

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

**Depozice a charakterizace tenkých vrstev
sulfidových chalkogenidových skel připravených
metodou spin-coating**

DISERTAČNÍ PRÁCE

Autor: Ing. Stanislav Šlang

Vedoucí práce: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

2017

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

**Deposition and characterization of sulfide
chalcogenide glass thin films prepared by
spin-coating technique**

DISSERTATION THESIS

Author: Ing. Stanislav Šlang

Supervisor: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

2017

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

Ing. Stanislav Šlang

Děkuji panu prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za zadání tématu diplomové práce, a především za neocenitelné odborné vedení, obětavou pomoc a pozornost, kterou mně i mé práci věnoval. Stejnou měrou pak dále děkuji Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D. za všestrannou pomoc, cenné rady a vzájemnou spolupráci, bez které by tato práce ani její obsah nemohli vzniknout. Dále děkuji Centru materiálů a nanotechnologií při Univerzitě Pardubice a projektu ED4.100/11.0251 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za umožnění měření a experimentů, nezbytných pro dokončení této práce. V neposlední řadě taktéž děkuji rodině za neochvějnou podporu a pochopení během celého studia.

Anotace

Tato disertační práce se zabývá přípravou a charakterizací tenkých vrstev chalcogenidových skel $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ deponovaných z jejich roztoků metodou spin-coating. Byl studován vliv teploty a expozice elektromagnetickým zářením na jejich optické vlastnosti, strukturu a chemickou odolnost. Vlastnosti vybraných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev byly porovnány s vrstvami deponovanými vakuovým napařováním.

Klíčová slova

chalcogenidová skla, tenké vrstvy, spin-coating, vakuové napařování

Annotation

This dissertation thesis is focused on preparation and characterization of $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ thin films deposited from their solutions by spin-coating technique. The influence of thermal stabilization and electro-magnetic beam exposure on their optical properties, structure and chemical resistance were studied. The properties of chosen spin-coated thin films were compared to properties of thin films deposited by vacuum thermal evaporation.

Keywords

chalcogenide glasses, thin films, spin-coating, vacuum thermal evaporation

Souhrn

Tato disertační práce je zaměřena na přípravu, studium a charakterizaci tenkých vrstev sulfidových chalkogenidových skel $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ deponovaných z jejich roztoků metodou spin-coating. Studium zahrnovalo změny fyzikálních a chemických vlastností indukovaných tepelnou stabilizací a expozicí elektro-magnetickým zářením. Vlastnosti vybraných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev chalkogenidových skel byly následně porovnány s vlastnostmi a chováním vrstev deponovaných konvenční metodou vakuového napařování.

Rozpouštěcí experimenty s použitými objemovými chalkogenidovými skly prokázaly, že pro proveditelnost a rychlost rozpouštění má zásadní vliv obsah (nadstechiometrie) atomů síry, kdy rozpouštění probíhá nejrychleji právě na homopolárních vazbách tohoto chalkogenu. Rychlost rozpouštění byla i ovlivněna vazebnými poměry na centrálním síťotvorném prvku, kdy atom arsenu s nevazebným elektronovým párem umožňoval urychlení rozpouštěcího procesu. Experimenty dále prokázaly vysokou citlivost roztoků germaniových chalkogenidových skel vůči hydrolyze a oxidaci.

Připravené roztoky byly použity pro depozici tenkých vrstev metodou dynamického spin-coatingu. Z důvodu citlivosti roztoků germaniových skel byla během depozice využita inertní atmosféra argonu. Porovnáním tloušťek čerstvě připravených tenkých vrstev a s přispěním dat elementární EDS analýzy bylo potvrzeno, že germaniové tenké vrstvy obsahovaly více organických reziduí, což se projevilo i na jejich vyšší tloušťce v porovnání s vrstvami arsenovými.

Teplotní stabilizací čerstvě připravených tenkých vrstev všech složení došlo k výraznému ztenčování materiálu a změně jejich optických parametrů. Temperací došlo v případě tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ a $As_{30}S_{45}Se_{25}$ k ~15 % tloušťkovému úbytku a případě tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ byl pozorován až ~50 % tloušťkový úbytek materiálu. Pozorované jevy byly vysvětleny výraznými strukturními změnami, spojenými s tepelným rozkladem přítomných alkyl ammonium polythioarsenitých a polythiogermaničitých solí, odchodu organických reziduí a polymerizaci struktury materiálu za vzniku skelného materiálu strukturně podobného výchozímu objemovému sklu. Metodu HS-LEIS bylo prokázáno, že tenké vrstvy deponované spin-coatingem s tloušťkou ~200 nm mají v objemu stabilní poměr prvků, bez kompozičního gradientu směrem k povrchu materiálu.

Temperaturou došlo k zásadní změně hodnot indexů lomu a optické šířky zakázaného pásu studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev. U vrstev všech složení byl pozorován tepelně indukovaný nárůst indexu lomu a u většiny (mimo $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{5}\text{S}_{75}$) i tepelně indukované tmavnutí (posun krátkovlnné absorpční hrany k IČ oblasti spektra).

Experimenty prokázaly, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy jsou foto-citlivé. Expozicí vrstev elektro-magnetickým zářením v argonové atmosféře došlo k výrazné změně jejich optických parametrů, přičemž ze studovaných složení byly nejvíce foto-citlivé tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{5}\text{S}_{75}$.

Vliv teploty a expozice připravených tenkých vrstev na jejich chemickou odolnost byl studován metodou mokrého leptání. Ta potvrdila výrazný nárůst chemické odolnosti s rostoucí teplotou teploty teploty tenkých vrstev. Foto-indukované jevy ve spin-coatingem deponovaných tenkých vrstvách se taktéž projeví i změnou chemické odolnosti, kdy vzorky temperované při nižších teplotách vykazovaly expozicí indukované navýšení chemické odolnosti (negativní leptání) a naopak u vzorků temperovaných při vyšších teplotách byl pozorován pokles chemické odolnosti (pozitivní leptání).

Expozicí indukovaná změna chemické odolnosti byla využita pro strukturování připravených tenkých vrstev metodou kontaktní UV litografie a elektronové litografie EBL. Ty prokázaly, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy chalkogenidových skel lze s úspěchem použít pro přípravu anorganických rezistů, které jsou v některých případech i kvalitnější než rezisty stejného složení deponované vakuovým napařováním. To otevírá další potencionální aplikační možnosti a směry dalšího výzkumu z roztoků deponovaných tenkých vrstev chalkogenidových skel.

Summary

This dissertation thesis is focused on preparation, study and characterization of $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ and $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ sulfide chalcogenide glass thin films deposited from their solutions by spin-coating technique. The changes of physical and chemical properties induced by thermal stabilization and electro-magnetic beam exposure were also studied. The properties of chosen spin-coated chalcogenide glass thin films were compared to properties and behavior of thin films deposited by more conventional vacuum thermal deposition technique.

The dissolution experiments with used chalcogenide bulk glasses confirmed, that the content and over-stoichiometry of sulfur atoms have a major impact on feasibility and rate of dissolution processes; and bulk glass dissolution reaction is fastest on homopolar S-S bonds. Dissolution rate was also influenced by bonding conditions on central glass forming element, when arsenic atoms with non-bonding electron pairs allowed to fasten dissolution process. Experiments also confirmed high sensitivity of germanium chalcogenide glass solutions to hydrolysis and oxidation.

Prepared solutions were used for thin film deposition by dynamic spin-coating technique. The inert argon atmosphere was used during spin-coating, due to the high sensitivity of germanium chalcogenide glass solutions. The thickness comparison of prepared thin films and the data from elemental EDS analysis confirmed, that as-prepared germanium thin films contained higher content of organic residuals, which was reflected in their higher thickness in comparison with arsenic thin films.

Thermal stabilization of as-prepared thin films of all used compositions induced significant thickness decrease and changes of their optical parameters. Annealing process induced ~15 % thickness decrease of $As_{30}S_{70}$ and $As_{30}S_{45}Se_{25}$ thin films and ~50 % thickness decrease of $Ge_{25}S_{75}$ and $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ thin films. Observed changes were explained by annealing induced structural changes connected with thermal decomposition of present alkylammonium polythioarsenite and polythiogermanate salts, release of organic residuals and polymerization of glass matrix resulting in material with structure close to the source bulk glass. The HS-LEIS technique confirmed that spin-coated thin films with thickness ~200 nm have stable atomic ratio within the films volume without the gradient of composition.

Thermal stabilization induced significant changes in refractive index and optical bandgap of studied thin films deposited by spin-coating technique. The annealing induced increase in refractive index was observed in all thin films of all studied compositions and with exception

of Ge₂₀Sb₅S₇₅ thin films the annealing induced darkening (shift of short wavelength absorption edge towards IR) was also confirmed.

Experiments also confirmed, that spin-coated thin films are photo-sensitive. Electromagnetic radiation exposure in argon atmosphere induced significant changes of their optical properties. Based on obtained data, the most photo-sensitive studied materials were Ge₂₀Sb₅S₇₅ thin films.

The influence of thermal stabilization and exposure on chemical resistance of prepared thin films was studied by wet-etching. It was confirmed that with increasing of annealing temperature, the chemical resistance was also dramatically increasing. The photo-induced structural changes also influenced the chemical resistance of studied thin films – the samples annealed at lower temperatures exhibited exposure induced increase of chemical resistance (negative etching) and contrary the samples annealed at higher temperatures exhibited exposure induced decrease of chemical resistance (positive etching).

Exposure induced changes of chemical resistance were exploited for surface structuring of prepared thin films by contact UV lithography and electron beam lithography EBL. These techniques confirmed, that spin-coated chalcogenide glass thin films can be successfully used as inorganic resists, which are in some cases more suitable and have higher quality than the resists of same composition prepared by vacuum thermal evaporation. That opens the variety of other potential application possibilities and research directions for solution-deposited chalcogenide glass thin films.

Obsah

Úvod.....	13
1. Teoretická část	14
1.1. Skla	14
1.2. Chalkogenidová skla.....	17
1.3. Chalkogenidová skla systému As-S a As-S-Se	19
1.4. Chalkogenidová skla systému Ge-S a Ge-S-Sb.....	21
1.5. Fotoindukované jevy chalkogenidových skel.....	23
1.6. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev	24
1.6.1. Optické konstanty materiálů	24
1.6.2. Reflexe, absorpce a transmise záření	27
1.7. Vakuové metody pro přípravu tenkých vrstev	32
1.8. Roztokové depoziční metody tenkých vrstev	32
1.8.1. Rozpouštění chalkogenidových skel.....	33
1.8.2. Rozpouštění chalkogenidových skel v mono-aminech.....	34
1.8.3. Rozpouštění chalkogenidových skel v di-aminech.....	35
1.8.4. Rozpouštění chalkogenidových skel v amidech	36
1.8.5. Depozice tenkých vrstev metodou spin-coating	37
1.8.6. Stabilizace deponovaných tenkých vrstev	42
2. Experimentální část.....	44
2.1. Syntéza objemových skel	44
2.2. Stanovení teplot skelného přechodu objemových skel.....	45
2.3. Příprava podložních substrátů pro depozici tenkých vrstev	45
2.4. Příprava roztoků chalkogenidových skel.....	45
2.5. Depozice tenkých vrstev metodou spin-coating.....	46
2.6. Depozice tenkých vrstev metodou vakuového napařování	47
2.7. Temperace tenkých vrstev	48
2.8. Expozice tenkých vrstev	48
2.9. Měření transmisních spekter tenkých vrstev	49
2.10. Stanovení optických parametrů a tloušťky tenkých vrstev	49
2.11. Stanovení drsnosti povrchu tenkých vrstev metodou AFM.....	51
2.12. SEM mikroskopie a prvková analýza studovaných vzorků.....	52
2.13. Leptání tenkých vrstev	52
2.14. Elektronová a UV litografie tenkých vrstev	53
2.15. Studium struktury skel a tenkých vrstev metodou Ramanovy spektroskopie	54

2.16.	Studium prvkového koncentračního profilu pomocí HS-LEIS.....	54
2.17.	Studium prvkového složení a přítomných vazeb na povrchu tenkých vrstev pomocí HR-XPS	54
3.	Výsledky a diskuze	56
3.1.	Tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ deponované metodou spin-coating	56
3.1.1.	Tloušťka, optické parametry a foto-indukované jevy tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$	57
3.1.2.	Mokré leptání tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$	62
3.1.3.	Strukturní a prvková analýza tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$	64
3.1.4.	Prvkový koncentrační profil tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$	68
3.1.5.	Studium povrchu tenkých vrstev systému As-S metodou HR-XPS	69
3.2.	Tenké vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$ deponované metodou spin-coating a vakuovým napařováním	73
3.2.1.	Tloušťka, optické parametry a foto-indukované jevy tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$	74
3.2.2.	Mokré leptání tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$	80
3.2.3.	Strukturní analýza tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$	84
3.3.	Tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ deponované metodou spin-coating	88
3.3.1.	Stanovení teploty skleného přechodu objemového skla $Ge_{25}S_{75}$	91
3.3.2.	Tloušťka, optické parametry a drsnost tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$	92
3.3.3.	Studium kinetiky teplotního stabilizačního procesu tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ deponovaných spin-coatingem	98
3.3.4.	Mokré leptání tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$	99
3.3.5.	Strukturní a prvková analýza tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$	100
3.4.	Tenké vrstvy $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ deponované metodou spin-coating a vakuovým napařováním	105
3.4.1.	Stanovení teploty skleného přechodu objemového skla $Ge_{20}Sb_5S_{75}$	106
3.4.2.	Tloušťka, optické parametry a foto-indukované jevy tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$	107
3.4.3.	Strukturní a prvková analýza tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$	111
3.4.4.	Mokré leptání tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$	116
3.4.5.	Strukturování tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ metodou kontaktní UV foto-litografie a EBL	118
4.	Závěr	121
5.	Použitá literatura	126

Seznam zkratek a značek

AAPA soli – alkyl ammonium polythioarsenité soli

AAPG soli – alkyl ammonium polythiogermaničité soli

AFM – atomic force microscopy, mikroskopie atomárních sil

BA – n-butylamin

EBL – electron beam lithography, elektronová litografie

EDA – ethylendiamin

EDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy, energiově-disperzní rentgenová analýza

E_g^{opt} – optická šířka zakázaného pásu

HS-LEIS – high-sensivity low energy ion scattering, vysoko-citlivostní nízko-energetický iontový rozptyl

MIR – střední infračervená oblast spektra

n_{1550} – index lomu při vlnové délce 1550 nm

NIR – blízká infračervená oblast spektra

PA – n-propylamin

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

T_g – teplota skelného přechodu

VIS – viditelná oblast spektra

XPS – x-ray photo-electron microscopy, rentgenová foto-elektronová mikroskopie

Úvod

Chalkogenidová skla jsou sloučeninami prvků 16. skupiny periodické soustavy prvků (S, Se, Te) a nejčastěji prvků 13., 14. a 15. skupiny (zejména Ge, Ga, As, Sb nebo In). Prvním syntetizovaným sklem byl roku 1950 stechiometrický As_2S_3 a od té doby bylo již připraveno nespočetné množství dalších objemových chalkogenidových skel o stechiometrických i nestechiometrických složení. Od oxidových skel se skla chalkogenidová liší polovodivými vlastnostmi, dobrou iontovou vodivostí, vyššími hodnotami indexu lomu, výrazně nižšími teplotami skelných přechodů T_g a vyšší optickou propustností v infračervené oblasti spektra. Důležitou vlastností chalkogenidových skel je jejich citlivost vůči záření (hlavně elektromagnetickému). Expozicí těchto skel vhodným zářením může dojít ke změně optických vlastností nebo případně až ke zkrystalizování materiálu.

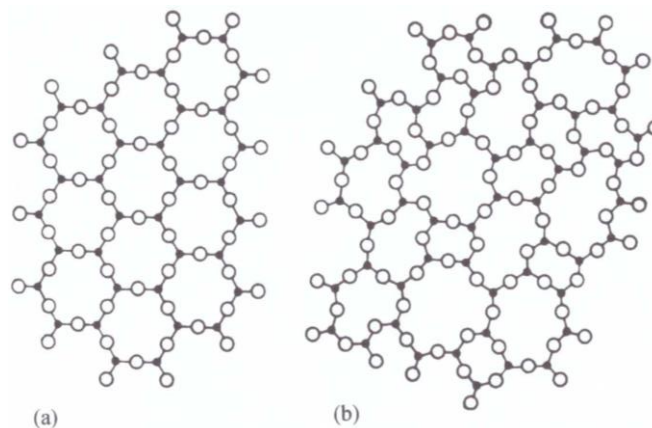
Chalkogenidovými skly, jejich syntézou, charakterizací vlastností a materiálovým výzkumem se již po mnoho let zabývá Katedra obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice.

Pro mnohé z aplikací chalkogenidových skel je nejprve nutné připravit jejich tenké vrstvy. Tenké vrstvy chalkogenidových skel jsou obvykle deponovány vakuovými depozičními metodami – jako je vakuové napařování, napařování nebo laserová ablace. Pro svou energetickou náročnost a náročnost na drahé přístrojové vybavení jsou však tyto metody méně dostupné. Proto dochází v současné době k rozvoji roztokových depozičních metod (spin-coating, dip-coating, spiral bar-coating), využívajících rozpustnosti chalkogenidových skel v zásaditých organických rozpouštědlech. Díky obsahu residuálních organických molekul ve struktuře čerstvě připravených tenkých vrstev je však nezbytně nutné vrstvy vhodně tepelně stabilizovat, a právě studiem procesu depozice a teplotní stabilizace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev chalkogenidových skel se zabývá tato práce.

1. Teoretická část

1.1. Skla

Skla jsou amorfní pevné látky v metastabilním termodynamickém stavu. Za amorfní látku se dle definice považuje kondenzovaná fáze bez strukturního uspořádání na dlouhou vzdálenost [1-9]. V jejich struktuře chybí pravidelné prostorové opakování strukturních motivů, typické pro krystalické pevné látky. Vykazují pouze orientaci na tzv. krátkou vzdálenost s opakováním základních strukturních jednotek na vzdálenosti několika Ångströmů (10-15 Å [3, 8]), které jsou však v prostoru uspořádány náhodně a propojeny přes můstkové atomy (Obrázek 1). Svou vnitřní strukturou jsou tedy více podobné kapalinám než krystalickým látkám.

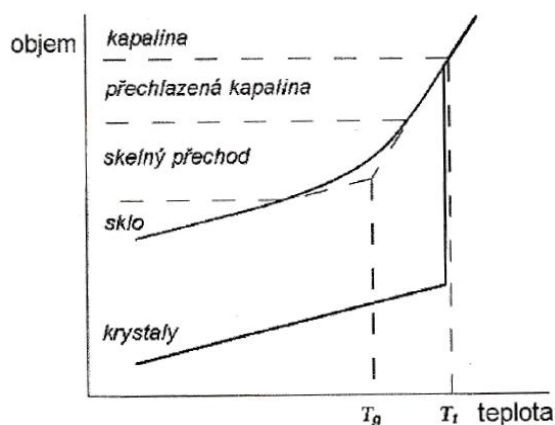


Obrázek 1: Plošné schématické znázornění krystalické fáze (a) a fáze skelné (b) [2].

Skla jsou podskupinou amorfních látek s tzv. skelnými charakteristikami. Jsou rentgenograficky amorfní a vyznačují se skelnou transformací (náhlá změna termodynamických vlastností s teplotou) [1-7]. Jelikož jsou skla termodynamicky nestabilní, lze je dodáním určitého množství energie převést na stabilnější krystalickou fázi. Pro tento přechod je ale nutné překonat energetickou bariéru, která je však u mnohých skel tak vysoká, že je lze z dlouhodobého hlediska považovat za termodynamicky stabilní. V porovnání s krystalickými materiály jsou skla flexibilní, co se týče chemické kompozice – není vyžadována stechiometrie mezi jednotlivými komponenty (avšak při zachování elektrické neutrality systému). To umožňuje snadnou dopaci skel například prvky vzácných zemin nebo prvky přechodných kovů [2, 3].

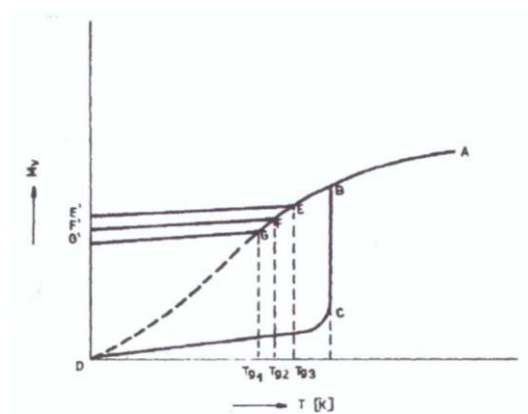
Většina skel se připravuje metodou prudkého zchlazení z jejich taveniny (kapaliny). Tento proces lze popsat pomocí diagramu objem-teplota (Obrázek 2). Pomalým ochlazováním taveniny na teploty blízké teplotě tání vznikají metastabilní krystalizační zárodky (nukleace), ze kterých poté dalším pozvolným ochlazením roste krystalická fáze až do úplného

zakrystalizování taveniny. Tento proces se projeví uvolněním krystalizačního tepla a většinou výrazným poklesem objemu materiálu. Naopak ochlazením taveniny takovou rychlostí, že pod teplotou tání nedochází ke vzniku krystalické fáze, vzniká tzv. přechlazená kapalina v metastabilním stavu. Pokud je takovýto systém zchlazován tak, aby byla rychlost chlazení větší než rychlost ustanovování rovnovážné konfigurace (větší než relaxační doba přechlazené kapaliny), pak přechlazená kapalina s danou konfigurací přejde rovnou na pevnou amorfni fázi bez zakrystalizování a vzniká sklo. Skla mají díky tomu výrazně nižší hustotu, než by měli krystalické látky stejného složení.



Obrázek 2: V-T diagram ochlazování taveniny za vzniku krystalické a amorfni látky v závislosti na rychlosti chlazení [9].

Teplota, která charakterizuje přechod mezi podchlazenou kapalinou a sklem, se nazývá teplota sklené transformace T_g . Tato teplota ale není materiálovou konstantou, jelikož závisí na rychlosti ochlazování (Obrázek 3). Rozptyl hodnot teplot sklené transformace při různých rychlostech chlazení se nazývá transformační interval. Ze stejného důvodu nemají skla na rozdíl od krystalických látek ostře definovanou teplotu tání. Přechod mezi neuspořádaným amorfni stavem a stavem kapalným je charakterizován určitým intervalem teplot, jenž se nazývá teplotou měknutí. Zahřátím skel k teplotám skelného přechodu dochází k uvolňování pnutí v materiálu vzniklém prudkým zchlazením a při delším setrvání při této teplotě může dojít i ke krystalizaci. Odolnost skel vůči krystalizaci během zahřívání při teplotách blízkých T_g se nazývá tepelná odolnost [1-9].



Obrázek 3: Závislost molárního objemu na teplotě pro různé rychlosti chlazení [1].

Kinetická teorie tvorby skla se zabývá podmínkami omezení nukleace a následné krystalizace. Má-li dle této teorie vzniknout zchlazením taveniny skelná fáze, nesmí rychlost nukleace překročit takovou hodnotu, aby při daném podchlazení v 1 m^3 taveniny vzniknul za 1 sekundu stabilní krystalizační zárodek [1, 7].

Jak bylo uvedeno, skla lze teoreticky připravit ze všech látek použitím dostatečně vysoké rychlosti chlazení. Dle chemického původu hlavního síťotvorného prvku nebo molekuly lze nejběžnější skla rozdělit do několika základních skupin:

- prvková (S, Se, As, P, C, kovová, ...)
- oxidová (na bázi SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , ...)
- chalkogenidová (sloučeniny S, Se a Te s dalšími prvky)
- halidová (BeF_2 , AlF_3 , ...)
- organická (polymethylmetakrylát)
- ostatní (např. nitrátová, sulfátová, ...)

V běžné praxi se však používají nejvíce skla oxidová, zvláště pak ta na bázi SiO_2 . Díky takovéto pestrosti potencionálních sklotvorných materiálů nelze prakticky vytvořit jednotný model struktury skelného stavu. Proto jsou definice skla buď velmi obecné, nebo naopak platné pouze pro určitou skupinu skel. Dle ASTM je sklo obecně definováno jako: „Anorganický produkt slučování, který byl zchlazen do pevné formy bez krystalizace“ [2]. Dále je často využívána definice z 5. Mezinárodní Konference Skelného Skupenství (1971) ve znění: „Skelný stav je forma amorfního stavu, při kterém má látka koeficient dynamické viskozity vyšší než 10^{12} - 10^{13} N.s. To znamená, že má mechanické vlastnosti pevné krystalické látky a liší se svou vlastností návratu do původního stavu po roztavení během určitých podmínek chlazení.“

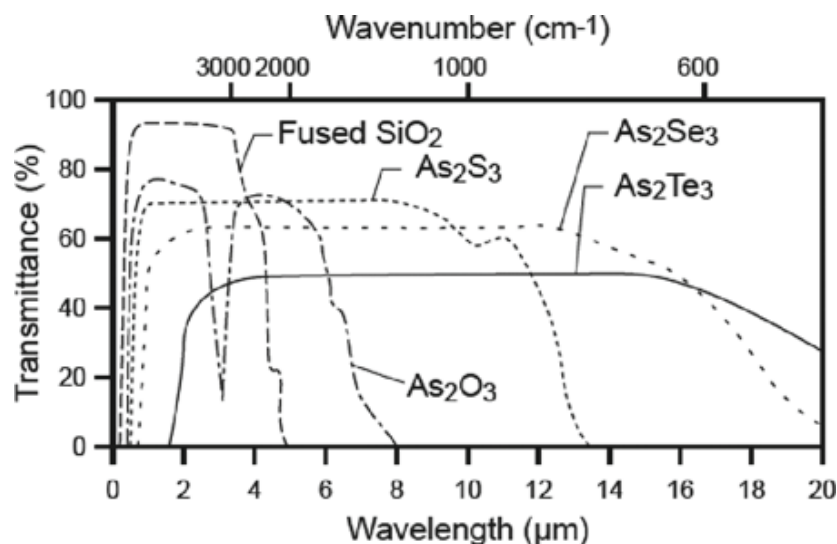
1.2. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou sloučeninami prvků 16. skupiny periodické soustavy prvků (S, Se, Te) a nejčastěji prvků 13., 14. a 15. skupiny (zejména Ge, Ga, As, Sb nebo In). Vazby v těchto sloučeninách obvykle vykazují slabě iontově-kovalentní až kovalentní charakter [3-7]. Na rozdíl od oxidových skel, která jsou lidstvu známá již více než 5000 let, byla chalkogenidová skla poprvé připravena až v 50. letech 20. století nezávisle na sobě ruskými a americkými vědci [2, 7]. Prvním syntetizovaným sklem byl roku 1950 stechiometrický As_2S_3 , který se tak svými vlastnostmi stal standardem chalkogenidových skel. Od té doby bylo syntetizováno mnoho dalších binárních a více prvkových skel o stechiometrických i nestechiometrických složení.

Od oxidových skel se skla chalkogenidová liší polovodivými vlastnostmi, dobrou iontovou vodivostí, vyššími hodnotami indexu lomu, výrazně nižšími teplotami skelných přechodů T_g a vyšší optickou propustností v infračervené oblasti spektra. Důležitou vlastností chalkogenidových skel je jejich citlivost vůči elektromagnetickému záření. Expozicí těchto skel vhodným zářením může dojít ke změně optických vlastností nebo případně až ke zkrystalizování materiálu (využití v záznamových médiích). Díky svým vlastnostem byla chalkogenidová skla po určitou dobu vyvíjena i jako náhrada a-Se v xeroxovacích zařízeních [3-7].

Pozice krátkovlnné absorpční hrany chalkogenidových skel je kompozičně závislá – mění spolu s protonovým číslem Z chalkogenidového atomu. Krátkovlnná absorpční hrana většiny chalkogenidových skel se nachází ve viditelné oblasti spektra a s rostoucím Z je její pozice blíže k infračervené oblasti spektra, což ovlivňuje jejich zbarvení. Například stechiometrický As_2S_3 je žlutý, As_2Se_3 červený a As_2Te_3 černý.

Se vzrůstajícím Z se dále mění i pozice dlouhovlnné absorpční hrany a index lomu (Obrázek 4). Okno optické propustnosti (transmisní oblast) skel se se vzrůstajícím Z posouvá hlouběji do infračervené oblasti spektra a index lomu roste.



Obrázek 4: Porovnání transmisních spekter několika objemových skel o tloušťce 2 mm [7].

Nejjednodušší metodou přípravy chalkogenidových skel je přímé slučování prvků v kyslík-plynovém plamenu. Takto připravená skla jsou však kontaminována kyslíkem a dalšími kontaminanty, které výrazně degradují optické vlastnosti výsledného materiálu [3, 7].

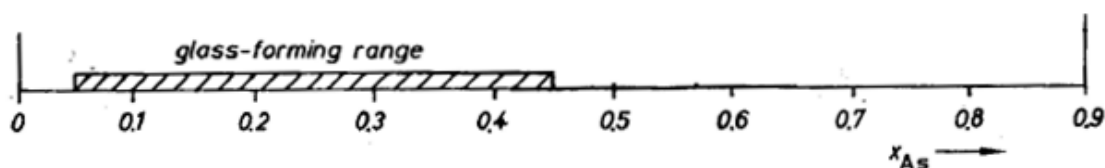
Z tohoto důvodu se chalkogenidová skla nejčastěji připravují metodou přímého slučování z prvků polovodičové čistoty v zatavené a evakuované ampuli (případně v průmyslovém měřítku v inertní atmosféře). Ampule z křemenného skla s naváženými čistými prvky je zahřívána v peci obvykle na teploty vyšší, než je teplota tání nejvýše tajícího prvku a po vzájemné reakci je ampule s taveninou prudce zchlazena za vzniku objemového chalkogenidového skla. Množství syntetizovaného skla je ale omezeno jeho sklotvorností a s tím spojené rychlosti chlazení [3].

