

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra obecné a anorganické chemie

Studium vlastností tenkých vrstev chalkogenidových skel složení

$As_{30}S_{70}$  a  $As_{25}Sb_5S_{70}$

Diplomová práce

2024

Petr Hnízdo

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2023/2024

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Hnízdo**  
Osobní číslo: **C22299**  
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**  
Téma práce: **Studium vlastností tenkých vrstev chalcogenidových skel složení  $As_{30}S_{70}$  a  $As_{25}Sb_5S_{70}$**   
Téma práce anglicky: **Characterization of  $As_{30}S_{70}$  and  $As_{25}Sb_5S_{70}$  chalcogenide glass thin films**  
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

## Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o tenkých vrstvách chalcogenidových skel systémů As-S a As-Sb-S připravených pomocí vakuového napařování a metodou spin-coating.
2. Připravte tenké vrstvy chalcogenidových skel složení  $As_{30}S_{70}$  a  $As_{25}Sb_5S_{70}$  vakuovým napařováním a metodou spin-coating.
3. Studujte vliv substituce Sb za As na strukturu, optické a chemické vlastnosti u tenkých vrstev připravených oběma metodami.
4. Studujte vliv expozice UV zářením na vlastnosti tenkých vrstev.
5. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání diplomové práce: **13. února 2024**

Termín odevzdání diplomové práce: **3. května 2024**

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**prof. Ing. Roman Jambor, Ph.D. v.r.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 13. února 2024

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 .....

Petr Hnízdo

Rád bych poděkoval vedoucímu práce doc. Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za příležitost vypracovat toto téma pod jeho vedením a možnost stát se členem jeho výzkumného týmu. Déle bych rád poděkoval za jeho trpělivost a odborné znalosti, které jsem mohl převzít. Chci také poděkoval Ing. Jiřímu Jemelkovi za pomoc při práci v laboratořích a odborné konzultace, Ing. Jiřímu Jančálkovi Ph. D. za měření Ramanových spekter, Ing. Michalovi Kurkovi Ph. D. za pomoc při přípravě vzorků a Ing. Stanislavu Šlangovi Ph. D. za měření prvkové analýzy. Rád bych poděkoval Centru materiálů a nanotechnologií za zprostředkování těchto měření.

Nakonec bych rád poděkoval rodině, která mě podporovala po celou dobu studia, všem blízkým a svým kamarádům, kteří stáli při mně během studia.

## ANOTACE

V této práci jsou studována chalcogenidová skla složení  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  a  $\text{As}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ , rozdíly v jejich vlastnostech, vliv metody přípravy na tyto vlastnosti a následný vliv temperace či expozice na jejich vlastnosti. Studovanými vlastnostmi jsou optické vlastnosti, strukturní analýza a chemická odolnost.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Chalcogenidová skla, tenké vrstvy, spin-coating, vakuové napaření, optické materiály, fotoindukované změny

## TITLE

Characterization of  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  and  $\text{As}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$  chalcogenide glass thin films

## ANNOTATION

This thesis brings closer look to chalcogenide glasses of compositions  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  and  $\text{As}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ , differences between their properties, influence of deposition technique on said properties and changes during annealing and exposition. Studied properties are optical properties, structural analysis and etching kinetics.

## KEYWORDS

Chalcogenide glasses, thin films, spin-coating, vakuum evaporation, optical materials, fotoresistivity

## Obsah

Seznam zkratk .....	9
Úvod.....	10
1 Teoretická část .....	11
1.1 Druhy materiálů .....	11
1.2 Pevné látky.....	12
1.3 Amorfnní materiály.....	13
1.4 Chalkogenidová skla.....	15
1.4.1 Obecná charakterizace .....	15
1.4.2 Sklo systému As-S .....	16
1.4.3 Skla systému As-Sb-S.....	16
1.5 Optické vlastnosti a vlastnosti tenkých vrstev .....	17
1.6 Fotoindukované změny.....	19
1.6.1 Fotopolymerizace.....	19
1.6.2 Fotoindukované tmavnutí a zesvětlení .....	20
1.7 Změny vyvolané teperací.....	21
1.7.1 Relaxace struktury a polymerizace .....	21
1.7.2 Rozklad organických reziduí .....	22
1.8 Metody přípravy vzorků .....	22
1.8.1 Objemové sklo .....	22
1.8.2 Spin-coating .....	23
1.8.3 Vakuové napařování .....	25
1.9 Mechanismy rozpouštění chalkogenidových skel .....	27
2 Experimentální část.....	30

2.1	Příprava objemového skla.....	30
2.2	Příprava substrátů .....	30
2.2.1	Spincoating .....	31
2.2.2	Napařené vrstvy .....	31
2.3	Teperace a exponování vzorků .....	32
2.3.1	Teperace.....	32
2.3.2	Exponování .....	32
2.4	Měření vlastností.....	32
2.4.1	Tloušťka a optické vlastnosti .....	32
2.4.2	Leptání .....	33
2.4.3	Měření Ramanových spekter .....	34
2.4.4	Energiově disperzní rentgenová analýza (EDX) .....	34
3	Diskuse výsledků .....	35
3.1	Příprava vzorků.....	35
3.2	Prvková analýza vrstev .....	35
3.3	Ramanova spektra.....	38
3.4	Tloušťka vrstev .....	44
3.5	Index lomu vrstev .....	48
3.6	Optická šířka zakázaného pásu .....	52
3.7	Kinetika leptání.....	54
4	Závěr .....	59
	Použitá literatura: .....	62



## Seznam zkratek

AAAS: Alkyl-amonium arsenic salts (alkyl-amonium arsenové soli)

AP: As prepared (čerstvě připravené)

BA: Butylamin

DMSO: Dimethylsulfoxid

DTA: Diferenciální termální analýza

DSC: Diferenciální skenovací kalorimetrie

EDA: Etylendiamin

EDX: Energy-Dispersive X-Ray spectroscopy (energieově disperzní spektroskopie)

EV: Evaporated (napařené vrstvy)

PA: Propylamin

SC: Spin-coating

SPS: Spark plasma sintering (sintrování plazmovým výbojem)

## Úvod

Sklo je považováno za materiál 21. století, a jedním z odvětví skelných materiálů jsou skla chalkogenidová. Chalkogenidová skla oproti oxidovým mají odlišné vlastnosti, které přitahují pozornost vědců již desetiletí. Jsou tvořeny chalkogeny – prvky 16. skupiny (síra, selen, tellur) s výjimkou kyslíku (oxidová skla). Mezi jejich významné vlastnosti patří vysoký index lomu, široký pás propustnosti v infračervené složce spektra, nebo řada fotoindukovaných změn.

Chalkogenidová skla nachází uplatnění v řadě odvětví. Využívají se ve formě objemových skel, tenkých vrstev, i vláken. Používána jsou na výrobu optických prvků pro optiku využívající infračervenou složku světla, jako například noktovizory či termovize. Díky fotoindukovaným změnám mají potenciální uplatnění jako fotorezist pro polovodičovou technologii, a v minulosti byly využívány jako zápisová vrstva v CD a DVD pamětech.

V této práci byla studována složení skel  $As_{30}S_{70}$  a  $As_{25}Sb_5S_{70}$  a vliv substituce arsenu antimonem. Dále byly zkoumány rozdíly v jejich optických vlastnostech, struktuře a chemických vlastnostech v závislosti na dvou metodách přípravy, metodě spin-coating a metodě vakuového napaření. Byly studovány změny vyvolané teplotou a UV zářením na jejich optické vlastnosti, strukturu i chemickou odolnost.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Druhy materiálů

Svět okolo nás byl popsán již v dávných dobách před začátkem našeho letopočtu. Významně se na pochopení náležitostí okolního světa podíleli Řečtí filozofové, kteří nám také podali základ dělení materiálů. Materiály okolo nás rozdělili na tři skupenství kapalně (liquidus) pevně (solidus) a plynně (gaseus). Látky kapalně zaujímají prostor nádoby, jsou totiž drženy pouze slabými silami, proto nedrží pohromadě, rozlévají se, ale i přes to vykazují jisté povrchové napětí. Oproti tomu v plynném skupenství nejsou vazby mezi jednotlivými atomy či molekulami téměř žádné, a proto se plyn mimo uzavřenou nádobu rozptýlí. Jsou oproti kapalinám dobře stlačitelné. Pro účel této práce prozkoumáme pevné skupenství nejdělněji. Pevné látky drží pohromadě chemické vazby mezi jednotlivými atomy. Druh vazby pak odráží jejich fyzikální i chemické vlastnosti. Mezi druhy vazeb obecně řadíme iontovou vazbu, kovalentní, kovovou, a slabší vazebné interakce, blíže budou tyto vazby popsány v kapitole o pevných látkách.<sup>1</sup>

### Dělení materiálů současnosti

James F. Shackelford v úvodu své knihy<sup>1</sup> rozdělil materiály na sedm významných skupin pro současný svět. Kovy, jakožto konstrukční materiál pro budovy a infrastrukturu, vodiče nebo konstrukční materiál letadel a jiných vozidel. V druhé řadě keramika jakožto žáruvzdorný materiál, materiál na výrobu chemicky odolných laboratorních potřeb, náhradních kostí či kloubů, až po granátové tyčinky na výrobu laserů. Dále představuje skla jako nekrystalický materiál s výbornými optickými vlastnostmi v dnešní době využívaný k přenosu dat rychlostí světla v podobě optických vláken, nebo displejů pro telefony, které užíváme na denním pořádku. Plasty, které svojí jednoduchostí a dostupností nahradily všechny ostatní materiály ve spotřebitelském průmyslu, především obalových materiálů. Značnou pozornost zde věnuje nylonu jako pevného pružného vlákna na výrobu například padáků. Kompozity kombinují vlastnosti více materiálů dohromady. Příkladem můžou být skelná vlákna, která jsou výborný konstrukční materiál, izolant a která v dnešní době nahrazují jiné konstrukční materiály například v automobilovém či leteckém průmyslu, dalším příkladem je kevlar, který chrání lidské životy v neprůstřelných vestách. Poslední kapitola je věnována polovodičům, které změnily svět jako základ chipů do počítačů, aut, telefonů a obecně celé elektroniky.<sup>1</sup>

Toto jsou hlavní odnože pevných materiálů, ve kterých stále dochází k intenzivnímu výzkumu, proto je uvádí v úvodu své knihy. V této práci se budeme zabývat chalkogenidovými skly, které se dají zařadit primárně mezi skla, a své využití nacházejí nejen v optice, ale mají svůj potenciál i v polovodičových technologiích například jako fotorezist.

## 1.2 Pevné látky

Pevné látky jsou skupina látek, kde se mezi jednotlivými atomy nachází chemická vazba, která drží tyto atomy pohromadě v jednom celku. Mezi tyto vazby řadíme iontovou, kovalentní a kovovou vazbu. V některých pevných látkách se podílí i slabé vazebné interakce například Van der Waalsovy síly mezi jednotlivými vrstvami grafitu.<sup>1</sup>

Iontová vazba vzniká mezi atomy s velmi rozdílnou elektronegativitou. Elektrony se delokalizují a vzniká pár opačně nabitých částic, kationu z částice, která ztrácí elektrony a anionu, který elektrony získává. Takto nabité částice jsou drženy navzájem silnými elektrostatickými silami, z tohoto důvodu mají iontové látky obvykle vysoký bod tání. Typickými příklady jsou NaCl nebo MgO.<sup>1</sup>

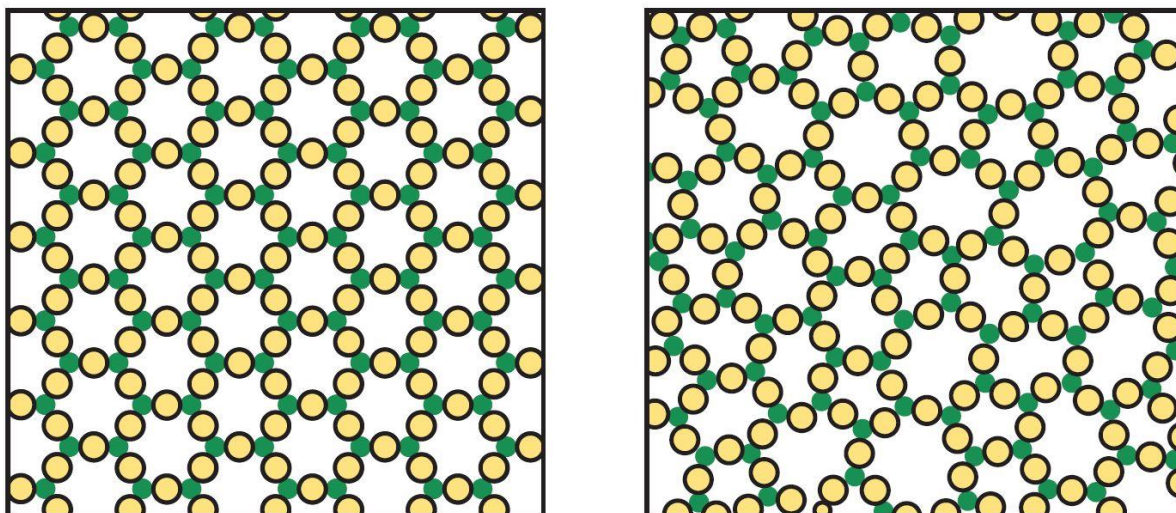
Kovalentní vazba se vyskytuje mezi stejnými atomy nebo atomy s velmi blízkou elektronegativitou. Dochází zde k vytvoření vazby mezi páry valenčních elektronů za účelem doplnění valenční slupky druhého atomu a získání stabilní elektronové konfigurace. V jednom atomu se kovalentní vazby může účastnit více elektronových párů, mluvíme pak o jednoduché, dvojně či trojně vazbě. Kovalentní vazba je slabší než iontová a je typická pro organické sloučeniny, pevné látky s nižším bodem tání než iontové látky a skla včetně těch chalkogenidových.<sup>1 2</sup>

Kovová vazba se nachází u kovů, kde v jejich krystalické mřížce existují zcela delokalizované elektrony, často popisované jako elektronový plyn. Existence pozitivně nabitých atomů a delokalizovaných elektronů sdílených celou mřížkou dává kovům velmi specifické vlastnosti jako je například tepelná vodivost, kujnost, tažnost nebo vedení elektrického proudu. Oproti kovalentní vazbě je kovová vazba slabší, což se projevuje zmíněnou kujností a tažností kovů.<sup>1</sup>

Obecné dělení pevných látek spočívá v určení uspořádanosti jejich krystalické mřížky. Pro krystalické látky s uspořádanou mřížkou v celém objemu, vyjma defektů, hovoříme o plně krystalickém materiálu s uspořádáním na dlouhou vzdálenost. Pokud však existuje uspořádání pouze lokální a na dlouhou vzdálenost se materiál jeví neuspořádaně, mluvíme o uspořádání na krátkou vzdálenost a materiály s touto strukturou nazýváme amorfni. Výjimkou mohou být materiály polykrystalické, které jsou složeny z různých orientací krystalické fáze.

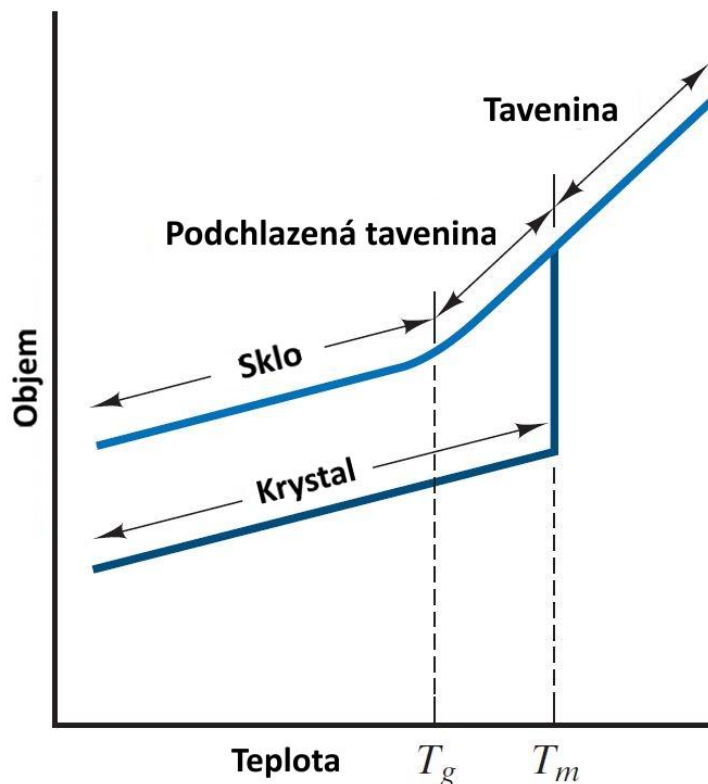
### 1.3 Amorfni materiály

Atomy mají v přírodě tendenci se uspořádat do systému s nejnižší energií, proto tvoří chemické vazby, jak bylo zmíněno výše, pevné látky nabízí propojení více atomů a snížení energie pro všechny z nich. Takto propojené atomy v pevných látkách mají tendenci tvořit krystalické mříže s přesným uspořádáním, které jim dovolí existovat ve stavu s nejnižší energií. Při tání materiálů se tato struktura ztrácí a při jejich tuhnutí má opět snahu vytvořit systém s nejnižší energií. Pokud však nedovolíme systému se uspořádat, je možné připravit materiály s neuspořádanou strukturou, jelikož během tuhnutí taveniny viskozita vzroste rychleji než se systém stačí uspořádat. Této rychlosti chlazení říkáme kritická rychlost a vzniká podchlazená kapalina. Jedná se o metastabilní stav, při kterém je energie uvězněna v neuspořádanosti struktury. Neuspořádanost můžeme popsat jako absolutně neuspořádanou – systém uspořádaný pouze na krátkou vzdálenost, systém, který jeví nepravidelnou periodicitu některých struktur – uspořádanost na střední vzdálenost, nebo s uspořádaností na dlouhou vzdálenost, která má perfektní uspořádání v celém objemu (mimo defekty). Struktury s uspořádáním na pouze krátkou či střední nazýváme amorfni, nekrystalické, nebo skelné. Na obrázku (1) je v levé části znázorněna struktura krystalické látky s uspořádáním na dlouhou vzdálenost, a v pravé části struktura látky amorfni, s uspořádáním na krátkou vzdálenost. <sup>1</sup>



Obrázek 1 Struktury krystalického (vlevo) a amorfního(vpravo) materiálu <sup>1</sup>

Abychom byli schopni připravit amorfní materiál musíme dostatečně rychle chladit taveninu, ze které sklo připravujeme. Skla lze připravit z velké řady sloučenin, od organických látek, polymerů, anorganických sloučenin až po kovy. Některé materiály však vyžadují velmi rychlé chlazení, například kovy. Přesný bod, kdy dochází k měknutí struktury a vzniku neorganizované struktury, respektive teplotu, při které se struktura ustaluje v případě chladnutí, nelze zcela přesně určit. Jedná se o teplotní rozsah, při kterém se tyto změny dějí, a pro vyhodnocení se využívá střední teplota těchto změn. Střed tohoto teplotního rozsahu lze aproximovat z DTA a dilatometrických měření. Této aproximaci říkáme teplota skelného přechodu ( $T_g$ ). Teplota skelného přechodu není materiálovou konstantou, její hodnota záleží například na rychlosti chlazení. Při pomalém chlazení se tedy struktura uspořádá, klesne její objem a vytvoří se krystalická mřížka s uspořádáním na dlouhou vzdálenost, Při rychlém chlazení se struktura nestíhá uspořádat, vzniká podchlazená kapalina, změna objemu je zde minimální a struktura vykazuje uspořádanost na krátkou či střední vzdálenost.<sup>3 1 4</sup> Závislost teploty na objemu s vyznačeným bodem skelného přechodu je na obrázku (2)



Obrázek 2 Závislost objemu na teplotě pro různé rychlosti chlazení<sup>1</sup>

## 1.4 Chalkogenidová skla

### 1.4.1 Obecná charakterizace

Chalkogenidová skla jsou skla obsahující alespoň jeden z prvků 16. skupiny kromě kyslíku (oxidová skla). Jedná se tedy o síru, selen či telur v kombinaci s prvky 14. nebo 15. skupiny jako například arsen, germanium nebo antimon. Tato skla jsou provázána kovalentní vazbou, která je slabší než iontová vazba u oxidových skel na bázi  $\text{SiO}_2$ . Chalkogenidy mohou tvořit heteropolární (As-S, Sb-S) vazby ale i homopolární (As-As, S-S) což jim umožňuje vytvořit provázanou síť i mimo stechiometrická složení. Mají oproti oxidovým sklům výrazně menší šířku zakázaného pásu (1-3 eV), proto je považujeme za polovodiče. Důsledkem tohoto mají výrazně odlišné vlastnosti, například menší tvrdost a mechanické vlastnosti, horší chemická odolnost a stálost oproti oxidovým sklům. Mají však řadu významných vlastností, díky kterým nachází uplatnění v optice i jiných odvětvích, například propustnost pro vlnové délky od 0,6 do 15  $\mu\text{m}$ , vysoký index lomu a mnohdy také fotoindukované změny, díky kterým je lze využít jako materiál s vysokou rozlišovací schopností.<sup>5</sup> Užití nacházejí jako optické prvky pro infračervenou optiku (čočky, okénka, vlákna), difrakční mřížky, antireflexní povlaky a v minulosti také jako paměti (CD, DVD).<sup>6 7 4</sup>

#### 1.4.2 Sklo systému As-S

Skla systému AsS jsou pravděpodobně nejvíce prozkoumaným složením chalkogenidových skel. Z velké části tomu přispívá i široký rozsah sklotvornosti a jednoduchost jejich přípravy. Připravit sklo složení AsS je možné od 4,9% do 46,1% arsenu.<sup>2</sup> Mnohé vlastnosti se množstvím arsenu mění a mění se také rychlost chlazení potřebná k přípravě těchto skel. Se zvyšujícím se množstvím arsenu stabilita skla roste, jako příklad M. Popescu uvádí sklo s obsahem 6% arsenu, které zkrystalizuje za pokojové teploty během jednoho dne, zatímco složení  $As_2S_5$  nemůže být zakrystalizováno temperací vůbec.<sup>8</sup> Složení  $As_2S_5$  (As – 28,6 at.%, S – 71,4 at.%) je velice blízké námi studovanému složení  $As_{30}S_{70}$ , proto pro ně můžeme usuzovat podobné vlastnosti. S rostoucím množstvím arsenu také roste teplota skelného přechodu, pro námi studované složení  $As_{30}S_{70}$  (DTA  $T_g = 132$  °C)<sup>9</sup>, až do stechiometrického složení  $As_2S_3$  (DTA  $T_g = 184$  °C)<sup>2</sup> a další přidavek arsenu opět snižuje teplotu skelného přechodu ( $As_{44,4}S_{65,6}$  DTA  $T_g = 163$  °C)<sup>2</sup>. Optická šířka zakázaného pásu klesá s rostoucím podílem arsenu. Pro složení  $As_{30}S_{70}$  byla experimentálně změřena 2,42 eV a pro stechiometrické složení  $As_2S_3$  bylo 2,32 eV.<sup>10</sup> Index lomu s rostoucím podílem arsenu roste, pro složení  $As_{30}S_{70}$  bylo experimentálně naměřen 2,30<sup>10</sup> a pro stechiometrické složení  $As_2S_3$  2,41<sup>10</sup> (pro 1550 nm), což je potvrzeno matematickým výpočtem v práci<sup>8</sup> s nepatrným rozdílem. Po stechiometrickém složení index lomu s rostoucím množstvím arsenu nepatrně klesá.<sup>8</sup> Struktura skel je tvořena pyramidami  $AsS_{3/2}$ , realgarovými  $As_4S_4$ , v případě nadstechiomerie síry také sirnými řetězci  $S_n$  a sirnými kruhy  $S_8$ . Tyto jednotky jsou ve skle zastoupeny v různých poměrech v závislosti na složení. Chemická odolnost a mechanické vlastnosti se také odvíjí od počtu vazeb As-S kterých počet roste směrem k stechiometrickému složení.<sup>4</sup>

