

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra obecné a anorganické chemie

Studium vlivu metody depozice na vlastnosti tenkých vrstev
chalkogenidových skel systému As-S-Se

Bakalářská práce

2022

Petr Hnízdo

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Petr Hnízdo**
Osobní číslo: **C19341**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Anorganické materiály**
Téma práce: **Studium vlivu metody depozice na vlastnosti tenkých vrstev
chalkogenidových skel systému As-S-Se**
Téma práce anglicky: **The influence of deposition method on the properties of chalcogenide
glass thin films of As-S-Se system**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o chalkogenidových sklech systému As-S-Se.
2. Připravte tenké vrstvy chalkogenidového skla o složení $\text{As}_{30}\text{S}_{50}\text{Se}_{20}$ pomocí metod spin coating a vakuového napařování.
3. Studujte vliv depoziční metody na optické vlastnosti a strukturu připravených vrstev.
4. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání bakalářské práce: **22. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

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

V Pardubicích dne 22. února 2022

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne 29. 6. 2022

Petr Hnízdo

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu práce Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za příležitost pracovat v jeho týmu, který se zabývá takto zajímavým a rozvojovým tématem, za jeho trpělivost a odborné rady při vypracování této práce. Také bych rád poděkoval Ing. Jiřímu Jančálkovi za odbornou pomoc a měření Ramanových spekter v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů LM2018103. Dále bych rád poděkoval Ing. Michalu Kurkovi a Ing. Jiřímu Jemelkovi za pomoc při přípravě vzorků a za odborné konzultace.

Nakonec bych rád poděkoval své rodině za podporu v průběhu studia.

ANOTACE

Tato práce je věnována studiu tenkých vrstev chalcogenidového skla složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$, jejich rozdílům po depozici metodou spin-coating a vakuovým napařením, změně jejich vlastností po tepelné úpravě, nebo exponování UV zářením a následném vlivům na optické vlastnosti, strukturu a rychlost leptání vrstvy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Chalcogenidová skla, tenké vrstvy, spin-coating, vakuové napaření, rezist

TITLE

The influence of deposition method on the properties of chalcogenide glass thin films of As-S-Se system

ANNOTATION

This thesis studies thin films of chalcogenide glass of $As_{30}S_{50}Se_{20}$ composition, the differences in properties in dependence on the used deposition method spin-coating and vacuum thermal evaporation. Study of properties changes after annealing or exposure to UV light was performed, particularly optical properties, structure and etching kinetics of these thin films were studied.

KEYWORDS

Chalcogenide glasses, thin films, spin-coating, vacuum evaporation, resists

Obsah

Úvod.....	9
1 Teoretická část	10
1.1 Druhy materiálů	10
1.2 Chalkogenidová skla	10
1.2.1 Obecně	10
1.2.2 Sklo složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$	11
1.2.3 Struktura podle Ramanova spektra pro skla systému As-S-Se.....	12
1.3 Tenké vrstvy.....	13
1.4 Významné vlastnosti chalkogenidových skel	13
1.4.1 Optické vlastnosti	13
1.4.2 Fotoindukované změny.....	14
1.5 Metody přípravy vzorků.....	16
1.5.1 Objemové sklo	16
1.5.2 Spin-coating.....	17
1.5.3 Vakuové napařování	18
1.6 Mechanismy rozpouštění chalkogenidových skel.....	19
2 Experimentální část.....	22
2.1 Příprava skla.....	22
2.2 Příprava tenkých vrstev	22
2.2.1 Spincoating	22
2.2.2 Napařené vrstvy	23
2.3 Temperace a exponování vzorků	23
2.4 Měření vlastností.....	24
2.4.1 Leptání	24

2.4.2	UV-VIS-NIR spektroskopie	24
2.4.3	Měření Ramanových spekter	25
3	Zhodnocení výsledků	26
3.1	Příprava vzorků, tloušťka vrstvy	26
3.1.1	Příprava vzorků	26
3.1.2	Tloušťka vrstev	26
3.2	Index lomu	27
3.3	Šířka zakázaného pásu	29
3.4	Leptání	30
3.5	Ramanova spektra	33
4	Závěr	37
	Použitá literatura:	39

Úvod

Chalkogenidová skla, tedy neoxidová skla na bázi chalkogenů (síra, selen, telur), jsou skelné materiály s řadou velice specifických vlastností. Díky jejich vysokému indexu lomu, propustnosti v infračervené oblasti a fotoindukovaným změnám jsou intenzivně zkoumány týmy po celém světě.

V současné době existuje mnoho způsobů přípravy těchto skel – od objemových materiálů, tenkých vrstev, až po optická vlákna. Existuje také řada různých složení, příměsí a interakcí s ostatními materiály, které rozšiřují obzory ve výzkumu těchto materiálů. Díky jejich charakteristickým vlastnostem nachází využití v mnoha odvětvích průmyslu včetně zdravotnictví a dostávají se i do každodenního života normálních lidí. Využívají se například pro výrobu paměťových medií (CD, DVD), ale také na výrobu termovizí, noktovizorů, optických prvků. Na vzestupu je také využití chalkogenidových skel jako ochranných prvků na bankovkách nebo využití tenkých vrstev jako rezist při výrobě integrovaných obvodů.

V této práci bylo studováno sklo o složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$ a jeho vlastnosti při přípravě tenkých vrstev metodou spin-coating a metodou vakuového napaření. Pro tyto dvě metody přípravy byly studovány změny v optických vlastnostech, fyzikálně-chemických vlastnostech a změny ve struktuře. Na vzorcích byly dále studovány změny po temperaci a fotoindukované jevy po expozici UV zářením.

1 Teoretická část

1.1 Druhy materiálů

Materiály lze dělit mnoha způsoby na různé kategorie například podle jejich vlastností, původu materiálu, podle struktury a řady dalších. Vzhledem k zaměření této práce se budeme věnovat především materiálům pevného skupenství. Přestože bude probíhat příprava materiálů z roztoku, studované vlastnosti budou vždy pro pevný materiál. Pevné materiály můžeme rozdělovat na krystalické a nekrystalické podle periodicity uspořádání jejich atomů. Rozlišujeme takzvané uspořádání na dlouhou a na krátkou vzdálenost. Uspořádání na dlouhou vzdálenost představuje pravidelné uspořádání ve vzdálenostech delších než 14 Å a hovoříme pak o krystalických materiálech. Uspořádání jejich atomů je tedy periodické s výjimkou defektů. Uspořádání na vzdálenost kratší než 14 Å¹, kde se zachovává správný počet vazeb pro každý atom, nazýváme uspořádáním na krátkou vzdálenost. Materiály s uspořádáním pouze na krátkou vzdálenost nazýváme amorfni. Skla jsou příklad amorfniho materiálu s uspořádáním na krátkou vzdálenost.²

1.2 Chalkogenidová skla

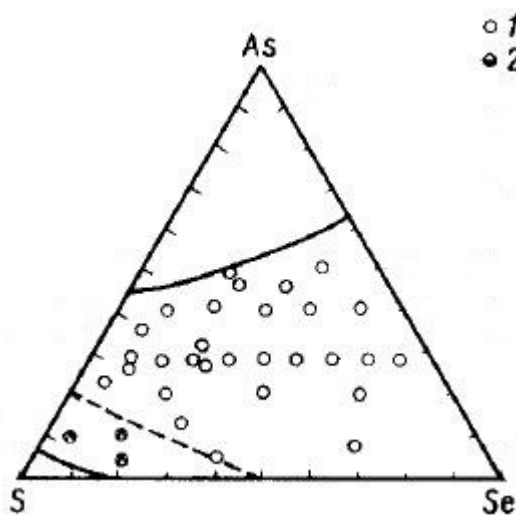
1.2.1 Obecně

Mezi chalkogeny řadíme kyslík, síru, selen a tellur. Amorfni chalkogeny jsou chemicky stabilní, rozpouští se v alkáliích a ve vodě jsou nerozpustné. Vazebná energie klesá v řadě síra-selen-tellur a taktéž klesá elektronegativita stejným trendem.³ Chalkogenidovými skly myslíme skla s podílem jednoho nebo více chalkogenů. Součástí chalkogenidových skel nemůže být kyslík, protože kyslík v amorfniích materiálech tvoří především iontovou vazbu, a proto se jeho vlastnosti od ostatních chalkogenů značně liší. Z tohoto důvodu se oxidová skla řadí do vlastní kategorie.⁴ Chalkogeny ve sklech vytváří kovalentní vazby s nízkým podílem iontové vazby. Podle Z. U. Borisové je podíl kovalentní vazby přes 80% s průměrem v 85% pro chalkogenidová skla, ve srovnání s typickým oxidovým sklem SiO₂, které má pouhých 50% podílu kovalentní vazby.¹ Větší podíl kovalentní vazby má za následek oslabení vazeb uvnitř skla, které se projeví na fyzikálních vlastnostech těchto skel, především velký pokles tvrdosti. V chalkogenidových sklech se vytváří heteropolární vazby (například As-S), ale i homopolární vazby (například As-As, S-S). Proto se tato skla dají připravit nestechiometrickými poměry surovin a přebytečné chalkogeny pak vytváří homogenní

řetězce (například S-S, Se-Se). Vedle samotných chalkogenů se v chalkogenidových sklech vyskytují elektropozitivnější prvky jako germanium nebo arsen, které zlepšují charakteristické vlastnosti chalkogenidových skel jako index lomu a mimo jiné také zabraňují krystalizaci skla.³

1.2.2 Sklo složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$

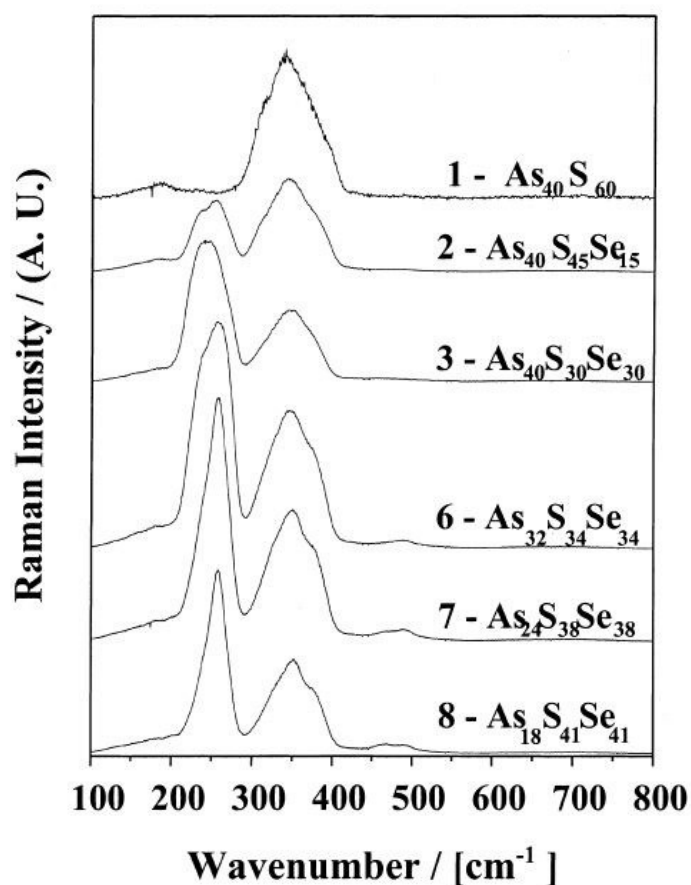
V amorfních stavech se chovají síra a selen dost podobně, například oba tvoří kruhy osmi atomů, mohou tvořit polymerní řetězce a krystalizovat. Oba jsou také schopny krystalizovat v krystalických mřížkách jako například monoklinicky, rhomboedricky. Ve vazbě k arsenu se však lehce odlišují. Například vazebná energie arsenu se sírou je nižší než vazebná energie arsenu se selenem. A skla systému As-Se jsou nejen stabilnější, ale také odolnější proti rozpouštění v alkáliích.³ Jak je patrné z obrázku 1 ke krystalizaci v systému arsen-síra-selen dochází pouze při obsahu arsenu vyšším než 40-50%. V oblasti diagramu, kde se vyskytují bílé tečky (bílé tečky symbolizují vybrané složení skel) je sklo homogenní a nekrystalizuje. Jak je patrné z diagramu systém arsen-síra-selen tvoří homogenní sklo při mnoha různých složení, lze proto složení měnit podle potřeby a podle vyžadovaných vlastností.¹ Teplota skelného přechodu klesá se zvyšujícím se množstvím chalkogenů proti arsenu. Vzhledem k vyšší energii vazby mezi sírou a arsenem lze předpokládat, že se ve struktuře bude arsen vázat primárně na síru, ale vzhledem k relativně nízkému rozdílu tomu tak zcela není. Index lomu pro systém arsen síra selen se pohybuje v rozmezí 2,2 – 2,8 při vlnové délce 1550 nm⁵, mění se se složením skla a obecně roste s vyšším obsahem arsenu, a lehce se zvyšuje při nahrazení síry selenem.¹