Další metodou přípravy těchto materiálů je mletím výchozích prvků v kulových mlýnech, kdy vlivem mechanických sil dochází k reakci a následné sintraci reaktantů [10]. Produktem je práškový amorfni materiál, který se pro další aplikace zpracovává lisováním.

Objemová chalkogenidová skla se díky svým unikátním vlastnostem v praxi využívají například v optických soustavách pro IČ oblast spektra (militární technika, IČ kamery, ...), pro přípravu nízkoztrátových optických vláken s vysokým indexem lomu nebo pro depozici tenkých vrstev [2-9].

1.3. Chalkogenidová skla systému As-S a As-S-Se

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, byl stechiometrický As_2S_3 prvním syntetizovaným a studovaným chalkogenidovým sklem. Díky tomu jsou vlastnosti chalkogenidových skel systému As-S dobře prozkoumané a pro svou názornost využívány jako standard pro tyto skelné materiály. Systém As-S však není sklotvorný v celé oblasti složení (Obrázek 5). Hranice sklotvornosti jsou přibližně od 5 do 45 atomárních procent arsenu. S rostoucí nadstechiometrií arsenu nad 45 atomárních procent může navíc dojít během chlazení taveniny k fázové separaci [3-8].



Obrázek 5: Oblast sklotvornosti systému As-S [3, 7].

Základní strukturní jednotky chalkogenidových skel systému As-S mají nejčastěji podobu dvou sloučenin – auripigmentu (As_2S_3) a realgaru (As_4S_4) [3-8].

Základní stavební strukturní jednotkou auripigmentu jsou trigonální pyramidy [$\text{AsS}_{3/2}$], které jsou navzájem propojené přes můstkové atomy síry. Auripigment je nejběžnější přírodní modifikací krystalického stechiometrického As_2S_3 , avšak jeho syntetická příprava z taveniny v této modifikaci je velmi obtížná. Je totiž velmi dobře sklotvorný a k jeho zakrystalizování bylo nutné použít teploty při 260 °C (cca 60 °C nad T_g [3]) po dobu 2500 hodin [4]. Atom arsenu má celkem pět valenčních elektronů, z nichž tři využívá pro vazbu s atomy síry a zbylé dva tvoří nevázaný elektronový pár. Atom síry se šesti valenčními atomy poskytuje dva pro vazby na arsen a zbylé čtyři tvoří dva nevázané páry na atomu síry. Toto uspořádání výrazně ovlivňuje chemickou odolnost sloučenin systému As-S [3]. Tyto základní jednotky pak tvoří ve struktuře krystalického auripigmentu pravidelné dvoudimenzionální dvanáctičlenné kruhy, přičemž jednotlivé vrstvy jsou vzájemně provázány pomocí slabých Van der Waalsových vazeb [3, 4, 7].

Stavební strukturní jednotkou krystalického realgaru jsou klastry As_4S_4 , které vznikají uzavíráním kruhů vazeb As-S v cis konfiguraci [4]. Jednotlivé atomy ve struktuře krystalického realgaru jsou vzájemně koordinovány do tetraedrálního uspořádání (Obrázek 6). Molekula realgaru může existovat v α nebo β modifikaci, lišící se množstvím vazeb As-As na jeden atom

Tabulka 1: Koncentrace strukturálních jednotek síry v povrchových vrstvách objemových skel systému As-S [11].

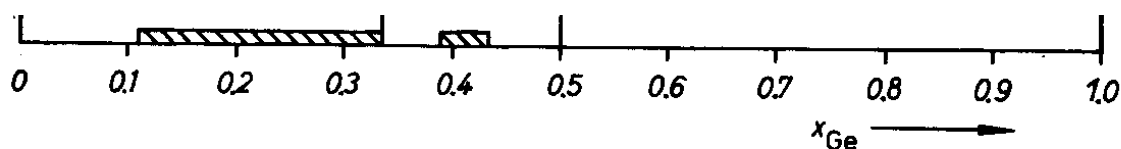
	S-S-S	S-S-As	As-S-As	S=As
As ₂₅ S ₇₅	20%	54%	23%	
As ₃₀ S ₇₀	10%	50%	35%	5%
As ₃₃ S ₆₇	3%	50%	47%	
As ₃₆ S ₆₄		32%	68%	
As ₄₀ S ₆₀		4%	96%	
As ₄₂ S ₅₈		5%	95%	

Přidáním atomů selenu do struktury chalkogenidového skla systému As-S dochází k výrazné změně jeho vlastností. Selen tvoří sice s atomy arsenu obdobné pyramidální jednotky se sírou [2, 4], avšak v systému As-S-Se vykazuje selen vyšší tendenci k tvorbě vazeb Se-Se než As-Se [12]. Proto je možné i při nízkých přídavech selenu nalézt ve struktuře skla jak smíšené pyramidální jednotky [AsS/Se_{3/2}], tak i vazby Se-Se. S rostoucím obsahem selenu ve struktuře skel systému As-S-Se postupně klesá jejich teplota měknutí a teplota skelného přechodu T_g , klesá optická šířka zakázaného pásu, avšak roste index lomu. Tendence ke krystalizaci těchto skel je velmi malá, ale se vzrůstajícím obsahem selenu se postupně zvyšuje [4].

1.4. Chalkogenidová skla systému Ge-S a Ge-S-Sb

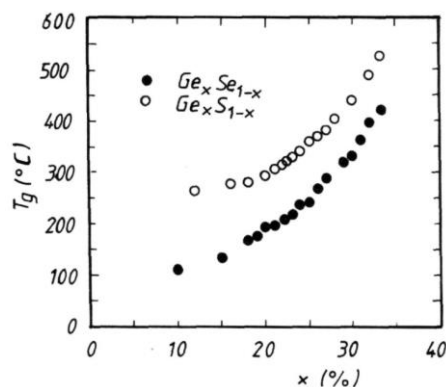
Chalkogenidová skla systému Ge-S jsou oproti sklům na bázi As-S méně studovaná, avšak neobsahují atomy toxického arsenu, což z legislativního hlediska otevírá širší možnosti jejich praktického využití. Tato skla jsou dobře stabilní na vzduchu [5].

Základními strukturálními jednotkami germaniových chalkogenidových skel jsou tetraedry [GeS_{4/2}], které jsou vzájemně provázány přes rohové můstkové atomy síry. Tyto jednotky pak tvoří prostorovou strukturu, obdobnou jako u křemenného skla. Mimo rohově sdílených tetraedrálních jednotek, může struktura objemové skla obsahovat i tetraedrální jednotky sdílené hranově, což má za následek snížení úrovně zesílení struktury. Oblast sklotvornosti skel systému Ge-S je nižší než u systému As-S a je rozdělena na dvě oblasti mezi přibližně 11-33 a 39-44 atomárních procent germania (Obrázek 8). S rostoucím obsahem nadstechiometrické síry roste ve struktuře těchto skel i obsah vazeb S-S a kruhů S₈, které mají ve skle tendenci tvořit oddělené oblasti od [GeS_{4/2}] tetraedrů [4].



Obrázek 8: Oblast sklotvornosti systému Ge-S [4].

Chalkogenidová skla systému Ge-S vykazují vyšší molární objem než skla systému As-S a tavenina stechiometrického složení GeS_2 během chlazení velmi snadno zakrystalizuje (kritická rychlost chlazení 17 K/s) [3, 4]. S rostoucím obsahem síry ve sklech prudce klesá tvrdost a teplota skelného přechodu T_g těchto skel – například stechiometrický $\text{Ge}_{33,3}\text{S}_{66,6} = \text{GeS}_2$ 459 °C, $\text{Ge}_{20}\text{S}_{80}$ 166 °C (Obrázek 9) [4, 5]. Dochází i k výraznému poklesu kritické rychlosti chlazení ($\text{Ge}_{32,5}\text{S}_{67,5}$ 3 K/s). Optická šířka zakázaného pásu těchto skel je vyšší než u skel systému As-S s rostoucím obsahem síry vzniká až sklo téměř zcela transparentní ve viditelné oblasti spektra.



Obrázek 9: Závislost teploty skelného přechodu T_g chalkogenidových skel systému Ge-S v závislosti na obsahu Ge [5].

Přídavkem atomů antimonu do struktury skel systému Ge-S dochází k výrazné změně jejich opto-fyzikálních vlastností. Základní strukturální jednotky sulfidu antimonu tvoří podobně jako sulfidy arsenu pyramidální jednotky ve formě $[\text{SbS}_{3/2}]$, které svojí přítomností způsobují zvýšenou úroveň strukturální neuspořádanosti v chalkogenidových sklech systému Ge-Sb-S. S rostoucím obsahem antimonu se krátkovlnná absorpční hrana posouvá směrem k IČ oblasti spektra, index lomu materiálu vzrůstá a teplota skelného přechodu roste [13]. Přídavek antimonu má výrazný vliv i na nelineární optické vlastnosti materiálu. Proto jsou skla systému Ge-Sb-S intenzivně studována i pro aplikace v infračervené nelineární optice [14-16].

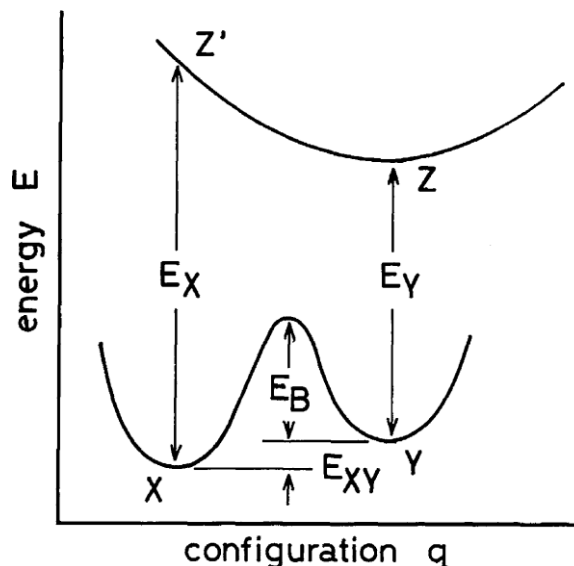
1.5. Fotoindukované jevy chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla jsou známa pro svoji citlivost na různé druhy záření, přičemž tato jejich vlastnost byla objevena až v 70. letech 20. století, tedy více než 20 let po jejich první syntéze. Citlivost chalkogenidových skel vůči záření (hlavně elektromagnetickému) je způsobena jejich neuspořádanou a málo rigidní strukturou. Vlivem expozice pak dochází k přeuspořádání vazeb a změně skelné struktury, která může mít za následek změnu optických, mechanických nebo chemických vlastností [3-8, 17].

Expozicí indukované změny mohou být reverzibilního (vratného) nebo irreverzibilního (nevratného) charakteru. Vratné změny vlastností lze pozorovat pouze v objemových vzorcích skel nebo tenkých vrstev. Nevratné změny lze navíc pozorovat i v krystalických chalkogenidových látkách a jejich vliv lze potlačit zahřátím materiálu na teploty blízké teplotě skelného přechodu.

Často pozorovanými změnami jsou expozicí indukované fotosvětlení (modrý posun krátkovlnné absorpční hrany), fotomavnutí (červený posun krátkovlnné absorpční hrany) a změny chemické stability (využití pro selektivní leptání). V praxi se však nejvíce využívá lokální fotoindukovaná krystalizace tenkých vrstev chalkogenidových skel pro zápis informací na záznamové disky (Blue-ray disky a přepisovatelná DVD).

Jev fotoindukovaných změn byl uspokojivě vysvětlen až modelem navrženým K. Tanakou roku 1980 [3, 7]. Jeho model je založen na existenci lokalizovaných defektů ve struktuře skelného materiálu, kdy expozice zářením vyvolá lokální změnu struktury ze základního stavu X na nestabilní elektronově excitovaný stav Z' , ze kterého pak systém přechází do metastabilního stavu Y (Obrázek 10). Původní a konečný stav X a Y jsou vzájemně odděleny energetickou bariérou E_B , kdy dodáním energie k překonání bariéry (např. temperací) lze strukturu převést zpět do výchozího stavu X . Během těchto indukovaných strukturních změn tedy dochází pouze k lokální změně rozložení vazeb a vazebných úhlů.



Obrázek 10: Konfigurační energetický diagram principu fotoindukovaných jevů dle Tanakova modelu [7].

1.6. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev

Dopadne-li elektromagnetický paprsek na rozhraní dvou materiálů o různé optické hustotě a indexu lomu (například rozhraní vzduch-sklo), může dojít k několika jevům. Část záření může být na rozhraní odražena, rozptýlena nebo polarizována. Průchodem zbylé části záření materiálem pak může dojít k jeho absorpci a/nebo transmisi [18-21]. Pro ideální materiál spekulární optické kvality však dochází v zásadě pouze k odrazu, absorpci nebo transmisi záření a tento jev lze popsat dle jednoduché rovnice:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T,$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, I_R intenzita reflektovaného záření, I_A intenzita absorbovaného záření a I_T intenzita záření prošlého. Podělením této rovnice intenzitou dopadajícího záření I_0 , dostaneme veličiny reflektance, koeficientu absorbovaného záření a transmitance.

1.6.1. Optické konstanty materiálů

Optické vlastnosti libovolného materiálu lze popsat pomocí dvou vzájemně provázaných veličin – indexem lomu n a extinkčním koeficientem κ . Oba tyto parametry jsou historicky označovány za optické konstanty, avšak jejich hodnota je na vlnové délce/energii záření, takže se nejedná o „konstanty“ v pravém slova smyslu. Tento jev se nazývá disperzí [18-21].

Index lomu n nejčastěji využívanou veličinou pro popis optických vlastností materiálu. Hodnota absolutního indexu lomu je dána jako poměr rychlosti světla ve vakuu a rychlosti světla v daném materiálu. Z definice jsou tedy jeho hodnoty vždy větší nebo rovny jedné. Hodnoty relativního indexu lomu lze pak s využitím Snellova zákona a aplikací Maxwellových rovnic pro případ nemagnetických látek s relativní permeabilitou rovnou jedné definovat jako:

$$n = \sqrt{\epsilon_r},$$

kde ϵ_r je relativní permitivita látky. Její hodnota je taktéž závislá na vlnové délce záření.

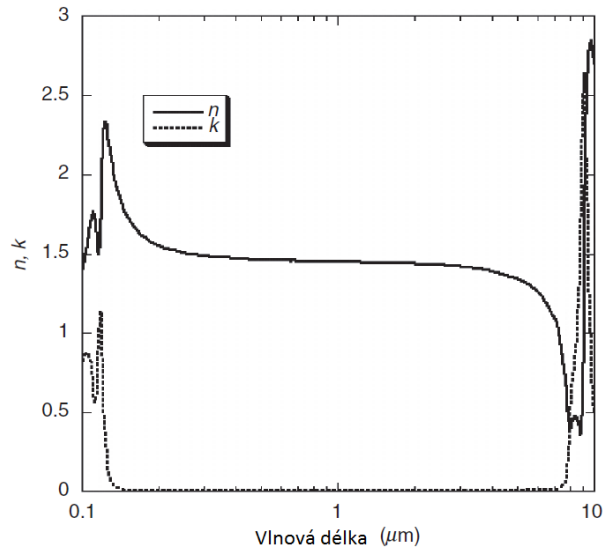
Jestliže při průchodu elektromagnetického záření dochází ke ztrátě energie paprsku, pak hodnota indexu lomu dostává imaginární složku a stává se komplexním číslem n^* . Imaginární složku tohoto komplexního čísla pak označujeme za extinkční koeficient κ . Tento vztah lze popsat dle rovnice:

$$n^* = n - i\kappa.$$

Pro látky, ve kterých dochází k absorpci záření o dané energii, musí být extinkční koeficient větší než nula. Z extinkčního koeficientu lze pak úpravou vypočítat absorpční koeficient α a potažmo penetrační hloubku záření d při dané vlnové délce λ , které jsou důležitými parametry zvláště v optice tenkých vrstev.

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda [cm]} [cm^{-1}] \quad d = \frac{1}{\alpha [nm^{-1}]} [nm].$$

Jak již bylo uvedeno, pak index lomu a extinkční koeficient závisí díky disperzi na vlnové délce/energii záření. Obě hodnoty jsou pak navzájem svázané (Obrázek 20). Hodnota indexu lomu u optických materiálů nabývá svého maxima v oblasti valenčně-vodivostních přeskoků v inflexním bodě křivky závislosti extinkčního koeficientu.



Obrázek 11: Spektrální závislost indexu lomu n a extinkčního koeficientu k křemenného skla [20].

Ke kvantitativnímu popisu disperze indexu lomu v oblasti optické propustnosti mezi krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou se využívá jak bezrozměrných veličin, tak i empirických rovnic. Zvláště pro oxidová skla se využívá tzv. Abbeovo číslo ν_d , které je bezrozměrnou veličinou a je definované dle rovnice:

$$\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c},$$

kde n_d je index lomu materiálu při vlnové délce 587,6 nm, n_f při 486,13 nm a n_c při 656,27 nm. Oxidová skla jsou dle hodnoty Abbeova čísla rozdělena do dvou základních kategorií:

$\nu_d > 55$ – korunová skla (nízký rozptyl světla, např. $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$)

$\nu_d < 55$ – flintová skla (vysoký rozptyl světla, např. $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$)

Pro empirický popis závislosti indexu lomu na energii se používá empirický model navržený S. H. Wemplem a M. DiDominicem [22-24], jenž byl sice poprvé navržen pro monokrystalické látky, ale jako obecná platnost byla později také potvrzena i pro látky amorfni – skla. Model vychází z Pennových aproximací [25] pro systém jednoduchého oscilátoru a frekvenčně závislé dielektrické konstanty pro popis parametru disperzní energie. Disperze indexu lomu je pak popsána výslednou rovnicí ve tvaru:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2},$$

kde n je index lomu při dané vlnové délce/energii, E_0 je energie efektivního disperzního oscilátoru, E je energie záření fotonu a E_d je disperzní energie. Hodnota disperzní energie E_d

udává míru intenzity vnitro-pásových optických přeskoků a je téměř nezávislá na hodnotě E_0 . Vychází z fyzikálních vlastností materiálu dle další empirické rovnice pro krystalické látky:

$$E_d(eV) = \beta \cdot N_c \cdot N_e \cdot Z_a,$$

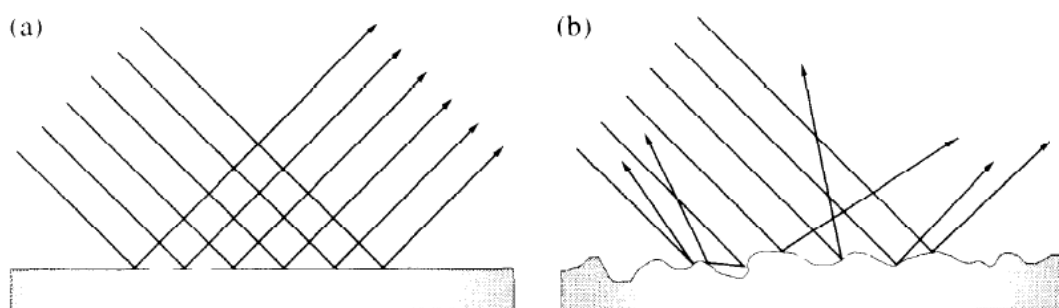
kde N_c je efektivní koordinační číslo kationtu nejbližší susedícího s anionty, Z_a je formální chemickou valencí aniontu, N_e je efektivní množství valenčních elektronů na atom aniontu a β je konstanta s hodnotou lišící se pro iontové ($\beta_{iontové} = 0,26 \pm 0,03$ eV) a kovalentní vazby ($\beta_{kovalentní} = 0,36 \pm 0,04$ eV).

Parametr energie efektivního disperzního oscilátoru E_0 je spojen se vzdáleností centroidů valenčního a vodivostního pásu, a tedy s hodnotou optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} . Pro amorfni polovodičové materiály je definován závislostí dle rovnice [26, 27]:

$$E_0 \approx 1.5 + 1.5E_g^{opt}.$$

1.6.2. Reflexe, absorpce a transmise záření

Při dopadu elektromagnetického záření na rozhraní libovolného skla a vzduchu, dojde k částečnému odrazu záření ve směru určeném z Euklidova zákona odrazu (úhel dopadu záření se rovná úhlu záření odraženého). O směrovosti odraženého záření dále rozhoduje kvalita povrchu/rozhraní, na kterém k odrazu dochází (Obrázek 12). Pokud je drsnost povrchu výrazně menší, než je vlnová délka dopadajícího záření, pak dochází k odrazu spekulárnímu. Pokud je naopak drsnost povrchu srovnatelná nebo vyšší, než je vlnová délka dopadajícího záření, dochází k odrazu paprsku ve všech směrech a označuje se za difúzní.



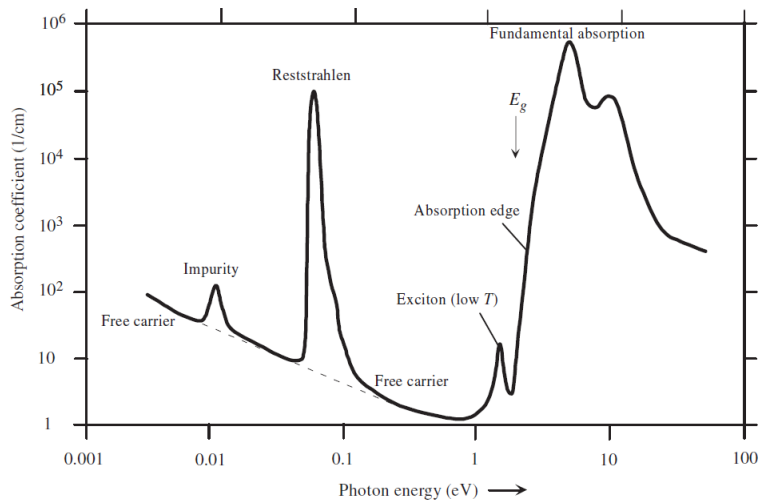
Obrázek 12: Schéma spekulárního (a) a difúzního (b) odrazu světla od povrchu materiálu [20].

Množství odraženého záření při libovolné vlnové délce/energii dopadajícího fotonu závisí na hodnotě indexu lomu materiálu a extinkčního koeficientu. Pro materiál spekulární optické kvality je množství odraženého záření definováno dle vztahu:

$$R = \frac{(1-n)^2 + \kappa^2}{(1+n)^2 + \kappa^2},$$

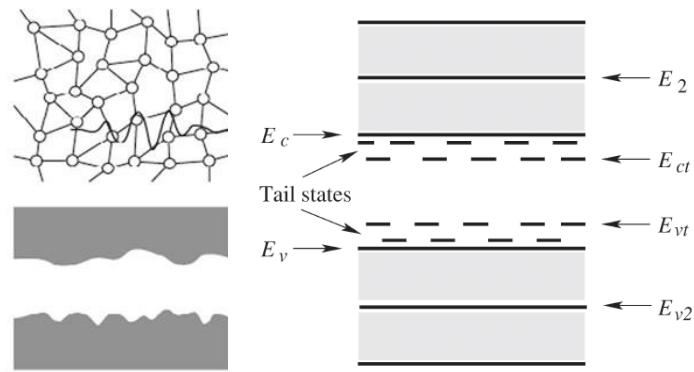
kde R je reflektivita, n a κ jsou index lomu a extinkční koeficient při dané vlnové délce/energii. Ze vztahu vyplývá, že množství reflektovaného záření nerozhoduje tloušťka optického prostředí, ale pouze tenká povrchová vrstva nepárových atomárních oscilátorů.

Po překonání fázového rozhraní prochází paprsek do objemu skelného materiálu. Pokud hodnota extinkčního koeficientu nabývá nenulových hodnot, pak v materiálu dochází k částečné nebo úplné absorpci fotonu. K absorpci záření může v polovodičových materiálech dojít na vibracích mřížky materiálu, volných nosičích proudu, kontaminantech ve struktuře materiálu, absorpcích excitonu, a hlavně díky absorpcím spojeným s přesunem elektronu z valenčního do vodivostního pásu – tzv. fundamentální absorpce (Obrázek 13).



Obrázek 13: Závislost absorpčního koeficientu na energii fotonu pro modelový polovodič [20].

Právě fundamentální absorpce rozhodují o hraně optické propustnosti polovodičových skelných materiálů – např. chalkogenidových skel. Pro čisté krystalické polovodiče a izolanty odpovídá hodnota energie záření, které je právě absorbováno, hodnotě energetické bariéry (oblasti zakázaných energií) mezi valenčním a vodivostním pásem materiálu E_g . Stejný případ ale neplatí pro amorfni polovodiče. Jejich valenční a vodivostní pás není díky vysoce neuspořádané struktuře přesně energeticky vymezen. Místo toho existují v amorfni polovodičovém materiálu prostorově závislé oblasti s dalšími energetickými hladinami, zasahujícími do oblasti zakázaných energií – tzv. tail states, které ovlivňují stanovenou hodnotu oblasti zakázaných energií (Obrázek 14).

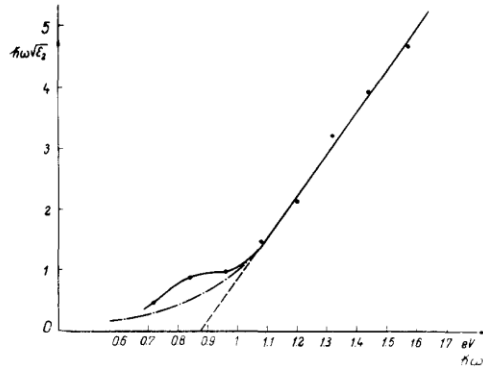


Obrázek 14: Energetická struktura v amorfních polovodičových materiálech [7, 20].

Pro stanovení šířky zakázaného pásu amorfních polovodičů se využívá různých optických a elektrických metod, které se díky různému experimentálnímu přístupu vzájemně číselně liší. Hodnota optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} se zvláště pro tenké vrstvy amorfních polovodičů stanovuje dle modelu prezentovaném J. Taucem [28, 29]. Model je založen na předpokladu, že šířka lokalizovaných energetických stavů v blízkosti hranic mobility závisí na úrovni neuspořádanosti a defektech přítomných v amorfní struktuře – zvláště pak na koordinačním čísle atomu v amorfním stavu. Základem modelu je závislost ve tvaru:

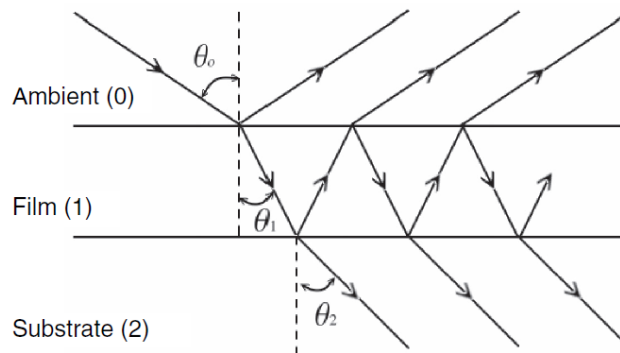
$$\alpha E = B \cdot (E - E_g^{opt})^2,$$

kde α je absorpční koeficient, E je energie záření, B je konstanta a E_g^{opt} je optická šířka zakázaného pásu. Mocninný koeficient se liší dle polovodičového systému – například hodnoty 2 nabývá u chalcogenidových skel, 1 u a-Se [7]. Pro stanovení E_g^{opt} z experimentálních dat je výše uvedená rovnice linearizována a vytvořena grafická závislost $(\alpha E)^{1/2}$ vs. E . Lineární část této závislosti je v oblasti silné absorpce krátkovlnné absorpční hrany, pro $\alpha \geq 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Taucova hrana) proložena přímkou a hodnota, při které přímka protne x osu při $y = 0$ je označena za optickou šířku zakázaného pásu (Obrázek 15).



Obrázek 15: Stanovení optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} dle Tauc [29].

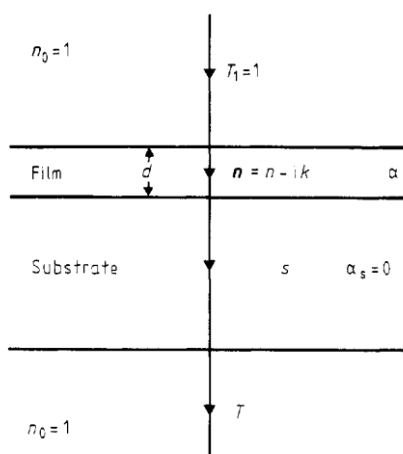
Za transmitované (propuštěné záření) záření se považuje taková část záření, která po reflexích a absorpci úspěšně opustí materiál. Její hodnota je důležitým parametrem pro optické materiály, zvláště pak pro studium tenkých vrstev a vláknové optiky. Proces transmise záření materiálem tenké vrstvy v oblasti nulové a začínající absorpce je ale komplikovanější díky jevu interference záření [18-22]. Pokud je totiž tenká vrstva obdobné tloušťky jako je koherentní délka dopadajícího záření, pak spolu prostorově oddělené paprsky vzniklé vnitřním odrazem v materiálu vrstvy mohou vzájemně interferovat (Obrázek 16), dojde k jejich fázovému posunu, a to se na transmisním spektru projeví spektrálně závislým zeslabením a zesílením signálu intenzity transmise. Koherence běžných světelných zdrojů, jako je sluneční záření nebo záření z wolframové žárovky se pohybuje v jednotkách mikrometrů, takže i použitím těchto zdrojů můžeme pozorovat interferenční jevy.



Obrázek 16: Schématické znázornění procesu násobného odrazu paprsku na fázových rozhraní tenké vrstvy [20].

Teoretickým řešením výpočtu transmisních spekter tenkých vrstev se v minulosti zabýval R. Swanepoel [22]. Jeho model vycházel ze systému tenké vrstvy spekulární optické kvality nanesené na substrátu konečné tloušťky, přičemž index lomu této vrstvy byl vyšší než index lomu okolního prostředí (vzduch) a použitého substrátu (Obrázek 17). Jeho model však platí pouze v oblasti optické propustnosti mezi krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou. Toto

experimentální uspořádání výborně odpovídá tenkým vrstvám chalkogenidových skel nanesených na křemičitém substrátu podložního sklíčka.