#### 1.4.3 Skla systému As-Sb-S

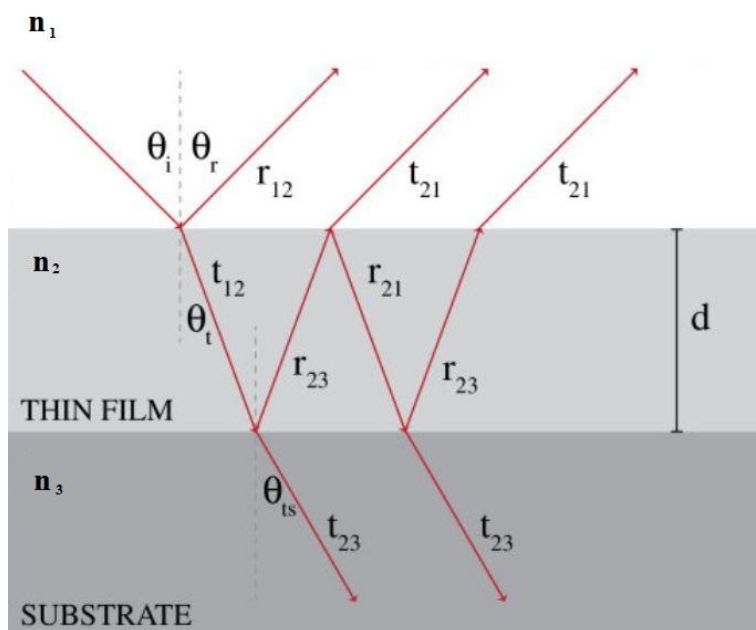
Antimon jako prvek jeví velký potenciál pro uplatnění v chalkogenidových sklech, díky vlastnostem, které skla získávají s tímto prvkem. Velké změny ve vlastnostech jsou zde vzhledem k většímu atomovému poloměru, rozdílné elektronegativitě, ale jak popisuje práce<sup>11</sup> také díky rozdílnému koordinačnímu číslu, jelikož antimon může být i pětivazný. Výsledné vlastnosti složení závisí nejen na množství antimonu, ale i na tom, zda je složení stechiometrické. E. Raghni v práci<sup>11</sup> popisuje růst  $T_g$  při substituci arsenu antimonem v složení  $As_{2(1-x)}Sb_{2x}S_3$  pro  $x = 0-0,8$  z 208 °C na 220°C. Pro velmi blízké složení námi studovaného  $As_{25}Sb_5S_{70}$  je teplota skelného přechodu experimentálně změřena v práci<sup>12</sup>. Zde bylo měřeno DSC metodou složení skla  $As_{27}Sb_6S_{67}$  a teplota skelného přechodu byla v intervalu



130-145°C. Vzhledem k pouze malým rozdílům ve složení můžeme předpokládat teplotu skelného přechodu velice blízko této experimentálně změřené teplotě. Sklotvornost systémů obsahující antimon je však horší než u AsS skel, je vyžadováno prudší chlazení a skla mají tendenci krystalizovat.<sup>13</sup> Optické vlastnosti studoval v osmdesátých letech L. Tichý ve svoji práci, kde pro složení  $(As_2S_3)_x(Sb_2S_3)_{1-x}$  popsal trend poklesu optické šířky zakázaného pásu se zvyšujícím se podílem  $Sb_2S_3$ . Pro čistý  $As_2S_3$  byla 2,3 eV a téměř lineárně klesala na 1,7 eV pro čistý  $Sb_2S_3$ .<sup>14</sup> Studium indexu lomu vrstev s příměsí antimonu se věnoval G.P. Kothiyal, který potvrdil růst indexu lomu s vyšším podílem antimonu ve sklech stechiometrického složení.<sup>15</sup> Vedle indexu lomu se také věnoval mikrotvrdosti, která opět rostla s vyšším poměrem antimonu.<sup>15</sup> Struktura stechiometrických SbS skel je tvořena pyramidickými  $SbS_{2/3}$  strukturami, obdobně jako  $AsS_{2/3}$  v AsS sklech.<sup>16</sup>

## 1.5 Optické vlastnosti a vlastnosti tenkých vrstev

Při studiu optických vlastností tenkých vrstev narážíme na několik významných jevů, kterými se měření tenkých vrstev liší od objemových materiálů. Obecně při dopadu elektromagnetického záření na pevnou látku může docházet ke třem základním jevům a to odrazu (reflexi), pohlcení (absorpci) nebo projití (transmisi). Součtem intenzit světla odraženého, pohlceného a projitého dostaneme intenzitu výchozího paprsku. Při dopadu světla s vlnovou délkou blízkou tloušťce tenké vrstvě s jiným indexem lomu může dojít k fázovému posunu a následné konstruktivní či destruktivní interferenci těchto vln. V praxi má pak intenzita prošlého záření pro vlnové délky při konstruktivní interferenci vyšší intenzitu a délky při destruktivní interferenci nižší intenzitu. Skládání vln je zobrazeno na obrázku (3), vlny  $r_{12}$   $t_{21}$  a  $t_{21}$  mohou být fázově posunuty a podléhat interferencím.



Obrázek 3 Dopad paprsku na rozhraní tenké vrstvy a interference vln <sup>17</sup>

Index lomu ( $n$ ) vrstev je veličina definovaná jako poměr rychlosti šíření elektromagnetické vlny ve vakuu ( $c$ ) s rychlostí šíření vln v jiném médiu ( $v$ ) podle rovnice (1):

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

Úhel lomu na rozhraní je definován Snellovým zákonem rovnice (2):

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

Úhel dopadu na rozhraní je zde  $\sin \alpha$ ,  $\sin \beta$  je pak úhel za rozhraním, a poměr je zde stejný pro rychlost šíření elektromagnetické vlny v daných prostředích, nebo poměru jejich indexu lomu. Index lomu je důležitým parametrem materiálů pro optické účely. Index lomu je spektrálně závislý, závisí tedy na vlnové délce světla, běžně je uváděn pro jednu vlnovou délku, například 1550 nm. <sup>18 8 4</sup>

Další sledovaná veličina je šířka zakázaného pásu. Na šířce zakázaného pásu závisí, jak materiál interaguje se světlem, jestli dojde k transmisi, reflexi či absorpci. Šířka zakázaného pásu dělí materiály na vodiče, polovodiče a izolanty. Tento zakázaný pás (band gap) udává, jakou energii je potřeba dodat elektronům ve valenčním pásu k jejich excitaci do vodivostního pásu. U vodičů se tyto pásy překrývají a není tedy potřeba dodávat energii, u polovodičů se jedná o 3 eV a méně k excitaci těchto elektronů a u izolantů je to více než 3 eV. Materiály s vysokou hodnotou

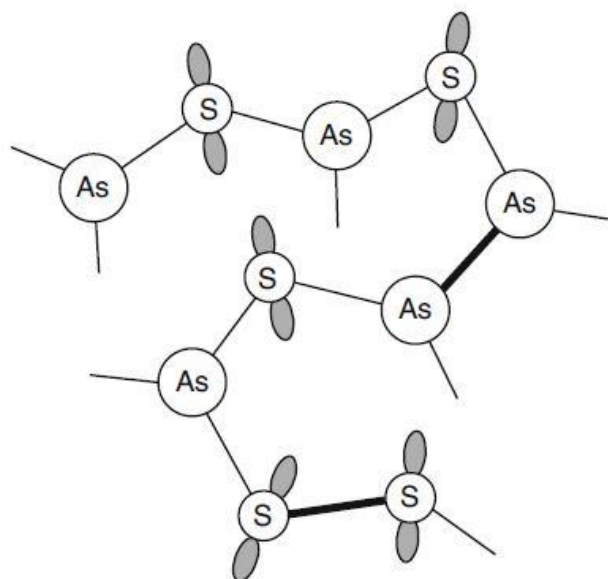
šířky zakázaného pásu jsou propustné pro vlny s nízkou energií (viditelné světlo) například oxidová skla, zatímco nižší hodnoty šířky zakázaného pásu spíše tyto vlny pohlcují a jsou barevné (chalkogenidová skla). Spektrální propustnost je ohraničena krátkovlnnou absorpční hranou (excitace elektronů) a dlouhovlnnou absorpční hranou (vibrace atomů materiálu). Z krátkovlnné absorpční hrany pak určíme optickou šířku zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  například Taucovou metodou.<sup>8 4</sup>

## 1.6 Fotoindukované změny

Fotoindukované změny v chalkogenidových sklech vznikají expozicí skla záření blízko jejich absorpční hraně. Fotoindukované změny jsou pozorovány zejména v tenkých vrstvách připravených vakuovým napařením či napařováním (z angličtiny - sputtering).<sup>19</sup> Slabší fotoindukované změny lze pozorovat i ve vrstvách připravených metodou spin-coating<sup>20</sup>, ale i v objemových sklech.<sup>21</sup> Pozorované fotoindukované změny v chalkogenidových sklech zahrnují změny hustoty<sup>22</sup>, změny v chemické odolnosti<sup>23</sup>, difúze kovů ve struktuře<sup>24 25</sup>, změny elektrických vlastností<sup>26</sup>, změny optických vlastností<sup>27</sup>, fotokrystalizace, fotopolymerace a rozklad vyvolaný expozicí.<sup>28</sup> Některé změny pak lze opakovanou temperací navrátit do původního stavu, tyto změny nazýváme reverzibilní, změny nevratné pak ireverzibilní.<sup>19</sup>

### 1.6.1 Fotopolymerizace

Struktura čerstvě připravených tenkých vrstev metodou vakuového napaření nebo napařování procházejí během depozice fragmentací<sup>29 30</sup>, tato fragmentace se projeví existencí homopolárních vazeb, přestože jsou energeticky nevýhodné. V literatuře jsou tyto vazby nazývány „špatné“ (wrong bond). Jedná se o homopolární vazby As-As, S-S a další. Typickým příkladem struktur obsahující tyto vazby jsou klastry realgaru  $As_4S_4$ , které se nepodílí na polymerní struktuře, kruhy síry  $S_8$  nebo sírné řetězce  $S_n$ . V případě exponování zářením o kratší vlnové délce než je krátkovlnná absorpční hrana, dochází k absorpci záření, rozpadu těchto vazeb a vytvoření více stabilních heteropolárních vazeb As-S.<sup>4 31</sup> Vznik heteropolárních vazeb je provázen vytvořením polymerních pyramid  $AsS_{3/2}$ , které provazují strukturu. Struktura těchto skel se pak blíží struktuře objemového skla.<sup>20</sup> Fotopolymerizace pro některá složení skel může zvýšit hustotu vrstvy až o 1 %, zvýšit mechanickou pevnost až o 20% a dramaticky zvýšit chemickou odolnost.<sup>4</sup> Opačný jev byl pozorován v práci<sup>9</sup> na vrstvách připravených metodou spin-coating. Vrstvy po expozici měly nižší chemickou odolnost a větší luminiscenci pravděpodobně díky defektům a nečistotám ve struktuře. Homopolární (špatné) vazby ve struktuře jsou zobrazeny na obrázku (4).



Obrázek 4 Struktura chalkogenidového skla  $As_2S_3$  se "špatnými" homopolárními vazbami vyznačenými tučně<sup>4</sup>

#### 1.6.2 Fotoindukované tmavnutí a zesvětlení

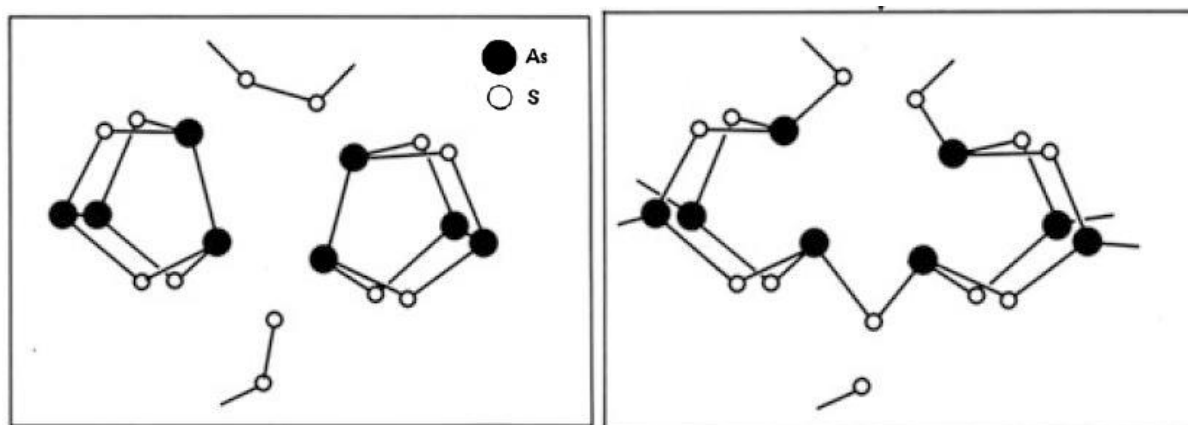
Fotoindukované tmavnutí či světlání je jev, který je pozorovaný pouze u skel, a je dán metastabilitou jejich struktury. Vzniká díky volným ne vazebným elektronovým párům ve struktuře chalkogenidových skel, G. Pfeiffer popisuje eliminaci tohoto jevu dopováním skelné struktury mědi, která mění koordinaci chalkogenů na tetraedrální, kdy zaniká volný elektronový pár a zaniká taktéž tento efekt.<sup>19</sup> Jev je výsledkem pohlcení excitačního záření na volných ne vazebných elektronových párech a otočení tetraedrů okolo jejich As-S vazby<sup>19</sup>. Jedná se o reverzibilní jev, který vzniká při exponování vzorků zářením za absorpční hranou, a lze ho částečně nebo úplně navrátit teplotou.<sup>32</sup> Rozlišujeme fotoindukované tmavnutí, posun krátkovlnné absorpční hrany k vyšším vlnovým délkám nebo k fotoindukovanému zesvětlení, posun krátkovlnné absorpční hrany k nižším vlnovým délkám. Tyto změny jsou doprovázeny okem viditelnou změnou barvy, pokud se krátkovlnná absorpční hrana nachází ve viditelné složce spektra, odtud pochází název tmavnutí či světlání. S posunem krátkovlnné absorpční hrany se mění šířka zakázaného pásu a díky provázanosti s indexem lomu se kvantitativně mění i index lomu materiálu.<sup>4</sup>

## 1.7 Změny vyvolané teplotou

Obdobně jako fotoindukované jevy, můžeme sledovat několik změn v tenkých vrstvách chalcogenidových skel, vyvolaných pouhou teplotou. Tyto změny jsou sledovány především u vrstev připravených metodou spin-coating (odpaření organických reziduí) a u vrstev připravených vakuovým napařením, či naprašováním. Fotoindukované změny souvisí s těmi vyvolanými teplotou, jelikož při absorpci excitačního záření dochází často k lokálnímu zahřátí vzorků, proto jsou některé jevy obdobné.<sup>4</sup>

### 1.7.1 Relaxace struktury a polymerizace

Skla jsou termodynamicky nevyvážený systém, díky jejich neuspořádané struktuře vlivem chlazení během jejich přípravy. Tvorba krystalické mřížky je termodynamicky mnohem výhodnější, proto při pomalém chlazení má většina chalcogenidových skel sklon ke krystalizaci. Obdobně dochází k relaxaci struktury během teploty vrstev pod bodem skelného přechodu těchto skel. Vrstvy čerstvě připravené metodami vakuového napaření, naprašování i metodou spin-coating vykazují zvýšené množství homopolárních vazeb a nepolymerních struktur (viz kapitola 1.6.1). Teplotou pak dochází k eliminaci těchto homopolárních vazeb a tvorbě provázané polymerní sítě. Výsledkem polymerizace je změna vlastností obdobná jako u fotopolymerizace.<sup>4</sup> Některé fotoindukované změny mohou být eliminovány teplotou díky navrácení struktury do termodynamicky výhodnějšího stavu, například otáčení tetraedrů okolo As-S vazby při fotoindukovaném tmavnutí.<sup>19</sup> Struktura skla před a po polymeraci je na obrázku (5).



Obrázek 5 Nezpolymerovaná struktura s  $As_4S_4$  klastry (v levo) a zpolymerovaná struktura (vpravo)<sup>4</sup>

### 1.7.2 Rozklad organických reziduí

Rozklad organických reziduí je jev pozorovaný výhradně u vrstev připravených z roztoku skel, pro které je nejvíce rozšířena metoda spin-coating. Princip metody bude popsán v kapitole 1.8.2. Při přípravě vrstev touto metodou zůstávají ve vrstvě zbytky rozpouštědla použitého na rozpuštění skla. Teplota vzorků pak uvolňuje nevázané rozpouštědlo. Rozpouštědla běžně používaná pro přípravu vrstev metodou spin-coating mají nižší bod varu, než je teplota skelného přechodu pro většinu běžně užívaných složení skel, proto lze vrstvy teplotou zbavovat rozpouštědla. Pro sklo složení  $As_2S_3$  připraveného z propylaminu dochází během teploty ke unikům dvou plynů. Mezi 50-120 °C dochází k odpaření volného propylaminu doprovázeného 4% poklesem hmotnosti a při teplotě nad 150 °C dochází k uvolnění  $H_2S$  ze struktur  $As_2S_{3-x}H_{2x}$ , které jsou doprovázeny 2,3 % poklesem hmotnosti.<sup>5</sup> Rozpouštědlo ve vrstvách zhoršuje optické vlastnosti (pokles indexu lomu, růst šířky zakázaného pásu), chemické vlastnosti (nižší chemické odolnost) a hustotu vrstvy. Eliminací rozpouštědla pod teplotou skelného přechodu lze pak tyto vlastnosti zlepšit a přiblížit je tak vlastnostem objemového skla.

5 9 33

## 1.8 Metody přípravy vzorků

### 1.8.1 Objemové sklo

Objemové sklo se zpravidla připravuje metodou prudkého ochlazení taveniny, z angličtiny „melt quenching“. Avšak není to jediný způsob přípravy objemového skla, Jean-Luc Adam popisuje ve své práci přípravu objemových optických prvků pomocí metody SPS – spark plasma sintering (sintrování plasmovým výbojem).<sup>34</sup> Příprava z taveniny je však preferována díky své jednoduchosti a nenáročnosti na zařízení k jejich přípravě.<sup>6</sup>

Melt quenching metoda spočívá v prudkém chlazení taveniny, avšak samotný proces není zdaleka tak jednoduchý. Při přípravě taveniny se využívá vysoce čistých elementárních prvků, často polovodičové, nebo i vyšší kvality. Chalkogenidová skla, stejně jako řada prvků, z nichž se připravují, mají na vzduchu tendenci oxidovat se vzdušným kyslíkem nebo hydrolyzovat vzdušnou vlhkostí, zvláště za vyšších teplot<sup>8</sup> a mají vysokou tenzi par při těchto teplotách. Díky těmto vlastnostem je nelze připravovat na vzduchu, využívá se proto křemenných ampulí, které se evakuují před jejich zatavením. Volba ampulí z křemene má také několik důvodů, křemenné sklo nereaguje s chalkogenidy ani při vysokých teplotách, tím nám zachovává čistotu připraveného skla. Důležitou výhodou je nízká tepelná roztažnost, díky které můžeme ampuli s taveninou prudce chladit, aniž by došlo k porušení ampule. Prvky, ze kterých

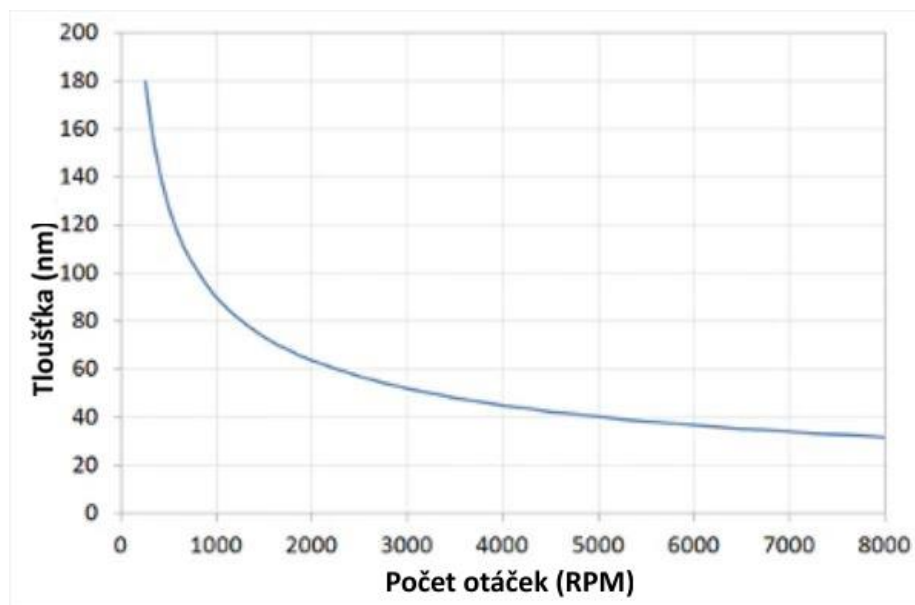
se skla připravují, mají často teplotu tání pod 1000 °C<sup>35</sup>, proto lze k jejich přípravě využít standardní odporové pece. Sklo se peče při vysokých teplotách několik hodin, v některých případech i dní, je dbán důraz na pomalé zvyšování teploty z důvodu bezpečnosti, ale také rovnoměrnosti tavení vstupních prvků. K mísení roztavených prvků se v případě trubicových pecí využívá naklánění pece. Po protavení při maximální teplotě následuje prudké ochlazení ampule, například vhozením žhavé ampule do vody. Prudké ochlazení zde brání krystalizaci a vzniká amorfní struktura. Takto prudké ochlazení je v křemenných ampulích možné díky velmi nízké teplotní roztažnosti křemenného skla.<sup>36</sup>



