

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Depozice a charakterizace tenkých vrstev systému Ge-As-S

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Michaela Kubíčková

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

2017

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

Deposition and properties of Ge-As-S chalcogenide glass thin films

DIPLOMA THESIS

Author: Bc. Michaela Kubičková

Supervisor: Ing. Karel Pálka, Ph.D.

2017

Prohlašuji:

Prohlášení: Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena 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 nákladu, 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 8. 5. 2017

Bc. Michaela Kubičková

Poděkování:

Děkuji Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D. za zadání diplomové práce, odborné vedení, trpělivost, pomoc a cenné rady. Dále děkuji Ing. Stanislavu Šlangovi za pomoc při práci v laboratoři a rady při konzultování výsledků.

Velké díky patří mým hodným rodičům, kteří mi umožnili studium na vysoké škole a po celou dobu mě finančně i morálně podporovali.

Děkuji rovněž za možnost provést měření EDX v Centru materiálů a nanotechnologií za finanční podpory MŠMT prostřednictvím projektů ED4.100/11.0251 a LM2015082.

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkých amorfních vrstev chalkogenidových skel systému $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ (kde $x = 0, 4, 8, 12, 16$) připravených metodou vakuového napařování a metodou spin-coating. Byl studován vliv teploty a expozice UV zářením na změnu optických parametrů, složení a strukturu tenkých vrstev.

Klíčová slova

Chalkogenidová skla, amorfní tenké vrstvy, spin-coating, vakuové napařování

Annotation

This diploma thesis deals with preparation and characterization of $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ (where $x = 0, 4, 8, 12, 16$) thin amorphous chalcogenide films deposited by spin-coating and vacuum thermal evaporation method. The effects of annealing and exposure to UV radiation on the change of optical parameters, composition and thin film structure were studied.

Keywords

Chalkogenide glasses, thin amorphous films, spin-coating, vacuum thermal evaporation

Souhrn

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a studiem vlastností amorfních tenkých vrstev skel systému $\text{Ge}_x\text{As}_{30-x}\text{S}_{70}$ (kde $x = 0, 4, 8, 12, 16$) připravených metodou spin-coating a metodou vakuového napařování. Byly studovány optické parametry (index lomu a optická šířka zakázaného pásu), tloušťka, složení a struktura připravených tenkých vrstev a jejich změny vyvolané teplotou a expozicí UV zářením.

Bylo zjištěno, že hodnoty indexu lomu klesají s rostoucí koncentrací germania ve složení tenkých vrstev. Hodnoty indexu lomu tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byly výrazně nižší než u napařených vrstev stejného složení. Index lomu teplotou výrazně roste. V závislosti na složení vrstev byl pozorován nárůst i pokles hodnot indexu lomu po expozici UV zářením. S rostoucí koncentrací germania ve složení tenkých vrstev roste hodnota optické šířky zakázaného pásu. U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating dochází teplotou k výraznému poklesu tloušťky vrstev díky uvolňování zbytků rozpouštědla ze struktury materiálu. S rostoucím obsahem germania roste tloušťka připravených tenkých vrstev.

Ramanova spektroskopie prokázala, že struktura studovaných tenkých vrstev je složena především ze strukturních jednotek $\text{AsS}_{3/2}$ a $\text{GeS}_{4/2}$. Vlivem teploty i expozice UV zářením dochází k reakcím strukturních jednotek obsahujících homopolární vazby As-As a Ge-Ge se sírou za tvorby dominantních strukturních jednotek. U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byl pozorován výrazný termoindukovaný pokles obsah organických reziduí.