Obrázek 17: Schématický model systému tenké vrstvy na podložním substrátu použitým pro Swanepoelovy kalkulace [22].

R. Swanepoel rozdělil transmisní spektrum (Obrázek 18) na transparentní oblast a oblast silné, střední a slabé absorpce. Poté matematicky odvodil soustavu rovnic pro teoretickou kalkulaci transmisního spektra pro daný experimentální systém (Obrázek 17) v závislosti na indexu lomu vrstvy a substrátu, absorpčního koeficientu vrstvy a tloušťce vrstvy. V oblasti nulové absorpce pak rovnice přecházejí na jednodušší formu, kterou úspěšně využil ke stanovení indexu lomu tenké vrstvy z pozice interferenčních minim a maxim. V současné době lze tento přístup díky rozvoji výpočetní techniky využít ke snadnému a rychlému stanovení indexu lomu a tloušťky tenkých vrstev chalkogenidových skel o dostatečném počtu interferenčních extrémů pouze ze změřeného transmisního spektra čistého substrátu a substrátu s nanesenou tenkou vrstvou.

Alternativní cestou depozice tenkých vrstev je využití roztokových depozicičních metod. Tyto metody využívají rozpustnosti chalkogenidových skel v těkavých organických rozpouštědlech. Z těchto roztokových metod se v současné době nejvíce využívají spin-coating a dip-coating [41-45]. Tyto metody jsou však již z principu nevhodné pro velkoprodukční výrobu a hodí se spíše pro laboratorní výzkum. Zvládnutím velkoprodukčních tiskových [45] a coatingových [46] technik pak lze využít roztoků chalkogenidových skel i pro průmyslové výroby.

Roztokové depoziciční metody umožňují snadnou kontrolu prvkového složení připravených vrstev, což může být často problémem například pro vakuové napařování. Pomocí těchto metod se navíc deponují tenké vrstvy za běžných atmosférických podmínek, takže by byla jejich případná průmyslová produkce výrazně levnější než u vakuových depozicičních metod. Avšak hlavní nevýhodou roztokových depozicičních metod je residuální obsah organického rozpouštědla ve struktuře deponovaných vrstev. Jeho obsah lze však snížit vhodnou post-depoziciční temperací.

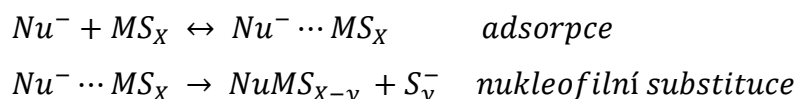
1.8.1. Rozpouštění chalkogenidových skel

Rozpouštění je prvním a nezbytným krokem pro přípravu tenkých vrstev roztokovými depozicičními metodami. Použité rozpouštědlo a s ním spojený příslušný mechanismus rozpouštění hrají klíčovou roli ve kvalitě a možnostech následného využití tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených metodami depozice z roztoků (spin-coating, dip-coating, spiral bar-coating...). Chalkogenidová skla obecně velmi dobře odolávají působením kyselin, ale jsou naopak poměrně dobře rozpustná v anorganických i organických zásadách a jejich roztocích [3, 7].

Prováděné experimenty s anorganickými zásadami prokázaly dobrou rozpustnost chalkogenidových skel ve vodných roztocích hydroxidů alkalických kovů a amoniaku [3]. Bylo prokázáno, že s rostoucí zásaditostí roztoku dochází k výraznému nárůstu rychlosti rozpouštění chalkogenidových skel a povrchové interakce mezi molekulami rozpouštědla a rozpouštěného materiálu mají klíčovou roli ve výsledné rychlosti rozpouštění. Přestože je však možné rozpustit chalkogenidová skla v anorganických zásadách, takto připravené roztoky nelze většinou využít k depozici tenkých vrstev z důvodu nedodržení základní podmínky depozice - tj. vhodné zvýšené těkavosti použitého rozpouštědla. Vodné prostředí roztoku navíc může hydrolyzovat rozpouštěný materiál.

Vybrané organické zásady (hlavně na dusíkaté bázi) taktéž umožňují kvantitativní rozpouštění chalkogenidových skel. Volbou vhodného bezvodého těkavého rozpouštědla lze pak připravit kvalitní roztoky bez sraženin a sedimentů, které lze následně použít k depozici tenkých vrstev výše uvedenými roztokovými depozičními metodami. Nejčastěji používanými rozpouštědly jsou krátké těkavé alifatické aminy (n-propylamin – PA, n-butylamin – BA, ethylendiamin – EDA), případně i amidy. Tyto aminy mají nízký bod varu a vysoký tlak nasycených par (PA: b.v. 50 °C, t.n.p. 33,01 kPa_{20°C}; BA: b.v. 78 °C, t.n.p. 9,1 kPa_{20°C}; EDA: b.v. 116 °C, t.n.p. 1,3 kPa_{20°C} [47, 48]). Jejich nevýhodou je ale vysoká hygroskopičnost znesnadňující manipulaci s roztoky. Přítomnost vody v organických roztocích chalkogenidových skel totiž způsobuje hydrolyzu rozpuštěného skla následovanou vylučováním jemných sraženin příslušných oxidů kovů a zvyšováním relativní koncentrace uvolněného chalkogenu v roztoku. Příkladem produktu této degradace roztoků je například oxid arsenitý vznikající hydrolyzou roztoků chalkogenidových skel systému As-S.

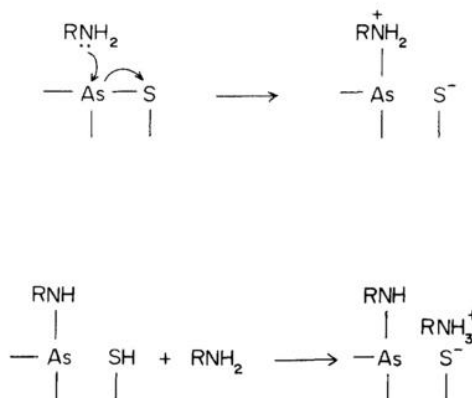
Rozpouštěcí mechanismus sulfidových chalkogenidových skel v anorganických i organických rozpouštědlech vždy zahrnuje dva základní kroky: adsorpci nukleofilu (hydroxylový aniont, aminová skupina) na povrch rozpouštěného skla následovaný nukleofilní substitucí síry ve vazbách M-S za molekuly nukleofilu [43]:



kde Nu představuje nukleofil, M kovový atom chalkogenidového skla a S atom síry. Bylo potvrzeno, že adsorpce nukleofilu je rychlejší než vlastní nukleofilní substituce, a proto rychlost vlastní nukleofilní substituce je limitujícím faktorem procesu rozpouštění.

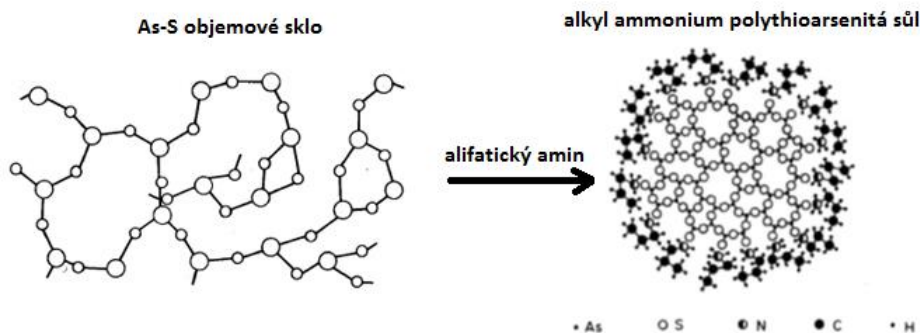
1.8.2. Rozpouštění chalkogenidových skel v mono-aminech

Rozpouštěcí mechanismus chalkogenidových skel v organických aminech se liší dle množství amino-skupin použitého rozpouštědla. Chern a Lauks studovali reakci mono-aminů (PA a BA) se stechiometrickým chalkogenidovým sklem As₄₀S₆₀ [41, 42]. Dle autorů, molekuly rozpouštědla rozrušují vazby chalkogenidového skla v defektních centrech materiálu. Nukleofilní substitucí dochází k napadání vazeb mezi arsenem a sírou za uvolňování klastrů původního skla. Autoři navrhli rozpouštěcí rovnici prezentovanou následujícím schématem:



Obrázek 19: Schéma rozpouštěcího mechanismu chalkogenidových skel systému As-S v alifatických mono-aminech navržený Chernem a Lauksem [42].

Volný elektronový pár na atomu dusíku v molekule rozpouštědla je poskytnut atomu arsenu, což má za následek rozpad vazby As-S. V případě systému As-S s vrstevnatou strukturou dochází pravděpodobně ke vzniku planárních několika-nanometrových klastrů se zachovanou strukturou původního objemového skla. Tyto klastry (Obrázek 20) jsou pak na svém povrchu zakončeny iontově nabitými molekulami síry, které jsou v roztoku kompenzovány amoniiovými skupinami rozpouštědla. Takto vzniklé alkyl ammonium polythioarsenité (AAPA) soli jsou ve formě nanodisperze v roztoku dále stabilní (bez přítomnosti vody nebo kyslíku) i po dobu několika měsíců.

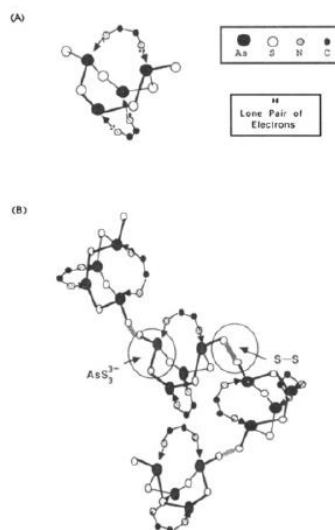


Obrázek 20: Výsledný produkt rozpouštění chalkogenidových skel systému As-S v alifatických mono-aminech ve formě alkyl ammonium polythioarsenité soli [3, 8, 44].

1.8.3. Rozpouštění chalkogenidových skel v di-aminech

Na rozdíl od prosté nukleofilní substituce, která se uplatňuje během rozpouštění chalkogenidových skel mono-aminy, se navíc během rozpouštění skel di-aminy uplatňuje chelátující schopnost rozpouštědla. Vazby chalkogenidového skla systému As-S jsou rozrušovány účinkem EDA podobně jako účinkem PA nebo BA, ale výsledným produktem rozpouštění nejsou příslušně AAPA soli, ale molekulární klastry chelátované v roztoku

molekulami EDA [49]. EDA se váže svými volnými elektronovými páry na dvou molekulách dusíku na prázdné d-orbitaly atomů arsenu, a tudíž se chová jako Lewisova báze (Obrázek 21).



Obrázek 21: Schéma Lewisovské interakce (A) a mechanismu rozpouštění (B) chalkogenidového skla systému As-S pomocí EDA [49].

Alifatické monoaminy nejsou schopné rozpouštět selenidy ani teluridy chalkogenidových skel. Pravděpodobně vyšší „kovovost“ a nižší elektronegativita těchto prvků (Se a Te) nedovolují proběhnouti nukleofilních substitucí. Avšak působením EDA bylo úspěšně rozpouštěno stechiometrické chalkogenidové sklo $As_{40}Se_{60}$ a z připravených roztoků deponovány tenké vrstvy metodou spin-coatingu [50]. Projevila se však vysoká tendence roztoků a deponovaných tenkých vrstev k hydrolyze a oxidaci, což mělo za následek vysokou drsnost a zaoxidování povrchu těchto vrstev. Další nevýhodou použití EDA je jeho poměrně vysoká teplota varu a nízký tlak nasycených par, které znesnadňují další stabilizaci vrstev.

1.8.4. Rozpouštění chalkogenidových skel v amidech

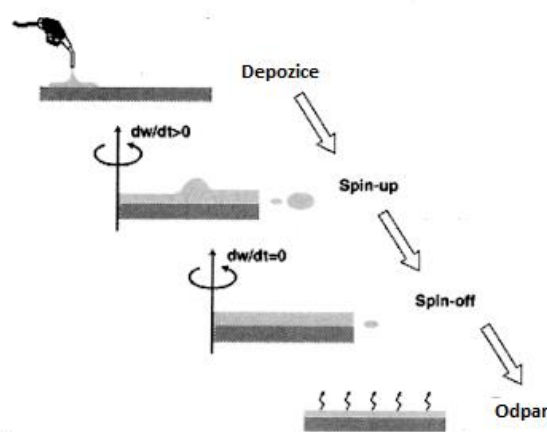
Tenké vrstvy chalkogenidových skel lze připravovat i z roztoků amidů [51]. Amidy samotné však nejsou schopné rozpustit původní objemové sklo. Proto je nutné použít nepřímý postup, kdy se nejprve připraví klasický roztok chalkogenidového skla z primárního aminu (PA nebo BA), který se poté nechá ve vakuové sušárně při 30-60 °C odpařit do sucha. Vzniklá vysušená chalkogenidová sůl (AAPA) je poté již dobře rozpustná v amidech. Autoři takto rozpustili sůl stechiometrického složení $As_{40}S_{60}$ v N,N-dimethylacetamidu a z těchto roztoků poté deponovali tenké vrstvy. Tyto vrstvy pak po tepelné stabilizaci již opět nejsou v amidu rozpustné. Tohoto faktu lze úspěšně využít pro přípravu multivrstev chalkogenidových skel metodou spin-coatingu.

1.8.5. Depozice tenkých vrstev metodou spin-coating

Tenké vrstvy chalkogenidových skel jsou v laboratorním měřítku nejčastěji deponovány metodou spin-coating. Spin-coating je depoziční metoda tenkých vrstev z roztoku, kdy je zvolený roztok dávkován na vhodný substrát před/během rotace. V současné době se jedná o přední techniku depozice tenkých vrstev organických fotorezistů [52]. Dále je spin-coatingu využíváno pro výrobu integrovaných obvodů, optických zrcadel, obrazovek barevných televizí a datových nosičů magnetických disků. Proces depozice lze rozdělit na několik základních fází, jejichž sled se případně může lišit dle použité metodiky:

- Dávkování připraveného roztoku na substrát.
- Spin-up fáze (dochází k roztáčení substrátu až na konečnou zvolenou depoziční rychlost)
- Spin-off fáze (rotace substrátu při konstantní zvolené rychlosti)
- Odpar rozpouštědla a formace tenké vrstvy

Schematicky je proces zobrazen na Obrázku 22. Fáze dávkování má vliv na optickou kvalitu připravených tenkých vrstev. Fáze Spin-off a Odparu rozpouštědla pak spolu s reologickými a fyzikálními vlastnostmi roztoku rozhodují o výsledné tloušťce připravených tenkých vrstev. Během Spin-off fáze je tloušťka vznikající tenké vrstvy kontrolována pouze reologickými vlastnostmi roztoku, kdy je jeho nadbytek unášen z povrchu substrátu odstředivou silou. Během fáze Odparu rozpouštědla je již vytvořena kompaktní vrstva a její ztenčování je řízeno pouze jejím vysycháním [52].



Obrázek 22: Schématické znázornění procesu spin-coating [52].

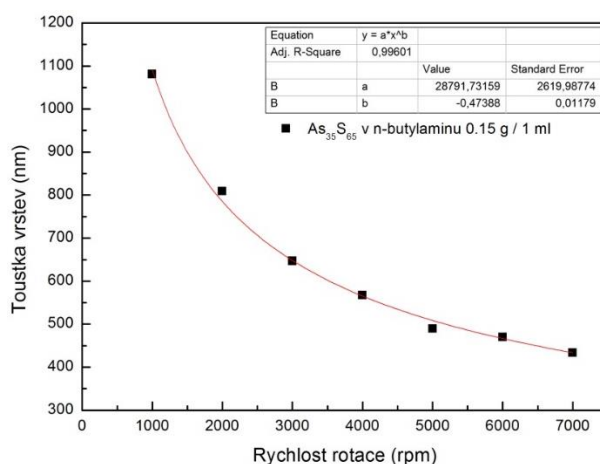
Dle zvoleného okamžiku, kdy dochází k dávkování roztoku na substrát lze dále spin-coating rozdělit na následující dvě podskupiny.

- Statický spin-coating – roztok je na zvolený substrát dávkován před jeho rotací.
- Dynamický spin-coating – roztok je na zvolený substrát dávkován během rotace.

Volba metodiky spin-coatingu závisí na provozních podmínkách, fyzikálních a chemických vlastnostech roztoku, případně na požadovaných vlastnostech deponovaných filmů. Statickým spin-coatingem lze připravit zpravidla tlustší vrstvy než spin-coatingem dynamickým. Statický spin-coating se však nehodí pro depozici tenkých vrstev z velmi těkavých roztoků. Výslednou tloušťku deponovaných tenkých vrstev lze zjednodušeně ovlivnit následujícími parametry:

- a) Těkavostí použitého rozpouštědla.
- b) Viskozitou a povrchovým napětím připraveného roztoku.
- c) Koncentrací roztoku.
- d) Zvolenou metodikou spin-coatingu.
- e) Rychlostí rotace.
- f) Dobou rotace.
- g) Teplotou substrátu a okolí.
- h) Nasycením atmosféry depoziční komory parami rozpouštědla.

Z uvedeného seznamu vyplývá, že výsledná tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev závisí na velkém množství parametrů, přičemž některé mohou být spolu vzájemně provázané. Vliv rychlosti rotace na výslednou tloušťku čerstvě deponované vrstvy ilustruje Obrázek 23. Z něho vyplývá, že s rostoucí rychlostí rotace substrátu dochází ke zvyšování vlivu radiálně působících odstředivých sil, což má za následek depozici tenčí vrstvy deponovaného materiálu [53]. Metoda spin-coating je typická právě vysokou ztrátovostí roztoku, kdy obvykle pouze 2-5 % použitého rozpuštěného materiálu zůstane po depozici na povrchu substrátu [52]. Tudíž s rostoucím obsahem rozpuštěného materiálu v roztoku roste i tloušťka čerstvě deponované tenké vrstvy.

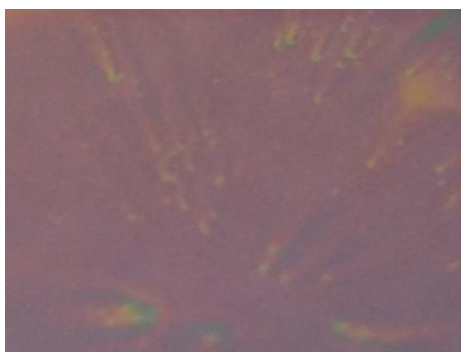


Obrázek 23: Tloušťková závislost deponované tenké vrstvy chalkogenidového skla As-S na rychlosti rotace substrátu [53].

Nedodržení výše uvedených podmínek nebo nevhodnou volbou parametrů depozice, poté může dojít k tvorbě defektů a nedokonalostí v deponovaných tenkých vrstvách, které mají za následek snižování jejich optické kvality. Mezi nejčastější povrchové defekty spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev patří:

a) Komety

Komety (Obrázek 24) jsou povrchové nebo objemové defekty způsobené přítomností pevných částic v použitém roztoku (často produkty hydrolyzy skla v roztoku) nebo na povrchu zvoleného substrátu (prachové částice). Tyto pevné částice jsou během depozice obtékány dávkovaným roztokem, což má za následek vznik oblastí s rozdílnou tloušťkou vrstvy pozorovatelnou jako charakteristické radiální „ohony komet“.

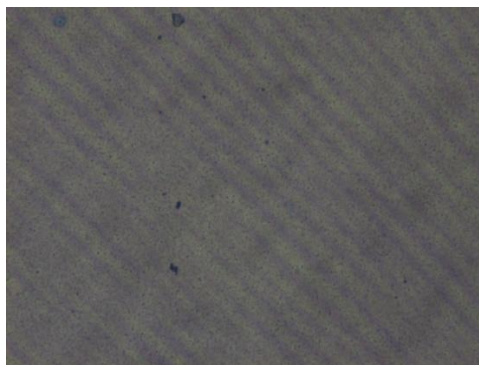


Obrázek 24: Komety. Příklad povrchové nehomogenity tenké vrstvy chalkogenidového skla připravené metodou spin-coating [53].

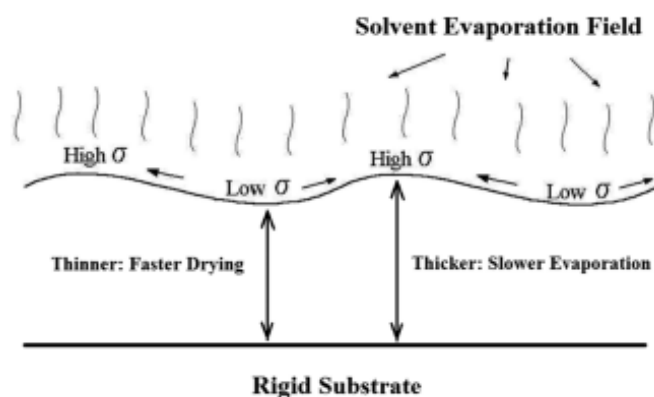
b) Striations

Striations (neboli „vrásnění“, Obrázek 25) je další velmi častou povrchovou nehomogenitou tenkých vrstev deponovaných spin-coatingem. Lze je popsat jako radiálně rozložené hřebeny s částečně sinusoidním profilem a periodou obvykle v řádech desítek až stovek mikrometrů [54, 55]. Jejich orientace odpovídá směru hlavního proudu roztoku. Tyto povrchové nehomogenity vznikají působením povrchových sil, které se ustavují v počátečních fázích spin-coatingu vlivem odparu rozpouštědla (Obrázek 26). Rychlý odpar rozpouštědla má za následek koncentrování méně těkavých složek na povrchu tenké vrstvy, způsobující lokální rozdíly v povrchovém napětí. Díky tomu se tvar povrchu stává nestabilním a dochází k jeho smršťování, což má za následek vznik charakteristických sinusoidních tvarů. Tento jev lze významně potlačit saturací pracovního prostoru spin-

coateru parami čistého rozpouštědla, což má za následek snížení rychlosti jeho odparu z povrchu tenké vrstvy, a tedy i snížení rozsahu napětí na povrchu tenkých vrstev.



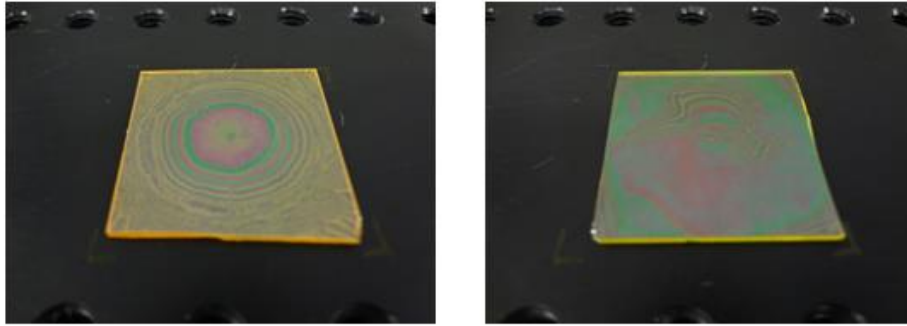
Obrázek 25: Striations (vrásnění). Mikroskopický snímek (1200x900 μm) jako příklad povrchové nehomogenity tenkých vrstev deponovaných spin-coatingem [53].



Obrázek 26: Schématické znázornění formace povrchové nehomogenity „striations“ během procesu depozice metodou spin-coating [56].

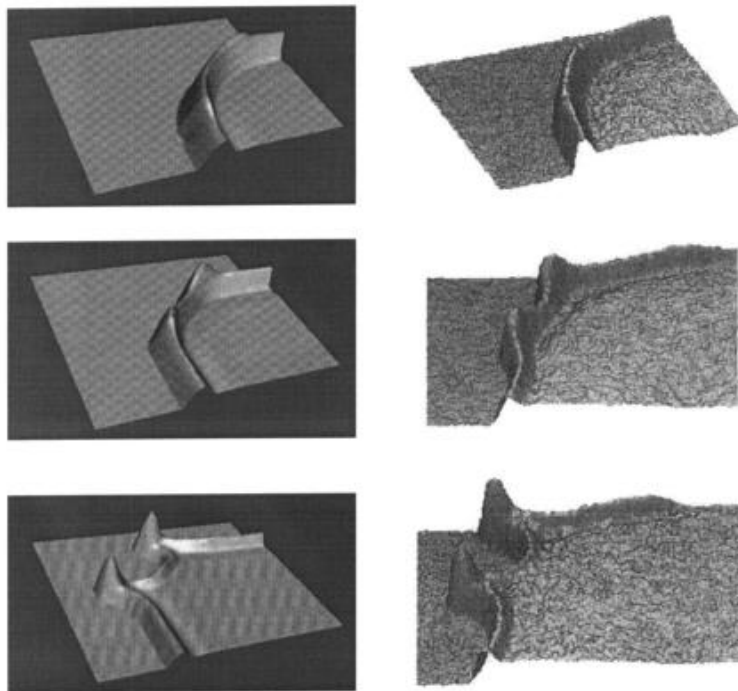
c) Tloušťkové nehomogenity

Tloušťkové nehomogenity se nejvíce vyskytují u tenkých vrstev připravených z velmi těkavých roztoků. Jejich původem je předčasný odpar použitého rozpouštědla, které během depozice nestačilo plně rovnoměrně kontinuálně překrýt povrch substrátu (Obrázek 27).



Obrázek 27: Příklad tloušťkových nehomogenit tenkých vrstev chalkogenidových skel deponovaných metodou spin-coating [53].

Tloušťkové nehomogenity mohou být dále způsobeny pomalou nebo příliš rychlou rotací substrátu během depozice, ne-kontinuálním dávkováním roztoku, případně tvarem použitého substrátu. Například čtvercový tvar substrátu výrazně ovlivňuje tloušťku deponovaných tenkých vrstev v jeho rozích. Simulace prokázali (Obrázek 28) přítomnost tzv. „wall and tower“ tvaru postupujícího čela dávkovaného roztoku [57], které má za následek pozorované tloušťkové nehomogenity v rozích deponovaných tenkých vrstev, čímž tyto oblasti vyřazuje z experimentálního užití.



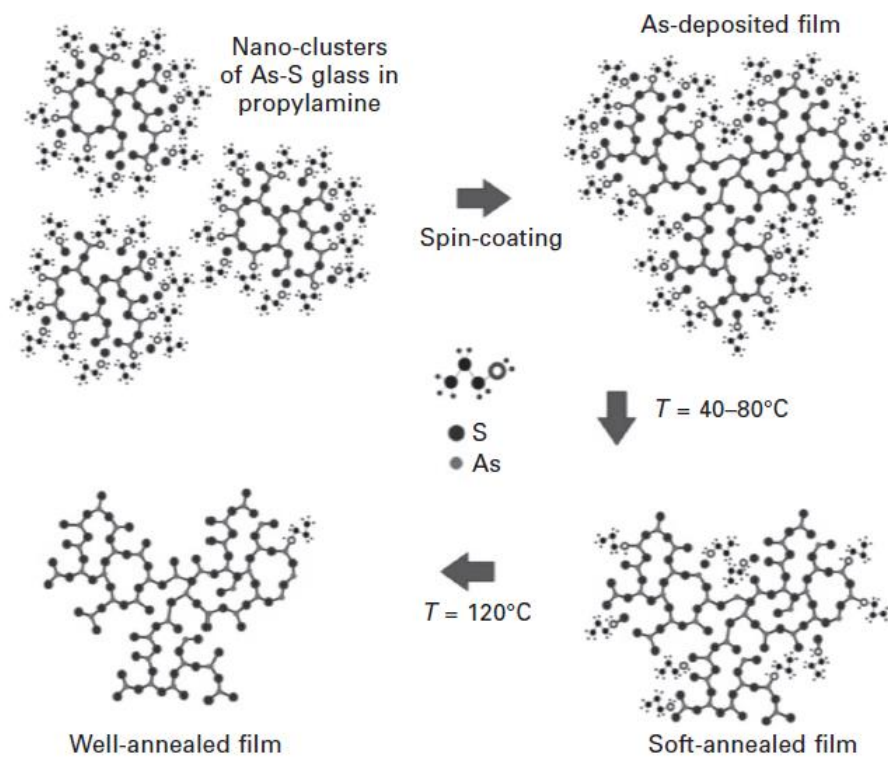
Obrázek 28: Simulace (vlevo) a rekonstrukce experimentu (vpravo) spin-coatingem deponované tenké vrstvy potvrzující přítomnost tzv. „wall and tower“ čela postupujícího roztoku [57].

1.8.6. Stabilizace deponovaných tenkých vrstev

Stabilizace tenkých vrstev chalkogenidových skel deponovaných metodou spin-coatingu je důležitým procesem zvyšujícím jejich chemickou odolnost a zlepšujícím jejich fyzikální vlastnosti. Čerstvě připravená tenká vrstva obsahuje iontové klastry původního chalkogenidového skla ve formě solí, volné soli chalkogenu a velké množství volného i chemicky vázaného rozpouštědla. Proto musí dojít k procesům, které mají za následek odstranění molekul rozpouštědla a zesíťování struktury materiálu do podoby kompaktní tenké vrstvy (Obrázek 29). Toho lze dosáhnout tepelnou stabilizací. Tepelnou stabilizaci lze rozdělit na dva základní kroky:

- a) „Soft baking“ – jedná se o rychlou nízkoteplotní temperaci prováděnou zpravidla ihned po depozici tenké vrstvy. Teplota temperace se udržuje blízko teploty varu použitého rozpouštědla. Jejím účelem je odstranění hlavního podílu volného rozpouštědla z objemu tenké vrstvy.
- b) „Hard baking“ – jedná se o dlouhodobou vysokoteplotní temperaci při jedné teplotě nebo složitějším teplotním režimu prováděnou po předchozí nízkoteplotní stabilizaci. Účelem je odstranit zbytky volného rozpouštědla, chemicky vázané rozpouštědlo a vzájemně polymerizovat klastry skelného materiálu do podoby kompaktní, chemicky stabilní tenké vrstvy.