Obrázek 6 Foto objemového skla systému AsSeS

### 1.8.2 Spin-coating

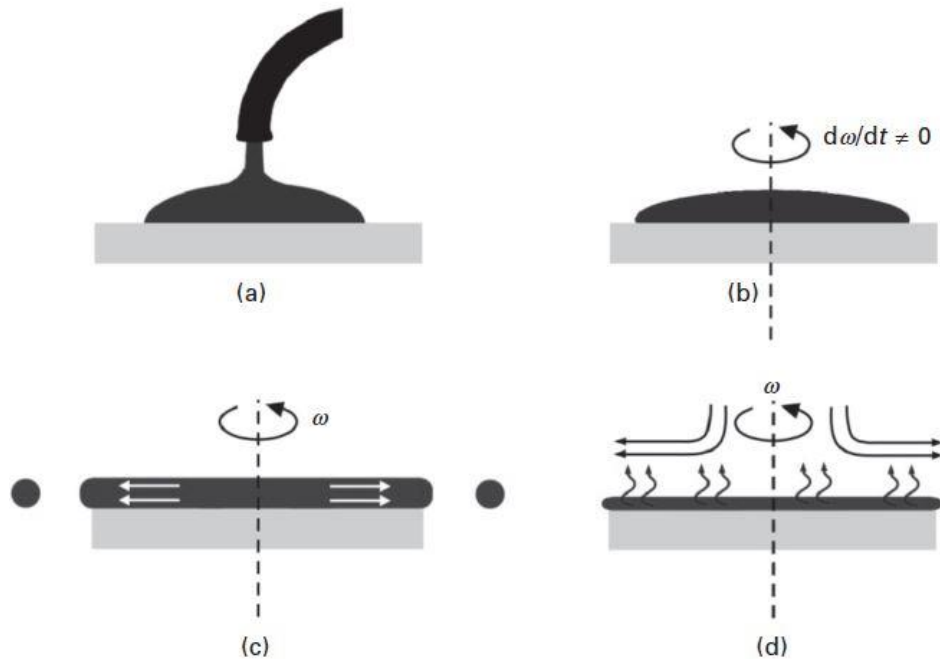
Metoda spin-coating je velmi jednoduchou metodou, jak připravit tenké vrstvy látek rozpustných v těkavých rozpouštědlech. Jednoduchost této techniky dovoluje připravit tenké vrstvy na substráty velkých rozměrů bez nutnosti vakua a je nenáročná na techniku, avšak vrstvy nemusí být kvalitní díky zbytkovému rozpouštědлу ve vrstvách. V první řadě je nutno zvolit substrát, který bude následně rotován. Substráty bývají v přístrojích uchyceny vakuovým držákem, který následně rotuje. Jako substráty lze použít téměř jakýkoliv rovný materiál, ať už se jedná o mikroskopická skla, či křemíkové desky v případě fotolitografie. Již při výběru substrátu je nutné brát v potaz jeho smáčivost s naším roztokem, protože smáčivost ovlivňuje tloušťku a homogenitu výsledné vrstvy. Před samotným procesem nanášení vrstvy je důležité připravit vhodný roztok požadovaného materiálu v těkavém rozpouštědle. Výběr rozpouštědla je klíčový, protože jeho viskozita a těkavost jsou faktory ovlivňující tloušťku výsledné vrstvy. Dalšími faktory ovlivňující výslednou tloušťku vrstvy je rychlost a délka rotace, které můžeme ovlivnit nastavením přístroje. Závislost tloušťky na rychlosti rotace je na obrázku (7).



Obrázek 7 Příklad závislosti tloušťky vrstvy na počtu otáček<sup>37</sup>

Po nanesení roztoku na rotující substrát se přebytečný roztok odstředivou silou rozstříkne a dojde k vyrovnaní vrstvy další rotací. V následujících momentech se začne odpařovat rozpouštědlo a tvoří se homogenní vrstva. Odpařování rozpouštědla je možno podpořit prouděním vzduchu nebo inertního plynu v průběhu rotace.<sup>38 37</sup> Jednoduchost této metody s sebou nese jisté nevýhody a to je přítomnost rozpouštědla volného i vázaného ve výsledné vrstvě, například butylamin a AAAS (z angličtiny alkyl amonium arsenic sulfide) soli ve vrstvách systému AsS jak je popsáno v práci<sup>9</sup>. Proto se čerstvě připravené vrstvy stabilizují při teplotách okolo bodu varu těkavého rozpouštědla, aby došlo alespoň k částečnému odpaření nevázaného rozpouštědla a polymerizaci vrstvy. Průběh samotného procesu nanesení je zobrazen na obrázku (8).<sup>29</sup>



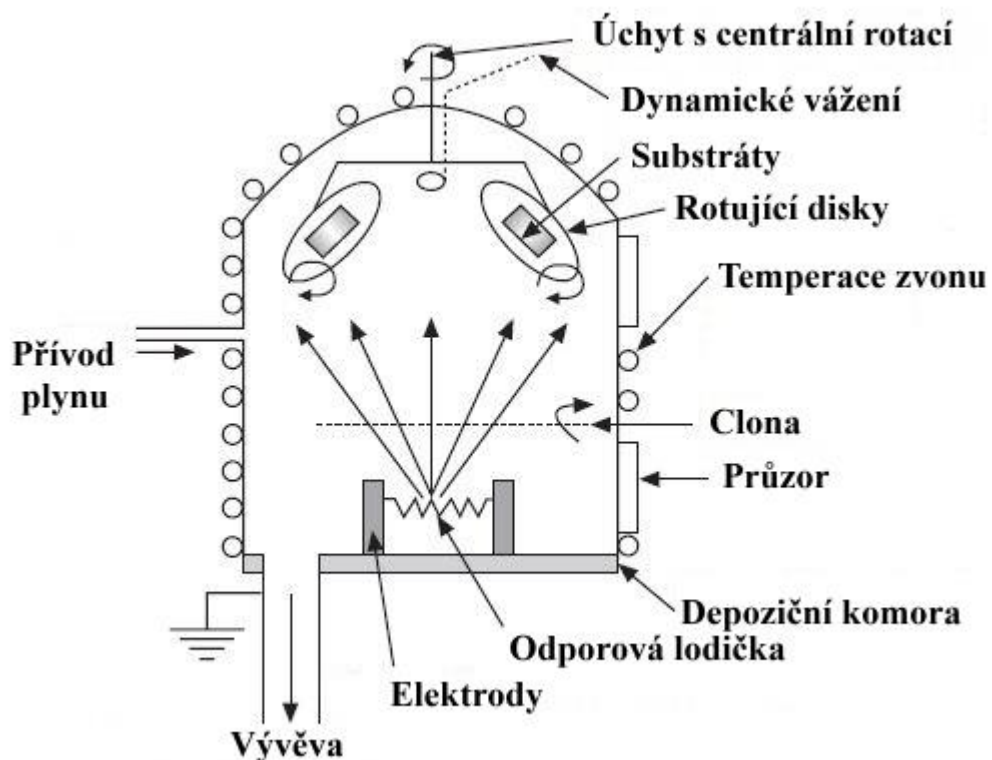


Obrázek 8 Proces depozice tenké vrstvy metodou spin-coating a) nanesení roztoku b) rotace substrátu c) odstředění přebytečného roztoku a formace tenké vrstvy d) odpaření rozpouštědla <sup>39</sup>

### 1.8.3 Vakuové napařování

Metoda vakuového napařování spočívá v odpaření žádaného materiálu, a jeho následné redepozici na substrát či předmět, na který chceme nanést tenkou vrstvu. Jedná se o metodu, která dokáže nanést vrstvy na rovné substráty i členité předměty, má výbornou reprodukovatelnost a připravené vrstvy mají dobré vlastnosti a homogenitu. Metoda vakuového napařování je jedna z nejstarších metod nanášení tenkých vrstev, s počátkem u konce 19 století.<sup>40</sup> a je široce využívána v průmyslu i v laboratořích. Běžně se využívá k pokovování (Au, Ag, Al a další), k přípravě antireflexních vrstev, ale i k přípravě optických elementů. Princip spočívá v odpaření materiálu ve vakuové komoře pod vakuem alespoň  $10^{-3}$  Pa. Atomy ve vysokém vakuu putují přímočaře, dokud nenarazí do jiného atomu, toto označujeme jako střední volnou dráhu. Aby docházelo k rovnoměrnému nanesení při odpařování potřebujeme střední volnou dráhu dlouhou alespoň na velikost vakuové komory a pro lepší homogenitu vrstvy i podstatně delší. Pro  $10^{-4}$  Pa uvádí <sup>38</sup> střední volnou dráhu částice o průměru 0,3 nm až 100 m. Pro dosažení potřebného vakua se běžně využívá kombinace rotační a difúzní vývěvy, pro vyšší vakua lze využít turbomolekulární vývěvu. Po dosažení potřebného vakua je zapotřebí odpařit materiál, který se snažíme nanést na substrát. Díky vysokému vakuu většina materiálu značně téká, a některé ani neprochází tekutou fází a odpaří se. Jako zdroj energie, potřebné k odpaření, je běžně používán odporový ohřev. Při velmi nízkých tlacích a vysokých teplotách většina materiálů jednoduše taje, proto je zapotřebí odporové lodičky vyrábět z materiálů, které

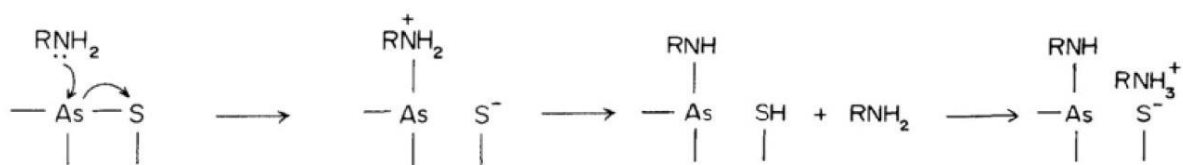
odolávají těmto podmínkám. Mezi takové materiály řadíme korund, Mo, nebo W. Jako jiné zdroje energie k odpaření materiálu používáme laserový výboj, elektronový paprsek, nebo obloukový výboj. Vlastnosti výsledné vrstvy lze ovlivnit několika způsoby během její depozice. Tloušťku můžeme ovlivnit ukončením napařování při požadované tloušťce zjištěné diferenčním vážením. V komoře je umístěn krystal, který vibruje s přesně danou frekvencí, tato frekvence se mění v průběhu napařování materiálu na krystal a frekvence je přepočítána na množství napařeného materiálu. Pro ukončení napaření lze přesně odvážit množství materiálu, přerušit přívod proudu do nosiče, nebo využít stínítko, které po dosažení požadované tloušťky zastíní lodičku a zabrání parám přístup k substrátům. Při distribuci materiálu na rovný substrát z bodového zdroje dochází k nehomogenitě tloušťky napařeného materiálu. Tento problém lze řešit rotací substrátu okolo jedné nebo více os. Pokud napařujeme vícesložkový materiál, může dojít k odpaření jedné složky přednostně kvůli rozdílnému bodu tání, v tomto případě využíváme flash-napařování, při kterém je materiál v podobě prášku sypán na rozžhavený element a dochází napařování po částech. Mezi pokročilejší metody napařování řadíme například MBE – molecular beam epitaxy, neboli epitaxe molekulovým svazkem.<sup>38 36</sup> Na obrázku (9) je schéma konvenční vakuové napařovačky s planetární rotací a odporovým ohřevem.



Obrázek 9 Popsané schéma napařovací aparatury<sup>38</sup>

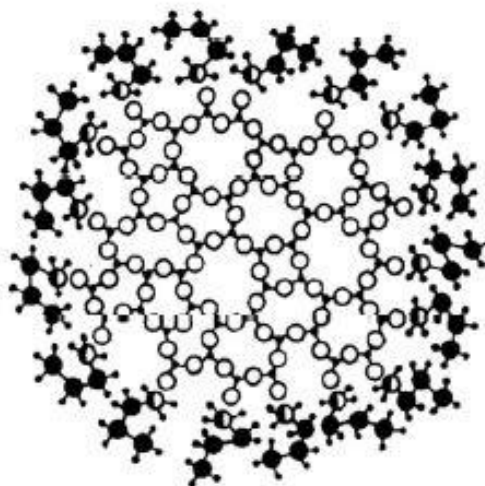
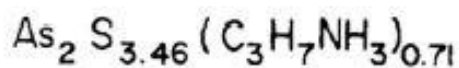
## 1.9 Mechanismy rozpouštění chalkogenidových skel

Důležitým parametrem pro tuto práci je chemická odolnost připravených chalkogenidových skel. Rozpouštění těchto skel ovlivňuje jejich přípravu a potenciálně i jejich využití. Chalkogenidová skla jsou rozpouštěna v zásaditých rozpouštědlech. Běžně užívané jsou aminy, zejména pak n-butylamin (BA), etylendiamin (EDA) nebo propylamin (PA), ale jejich chemická odolnost je měřena také v silných hydroxidech alkalických kovů. Pro přípravu roztoků velmi odolných skel se využívá například hydrazin.<sup>41 42</sup> Pro účely této práce se budeme zabývat především butylaminem. Při rozpouštění chalkogenidových skel systému AsS v aminech dochází k napadání vazeb As-S ale i homopolárních vazeb S-S, As-As u nestechiometrických složení skel s nadbytkem síry. Vazby As-S v n-butylaminu či propylaminu jsou napadeny alkyl-amoniovou skupinou rozpouštědla RNH<sub>2</sub> a dochází k nukleofilní substituci na atomu síry, rovnice je uvedena v obrázku (10).<sup>43</sup>



Obrázek 10 Mechanismus rozpadu As-S vazby<sup>43</sup>

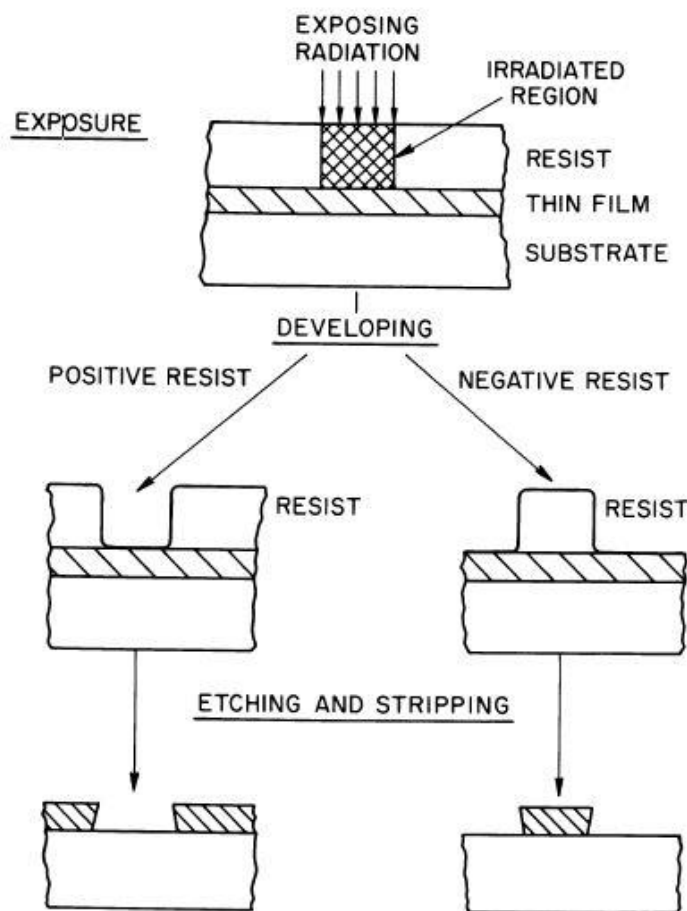
Dalšími skupinami se pak vyrovná náboj na atomu síry a dochází k terminaci. Tento proces probíhá především v místech výskytu povrchových defektů a dochází k fragmentaci skla a obklopení jednotlivých fragmentů – klastrů (z angličtiny cluster) s velikostí 2-10 nm.<sup>31 44</sup> Velikost jednotlivých klastrů lze ovlivnit koncentrací rozpouštědla.<sup>45</sup> Slupka tvořená alkyl-amoniovými solemi je polární a podporuje tak jejich rozpustnost v polárních rozpouštědlech. Příklad takového klastu je uveden na obrázku (11).



Obrázek 11 Schéma klastru AsS obklopeného alkyl-aminovou slupkou<sup>43</sup>

V případě nestechiometrických složení dochází přednostně k reakci na homopolárních vazbách S-S, jelikož zde aminy v aprotickém rozpouštědlu rozpouští nadstechiometrickou síru, vytváří další volné sírové radikály a působí katalycky na rozpouštění další síry. Tento proces probíhá mnohem rychleji než výše zmíněný mechanismus a jeho rychlost závisí na množství síry ve vrstvě.<sup>44</sup> Po odpaření rozpouštědla pak vznikají ve vrstvách AAAS soli.<sup>33</sup>

Jak bylo zmíněno v kapitole 1.6 a 1.7 o fotoindukovaných změnách a změnách vyvolaných teplotami, exponováním či temperováním čerstvě připravených vrstev lze zpolymerizovat vrstvu a snížit množství „špatných“ homopolárních vazeb, což dramaticky sníží rychlost rozpouštění těchto vrstev. Selektivním exponováním, například využitím masky, pak lze dosáhnout lokálně zvýšené odolnosti proti leptání s vysokým rozlišením. Tyto materiály nazýváme fotorezisty. Existují dva typy rezistivity, pozitivní a negativní. U pozitivního fotorezistu se exponovaná část leptá rychleji a u negativního se exponovaná část leptá pomaleji. Proces využití vrstvy jako fotorezistu je na obrázku (12).<sup>46</sup>



Obrázek 12 Schéma pozitivní fotorezistivity (vlevo) a negativní fotorezistivity (vpravo)<sup>46</sup>

## 2 Experimentální část

### 2.1 Příprava objemového skla

Sklo bylo připraveno tavením velmi čistých elementárních prvků v peci, uvnitř křemenné ampule. Vysoce čisté prvky byly naváženy na požadované atomární složení na analytických vahách na celkovou hmotnost 10 g do křemenných ampulí, které byly předem předmyty v lučavce královské. Křemenné ampule s naváženými čistými prvky byly evakuovány a zataveny. Takto připravené ampule byly pečeny postupným zvyšováním teploty na cílovou teplotu 800 °C pro obě složení skel. Po pečení byly ampule vyjmuty z pece a prudce ochlazeny studenou vodou. Ampule byly následně rozbity a sklo opatrně vyjmuto, aby nedošlo ke kontaminaci křemennými střepy. Následně byla provedena EDX analýza jednotlivých složení, čímž bylo ověřeno požadované složení.



Obrázek 13 Foto objemového skla  $As_{25}Sb_{5}S_{70}$  (vlevo) a stejného skla po drcení (vpravo)

### 2.2 Příprava substrátů

Tenké vrstvy obou metod – spincoating i vakuové napaření, byly připraveny na substráty z mikroskopického skla. Mikroskopická skla pro metodu spincoating byla nařezána na třetiny před jejich čištěním, avšak další průběh čištění byl velmi obdobný pro obě metody. Mikroskopická skla pro obě metody byla omyta destilovanou vodou a následně čištěna v ultrazvukové lázni po dobu 20 minut, pro zbavení vzorků mechanických nečistot, především střepů. Po vyjmutí z ultrazvukové lázně byli ponořeny do lučavky královské pro odstranění chemických nečistot a lepší adhezi skla. Substráty byly ponechány v lučavce královské po dobu jedné hodiny. Po vyjmutí z lučavky královské byly substráty opět omyty destilovanou vodou a

domyty v lázni tvořené izopropylalkoholem. Po vyjmutí substrátů pro metodu spin-coating, z izopropylalkoholové lázně, bylo provedeno jejich řádné vysušení pomocí předsušeného stlačeného vzduchu a uschování do doby nanesení vrstev. Substráty pro metodu vakuového napaření byly po vyjmutí z izopropylalkoholové lázně sušeny odstředivou silou na centrifuze.

### 2.2.1 Spincoating

Z obou složení objemových skel byly metodou spin-coating připraveny vzorky na mikroskopické substráty. Pro nanášení vrstev byl nejprve připraven roztok skel v poměru 0,1 g na 1 ml BA. Sklo bylo rozdrčeno do 5 ml lahvičky a pod inertní atmosférou byl přidán BA. Roztok byl následně míchán do rozpuštění pevné fáze. Takto připravený roztok byl pipetován na substráty na přístroji spin-coater SC110 (Best Tools). Před pipetováním samotného roztoku skla byl proveden oplach 100  $\mu$ l PA. Na jednotlivé vzorky bylo pipetováno 100  $\mu$ l roztoku. Substráty byly rotovány rychlostí 3000 otáček za minutu během nanesení roztoku skla. Vzorky byly rotovány 120 sekund včetně akcelerace a nanesení roztoku. Po ukončení rotace byly všechny vzorky stabilizovány na 60 °C po dobu 20 minut.

### 2.2.2 Napařené vrstvy

Vzorky vakuově napařené byly připraveny odpařením objemového skla pod vakuem na substráty z mikroskopického skla. Substráty byly umístěny na rotační planety, které byly následně uchyceny do zvonu napařovací komory. Přístroj pro přípravu tenkých vrstev byl UP-858 (Tesla) s planetárním uchycením substrátů a jejich rotací kolem dvou os. Před úplnou evakuací zvonu bylo provedeno čištění substrátů a zvonu samotného plazmovým výbojem. Odpaření objemového skla proběhlo pod vakuem  $10^{-4}$  Pa na molybdenové lodičce, která byla odporově zahřívána. Pro regulaci tloušťky vrstev byla použita metoda dynamického vážení během samotného napařování přístrojem STM-2 (IMFICON). Po dokončení napařování byly tenké vrstvy ponechány k relaxaci pod vakuem a následně vyndány ze zvonu po tmě tak, aby nedošlo k nechtěné expozici.