EDS mikroanalýzou bylo analyzováno složení výchozích objemových skel a všech připravených tenkých vrstev. U tenkých vrstev připravených metodou vakuového napařování nebyla pozorována výrazná změna ve složení tenkých vrstev vlivem depozice, teploty ani expozice. U tenkých vrstev deponovaných metodou spin-coating byl pozorován pokles obsahu síry po expozici UV zářením. Byl studován obsah dusíku (potažmo obsah butylaminu) v tenkých vrstvách deponovaných metodou spin-coating. Bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou teploty výrazně klesá obsah dusíku a tedy i butylaminu v tenkých vrstvách. Také bylo zjištěno, že s rostoucí koncentrací germania roste obsah dusíku v tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating, což má za následek rostoucí tloušťku tenkých vrstev.

Obsah

| | |
|--|----|
| 1 ÚVOD..... | 10 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 2. 1. Pevné látky, dělení pevných látek..... | 11 |
| 2. 2. Sklo | 12 |
| 2. 2. 1. Chalkogenidová skla | 13 |
| 2. 2. 2. Skla systému As-S..... | 15 |
| 2. 2. 3. Skla systému Ge-S | 16 |
| 2. 2. 4. Skla systému Ge-As-S..... | 18 |
| 2. 3. Struktura skel systému Ge-As-S | 18 |
| 2. 4. Fotoindukované jevy..... | 19 |
| 2. 4. 1 Fotoindukované změny skel systému As-S-Ge..... | 21 |
| 2. 5. Optické vlastnosti chalkogenidových skel..... | 22 |
| 2. 5. 1. Index lomu | 22 |
| 2. 5. 2. Reflexe a lom záření..... | 23 |
| 2. 5. 3. Transmise (propustnost) a absorpce záření | 25 |
| 2. 6. Metody přípravy tenkých vrstev | 28 |
| 2. 6. 1. Spin-coating | 29 |
| 2. 6. 2. Vakuové napařování..... | 30 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 33 |
| 3.1. Příprava objemových skel..... | 33 |
| 3.2. Příprava substrátů pro depozici tenkých vrstev | 33 |
| 3.3. Příprava roztoků chalkogenidových skel pro metodu spin-coating..... | 34 |
| 3.4. Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating..... | 34 |
| 3.5. Příprava tenkých vrstev metodou vakuového napařování | 34 |
| 3.6. Temperace tenkých vrstev | 35 |
| 3.7. Expozice tenkých vrstev | 35 |
| 3.8. Měření transmisních spekter tenkých vrstev | 35 |
| 3.9. Určování optických parametrů tenkých vrstev | 35 |
| 3.10. Měření teploty skelného přechodu..... | 36 |
| 3.11. Studium struktury metodou Ramanovy spektroskopie..... | 36 |
| 3.12. Studium složení vzorků | 37 |
| 4 VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 38 |

| | |
|--|----|
| 4.1. Příprava objemových vzorků a tenkých vrstev | 38 |
| 4. 2. Teplota skelného přechodu | 39 |
| 4.3. Studium optické propustnosti | 40 |
| 4.4. Studium vlivu teploty a expozice na optické vlastnosti tenkých vrstev | 41 |
| 4. 4. 1. Index lomu | 41 |
| 4. 4. 2. Optická šířka zakázaného pásu | 47 |
| 4.5. Studium vlivu teploty a expozice na tloušťku tenkých vrstev | 51 |
| 4.6. Studium struktury objemových skel a připravených tenkých vrstev | 53 |
| 4.6.1. Studium struktury objemových skel..... | 54 |
| 4.6.2. Studium struktury tenkých vrstev | 56 |
| 4.7. Studium složení objemových skel a připravených tenkých vrstev | 69 |
| 4.7.1. Studium složení objemových skel..... | 69 |
| 4.7.2. Studium složení tenkých vrstev | 70 |
| 6 SEZNAM LITERATURY | 77 |

1 ÚVOD

Chalkogenidová skla jsou amorfními polovodičovými sloučeninami prvků 16. skupiny periodické tabulky prvků (S, Se, Te) s dalšími prvky, nejčastěji 13., 14. a 15. skupiny. Prvním studovaným chalkogenidovým sklem byl sulfid arsenitý, který byl syntetizován v roce 1950. Jeho dalším studiem byly objeveny jeho zvláštní vlastnosti – především citlivost na elektromagnetické záření. Při expozici tenkých vrstev sulfidu arsenitého docházelo ke strukturním změnám, které měly za následek změnu fyzikálně-chemických vlastností materiálu. S postupem let bylo dále syntetizováno a zkoumáno mnoho dalších systémů chalkogenidových skel. Studium těchto sloučenin se zabývá i Katedra obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice.