Obrázek 1 Ternární diagram pro složení skla arsen-síra-selen (1 – sklo je homogenní, 2 – sklo obsahuje krystalickou fázi)¹

1.2.3 Struktura podle Ramanova spektra pro skla systému As-S-Se

Pomocí Ramanovi spektroskopie můžeme zjistit vibrace vazeb ve struktuře skel, a pomocí změn pak vyhodnotit strukturní změny a jejich vliv na vlastnosti skla. Ve skle systému As-S-Se se vyskytuje řada píků (z anglického „peak“ neboli výběžek) v Ramanově spektru, které odpovídají různým vibračním vazeb ve struktuře tenké vrstvy. V grafu 1⁵ můžeme vidět Ramanova spektra pro několik vybraných složení objemových skel systému As-S-Se. Tato spektra by měla sloužit pro lepší představu popisovaných píků, i když některé z nich nebudou na první pohled patrné v tomto grafu. V Ramanově spektru můžeme vidět strukturní jednotky As₄S₄ podobné realgaru pro hodnoty posunu 135, 188, 220, 362, 369 cm⁻¹, přičemž píky při 135 a 188 cm⁻¹ odpovídají vibračním homopolárních vazeb⁶. Další jsou struktury AsSe_{3/2} viditelné při 230 cm⁻¹ v pyramidické konformaci^{7,8}. Při 258 cm⁻¹ je pak vidět intenzivní nárůst odpovídající vibračním kruhů Se₈⁵. Při 342 a 380 cm⁻¹ jsou vidět opět pyramidické struktury, tentokrát tvořené arsenem a sírou AsS_{3/2}⁶. U konce grafu budou patrné slabé nárůsty pro vibrace kruhů S₈ 475 cm⁻¹⁵ a polymerních sírových řetězců s vazbou S-S při 495 cm⁻¹.⁵



Graf 1 Graf Ramanova spektra pro objemová skla různých složení, osa x popisuje Ramanův posun v cm⁻¹ a osy y popisuje relativní intenzitu⁵

1.3 Tenké vrstvy

V tenkých vrstvách dochází ke změnám ve struktuře při jejich přípravě, například při přípravě vakuovým napařením nebo metodou spin-coating. Mění se i náležitosti při měření jejich vlastností. Vyhodnocování těchto změn se bude věnovat kapitola 2.5 měření vlastností. Tenké vrstvy připravené metodami vakuového napaření, metodou PLD (pulse laser deposition), CVD (chemical vapour deposition), připravené naprašováním, či různými druhy deponování z roztoku (spin-coating, dip-coating) projevují značné rozdíly oproti strukturám objemového skla. Pro redukování těchto odchylek se využívá temperace či exponování vrstev, které vrací strukturální odchylky blíže k objemovému sklu, protože dochází k polymerizaci vrstvy viz. kapitola 1.4.2 o fotoindukovaných změnách. Při vakuovém napařování binárních systémů skel, jako například As-S, může docházet po napaření vrstev ke vzniku více homopolárních vazeb As-As než v objemovém skle. Toto pak vede ke změně vlastností oproti objemovému sklu, například ke snížení chemické odolnosti. Při přípravě vzorků metodou spin-coating pak v tenké vrstvě zůstávají zbytky rozpouštědla a tvoří se organické soli, které výrazně snižují index lomu a chemickou odolnost.⁹

1.4 Významné vlastnosti chalkogenidových skel

1.4.1 Optické vlastnosti

Chalkogenidová skla se vyznačují propustností od oblasti viditelné složky světla, až po infračervenou a střední infračervenou oblast. Pro sírná skla je tato oblast posunuta blíže k UV a nesahá tak daleko do infračervené oblasti, naopak telurová skla jsou téměř nepropustná ve viditelné oblasti a sahají daleko do střední infračervené oblasti. Propustnosti v infračervené oblasti se využívá v optických prvcích pro zařízení monitorujících tepelné ztráty, termovizích, nebo noktovizorech⁴

Struktura skla ovlivňuje, mimo jiné, i optické vlastnosti skla. Viditelné světlo a ostatní elektromagnetické vlny se šíří materiálem určitou rychlostí, v závislosti na struktuře materiálu. Při interakci může nastat řada dějů například reflexe, absorpce, transmise a při transmisi pak může docházet ke změně rychlosti šíření vln, disperzi nebo jiným změnám.² Index lomu chalkogenidových skel se pohybuje v rozmezí 2,3-3,8. Platí, že skla s vyšším obsahem chalkogenu o vyšší atomové hmotnosti (síra nejnižší, poté selen a telur nejvyšší) zvyšují index lomu, a také že, v oblasti VIS-IČ index lomu roste s kratší vlnovou délkou světla, při které je měřen.¹⁰ Díky vysokému indexu lomu také dochází ke zvýšené reflexi těchto skel, v porovnání s běžně užívanými skly.²

Pokud světlo vstoupí do materiálu, který nepohlcuje toto záření dochází k lomu. Index lomu n lze jednoduše popsat rovnicí 1:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Kde n je index lomu, c je rychlost ve vakuu světla a v je rychlost světla v materiálu, do kterého světlo vstupuje. Z tohoto můžeme odvodit, že v materiálech s vysokým indexem lomu se světlo šíří pomaleji. Podle Snellova zákona rovnice 2 lze pak určit úhel lomu při přechodu mezi materiály,

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

Kde $\sin \alpha$ je úhel před vstoupením do materiálu a $\sin \beta$ je úhel po vstoupení do materiálu, $n_{1/2}$ jsou indexy lomu jednotlivých prostředí a $v_{1/2}$ je rychlost šíření vlny v jednotlivých prostředích. Pro materiály s vysokým indexem lomu se světlo zalomí pod vyšším úhlem a putuje pomaleji. Toho lze využít v mnoha optických prvcích, například při výrobě kompaktnějších čoček.¹¹

Šířka zakázaného pásu nám udává, jaké množství energie musíme dodat elektronům ve valenčním pásu pro jejich excitaci do vodivostního pásu. Tato energie je v oxidových sklech vysoká, proto se jedná o izolanty. V chalkogenidových sklech je větší podíl kovalentních vazeb, a proto se jedná o polovodivé materiály.¹ Snížení optické šířky zakázaného pásu se obecně připisuje neuspořádanosti struktury skla.³ Z krátkovlnné absorpční hrany pak lze vypočítat hodnotu šířky zakázaného pásu pomocí Taucovy metody.¹² Při různých fotoindukovaných jevech se šířka zakázaného pásu mění, tomu se však bude věnovat příští kapitola.

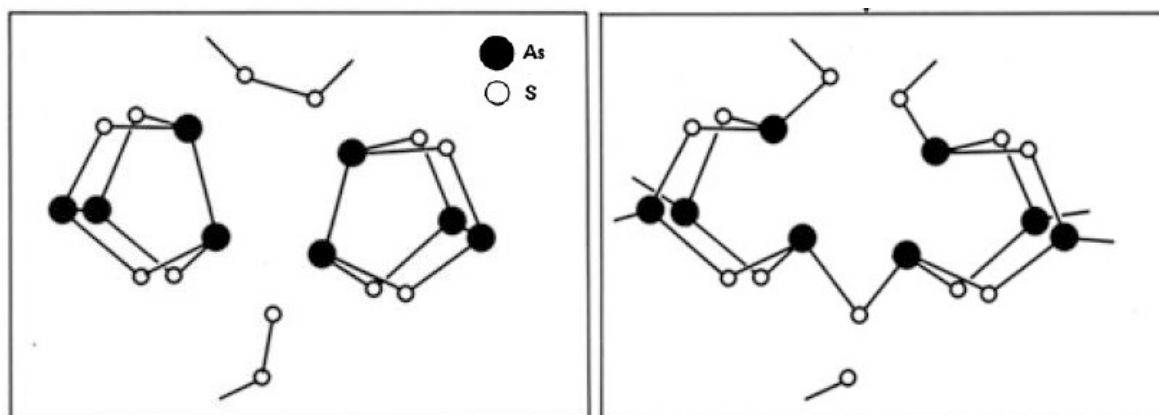
1.4.2 Fotoindukované změny

V chalkogenidových systémech dochází k řadě fotoindukovaných jevů. A. B Seddon popisuje minimálně sedm fotoindukovaných změn v nekystalických chalkogenidových sklech. Řadí mezi ně fotokrystalizaci, fotopolymeraci, fotodekompozici (rozklad As_2S_3 skla, na homopolární As-As vazby), fotoindukované morfologické změny (například fotoindukované smrštění), fotoindukované odpařování, fotoindukovaná difúze kovů (například Ag do As_2S_3), nebo fotoindukované změny v lokální struktuře. Důsledkem těchto jevů dochází ke změnám optických vlastností, zejména se mění šířka zakázaného pásu při fotoindukovaném tmavnutí, nebo fotoindukovaném zesvětlení. Chalkogenidové systémy jsou ovlivňovány fotoindukovanými změnami kvůli jejich strukturní flexibilitě. Chalkogeny ve sklech jsou

dvojitě koordinované a mají volný elektronový pár, který jim umožňuje po pohlcení světelného záření tvořit defektivní vazby. Vzhledem k faktu, že tento volný elektronový pár leží ve valenční slupce, elektrony jsou přednostně excitovány světelným zářením.⁴ V rámci této práce se budeme zabývat především fotopolymerizací, fotoindukovanému tmavnutí a zesvětlení.

Fotopolymerizace

Chalkogenidová skla exponovaná světlem o energii vyšší, nebo rovné hodnotě šířky zakázaného pásu E_g , projevují změny v optických vlastnostech, jako například zvýšení indexu lomu, zvýšení šířky zakázaného pásu, ale také změny v mechanických vlastnostech, například až o 20% zvýšení tvrdosti vrstvy a vykazují také prudký nárůst v odolnosti proti leptání ve organických alkalických rozpouštědlech. Mluvíme o fotoindukované polymerizaci, kdy se mění uspořádání vazeb ve struktuře vrstvy. Ve vrstvách složení As_2S_3 , připravených metodou vakuového napaření, se vyskytuje velké množství nepolymerních realgarových struktur As_2S_4 , dále struktur As_2S_6 a také klastrů tvořených sírou. Tyto nepolymerní struktury se polymerizují, jak je nakresleno na obrázku 2, po exponování zářením za absorpční hranou. Mimo tuto polymerizaci dochází také k přeměně homopolárních vazeb As-As a S-S na heteropolární vazby As-S, které jsou stabilnější. Stabilnější heteropolární vazby značně zvyšují chemickou odolnost. Pro systémy As-Se je polymerizace méně intenzivní, ale stále k ní dochází. K polymerizaci struktury obecně také dochází při teplotě vrstev.²



Obrázek 2 Struktura As_2S_3 před expozicí (vlevo) a po expozici (vpravo) ²

Fotoindukované tmavnutí a zesvětlení

Fotoindukované tmavnutí je proces pozorovaný v systémech chalkogenidových skel s kovalentní strukturou. Často popisovaný jako reverzibilní proces, je především pozorován na dobře temperovaných vrstvách a objemových sklech, na kterých lze po expozici provést temperaci znovu a navrátit vrstvu do původního stavu. Při expozici netemperovaných čerstvě

připravených vrstev dochází ke změnám ireverzibilním. Mnoho experimentů využívá sklo složení As_2S_3 pro studování těchto jevů, díky vhodné šířce zakázaného pásu E_g (zhruba 2,4 eV) a teplotě skelného přechodu T_g (zhruba 200 °C), temperované při 180°C. Po exponování světlem o energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu, dochází k posunu krátkovlnné absorpční hrany k vyšší hodnotě vlnové délky (takzvaný červený posun) a mění se barva vzorku z oranžové na hnědou (odtud název fotoindukované tmavnutí). Opakem tohoto děje je posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k nižším vlnovým délkám a hovoříme o takzvaném modrém posunu. Protože je šířka zakázaného pásu přímo svázána s indexem lomu pomocí Kramer-Kronigových vztahů, dochází při změně šířky zakázaného pásu i ke změně indexu lomu. Jak uvádí Tanaka při červeném posunu o ~50meV se zvýší index lomu o ~0,03 pro transparentní vlnové délky.²

1.5 Metody přípravy vzorků

1.5.1 Objemové sklo

Objemové skla jsou připravována z elementárních prvků v křemenných ampulích, příklad křemenné ampule s naváženými prvky je na obrázku 3. Ampule je po navážení evakuována a zatavena. Zatavení pod vakuem zamezí oxidaci na vzdušném kyslíku při vyšších teplotách a hydrolyze vzdušnou vlhkostí. Vsázka může být dočištěována přidávkem látek pohlcující kyslík například hliník nebo hořčík, pro odstranění kyslíku lze použít chlor nebo sklotvorné chloridy, toto se však v praxi užívá jen výjimečně. Některých nečistot se lze jednoduše zbavit destilací vstupních komponent, například u síry.¹³ Zatavená ampule se následně peče v pecích při teplotách nad teplotou tání nejvyššího prvku. Během pečení by mělo docházet k míchání, využívá se proto různých metod, například naklápění trubkové pece. Vzhledem k faktu, že síra při zahřívání generuje velké množství plynu, a tlak v ampuli může stoupnout až na několik MPa, může jednoduše dojít k explozi.⁴ Je proto nutné zahřívání provádět postupně a promíchávání obsahu velice opatrně. Mimo běžné tavení v ampulích pod vakuem, je také možno provádět přípravu chalkogenidových skel o vysoké čistotě ve speciálních reaktorech, kde se pod vysokým vakuem rozbijí ampule s vysoce čistými prvky a pečou se v evakuovaném systému, kde nedochází ke kontaktu se vzduchem, ani po přečištění vstupních komponent od kyslíku vodíku a uhlíku, nebo jakékoliv jejich sloučeniny. Tato metoda však vyžaduje velmi speciální reaktory, které nejsou běžně dostupné.¹³