Temperací tenkých vrstev chalkogenidových skel deponovaných z roztoků aminů tedy dochází k velkému množství probíhajících jevů, vedoucích k odstraňování molekul rozpouštědla a změně struktury materiálu.

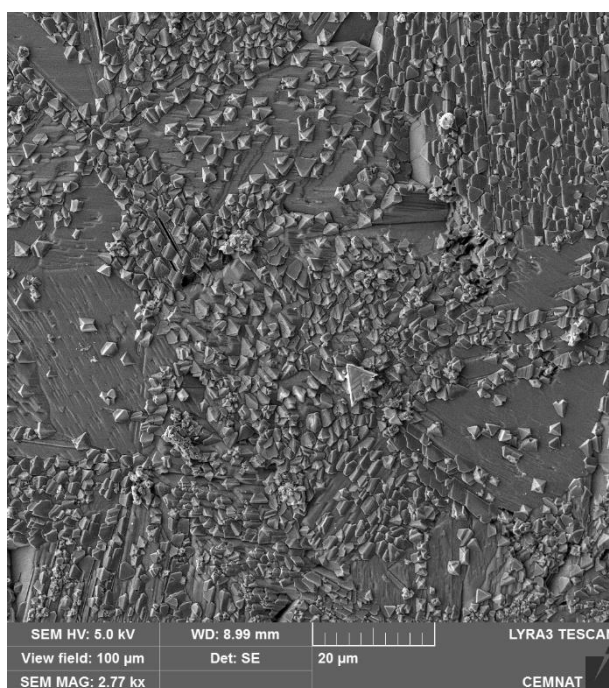


Obrázek 29: Schématické znázornění stabilizačního procesu spin-coatingem deponovaných čerstvě připravených tenkých vrstev z roztoku alifatického aminu [8].

2. Experimentální část

2.1. Syntéza objemových skel

Objemová chalkogenidová skla systému $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{70-x}Se_x$ ($x = 5, 15, 25, 35$), $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ s výraznou nadstechiometrií chalkogenidu byla připravena metodou přímého slučování z prvků [58, 59]. Čisté prvky polovodičové čistoty (5N) byly naváženy do křemenných ampulí předem očištěných a odmaštěných v lučavce královské. Před vlastním navažováním arsenu, bylo nejprve nutné provést jeho několikanásobný záhřev v ochranné argonové atmosféře k odstranění povrchové nativní vrstvy oxidu arsenitého (Obrázek 30) pomocí metody sublimace. Navážené křemenné ampule byly následně evakuovány na $\sim 10^{-3}$ Pa a zataveny. Zatavené ampule byly postupně vkládány do kývavé trubkové pece a po zapojení ohřevu zde ponechány po dobu 32 h (arsenová skla) nebo 56 h (germaniová skla). Při dosažení teploty tání chalkogenu bylo zapnuto kývání k zajištění dostatečného promíchávání reaktantů. Odporovým záhřevem byla postupně zvyšována teplota až na teploty alespoň o 10 °C vyšší, než byla teplota tání nejvýše tajícího prvku – skla s obsahující arsen na 750 °C a obsahující germanium na 950 °C. Skla s obsahem germania nebylo možné zahřívat na vyšší teploty díky prudkému nárůstu parciálního tlaku síry při takto vysokých teplotách temperace, což často mělo často za následek výbuch ampule během vysokoteplotní syntézy. Po reakci byly ampule s taveninou prudce ochlazeny vhozením do studené vody. Poté byla ampule otevřena, chalkogenidové sklo vybráno a uloženo v lahvičce na suchém místě při laboratorní teplotě.



Obrázek 30: Nativní vrstva krystalů oxidu arsenitého na povrchu vzorku *As* polovodičové čistoty.

2.2. Stanovení teplot skelného přechodu objemových skel

Pro potřeby stanovení teplot skelného přechodu T_g byly vzorky objemových skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ a $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ nadrceny a zhruba 10 mg prášku naváženo do hliníkového DSC cely. Měření teplotní závislosti tepelného toku bylo provedeno na diferenciálním skenovací kalorimetru DSC Q2000 (TA Instruments) při rychlosti ohřevu 50 K/min. Vyhodnocení dat a stanovení T_g bylo provedeno v programu TA Universal Analysis. Hodnota T_g byla stanovena z extrapolovaného počátku endotermního pásu skelného přechodu (onset).

2.3. Příprava podložních substrátů pro depozici tenkých vrstev

Podložní křemičitá mikroskopická skla byla pro depozici tenkých vrstev očištěna od povrchových nečistot, mastnoty a prachových částic následujícím postupem. Podložní skla byla naskládána do nosiče podložních skel a vložena do horké lázně s odmašťovačem. Poté bylo každé podložní sklo mechanicky očištěno kartáčem pod proudem teplé vody a opětovně uloženo v nosiči podložních skel v čisté destilované vodě. Pro potřeby vakuového napařování byla takto očištěná skla vložena do izopropylalkoholu a osušena v odstředivce. Pro potřeby spin-coatingu byla skla před očištěním kartáčem předřezána diamantovým nožem a po očištění a vložení do izopropylalkoholu osušena pouze tlakovým vzduchem. Poté byla nalámána na požadovanou velikost (26x26 mm). Připravené čisté substráty byly následně uloženy v bezprašném prostředí a nejdříve do dvou dnů využity pro depozici tenkých vrstev.

2.4. Příprava roztoků chalkogenidových skel

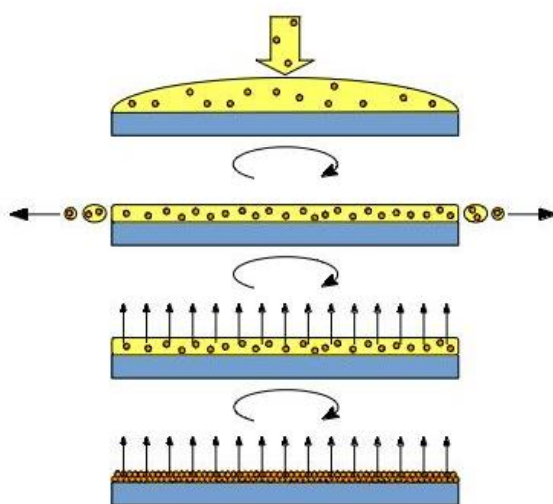
Připravená objemová chalkogenidová skla byla nadrcena v achátové třecí misce na jemný prášek a dle požadované koncentrace výsledného roztoku navážena do skleněných vialek. K naváženému materiálu objemového skla bylo následně pipetováno přesné množství rozpouštědla, přidáno teflonové míchadlo a vialka okamžitě uzavřena. Pro rozpouštění použitých chalkogenidových skel byl použit alifatický amin n-butylamin – BA (Sigma Aldrich, 99,5%) díky vhodné teplotě varu a tlaku nasycených par čistého rozpouštědla. Uzavřené vialky byly umístěny na magnetickou míchačku (Multistirrer 6, Velp Scientifica, Itálie) a suspenze chalkogenidového skla s BA byla míchána za laboratorní teploty a rychlosti rotace 500 rpm (otáček za minutu) až do úplného rozpuštění veškeré pevné fáze. Za těchto podmínek došlo u všech použitých objemových skel ke kvantitativnímu rozpuštění chalkogenidového skla do 24 hodin. Produktem rozpouštění byl čirý roztok (žluté až červené barvy dle kompozičního

složení) bez přítomného sedimentu. Připravený roztok chalkogenidového skla byl pak neprodleně použit k depozici tenkých vrstev metodou spin-coating.

2.5. Depozice tenkých vrstev metodou spin-coating

Připravené čiré roztoky chalkogenidových skel byly použity k depozici tenkých vrstev metodou spin-coatingu na zařízení Standard SC100 Spin-coater (Best Tools, LLT., USA). Namyté čtvercové substráty byly umístěny na vakuový úchyt (tzv. spin-coating chuck) v ose rotace spin-coateru a pomocí podtlaku pevně fixovány na místě. Další podmínky depozice se pak lišily dle kompozičního složení deponovaného skla.

Roztoky chalkogenidových skel obsahující arsen byly chemicky stabilnější, a tak bylo možné s nimi krátkodobě pracovat i v běžné atmosféře laboratoře. 100 μ l roztoku bylo pipetováno na rotující křemičitý substrát při 4000 rpm po dobu 40 s (dynamický spin-coating). Roztoky chalkogenidových skel obsahujících germanium byly naopak poměrně reaktivní a depozicí vrstev v běžné laboratorní atmosféře došlo k hydrolyze a oxidaci vrstev ještě během depozice. Proto byly tenké vrstvy germaniových chalkogenidových skel deponovány pipetováním 100 μ l roztoku na rotující křemičitý substrát při 2000 rpm po dobu 120 s v ochranné atmosféře argonu. Schematicky je proces dynamického spin-coatingu znázorněn na Obrázku 31.



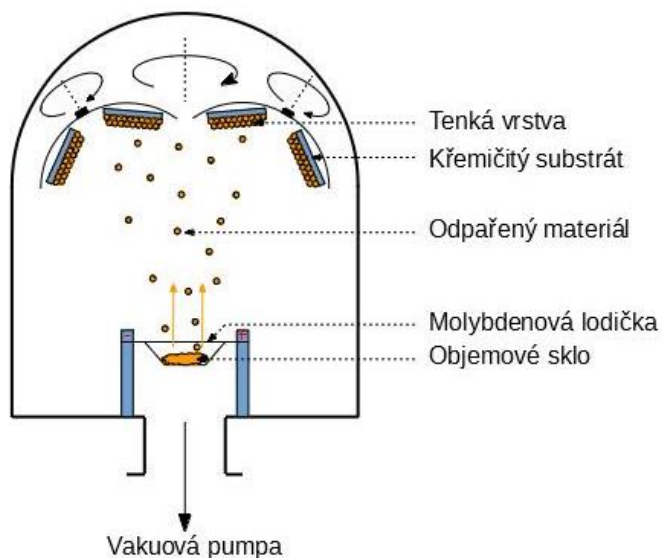
Obrázek 31: Schematické znázornění roztokové depoziční metody dynamického spin-coatingu.

Připravené tenké vrstvy byly okamžitě po depozici přeneseny na vyhřátý temperační stolek (Conbrio, Česká Republika) a sušeny při 60 °C po dobu 20 min (soft baking). Teplota temperace byla zvolena pod teplotou varu čistého rozpouštědla (BA) tak, aby teplotním šokem

nedošlo k prudkému odparu BA a tím i možnosti znehodnocení povrchu tenkých vrstev. Pro dosažení ideálního teplotního pole a zabránění dopadu prachových částic byly navíc tenké vrstvy během temperace překryty kovovým víkem. Takto připravené tenké vrstvy jsou v následujícím textu označovány jako „čerstvě připravené“. Čerstvě připravené tenké vrstvy byly uloženy v uzavřeném boxu na suchém tmavém místě a díky svojí potenciální nestabilitě co nejdříve použity pro další experimenty.

2.6. Depozice tenkých vrstev metodou vakuového napařování

Tenké vrstvy chalkogenidových skel byly deponovány metodou vakuového napařování na zařízení UP-858 (Tesla, Česká Republika). Namyté křemičité substráty byly umístěny do držáku vzorků a napařované objemové chalkogenidové sklo do molybdenové lodičky. Poté bylo zařízení uzavřeno a odtaženo na zbytkový tlak $\sim 10^{-3}$ Pa. Nastavovaným proudem byla molybdenová lodička odporově zahřívána tak, aby byla rychlost napařování udržována mezi $1-2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Pro zajištění homogenního napařování vrstvy chalkogenidového skla na substrát bylo využito rotujícího planetárního systému držáku vzorků. Okamžitá rychlost napařování a celková tloušťka napařené tenké vrstvy byly kontrolovány pomocí metody dynamického vážení s využitím křemenného monokrystalu (zařízení MSV – 1843/A MIKI – FFV). Schematicky je proces vakuového napařování znázorněn na Obrázku 32.



Obrázek 32: Schematické znázornění procesu vakuového napařování.

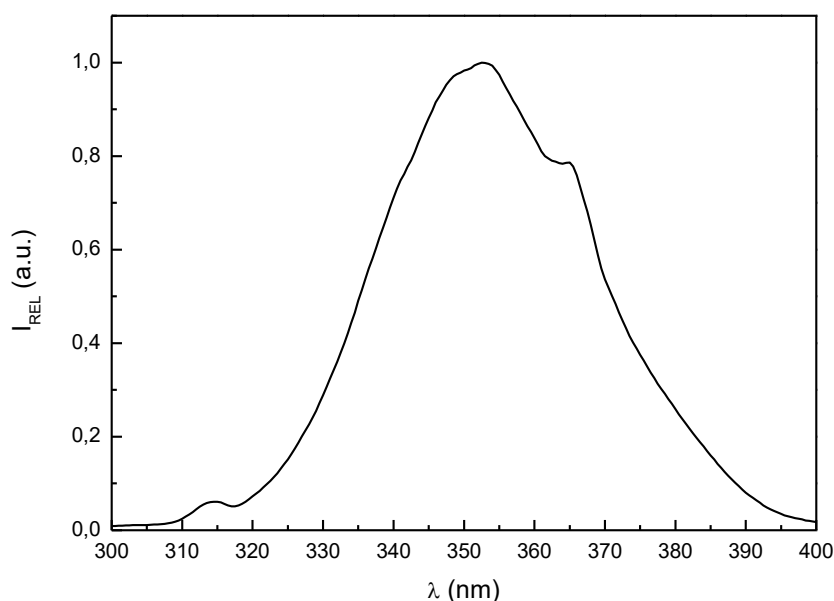
2.7. Temperace tenkých vrstev

Pro potřeby temperace byly tenké vrstvy vloženy do uzavřené temperační cely, která byla následně naplněna inertní atmosférou argonu. Poté byla temperační cela položena na temperační stolek s homogenním teplotním polem (Conbrio, Česká Republika), který byl předem vyhřátý na teplotu dle požadavků daného experimentu. Na temperačním stolku byla uzavřená cela ponechána po dobu 60 minut při stálém udržování nastavené teploty a poté přenesena na hliníkovou podložku a zchlazena na vzduchu. Po temperaci byly vzorky opět uloženy do boxu na suchém a tmavém místě.

Pro porovnání vlivu sníženého tlaku během procesu temperace na vlastnosti tenkých vrstev byla využita vakuová sušárna Vacucell 22 (BMT Medical Technology, Česká republika). Vzorky tenkých vrstev byly umístěny do předem vyhřáté sušárny a poté byl temperační prostor evakuován olejovou vývěvou na zbytkový tlak $\sim 0,3$ bar ($\sim 30\,000$ Pa). Po 60 minutách byl prostor vakuové sušárny napuštěn argonem a tepelně stabilizované vrstvy byly vyjmuty z prostoru sušárny. Poté byly vzorky tenkých vrstev uloženy do boxu na suchém a tmavém místě.

2.8. Expozice tenkých vrstev

Pro studium vlivu elektromagnetického záření na vlastnosti připravených tenkých vrstev chalkogenidových skel byly vzorky vloženy (směrem vrstvou dolů) do uzavřené expoziční cely s transparentním dnem. Prostor expoziční cely byl několikanásobně evakuován a napuštěn argonem. Po finálním napuštění byl k expoziční cele připojen balonek s argonem, udržujícím mírný přetlak inertní atmosféry ve vnitřním prostoru komory. Pro expozici elektromagnetickým zářením byla využita UV lampa Herolab UVT-14L (GmbH Laborgerate) s výrobcem udávanou pozicí ostré čáry při 365 nm a výkonem $156 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ze změřeného spektra UV expozičního zdroje (Obrázek 33) je patrné, že se nejedná o monochromatický zdroj s úzkým pásem při 365 nm, ale o zdroj polychromatický s několika pásy při 315, 353 a 365 nm. V dalším textu bude zachováno označení výrobce s uvedeným pásem při 365 nm. Expoziční cela byla umístěna na zapnutý UV expoziční stolek a tam za stálého chlazení proudem vzduchu ponechána po dobu 60 minut. Po ukončení expozice byly vzorky vyjmuty a uloženy do boxu na suchém a tmavém místě.



Obrázek 33: Spektrum expozičního UV zdroje Herolab UVT-14L (GmbH Laborgerate).

2.9. Měření transmisních spekter tenkých vrstev

Transmisní spektra studovaných vzorků byla změřena na optickém spektrometru Shimadzu UV-3600 (Shimadzu, Japonsko) ve spektrální oblasti 190-2500 nm. Z důvodu přítomnosti tloušťkových nehomogenit v rozích čtvercových vzorků tenkých vrstev způsobených neideálním tvarem použitého čtvercového substrátu, byly vzorky vždy měřeny v opticky kvalitní střední části čtvrtiny tenké vrstvy měřicím paprskem spektrometru o průměru 3 mm.

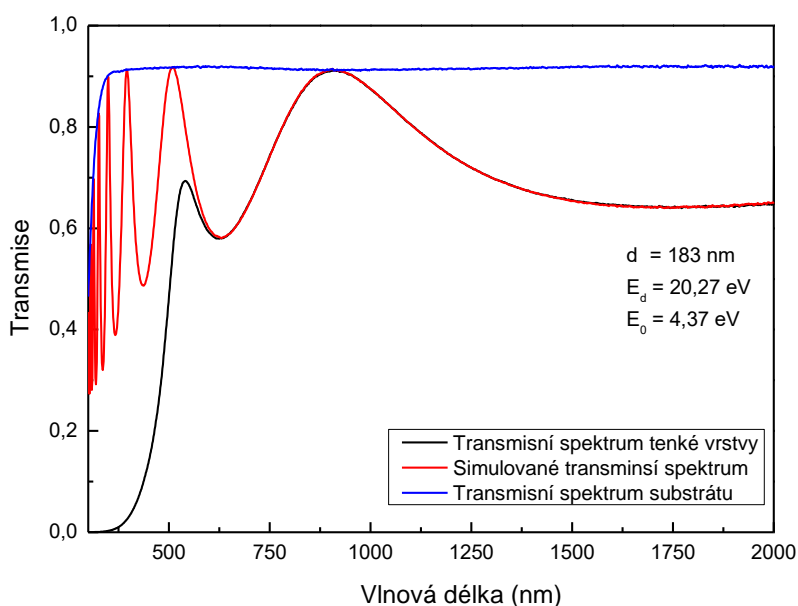
2.10. Stanovení optických parametrů a tloušťky tenkých vrstev

Optické parametry a tloušťku tenkých vrstev nebylo možné stanovit běžně používanou metodou založenou na modelu prezentovaném R. Swanepoelem [22, 60]. Swanepoelův model, využívající k výpočtům pozice interferenčních extrémů, začíná pro stanovování parametrů příliš tenkých vrstev selhávat díky nedostatečnému množství těchto interferencí [61, 62]. Z tohoto důvodu bylo pro stanovení tloušťky a spektrální závislosti indexu lomu tenkých vrstev využito kombinace rovnic pro výpočet teoretického transmisního spektra v oblasti nulové absorpce ze spektrální závislosti indexu lomu vrstvy, substrátu a tloušťky vrstvy (rovnice prezentovány R. Swanepoelem [22]) spolu s empirickým modelem popisu spektrální závislosti indexu lomu (prezentovaný H. Wemplem a M. DiDominicem [23, 24]) na základě hodnot energie efektivního disperzního oscilátoru E_0 a disperzní energie E_d . Na základě těchto modelů

byl v tabulkovém editoru vytvořen program pro výpočet tloušťky a indexu lomu tenkých vrstev na následujícím principu:

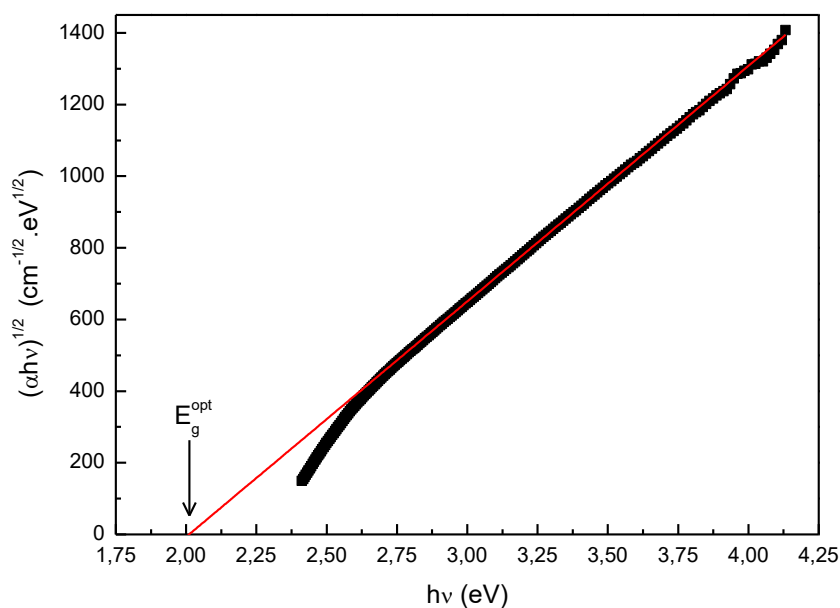
- změřené transmisní spektrum čistého substrátu a tenké vrstvy na daném substrátu bylo nahráno do programu
- z přibližných energie efektivního disperzního oscilátoru E_0 a disperzní energie E_d byla vypočítána spektrální závislost indexu lomu (na základě modelu dle H. Wempla a M. DiDominica)
- z hodnot spektrální závislosti indexu lomu tenké vrstvy, substrátu a přibližné tloušťky vrstvy d bylo získáno teoretické spektrum v oblasti nulové absorpce
- získané teoretické spektrum bylo fitováno do reálného transmisního spektra změnou variabilních parametrů d , E_0 a E_d tak, aby byla suma čtverců mezi reálným a teoretickým spektrem minimální

Příklad vyhodnoceného transmisního spektra tenké vrstvy výše popsanou metodou je uveden na Obrázku 34.



Obrázek 34: Příklad vyhodnocení změřeného transmisního spektra tenké vrstvy pomocí fitování transparentní oblasti spektra na základě Swanepoelova a Wemple-DiDominicova modelu.

Optická šířka zakázaného pásu tenkých vrstev obsahujících arsen byla stanovena dle Taucovy metody pro polovodičové materiály [28, 29]. Typická závislost $(\alpha hv)^{1/2}$ vs hv včetně proložení její lineární části je uvedena na Obrázku 35.



Obrázek 35: Příklad vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} tenké vrstvy pomocí Taucovy metody pro polovodičové materiály.

Stejná metoda však nešla spolehlivě použít pro stanovení optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev obsahujících germanium. Jejich krátkovlnná absorpční hrana se nacházela příliš blízko krátkovlnné absorpční hraně použitého substrátu. Proto bylo ke stanovení optických parametrů těchto vrstev využito spektroskopické ellipsometrie. Pro měření tenkých vrstev byly využity úhlově variabilní spektroskopické ellipsometry VASE a IR-VASE (J. A. Woolam Co.). První ellipsometr byl vybaven automatickým rotujícím analyzátozem ve spektrální oblasti 210-1700 nm (UV-VIS-NIR) a měření probíhalo při 50, 60 a 70° úhlu dopadu s 0,05 eV krokem. Druhý ellipsometr byl vybaven rotačním kompenzátozem pro 1,7-22 μm (MIR-NIR) a měření opět probíhalo při 50, 60 a 70° úhlu dopadu, avšak s vlnočtovým krokem měření 8 cm^{-1} . Naměřená data byla vyhodnocena v programu WVASE32.

2.11. Stanovení drsnosti povrchu tenkých vrstev metodou AFM

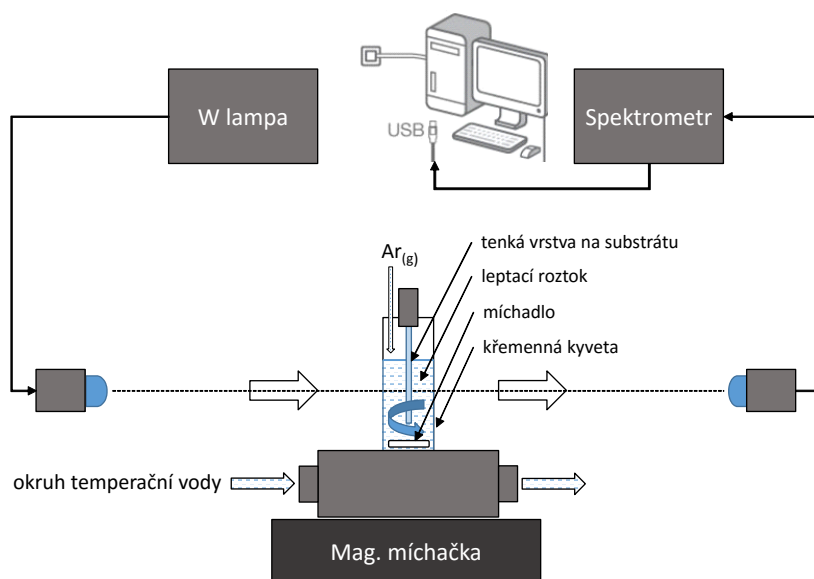
Drsnost povrchu vybraných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev chalkogenidových skel byla studována metodou mikroskopie atomárních sil (AFM) s využitím zařízení Solver NEXT (NT-MDT, Rusko). Povrchová topografie vrstev byla změřena v semi-kontaktním modu na dvou 10x10 μm scanech (řádkovací frekvence 0,75 Hz) každého vzorku pomocí křemíkového hrotu typu NSG10 (NT-MDT). Z naměřených dat byla drsnost vrstev následně stanovena jako hodnota odmocniny průměru čtverců (kvadratický průměr, RMS) dle normy ISO 4287/1.

2.12. SEM mikroskopie a prvková analýza studovaných vzorků

Deponované tenké vrstvy chalkogenidových skel byly analyzovány metodou energiově-disperzní rentgenové analýzy pro stanovení atomárních složení studovaných vzorků. Z důvodu uzemnění vzorku bylo využito křemičitých substrátů s napařenou tenkou vrstvou chromu (~30 nm). Ihned po depozici tenké vrstvy metodou spin-coating byly okraje tenké vrstvy odleptány čistým rozpouštědlem (n-propylamin) a odhalený povrch chromu využit k nakontaktování uhlíkovou páskou. Pro měření bylo využito skenovacího elektronového mikroskopu LYRA3 (Tescan, Česká republika) vybaveného EDS analyzátozem AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments). Měření bylo provedeno při urychlovacím napětí 5 kV (penetrační hloubka elektronového paprsku srovnatelná s tloušťkou tenkých vrstev) na ploše 400x400 μm .

2.13. Leptání tenkých vrstev

Mokrý leptání deponovaných tenkých vrstev bylo provedeno na zařízení dle schématu na Obrázku 36. Leptací roztok n-butylaminu ve vybraném aprotickém rozpouštědle (N,N-dimethylformamid) byl nalit do křemenné kyvety a zapnut přívod argonu k vytvoření inertní atmosféry nad povrchem rozpouštědla. Koncentrace roztoku se lišila dle kompozičního složení leptané tenké vrstvy. Leptací roztok stabilizován pomocí temperačního okruhu na teplotu 25 °C. Poté bylo zapnuto epizodické měření transmisních spekter na spektrometru StellarNet EPP 2000 UV-VIS (StellarNet corp., USA) a vzorek tenké vrstvy byl poté ihned vložen do optické dráhy měřicího paprsku ponořením do vytemperovaného leptacího roztoku. Po úplném odleptání tenké vrstvy (měřené transmisní spektrum čistého substrátu bez interferenčních extrémů) bylo epizodické měření ukončeno.



Obrázek 36: Schématické znázornění aparatury pro mokré leptání tenkých vrstev chalkogenidových skel.

Data z matice časové závislosti transmisních spekter byla zpracována metodou prezentovanou v [63]. Leptací křivky byly vyhodnoceny při dvou vlnových délkách odpovídajících prvnímu interferenčnímu maximu a prvnímu minimu z prvního změřeného transmisního spektra tenké vrstvy ponořené do leptacího roztoku.

2.14. Elektronová a UV litografie tenkých vrstev

Vybrané vzorky tenkých vrstev složení $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ byly strukturovány metodou kontaktní UV foto-litografie [63] a elektronové litografie (EBL) [65-67]. Pro potřeby kontaktní UV foto-litografie byly tenké vrstvy exponovány pomocí UV lampy Herolab UVT-14L (GmbH Laborgerate) s pozicí hlavní čáry při 365 nm a výkonem $156 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ v argonem naplněné expoziční cele. Expozice probíhala přes chromovou masku s lineární mřížkou (20 μm perioda, poměr exponované a neexponované oblasti 1:1). EBL zápis latentního obrazu lineární mřížky o periodě 5 μm a testovacího čtvercového pole bylo provedeno pomocí elektronového mikroskopu LYRA3 (Tescan, Česká republika) při urychlovacím napětí 5 kV expozičními dávkami $100\text{-}2500 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Tenké vrstvy se zapsaným latentním obrazem byly odleptány metodou mokrého leptání (viz kapitola 2.13 Leptání tenkých vrstev) a připravené povrchové struktury charakterizovány metodou AFM a SEM.