Vzhledem se svým zajímavým vlastnostem našla chalkogenidová skla uplatnění v mnoha aplikacích všedního života (optická záznamová média, senzory, čočky, fotorezisty s vysokým rozlišením, aj.).

V této diplomové práci jsme se zabývali studiem systémem Ge-As-S. Systém As-S obvykle po expozici elektromagnetickým zářením vykazuje fototmavnutí. Naopak, systém Ge-S vykazuje po expozici elektromagnetickým zářením fotosvětlení. Studium fotoindukovaných jevů systému Ge-As-S v závislosti na poměru obsahu jednotlivých složek či metodě depozice tenkých vrstev, může být mimořádně zajímavé.

6 SEZNAM LITERATURY

- [1] BORISOVA, Z. U. Glassy semiconductors. New York: Plenum Press, c1981. ISBN 0306406098.
- [2] LEŽAL, Dmitrij a Pavel MACKO. Nekryštalické polovodiče. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry.
- [3] FRUMAR, Miloslav. Chemie pevných látok I: (úvod). Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. Učební texty vysokých škol.
- [4] MOŠNER, Petr. Přednášky z předmětu: Skelné materiály, 2016
- [5] DESLIPPE, J., S.G. LOUIE a A.Z.M.S. RAHMAN. Ab Initio Theories of the Structural, Electronic, and Optical Properties of Semiconductors: Bulk Crystals to Nanostructures. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.00764-5. ISBN 9780128035818.
- [6] YANG, Yan, Zhiyong YANG, Pierre LUCAS, Yuwei WANG, Zhijie YANG, Anping YANG, Bin ZHANG a Haizheng TAO. Composition dependence of physical and optical properties in Ge-As-S chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2016, 440, 38-42 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.003. ISSN 00223093.
- [7] TANAKAK., SHIMAKAWA K. Amorphous chalcogenide semiconductors. Cambridge: Wiley – VCH, 2003, 412 p. ISBN 35-274-0370-1.
- [8] KUZMA, V., V. BILANYCH, M. KOZEJOVA, D. HLOZNA, A. FEHER, V. RIZAK a V. KOMANICKY. Study of dependence of electron beam induced surface relief formation on Ge-As-Se thin films on the film elemental composition. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2017, 456, 7-11 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.033. ISSN 00223093.
- [9] SESHAN. K. (ed.) Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment, and applications. 2nd ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002. Materials science and proces technology series. ISVN 0-8155-1442-5.
- [10] PALKA K., SYROVY T., SCHROTER S., BRUCKNER S., ROTHHARDT M., VLCEK M.: Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating. *Optical Materials Express*. 2014, 4(2), 384-395.
- [11] PATEL K., KHERAJ V., SHAH D. V., PANCHAL C. J., DHERE N. G.: Cu₂Zn₅Sn₄ thin-films grown by dip-coating: Effects of annealing. *Journal od Alloys and Compounds*. 2016, 663, 842-847.
- [12] FELTZ, Adalbert. Amorphous inorganic materials and glasses. New York: VCH, c1993. ISBN 1560812125.