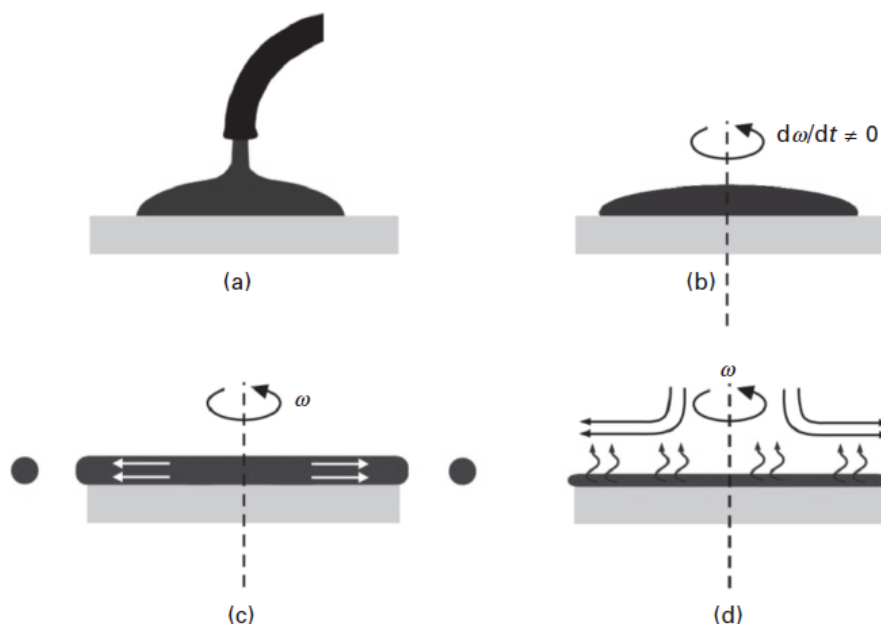
Obrázek 3 Příklad prvků navážených v křemenné ampuli (v tomto případě se jedná o síru, antimon a germanium)

1.5.2 Spin-coating

Spin-coating je metoda přípravy tenkých vrstev z roztoků skel v těkavých rozpouštědlech. V této metodě se využívá odstředivé síly k připravení tenké vrstvy o rovnoměrné tloušťce bez nutnosti vysokého vakua, jako je tomu v případě vakuového napaření.

Princip metody spočívá v přisátí podložního substrátu k rotační hlavici a následným roztočením do řádů tisíců otáček za minutu. Za vysokých otáček se nanese přesně odměřené množství roztoku skla doprostřed rotujícího substrátu a dojde k oddělení přebytečné tekuté složky odstředivou silou rotace. Následně dochází k vyhlazení tenké vrstvy a postupně se odpařuje těkavé rozpouštědlo. Volba rozpouštědla je klíčová při této metodě depozice vrstev. Rozpouštědlo by mělo rozpouštět objemové sklo, mělo by být těkavé, aby došlo k odpaření po nanesení, mělo by být po rozpuštění objemového skla dobře smáčivé k substrátu a nemělo by vnášet nečistoty do vrstvy jako například kyslík nebo vodu, které námi připravenou vrstvu mohou oxidovat, nebo ji podrobovat hydrolyze. Po částečném odpaření rozpouštědla vzniká tenká vrstva, která stále obsahuje zbytkové množství rozpouštědla a je proto nutné vzorek dále zpracovávat, například temperací teplotou pod skelným přechodem, čímž dojde k odpaření přebytečného rozpouštědla, polymerizaci a přiblížení struktury ke struktuře objemového skla.

Při této metodě lze jednoduše ovlivnit vlastnosti vrstvy, jako například tloušťku, pomocí několika faktorů, ještě při přípravě vzorku. Tloušťka vrstvy je závislá na viskozitě nanášeného roztoku, na počtu otáček za minutu rotační hlavice, ale také na smáčivosti skla k substrátu. Schéma průběhu přípravy vrstvy metodou spin-coating je na obrázku 4.⁹



Obrázek 4 Obrázek popisující proces spin-coating a) roztok je nanesen na substrát b), c) odstředivou silou je odstraněn přebytečný roztok a je utvořena souvislá vrstva d) odpařování rozpouštědla při vysokých otáčkách¹⁰

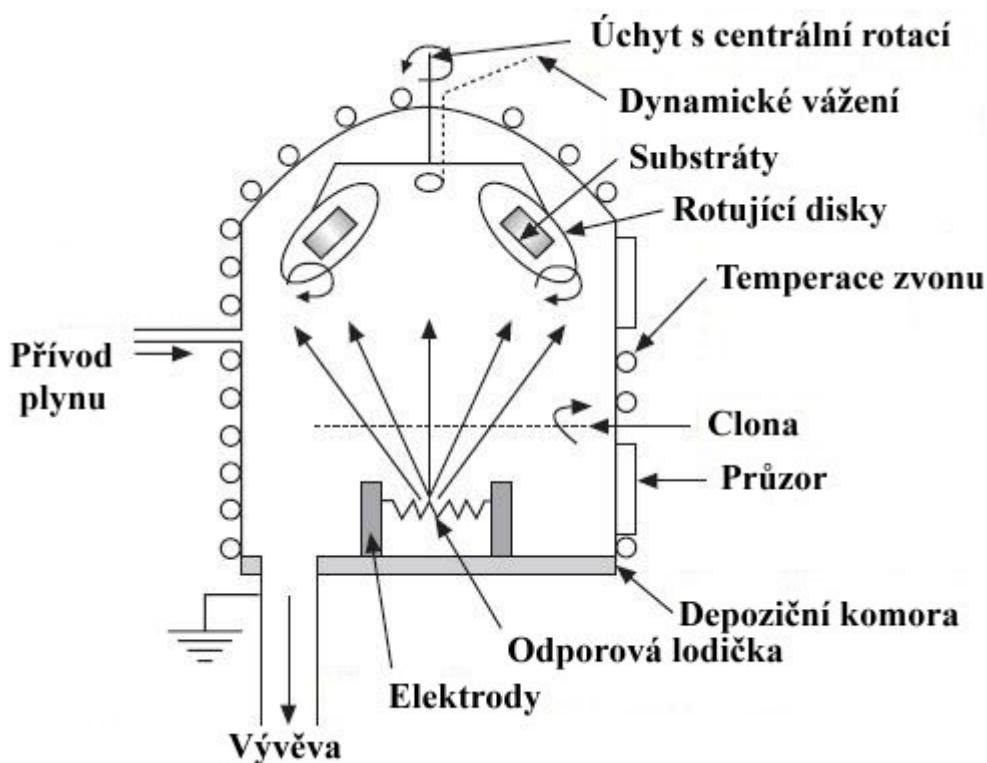
1.5.3 Vakuové napařování

Napařování tenkých vrstev je proces, při kterém dochází k odpaření objemového skla ve vysokém vakuu a nanesení tenké vrstvy tohoto skla na substrát. Tato metoda je vhodná pro přípravu tenkých vrstev i průmyslově, protože lze jednoduše pokrýt i větší plochy a nedochází k velkým ztrátám jako při metodě spin-coating.

Tato metoda je založena na odpaření předem připraveného surového skla vysokými teplotami, ať už se jedná o elektrický výboj, odpařením vysokoenergetickým zářením jako například lasery, plazmovým výbojem, nebo odporovým zahřátím. Odpaření probíhá ve vysokovakuové komoře, aby střední volná dráha částic byla větší než velikost napařovacího zvonu, tedy v řádech desítek centimetrů. Mimo zvýšenou střední volnou dráhu se zvyšuje i tenze par zahřívaného skla. Při odpaření dochází k uvolnění částic skla do vysokého vakua, a protože je jejich střední volná dráha delší, než jsou rozměry evakuované komory, dochází k nanesení částic skla na všechna místa vystavené přímé dráze z odpařovací lodičky. Protože by mohlo docházet k nerovnoměrnému nanesení skla, a tím i nerovnoměrné tloušťce v rámci vzorku, což by vedlo k nerovnoměrným vlastnostem vrstvy, upevňují se substráty na planární rotující disky nebo jiné druhy pohybujeících se úchyťů. Tyto úchyty poté hýbou se vzorky tak, že dochází k rovnoměrnému nanesení tenké vrstvy. Schéma napařovačky je na obrázku 5.

Metoda diferenčního vážení umožňuje měření tloušťky vrstvy přímo při napařování, a proto lze pomocí doby napařování přesně regulovat tloušťku napařené vrstvy. Tato metoda využívá

oscilujícího krystalu, který po napaření materiálu mění svoji oscilační frekvenci úměrně s množstvím napařeného materiálu.⁹



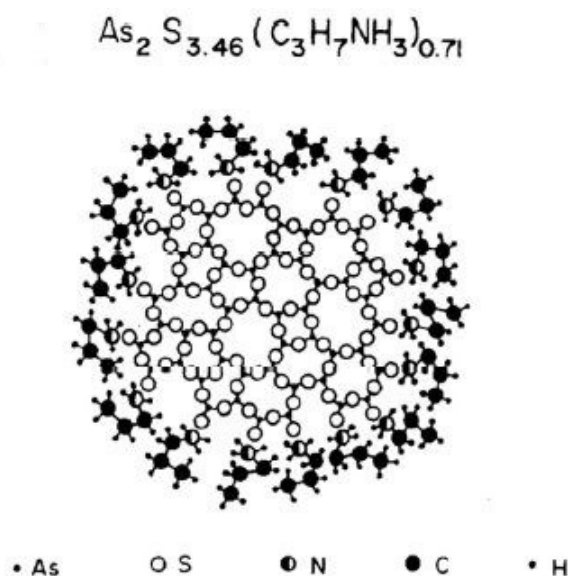
Obrázek 5 Schéma napařovačky¹⁰

1.6 Mechanismy rozpouštění chalkogenidových skel

Leptání a rozpouštění chalkogenidových skel je jeden z nejdůležitějších nástrojů pro práci s chalkogenidovými skly. Při přípravě vrstev metodou spin-coating je volba rozpouštědla zcela zásadní pro výsledné vlastnosti vrstvy, ale i pro jejich přípravu. N.S. Dutta zmiňuje ve svojí práci ranné pokusy o rozpouštění chalkogenidových skel pomocí hydrazinu. Za použití hydrazinu jsme schopni rozpustit a připravit tenké vrstvy chalkogenidových skel téměř bez zbytků rozpouštědla ve vrstvě, avšak hydrazin je extrémně toxická a těkavá látka, proto práce s ním vyžaduje specializované postupy, přesto se ojediněle laboratorně používá. Tyto postupy nedovolují použití hydrazinu ve větším měřítku, a proto se výzkum přesunul k dostupnějším a méně toxickým aminům (např. n-propylamin (PA), n-butylamin (BA), etylendiamin (EDA) nebo ethanolamin (ETA)). Vedle samotných rozpouštědel lze také použít roztoky rozpouštědel v různých látkách, které dále mění vlastnosti rozpouštěcí lázně. Mezi ně řadíme mnoho látek, často užívané mohou být metanol, dimethylsulfoxid, etandithiol, nebo propanthiol. Výsledná

kombinace rozpouštědla s příměsí předurčuje výsledné vlastnosti připravených roztoků a vrstev.¹⁴