2.15. Studium struktury skel a tenkých vrstev metodou Ramanovy spektroskopie

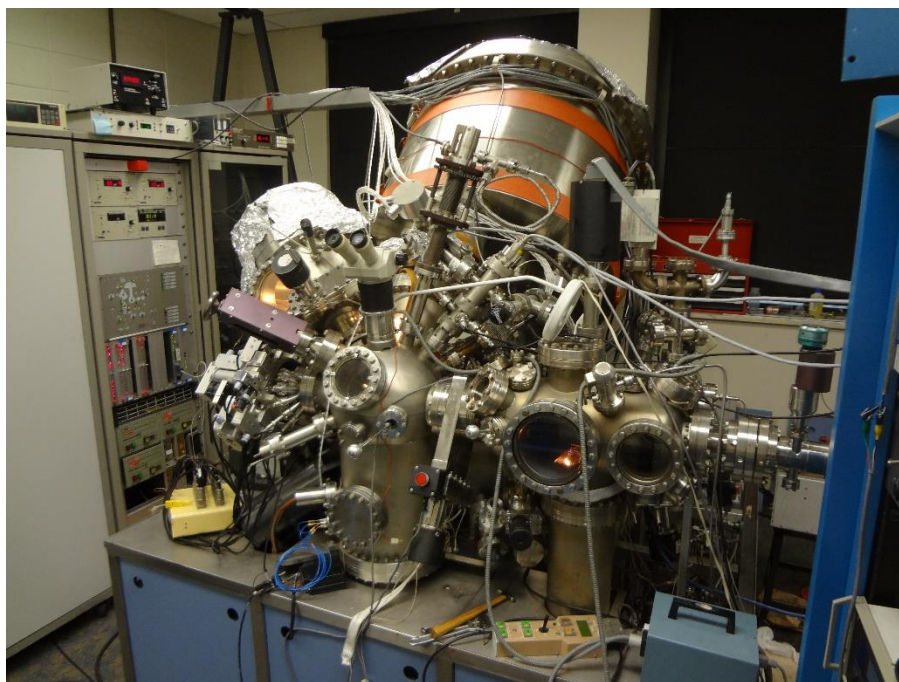
Struktura původního objemového skla a připravených tenkých vrstev byla studována metodou Ramanovy spektroskopie. Vzorky tenkých vrstev byly nejprve seškrabány do držáku pro práškové vzorky a až poté proměřeny. Měření probíhalo s využitím FT-IR spektrometru IFS55 s Ramanovským nástavcem FRA106 (Bruker) pomocí budícího Nd:YAG laseru o vlnové délce 1064 nm. Ramanova spektra byla měřena s intenzitou budícího laserového paprsku od 50 do 200 mW (dle kompozičního složení) s rozlišením 2 cm^{-1} a průměrováním 200 scanů. Naměřená Ramanova spektra byla následně normalizována dle intenzity nejintenzivnějšího pásu ve změřeném spektru (obvykle pás pyramidálních jednotek $[\text{AsS}_{3/2}]$ nebo tetraedrálních jednotek $[\text{GeS}_{4/2}]$).

2.16. Studium prvkového koncentračního profilu pomocí HS-LEIS

Prvkový koncentrační profil tenké vrstvy o složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ deponované metodou spin-coating byl stanoven pomocí metody vysoko-citlivostního nízko-energetického iontového rozptylu (HS-LEIS) na spektrometru Qtac 100 (IONTOF, Německo) s $^4\text{He}^+$ měřicím iontovým paprskem (3000 eV, měřicí oblast $750 \times 750\ \mu\text{m}$) a $^{36}\text{Ar}^+$ odprašovacím iontovým paprskem (2000 eV, odprašovaná oblast $1500 \times 1500\ \mu\text{m}$).

2.17. Studium prvkového složení a přítomných vazeb na povrchu tenkých vrstev pomocí HR-XPS

Prvkové složení a vazebnost jednotlivých prvků v povrchu tenkých vrstev (do 10 nm) systému As-S byly studovány metodou rentgenové foto-elektronové spektroskopie s vysokým rozlišením (HR-XPS) na zařízení Scienta ESCA-300 (Obrázek 37). Pro měření bylo využito monochromatického rentgenového paprsku Al $K\alpha$ čáry (1486,6 eV) při zbytkovém tlaku $2,7 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$ a úhlu měření 90° . Měření spekter jaderných hladin bylo provedeno s krokem 0,05 eV a kinetická energie foto-elektronů byla ujištěna pomocí hemisférického analyzátoru s konstantní energií průchodu 150 eV. Povrchové nabíjení vzorků tenkých vrstev bylo kompenzováno elektronovým zdrojem vyzařující elektrony s nízkou energií ($<10\text{ eV}$). Zařízení bylo provozováno v modu poskytující Fermiho hladiny Ag 0,4 eV s pološírkou pásu (FWHM) 0,54 eV pro $3d_{5/2}$ jaderný pás Ag. Energetická osa byla kalibrována s využitím Fermiho hladin vzorku čistého Ag.



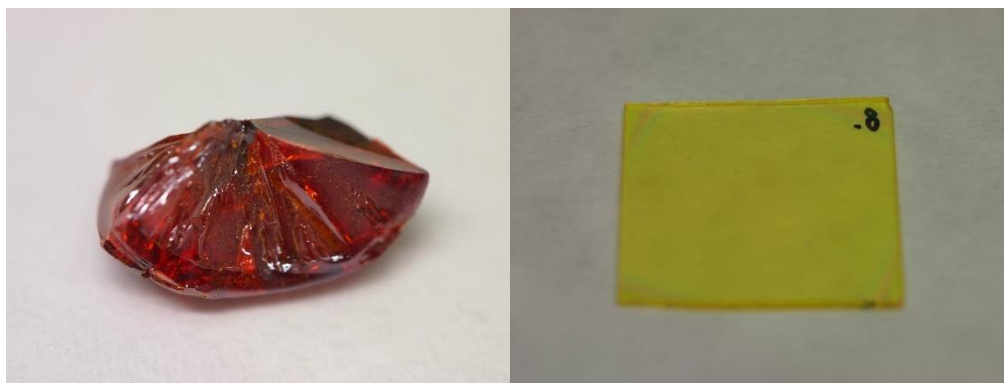
Obrázek 37: Rentgenový foto-elektronový spektroskop Scienta ESCA-300 s hemisférickým analyzátoem.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ deponované metodou spin-coating

Tenké vrstvy chalkogenidových skel o stechiometrickém složení $As_{40}S_{60}$ byly prvními, které se podařilo deponovat z jejich roztoků v alifatických aminech (n-propylamin a n-butylamin) metodou spin-coating [41, 42]. Díky snadné přípravě roztoků (dobrá rozpustnost skelného materiálu v organických zásadách) a depozici tenkých vrstev bez nutnosti inertní atmosféry se po dlouhou dobu stala chalkogenidová skla systému As-S jediným studovaným systémem pro přípravu tenkých vrstev roztokovými depozičními metodami [68-72]. První část této disertační práce je věnována depozici a charakterizaci tenkých vrstev na síru bohatého chalkogenidového skla $As_{30}S_{70}$. Chalkogenidové sklo $As_{30}S_{70}$ je díky nadstechiometrii síry dobře rozpustné v alifatických aminech a díky vysokému množství zbytkových organických residuí v čerstvě připravených tenkých vrstvách umožňuje jednodušší sledování průběhu strukturních změn vyvolaných teplotní stabilizací. Navíc v oblasti foto-indukovaných změn spin-coatingem deponovaných chalkogenidových skel bylo do současné doby publikováno pouze malé množství prací [73, 74]. Výsledky těchto prací však neumožnily plně popsat foto-indukované jevy ve struktuře z roztoků deponovaných tenkých vrstev díky nevhodně zvoleným experimentálním podmínkám (nevhodná expoziční atmosféra s následkem foto-indukované oxidace). Proto byly spin-coatingem deponované tenké vrstvy o složení $As_{30}S_{70}$ použity i ke studiu foto-indukovaných změn vyvolaných expozicí UV zářením. Výsledky tohoto výzkumu, prezentované v následujících kapitolách, byly publikovány v mezinárodních impaktovaných časopisech [59, 80, 97].

Pro potřeby experimentu bylo syntetizované objemové chalkogenidové sklo o složení $As_{30}S_{70}$ nadrceno a připraven roztok o koncentraci 0,1 g skla / 1 ml BA. Tenké vrstvy byly deponovány pipetováním 100 μ l roztoku na křemičitý substrát rotující při rychlosti 4000 rpm. Připravené tenké vrstvy byly spekulární optické kvality s typickými tloušťkovými nehomogenitami v rozích vzorků, způsobených tvarem použitého substrátu (Obrázek 38). Pro porovnání vlivu tlaku během teplotní stabilizace na vlastnosti tenkých vrstev byly vzorky temperovány v cele naplněné inertním Ar a ve vakuové sušárně při zbytkovém tlaku 0,3 bar. Tenké vrstvy byly temperovány na teploty 60, 70, 80, 90, 100, 110 a 120 °C po dobu jedné hodiny. Maximální teplota temperace byla zvolena vzhledem k teplotě skelného přechodu objemového skla $As_{30}S_{70}$ ($T_g = 132$ °C [3, 75, 76]).



Obrázek 38: Výchozí objemové sklo (vlevo) a čerstvě připravená tenká vrstva $As_{30}S_{70}$ (vpravo) deponovaná metodou spin-coating.

3.1.1. Tloušťka, optické parametry a foto-indukované jevy tenkých vrstev

$As_{30}S_{70}$

Již během prvních experimentů Cherna a Laukse bylo zjištěno, že čerstvě připravená tenká vrstva obsahuje množství organických residuí použitého alifatického aminu (BA) jak ve formě volných, tak i chemicky vázaných molekul [41, 42]. Volné (tj. ne-chemicky vázané) molekuly BA lze nalézt i v objemu čerstvě deponované tenké vrstvy, nejčastěji ve formě inkluzí rozpouštědla v dutinách nebo v pórech vzniklých již během procesu depozice [72, 77, 78]. Chemicky vázaný BA se vyskytuje ve formě kompenzujícího kationtu v tzv. alkyl ammonium polythioarsenitých (AAPA) solích [41, 42, 59]. Ty vznikají jako hlavní produkt rozpouštění objemového chalkogenidového skla v alifatickém aminu a jejich základem jsou nano-klastry původního objemového skla [79] na povrchu (hranicích) kompenzované iontovými molekulami rozpouštědla (Obrázek 29). Během spin-coatingu se pak deponují spolu s dalšími produkty rozpouštění do objemu tenké vrstvy. Během teplotní stabilizace čerstvě připravených tenkých vrstev dochází k rozkladu AAPA solí, což je spojeno se strukturálními změnami a má pak zásadní vliv na optické vlastnosti tenkých vrstev [80].

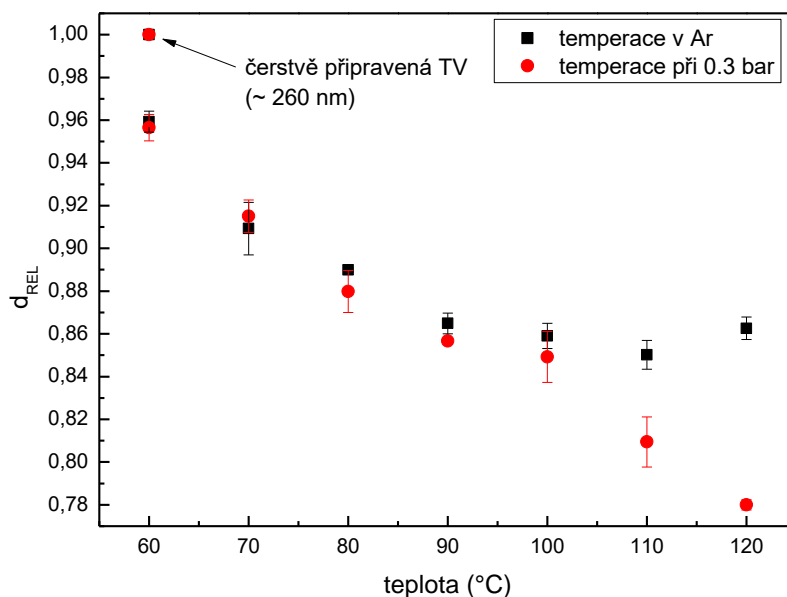
Změřená transmisní spektra tenkých vrstev byla vyhodnocena dle metody použité v [81] a popsány v kapitole 2.10. Ta poskytuje hodnoty tloušťky, indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu studovaných vzorků. Hodnoty tloušťky byly normalizovány vůči tloušťkám čerstvě připravených (tj. netemperovaných) vrstev z důvodu eliminace vlivu minoritní variace podmínek během depozice (tlak, teplota, dávkovací proces, ...). Tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ deponovaných za daných podmínek byla ~260 nm. Stanovené hodnoty optických parametrů jsou shrnuty v Tabulce 2.

Tabulka 2: Hodnoty indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) a optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. Kalkulované hodnoty jsou zaokrouhleny na 2 desetinná místa.

Vrstvy temperované v Ar		
Vzorek	n_{1550} neexp. / UV exp.	E_g^{opt} (eV) neexp. / UV exp.
čerstvě připravená	2.04 / 2.08	2.32(1) / 2.32(1)
T-60 °C	2.07	2.31(5)
T-70 °C	2.09	2.31(5)
T-80 °C	2.13 / 2.15	2.31(4) / 2.31(4)
T-90 °C	2.15	2.31(4)
T-100 °C	2.14 / 2.18	2.31(6) / 2.31(4)
T-110 °C	2.17	2.29(4)
T-120 °C	2.17 / 2.19	2.29(5) / 2.29(9)
Vrstvy temperované při tlaku 0,3 bar		
Vzorek	n_{1550}	E_g^{opt} (eV)
čerstvě připravená	2.04	2.32(1)
T-60 °C	2.06	2.31(5)
T-70 °C	2.08	2.31(4)
T-80 °C	2.14	2.31(5)
T-90 °C	2.15	2.31(5)
T-100 °C	2.16	2.29(7)
T-110 °C	2.17	2.29(6)
T-120 °C	2.19	2.29(6)

Získaná závislost relativní tloušťky deponovaných tenkých vrstev na teplotě temperace je uvedena na Obrázku 39. Z ní je patrné, že teplotní stabilizace má mimo jiné i zásadní vliv na tloušťku studovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. První výrazný tloušťkový pokles nastává v teplotním intervalu 60-70 °C, kdy je teplota temperace velmi blízko teplotě varu čistého BA (78 °C [23]) a pozorovaný tloušťkový úbytek může být přiřazen k uvolňování molekul volného (tj. ne-chemicky vázaného) rozpouštědla z objemu tenké vrstvy. V teplotním intervalu mezi 70-100 °C je pokles tloušťky mnohem pozvolnější, což je pravděpodobně spojeno s odchodem zbytků molekul volného rozpouštědla a rozkladu AAPA solí, a i s určitou polymerizací struktury tenké vrstvy. Ve struktuře čerstvě připravené tenké vrstvy jsou klastry skelného materiálu ve formě AAPA solí vzájemně oddělené, ale dodáním tepla dojde k uvolnění chemicky vázaného BA, což umožní vzájemné provázání (zesíťování) klastrů pomocí reaktivních atomů na jejich okrajích [80]. Spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ temperované v Ar jsou z hlediska tloušťky považovány za již téměř zcela stabilizované při 100 °C, jelikož k jejich dalšímu ztenčování s nárůstem teploty nedochází. Naopak tenké vrstvy

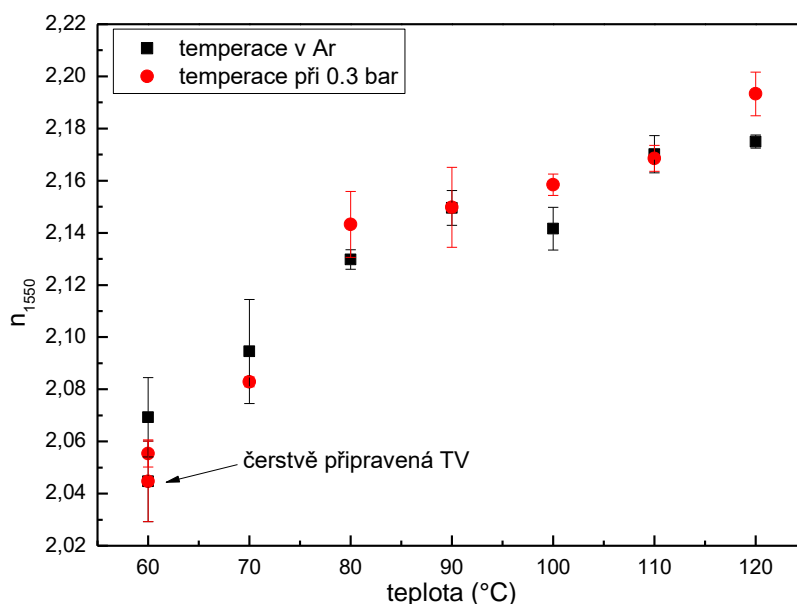
temperované za nízkého residuálního tlaku (0,3 bar) vykazují další výraznější pokles tloušťky při teplotní stabilizaci na teploty vyšší než 100 °C. Pozorovaný jev lze vysvětlit odchodem nízko-molekulárních As-S fragmentů, které vlivem sníženého tlaku a teploty blízké T_g (pro $As_{30}S_{70}$ $T_g = 132$ °C [3, 75, 76]) odcházejí v plynné fázi z vrchních vrstev povrchu stabilizovaného materiálu. Tento jev již dříve pozorovali Chern s Lauksem [42], kteří metodou hmotností spektrometrie prokázali přítomnost krátkých fragmentů As-S v odcházející plynné fázi během procesu vysokoteplotní ($T > 100$ °C) temperace tenkých vrstev $As_{40}S_{60}$.



Obrázek 39: Závislost normalizované tloušťky (normalizované k tloušťce čerstvě připravené tenké vrstvy ~ 260 nm) na teplotě temperace tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ (temperované v prostředí Ar a nízkého residuálního tlaku 0,3 bar).

Index lomu a optická šířka zakázaného pásu tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ byly taktéž stanoveny ze změřených transmisních spekter. Závislost indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) na teplotě temperace je uvedena na Obrázku 40. Hodnoty indexu lomu rostou s rostoucí teplotou temperace pro obě zvolená prostředí temperace a jsou téměř identické v celé oblasti zvoleného teplotního intervalu. Maximální hodnoty n_{1550} je pak dosaženo při 120 °C s $n_{1550} = 2,19$. Lze tedy předpokládat, že použité prostředí během temperace nemá výrazný vliv na výslednou hodnotu indexu lomu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev. Pro porovnání tenkých vrstev připravených spin-coatingem a vakuovým napařováním, byly souběžně napařeny i tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ v odpovídající tloušťce (200 nm) a vyhodnoceny stejnou metodou. Hodnota indexu lomu vakuově napařené tenké vrstvy, temperované na 120 °C byla $n_{1550} = 2,29$. To znamená, že index lomu tepelně stabilizovaných vakuově napařovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ je vyšší než index lomu spin-coatingem deponovaných stabilizovaných tenkých vrstev stejného

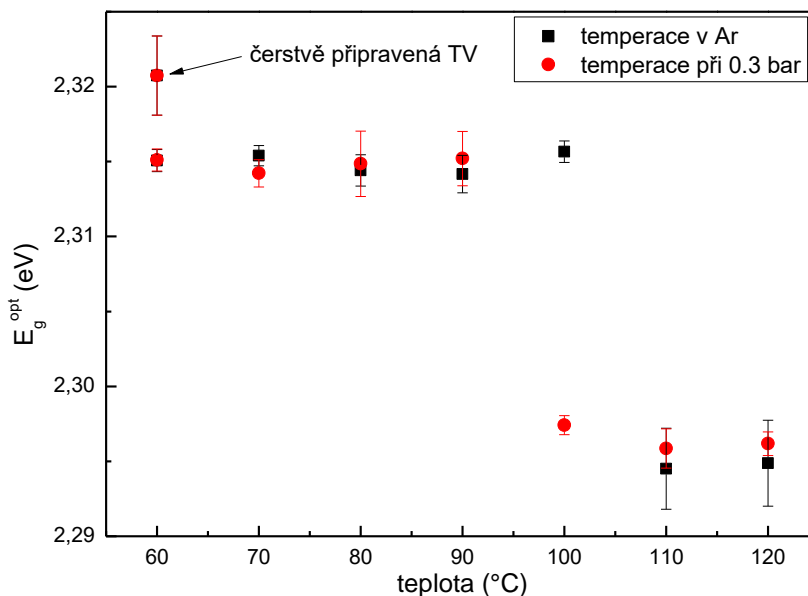
složení. Tento rozdíl může být vysvětlen jak zbytkovým obsahem BA residuí ve spin-coatingem deponované tenké vrstvě (jako nízkoindexový organický materiál, $n_{n\text{-butylamin}} = 1,398\text{--}1,404$ [82]), tak i předpokládaným zvýšeným obsahem homopolárních vazeb As-As a S-S ve struktuře vakuově napařených tenkých vrstev [83, 84], což se se projeví vyšší hodnotou indexu lomu [85].



Obrázek 40: Závislost hodnot indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) na teplotě temperace tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ (temperované v prostředí Ar a nízkého residuálního tlaku 0,3 bar).

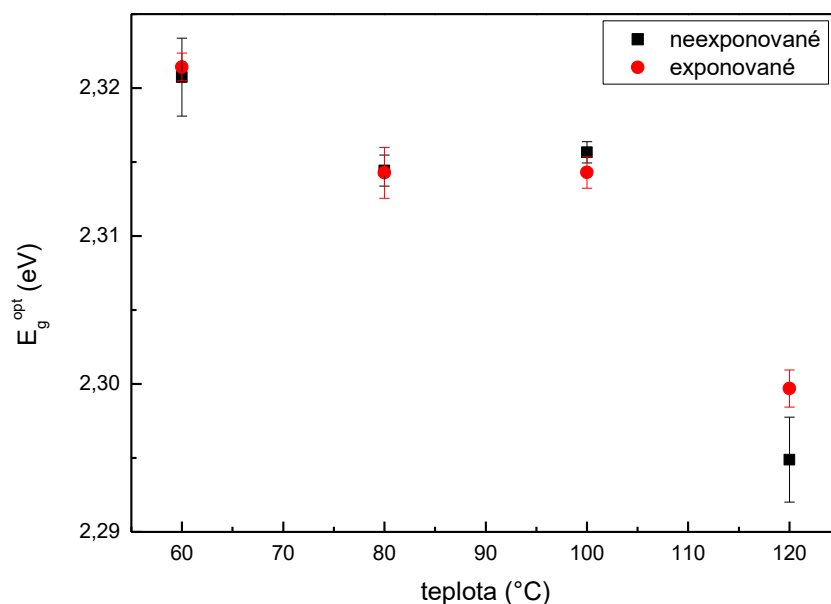
Závislost optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) na teplotě temperace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ je uvedena na Obrázku 41. Podobně jako index lomu, je i optická šířka zakázaného pásu téměř identická pro obě použité prostředí temperace (Ar a snížený tlak 0,3 bar). Hodnoty E_g^{opt} vykazují dva výrazné schodovité poklesy při 60 °C a při 100-110 °C. První pokles může být přiřazen vlivu odchodu volného (ne-chemicky vázaného) rozpouštědla. Druhý pokles při 100-110 °C k ukončení nejvýraznějšího rozkladu AAPA solí a očekávanému snazšímu odchodu organických residuí díky relaxaci skelné struktury při teplotě blízké T_g výchozího materiálu (pro $As_{30}S_{70}$ $T_g = 132$ °C [3, 75, 76]). Optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} se po temperaci nad 110 °C stabilizuje na hodnotě 2,29(5) eV, takže vrstvy $As_{30}S_{70}$ deponované spin-coatingem jsou tmavší (opticky méně propustné ve VIS) než vrstvy deponované vakuovým napařováním (2,55 eV). Z obrázku je patrné, že druhý pokles E_g^{opt} nastává u vrstev temperovaných za nízkého residuálního tlaku 0,3 bar o 10 °C dříve než u vrstev temperovaných v Ar. To naznačuje, že snížený tlak při těchto teplotách pravděpodobně

umožňuje snadnější uvolnění organický residuí při nižší teplotě, což se projeví i dřívějším poklesem hodnot E_g^{opt} .

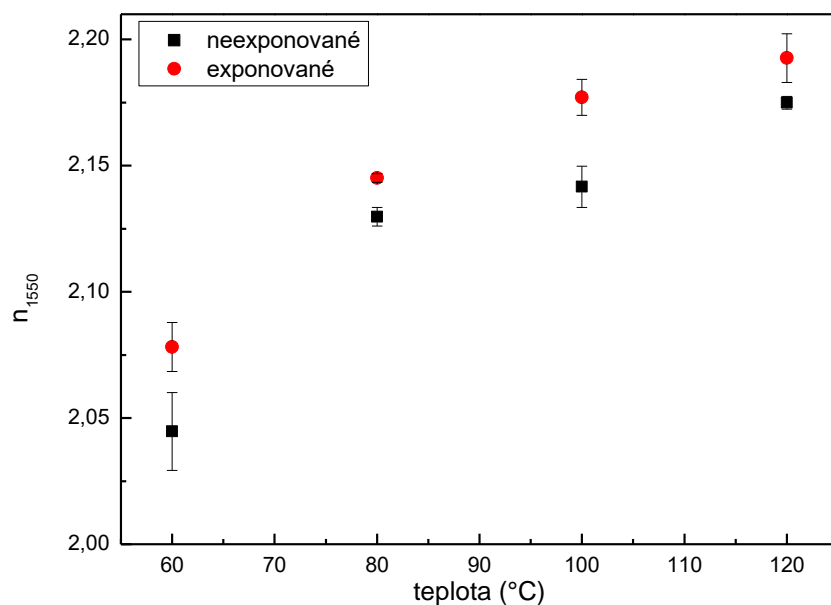


Obrázek 41: Závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} na teplotě temperace tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ (temperované v prostředí Ar a nízkého residuálního tlaku 0,3 bar).

Foto-citlivost spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{40}S_{60}$ byla již v minulosti studována Chernem a dalšími [73, 74], kteří objevili vysokou tendenci těchto vrstev k foto-indukované oxidaci. Pro zabránění tohoto nežádoucího jevu byly studované tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ exponovány v uzavřené expoziční cele naplněné inertním Ar. Tenké vrstvy byly exponovány UV zářením s hlavní čarou expozičního paprsku při 365 nm ($\sim 3,4$ eV), takže dle výsledků uvedených v Tabulce 2 by mělo dojít k úplné absorpci použitého záření (E_g^{opt} tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ 2,23-2,28 eV). Expozice tímto zářením neměla výraznější vliv na tloušťku a optickou šířku zakázaného pásu připravených tenkých vrstev – žádné foto-světlení nebo foto-temavnutí (Obrázek 42). Pouze hodnoty indexu lomu vykazovaly mírný nárůst po expozici UV zářením (Obrázek 43), což prokazuje jejich jistou foto-citlivost.



Obrázek 42: Závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} na teplotě temperace tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ před a po expozici UV zářením (hlavní čára 365 nm).



Obrázek 43: Závislost hodnot indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) na teplotě temperace tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ před a po expozici UV zářením (hlavní čára 365 nm).

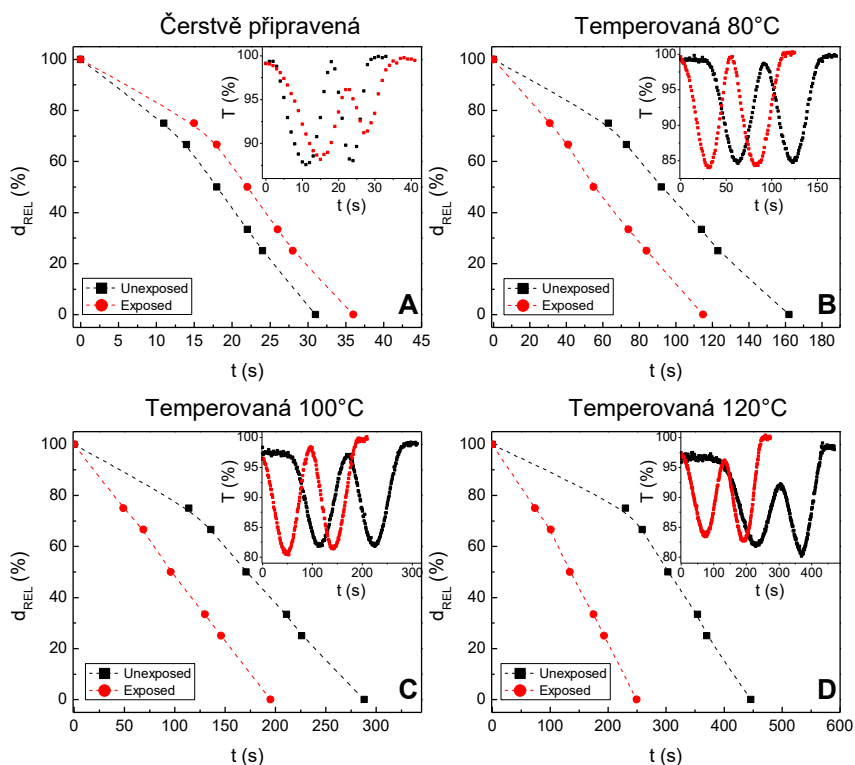
3.1.2. Mokrý leptání tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$

Vliv temperace a expozice na chemickou odolnost spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ byl studován pomocí metody mokrého leptání. Použitá experimentální sestava je uvedena na Obrázku 36 v Experimentální části této práce. Pro leptání byl použit 0,01 % obj. roztok BA v aprotickém rozpouštědle (N,N-dimethylformamid). Získané leptací křivky jsou uvedeny na Obrázku 44, přičemž vložené grafy znázorňují závislost transmitance

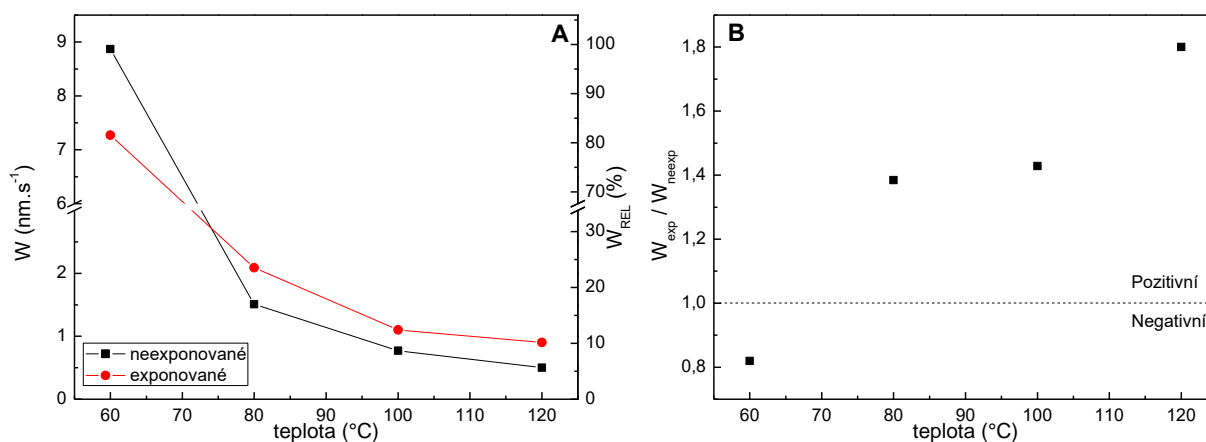
při vlnové délce prvního interferenčního maxima na leptacím čase. Průměrné leptací rychlosti (Obrázek 45-A) byly spočítány z času nutného pro úplné odleptání tenkých vrstev a jejich tloušťek stanovených z transmisních spekter. Závislost leptacích časů na teplotě temperace dokazuje, že teplotní stabilizace výrazně zvyšuje chemickou odolnost spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev. Například, rychlost leptání tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ stabilizované při 120 °C je 18x pomalejší než rychlost leptání čerstvě připravené tenké vrstvy ($T = 60$ °C). Leptací křivky na Obrázku 44 taktéž dokazují, že tepelně stabilizované tenké vrstvy jsou na počátku leptány pomaleji. Tento jev lze přičíst vlivu povrchu, který je pravděpodobně výrazněji ochuzen o organická residua (lepší odchod BA a snadnější strukturní polymerizace), což se projeví i zvýšenou chemickou odolností materiálu. Přítomnost této povrchové “krusty“ byla v nedávné době taktéž potvrzena i jinými autory pomocí optických metod, avšak na výrazněji tlustších (~ 3 μm) spin-coatingem deponovaných vrstvách $As_{30}S_{70}$ [86], kde byl její vliv na teplotní stabilizaci mnohem výraznější. Přítomnost této povrchové vrstvy taktéž vysvětluje, proč pravděpodobně není zcela možné odstranit organická rezidua z objemu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev.