- [13] POPESCU, Mihai A. Non-crystalline chalcogenides. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. Solid-state science and technology library, vol. 8. ISBN 0-7923-6648-4.
- [14] OVSHINSKY, S.R. Optically induced phase changes in amorphous materials. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1992, 141, 200-203 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80534-4. ISSN 00223093.
- [15] PISÁRČIK, M. a L. KOUDELKA. Raman spectra and structure of Ge-As-S glasses in the S-rich region. *Materials Chemistry* [online]. 1982, 7(4), 499-507 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1016/0390-6035(82)90091-8. ISSN 03906035.
- [16] MUSGRAVES, J. David, Peter WACHTEL, Benn GLEASON a Kathleen RICHARDSON. Raman spectroscopic analysis of the Ge-As-S chalcogenide glass-forming system. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2014, 386, 61-66 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.031. ISSN 00223093.
- [17] WÁGNER, T, S.O KASAP, M VLČEK, A SKLENÁŘ a A STRONSKI. The structure of As_xS_{100-x} glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1998, 227-230, 752-756 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00194-X. ISSN 00223093.
- [18] SLANG, S., K. PALKA, H. JAIN a M. VLCEK. Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of $As_{30}S_{70}$ spin-coated thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2017, 457, 135-140 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.035. ISSN 00223093.
- [19] LIN, Changui, et al. Defect configurations in Ge-S chalcogenide glasses studied by Raman scattering and positron annihilation technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355.7: 438-440.
- [20] SLANG, S, P. JANICEK, K. PALKA a M. VLCEK Structure and properties of spin-coated $Ge_{25}S_{75}$ chalcogenide thin films. *Optical Materials Express*, 2016
- [21] ARSOVA, D., et al. A comparative raman study of the local structure in $(Ge_2S_3)_x(As_2S_3)_{1-x}$ and $(GeS_2)_x(As_2S_3)_{1-x}$ glasses. *Glass Physics and Chemistry*, 2000, 26.3: 247-251.
- [22] VOYNAROVYCH, I., J. BUZEK, K. PALKA a M. VLCEK. Spectral dependence of photoinduced optical effects in $As_{40}S_{60-x}Se_x$ thin films. *Thin Solid Films* [online]. 2016, 608, 8-15 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/j.tsf.2016.04.013. ISSN 00406090.
- [23] LUKIE, S. R., et al. *Thermally-induced structural changes in copper-containing chalcogenide thin films*. INSTITUTE OF PHYSICS NOVISAD (YUGOSLAVIA) FACULTY OF SCIENCES, 2001.
- [24] LUKÁŠIK, D.; MACKO, P. Vickers hardness number of neutron irradiated chalcogenide Ge-S glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1981, 44.2-3: 397-399.
- [25] EL-SAYED, S.M. Electron beam and gamma irradiation effects on amorphous chalcogenide $SbSe_{2.5}$ films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* [online]. 2004, 225(4), 535-543 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.05.033. ISSN 0168583x