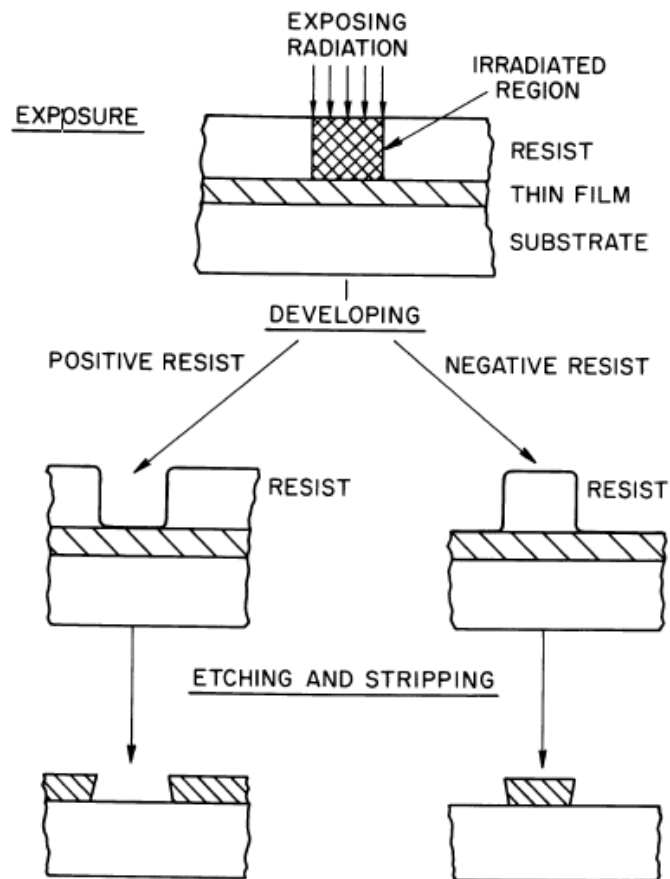
Při samotném rozpouštění chalkogenidových skel v primárních aminech dochází k rozpadu vazeb S-S, As-S a navázání organických skupin na jejich místa. Při rozpouštění se oddělují části skla obklopené organickými konci, které nazýváme klastry (z anglického „cluster“), struktura těchto klastrů je vyobrazena na obrázku 6. Protože rozpad homopolárních vazeb S-S probíhá rychleji než As-S lze usoudit, že množství chalkogenů ve struktuře přímo ovlivňuje rychlost rozpouštění a velikost klastrů. Tyto klastry pak tvoří roztok skla v rozpouštědle a po nanesení na substrát dochází, po vytékání rozpouštědla, k opětovnému vytvoření vrstvy skla. Toto sklo však musí projít temperací, aby bylo znovu zpolymerizováno. Nezpolymerizované klastry se odleptávají mnohem rychleji, než zpolymerizované, jak je uvedeno v kapitole 1.4.2 o fotoindukovaných změnách.¹⁴



Obrázek 6 Klastř skla obklopený organickým rozpouštědlem¹⁰

Rozdíly v leptacích rychlostech po polymerizaci lze využít k cílenému odleptávání struktur v námi připravené vrstvě. Ke změnám v chemické odolnosti vrstvy dochází při vystavení vrstvy například zvýšené teplotě, záření o energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu (například UV záření), vystavení rentgenovému záření, nebo vystavení elektronovému paprsku. Temperaci však nelze soustředit pouze do jednoho místa, což by značně snížilo rozlišovací schopnost. Rozlišovací schopnost je však pro využití v praxi klíčová. Využívá se proto exponování zářením o co možná nejkratší vlnové délce, nebo elektronového paprsku, aby bylo rozlišení co

možná nejlepší. Vrstvy s takto rozdílnými vlastnostmi, zde především leptací rychlostí, označujeme jako rezist. Rezist pak můžeme mít pozitivní (exponovaná část se odleptává rychleji viz obrázek 7)¹⁵ či negativní (exponovaná část se odleptává pomaleji). Zda se rezist bude lepat pozitivně či negativně záleží na složení skla, úpravách provedených na vrstvě (temperace, expozice), ale také na leptací lázni v jaké jsou leptány.¹⁶



Obrázek 7 Schéma pozitivního a negativního fotorezistu¹⁵

2 Experimentální část

2.1 Příprava skla

Sklo bylo připraveno z elementárních prvků, tedy pro složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$ z předestilované čisté síry, elementárního arsenu a selenu. Jednotlivé prvky byly naváženy do křemenné ampule ve stechiometrickém poměru arsen 30 at.%, síra 50 at.% a selen 20 at.%. Ampule byla následně vložena do trubkové pece a pečena při 850 °C po dobu 36 hodin. Po celou dobu tavení se pec nakláněla, aby se tavenina řádně promíchala. Po vytavení byla ampule opatrně rozbita a surové sklo bylo uschováno. Ze surového skla pak byl připraven roztok pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating a stejné surové sklo bylo použito pro napaření tenkých vrstev ve vakuové napařovačce. Dva střepy připraveného objemového skla jsou vyfoceny na obrázku 8.



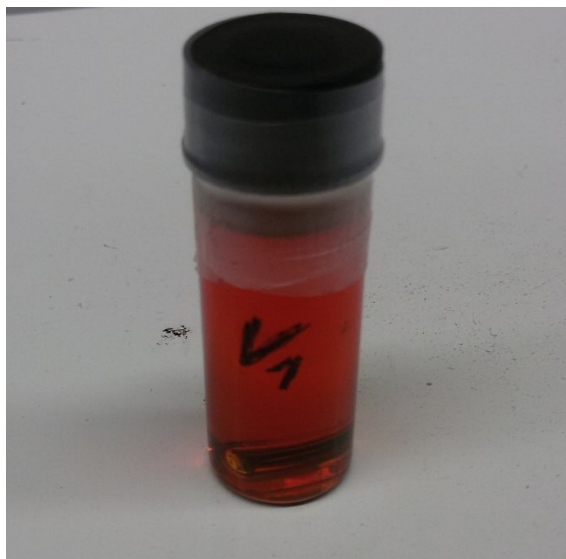
Obrázek 8 Foto připraveného objemového skla

2.2 Příprava tenkých vrstev

2.2.1 Spincoating

První sada vzorků byla připravena metodou spin coating, na substráty nařezané z podložního skla pro mikroskopy, které byly přemyty v saponátové vodě, opláchnuty v destilované vodě a izopropylalkoholu, následně sušena stlačeným vzduchem. Roztok byl připraven rozpuštěním nadrceného objemového skla v n-butylaminu. Pro přípravu roztoku bylo použito 0,1g skla na 1 ml n-butylaminu. Roztoku byly připraveny 4 ml a po přípravě byl roztok řádně uzavřen. Roztok je vidět na obrázku 9. Těsně před nanesením roztoku na rotující substrát byl substrát omyt pipetováním 0,05ml propylaminu na rotující substrát. Na rotující očištěný substrát pak bylo pipetováno 0,1 ml roztoku skla a substrát byl rotován rychlostí 3000 otáček za minutu po dobu

120 sekund pro každý vzorek. Každý vzorek připravený metodou spin-coating byl hned po deponování stabilizován při 60 °C po dobu 20 minut na temperačním stolku. Metoda spin-coating byla provedena na přístroji spin-coater SC110 (Best tools).



Obrázek 9 Foto připraveného roztoku skla pro přípravu vzorků metodou spin-coating

2.2.2 Napařené vrstvy

Pro metodu vakuového napaření byla použita vakuová napařovačka s planetárními rotačními disky nesoucí podložní substráty UP-858 (Tesla). V lodičce na spodu napařovacího zvonu se pod vysokým vakuem (10^{-3} Pa) odporovým zahřátím lodičky odpařilo surové sklo a díky značné střední volné dráze jednotlivých molekulárních shluků skla se toto sklo usadilo na substrátech přichycených k rotačním diskům v horní části zvonu. Rotování jednotlivých disků nám zajistilo rovnoměrné usazení odpařeného skla na jednotlivých substrátech. Jako substráty zde byla použita celá podložní skla do mikroskopu, přečištěná v saponátové vodě, opláchnuté destilovanou vodou a izopropylalkoholem, sušená odstředivou silou. Pro přípravu přesné tloušťky vrstvy byla užitá metoda dynamického vážení. Vrstvy byly napařovány na cílovou tloušťku 300 nm, aby tloušťka odpovídala čerstvě připraveným vrstvám metodou spin-coating. Pro měření tloušťky bylo použito zařízení STM-2 (INFICON).

2.3 Teplota a exponování vzorků

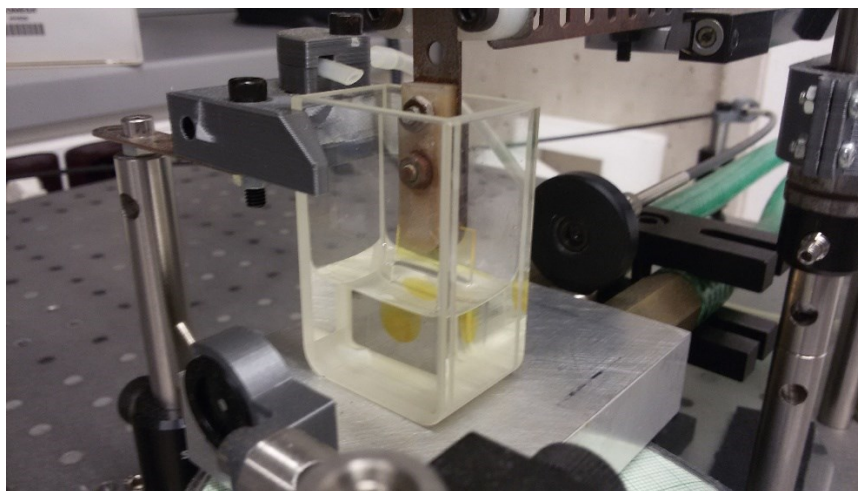
Připravené vrstvy metodou spin coating (po jejich stabilizaci) byly temperovány na 75, 90, 105, a 120 °C a sada napařených vzorků byla také temperována, avšak pouze na 120°C. Teplota probíhala v duralové temperační cele pod inertní atmosférou argonu. Temperační cela byla temperována na temperačním stolku, který poskytuje rovnoměrný ohřev ve všech místech. Sada vzorků byla také exponována UV zářením o vlnové délce 365nm v exponační

cele, která byla stavbou velmi podobná temperační cele, ale měla spodní stranu propustnou pro UV záření a byla stejně jako temperační cela naplněna argonem.

2.4 Měření vlastností

2.4.1 Leptání

Leptání tenkých vrstev bylo provedeno v leptací aparatuře sestavené ze spektrometru EPP2000 (StellarNet) měřícího transmittanci pro vlnové délky 400nm – 1000nm, leptací kyvety a držáku na vzorek. Po zapnutí epizodického měření byl vzorek ponořen do leptací lázně a byla sledována změna transmittance v průběhu leptání. Leptání vrstev probíhalo v 0,1% roztoku n-butylaminu v dimethylsulfoxidu pro vrstvy připravené metodou spin-coating a 1% roztoku n-butylaminu v dimethylsulfoxidu pro vrstvy připravené vakuovým napařením z důvodu vyšší odolnosti vrstev. Spektrometr nám zaznamenával změnu transmittance v průběhu leptání, ze které byl vyhodnocen celkový čas leptání, a pomocí předem změřené tloušťky byla spočtena rychlost leptání a selektivita leptání. Leptány byly vrstvy napařené i připravené metodou spin-coating, vrstvy temperované, i exponované UV zářením.



Obrázek 10 Foto leptací aparatury, černý disk za kyvetou je spektroskop, v kyvetě je ponořen vzorek exponovaný ve středu vrstvy a je patrné odleptání okolo exponované části

2.4.2 UV-VIS-NIR spektroskopie

Transmisní spektra pro naše vzorky byla měřena na dvoupaprskovém spektroskopu UV3600 (shimadzu), který byl nastaven na měření transmise ve vlnových délkách 190 - 2000nm. Jedná se o interval od UV záření přes viditelnou složku, až po blízké infračervené záření. Spektrální závislost transmittance byla vyhodnocena metodou uvedenou v práci ¹⁷. Pomocí dané metody byla vyhodnocena spektrální závislost indexu lomu tenké vrstvy a tloušťka vrstvy. Šířka zakázaného pásu byla vyhodnocena podle Jana Tauce ¹².

2.4.3 Měření Ramanových spekter

Pro studium struktury vrstev bylo použito Ramanovi spektroskopie, ze které byla získána spektra pro charakteristické vazebné interakce ve struktuře našich vzorků. Ramanova spektra byla měřena pomocí MultiRAM (Bruker) FT-Raman spektrometru vybaveným 1064 nm Nd:YAG laserem jako excitačním zdrojem. Spektra byla vyhodnocena po normalizaci na nejintenzivnější pík v dané sledované oblasti, pro jejich charakteristické píky byly popsány vibrace vazeb a struktury při daném Ramanově posunu. Mimo vzorky, které byly připraveny metodou spin-coating a metodou napaření, bylo měřeno i objemové sklo.

3 Zhodnocení výsledků

3.1 Příprava vzorků, tloušťka vrstvy

3.1.1 Příprava vzorků

V rámci této práce byly studovány vzorky tenkých vrstev skla složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$ deponované metodou spin-coating a metodou vakuového napaření.

Vzorky připravené metodou spin-coating byly připraveny z roztoku objemového skla v n-butylaminu o koncentraci 0,1 g skla na 1 ml n-butylaminu, jako rozpouštědla, na předčištěné mikroskopické sklo jako substrát. Vzorky byly stabilizovány 20 minut při 60 °C, dále temperovány na teploty 75, 90, 105 a 120 °C a byla provedena expozice UV zářením pro stabilizované a temperované vzorky při 120 °C. Pro každou zmíněnou úpravu byly připraveny a změřeny tři vzorky, ze kterých byla vypočtena průměrná hodnota a směrodatná odchylka pro tento průměr.