Expozice čerstvě připravené tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ měla za následek nárůst chemické odolnosti, avšak díky stále nízké chemické stabilitě studovaného vzorku je potenciální praktické využití tohoto jevu pouze omezené. Z dlouhodobého hlediska by nestabilizovaná čerstvě připravená tenká vrstva $As_{30}S_{70}$ postupně degradovala až do úplné ztráty spekulárních optických vlastností. Naopak expozice temperovaných tenkých vrstev UV zářením se projevila nárůstem rychlosti leptání – tzn. že vrstva se leptá pozitivně (exponované oblasti se leptají rychleji než neexponované). Nejvyšší leptací selektivity (podíl mezi rychlostí leptání exponovaných a neexponovaných tenkých vrstev) bylo dosaženo u vzorků temperovaných na 120 °C, kdy byla leptací rychlost exponovaných vrstev 1,8x vyšší než leptací rychlost vrstev neexponovaných (Obrázek 45-B). Tato data taktéž jasně dokládají, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ jsou foto-citlivé i mimo foto-oxidaci, pozorovanou v minulosti jinými autory [73].

Foto-indukovanou změnu chemické odolnosti lze teoreticky v praxi využít pro přípravu anorganických fotorezistů s vysokým rozlišením. Pro tento účel byly chalkogenidové tenké vrstvy systému As-S deponované vakuovým napařováním již úspěšně použity [65], avšak v této disertační práci bylo pro přípravu fotorezistu využito roztokové depoziční metody, která je potenciale výrazně jednodušší a z praktického hlediska a zaběhnuté technologie mnohem bližší depoziční organických fotorezistů [52, 87, 88].



Obrázek 44: Leptací křivky spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$. Vložené grafy znázorňují závislost transmittance při vlnové délce prvního interferenčního maxima z transmisního spektra na době leptání. A – čerstvě připravená tenká vrstva, B – temperovaná na 80 °C, C – temperovaná na 100 °C, D – temperovaná na 120 °C.



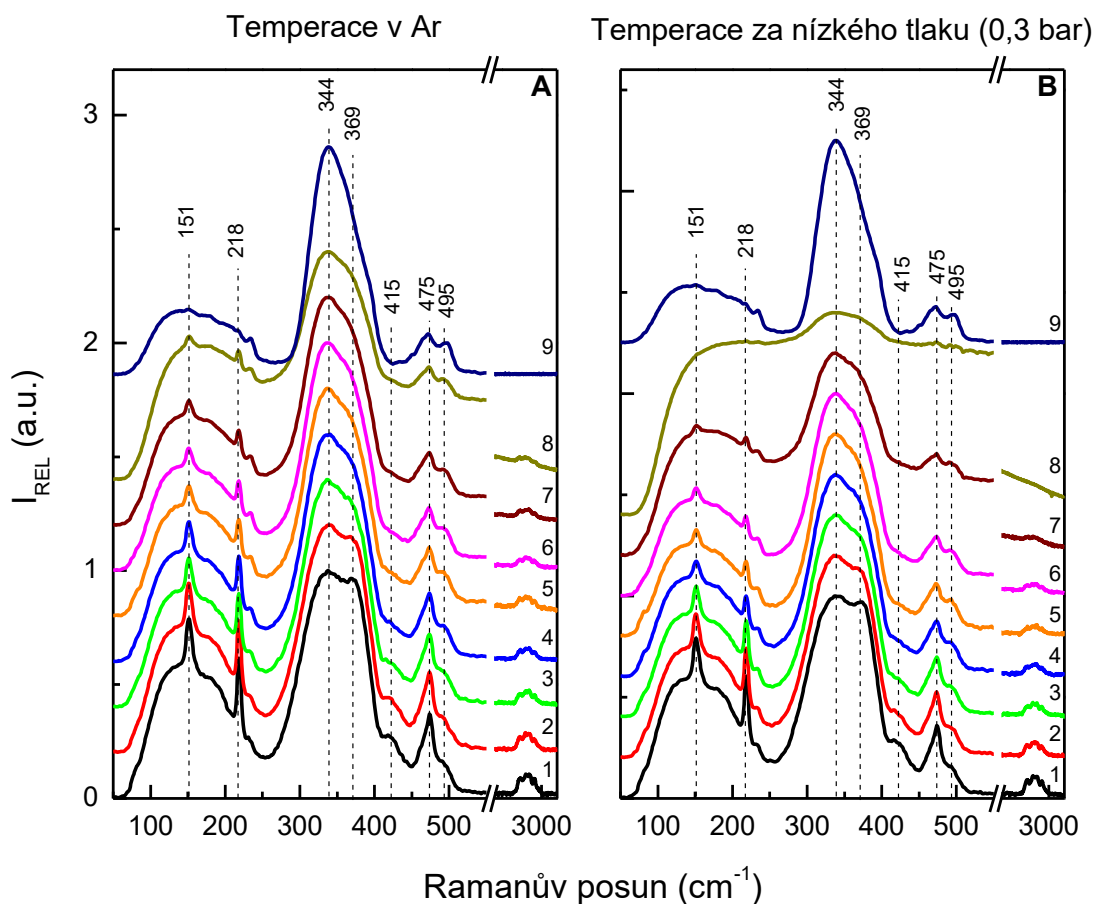
Obrázek 45: Závislost rychlosti leptání W a relativních rychlostí leptání W_{REL} (relativní vůči rychlosti leptání čerstvě připravených vrstev) tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ na teplotě temperace neexponovaných a exponovaných vzorků (A) spolu se závislostí leptací selektivity (W_{exp}/W_{neexp}) na teplotě temperace (B).

3.1.3. Strukturální a prvková analýza tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$

Struktura původního objemového skla a spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ byla studována metodou Ramanovy spektroskopie (Obrázek 46-A, B). Ramanova spektra prokázala, že hlavními strukturálními jednotkami všech vzorků jsou trigonální pyramidální jednotky $AsS_{3/2}$ [89-92] s pásem při 344 cm^{-1} . Navíc lze ve struktuře materiálu

nalézt i kruhy síry S_8 reprezentované pásy při 151, 218 and 475 cm^{-1} [91, 93, 94] a řetězce S-S s pásem při 495 cm^{-1} [91, 94, 95]. Přítomnost pásů strukturních jednotek síry není neočekávaná, díky jejímu značnému nadstechiometrickému obsahu ve výchozím objemovém skle. V Ramanových spektrech spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev lze navíc nalézt intenzivní pás při 369 cm^{-1} , který náleží strukturním jednotkám na arsen bohatých klastrů As_4S_4 se strukturou realgaru [81, 92, 96], a nový slabý pás při 415 cm^{-1} , který byl přiřazen vibracím strukturních jednotek AAPA solí [59, 97]. Přítomnost na arsen bohatých klastrů As_4S_4 ve struktuře na síru bohatého objemového skla může být překvapující, avšak pravděpodobně k jejich formování dochází vlivem rozpouštěcího procesu, kdy molekuly rozpouštědla vytrhávají část síry ze struktury objemového skla, což vynucuje formaci těchto na arsen bohatších klastrů [59]. Pásky při 2000-3000 cm^{-1} potvrzují, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy obsahují residuální organické molekuly BA, resp. homopolární vazby C-C [95, 98].

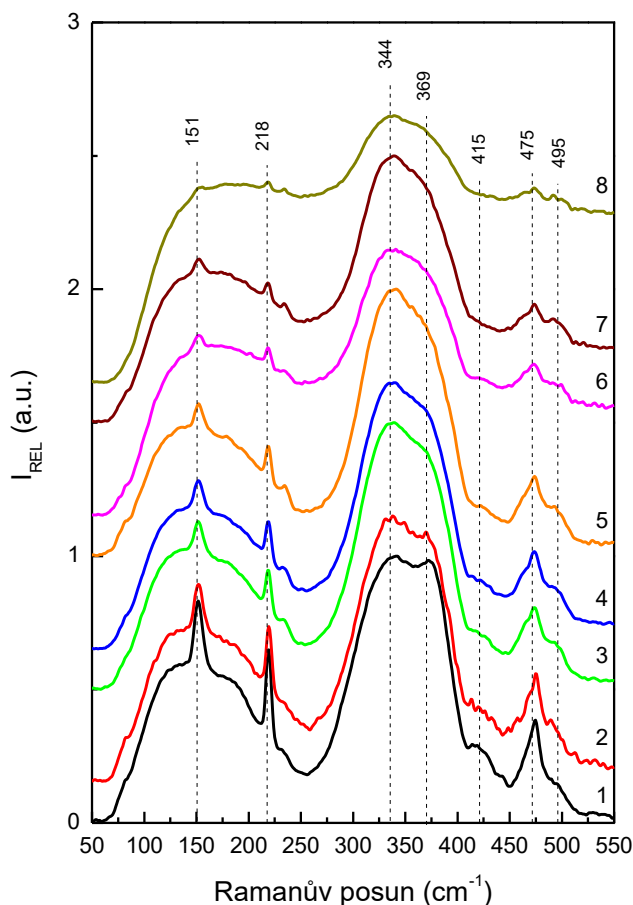
Ramanova spektra temperovaných tenkých vrstev potvrzují, že teplotní stabilizace má výrazný vliv i na jejich strukturu. Zvýšená teplota indukuje proces strukturní polymerizace. Intenzita pásů S_8 (151, 218 and 475 cm^{-1}), As_4S_4 (369 cm^{-1}), AAPA solí (415 cm^{-1}) a C-C vazeb (2000-3000 cm^{-1}) klesá a intenzita $AsS_{3/2}$ (344 cm^{-1}) proporcionálně roste s rostoucí teplotou temperace. To naznačuje, že vlivem teploty dochází k rozkladu solí, což je zároveň spojené s odchodem residuálních molekul BA. Síra ve formě kruhů S_8 nebo uvolněných koncových atomů klastrů z rozkladu AAPA solí vzájemně reaguje s jinými skelnými nano-klastry a s na arsen bohatými klastry As_4S_4 , což má za následek vznik nových pyramidálních jednotek $AsS_{3/2}$ a celkové zesílení skelné struktury materiálu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$. Obecně lze říci, že vlivem temperace dochází ke změně struktury čerstvě připravené tenké vrstvy směrem ke struktuře výchozího objemového skla. Ramanova spektra dále dokazují, že použité prostředí temperace (Ar nebo nízký zbytkový tlak 0,3 bar) nemá žádný výraznější vliv na strukturu stabilizovaných tenkých vrstev. Ve spektrech tenkých vrstev temperovaných na vyšší teploty (nad 110 °C) se však postupně objevuje i luminiscenční pozadí, které dále znesnadňuje vyhodnocení těchto spekter. Nicméně trend je z Ramanových spekter stále patrný.



Obrázek 46: Ramanova spektra spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev a původního objemového skla $As_{30}S_{70}$ temperovaných v prostředí Ar (A) a nízkého residuálního tlaku 0,3 bar (B). 1 – čerstvě připravená tenká vrstva, 2 – temperovaná na 60 °C, 3 – temperovaná na 70 °C, 4 – temperovaná na 80 °C, 5 – temperovaná na 90 °C, 6 – temperovaná na 100 °C, 7 – temperovaná na 110 °C, 8 – temperovaná na 120 °C, 9 – objemové sklo.

Vliv expozice UV zářením na strukturu deponovaných tenkých vrstev byl taktéž studován metodou Ramanovy spektroskopie (Obrázek 47). Úvodem je třeba zdůraznit, že žádné ostré pásy při 184, 268, 370 a 472 cm^{-1} [99], charakteristické pro oxidy arsenu, nebyly ve spektrech exponovaných tenkých vrstev nalezeny. Tudíž lze předpokládat, že použitím Ar atmosféry v expoziční cele bylo oxidaci z větší části zabráněno. Expozice čerstvě připravené tenké vrstvy indukovala strukturní změny obdobné k procesu temperace. Toto zjištění vysvětluje pozorovaný nárůst chemické odolnosti čerstvě připravených tenkých vrstev po procesu expozice (negativní leptání). Ramanova spektra exponovaných temperovaných vrstev se však výrazně neliší. Jediným výraznějším rozdílem je přítomnost narůstajícího luminiscenčního pozadí. Dle [100, 101] je luminiscenční pozadí v Ramanových spektrech nejčastěji způsobeno přítomností nečistot nebo defektních stavů ve struktuře zkoumaného materiálu. Proto lze předpokládat, že vlivem expozice UV zářením dochází ve struktuře spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev ke vzniku právě takovýchto defektů s energetickými hladinami

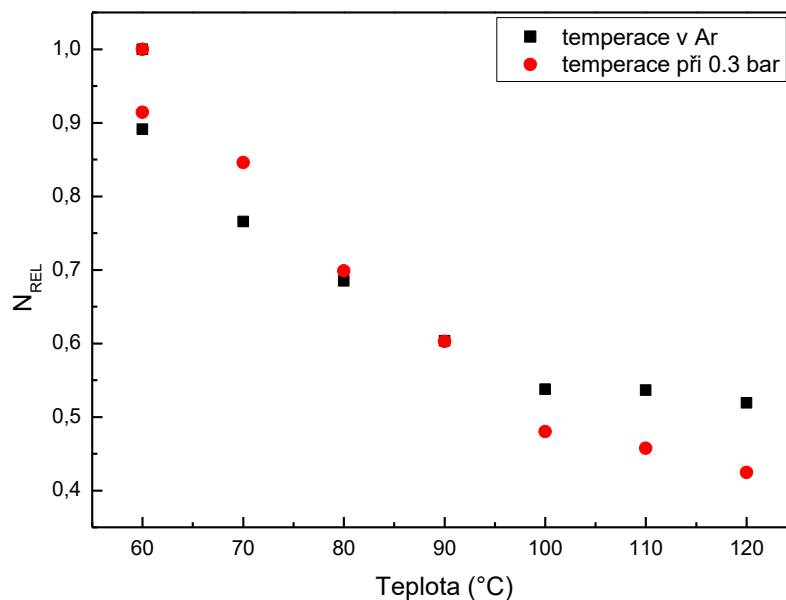
v oblasti zakázaných energií, které dovolují absorpci části budícího záření laseru (1064 nm) a projevují se i pozorovaným snížením chemické odolnosti materiálu (pozitivní leptání).



Obrázek 47: Ramanova spektra neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$. 1 – čerstvě připravená tenká vrstva, 2 – exponovaná čerstvě připravená tenká vrstva, 3 – temperovaná na 80 °C, 4 – temperovaná na 80 °C a exponovaná, 5 – temperovaná na 100 °C, 6 – temperovaná na 100 °C a exponovaná, 7 – temperovaná na 120 °C, 8 – temperovaná na 120 °C a exponovaná.

Prvková analýza spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ byla provedena metodou EDS. Výsledky ukazují, že připravené tenké vrstvy mají složení $As_{29}S_{71}$, což je blízké plánovanému složení syntetizovaného objemového skla $As_{30}S_{70}$ a v limitech chyby EDS měření (do 0,5 at. %). Měření dále prokázalo i přítomnost dusíku ve studovaných vzorcích tenkých vrstev. Za předpokladu, že molekula BA obsahuje jeden atom dusíku a žádné další zdroje dusíku ve struktuře materiálu se nepředpokládají, pak lze obsah dusíku přímo vztáhnout k obsahu organických BA residuí ve struktuře tenkých vrstev. Obsah dusíku jako N_{REL} je uveden na Obrázku 48 a je definován poměrem obsahu dusíku v temperované a čerstvě připravené tenké vrstvě. Výsledky EDS potvrzují, že s rostoucí teplotou temperace klesá i obsah BA residuí ve struktuře tenkých vrstev. Dále je patrná výrazná podobnost získané závislosti se

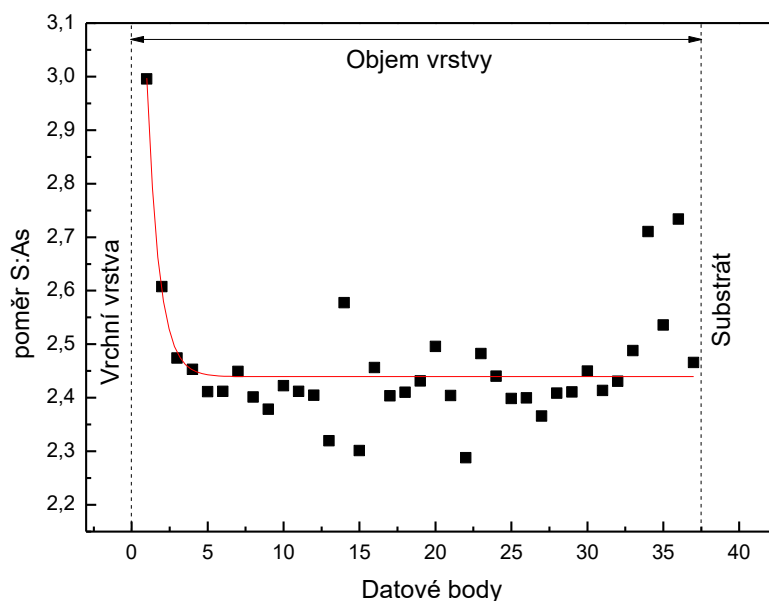
závislostí tloušťky tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ na teplotě temperace. To potvrzuje předchozí předpoklad, že pozorované ztenčování vrstev je způsobeno hlavně odchodem organických residuí.



Obrázek 48: Závislost relativního obsahu dusíku N_{REL} (poměr atomárního obsahu dusíku v temperované a čerstvě připravené tenké vrstvě) teplotě temperace tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ (temperované v prostředí Ar a nízkého residuálního tlaku 0,3 bar).

3.1.4. Prvkový koncentrační profil tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$

Prvkový koncentrační profil spin-coatingem deponované tenké vrstvy stabilizované na 120 °C v argonové atmosféře byl studován metodou nízkoenergetického iontového rozptylu (HS-LEIS). Nalezený atomární poměr As:S v závislosti na odprašovací hloubce tenké vrstvy je uveden na Obrázku 49. Povrch tenké vrstvy je zřetelně ochuzen o arsen se složením povrchu $As_{25,1}S_{74,9}$. Poté obsah arsenu rychle roste až na průměrné složení $As_{29,1}S_{70,9}$, což je v dobré shodě s výsledky z EDS analýzy a plánovaným složením $As_{30}S_{70}$. Deficitní obsah arsenu v povrchu vrstvy není zcela neočekávaný díky předpokládané tenké nativní vrstvě oxidu arsenitého [102]. Ten pak v UHV prostředí měřicího přístroje pravděpodobně odsublimuje díky své vysoké těkavosti [103] a během měření se projeví o arsen ochuzený povrch tenké vrstvy. Výsledky naznačují, že zhruba 95 % objemu vrstvy má stabilní složení, blízké výchozímu objemového sklu.



Obrázek 49: Prvkový koncentrační profil spin-coatingem deponované vrstvy $As_{30}S_{70}$, stabilizované teplotou na $120\text{ }^{\circ}C$ stanovený metodou HS-LEIS.

3.1.5. Studium povrchu tenkých vrstev systému As-S metodou HR-XPS

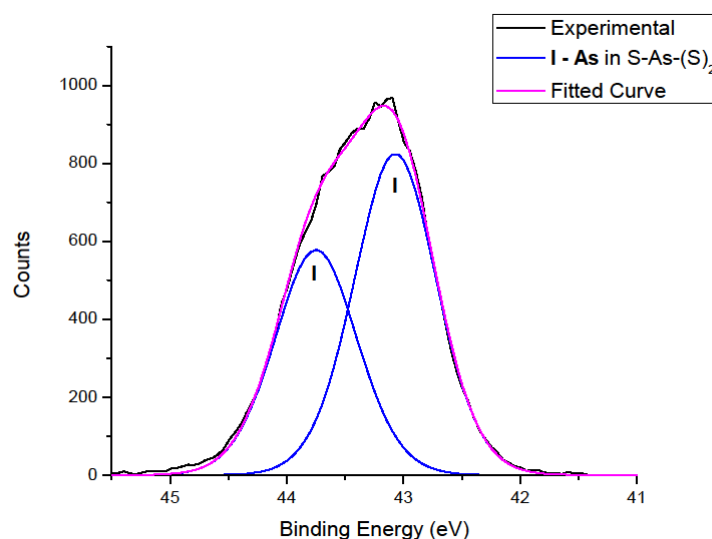
V souvislosti se zahraniční stáží byla spin-coatingem připravena řada tenkých vrstev systému As-S o různých složení. Přestože jsou náplní této části disertační práce pouze tenké chalcogenidové vrstvy $As_{30}S_{70}$, budou v následující kapitole uvedeny výsledky celé studované řady As-S pro podpoření kontextu a diskuze prezentovaných dat.

Povrch vybraných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev As_xS_{100-x} (kde $x = 30, 35$ a 40) byl studován metodou rentgenové foto-elektronové spektroskopie s vysokou citlivostí HR-XPS. Výsledky tohoto výzkumu byly prezentovány v impaktovaném časopise [97]. Připravené tenké vrstvy byly stabilizovány teplotou na $100\text{ }^{\circ}C$ v argonové atmosféře po dobu 60 min. Pro studium obsahu a vazebného prostředí atomů S a As byla zvolena XPS spektra vnitřních elektronových hladin S 2p a As 3d. Parametry simulovaného spektra jako je FWHM (pološířka v polovině výšky pásu) a pozice všech nalezených pásů jsou prezentovány v Tabulce 3.

Tabulka 3: Numerické parametry vnitřních elektronových hladin As 3d_{5/2} a S 2p_{3/2} z XPS spektra.

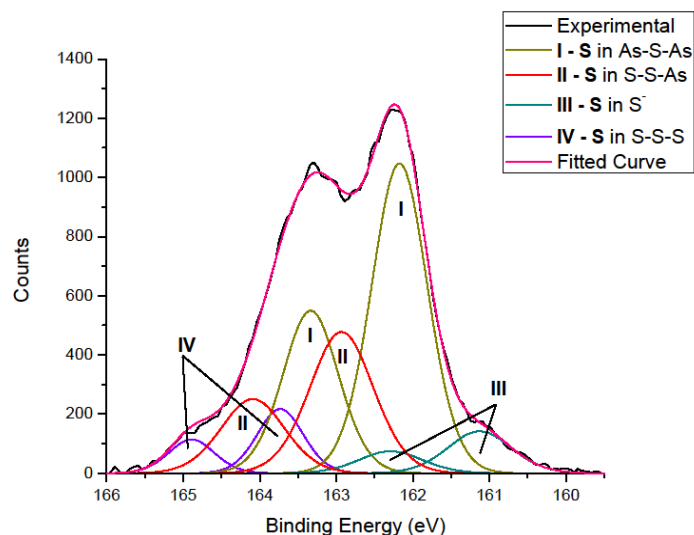
složení	As %	S %	S-As-(S) ₂			As-S-As			S-S-As			S [*] defekty			S-S-S		
			BE (eV)	FWHM (eV)	A (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	A (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	A (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	A (%)	BE (eV)	FWHM (eV)	A (%)
As ₃₀ S ₇₀	30	70	43.05	0.83	100	162.20	0.86	54	162.95	0.98	28	161.15	0.98	9	163.75	0.71	9
As ₃₅ S ₆₅	32	68	43.05	0.78	100	162.10	0.84	65	162.90	0.90	21	161.05	0.98	10	163.70	0.64	4
As ₄₀ S ₆₀	35	65	43.20	0.78	100	162.25	0.83	78	163.00	0.82	12	161.20	0.82	10			

Všechna As 3d spektra byla fitována jedním doubletem, jehož parametry jsou spojeny se spin-orbitálním štěpením d-elektronů. Ve všech změřených spektrech byla vazebná energie 3d_{5/2} pásu As 43,10 ± 0,10 eV (Obrázek 50).



Obrázek 50: Příklad As 3d XPS spektra vnitřních elektronových hladin arsenu [97].

XPS spektra S 2p jaderných hladin síry byla taktéž fitována doublety, avšak jejich počet (spojený s množstvím přítomných druhů vazeb) se kompozičně lišil (Obrázek 51). Všechna spektra vzorků As_xS_{100-x} (kde x = 30, 35 a 40) byla fitována doublety při 162,10-162,30 eV, 162,90-163,10 eV a 161,00-161,20 eV. U spekter vrstev s nadstechiometrií síry (As₃₀S₇₀ a As₃₅S₆₅) se objevil další doublet při 163,70 eV.



Obrázek 51: Příklad S 2p XPS spektra vnitřních elektronových hladin síry [97].

Výsledky kompoziční analýzy XPS měření naznačují, že povrch studovaných vrstev (vrchních 10 atomárních vrstev) je v případě $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ a $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$ ochuzen o arsen. Pozorovaný deficit lze přiřadit podobnému jevu, jako během měření HS-LEIS, a to sublimaci oxidu arsenitého v UHV prostředí během měření (až 10^{-9} Pa). Nelze taktéž vyloučit ztrátu As odpařením jeho jiných těkavých sloučenin během temperace vzorků (například navázaných na organickou složku). As 3d XPS spektra prokázala, že na povrchu tenké vrstvy je As vázán pouze ve formě $\text{S-As} < (\text{S})_2$ jako trigonální pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$ (atom arsenu je navázán jen a pouze na 3 atomy síry). Nebyla potvrzena přítomnost žádných homopolárních vazeb As-As, které by indikovaly přítomnost na arsen bohatých klastrů As_4S_4 . Tyto klastry pravděpodobně podléhají snadno oxidaci a vyskytují se až v objemu vrstvy, jak prokázala Ramanova spektroskopie. Mohlo taktéž dojít k jejich odchodu v plynné fázi již během temperace blízko T_g , jak dokázal Chern s Lauksem [41, 42]. Nelze taktéž vyloučit, že je jejich obsah pod mezí citlivosti XPS metody (pod 2 at.%).

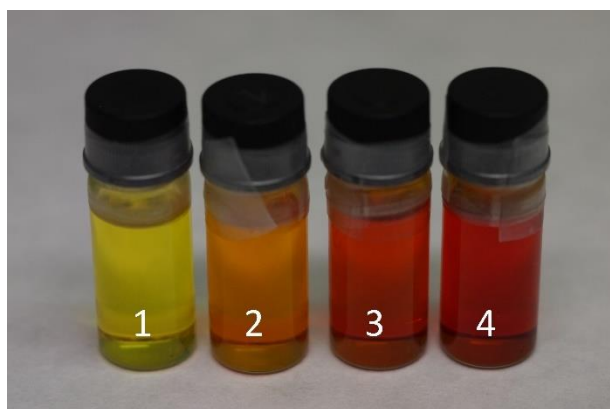
S 2p XPS spektra naznačují existenci tří různých vazebných okolí síry ve všech studovaných vzorcích. S $2p_{3/2}$ pás při $\sim 162,1$ eV náleží fragmentům As-S-As , kde funguje atom síry jako můstek mezi trigonálními pyramidami $\text{AsS}_{3/2}$. Druhý pás při $\sim 163,0$ eV je spojen s přítomností fragmentů S-S-As a třetí pás při $\sim 161,0$ eV lze přiřadit jednotkám jedno-koordinované síry ve formě ne-můstkových atomů nebo neukončených vazeb (tzv. dangling bonds) [7]. Tento pás může být taktéž projevem přítomnosti koncových iontů síry se záporným nábojem (v Tabulce 3 označený jako S^- defekty) z rozpadu komplexu AAPA solí. Čtvrtý pás

při 163,70 eV, který je přítomný pouze v XPS spektrech tenkých vrstev s nadstechiometrií síry ($\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{35}\text{S}_{65}$) lze přiřadit strukturním fragmentům řetězců síry $S-S-S$, jejichž přítomnost ve formě kruhů S_8 byla potvrzena metodou Ramanovy spektroskopie. Procentuální obsah výše uvedených pásů je prokazatelně kompozičně závislý. S rostoucím obsahem arsenu roste i množství síry navázané ve formě $As-S-As$ a naopak klesá její množství ve formě $S-S-As$ a $S-S-S$, což dobře odpovídá teoretickým strukturním předpokladům a experimentálním výsledkům Ramanovy spektroskopie.