- [26] JOHNSON, R. T.; QUINN, Rod K. Effects of pressure on the electrical conductivity of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1978, 28.2: 273-291.
- [27] KAWAGUCHI, Takeshi; MARUNO, Shigeo; MASUI, Kanji. Photobleaching and thermal-bleaching effects in amorphous Ge-S films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1987, 97: 1219-1222.
- [28] NAGELS, P., R. MERTENS a L. TICHÝ. Reversible photodarkening in amorphous As_xS_{100-x} films prepared by thermal evaporation and plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Materials Letters* [online]. 2003, 57(16-17), 2494-2500 [cit. 2017-05-15]. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)01300-9. ISSN 0167577x.
- [29] TANAKA, Keiji. Configurational and Structural Models for Photodarkening in Glassy Chalcogenides. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 1986-6-20, 25(Part 1, No. 6), 779-786 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1143/JJAP.25.779. ISSN 0021-4922.
- [30] TANAKA, Keiji. Mechanisms of photodarkening in amorphous chalcogenides. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1983, 59-60, 925-928 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90320-4. ISSN 00223093.
- [31] FANDERLÍK, Ivan. Optické vlastnosti skel. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1979. Hutní sklářská příručka.
- [32] TOYOZAWA, Y. a J. HERMANSON. Exciton-Phonon Bound State: A New Quasiparticle. *Physical Review Letters* [online]. 1968, 21(24), 1637-1641 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1637. ISSN 0031-9007.
- [33] SANGHERA J. S., AGGARWAL I. D., SHAWL. B., BUSE L. E., THIELEN P., NGUYEN V., PUZERA., BAYYA S., KUNG F.: Application of chalcogenide glass optical fibers at NRL. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2001, 3(3), 627-640
- [34] MISTRÍK, Jan; Přednášky z předmětu: Fyzika pevných látek, 2016
- [35] TANAKA K., SHIMAKAWA K.: Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials. New York: Springer Science+Business Media, 2011, ISBN 9781441995100.
- [36] TAUC, J. Optical Properties of Amorphous Semiconductors. *Amorphous and Liquid Semiconductors* [online]. Boston, MA: Springer US, 1974, s. 159 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1007/978-1-4615-8705-7_4. ISBN 978-1-4615-8707-1.
- [37] LEE, P. A.; SAID, G. Optical properties of tin di-selenide single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1968, 1.7: 837.
- [38] EVANS, B. L.; HAZELWOOD, R. A. Optical and electrical properties of SnSe₂. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1969, 2.11: 1507.
- [39] HAJTO, E. Optical and electrical instabilities in amorphous semiconductors (Dissertation thesis) Edinburgh: University of Edinburgh, 1993. 444 s.
- [40] SINGH, J., *Optical Properties of Condensed Matter and Applications* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006 [cit. 2017-05-07]. ISBN 9780470021941.

- [41] KOZUKA, Hiromitsu, Yuta ISHIKAWA a Naoki ASHIBE. Radiative Striations of Spin-Coating Films: Surface Roughness Measurement and in-situ Observation. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2004, 31(1-3), 245-248 [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1023/B:JSST.0000047996.53649.3d. ISSN 0928-0707.
- [42] NORRMAN, K., A. GHANBARI-SIAHKALI a N. B. LARSEN. 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* [online]. 2005, 101, 174- [cit. 2017-05-07]. DOI: 10.1039/b408857n. ISSN 0260-1826.
- [43] GLOCKER, David A., S. Ismat. SHAH a William D. WESTWOOD. *Handbook of thin film process technology*. Philadelphia: Institute of Physics Pub., c1995. ISBN 0750303115.
- [44] ZHA, Yunlai, Samuel FINGERMAN, Stanley J. CANTRELL a Craig B. ARNOLD. Pore formation and removal in solution-processed amorphous arsenic sulfide films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2013, 369, 11-16 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.014. ISSN 00223093
- [45] DALY, Francis P. a Chris W. BROWN. Raman spectra of sulfur dissolved in primary amines. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1973, 77(15), 1859-1861 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1021/j100634a008. ISSN 0022-3654
- [46] SLANG, S., K. PALKA, L. LOGHINA, A. KOVALSKIY, H. JAIN a M. VLCEK. Mechanism of the dissolution of As-S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2015, 426, 125-131 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.009. ISSN 00223093
- [47] SHPOTYUK, M., O. SHPOTYUK, R. GOLOVCHAK, J. MCCLOY a B. RILEY. Compositional trends of γ -induced optical changes observed in chalcogenide glasses of binary AsS system. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2014, 386, 95-99 [cit. 2017-05-09]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.001. ISSN 00223093
- [48] PALKA, K., S. SLANG, J. BUZEK, M. VLCEK. Selective etching of spin-coated and thermally evaporated $As_{30}S_{45}Se_{25}$ thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 447: 104-109.
- [49] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983, 16.12: 1214.
- [50] WEMPLE, S. H.; DIDOMENICO JR, M. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. *Physical Review B*, 1971, 3.4: 1338.