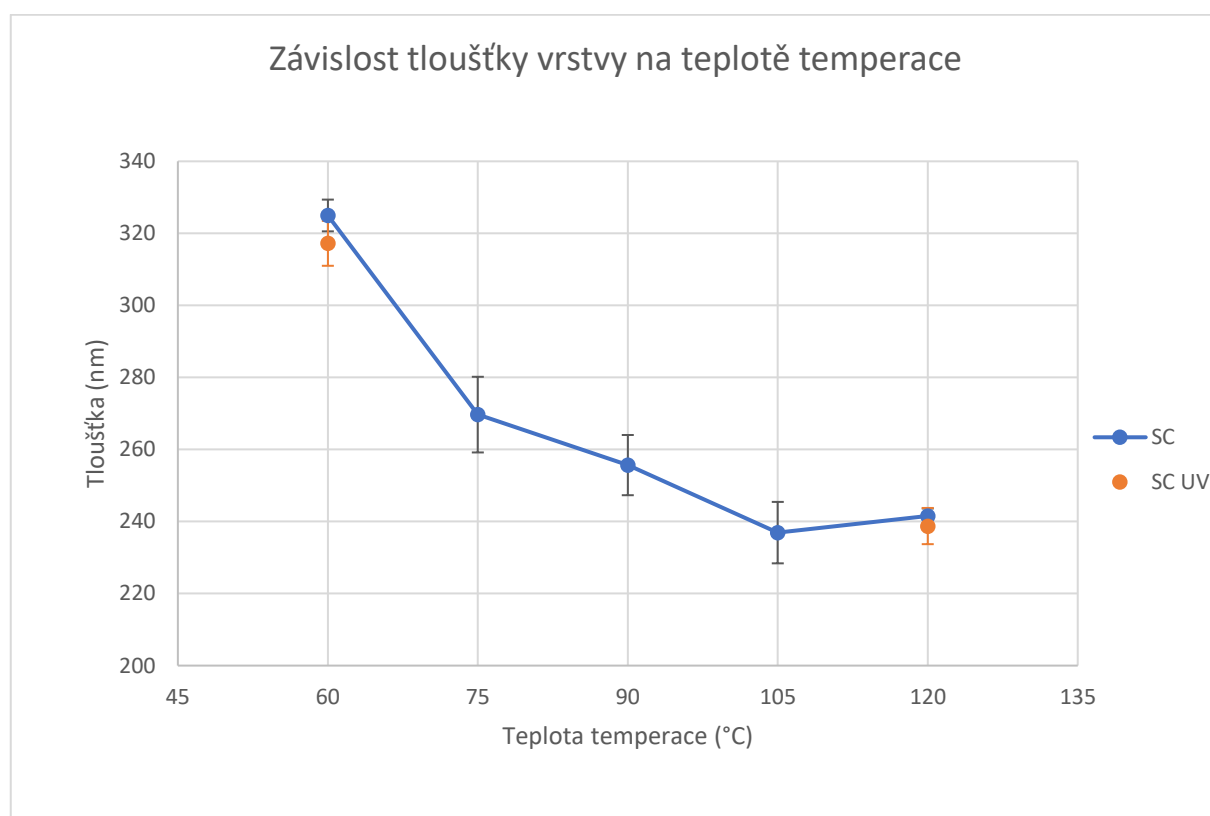
Vzorky připravené metodou vakuového napaření byly připravené odporovým odpařením surového skla pod vysokým vakuem s cílovou tloušťkou vrstvy 300 nm. Vakuově napařené vrstvy byly deponovány na mikroskopická skla důkladně omyta v saponátové vodě a izopropylalkoholu. Vzorky připravené touto metodou byly uchovány mimo světelné záření kvůli jejich fotocitlivosti. Vzorky byly dále exponovány UV zářením a temperovány při 120 °C. Pro každou úpravu byly připraveny tři vzorky po větší přesnosti měření.

3.1.2 Tloušťka vrstev

Vzhledem k faktu, že při depozici vrstev vakuovým napařením bylo použito dynamické vážení pro přípravu vzorků o tloušťce 300 nm, a při dalších úpravách se tloušťka vzorků nijak výrazně neměnila, bude tloušťka vzorků srovnána pouze pro vrstvy připravené metodou spin-coating. Pro vrstvy připravené metodou vakuového napaření byla průměrná tloušťka 299,4 nm pro všechny vzorky, i po dalších úpravách vzorků.

Při přípravě vzorků metodou spin-coating je tloušťka vrstvy přímo závislá na počtu otáček, viskozitě roztoku a smáčivosti k substrátu. Roztoku bylo použito 0,1 ml na jeden vzorek. Tloušťku vrstvy dále ovlivňuje množství neodpařeného rozpouštědla v tenké vrstvě, které lze odpařit teplotou vrstvy při teplotách nižších, než je teplota skelného přechodu daného skla. Jak je z grafu 3 patrné tloušťka vrstvy klesá, při teplotě vrstvy na vyšší

teploty, a to je právě způsobeno postupným odpařováním rozpouštědla při teplotě. Při teplotě na 75 °C dochází k odpaření zbytkového rozpouštědla, dále k rozkladu organických solí při 105 °C a poté se tloušťka již nemění. Tloušťka vrstvy postupně klesala z 321 nm na 241 nm. Vzorčky připravené metodou spin-coating a exponované UV zářením neprojevily výraznou změnu v tloušťce oproti neexponovaným vzorkům. Rozdíl jejich tloušťky byl v rámci směrodatné odchylky.



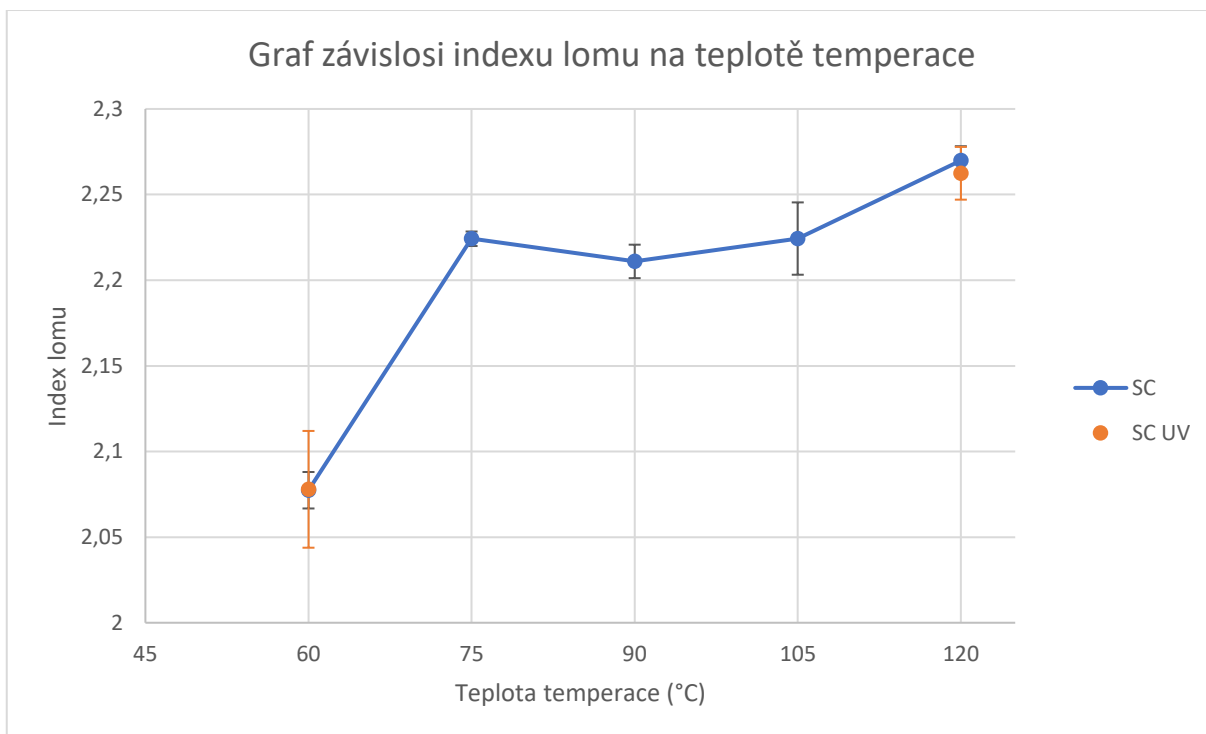
Graf 3 Závislost tloušťky vrstvy na teplotě temperace pro vzorky připravené metodou spin-coating (SC – modře) a pro vzorky připravené metodou spin-coating a exponované UV (SC UV – oranžově)

3.2 Index lomu

Index lomu všech připravených vzorků byl měřen pro vlnovou délku 1550 nm a pohyboval se s odchylkou 0,01 okolo hodnoty 2,07 pro čerstvě připravené vzorky metodou spin-coating. Pro vzorky připravené metodou vakuového napaření se hodnota pohybovala okolo čísla 2,41. Tyto hodnoty se dále měnily po exponování UV zářením o vlnové délce 365 nm, nebo teplotě.

Na vzorcích připravených metodou spin-coating byly po stabilizaci na 60 °C provedeny teploty na teploty 75, 90, 105 a 120 °C. Při teplotě na 75 °C se uvolňovaly zbytky organických rozpouštědel a docházelo ke snížení tloušťky vrstvy, jak již bylo zmíněno v diskusi

tloušťky vrstvy (kapitola 3.1.2) a bude doloženo v diskusi Ramanových spekter (kapitola 3.5). Vedle snížení tloušťky docházelo i k růstu indexu lomu. Vrstvy se zbytky organického rozpouštědla a jejich soli mají z pravidla nižší index lomu, než objemová chalkogenidová skla a při teplotě pak dochází k jejich odstranění odpařením. Další příspěvek k růstu indexu lomu je při zhruba 105 °C, kdy se začínají rozkládat soli vázaného zbytkového rozpouštědla, které také snižují index lomu. Index lomu v našem případě vzrostl z původních 2,07 na 2,27 viz. graf 4.

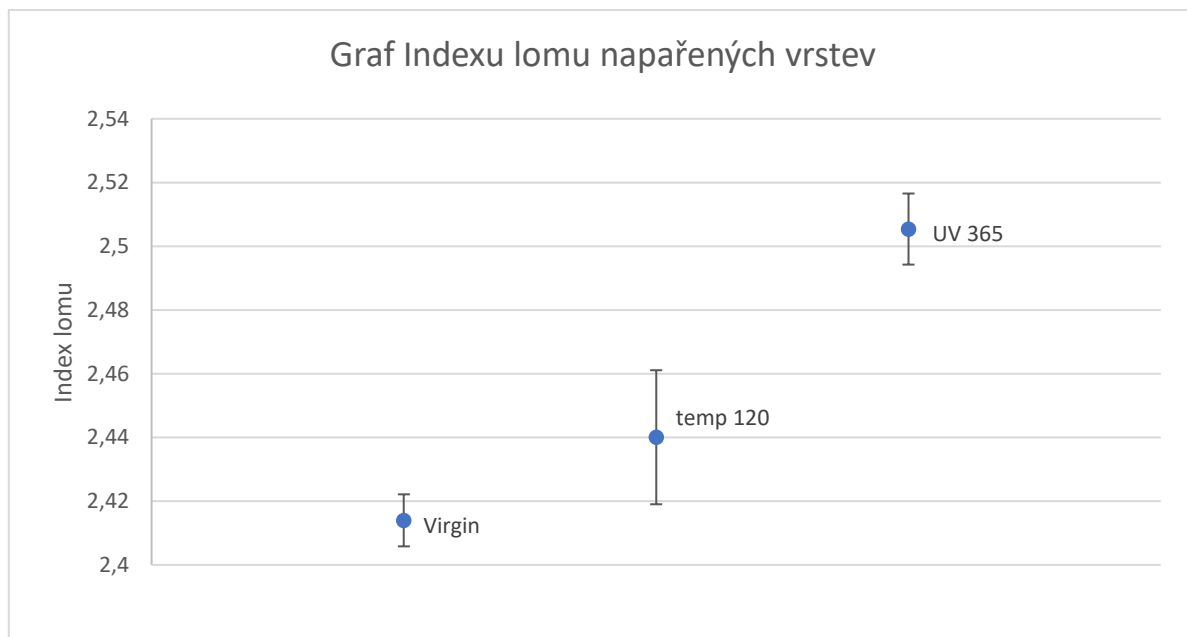


Graf 4 Graf závislosti indexu lomu na teplotě teplotě pro vrstvy připravené metodou spin-coating neexponované (modře-SC) a exponované (oranžově-SC UV)

Vzorky vrstev připravených metodou spin-coating neprojevily výraznou změnu v indexu lomu po exponování UV zářením a jejich hodnoty odpovídaly neexponovaným vzorkům, tedy 2,07 pro vzorek stabilizovaný na 60 °C a 2,26 pro vzorek temperovaný na 120°C. Z důvodu lepší čitelnosti grafu jsou chybové úsečky pro exponované vzorky vyznačeny oranžovou barvou.