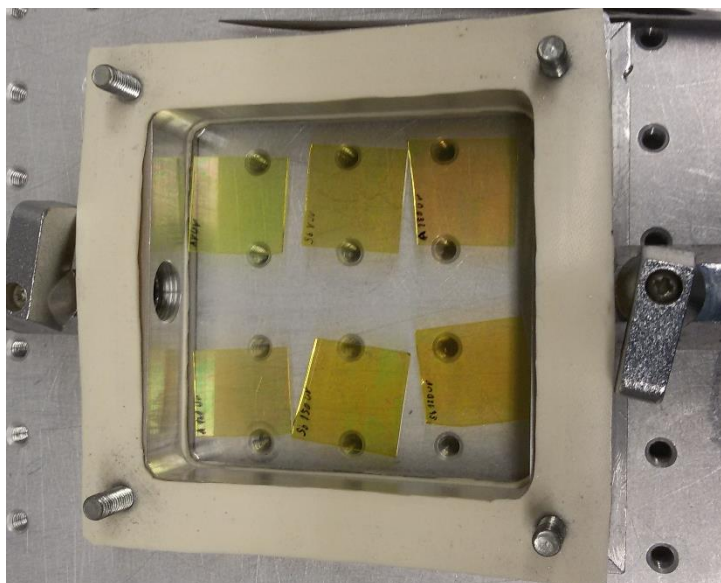
## 2.3 Temperace a exponování vzorků

### 2.3.1 Temperace

Vzorky byly temperovány na teploty 75, 90, 105, 120, 135 a 150 °C. Temperace byla provedena v duralové cele na temperačním stolku. Cely byly kalibrovány pomocí termočlánku tak, aby teploty uvnitř cely odpovídaly přesně hodnotám uvedeným výše, zatímco teplota stolku byla znatelně vyšší. Temperování všech vrstev bylo provedeno pod atmosférou argonu pro zamezení oxidace vzorků. Všechny vzorky byly vystaveny teplotám po dobu jedné hodiny, a poté ponechány k volnému chladnutí uvnitř cely.

### 2.3.2 Exponování

Exponování vzorků bylo provedeno v obdobné cele jako pro temperace. Součástí této cely byla spodní strana vyrobená z polymeru propustného pro UV záření. Vzorky byly položeny do cely vrstvou směrem ke zdroji záření. Cely byla opět naplněna argonem, a položena na zdroj záření, kterým v tomto případě byla trubice emitující UV záření o vlnové délce 365 nm. Exponování všech vzorků bylo opět provedeno po dobu jedné hodiny.



Obrázek 14 Foto vzorků v cele na exponování před uzavřením pod inertní atmosférou

## 2.4 Měření vlastností

### 2.4.1 Tloušťka a optické vlastnosti

Měření tloušťky, indexu lomu a šířky zakázaného pásu proběhlo za pomoci UV-VIS-NIR spektrometru UV3600 (Shimadzu) měřením transmise vzorků v rozsahu 190-2000 nm. Naměřená transmisní spektra byla vyhodnocena pomocí metody popsané v práci<sup>20</sup> založené na modelu tenké vrstvy na transparentním substrátu, kde je závislost indexu lomu parametrizována

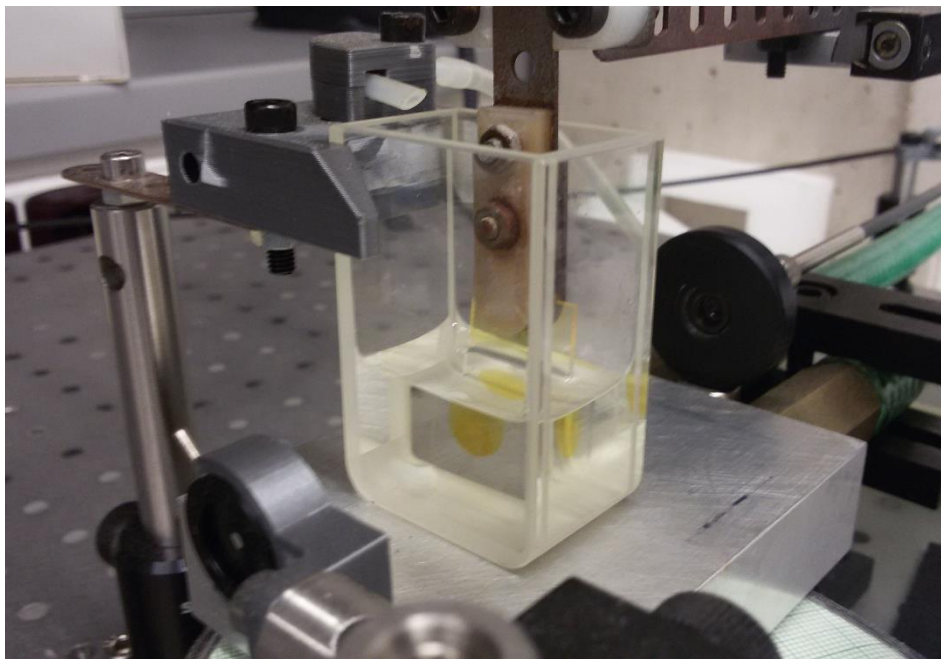


Wemple-DiDomenicovým modelem.<sup>47</sup> Z této metody byla získána spektrální závislost indexu lomu a tloušťka vrstvy. Optická šířka zakázaného pásu byla vyhodnocena Taucovou metodou.<sup>48</sup> Získaná data byla průměrována ze tří různých vzorků se stejnou teplotní historií a rozdíly mezi jednotlivými vzorky byly uvedeny v grafech jako směrodatné odchylky.

Měření napařených vrstev složení  $As_{25}Sb_{5}S_{70}$  optickou elipsometrií proběhlo na spektroskopickém elipsometru s goniometrem (VASE, J.A. Woollam) s rotačním analyzátozem v rozsahu 210-1700 nm. Měřeno bylo 25 otočení se změnou energie fotonu o 0,05 eV pro úhly dopadu 50°, 60° a 70°. Naměřená data byla vyhodnocena softwarem WVASE32 s pomocí UV-VIS-NIR spekter pro jednodušší fitování dat. Jako fit byl použit model Tauc-Lorentzova oscilátoru.

#### 2.4.2 Leptání

Leptání vrstev proběhlo v aparatuře seskládané z křemenné leptací kyvety s magnetickým mícháním a UV-VIS spektrometru EPP2000 (StellarNet), který měří spektra kontinuálně v průběhu leptání. Z naměřených spekter byl vyhodnocen úbytek tloušťky vrstvy v průběhu leptání a celkový čas leptání. Jako leptací lázeň byl použit roztok 0,5% n-butylaminu (BA) v dimetylsulfoxidu (DMSO).



Obrázek 15 Foto leptací aparatury (žlutý kruh v lázni je vzorek)

#### 2.4.3 Měření Ramanových spekter

Měření Ramanových spekter bylo provedeno pomocí spektrometru MultiRAM (Bruker) FT-Raman s 1064nm Nd:Yag laserem jako excitačním zdrojem záření. Měřeno bylo při intenzitách 1-100 mW s průměrováním 64 scanů. Každé spektrum bylo normalizováno podle nejintenzivnějšího pásu a bylo odečteno pozadí. Tenké vrstvy byly měřeny seškrábáním materiálu do držáku na sypké vzorky a objemová skla byla měřena jako celek.

#### 2.4.4 Energiově disperzní rentgenová analýza (EDX)

Složení připravených objemových skel a následná analýza složení jednotlivých vrstev proběhla pomocí elektronového mikroskopu Lyra 3 (Tescan) s analyzátozem Aztec X-Max 20 (Oxford Instruments) pro analýzu vzniklého rentgenového záření. Průměrováno bylo 5 měření o urychlovacím napětí paprsku 5 kV a ploše 200 x 200  $\mu\text{m}$ . Při měření poměru arsenu, síry a antimonu ve vrstvách i objemových sklech byly ostatní přítomné prvky odečteny a zbylé poděleny, tak aby dohromady tvořily 100%. Bylo sledováno také množství dusíku, protože se ve vrstvách nachází ve formě organických reziduí.

### 3 Diskuse výsledků

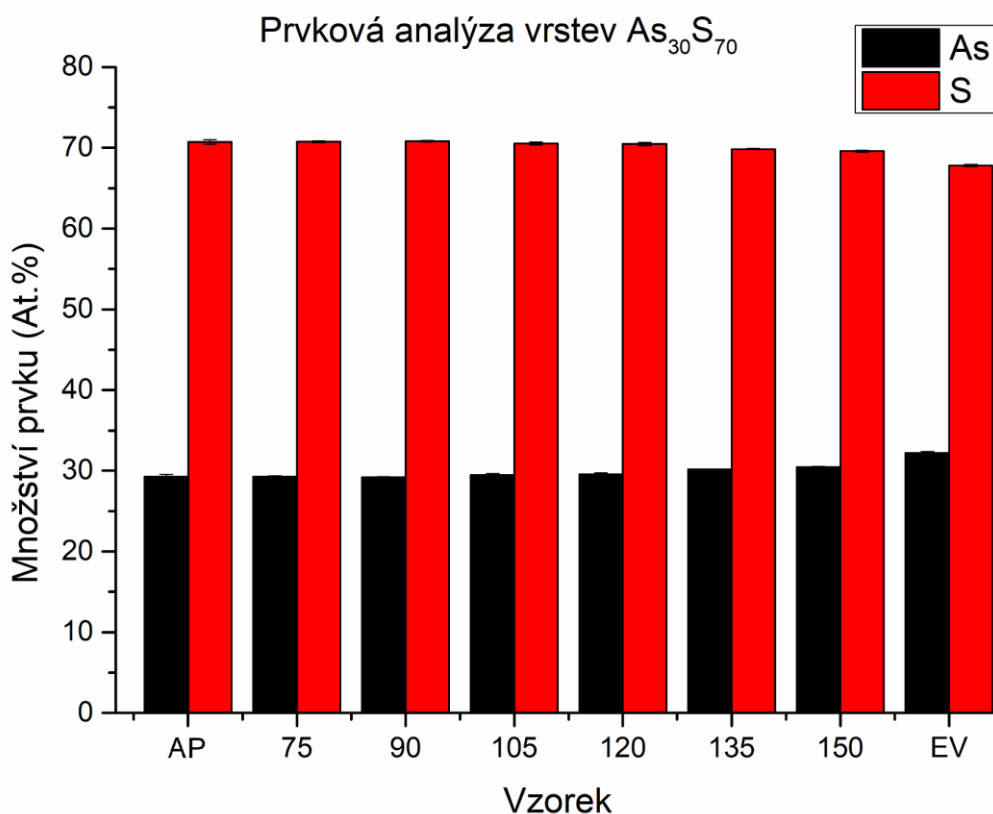
Byla připravena objemová skla složení  $As_{30}S_{70}$  a  $As_{25}Sb_5S_{70}$  metodou chlazení taveniny. Z těchto objemových skel byly následně připraveny tenké vrstvy metodou spin-coating a vakuovým napařením. Byly sledovány rozdíly složení a rozdíly metody přípravy. Sledované parametry vrstev byly složení, struktura, tloušťka, index lomu, šířka zakázaného pásu a chemická odolnost. Následně byly sledovány změny těchto vlastností vyvolané teplotami a expozicí vzorků.

#### 3.1 Příprava vzorků

Objemová skla byla připravena navážením přesného množství čistých prvků v křemenných ampulích a následným tavením s prudkým ochlazením, jak bylo popsáno v kapitole 1.8.1. Po prudkém ochlazení byla objemová skla vyjmuta z ampulí a složení skla bylo přeměřeno energiově disperzivní spektrometrií. Z obou objemových skel byla připravena sada vzorků tenkých vrstev metodou vakuového napaření a druhá sada, kde bylo objemové sklo rozpuštěno v butylaminu a následně metodou spin-coating připraveny tenké vrstvy opět pro obě složení. Obě metody připravily vzorky v optické kvalitě pro obě složení a byly dále testovány jejich jednotlivé vlastnosti po teplotách a expozici UV zářením.

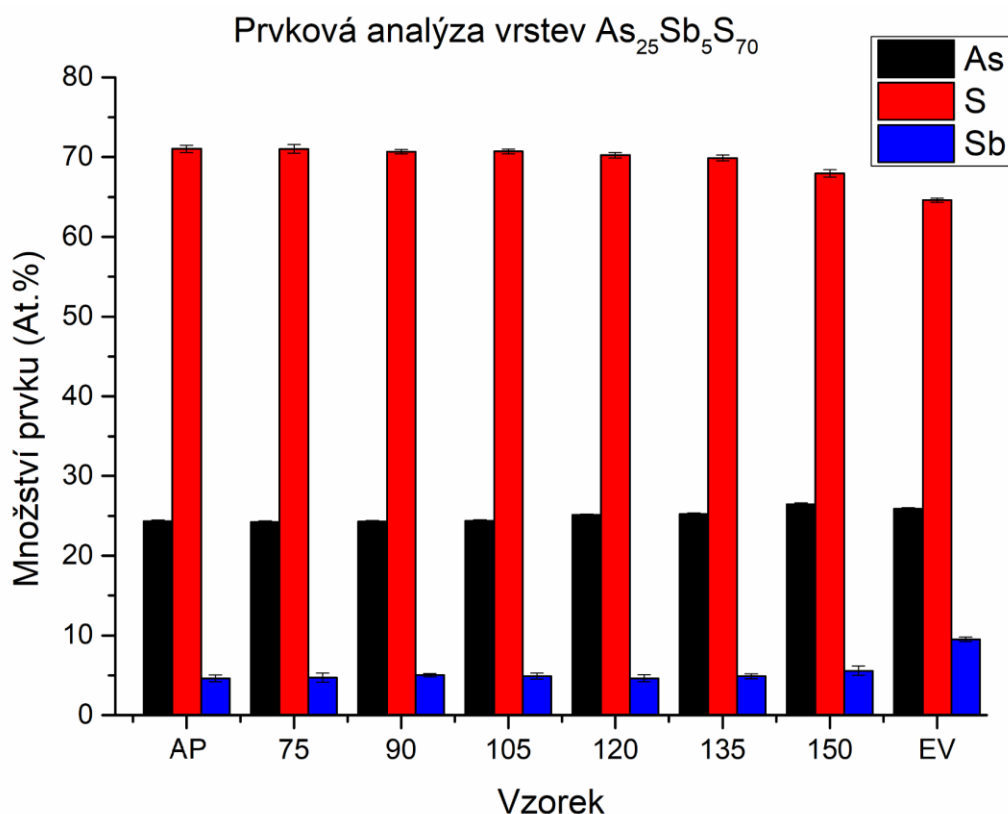
#### 3.2 Prvková analýza vrstev

Vrstvy připravené vakuovým napařením byly energiově disperzní spektroskopii měřeny pouze čerstvě připravené, protože nebyly předpokládány změny ve složení vrstev s teplotami. Pro analýzu složení byly odečteny všechny prvky mimo arsen, síru a antimon a následně bylo jejich množství přepočítáno na 100 at. %, aby byl zjištěn reálný poměr těchto prvků. Pro analýzu odpaření organického rozpouštědla bylo vyneseno množství dusíku na teplotě teploty, jelikož dusík je ve vrstvě přítomen pouze ve formě organického rozpouštědla a lze tedy předpokládat, že množství dusíku ve vrstvě odpovídá množství rozpouštědla a solí rozpouštědla ve vrstvě.



*Graf 1 Graf prvkové analýzy vrstev složení  $As_{30}S_{70}$  připravených metodou spin-coating - AP vrstva čerstvě připravená, 75-150 vrstvy temperované, EV- vrstva čerstvě napařená*

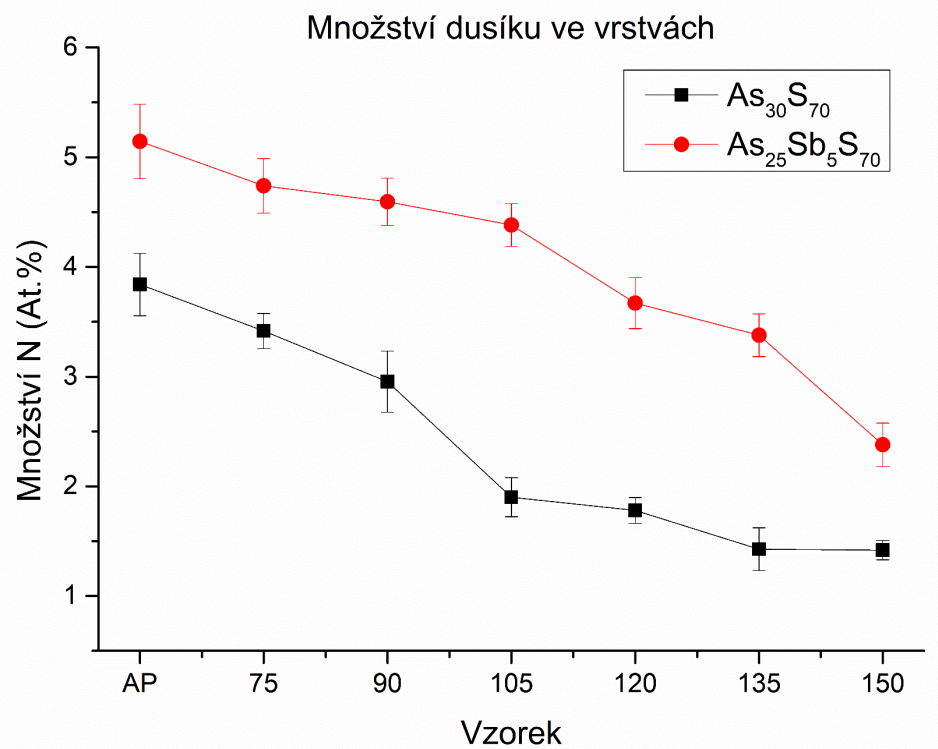
V grafu (1) je vyobrazena prvková analýza pro vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$ . Vrstvy připravené metodou spin-coating se obecně jeví ochuzené o arsen, což je pravděpodobně důsledkem oxidace arsenu a jeho následnému odtěkání během evakuace komory při měření EDX.<sup>20</sup> Při vysokých teplotách temperace dochází k odpaření síry a vrstva začíná být obohacena na arsen. Napařené vrstvy projevily mírný deficit síry.



Graf 2 Graf prvkové analýzy vrstev složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  připravených metodou spin-coating - AP (vrstva čerstvě připravená), 75-150 vrstvy temperované, EV- vrstva čerstvě napařená

Prvková analýza pro složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  je uvedena v grafu (2). Pro vrstvy připravené metodou spin-coating složení obecně odpovídalo objemovému sklu, ale vrstvy se opět jeví lehce ochuzené o arsen, především čerstvě připravené a jejich nízké teploty, což může být opět způsobeno oxidací a následným odtěkáním arsenu stejně jako bylo uvedeno výše. U vyšších teplot teploty se opět projevuje odpaření síry a zvyšuje se tímto podíl arsenu a antimonu. U vrstvy napařené je zde patrný velmi vysoký podíl antimonu, téměř dvojnásobný oproti objemovému sklu.

Analýza množství dusíku ve vrstvách připravených metodou spin-coating vypovídá o odchodu organického rozpouštědla a jeho solí z připravených vrstev s rostoucí teplotou teploty.

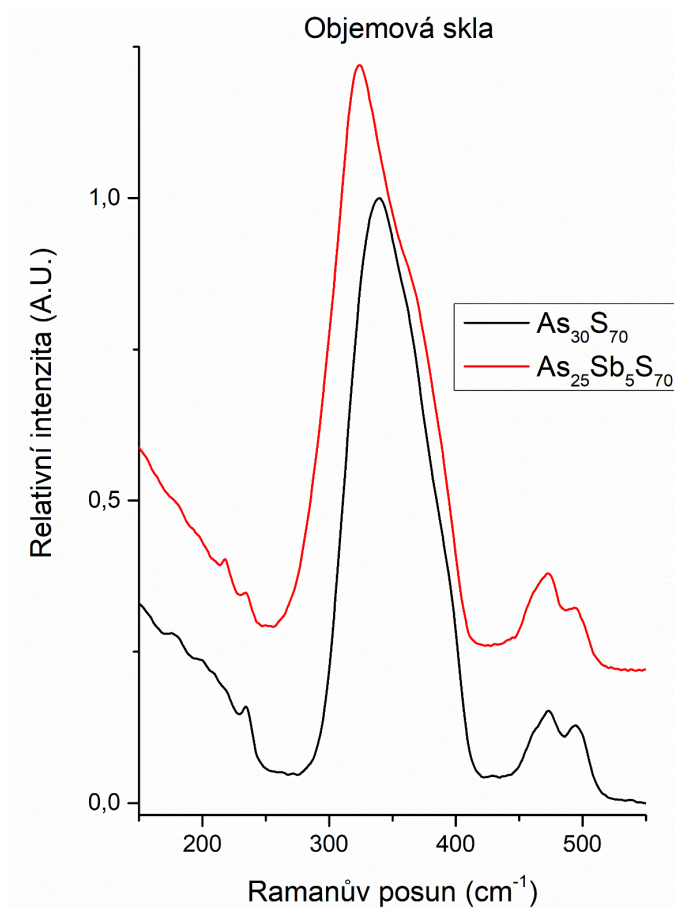


Graf 3 Graf vrstev připravených metodou spin-coating závislosti množství dusíku na teplotě temperace, AP – vrstvy čerstvě připravené

Jak je z grafu (3) patrné, vrstvy s příměsí antimonu obsahují podstatně více dusíku, který odpovídá množstvím organických reziduí ve vrstvách. U složení  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  dochází k výraznému poklesu dusíku mezi vzorky čerstvě připravenými a teplotami do  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , což je následkem odpařování zbytkového rozpouštědla. Mezi teplotami  $90$  a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  dochází k rozkladu solí organického rozpouštědla a následně se množství dusíku ve vrstvě ustaluje.<sup>9</sup> Oproti tomu vrstvy složení  $\text{As}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$  pro nízké teploty temperací jeví pouze mírný pokles dusíku, lze tedy spekulovat, že ve vrstvě je rozpouštědlo přítomno do vyšších teplot temperace. Největší pokles dusíku je patrný až u temperace daleko za teplotou skelného přechodu ( $130\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$  viz kapitola 1.4.3), kdy dochází k rozvolnění struktury a úniku rozpouštědla.