3.2. Tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ deponované metodou spin-coating a vakuovým napařováním

Substitucí síry ve struktuře chalkogenidového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ za atomy selenu dochází k výrazné změně optických vlastností nového objemového skla. S rostoucím obsahem selenu roste index lomu a klesá optická šířka zakázaného pásu (skla tmavnou, barva objemového skla se mění od žluté směrem k červené). Na rozdíl od chalkogenidových skel systému As-S byla však chalkogenidová skla systému As-S-Se úspěšně deponována metodou spin-coating až v poměrně nedávné době [104, 105].

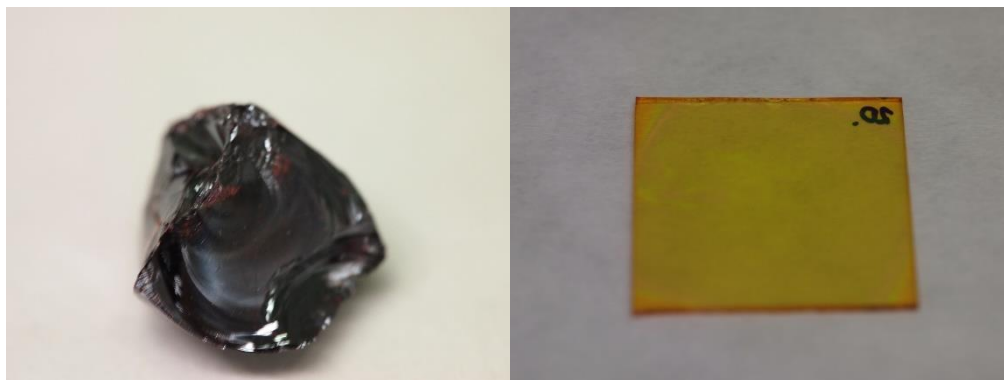
Za účelem zjištění vlivu substituce síry ve struktuře $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ za selen byla syntetizována objemová chalkogenidová skla systému As-S-Se s rostoucím obsahem selenu – $\text{As}_{30}\text{S}_{70-x}\text{Se}_x$ ($x = 5, 15, 25, 35$). Tato skla byla navážena do skleněných vialek a doplněna BA na koncentraci 0,1 g skla / ml BA (Obrázek 52). Pouze objemové sklo s 35 at. % selenu se kvantitativně nerozpustilo. Proto bylo objemové sklo $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$, (s maximálním obsahem selenu ze studovaných rozpustitelných objemových skel) použito pro další experimenty. Výsledky tohoto výzkumu, prezentované v následujících kapitolách, byly publikovány v mezinárodním impaktovaném časopise [81].



Obrázek 52: Roztoky chalkogenidových skel v BA. 1 – $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, 2 – $\text{As}_{30}\text{S}_{65}\text{Se}_5$, 3 – $\text{As}_{30}\text{S}_{55}\text{Se}_{15}$, 3 – $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$.

Pro potřeby spin-coatingu bylo objemové sklo $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ zpracováno stejným způsobem, jako objemové sklo $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. Nadrcený materiál byl rozpuštěn v BA s koncentrací 0,1 g skla na 1 ml BA a připravený roztok použit k depozici tenkých vrstev spin-coatingem při 4000 rpm (Obrázek 53). Připravené vrstvy byly temperovány na 80 a 100 °C po dobu 60 min v Ar. Maximální teplota temperace byla zvolena vzhledem k výsledkům z temperace spin-

coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, kdy právě tato teplota stačila k proběhnutí většiny teplotních indukovaných strukturních změn. Tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ byly deponovány i metodou vakuového napařování pro porovnání vlastností tenkých vrstev připravených konvenčním vakuovým napařováním a roztokovou depoziční metodou.



Obrázek 53: Objemové sklo (vlevo) a čerstvě připravená tenká vrstva $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ (vpravo) deponovaná metodou spin-coating.

Pro studium vlivu foto-indukovaných jevů byl však materiál tentokrát exponován laserovým paprskem ($532 \text{ nm} \sim 2.33 \text{ eV}$, 380 mW.cm^{-2}) po dobu 60 min v Ar atmosféře. Laserový zdroj je ale oproti UV expozičnímu zdroji, použitému pro expozici tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, téměř monochromatický (UV lampa má široké spektrum s několika dalšími minoritními čarami) a použitá vlnová délka laseru zajišťuje u tmavších tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ proběhnutí foto-indukovaných změn i v objemu materiálu. Oproti UV lampě se však ale nejednalo o celoplošnou expozici tenké vrstvy, a proto byly indukované změny studovány pouze v ozářených oblastech vzorků.

3.2.1. Tloušťka, optické parametry a foto-indukované jevy tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$

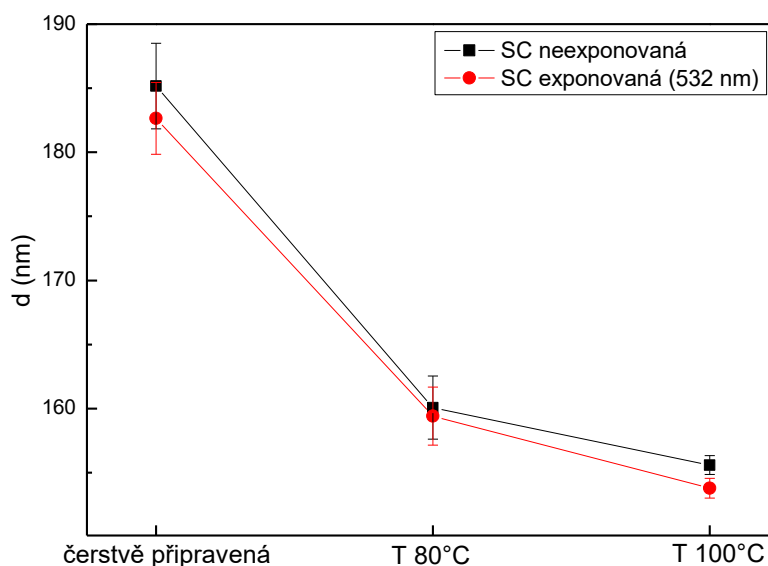
Tloušťka a optické parametry studovaných tenkých vrstev byly opět stanoveny metodou prezentovanou v [81] a jsou shrnuty v Tabulce 4. Výsledky stanovení tloušťky prokázaly, že čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ (185 nm) jsou výrazně tenčí než čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ (264 nm) deponované za stejných podmínek a z roztoků o stejných koncentracích (Obrázek 54). To lze vysvětlit předpokládaným nižším obsahem organických residuí v selen obsahujících čerstvě připravených tenkých vrstvách. Molekuly BA formují pravděpodobně organické soli pouze s atomy síry, takže s rostoucím obsahem selenu

v objemovém sulfidovém skle klesá i množství vázaného organického rozpouštědla, což se projeví tenčími deponovanými vrstvami. Podobně jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$, dochází vlivem teplotní stabilizace deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$ k jejich výraznému ztenčování. Temperací tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$ na $100\text{ }^{\circ}C$ došlo k zhruba stejnému tloušťkovému úbytku jako u vrstev $As_{30}S_{70}$ stabilizovaných na stejnou teplotu. Data dále prokázala, že expozice použitým laserovým zářením nemá výraznější vliv na tloušťku studovaných tenkých vrstev.

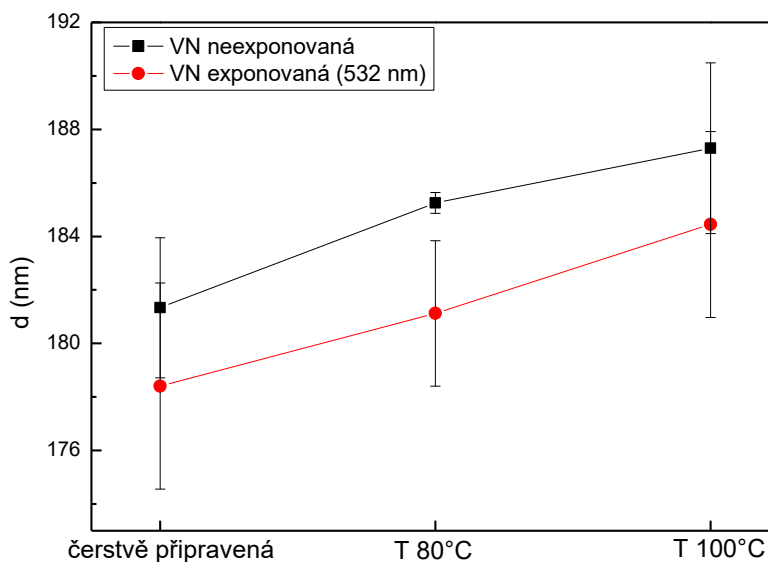
Tabulka 4: Hodnoty tloušťky, indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550\text{ nm}$) a optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} spin-coatingem a vakuovým napařováním deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$. Kalkulované hodnoty optických parametrů jsou zaokrouhleny na 2 desetinná místa.

Spin-coatingem deponované tenké vrstvy			
Vzorek	tloušťka (nm) neexp. / exp.	n_{1550} neexp. / exp.	E_g^{opt} (eV) neexp. / exp.
čerstvě připravená	185 / 183	2.11 / 2.11	1.94(7) / 1.90(0)
T-80 $^{\circ}C$	160 / 159	2.19 / 2.19	1.94(9) / 1.91(1)
T-100 $^{\circ}C$	156 / 154	2.23 / 2.26	1.95(3) / 1.92(1)
Vakuovým napařováním deponované tenké vrstvy			
Vzorek	tloušťka (nm) neexp. / exp.	n_{1550} neexp. / exp.	E_g^{opt} (eV) neexp. / exp.
čerstvě připravená	181 / 178	2.41 / 2.47	2.01(9) / 2.02(1)
T-80 $^{\circ}C$	185 / 181	2.41 / 2.48	2.04(7) / 2.03(3)
T-100 $^{\circ}C$	187 / 184	2.43 / 2.48	2.06(5) / 2.04(1)

Obrázek 55 dokazuje, že teplota temperace a proces expozice nemají výraznější vliv na tloušťku vakuově napařených tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$. Většina hodnot tlouštěk je vzájemně srovnatelná v rámci chybových úseček. Pozorovaný rozptyl hodnot lze přiřadit různé tloušťce jednotlivých napařených tenkých vrstev, kdy variaci jejich hodnot způsobuje pozice na rotující planetě (vzorky blízko středu planety mají mírně odlišnou tloušťku od vzorků blíže k okraji planety).



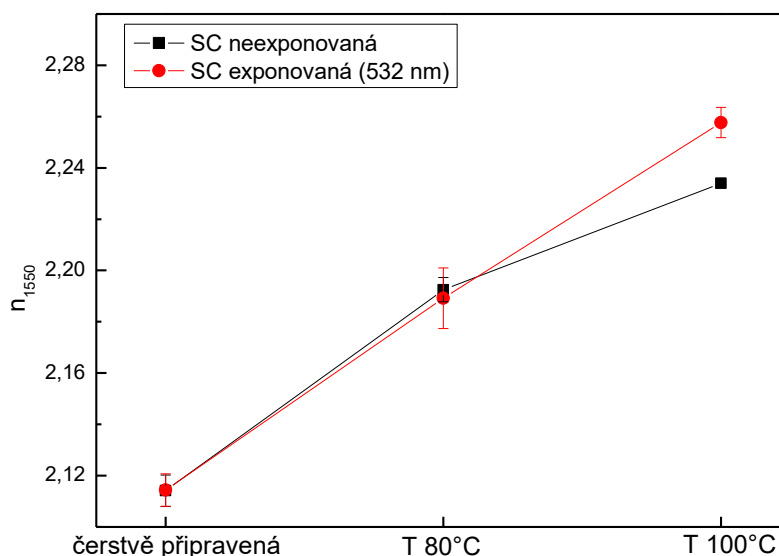
Obrázek 54: Závislost tloušťky na teplotě temperace spin-coatingem deponovaných (SC) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$.



Obrázek 55: Závislost tloušťky na teplotě temperace vakuově napařených (VN) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$.

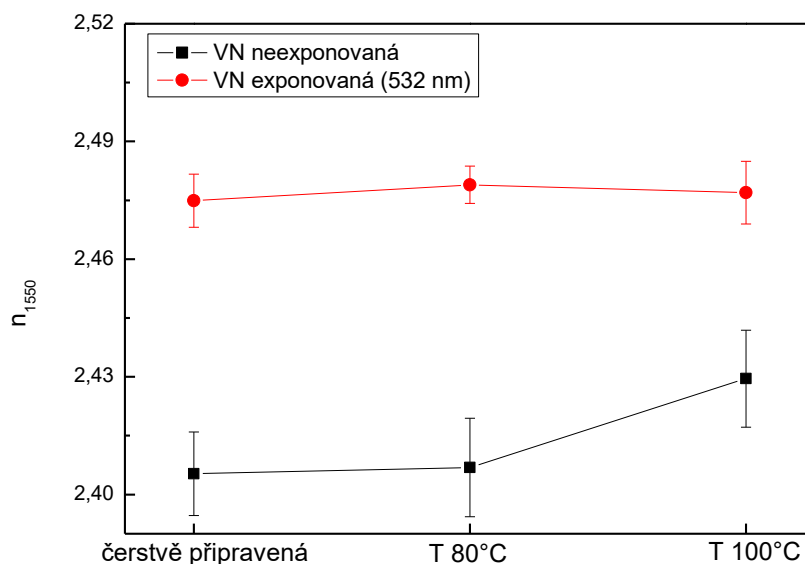
Hodnoty indexu lomu spin-coatingem deponovaných a vakuově napařených tenkých vrstev jsou na Obrázku 56 a 57 opět vyneseny při vlnové délce 1550 nm (n_{1064}). Z dat vyplývá, že temperací index lomu studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$ monotónně roste. Temperací materiálu dochází (podobně jako u vrstev $As_{30}S_{70}$) k postupnému odchodu volného a při vyšších teplotách i chemicky vázaného rozpouštědla BA. Tento proces je pak doprovázen rozkladem přítomných AAPA solí a polymerizací skelné struktury. Index lomu n_{1550} tenké vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$ stabilizované na 100 °C je 2,23, což je

výrazně více než index lomu spin-coatingem deponované tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$ ($n_{1550} = 2,14$) stabilizované při stejné teplotě. Pozorovaný rozdíl v indexech lomu potvrzuje vliv přítomnosti těžších atomů selenu ve struktuře vrstev, jak již bylo diskutováno v předchozí kapitole. Expozice tenkých vrstev monochromatickým zářením (532 nm) se výrazněji neprojeví na indexu lomu materiálu. Pouze u vrstvy temperované na 100 °C lze pozorovat jistý nárůst v hodnotě indexu lomu, podobně jako u exponovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstvách $As_{30}S_{70}$.



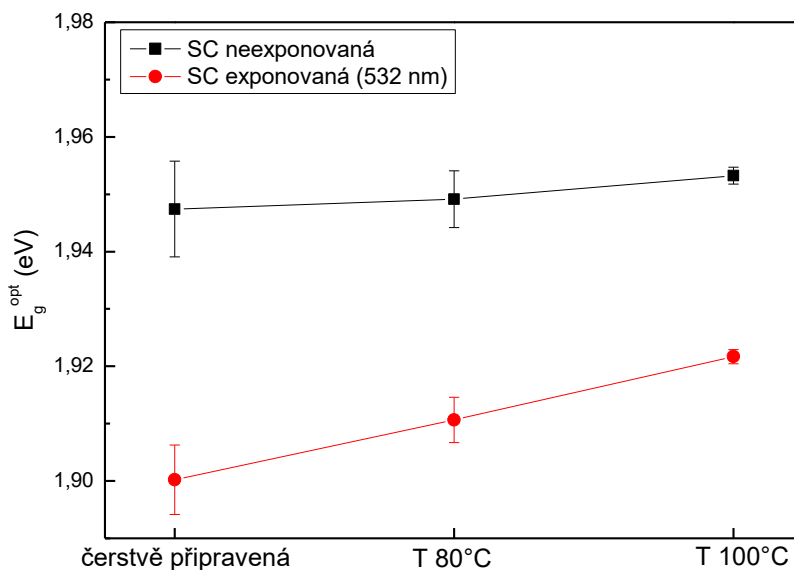
Obrázek 56: Závislost indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) na teplotě temperace spin-coatingem deponovaných (SC) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$.

Hodnoty indexu lomu vakuově napařených tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$ jsou opět výrazně vyšší než hodnoty indexu lomu tenkých vrstev deponovaných spin-coatingem (Obrázek 57). S rostoucí teplotou temperace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev se sice jejich hodnoty postupně přibližují, avšak díky zbytkovému obsahu residuálního rozpouštědla a předpokládané odlišné struktuře, se stále výrazně liší (n_{1550} vakuově napařená = 2,41 - 2,43). S rostoucí teplotou temperace index lomu vakuově napařených tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$ mírně narůstá, avšak výraznější změny vykazují tenké vrstvy až po expozici použitým monochromatickým laserovým zářením. Z toho vyplývá, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy jsou méně foto-citlivé než vrstvy stejného složení připravené vakuovým napařováním.



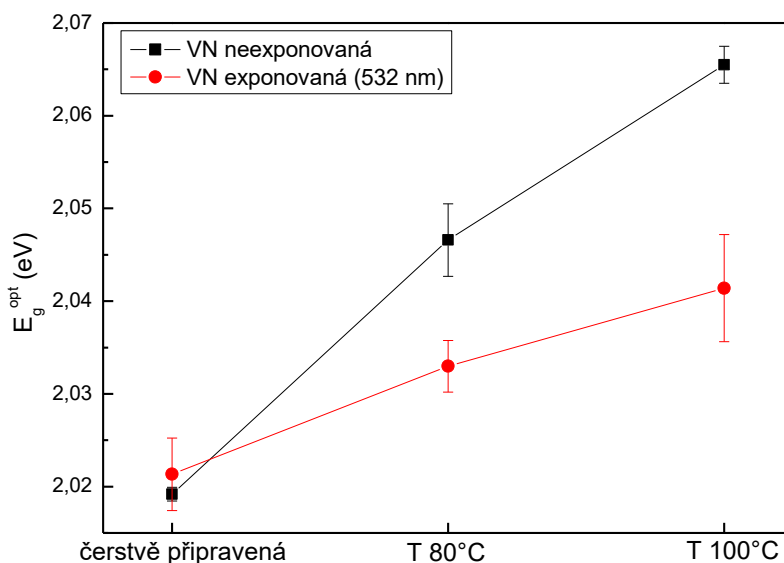
Obrázek 57: Závislost indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) na teplotě temperace vakuově napařených (VN) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$.

Závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} na teplotě temperace je uvedena na Obrázku 58 a 59. S rostoucí teplotou temperace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev se E_g^{opt} zásadněji nemění, což je výrazný rozdíl v chování těchto vrstev oproti tenkým vrstvám $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, kde bylo zaznamenáno tepelně indukované tmavnutí studovaného materiálu. Data taktéž potvrzují, že tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ mají nižší optickou šířku zakázaného pásu než tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, což se projevuje rozdílem v jejich zabarvení ($\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ načervenalé, $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ žluté). Nejvýraznější vliv expozice monochromatickým zářením (532 nm) na optické parametry spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ lze sledovat právě na hodnotách optické šířky zakázaného pásu. Z dat je patrný výrazný pokles hodnot E_g^{opt} – foto-tmavnutí. Míra foto-tmavnutí se však liší s teplotou temperace neexponované tenké vrstvy (s tepelnou historií vzorku). S rostoucí teplotou temperace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ klesá i citlivost vůči expozici použitému monochromatickým zářením (čerstvě deponovaná tenká vrstva je nejcitlivější). Proto je podobně jako u tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ foto-citlivost vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ pravděpodobně spojena s přítomností sloučenin vzniklých během rozpouštění materiálu objemového skla.



Obrázek 58: Závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} na teplotě temperace spin-coatingem deponovaných (SC) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$.

Optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} vakuově napařených tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$ je vyšší než E_g^{opt} vrstev deponovaných spin-coatingem. Stejný jev byl již pozorován u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$. S rostoucí teplotou temperace vakuově napařených tenkých vrstev je patrný vzrůst hodnot E_g^{opt} – temperací indukované světlení. Expozice čerstvě připravených tenkých vrstev deponovaných vakuovým napařováním nezměnila výrazněji jejich hodnoty optické šířky zakázaného pásu. Avšak u temperovaných vzorků je opět patrný jev foto-tmavnutí, přičemž jako nejcitlivější ze studovaných vzorků se jeví vrstva temperovaná na 100 °C.



Obrázek 59: Závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} na teplotě temperace vakuově napařených (VN) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$.

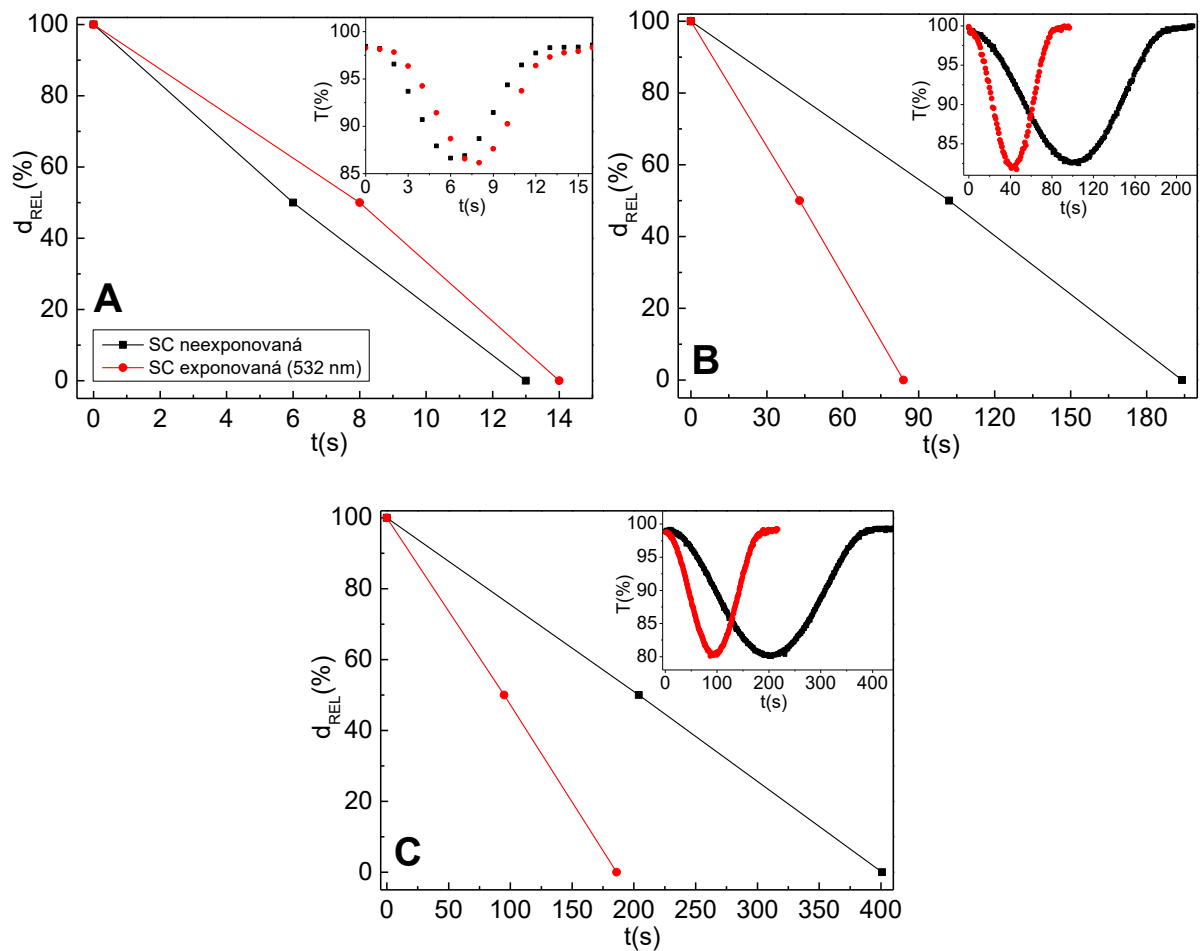
Z prezentovaných dat je patrné, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$ jsou vzhledem k optickým parametrům foto-citlivější než spin-coatingem deponované tenké vrstvy $As_{30}S_{70}$. Pozorované foto-indukované jevy jsou však méně intenzivní a pravděpodobně zcela odlišného charakteru než foto-indukované jevy v tenkých vrstvách $As_{30}S_{45}Se_{25}$ deponovaných vakuovým napařováním.

3.2.2. Mokrý leptání tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$

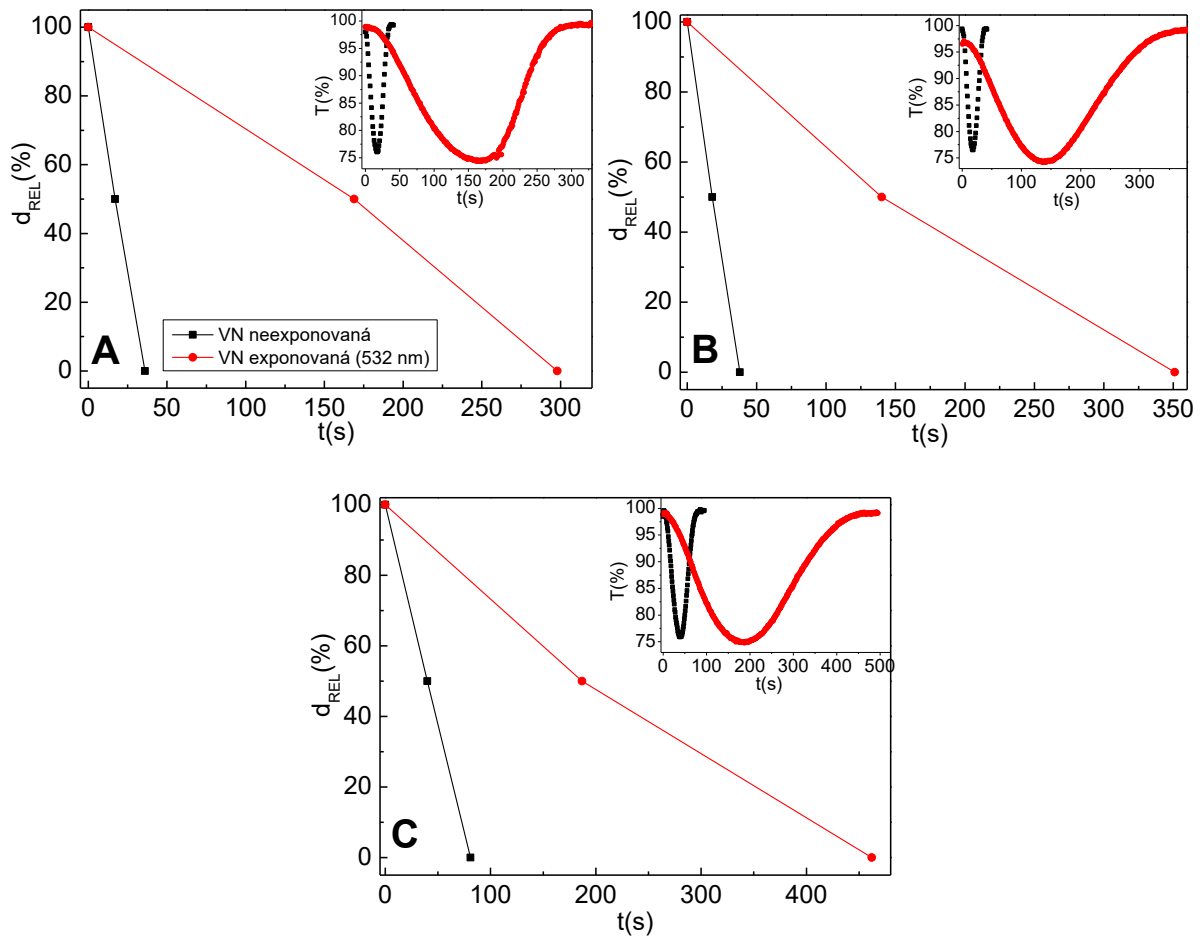
Vliv teploty a expozice monochromatickým zářením (532 nm) na chemickou stabilitu studovaných tenkých vrstev deponovaných vakuovým napařováním a spin-coatingem byl studován metodou mokrého leptání. Pro experiment byl použit 0,1 % obj. (spin-coatingem deponované vrstvy) a 1 % obj. (vakuově napařené vrstvy) roztok BA v aprotickém rozpouštědle (N,N-dimethylformamid). Pro dosažení řádově stejných leptacích časů u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ bylo použito pouze 0,01 % obj. roztoku BA, tudíž tenké vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$ jsou v daném rozpouštědle chemicky odolnější.

Vyhodnocené leptací křivky a kinetiky leptání prokázaly (Obrázek 60, Obrázek 61), že vakuově napařené tenké vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$ jsou výrazně chemicky odolnější než tenké vrstvy deponované spin-coatingem. Proto bylo v rámci dosažení vhodných leptacích časů bez znehodnocení leptacího roztoku během dlouhého leptání použito řádově vyšší koncentrace BA.