Ve vrstvách připravených metodou vakuového napaření organická rozpouštědla přítomna nejsou, a proto se při teplotě index lomu vrstvy výrazně neliší. Pro čerstvě napařenou vrstvu s indexem lomu 2,41 vzrostl index lomu po teplotě na 2,44, což byla hodnota v rámci směrodatné odchylky pro toto měření. Index lomu napařených vrstev po expozici UV zářením velice mírně vzrostl, z 2,41 na 2,5 jak je patrné z grafu 5, což je pravděpodobně způsobeno

polymerizací vrstev, jak je popsáno v kapitole 1.4.2 o fotoindukovaných změnách a bude dále diskutováno v kapitole 3.5 zabývající se Ramanovými spektry.



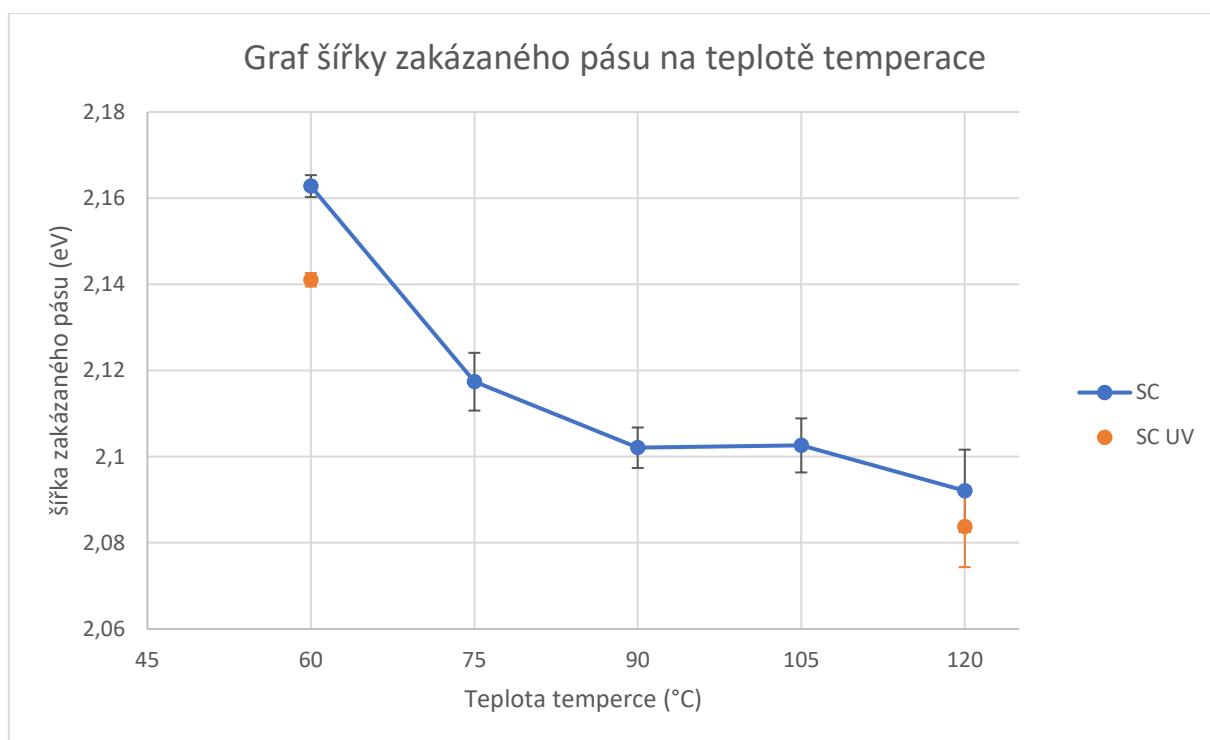
Graf 5 Graf indexu lomu pro napařené vrstvy (čerstvě napařená vrstva – virgin, temperovaná vrstva na 120 °C – temp120, exponovaná vrstva – UV 365)

3.3 Šířka zakázaného pásu

Po vyhodnocení spekter byla zjištěna hodnota šířky zakázaného pásu vzorků. Stabilizované vzorky připravené metodou spin-coating měly prvotní hodnotu E_g^{opt} 2,16 eV. Pro vzorky připravené metodou vakuového napaření tato hodnota byla nepatrně nižší a to 2,15 eV. Tento nepatrný rozdíl však může být dán nepřesností metody měření.

Vzorky připravené metodou spin-coating projevily klesající trend v šířce zakázaného pásu se stoupající teplotou temperace, jak je patrné z grafu 6. Minimum E_g^{opt} pak bylo 2,09 a to u vzorku temperovaného na 120°C. Tento klesající trend je způsoben odpařením zbytkového organického rozpouštědla z vrstvy a dále rozložením solí organického rozpouštědla.

Pro exponované vzorky UV zářením, připravené metodou spin-coating, byla šířka zakázaného pásu nižší, z důvodou exponování a posunu krátkovlnné absorpční hrany směrem k větším hodnotám vlnové délky, jak je popsáno v kapitole 1.4.2 a fotoindukovaných změnách. Šířka zakázaného pásu pak byla 2,14 eV pro vzorek stabilizovaný při 60 °C a 2,07 eV pro vzorek temperovaný na 120 °C.



Graf 6 Závislost šířky zakázaného pásu na teplotě temperce pro vzorky připravené metodou spincoating neexponované (modře-SC) exponované (oranžově-SC UV)

Pro vzorky připravené metodou vakuového napaření byla šířka zakázaného pásu 2,16 eV. Temperce vrstev neprojevila výraznou změnu v šířce zakázaného pásu. Jak je vidět v tabulce 1 hodnota E_g^{opt} pro vzorek temperovaný na 120 °C je stejná jako pro čerstvě napařený v rámci odchylky metody. Exponování vzorku UV zářením projevilo mírné zvýšení v šířce zakázaného pásu na necelých 2,18 eV, ale stále se může jednat o chybu způsobenou povahou metody měření.

Tabulka 1 Tabulka šířky zakázaného pásu pro napařené vrstvy

Vzorek	E_g^{opt} (eV)	Směrodatná odchylka
Čerstvě napařený	2,16	$\pm 0,002$
Temp. 120	2,17	$\pm 0,007$
UV 365	2,18	$\pm 0,004$

3.4 Leptání

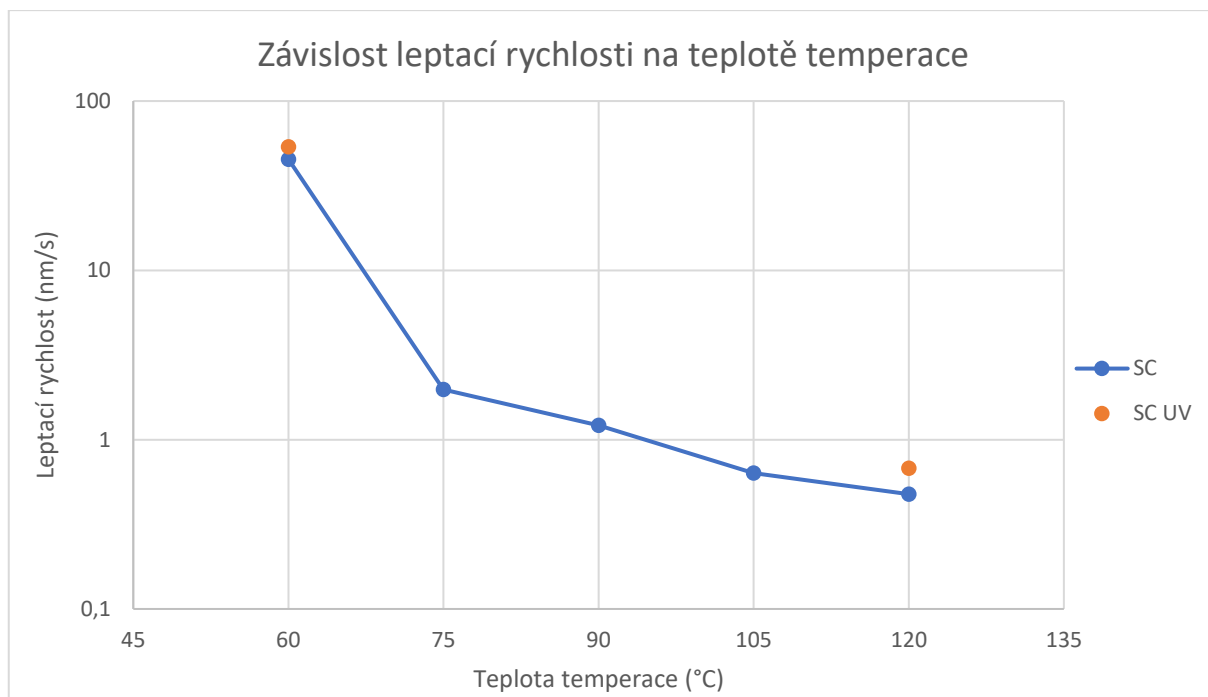
Všechny připravené vzorky byly následně leptány, a byla zkoumána kinetika jejich leptání. Z leptacího času, a tloušťky vrstvy se pak určila průměrná rychlost leptání, která byla porovnána s ostatními vzorky.

Pro vzorky připravené metodou spin-coating byla použita lázeň 0,1% roztoku n-butylaminu v dimethylsulfoxidu. Vzorek čerstvě připravené a stabilizované vrstvy na 60 °C projevil velice nízkou odolnost proti této lázni a byl odleptán za 7,1 vteřiny, kdy rychlost leptání byla 45,3 nm/s. Toto je způsobeno zbytkovým rozpouštědlem ve vrstvě, jelikož se ve struktuře nachází velké množství rozpouštědla a jednotlivé klastry nejsou zpolymerizované. Lázeň pak snáze odděluje jednotlivé klastry od sebe a dochází k efektivnějšímu leptání. Vrstvy temperované pak vykazují značně pomalejší leptání s rostoucí teplotou temperace, jak je vidět v grafu 5. Pro 120 °C to bylo 497,1 sekund, což odpovídá zhruba 8 minutám a tomu odpovídá leptací rychlost 0,476 nm/s. V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty pro jednotlivé temperace. Selektivita je zde definována jako poměr leptacích rychlostí neexponovaných proti exponovaným vrstvám.

Tabulka 2 Tabulka tloušťky, času leptání, leptacích rychlostí a selektivity (v případě exponovaných vzorků) pro vzorky připravené metodou spin-coating (SC) a exponovaných vzorků připravených metodou spin-coating (SC UV)

	d (nm)	t (s)	W (nm/s)	Selektivita oproti SC (pro SC UV)
stab. 60 °C	325,9	7,2	45,3	-
temp. 75 °C	269,7	136,3	1,9	-
temp. 90 °C	255,7	210,5	1,2	-
temp. 105 °C	236,9	373,3	0,63	-
temp. 120 °C	241,5	506,9	0,47	-
stab. 60 °C + UV	317,2	5,9	53,7	0,84
temp. 120 °C + UV	232,5	342,9	0,68	0,70

Vzorky připravené metodou spin-coating a exponované UV zářením byly také leptány ve stejné lázni. Pro vzorek pouze stabilizovaný a exponovaný byla rychlost leptání 53,7 nm/s, což je o 8,4 nm/s rychlejší v porovnání s neexponovanou vrstvou. Selektivita oproti neexponovanému vzorku byla 0,84, což odpovídá 1,18krát rychlejšímu leptání po exponování. Exponování vzorků připravených metodou spin-coating snížilo jejich odolnost proti leptání, protože se ve vrstvách tvoří defekty. Rychlost leptání se zvýšila z 0,47 nm/s (neexponovaný vzorek temperovaný na 120 °C) na 0,67 nm/s (vzorek exponovaný UV a temperovaný na 120 °C) jak je uvedeno v tabulce 2. Pro vzorky temperované byla selektivita 0,70 a rychlost leptání vzrostla 1,42krát po exponování. Pro názornost změny rychlosti leptání na temperaci jsou všechny rychlosti uvedené také v grafu 7.



Graf 7 Závislost rychlosti leptání na teplotě temperace pro neexponované vzorky připravené metodou spin-coating (SC) a exponované vzorky připravené metodou spin-coating (SC UV)

Selektivním exponováním vzorků připravených metodou spin-coating lze tedy dosáhnout zvýšení leptací rychlosti v exponovaných místech a lze pak tyto vrstvy strukturovat. Můžeme pak hovořit o pozitivním rezistu, tedy exponovaná část se bude odleptávat rychleji než neexponovaná. Selektivita však nedosahuje vysokých hodnot.

Pro vrstvy připravené metodou vakuového napaření byla použita lázeň 1% roztoku n-butylaminu v dimethylsulfoxidu, protože vrstvy připravené metodou vakuového napaření vykazují podstatně vyšší chemickou odolnost.