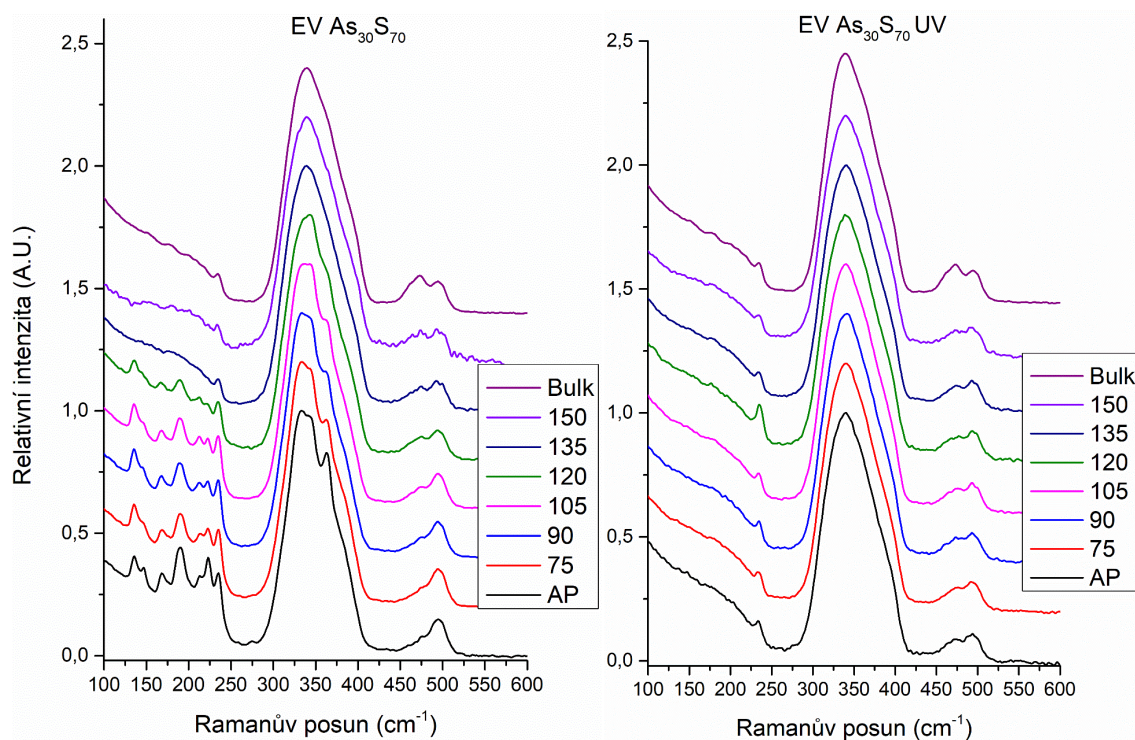
### 3.3 Ramanova spektra

Pomocí Ramanovy spektroskopie byla zkoumána struktura a strukturální změny vzorků po expozici či temperaci. Všechna spektra byla normalizována podle nejintenzivnějšího pásu a bylo odečteno konstantní pozadí. Jednotlivé grafy byly od sebe odsazeny přičtením konstanty.



Graf 4 Ramanova spektra objemových skel

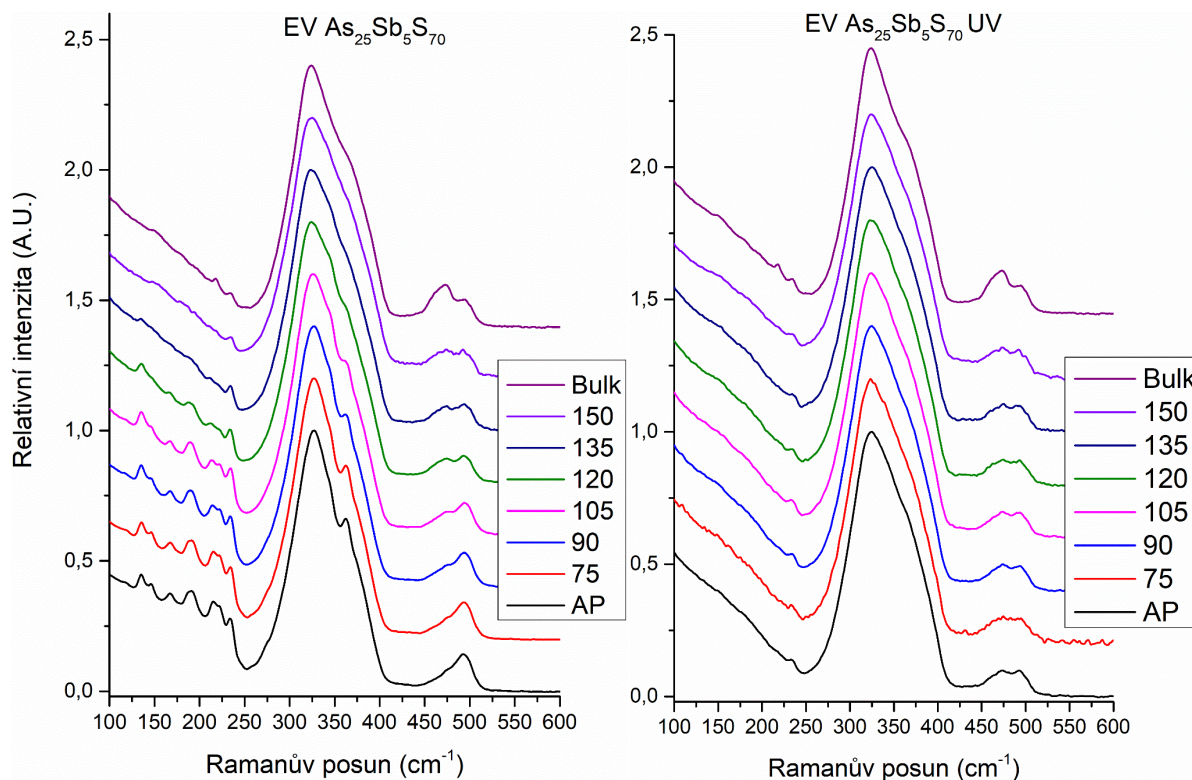
Strukturální rozdíly mezi objemovými skly byly vyneseny do grafu zvlášť. Rozdíly jsou v případě objemových skel způsobeny pouze nahrazením části arsenu antimonem. Nejpatrnější je zde posun nejintenzivnějšího pásu. U složení  $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$  je nejintenzivnější pás při  $345\text{ cm}^{-1}$  který náleží vibracím As-S v pyramidách  $\text{AsS}_{3/2}$ . Střed tohoto pásu je pak zdatelně posunut k nižším hodnotám u složení  $\text{As}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$ . Vibrace strukturálních jednotek antimonu se sírou Sb-S v pyramidických  $\text{SbS}_3$  mají podle <sup>12 49</sup> silný pás při  $290\text{ cm}^{-1}$ . Díky pouze malému zastoupení antimonu ve struktuře tento pás není dominantní, avšak posouvá střed nejintenzivnějšího pásu, který je zde  $324\text{ cm}^{-1}$ . Je zde také patrný mírný pokles intenzity pásu při  $495\text{ cm}^{-1}$ , který náleží homopolárním vazbám S-S v řetězcích síry  $\text{S}_n$  díky větší provázanosti struktury (viz kapitola 1.4.3). Při  $470\text{ cm}^{-1}$  hned vedle řetězců síry se nachází pás pro sírné kruhy  $\text{S}_8$ <sup>33</sup>, které zde jeví pro obě objemová skla stejnou intenzitu. Kruhy síry a její řetězce jsou zde zastoupeny díky nadstechimetrii síry pro obě složení.



Graf 5 Ramanova spektra napařených vrstev složení  $As_{30}S_{70}$  pro teploty 75-150 °C, AP – vrstvy čerstvě připravené, bulk – objemové sklo

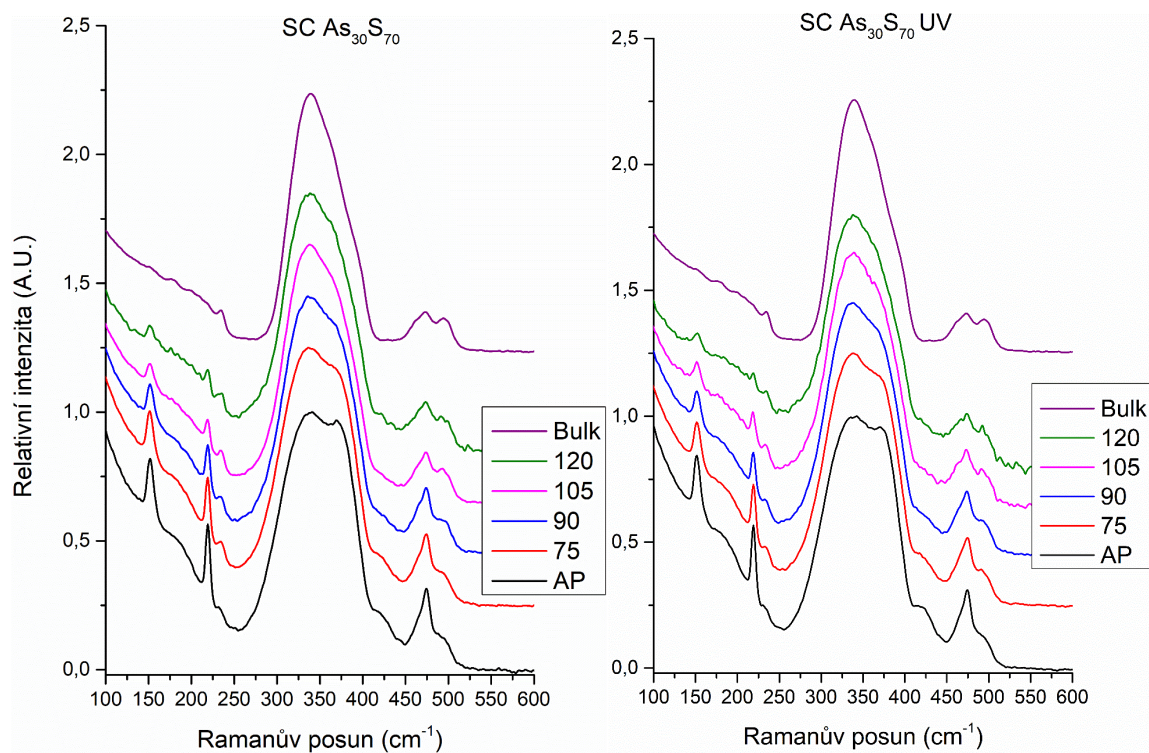
U čerstvě připravených napařených tenkých vrstev složení  $As_{30}S_{70}$  (graf 5) je vidět uprostřed nejintenzivnějšího pásu jeden oddělený pás při  $360\text{ cm}^{-1}$ , který je důsledkem vibrací realgarových struktur  $As_4S_4$ .<sup>33 10 50</sup> Realgarové struktury zde jsou přítomny díky fragmentaci skla na klastry během vakuového napaření. Patrné je i množství pásů mezi 120 a  $250\text{ cm}^{-1}$ . Tyto pásy s posunem 135, 188, 220 a  $236\text{ cm}^{-1}$  jsou výsledkem vibrací homopolárních vazeb As-As či S-S.<sup>20 10 50</sup> Realgarové struktury  $As_4S_4$  i homopolární vazby jsou důsledkem fragmentace struktury při deponování vrstvy a malé zpolymerizovanosti oproti objemovému sklu.<sup>10</sup> Při teplotě vrstev se pásy v intervalu 120 a  $250\text{ cm}^{-1}$  ztrácí a vyhlazují, stejně tak se výrazný pás při  $360\text{ cm}^{-1}$  vyhlazuje do hlavního pásu. Je zde vidět i pokles intenzity pásu sirných řetězců  $S_n$  při  $495\text{ cm}^{-1}$  a struktura se přibližuje struktuře objemového skla. Ve struktuře se tvoří z homopolárních vazeb a realgarových struktur, pyramidy  $AsS_{3/2}$ , můžeme tedy hovořit o polymerizaci vrstvy. V grafu (5) vpravo jsou vyobrazeny Ramanova spektra pro vzorky exponované UV zářením. Již u čerstvě připravených vzorků nejsou patrné pásy v rozsahu  $120\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ , ani jiné změny popsané pro předcházející graf. Expozice UV zářením působí velmi obdobně jako temperace vrstev, dochází zde k rozsáhlé polymerizaci, aniž by bylo nutno vzorky temperovat. Temperace vrstev zde předcházela expozici, ale jak je z grafu patrné předcházející temperace neměla vliv na výsledné vrstvy, expozice tedy ovlivnila výslednou strukturu více než temperace.





Graf 6 Ramanova spektra napařených vrstev složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  pro teploty 75-150 °C, AP – vrstvy čerstvě připravené, bulk – objemové sklo

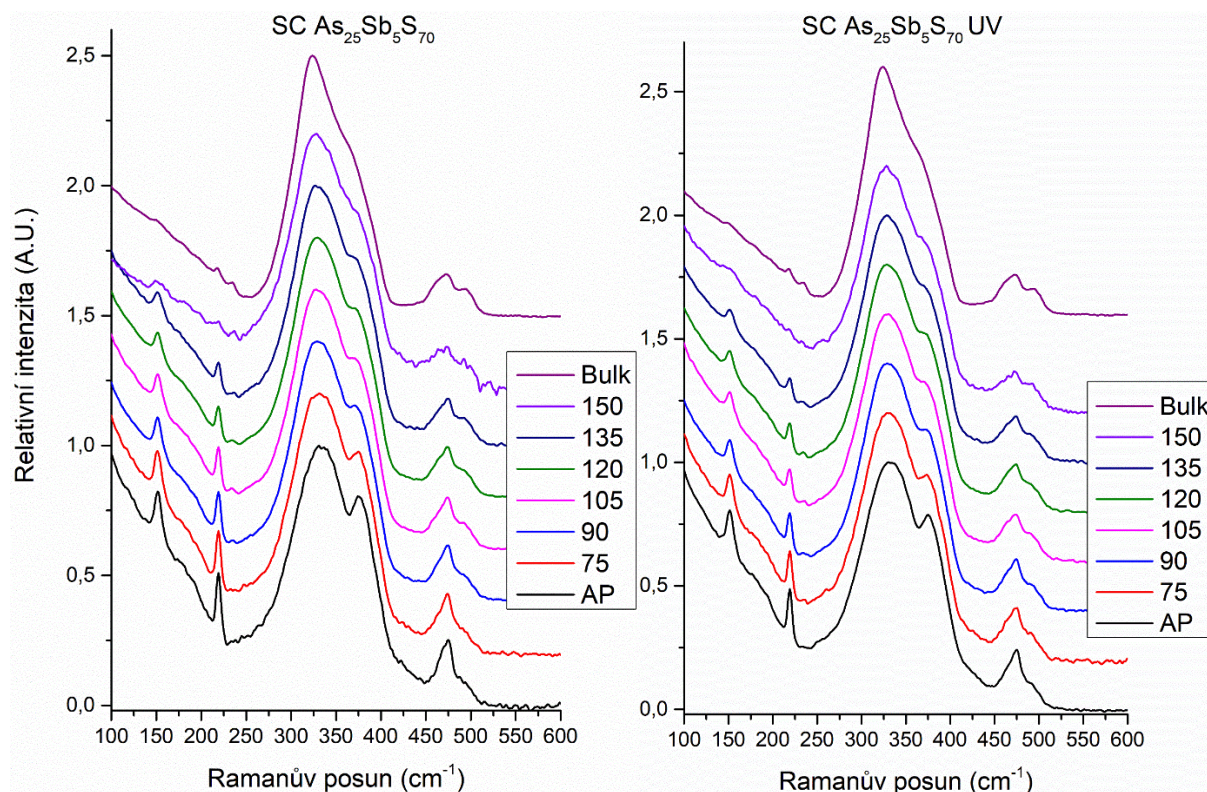
Pro složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  připravené vakuovým napařením vypadala Ramanova spektra velmi obdobně jako pro napařené vrstvy skla složení  $As_{30}S_{70}$ . Největší rozdíl je zde posun nejintenzivnějšího pásu od  $345\text{ cm}^{-1}$  k  $324\text{ cm}^{-1}$  jako u objemových skel. Posun tohoto pásu je způsoben vibracemi  $SbS_3$  pyramidami při  $290\text{ cm}^{-1}$ , které se přidávají do tohoto pásu a jeho střed se posouvá. Obdobně jako u napařených vrstev  $As_{30}S_{70}$  je zde patrný pás při  $360\text{ cm}^{-1}$  uprostřed nejintenzivnějšího pásu pro vrstvy čerstvě připravené a temperované na nízké teploty, který je tvořen realgarovými strukturami  $As_4S_4$ . S rostoucí teplotou temperace je zde patrný pokles intenzity pásů mezi  $120$  a  $250\text{ cm}^{-1}$  homopolárních vibrací As-As a S-S i pásu pro realgarové struktury. Vrstva se polymerizuje a přibližuje se struktuře objemového skla. Expozice UV zářením měla opět stejný, nebo silnější efekt než temperace nezávisle na její teplotě před expozicí.



Graf 7 Ramanova spektra vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$  pro teploty 75-120 °C, AP – vrstvy čerstvě připravené, bulk – objemové sklo

V případě vrstev připravených metodou spin-coating byla ramanova spektra poněkud odlišná. V první řadě nedochází k fragmentaci během přípravy vrstev, jak je popsáno v kapitole (1.6.). To má za následek výrazně méně homopolárních vazeb, což se projeví absencí některých ostrých pásů v oblasti od 120 do 220  $cm^{-1}$ . Důsledkem přípravy vrstev z roztoku n-butylaminu, zde bude pás pro soli vznikající reakcí skla s rozpouštědlem při 415  $cm^{-1}$ . V grafu (7) jsou vidět Ramanova spektra pro teploty v rozsahu 75-120 °C, jelikož teploty 135 a 150 stupňů je z důvodu vysoké luminiscence vynechána. Pro systém  $As_{30}S_{70}$  vrstev připravených metodou spin-coating můžeme vidět v oblasti 120–220  $cm^{-1}$  dva ostré pásy, první při 152  $cm^{-1}$  a druhý při 220  $cm^{-1}$ . Oba tyto pásy jsou charakteristické pro vibrace kruhů síry  $S_8$  stejně jako pás při 470  $cm^{-1}$ . Všechny tyto pásy mají u vrstev čerstvě připravených velmi zvýšenou intenzitu jako výsledek depozice vrstev. Je však patrné, že intenzita těchto pásů s rostoucí teplotou klesá, a postupně se blíží struktuře objemového skla. V nejintenzivnějším pásu těchto spekter (345  $cm^{-1}$ ) je u vrstev čerstvě připravených opět vidět rameno, které odpovídá zvýšené intenzitě realgarových struktur  $As_4S_4$  (360  $cm^{-1}$ ). I toto rameno se s teplotou ztrácí, což odpovídá zvyšující se polymerizaci vrstev, kdy z realgarových  $As_4S_4$  jednotek a sírných kruhů  $S_8$  vznikají pyramidy  $AsS_{3/2}$  tvořící polymerní síť. Jako vedlejší efekt depozice z roztoku zde lze vidět rameno těsně navazující na nejintenzivnější pás při 415  $cm^{-1}$  pro vzorky čerstvě připravené a temperované na nízké teploty, které je tvořeno výše zmíněnými AAAS solemi. Toto rameno se

postupně s rostoucí teplotou temperace ztrácí, z důvodu rozkladu těchto solí a odpaření jejich zbytků.<sup>33</sup> Expozice vrstev UV zářením neměla výrazný vliv na průběh spekter a spektra jsou téměř identická, jako u neexponovaných tenkých vrstev.

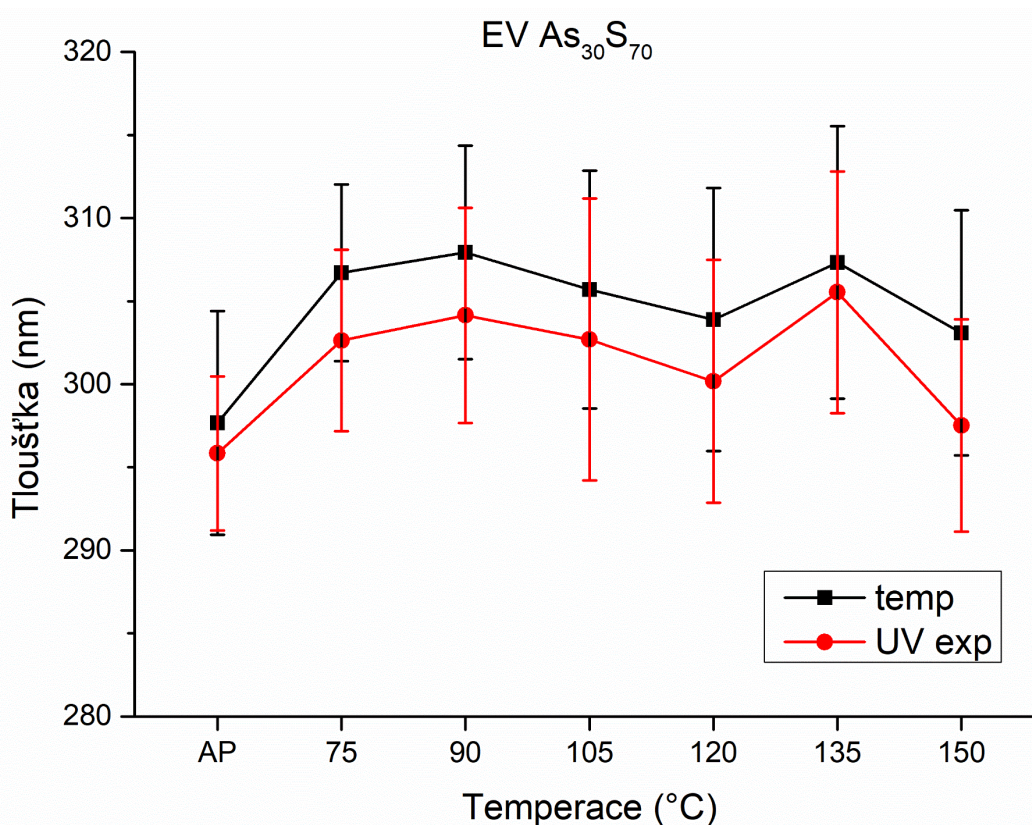


Graf 8 Ramanova spektra vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  pro teploty 75-150 °C, AP – vrstvy čerstvě připravené, bulk – objemové sklo

Vrstvy připravené metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  měly opět střed nejintenzivnějšího pásu posunut díky vibračním strukturám jednotek síry a antimonu k  $324\text{ cm}^{-1}$  (vibrace  $SbS_3$   $290\text{ cm}^{-1}$ ) stejně jako objemové sklo tohoto složení. Trendy zde byly velmi obdobné s vrstvami připravenými metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$  a jsou zde opět patrné zvýšené intenzity pásů pro kruhy  $S_8$  při  $152$ ,  $220$  a  $470\text{ cm}^{-1}$ . Jejich intenzita opět klesá s rostoucí teplotou temperace, stejně klesá i intenzita pásu při  $360\text{ cm}^{-1}$ , což je opět dáno polymerací struktury. Pás při  $360\text{ cm}^{-1}$  je zde lépe vidět v důvodu posunu nejintenzivnějšího pásu k nižším hodnotám Ramanova posunu. Expozice UV zářením opět neměla výrazný vliv na průběh spekter. Luminiscence vzorků s příměsí antimonu byla obecně nižší, než u složení  $As_{30}S_{70}$ , proto jsou zde zastoupeny všechny teploty.

