a $^{77}\text{Se}$ -NMR spektroskopii, GC/MS analýzou a termická stabilita metodami DSC a TG analýz. V závěrečné části je porovnána schopnost tvorby selenových tenkých vrstev u připravených prekurzorů.
Klíčová slova	cyklický silylselenid, selen, syntéza, depozice atomárních vrstev (ALD)