Tabulka 3 Tabulka leptacích rychlostí pro vakuově napařené vzorky

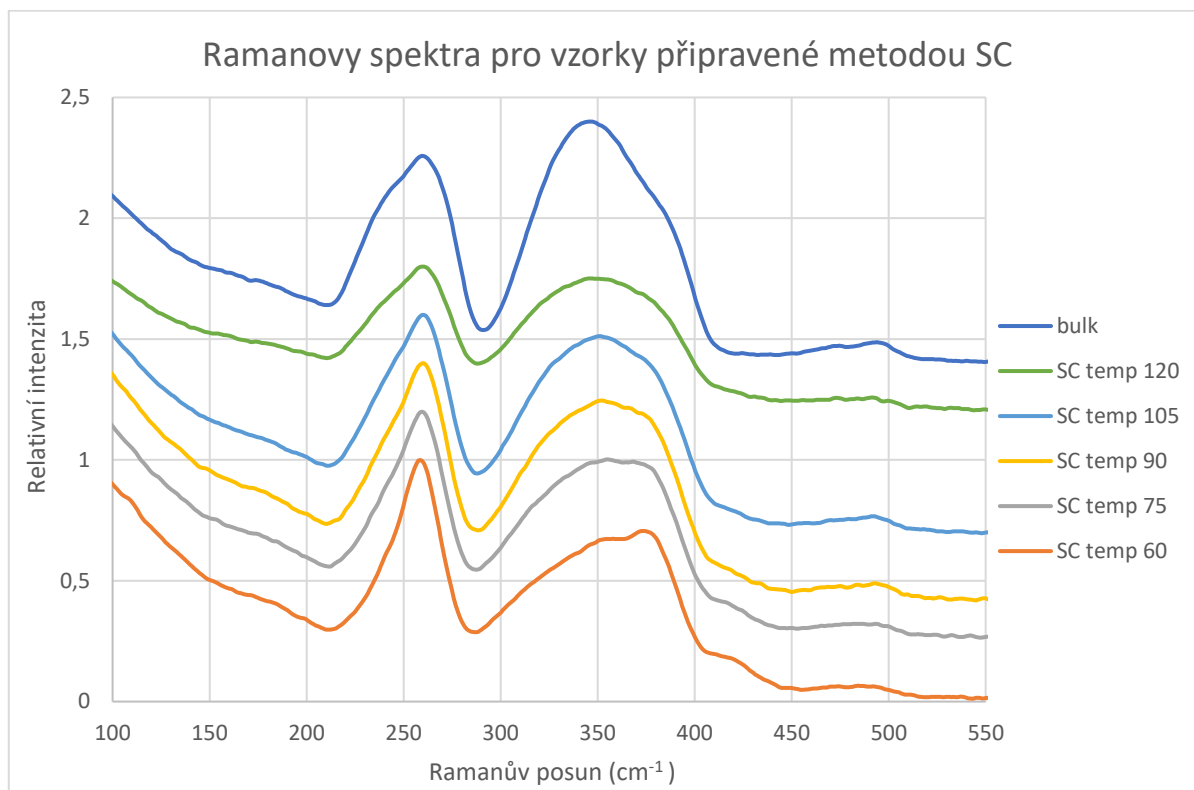
	d (nm)	t (s)	W (nm/s)	Selektivita oproti čerstvé vrstvě (pro UV)
Čerstvě napařená	303,4	70,3	4,3	-
120 temp	296,9	617,1	0,48	-
UV 365	307,8	1235,4	0,25	17,3

V případě čerstvě připravené vrstvy odleptání proběhlo rychlostí 4,31 nm/s. Vrstvy temperované a exponované projevily značně pomalejší leptání viz. tabulka 3. Pro vrstvu temperovanou na 120 °C byla rychlost leptání 0,48 nm/s. Při exponování vzorku UV zářením dochází k větší míře polymerizace, než při temperaci na 120 °C a rychlost leptání klesá téměř na polovinu v porovnání s temperací. V našem případě byla rychlost leptání pro UV exponovanou vrstvu pouhých 0,25 nm/s. Rychlost leptání odpovídá 17krát pomalejšímu leptání

oproti čerstvě připravenému vzorku. V případě selektivní expozice by se jednalo o negativní resist, protože se exponovaná část leptá výrazně pomaleji.

3.5 Ramanova spektra

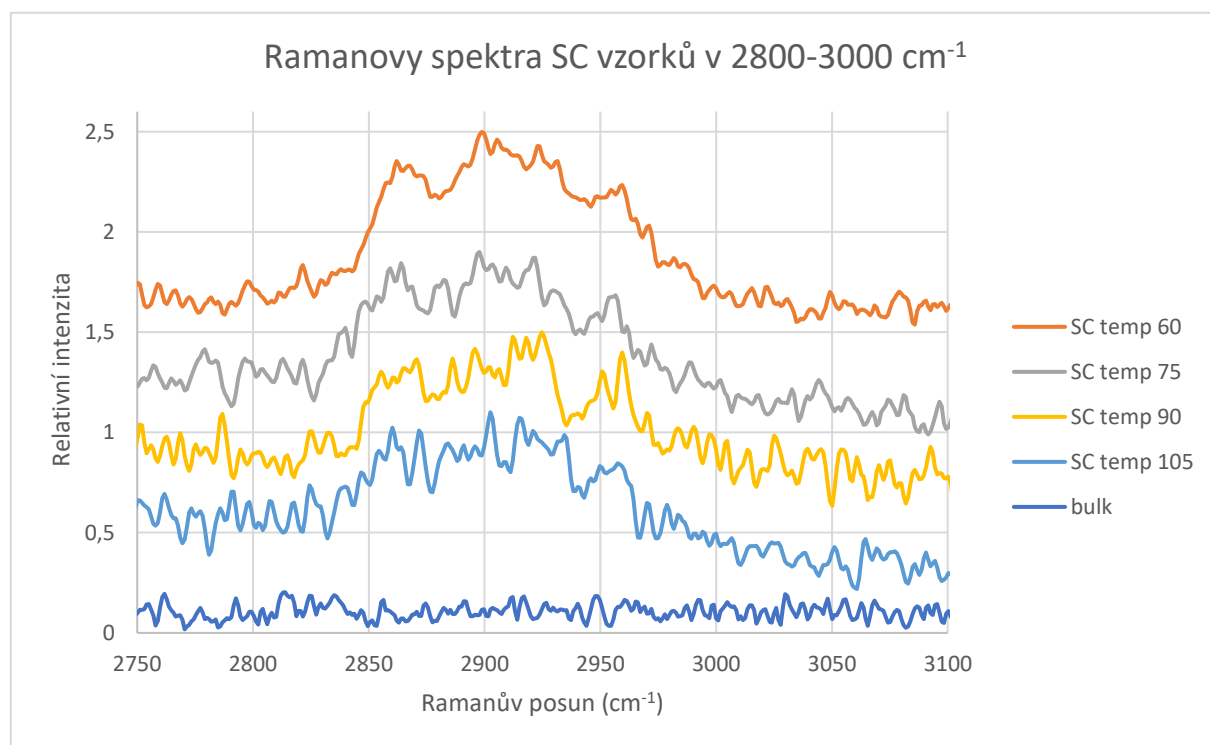
Všechna spektra byla normalizována podle nejintenzivnějšího píku a byla pro ně přičtena konstanta, pro lepší čitelnost grafu



Graf 8 Ramanovy spektra pro vzorky připravené metodou spin-coating, jejich teploty a objemové sklo (bulk)

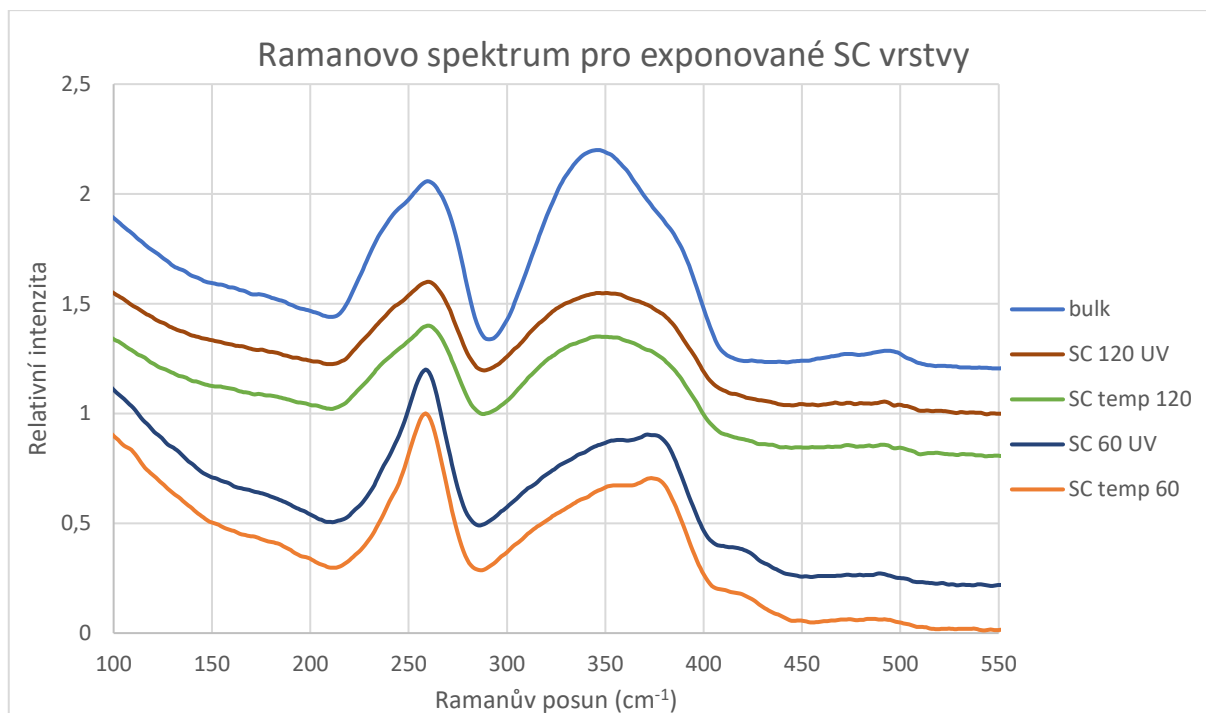
U nejintenzivnějšího píku pro Se_8 kruhy (255 cm^{-1}) je patrné rameno tvořící se se zvyšující teplotou teploty. Toto rameno odpovídá nárůstu intenzity pásu při 230 cm^{-1} pro pyramidické $\text{AsSe}_{3/2}$ struktury. Při 342 cm^{-1} můžeme vidět opět postupný nárůst v intenzitě pásu pro pyramidické $\text{AsS}_{3/2}$. Další změna ve spektrech odpovídá poklesu intenzity při 380 cm^{-1} , která odpovídá rozkladu vazeb realgarových struktur As_4S_4 . Při 415 cm^{-1} je pak vidět pokles intenzity pásu pro soli tvořené zbytkovým rozpouštědlem s chalkogenidy ve vrstvě.¹⁸ Tento pokles je intenzivnější s rostoucí teplotou díky a rozkládání těchto solí teplem. Rostoucí teplota teploty tenkých vrstev měnila strukturu tenkých vrstev připravených metodou spin-coating směrem ke struktuře objemového skla.

Na odpaření organického rozpouštědla také poukazuje výrazný pokles intenzity pásu v rozmezí 2800-3000 cm^{-1} , který přímo odpovídá vibracím ve vazbách organického rozpouštědla.¹⁸ Jak je patrné z grafu 9 intenzita s rostoucí teplotou temperace klesá a v objemovém skle není viditelná vůbec, protože se zde organické rozpouštědla nevyskytují. Z důvodu silné fotoluminiscence v Ramanově spektru byl vyřazen vzorek temperovaný na 120 °C.