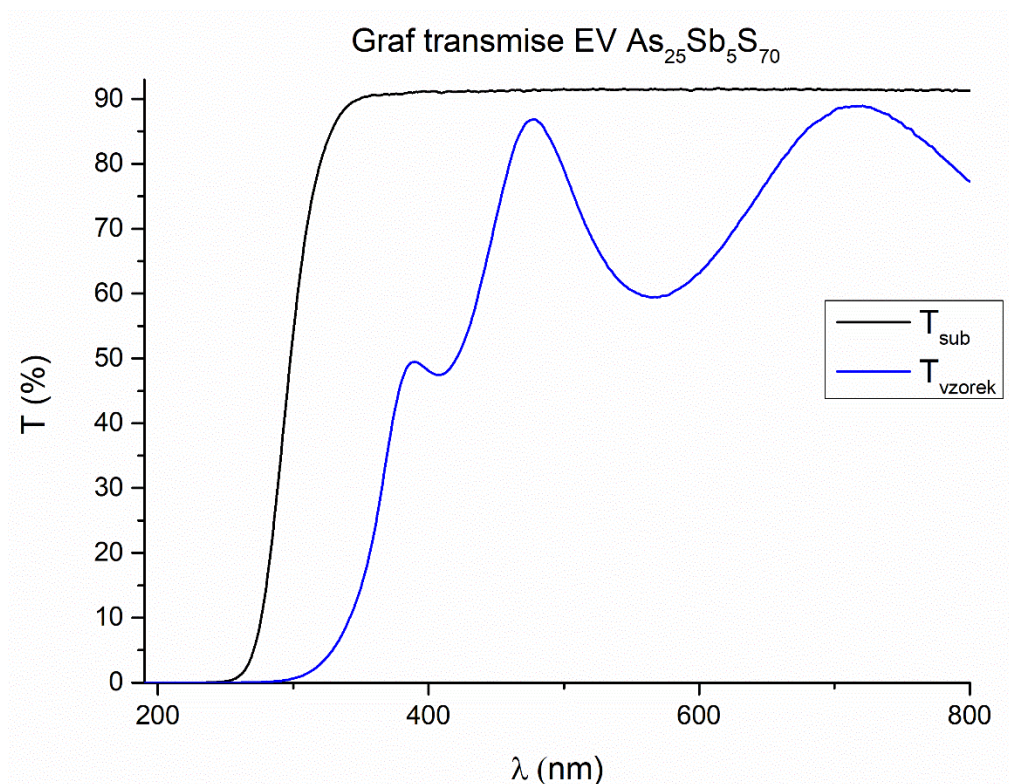
### 3.4 Tloušťka vrstev

Tloušťka vrstev připravených metodou vakuového napaření byla řízena metodou dynamického vážení během přípravy vzorků a byla cíleně napařována na hodnotu 300 nm, aby odpovídala tloušťce čerstvě připravených vrstev metodou spin-coating.



Graf 9 Graf závislosti tloušťky na teplotě temperace napařovaných vrstev složení As<sub>30</sub>S<sub>70</sub>, AP-vrstva čerstvě připravená

Jak je z grafu patrné hodnoty tloušťky vrstev As<sub>30</sub>S<sub>70</sub> se pohybovaly lehce nad cílenou hodnotou a v rámci odchylky se tloušťka s teplotou temperace neměnila. Vrstvy připravené vakuovým napařením složení As<sub>25</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>70</sub> projevily značný pokles transmise před absorpční hranou. Tento pokles by zatížil vyhodnocování optických parametrů značnou chybou, proto spektra nebyla vyhodnocena touto metodou. Pokles transmise může být způsoben například nehomogenitou indexu lomu vrstvy nebo přítomností krystalů na povrchu. Pokles transmise je vyobrazen v grafu (10).

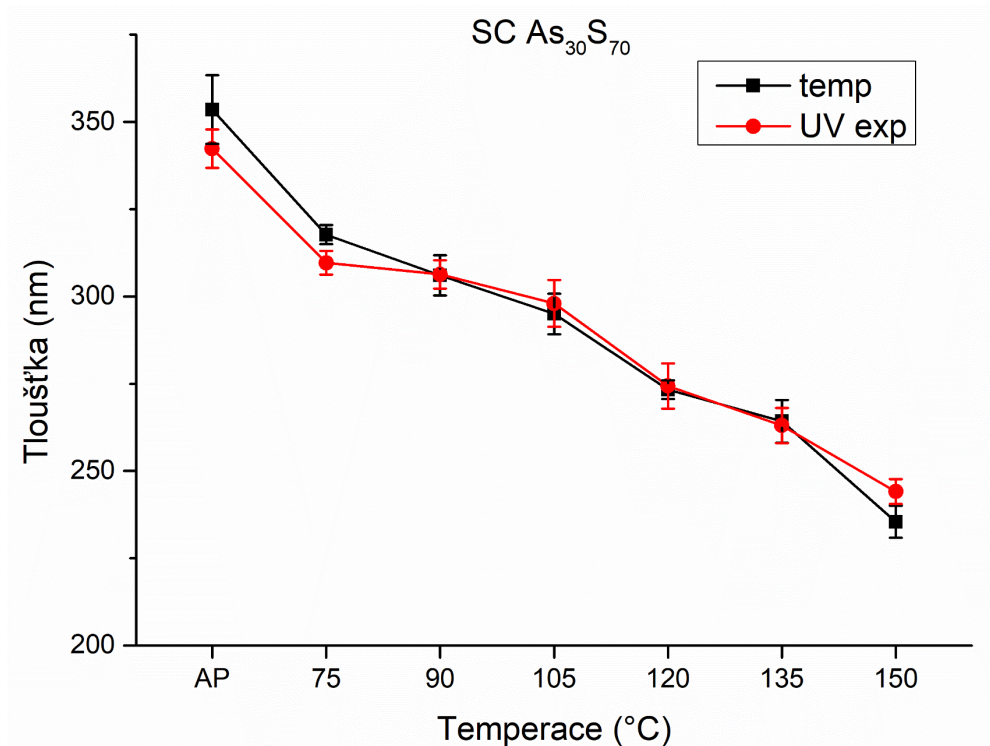


Graf 10 Graf transmise napařené vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  a graf transmise substrátu

Vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  proto byly vyhodnoceny metodou optické elipsometrie a na základě předpokladu nehomogenity indexu lomu byl použit model dvojevrstvy. Vrstva byla modelována se zvýšeným indexem lomu ve vrchní části a nižším ve spodní části a jejich tloušťky byly měřeny zvlášť. Pro celkovou tloušťku vrstev zde byla také využita metoda dynamického vážení a požadovanou tloušťkou vrstev bylo 300 nm. Z optické elipsometrie byla zjištěna tloušťka v průměru 310 nm, přesné hodnoty jsou uvedeny v tabulce (1) i s hodnotami tloušťek horní a spodní části vrstvy, kde se značně lišil index lomu. Exponování UV zářením nemělo na tloušťku vrstvy výrazný vliv a změny se pohybovaly v rozmezí 15nm.

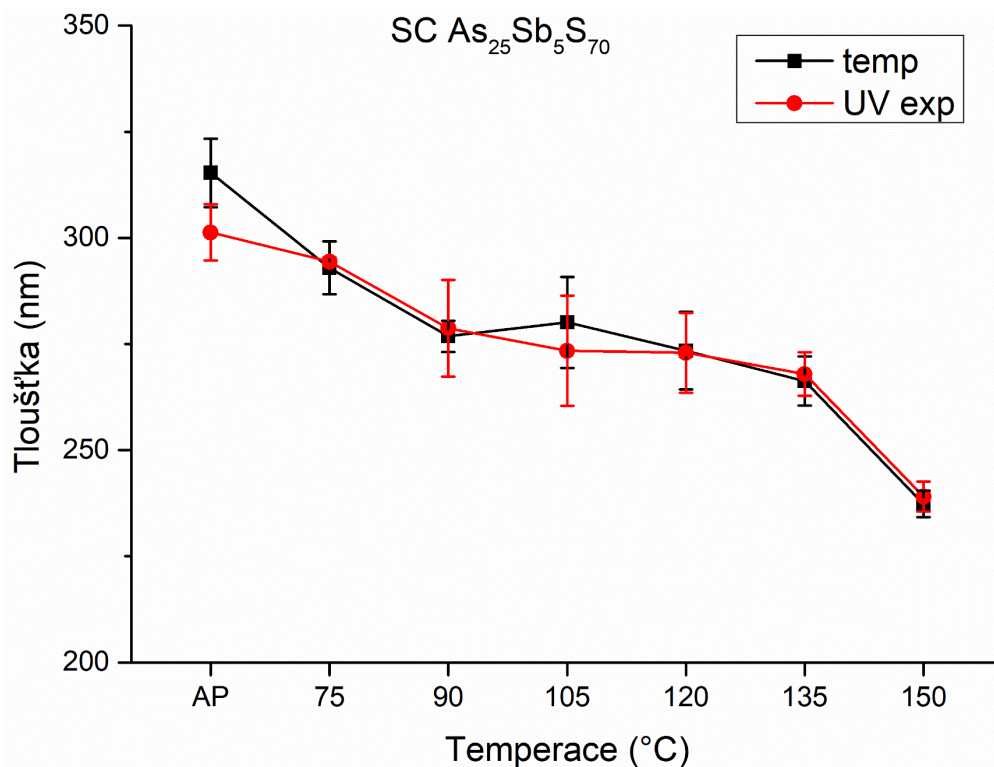
Tabulka 1 Tabulka tloušťek napařených vrstev složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  zjištěných optickou elipsometrií, t105 – vrstva temperovaná na 105°C, t150 - vrstva temperovaná na 150°C, UV – vrstva čerstvě připravená a exponovaná UV zářením

Vzorek:	Čerstvě připravený	t105	t150	UV
	d (nm)	d (nm)	d (nm)	d (nm)
horní	26	24	23	24
spodní	280	287	298	289
$\Sigma$	306	311	321	313



Graf 11 Graf závislosti tloušťky na teplotě temperace vrstev připravených metodou spin-coating složení As<sub>30</sub>S<sub>70</sub>, AP-vrstva čerstvě připravená

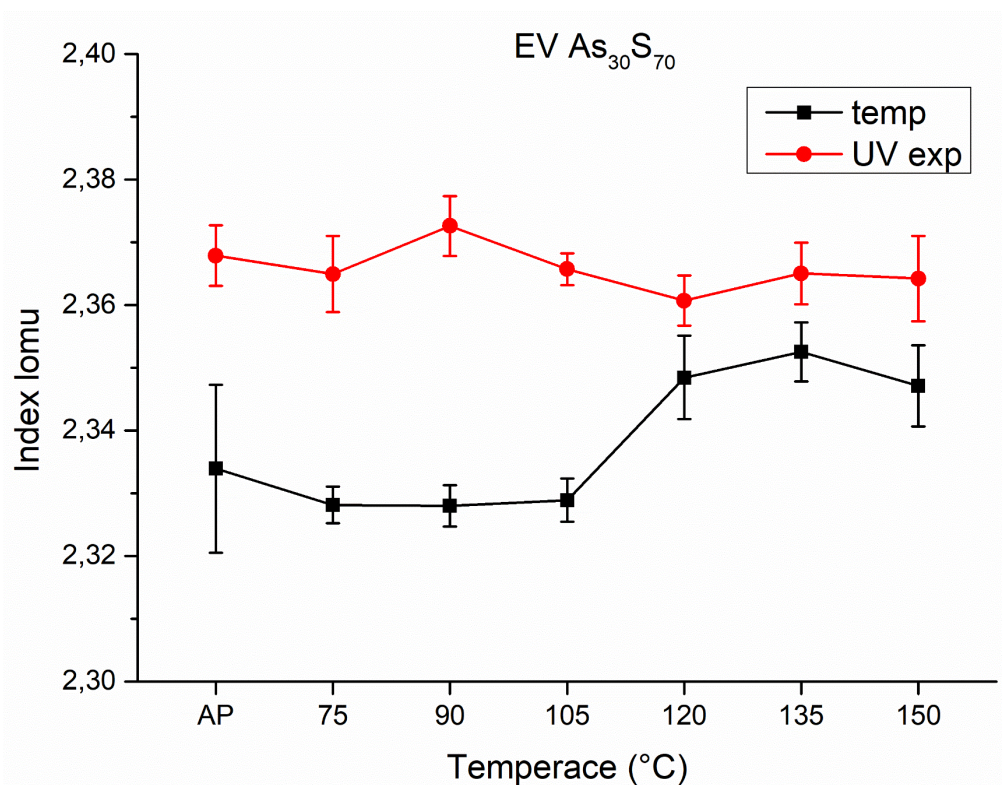
V grafu (11) je vynesena závislost tloušťky vrstvy na teplotě temperace vzorku. Celkově je patrné, že mezi čerstvě připravenými (AP) a temperovanými vzorky na 150 °C klesla tloušťka o více než 100 nm. Tento pokles lze rozdělit do tří větších kroků. V první řadě se odpařuje rozpouštědlo, v našem případě butylamin, který má teplotu varu 78 °C<sup>51</sup>, proto je zde patrný výrazný pokles mezi čerstvě připravenými a temperovanými na 75°C. Další výrazný pokles nastává při 105 °C, kdy dochází k rozkladu organických solí rozpouštědla.<sup>9</sup> U vyšších teplot překračujeme T<sub>g</sub> skla (138 °C viz kapitola 1.4.2.) a dochází k rozvolnění struktury a uvolňuje se síra z vrstvy, jak potvrdila EDX analýza. Exponování UV zářením nemá na tloušťku vrstev vliv, odchylka tloušťky se pohybuje v rámci směrodatných odchylek.



Graf 12 Graf závislosti tloušťky na teplotě temperace vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Vrstvy s příměsí antimonu jeví podobné trendy, ale je zde patrné, že největší pokles nastává až u temperace na 150 °C. Toto je díky faktu, že organické soli a rozpouštědlo odchází z vrstvy až při vysokých teplotách temperace v porovnání s vrstvami bez příměsí antimonu, což je v souladu s měřením množství dusíku prvkovou analýzou. Exponování UV zářením neprojevílo změny v tloušťce pro vrstvy připravené metodou spin-coating.

### 3.5 Index lomu vrstev



Graf 13 Graf závislosti indexu lomu na teplotě temperace napařených vrstev složení  $As_{30}S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Napařené vzorky složení  $As_{30}S_{70}$  projevily mírný vzrůst indexu lomu při temperaci, která měla za následek polymerizaci, provázání vrstvy a splynutí jednotlivých klastrů v jednotnou vrstvu, což je v souladu se studiem struktury v kapitole (1.6). Vrstvy temperované a následně exponované podstoupily tuto polymerizaci do vyššího stupně díky jejich fotocitlivosti. Důsledkem měly vyšší index lomu než pouze temperované vrstvy a zároveň temperace, která předcházela expozici, neměla dopad na výsledný index lomu, protože efekt expozice byl silnější.

Tabulka 2 Tabulka tloušťek a indexů lomu napařených vrstev složení  $As_{25}Sb_{5}S_{70}$  měřených optickou elipsometrií, t105 - vrstva temperovaná na 105°C, t150 - vrstva temperovaná na 150°C, UV - vrstva čerstvě připravená a exponovaná UV zářením

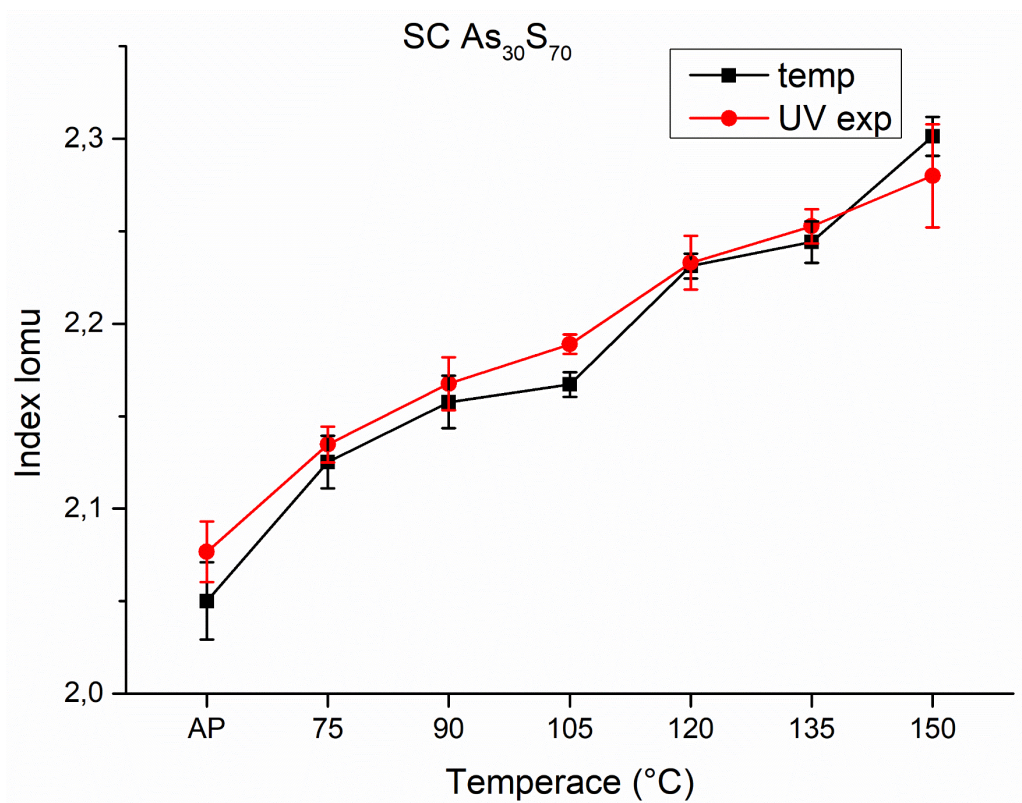
Vzorek:	Čerstvě připravený		t105		t150		UV	
	d (nm)	n	d (nm)	n	d (nm)	n	d (nm)	n
horní	26	2,65427	24	2,72724	23	2,80466	24	2,77375
spodní	280	2,27434	287	2,28001	298	2,31359	289	2,29898
$\Sigma$	306		311		321		313	

Napařené vrstvy s obsahem antimonu projevily nehomogenitu indexu lomu. Nebylo proto možné vyhodnotit výsledky z UV-VIS-NIR spektroskopu a byly měřeny optickou elipsometrií,



kde byl použit model dvojrůstvy pro jejich charakterizaci. V tabulce (2) jsou uvedeny hodnoty indexu lomu pro horní a spodní část vrstvy, jejich tloušťky a šířka zakázaného pásu. Index lomu v horní vrstvě byl značně vyšší, jak bylo zmíněno v kapitole 1.4.3. index lomu vrstvy roste s obsahem antimonu a těžších prvků, což odpovídá vyšší koncentraci antimonu ve vrchní části vrstvy.<sup>15</sup> Index lomu ve zbytku vrstvy byl podstatně nižší, což odpovídá menšímu obsahu antimonu. Spodní vrstva ochuzená na antimon měla hodnotu indexu lomu velmi blízkou složení  $As_{30}S_{70}$  a je zde patrný pouze snížený index lomu oproti vrstvám bez příměsí a to pro všechny teploty i expozici UV zářením. Obecné trendy jsou zde stejné jako u napařených vrstev složení  $As_{30}S_{70}$ , kde index lomu roste se zvyšující teplotou a je konstantní po expozici. Zde index lomu pro spodní i horní vrstvu roste s teplotou a po expozici jeví velmi blízký index lomu vrstvě temperované na nejvyšší teplotu. Toto je opět dáno polymerizací a sjednocením vrstvy.

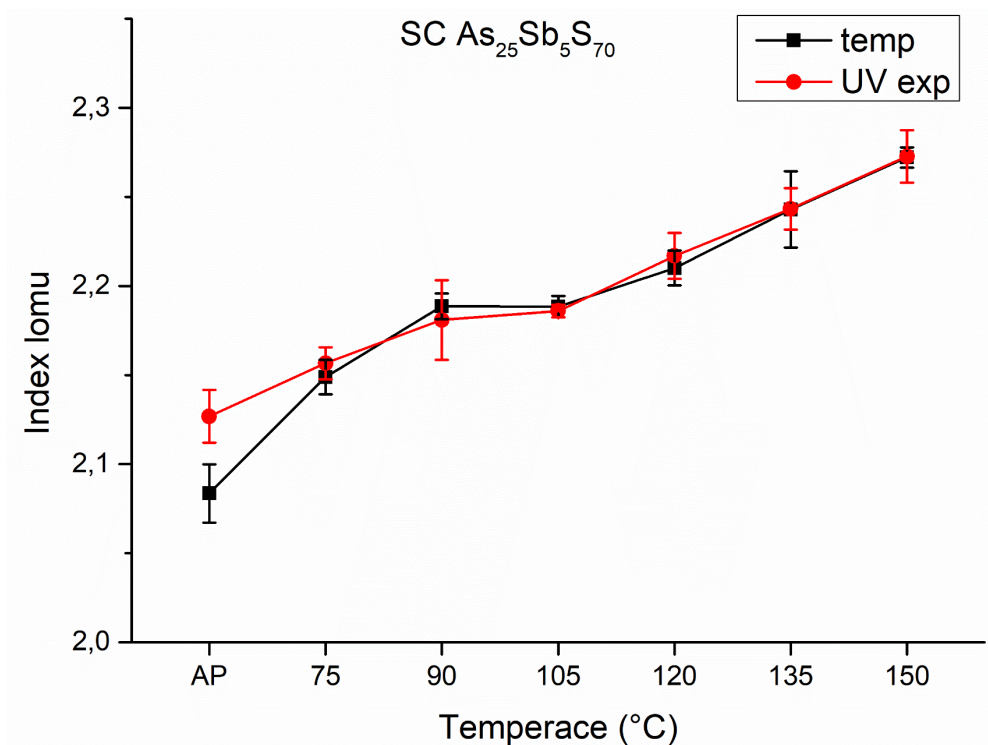
Index lomu pro vrstvy připravené metodou spin-coating byl obecně nižší než pro vrstvy připravené vakuovým napařením, což je důsledek přípravy z tekuté fáze a existence organických reziduí ve vrstvě.



Graf 14 Graf závislosti indexu lomu na teplotě teploty vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Pro vrstvy připravené metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$  index lomu rostl ve třech krocích obdobně jako klesala tloušťka vrstvy viz graf (14). Nejprve mezi čerstvě připravenými vrstvami a teplotou na  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  docházelo k odpaření zbytkového organického rozpouštědla, což mělo za následek první výrazný růst indexu lomu, při teplotách na  $90$  a  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  se růst zpomalil, druhý výrazný růst nastal při teplotě na  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kde jsme nad teplotou rozkladu organických solí <sup>9</sup>, třetí růst nastal při teplotě nad  $T_g$ , kde dochází k postupnému rozvolnění struktury a odpařování vrstvy. Z vrstvy se nejprve odpařuje síra, což mění složení vrstvy a vrstva je ochuzena o nadstechiometrickou síru a arsen se jeví v nadbytku oproti složení objemového skla. Tento jev také potvrdila prvková analýza. Jak dokazuje Borisova <sup>2</sup> vrstvy s vyšším podílem arsenu mají vyšší index lomu, proto po odpaření části vrstvy, zde především nadstechiometrické síry, klesá tloušťka a roste index lomu. Expozice UV zářením zde neprojevila prakticky žádné změny v hodnotách indexu lomu a trendy jeho růstu jsou téměř totožné. Index lomu po expozici byl nepatrně vyšší, což však může být v rámci nepřesnosti metody.