Graf 9 Ramanovy spektra v 2800-3000 cm^{-1} pro vzorky připravené metodou spin-coating a jejich temperace včetně objemového skla (bulk) v oblasti 2800-3000 cm^{-1}

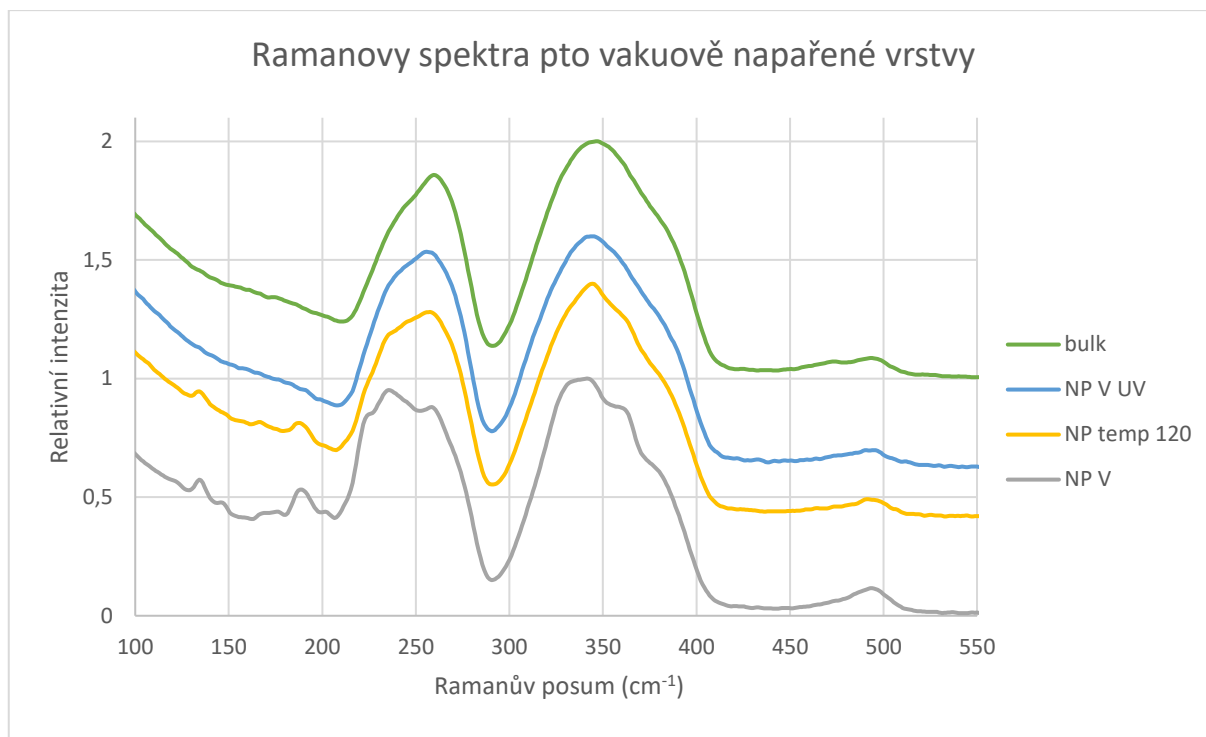
Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.6 o mechanismech rozpouštění vrstev, netemperované vrstvy mají extrémně nízkou odolnost proti rozpouštění z důvodu zbytkového rozpouštědla ve vrstvě. Díky tomu mají také podstatně nižší index lomu a větší šířku zakázaného pásu, jak bylo popsáno v kapitolách o optických vlastnostech 3.2 a 3.3. Tyto vlastnosti se pak radikálně mění s rostoucí teplotou temperace, při které dochází, mimo uvolnění rozpouštědla, k polymerizaci vrstvy. Vrstvy pak získávají charakteristickou chemickou odolnost, dochází k zvýšení indexu lomu, snížení hodnoty šířky zakázaného pásu a díky odpaření rozpouštědla se vrstva také smršťuje, jak bylo popsáno v kapitole 3.1.2.



Graf 9 Ramanův posun pro vzorky připravené metodou spin-coating (SC), exponované vrstvy připravené metodou spin-coating (SC UV) jejich teploty a objemové sklo (bulk)

Jak je možné vidět z grafu 9 vzorky připravené metodou spin-coating exponované UV zářením nevykazují výrazné rozdíly od vzorků neexponovaných a průběh jejich spekter je téměř shodný s neexponovanými vzorky o stejné teplotě. Toto je v souladu s předchozími výsledky, kdy exponované vrstvy připravené metodou spin-coating neprojevily výrazné změny ve vlastnostech. Index lomu byl téměř stejný pro exponované i neexponované vrstvy a šířka zakázaného pásu byla v rámci odchylky metody.

Ramanova spektra pro napařené vrstvy (graf 10) jsou značně odlišná od těch připravených metodou spin-coating a objemového skla. Nejintenzivnější píky jsou zde kruhy Se_8 (viditelné při 258 cm^{-1}), vibrace realgarových struktur As_4S_4 při 362 cm^{-1} a pyramidické struktury $\text{AsS}_{3/2}$ při 342 cm^{-1} . Ve spektrech je zde vidět mnoho méně intenzivních ostrých píků. U nízkých hodnot Ramanova posunu jsou výrazné nárůsty intenzity při 135 a 188 cm^{-1} , které odpovídají vibračním homopolárním vazeb As-As v realgarových strukturách As_4S_4 . Charakteristický pík intenzity pro Se_8 kruhy je zde dorovnán intenzitou vibrační pyramidické struktury $\text{AsS}_{3/2}$ při 230 cm^{-1} a je zde výrazné i rameno při 220 cm^{-1} , které odpovídá vibračním vazeb realgarových struktur As_4S_4 . Další výrazný nárůst je zde opět pro pyramidické struktury $\text{AsS}_{3/2}$ při 342 cm^{-1} a realgarové struktury As_4S_4 při 362 cm^{-1} . Také je zde výrazný pík pro S-S polymerní řetězce viditelný při 495 cm^{-1} , který se snižuje po teplotě a expozici, protože takto polymerně vázaná síra reaguje s As_4S_4 za vzniku polymerních $\text{AsS}_{3/2}$.



Graf 10 Ramanovy spektra pro vrstvy připravené metodou vakuového napaření (NP)-čerstvě připravené (NP V) exponované (NP V UV), temperované (NP temp 120), a objemové sklo (bulk)

Tyto vysoké intenzity pásů u realgarových As_4S_4 vypovídají o nízkém zpolymerizování napařených vrstev a jak je patrné z grafu 10 tato polymerizace se zvyšuje, pokud byl vzorek temperován nebo exponován UV zářením. Vzorek exponovaný UV zářením vykazuje výrazně vyšší míru polymerizace, než vzorek temperovaný a jeho spektrum se více podobá spektru objemového skla (píky pro nepolymerní jednotky se vyhlazují). Vrstvy připravené metodou vakuového napaření mají díky svojí struktuře výrazně větší chemickou odolnost, než vrstvy připravené metodou spin-coating (viz. leptání koncentrovanějším roztokem), index lomu napařených vrstev je také výrazně vyšší. Jejich struktura také prochází řadou fotoindukovaných změn, které se projeví mnohem intenzivněji než u vrstev připravených metodou spin-coating. Zvýšení polymerizace vrstvy se projevilo zvýšením indexu lomu viz. kapitola 3.2 a zvýšením chemické odolnosti vrstvy viz. kapitola 3.4.

4 Závěr

Tato práce byla zaměřena na studium tenkých vrstev skla složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$, pro dvě rozdílné metody přípravy. Pro tyto tenké vrstvy byly sledovány změny v optických vlastnostech, strukturní změny a změny v chemické odolnosti při leptání. Vedle důsledků rozdílných metod přípravy byly také studovány důsledky temperování vrstev a exponování UV zářením.

V křemenné ampuli bylo připraveno odvážené množství velice čistých prvků pro přípravu skla složení $As_{30}S_{50}Se_{20}$ a sklo bylo taveno při teplotě $860^{\circ}C$. Z takto připraveného objemového skla byl připraven roztok skla pro přípravu vrstev metodou spin-coating a stejné objemové sklo bylo odporově odpařeno při přípravě tenkých vrstev metodou vakuového napaření. Připravené vrstvy byly dále temperovány a exponovány UV zářením.

Vyhodnocením transmisních spekter byly zaznamenány rozdíly v indexech lomu vrstev. Čerstvě napařené vrstvy měly index lomu podstatně vyšší 2,41, než vrstvy čerstvě připravené metodou spin-coating 2,07. Temperací se index lomu napařených vrstev nepatrně zvýšil, z 2,41 na 2,44, tento trend však nebyl tak výrazný jako při temperaci vrstev připravených metodou spin-coating, kde index lomu vzrostl o mnohem větší hodnotu, z 2,07 na 2,26. Pro exponované vakuově napařené vrstvy index lomu stoupl na 2,5 a pro exponované vrstvy připravené metodou spin-coating byla změna minimální a v rámci chybové odchylky. Růst indexu lomu vrstev připravených metodou spin-coating byl dán odpařením zbytkového rozpouštědla a rozkladem solí organického rozpouštědla. V napařených vrstvách stoupl index lomu po exponování a temperaci z důvodu zpolymerizování vrstvy. Hodnota šířky zakázaného pásu pro vakuově napařené vrstvy se pohybovala rámci odchylky metody měření. Pro vrstvy připravené metodou spin-coating klesala po temperaci i expozici UV zářením.

Tloušťka vrstev připravených metodou spin-coating klesala se zvyšující se teplotou temperace, z 324nm na 238nm, což odpovídá již zmíněnému odpaření přebytečného rozpouštědla a rozkladu organických solí. Exponování vrstev připravených metodou spin-coating neprojevilo výrazné změny v tloušťce vrstev. Tloušťka vrstev pro napařené vrstvy byla metodou dynamického vážení cíleně napařena na 300 nm a po temperaci či expozici se tloušťka neměnila.

Leptání vrstev probíhalo v roztoku n-butylaminu pro všechny vzorky. Vrstvy připravené metodou spin-coating byly chemicky méně odolné oproti vrstvám napařeným a projevíly velký pokles v rychlosti leptání po temperaci na $120^{\circ}C$. Toto je opět důsledkem odpaření zbytkového rozpouštědla a polymerizací vrstvy. Při exponování se rychlost leptání mírně zvyšovala, proto

by se o exponovaných vrstvách připravených metodou spin-coating dalo mluvit jako o pozitivním fotorezistu. Pro vzorky připravené metodou vakuového napaření se opět po temperaci čerstvě připravené vrstvy na 120 °C rychlost leptání značně snížila. Po expozici UV zářením bylo leptání až 17krát pomalejší oproti čerstvě napařené vrstvě, což odpovídá i nižší rychlosti než po temperaci vrstvy. Toto je souladu s polymerizací vrstvy při exponování a dalo by se o této vrstvě mluvit jako o negativním fotorezistu.

Z Ramanových spekter pro vrstvy připravené metodou spin-coating bylo jasně vidět odpaření rozpouštědla při temperaci, což potvrzuje všechny předešlé výsledky o zvýšení indexu lomu, poklesu šířky zakázaného pásu a zvýšení chemické odolnosti dané odpařením rozpouštědla. Ve spektrech byl také patrný rozpad organických solí se zvyšující teplotou temperace. Zvyšující se intenzity pásů pro polymerní $\text{AsS}_{3/2}$ a $\text{AsSe}_{3/2}$ a pokles intenzity pásů realgarových As_4S_4 doprovázené rozpadem vazeb S-S, nám dokládají zvýšení polymerizace vrstvy a dále potvrzují zvýšení chemické odolnosti. Pro vrstvy připravené metodou vakuového napaření bylo patrné mnoho píků nepolymerních As_4S_4 a vibrací homopolárních vazeb As-As, které se postupně vyhlazují po temperaci a expozici, což opět potvrzuje zvýšení polymerizace ve vrstvě a přiblížení struktury ke struktuře objemového skla.

Vrstvy připravené metodou spin-coating i vakuovým napařením projevily fotocitlivost a změny vlastností po temperaci, či exponování. Ramanovými spektry pak bylo dokázáno, že dochází ke strukturálním změnám, které mají za následek tyto změny.

Použitá literatura:

1. Borisova, Z. U. Glassy Semiconductors. *Glas. Semicond.* (1981) doi:10.1007/978-1-4757-0851-6.
2. Tanaka, K. & Shimakawa, K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials. *Amorph. Chalcogenide Semicond. Relat. Mater.* (2021) doi:10.1007/978-3-030-69598-9.
3. Popescu, M. A. Non-Crystalline Chalcogenides. **8**, (2000).
4. Seddon, A. B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *J. Non. Cryst. Solids* **184**, 44–50 (1995).
5. Cardinal, T. *et al.* Non-linear optical properties of chalcogenide glasses in the system As–S–Se. *J. Non. Cryst. Solids* **256–257**, 353–360 (1999).
6. Holomb, R. *et al.* Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination. *Phys. status solidi* **8**, 2705–2708 (2011).
7. Han, X. *et al.* Structure and Vibrational Modes of As-S-Se Glasses: Raman Scattering and Ab Initio Calculations. *Phys. Procedia* **48**, 59–64 (2013).
8. Li, W. *et al.* Role of SSe ratio in chemical bonding of As-S-Se glasses investigated by Raman, x-ray photoelectron, and extended x-ray absorption fine structure spectroscopies. *J. Appl. Phys.* **98**, (2005).
9. Orava, J., Kohoutek, T. & Wagner, T. Deposition techniques for chalcogenide thin films. *Chalcogenide Glas.* 265–309 (2014) doi:10.1533/9780857093561.1.265.
10. Henrion, W., Závětová, M. & Mazets, T. Infrared optical properties of pseudobinary chalcogenide glasses. *Phys. status solidi* **35**, K77–K79 (1976).
11. Lentès, F.-T. *et al.* Optical Properties. 19–164 (1998) doi:10.1007/978-3-642-57769-7_2.
12. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
13. Shiryaev, V. S. & Churbanov, M. F. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. *Chalcogenide Glas.* 3–35 (2013) doi:10.1533/9780857093561.1.3.
14. Dutta, N. S. & Arnold, C. B. Scalable solution processing of amorphous and crystalline chalcogenide films. *Trends Chem.* **3**, 535–546 (2021).
15. Thompson, L. F. An Introduction to Lithography. 1–13 (1983) doi:10.1021/BK-1983-0219.CH001.
16. Jain, H., Kovalskiy, A. & Vlcek, M. Chalcogenide glass resists for lithography. *Chalcogenide Glas.* 562–596 (2014) doi:10.1533/9780857093561.2.562.
17. Palka, K., Slang, S., Buzek, J. & Vlcek, M. Selective etching of spin-coated and thermally evaporated As₃₀S₄₅Se₂₅ thin films. *J. Non. Cryst. Solids* **447**, 104–109 (2016).

18. Slang, S. *et al.* Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers. *J. Non. Cryst. Solids* **426**, 125–131 (2015).