Vrstvy s příměsí antimonu jeví obecně velmi podobné trendy se složením  $As_{30}S_{70}$  a příměs antimonu zde neměla výrazný vliv na hodnoty indexu lomu. Avšak měla vliv na růst indexu lomu v průběhu teplotní řady.



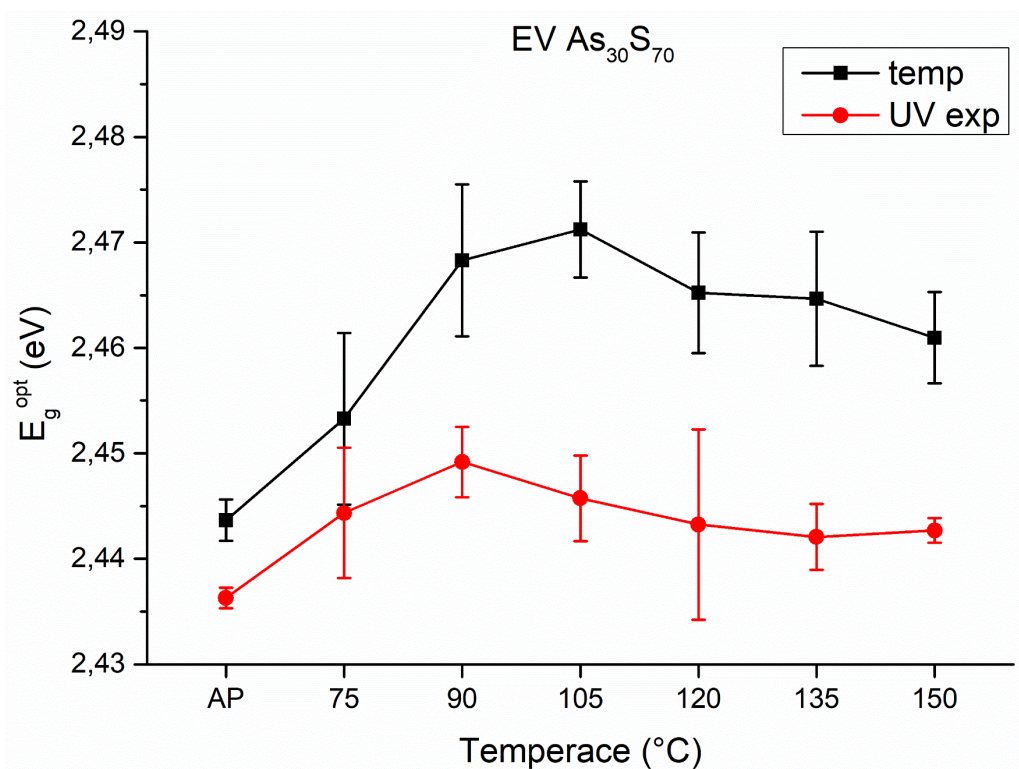
Graf 15 Graf závislosti indexu lomu na teplotě teploty vrstvy připravených metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Index lomu vrstev připravených metodou spin-coating složení  $\text{As}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{70}$  roste nejprve mezi vzorky čerstvě připravenými a temperací na  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Zde dochází k odpaření zbytkového rozpouštědla. K dalšímu růstu dochází po teplotě  $105\text{ }^\circ\text{C}$  a index lomu postupně roste až k nejvyšší teplotě. Toto je ve shodě s prvkovou analýzou, která odhalila postupný pokles dusíku s rostoucí teplotou. Vzhledem k výsledkům prvkové analýzy a postupnému růstu indexu lomu lze předpokládat, že soli organického rozpouštědla ve vrstvách s příměsí antimonu mají vyšší teplotu rozkladu a rozkládají se postupně po celé délce temperační řady nad  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , oproti jednomu výraznějšímu poklesu patrného u vrstev bez antimonu. Příměs antimonu index lomu vrstvy zvyšuje<sup>15</sup>, čemuž však neodpovídají získané výsledky, ale z prvkové analýzy je patrný podstatně vyšší obsah dusíku, který ve formě organických reziduí index lomu vrstvy snižuje<sup>9</sup>, proto zde zvýšení není patrné. Expozice UV zářením opět neprojevila výrazné změny v indexu lomu podobně jako u ostatních vrstev exponovaných a připravených metodou spin-coating.

Index lomu napařených vrstev a vrstev připravených metodou spin-coating se obecně značně liší. Napařené vrstvy mají index lomu vyšší téměř o 0,05 oproti vrstvám připraveným metodou spincoating pro nejvýše temperované vzorky a o 0,2 vyšší pro vzorky netemperované.

### 3.6 Optická šířka zakázaného pásu

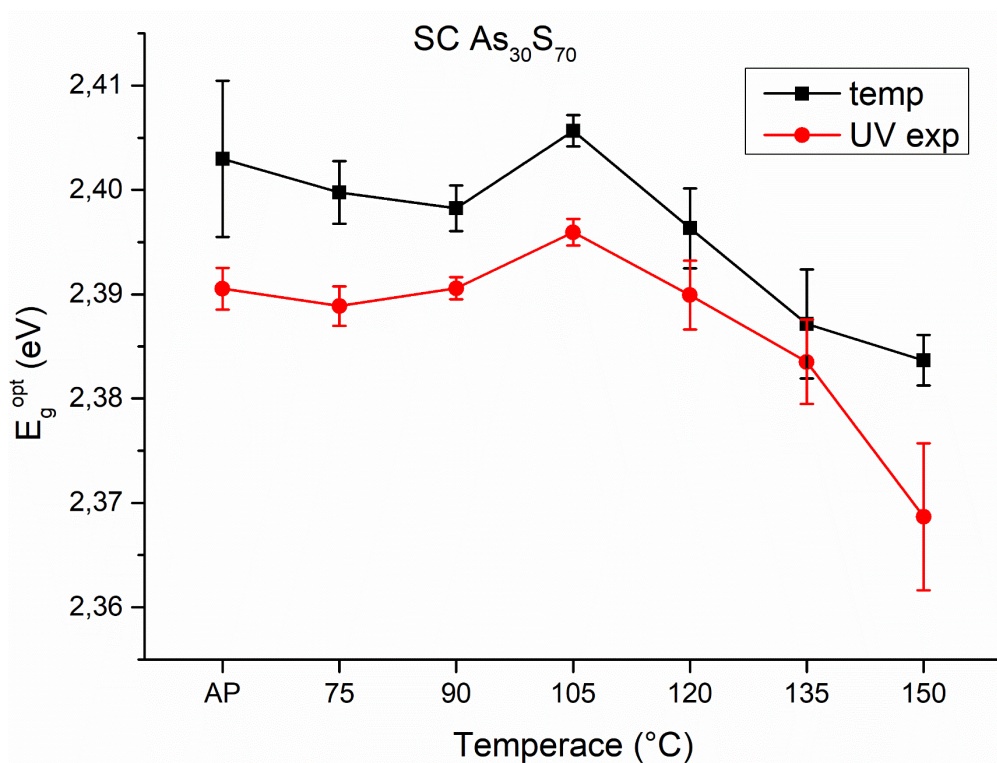
Vzhledem k provázání optické šířky zakázaného pásu a indexu lomu vrstvy jsou trendy obdobné trendům ve výsledcích pro index lomu. Trend je však nepřímo úměrný a s vyšším indexem lomu šířka zakázaného pásu klesá.



Graf 16 Graf závislosti optické šířky zakázaného pásu na teplotě napařených vrstev složení  $As_{30}S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

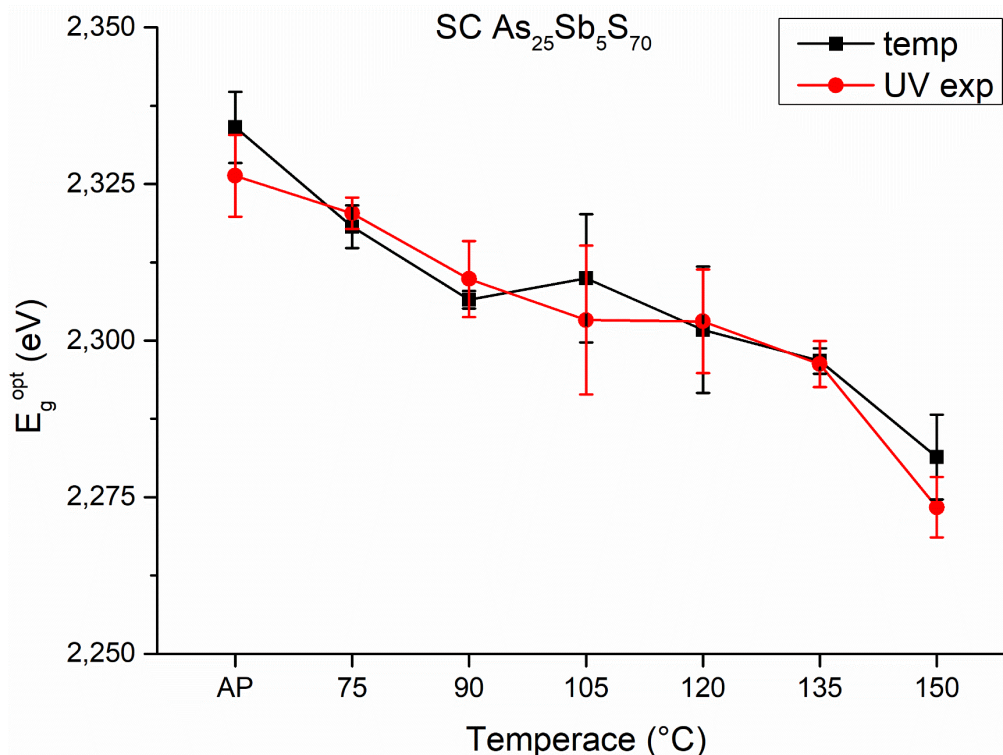
V případě vrstev složení  $As_{30}S_{70}$  (graf 16) připravených vakuovým napařením šířka zakázaného pásu neprojevila velké změny v průběhu temperací, hodnota šířky zakázaného pásu se pohybuje okolo hodnoty 2,45 eV s rozdíly v řádech setin, což odpovídá chybě vyhodnocení metody. Vrstvy exponované měly obecně šířku zakázaného pásu menší, z důvodu vyšší polymerizace vrstvy díky exponování UV zářením po jednotlivých temperacích. Rozdíl však není velký, šířka je téměř konstantně nižší o 0,02 eV pro vyšší teploty. Přestože je rozdíl konstantní a směrodatná odchylka malá, rozdíl může být stále způsoben nepřesností metody vyhodnocení. Vrstvy napařené složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  měly šířku zakázaného pásu stanovenou optickou elipsometrií, její hodnoty byly 2,2 eV pro čerstvě napařenou vrstvu, 2,3 eV pro vrstvu temperovanou na 105 °C, 2,36 eV pro teplotu 150 °C a 2,35 eV pro exponovanou vrstvu. Šířka zakázaného pásu byla v průměru o 0,1 eV nižší než pro vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$ , toto je pravděpodobně způsobeno příměsí antimonu, který zvyšuje indexu lomu<sup>15</sup> a tím snižuje šířku zakázaného pásu.

Vrstvy připravené metodou spin-coating měly obecně nižší šířku zakázaného pásu oproti vrstvám připraveným metodou vakuového napaření., rozdíl činil 0,02 eV pro vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$ .



Graf 17 Graf závislosti optické šířky zakázaného pásu na teplotě vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Jak je z grafu (17) patrné šířka zakázaného pásu se s rostoucí teplotou teploty snižuje a opět je zde patrný konstantní pokles pro exponované vzorky UV zářením. Pro nízké teploty teploty se výrazně neměnil ani index lomu, ani šířka zakázaného pásu. Trend klesající šířky zakázaného pásu v závislosti na teplotě teploty je ve shodě s rostoucím indexem lomu pro tyto vrstvy, kde k největšímu růstu dochází po teplotách na 105 °C. Dochází zde k rozkladu organických solí, jak bylo již zmíněno v diskusi změn struktury, což se v tomto případě projeví poklesem šířky zakázaného pásu právě po teplotě teploty 105°C.



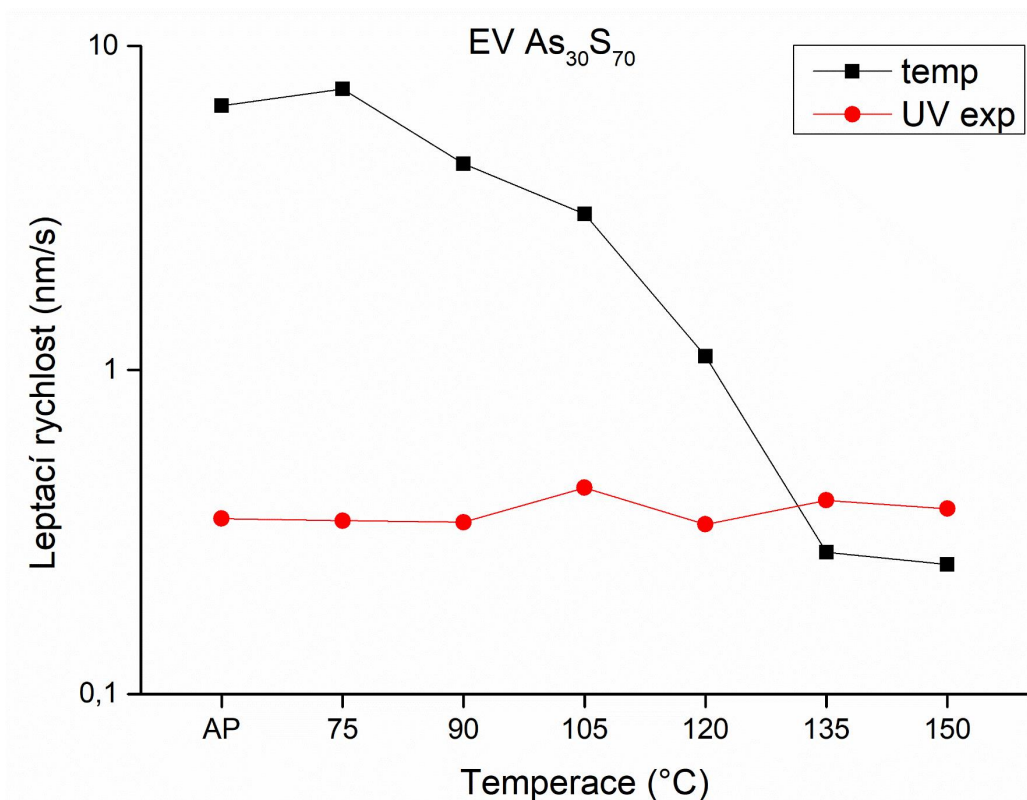
Graf 18 Graf závislosti optické šířky zakázaného pásu na temperaturaci vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

V případě vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  byl pokles šířky zakázaného pásu markantnější (graf 18), nejen co se týče minimální hodnoty, ale i celkového poklesu. Zatímco u vrstev  $As_{30}S_{70}$  byl rozdíl mezi minimální a maximální temperaturací 0,02 eV, zde byl rozdíl téměř dvojnásobný. Největší pokles v šířce zakázaného pásu zde byl mezi nejvyššími teplotami temperaturací, a to z důvodu rozkladu organických solí, ke kterému v případě vrstev obohacených antimonem dochází při vyšších teplotách. Exponování v tomto případě nemělo výrazný vliv na šířku zakázaného pásu. Opět se zde projevuje vliv složení na šířku zakázaného pásu, stejně jako u vrstev napařených je zde šířka podstatně nižší než u vrstev složení  $As_{30}S_{70}$ , a to v průměru o celou desetinu elektronvoltu.

### 3.7 Kinetika leptání

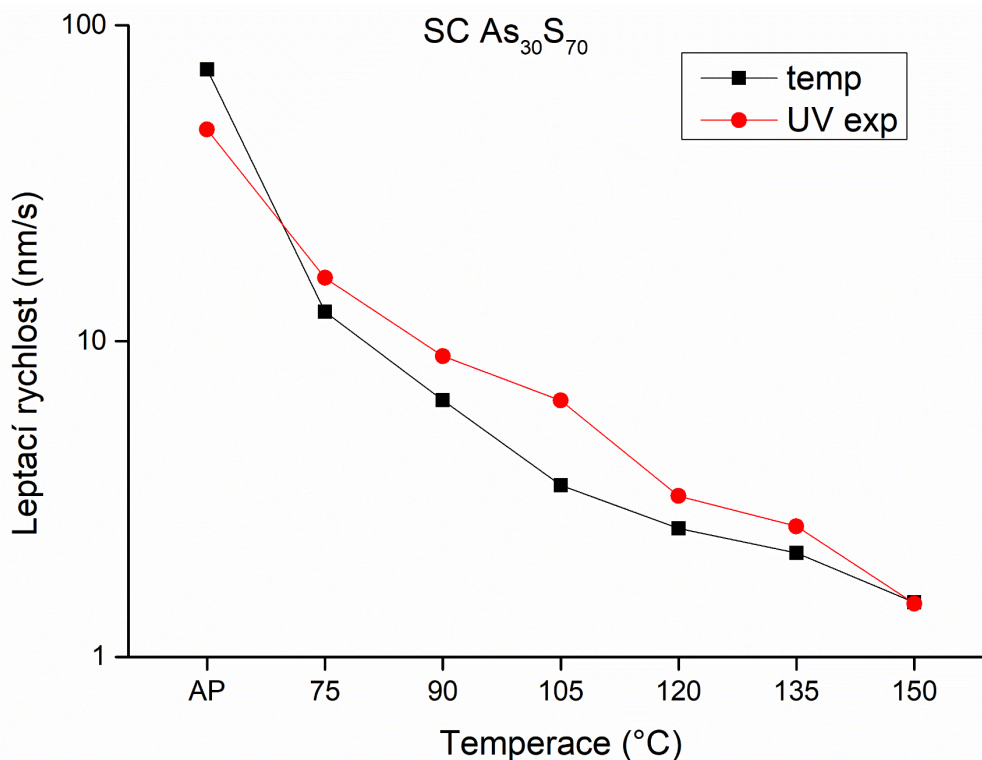
Z kinetiky leptání můžeme zjistit některé další vlastnosti vrstev, především chemickou odolnost, která úzce souvisí se strukturou.

Všechny vrstvy byly leptány ve stejné lázni, stejném objemu a při stejné teplotě. Lázeň byla složena z 0,5% butylaminu v dimetylsulfoxidu. Pro vrstvy byla měřena transmise in-situ jak bylo popsáno v kapitole o experimentálním uspořádání. Z předchozích dat byla zjištěna tloušťka vrstev a z dat kinetiky leptání doba leptání. Z tohoto byla vypočítána rychlost leptání, která je dále diskutována.



Graf 19 Graf leptacích rychlostí v závislosti na temperaturaci napařených vrstev složení  $As_{30}S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

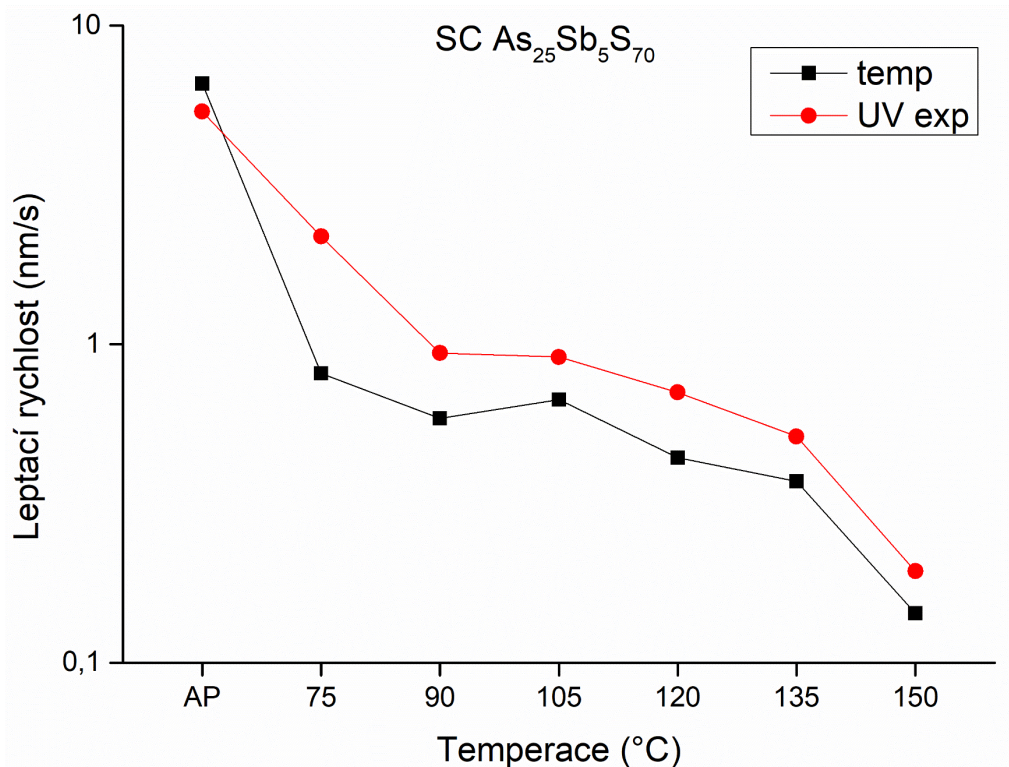
Pro vrstvy napařené bylo leptání provedeno v zatemněné místnosti, aby nedocházelo k jejich expozici v průběhu měření, jelikož předchozí měření potvrdila fotocitlivost těchto vrstev viz kapitola 3.5. Rychlosti leptání jsou uvedeny v grafu (19) na logaritmické škále, neboť rychlosti leptání se mění i o několik řádů. Rychlosti leptání značně klesají s rostoucí teplotou temperace, protože struktura prochází strukturní relaxací, a dochází zde k polymeraci jednotlivých klastrů, které nejsou po vakuovém napaření plně provázány.<sup>10</sup> Toto provázání pak značně zvyšuje chemickou odolnost vrstvy, jak je patrné při temperaturaci na vyšší teploty. Napařené vrstvy také jeví značnou fotocitlivost, expozice vrstvy polymeruje a relaxuje jejich strukturu. Expozice zde má silnější efekt než temperace, až k nejvyšším teplotám temperace, kde je efekt srovnatelný. Z tohoto důvodu se vrstvy temperované a následně exponované leptaly s malými odchylkami stejně rychle. Rozdíl rychlosti leptání mezi čerstvě připravenou vrstvou a čerstvě připravenou a exponovanou vrstvou byl zhruba 24 násobný, kde se exponovaná vrstva leptala 24 krát pomaleji. Při takovéto selektivitě můžeme hovořit o negativním fotorezistu.



Graf 20 Graf leptacích rychlostí v závislosti na teplotě vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Vrstvy připravené metodou spin-coating stejného složení se leptaly podstatně rychleji než vrstvy vakuově napařené jak je vidět v grafu (20). U napařených čerstvě připravených vrstev byla rychlost leptání 7,8 nm/s, zatímco u vrstev připravených metodou spin-coating byla téměř desetinásobná a to 72 nm/s. Velmi podobný je pak pokles rychlosti u temperovaných vrstev na nejvyšší teplotu mezi napařenými vzorky a vzorky připravenými metodou spin-coating. Pro vrstvy napařené byla rychlost 0,3 nm/s a pro vrstvy připravené metodou spin-coating byla rychlost 1,4 nm/s. Stejně jako u napařených vrstev zde dochází k výraznému poklesu leptací rychlosti se zvyšující se teplotou temperace. Největší pokles je zde patrný hned po temperaci na 75 °C, kde dochází k odpaření zbytkového rozpouštědla. Nutno podotknout, že rozpouštědlo pro přípravu vzorků a pro jejich leptání je stejné – butylamin, tím pádem jeho zbytková přítomnost ve vrstvě značně urychluje rozpouštění vrstvy. Expozice UV zářením zde má pro vzorky čerstvě připravené stejný efekt jako u napařených vrstev, přestože záření neodpařuje rozpouštědlo z vrstvy, pomáhá vrstvě se lépe polymerizovat. Rozdíl je tu však nepatrný oproti vrstvám čerstvě napařeným. Pro vrstvy temperované se pak efekt expozice UV záření mění. UV záření zde narušuje strukturu <sup>9</sup> a mění se negativní fotorezistivita na pozitivní. Rozdíl rychlostí zde však není vysoký.

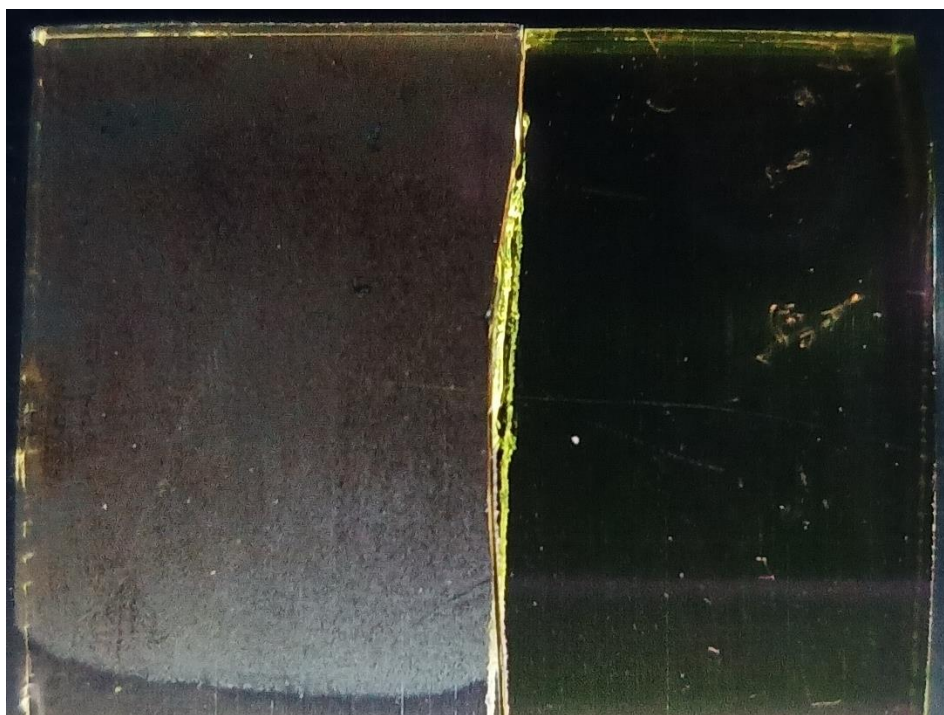




Graf 21 Graf leptacích rychlostí v závislosti na temperaturci vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$ , AP-vrstva čerstvě připravená

Pro vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  připravených metodou spin-coating leptání obecně prokázalo vyšší chemickou odolnost. Vrstvy se leptaly pomaleji než stejně připravené vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$ . Pro čerstvě připravené vrstvy byla rychlost leptání dokonce nižší než pro vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$  připravené vakuovým napařením. Rychlost leptání pro čerstvě připravené vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  připravené metodou spin-coating zde byla 6,5 nm/s, ve srovnání s napařenými vrstvami složení  $As_{30}S_{70}$  – 7,8 nm/s a připravenými metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$  72,5 nm/s. Vzrůst chemické odolnosti vrstev s obsahem antimonu je způsoben větší provázaností struktury, jak je popsáno v kapitole (1.6.). Obdobně vzrostla chemická odolnost i pro vzorky temperované na vysoké teploty, kde pro temperaturci na 150 °C byla rychlost leptání těchto vrstev 0,14 nm/s, oproti napařeným vrstvám složení  $As_{30}S_{70}$ , které měly rychlosti pro temperaturci 150°C 0,29 nm/s a připraveným metodou spin-coating 1,47 nm/s. Chemická odolnost vrstev s příměsí antimonu připravených metodou spin-coating byla tedy 10 krát větší než odolnost vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$ . Rychlost leptání zde opět klesala s temperaturci a největší pokles byl těsně po odpaření zbytkového rozpouštědla. Vrstvy čerstvě připravené měly opět po exponování nepatrně vyšší chemickou odolnost a s temperaturci se tento trend měnil. Exponování temperovaných vrstev zde zhoršovalo chemickou odolnost stejně jako u vrstev připravených metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$ . Tento trend souvisí s metodou přípravy těchto vrstev.

Vrstvy napařené složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  byly leptány ve stejné lázni, i v lázni tvořené EDA, avšak během leptání došlo k degradaci vrstev místo jejich odleptání. Jejich optická kvalita se rychle zhoršovala od momentu ponoření do leptací lázně tak, že leptání nebylo možno vyhodnotit a vrstva na první pohled matněla. Vzhledem k výsledkům z optické elipsometrie a prvkové analýzy je pravděpodobné, že vrchní vrstva obohacená na antimon v lázni tvořila s leptací lázní neznámý produkt, který rozptyloval světlo paprsku a nebylo jej tedy možné měřit. Na obrázku (16) je vyfocena vrstva po zmatnění neznámým produktem s leptací lázní (vlevo) a vrstva čerstvě připravená (vpravo), která nebyla leptací lázní nijak vystavena a zachovala si tedy optickou kvalitu. Vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  tedy nelze běžným napařováním připravit bez gradientu složení, proto je toto složení nevhodné pro tuto metodu přípravy tenkých vrstev, alternativou by byla příprava vzorků flash-napařováním, která zcela eliminuje tento problém.



Obrázek 16 Foto napařené vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  po leptání (vlevo), neleptané vrstvy (vpravo)

## 4 Závěr

V této diplomové práci bylo studováno složení chalkogenidových skel  $As_{30}S_{70}$  a  $As_{25}Sb_5S_{70}$  a vliv metody depozice tenkých vrstev těchto složení na jejich vlastnosti. Studovanými vlastnostmi bylo složení, struktura, optické vlastnosti a chemická odolnost vrstev. Následně byly sledovány změny těchto vlastností v rozsahu teplot 75-150 °C a expozici vzorků UV zářením.

Prvková analýza potvrdila přesnost složení objemových skel a složení tenkých vrstev v závislosti na metodě depozice. V případě vrstev připravených metodou spin-coating prvková analýza odhalila mírný pokles arsenu, který odpovídal odtěkání jeho oxidu během evakuace měřicí komory a následně prokázal existenci dusíku ve vrstvách, který pocházel ze zbytkového rozpouštědla a jeho solí. Prvkovou analýzou byl následně sledován pokles dusíku ve vrstvě vlivem teploty, která odpařila zbytkové rozpouštědlo a rozložila jeho soli. U vakuově napařených vrstev  $As_{25}Sb_5S_{70}$  byl sledován téměř dvojnásobný obsah antimonu oproti objemovému sklu. Vrstvy připravené metodou spin-coating projevily pokles síry při vysokých teplotách díky odpaření nadstechometrické síry.

Analýza ramanových spekter přiblížila strukturní termoindukované a fotoindukované změny v jednotlivých složeních. U objemového skla složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  byly sledovány vibrace Sb-S, po nahrazení části arsenu antimonem. Čerstvě napařené vrstvy obou složení měly strukturu fragmentovanou depozicí a vyskytovalo se v ní mnoho pásmů homopolárních vazeb As-As a S-S. Množství homopolárních vazeb klesalo po expozici UV zářením a teplotou, jelikož docházelo k polymerizaci vrstev, vzniku polymerních pyramid  $AsS_{3/2}$  a přiblížení struktury objemovému sklu. Expozice napařených vrstev měla výraznější efekt na polymerizaci struktury než teplota u obou složení. U čerstvě připravených vrstev metodou spin-coating byly také patrné ostré pásy pro neopolymerizované struktury. Tyto struktury se polymerizovaly teplotou. U těchto vrstev byly také sledovány vibrace solí vazeb rozpouštědla, ze kterého byly vrstvy připraveny. Teplotou se rozpouštědlo odpařovalo a s ním klesaly intenzity těchto vibrací. Expozice u vrstev připravených metodou spin-coating nezpůsobovala pozorovatelné strukturní změny.

Vyhodnocením UV-VIS-NIR transmisních spekter byla zjištěna tloušťka vrstev připravených metodou spin-coating, a pro vrstvy obou složení byl patrný pokles tloušťky vlivem teploty. U složení  $As_{30}S_{70}$  klesla tloušťka z 350 na 240 nm a u složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  klesla z 320 na 240 nm. Pokles tloušťky těchto vrstev byl způsoben odpařením zbytkového rozpouštědla, rozkladem

solí a únikem nadstechiometrické síry. Expozice UV zářením neměla vliv na tloušťku vrstev připravených metodou spin-coating obou složení. U vrstev připravených vakuovým napařením byla tloušťka cíleně připravena na hodnoty 300 nm a s teplotou ani expoziční se výrazně neměnila.

Z transmisních spekter byl také vyhodnocen index lomu a šířka zakázaného pásu. Pro vrstvy vakuově napařené složení  $As_{30}S_{70}$  index lomu mírně rostl s teplotou z původních 2,33 na 2,35 a expoziční UV zářením jej zvýšila na 2,37 což potvrzuje fotocitlivost těchto vrstev. Optické vlastnosti napařených vrstev složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  byly vyhodnoceny optickou elipsometrií, protože jejich transmise nedosahovala hodnot substrátu v interferenčních maximech. Vrstva byla popsána modelem dvojevrstvy a byl změřen index lomu pro horní část 2,65 a spodní část 2,27 čímž byla potvrzena nehomogenita v indexu lomu, která způsobila pokles zmíněné transmise. Tyto hodnoty rostly s expoziční a teplotou na 2,80 pro horní část a 2,3 pro spodní. Vrstvy čerstvě připravené metodou spin-coating složení  $As_{30}S_{70}$  měly index lomu 2,05 a ten postupně rostl s teplotou na 2,25, díky uvolňování organického rozpouštědla a rozkladu organických solí, což je v souladu s poklesem dusíku z prvkové analýzy. Čerstvě připravené vrstvy metodou spin-coating složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  měly index lomu obdobný 2,1 a opět rostl na 2,25 s teplotou teploty. Expozice UV zářením neměla výrazný vliv na index lomu vrstev připravených metodou spin-coating.

Optická šířka zakázaného pásu pro napařené vrstvy  $As_{30}S_{70}$  se pohybovala okolo hodnoty 2,45 eV a pro vrstvy po expoziční 2,43 eV. Pro napařené vrstvy  $As_{25}Sb_5S_{70}$  byla z optické elipsometrie zjištěna šířka 2,2 eV, která s teplotou a exponováním rostla na 2,35 eV. U vrstev připravených metodou spin-coating šířka zakázaného pásu klesala pro obě složení. U složení  $As_{30}S_{70}$  klesala z 2,40 eV na 2,37 eV a exponované vrstvy měly o 0,01 eV méně. Pro složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  také klesala a to z 2,32 eV na 2,27 eV a expoziční u těchto vzorků neměla výrazný vliv na optickou šířku zakázaného pásu. Rozdíly optické šířky zakázaného pásu byly obecně malé a v rámci nepřesnosti metody bylo jejich vyhodnocení zatíženo značnou chybou.

Kinetika leptání napařených vrstev složení  $As_{30}S_{70}$  v 0,5 % lázni n-butylaminu v dimethylsulfoxidu potvrdila růst chemické odolnosti vlivem teploty, kdy rychlost leptání dramaticky klesala s rostoucí teplotou. Rychlost leptání po expoziční UV zářením byla srovnatelná s teplotou na vysoké teploty, a to pro celou teplotní řadu, jelikož exponování mělo silnější polymerizační efekt než teploty. Toto také prokázalo výraznou fotocitlivost těchto vzorků a jejich potenciál pro využití jako negativní fotorezist. Leptání vrstev

připravených metodou spin-coating odhalilo téměř 10 krát větší odolnost u vrstev s antimonem. U obou složení rychlost leptání dramaticky klesala s rostoucí teplotou temperace vzhledem k odtěkání zbytkového rozpouštědla a polymerizaci vrstvy. Exponování vrstev připravených metodou spin-coating mělo stejný efekt pro obě složení, pro čerstvě připravené vrstvy je polymerizovalo a mírně zvýšilo jejich odolnost, naopak u temperovaných vrstev docházelo k narušení struktury a snížení jejich odolnosti. Vrstvy exponované se tedy chovaly jako pozitivní fotorezist, oproti vrstvám neexponovaným, avšak rozdíly v rychlostech leptání byly velmi malé pro praktické využití. Napařené vrstvy složení  $As_{25}Sb_5S_{70}$  nebylo možné leptat díky nehomogenitě složení ve vrchní části vrstvy vlivem depozice.

## Použitá literatura:

1. Shackelford, J. F. Introduction to materials science for engineers. 617.
2. Borisova, Z. U. Glassy Semiconductors. *Glas. Semicond.* (1981) doi:10.1007/978-1-4757-0851-6.
3. Rao, K. J. Structural chemistry of glasses. 568 (2002).
4. Tanaka, K. & Shimakawa, K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials. *Amorph. Chalcogenide Semicond. Relat. Mater.* (2021) doi:10.1007/978-3-030-69598-9.
5. Dua, J., Song, S. & Arnold, C. B. Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass thin films. *Opt. Express, Vol. 18, Issue 6, pp. 5472-5480* **18**, 5472–5480 (2010).
6. Seddon, A. B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *J. Non. Cryst. Solids* **184**, 44–50 (1995).
7. Zavadil, J., Lezal, D., Pedlikova, J. & Zavadil, J. Chalcogenide glasses for optical and photonics applications. *Artic. J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6**, 133–137 (2004).
8. Popescu, M. A. Non-Crystalline Chalcogenides. **8**, (2000).
9. Slang, S., Palka, K., Jain, H. & Vlcek, M. Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of As<sub>30</sub>S<sub>70</sub> spin-coated thin films. *J. Non. Cryst. Solids* **457**, 135–140 (2017).
10. Palka, K., Jancalek, J., Slang, S., Grinco, M. & Vlcek, M. Comparison of optical and chemical properties of thermally evaporated and spin-coated chalcogenide As–S thin films targeting electron beam lithography applications. *J. Non. Cryst. Solids* **508**, 7–14 (2019).
11. El Idrissi Raghni, M. A., Lippens, P. E., Olivier-Fourcade, J. & Jumas, J. C. Local structure of glasses in the As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> system. *J. Non. Cryst. Solids* **192–193**, 191–194 (1995).
12. Kohoutek, T., Wágner, T., Vlček, M., Vlček, M. & Frumar, M. Physico-chemical properties of spin-coated Ag–As–Sb–S films. *J. Non. Cryst. Solids* **351**, 2205–2209 (2005).

13. Červinka, L. & Hruby, A. Structure of amorphous and glassy Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and its connection with the structure of As<sub>2</sub>X<sub>3</sub> arsenic chalcogenide glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **48**, 231–264 (1982).
14. Tichý, L., Tříška, A., Frumar, M., Tichá, H. & Klikorka, J. Compositional dependence of the optical gap in Ge<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, Ge<sub>40-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>60</sub> and (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> non-crystalline systems. *J. Non. Cryst. Solids* **50**, 371–378 (1982).
15. Kothiyal, G. P. *et al.* Preparation of mixed arsenic/antimony chalcogenide glasses and some optical and thermo-physical properties. *J. Non. Cryst. Solids* **353**, 1337–1340 (2007).
16. Kamitsos, E. I., Kapoutsis, J. A., Culeac, I. P. & Iovu, M. S. Structure and Bonding in As–Sb–S Chalcogenide Glasses by Infrared Reflectance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11061–11067 (1997).
17. Mazaheri, Z., Koral, C., Andreone, A. & Marino, A. Title: Terahertz Time-Domain Ellipsometry: Tutorial Terahertz Time-Domain Ellipsometry: Tutorial. *J. Opt. Soc. Am. A* **39**, (2022).
18. Lentès, F.-T. *et al.* Optical Properties. 19–164 (1998) doi:10.1007/978-3-642-57769-7\_2.
19. Pfeiffer, G., Paesler, M. A. & Agarwal, S. C. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens. *J. Non. Cryst. Solids* **130**, 111–143 (1991).
20. Palka, K., Slang, S., Buzek, J. & Vlcek, M. Selective etching of spin-coated and thermally evaporated As<sub>30</sub>S<sub>45</sub>Se<sub>25</sub> thin films. *J. Non. Cryst. Solids* **447**, 104–109 (2016).
21. Hamanaka, H., Tanaka, K. & Iizima, S. Reversible photostructural change in melt-quenched GeS<sub>2</sub> glass. *Solid State Commun.* **33**, 355–357 (1980).
22. Tanaka, K. Relations between dynamical and reversible photoinduced changes. *J. Non. Cryst. Solids* **35–36**, 1073–1078 (1980).
23. Elliott, S. R. A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **81**, 71–98 (1986).
24. Owen, A. E., Firth, A. P. & Ewen, P. J. S. Photo-induced structural and physico-chemical

- changes in amorphous chalcogenide semiconductors. *Philos. Mag. B* **52**, 347–362 (1985).
25. Wágner, T. *et al.* Kinetics of optically- and thermally-induced diffusion and dissolution of silver in spin-coated As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> amorphous films; their properties and structure. *J. Non. Cryst. Solids* **326–327**, 233–237 (2003).
  26. Shimakawa, K., Hattori, K. & Elliott, S. R. Photoinduced changes of ac transport in amorphous films. *Phys. Rev. B* **36**, 7741–7743 (1987).
  27. De Neufville, J. P., Moss, S. C. & Ovshinsky, S. R. Photostructural transformations in amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films. *J. Non. Cryst. Solids* **13**, 191–223 (1974).
  28. Keneman, S. A., Bordogna, J. & Zemel, J. N. Evaporated films of arsenic trisulfide: Physical model of effects of light exposure and heat cycling. *J. Appl. Phys.* **49**, 4663–4673 (1978).
  29. Krbal, M. *et al.* The comparison of Ag–As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD). *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 953–957 (2007).
  30. 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).
  31. Mamedov, S. On the macromolecular mechanism of dissolution of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films in organic solutions. *Thin Solid Films* **226**, 215–218 (1993).
  32. Fritzsche, H. The origin of reversible and irreversible photostructural changes in chalcogenide glasses. *Philos. Mag. B* **68**, 561–572 (1993).
  33. 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).
  34. Adam, J. L., Calvez, L., Trolès, J. & Nazabal, V. Chalcogenide Glasses for Infrared Photonics. *Int. J. Appl. Glas. Sci.* **6**, 287–294 (2015).
  35. Hilton, A. R. Optical properties of chalcogenide glasses. *J. Non. Cryst. Solids* **2**, 28–39 (1970).



36. Kern, W. & Schuegraf, K. K. Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview. *Handb. Thin Film Depos. Process. Tech.* 11–43 (2001).
37. Tyona, M. D. & Tyona, M. D. Advances in Materials Research. *Adv. Mater. Res.* **2**, 195 (2013).
38. Orava, J., Kohoutek, T. & Wagner, T. Deposition techniques for chalcogenide thin films. *Chalcogenide Glas.* 265–309 (2014) doi:10.1533/9780857093561.1.265.
39. Henrion, W., Závětová, M. & Mazets, T. Infrared optical properties of pseudobinary chalcogenide glasses. *Phys. status solidi* **35**, K77–K79 (1976).
40. Mattox, D. M. The Foundations of Vacuum Coating Technology. *Found. Vac. Coat. Technol.* 1–150 (2003) doi:10.1007/978-3-662-10329-6/COVER.
41. Borisova, Z. U. *Glassy Semiconductors*. (Springer New York, NY, 1981).
42. Dutta, N. S. & Arnold, C. B. Scalable solution processing of amorphous and crystalline chalcogenide films. *Trends Chem.* **3**, 535–546 (2021).
43. Chern, G. C. & Lauks, I. Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization. *J. Appl. Phys.* **54**, 2701–2705 (1983).
44. Zha, Y., Waldmann, M. & Arnold, C. B. A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components. *Opt. Mater. Express* **3**, 1259–1272 (2013).
45. Kohoutek, T. *et al.* Effect of cluster size of chalcogenide glass nanocolloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films. *J. Appl. Phys.* **103**, 63511 (2008).
46. THOMPSON, L. F. An Introduction to Lithography. 1–13 (1983) doi:10.1021/BK-1983-0219.CH001.
47. Wemple, S. H. & DiDomenico, M. Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *Phys. Rev. B* **3**, 1338 (1971).
48. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
49. Watanabe, I., Noguchi, S. & Shimizu, T. Study on local structure in amorphous Sb□S films by Raman scattering. *J. Non. Cryst. Solids* **58**, 35–40 (1983).

50. Wágner, T., Kasap, S. O., Vlček, M., Sklenář, A. & Stronski, A. The structure of AsxS100-x glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *J. Non. Cryst. Solids* **227–230**, 752–756 (1998).
51. Reddy, G. S., Subbaiah, M. V., Boddu, V. M. & Krishnaiah, A. Thermo physical properties of binary mixtures of n-butylamine with alkyl acetates at 303.15 K. *J. Mol. Liq.* **141**, 94–98 (2008).