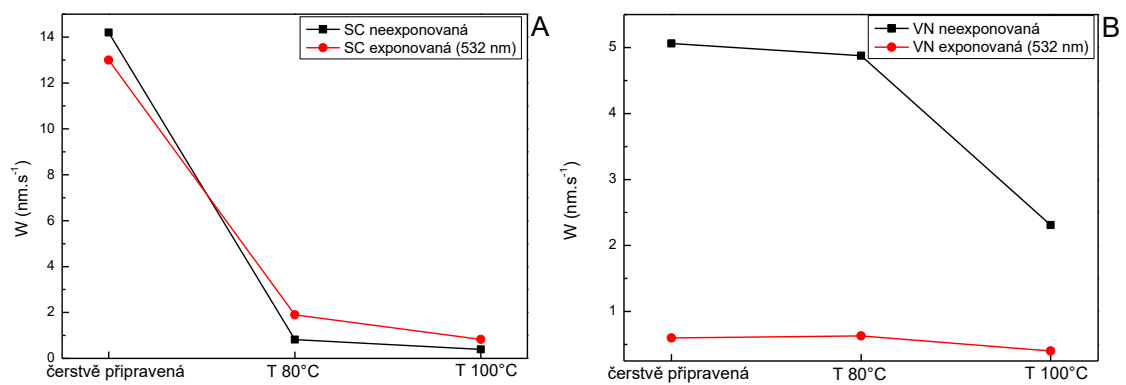
Ze stanovených leptacích časů a tloušťky studovaných tenkých vrstev byla stanovena průměrná rychlost leptání (Obrázek 62). Data dokazují, že teplotní stabilizace má výrazný vliv na chemickou odolnost tenkých vrstev deponovaných oběma depozičními metodami. Pro spin-coatingem deponovanou tenkou vrstvu má z hlediska chemické odolnosti největší vliv teploty do 80 °C, kdy ze struktury odchází chemicky vázané rozpouštědlo a dochází k nejvýraznější objemové kontrakci (ztenčování). Spin-coatingem deponovaná tenká vrstva $As_{30}S_{45}Se_{25}$ stabilizovaná teplotou na 100 °C se leptala 36x pomaleji než vrstva čerstvě připravená. Naopak pro vakuově napařenou vrstvu má nejvýraznější vliv až teploty na 100 °C, kdy teplota blízká T_g dovoluje proběhnutí takových strukturních změn a relaxací, které umožňují zvýšení chemické odolnosti materiálu.



Obrázek 60: Leptací křivky spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$. Vložené grafy znázorňují závislost transmittance při vlnové délce prvního interferenčního maxima z transmisního spektra na době leptání. A – čerstvě připravená tenká vrstva, B – temperovaná na 80 °C, C – temperovaná na 100 °C.



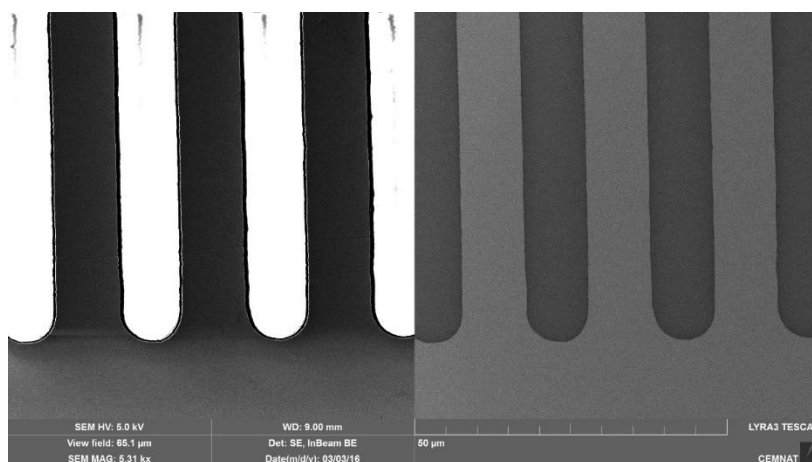
Obrázek 61: Leptací křivky vakuově napařených tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$. Vložené grafy znázorňují závislost transmittance při vlnové délce prvního interferenčního maxima z transmisního spektra na době leptání. A – čerstvě připravená tenká vrstva, B – temperovaná na 80 °C, C – temperovaná na 100 °C.



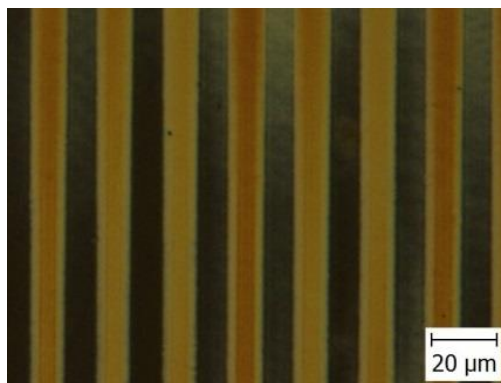
Obrázek 62: Závislost rychlosti leptání spin-coatingem deponovaných (A) a vakuově napařených (B) tenkých vrstev na teplotě jejich temperace a po expozici monochromatickým zářením (532 nm).

Expozice monochromatickým laserovým zářením (532 nm) indukovala strukturní změny, které ovlivnily chemickou stabilitu všech studovaných vzorků. Exponované čerstvě připravené spin-coatingem deponované tenké vrstvy vykazovaly mírný nárůst chemické odolnosti – negativní leptání, pravděpodobně spojený s jistou mírou vysychání vzorku vlivem expozičního záření (podobně jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$). Vzorky temperované na vyšší teploty pak vykazovaly vyšší rychlosti leptání exponovaných vzorků (pozitivní leptání). Rychlost leptání se vlivem expozice zvýšila z 0,8 na 1,8 nm/s pro vrstvu temperovanou na 80 °C; a z 0,4 na 0,8 nm/s pro vrstvu temperovanou na 100 °C, tudíž nejvyšší leptací selektivity (2,25) bylo dosaženo u spin-coatingem deponovaných vrstev stabilizovaných na 80 °C. Vakuově napařené tenké vrstvy vykazovaly v celém rozmezí studovaných teplot zvýšení svojí chemické odolnosti (negativní leptání).

Pro demonstraci využití pozorované leptací selektivity spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $As_{30}S_{45}Se_{25}$, byla vrstva temperovaná na 80 °C (maximální nalezená selektivita) exponována monochromatickým zářením (532 nm) přes chromovou masku s lineární mřížkou s periodou 20 μm v přímém kontaktu s vrstvou (Obrázek 63). Zápis probíhal za stejných podmínek, jako expozice samotných tenkých vrstev bez chromové masky. Tenká vrstva s latentním obrazem byla následně odleptána a obraz výsledné difrakční mřížky, získaný optickým mikroskopem, je uveden na Obrázku 64. Tímto experimentem bylo dokázáno, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy lze úspěšně využít jako anorganické selektivní fotoresisty. Ty navíc mohou v závislosti na tepelné historii vzorku měnit svoji selektivitu a pro jejich přípravu není potřeba vysokého vakua jako během depozice častěji používaných vakuově napařených tenkých vrstev.



Obrázek 63: SEM scan chromové masky s lineární mřížkou s periodou 20 μm , použitou pro zápis latentního obrazu do spin-coatingem deponované tenké vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$.



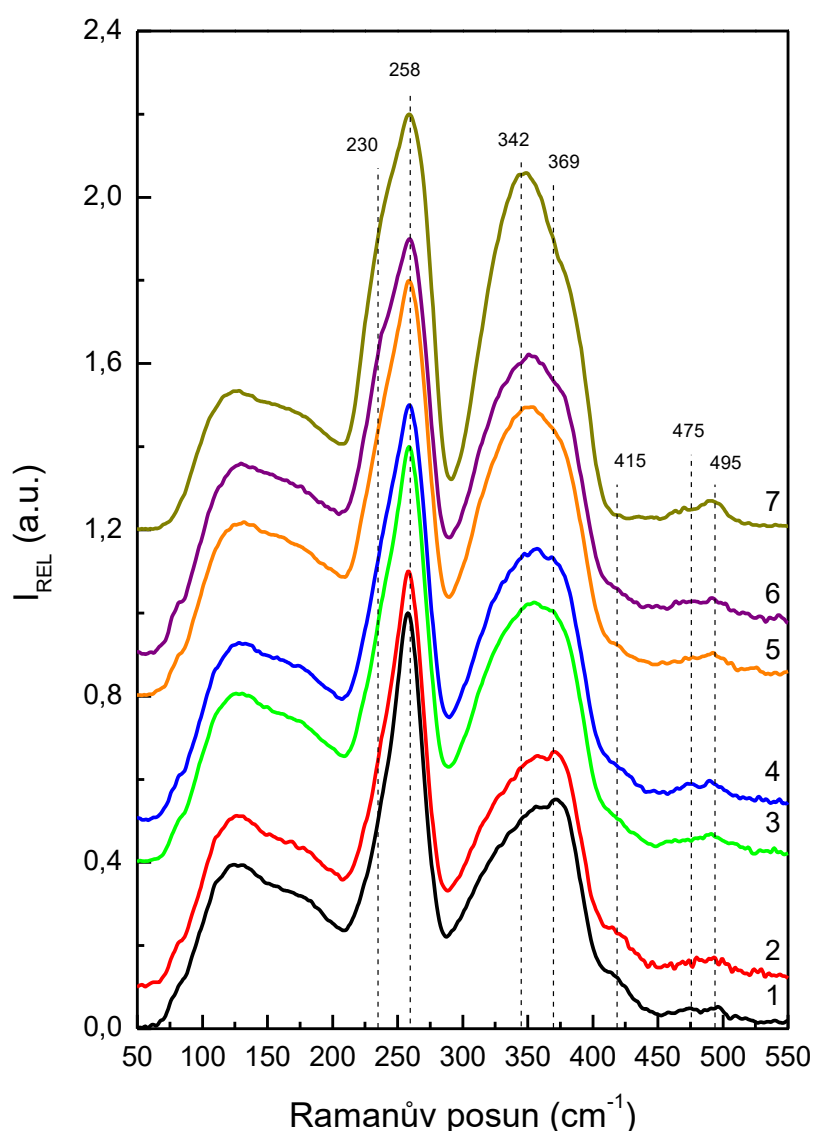
Obrázek 64: Lineární difrakční mřížka ve spin-coatingem deponované tenké vrstvě $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$, získaná zápisem přes Cr masku a odleptáním v roztoku BA.

3.2.3. Strukturální analýza tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$

Struktura objemového skla a spin-coatingem a vakuovým napařováním deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ byla studována metodou Ramanovy spektroskopie. Změřená Ramanova spektra jsou prezentována na Obrázcích 65 a 66. Ramanovo spektrum výchozího objemového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ (křivka 7) prokázalo, že jeho hlavními strukturálními jednotkami jsou podobně jako u objemového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ pyramidální jednotky $\text{AsS}_{3/2}$ s pásy při 342 a 380 cm^{-1} [90-92]. Z důvodu nadstechiometrie síry lze ve spektru nalézt i pásy příslušející strukturálním jednotkám kruhů S_8 (475 cm^{-1} [91, 93, 94, 104]) a řetězců S-S (495 cm^{-1} [91, 94, 95, 105]). Díky obsahu selenu však navíc sklo obsahuje i pyramidální jednotky $\text{AsSe}_{3/2}$ (shoulder při 230 cm^{-1} [12, 96, 104, 105]) a kruhy selenu Se_8 (pás při 258 cm^{-1} [12, 93, 105, 106]).

Ramanova spektra spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev prokázala, že jejich struktura je velmi podobná výchozímu objemovému sklu (Obrázek 65), podobně jako u dalších tenkých vrstev příbuzného systému As-S [59, 80, 97]. Nejintenzivnější pásy ve spektru náleží strukturálním jednotkám kruhů Se_8 (258 cm^{-1}), pyramidálním jednotkám $\text{AsS}_{3/2}$ (342 cm^{-1}) a strukturálním jednotkám na arsen bohatých klastrů As_4S_4 (369 cm^{-1} [81, 92, 96]). Přítomnost pásů na arsen bohatých jednotek As_4S_4 je podobně jako u vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ způsobena mechanismem rozpouštěcího procesu chalkogenidového skla v alifatickém BA. Ve změřených spektrech lze taktéž identifikovat pásy strukturálních jednotek kruhů S_8 . Pouze dodatečný pás při 415 cm^{-1} náležící strukturálním jednotkám AAPA residuí z procesu rozpouštění výrazněji odlišuje strukturu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev od výchozího objemového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$. Ze spekter je patrné, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy procházejí strukturální polymerizací během procesu teplotní stabilizace. S rostoucí teplotou temperace

intenzity pásy kruhů Se_8 (258 cm^{-1}) a S_8 (475 cm^{-1}), řetězců S-S (495 cm^{-1}), klastrů As_4S_4 (369 cm^{-1}) a AAPA solí (415 cm^{-1}) postupně klesají, a naopak intenzity pásů v oblasti $230\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$ (směsné pyramidální jednotky $\text{AsS}/\text{Se}_{3/2}$ [12, 93, 104, 105]) a 342 cm^{-1} (pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$) proporcionálně rostou. Tudiž obdobně jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ tepelná stabilizace mimo jiné indukuje rozklad AAPA solí spojených s uvolněním chemicky vázaných molekul rozpouštědla a následnou polymerizací struktury materiálu, kdy dle Cherna a Kohoutka [42, 104] dochází k jejich nejvýraznějšímu rozkladu kolem $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Tato strukturální změna se pak následně projevuje změnami pozorovanými na optických parametrech a chemické stabilitě studovaných vrstev.

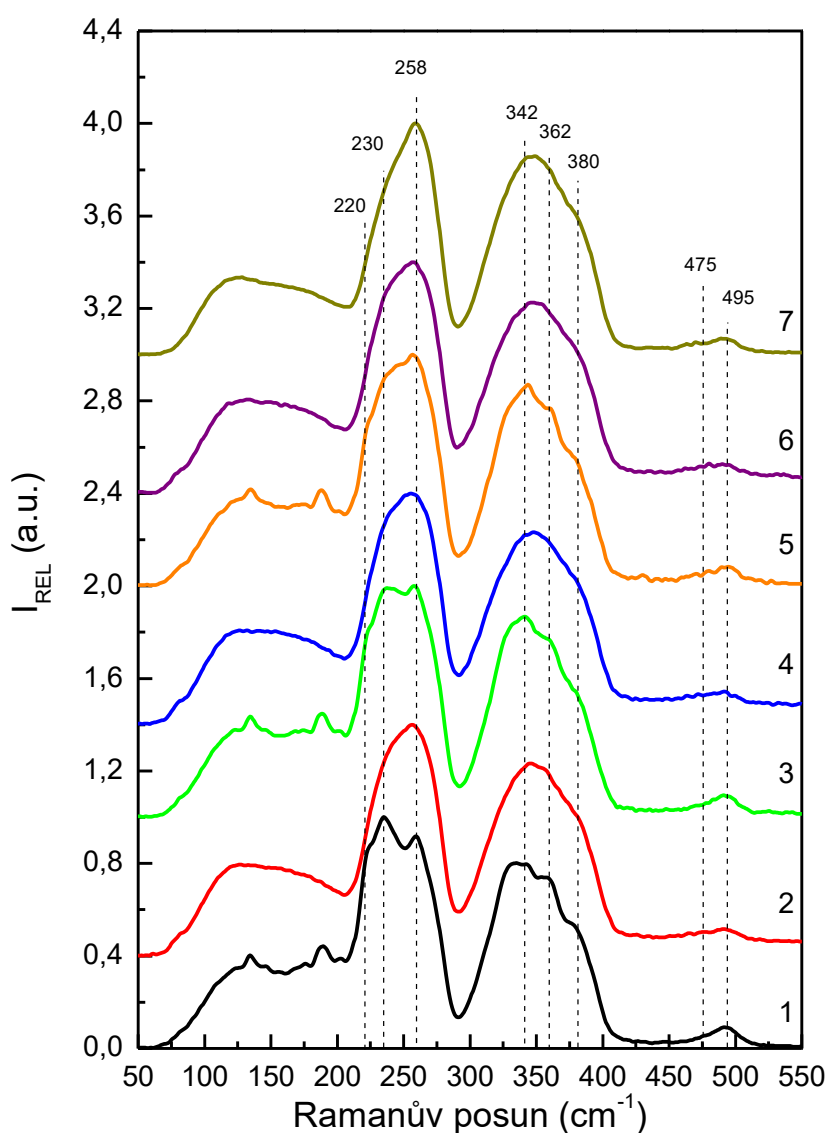


Obrázek 65: Ramanova spektra neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ deponovaných spin-coatingem. 1 – čerstvě připravená tenká vrstva, 2 – exponovaná čerstvě připravená tenká vrstva, 3 – temperovaná na $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 – temperovaná na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a exponovaná, 5 – temperovaná na $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 – temperovaná na $100 \text{ }^\circ\text{C}$ a exponovaná, 7 – původní objemové sklo.

Expozice čerstvě připravených tenkých vrstev deponovaných spin-coatingem nezpůsobila výraznější strukturní změny. To je v dobré shodě s minimálními rozdíly v optických parametrech a chemické odolnosti těchto vrstev před a po procesu expozice. Ozáření temperovaných vrstev monochromatickým zářením (532 nm) však již indukovalo výraznější strukturní změny, pozorovatelné ve změřených Ramanových spektrech. Po expozici došlo ke mírnému snížení intenzity pásů kruhů Se_8 (258 cm^{-1}) a klastrů As_4S_4 (369 cm^{-1}), přičemž došlo k nárůstu intenzity pásů směsných pyramidálních jednotek $\text{AsS/Se}_{3/2}$ ($230\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$). Tedy vlivem expozice pravděpodobně dochází k rozštěpení kruhů Se_8 , které reagují s na arsen bohatými klastry As_4S_4 . Jelikož jsou kruhy selenu Se_8 v alifatických aminech (BA) prakticky nerozpustné [107], pak právě pokles jejich koncentrace může výrazně přispívat ke snížení chemické odolnosti exponovaných tenkých vrstev.

Ramanova spektra čerstvě napařených vakuově napařených tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ prokázala, že je jejich struktura výrazně odlišná od struktury výchozího objemového skla (Obrázek 66). Přítomnost ostrých a dobře odlišených pásů naznačuje vyšší úroveň neuspořádanosti struktury v porovnání s výchozím objemovým sklem. Hlavními strukturními jednotkami jsou trigonální pyramidy $\text{AsSe}_{3/2}$ (230 cm^{-1}) a $\text{AsS}_{3/2}$ (342 cm^{-1}). Pás pyramidálních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$ (230 cm^{-1}), který je ve spektru objemového skla rozlišitelný pouze jako shoulder, ve spektru čerstvě připravené tenké vrstvy svojí intenzitou výrazně převyšuje pás kruhů Se_8 (258 cm^{-1}). Intenzita pásů řetězců S-S (495 cm^{-1}) je taktéž zvýšená. Pásky při 220 a 380 cm^{-1} náleží vibračním strukturním jednotek As_4S_4 ve vakuově napařených tenkých vrstvách [92, 96, 108]. Proces temperace indukuje strukturní polymerizaci, která má za následek změnu struktury čerstvě připravené tenké vrstvy směrem ke struktuře výchozího objemového skla. Intenzita pásů pyramidálních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$ (230 cm^{-1}), klastrů As_4S_4 (220 a 380 cm^{-1}) a řetězců S-S (495 cm^{-1}) klesá, přičemž intenzita pásů kruhů Se_8 (258 cm^{-1}) a pyramidálních jednotek $\text{AsS}_{3/2}$ (342 cm^{-1}) roste. Tento neobvyklý jev, kdy dochází k rozkladu pyramidálních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$ (230 cm^{-1}) je v dobré shodě s dříve zjištěnými experimentálními daty jiných autorů [12]. Atomy selenu v tenkých vakuově napařených vrstvách systému As-S-Se vykazují zvýšenou tendenci k tvorbě vazeb Se-Se a naopak atomy síry upřednostňují tvorbu vazeb As-S do podoby pyramidálních jednotek. Tento jev pak částečně vysvětluje pozorované chování optických parametrů temperovaných tenkých vrstev. S rostoucí teplotou temperace jsou pozorované změny výraznější, ale jelikož není stále dosaženo teploty skelného přechodu materiálu, nejsou strukturní změny úplné.

Expozice vakuově napařených tenkých vrstev monochromatickým záření (532 nm) indukovala strukturální změny obdobného charakteru jako temperace, avšak ty jsou zde mnohem výraznější. Pásky na arsen bohatých klastrů As_4S_4 (220 a 380 cm^{-1}) a řetězců S-S (495 cm^{-1}) prakticky vymizely z Ramanových spekter exponovaných tenkých vrstev a pás pyramidálních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$ (230 cm^{-1}) je opět pozorovatelný pouze jako minoritní shoulder. Úroveň strukturální polymerizace s rostoucí teplotou pre-exponovaných tenkých vrstev mírně roste, ale obecně je struktura exponovaných tenkých vrstev velmi podobná struktuře výchozího objemového skla.



Obrázek 66: Ramanova spektra neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ deponovaných vakuovým napařováním. 1 – čerstvě připravená tenká vrstva, 2 – exponovaná čerstvě připravená tenká vrstva, 3 – temperovaná na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 – temperovaná na $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a exponovaná, 5 – temperovaná na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 – temperovaná na $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a exponovaná, 7 – původní objemové sklo.

3.3. Tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ deponované metodou spin-coating

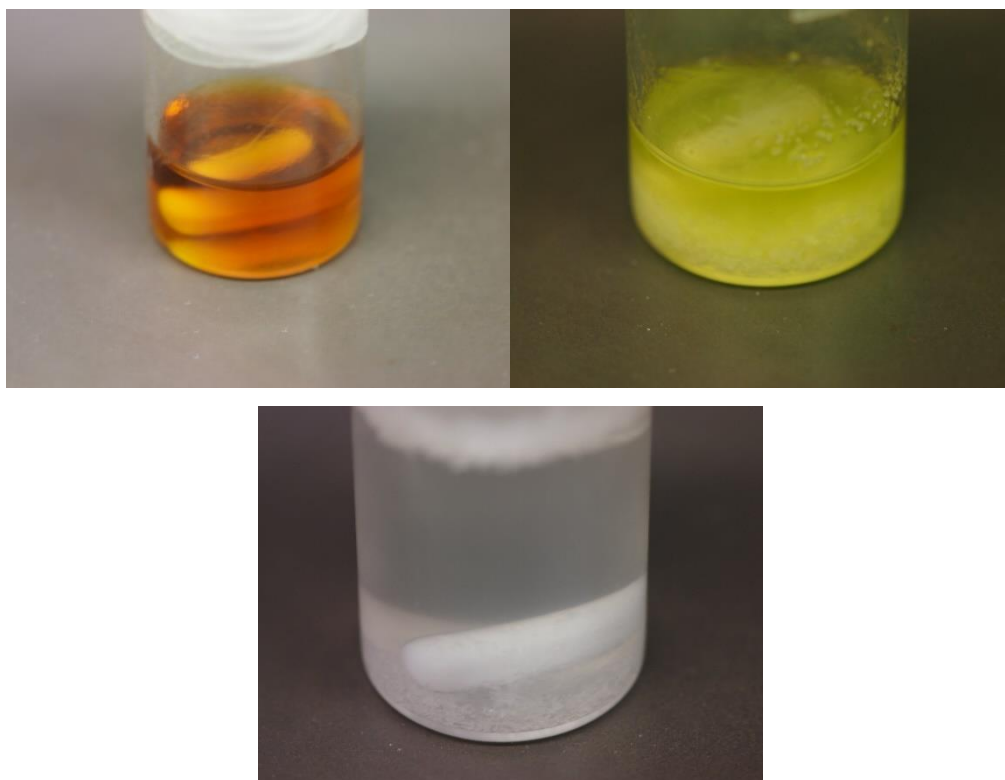
V předchozích kapitolách této disertační práce byly studovány tenké vrstvy chalkogenidových skel As-S a As-S-Se obsahující centrální síťotvorné atomy arsenu. Jak již bylo uvedeno, spin-coatingem deponované tenké vrstvy chalkogenidových skel obsahujících arsen jsou jak z historického hlediska, tak i pro svoji jednodušší přípravu výrazně častěji zkoumanými z roztoků deponovanými tenkovrstvými materiály. Avšak přítomnost atomu arsenu v deponovaných tenkých vrstvách limituje (hlavně z legislativního hlediska) praktické použití připravených tenkých vrstev. Proto je následující část této disertační práce věnována tenkým vrstvám chalkogenidových skel neobsahujících toxický arsen.

Z tohoto důvodu byl pro studium a depozici tenkých vrstev vybrán systém Ge-S . Obsah atomů síry umožňuje snadnější nukleofilní substituci během rozpouštění objemových skel v alifatických aminech a případná nadstechiometrie síry umožní urychlení tohoto procesu na časově únosnou úroveň, která umožní dostatečně rychlé zpracování připravených roztoků. Proto bylo pro depozici zvoleno chalkogenidové sklo o složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ s podobnou podstechiometrií kovu (~25 %) vůči stechiometrickému $\text{Ge}_{33,3}\text{S}_{66,6}$, jako bylo použito u objemového chalkogenidového skla $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ vzhledem ke stechiometrickému $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. Centrální atom germania je ale v Ge-S sklech čtyřvázný a oproti atomu arsenu v As-S sklech mu chybí ne vazebný elektronový pár, který se taktéž podílí na procesu nukleofilní substituce při rozpouštění chalkogenidového skla. Tudíž lze i při poměrně značné nadstechiometrii síry předpokládat pomalejší rozpouštění zvoleného chalkogenidového skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ v porovnání s chalkogenidovými skly systému As-S .

Do nedávné doby bylo publikováno pouze malé množství prací, zabývajících se spin-coatingem germaniových chalkogenidových skel [78, 109, 110], avšak žádná v binárním systému Ge-S . Výsledky následujících kapitol, které byly již publikovány v impaktovaném časopise [111, 112] jsou tedy prvními svého druhu.

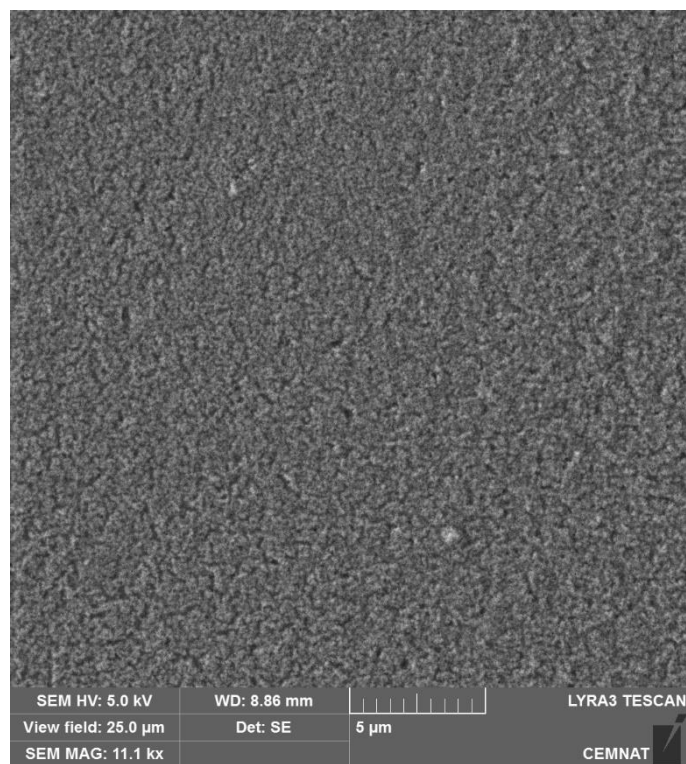
Pro přípravu roztoku chalkogenidového skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ bylo nadrcené sklo smícháno s BA na koncentraci 0,1 g skelného prášku / 1 ml BA (totožná koncentrace jako byla použita pro přípravu roztoků $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$) a rozpouštěno za stálého míchání magnetickým míchadlem. Skelný prášek se kvantitativně nerozpustil ani do 48 hodin od počátku rozpouštění a v této době se z roztoku navíc začaly vylučovat bílé jehlicovité krystaly. Tyto jehlicovité krystaly vznikaly v uzavřeném roztoku i jeho delším stáním a jsou tedy projevem jeho přirozeného stárnutí (Obrázek 67). Proto bylo nezbytné použít takovou koncentraci

chalkogenidového skla, aby se materiál kvantitativně rozpustil nejlépe do 24 h a roztok byl poté co možná nejrychleji použit pro přípravu tenkých vrstev.



Obrázek 67: Čerstvý roztok $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ v BA (nahore vlevo), roztok po 48 h stání (nahore vpravo) a zcela odbarvený roztok po týdnu stání (dole).

Proto byla pro další experimenty použita koncentrace 0,075 g nadrceného skelného prášku $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ / 1 ml BA, při které byla již navážka skla za současného míchání kvantitativně rozpuštěna do 24 h. Pro přípravu vrstev byly připravené roztoky dávkovány na rotující substrát při rychlosti rotace 2000 rpm. Tato rychlost byla zvolena vzhledem k nejvyšší experimentálně zjištěné optické kvalitě připravených tenkých vrstev (nejmenší počet makroskopických vad vrstev – viz kapitola 1.8.5). Připravené tenké vrstvy se však již během procesu depozice staly zcela neprůhledné (opakní), což signalizovalo reakci dávkovaného roztoku/čerstvé (nezaschlé) vrstvy s okolní atmosférou (kyslíkem nebo vlhkostí). Povrch takto degradovaného vzorku byl studován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (Obrázek 68), přičemž analýza prokázala vysokou povrchovou drsnost materiálu, což se projevilo zvýšeným rozptylem světla a opakním vzhledem vrstvy. Proto byl pro další depozice spin-coatingem prostor zařízení naplněn inertní atmosférou argonu, což dovolilo připravit čerstvě deponované tenké vrstvy o vysoké optické kvalitě (Obrázek 69). Čerstvě připravené tenké vrstvy byly téměř zcela průhledné – tj. s vysokou optickou propustností ve viditelné oblasti spektra.



Obrázek 68: SEM scan čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ po degradaci reakcí s laboratorní atmosférou během procesu depozice spin-coatingem.

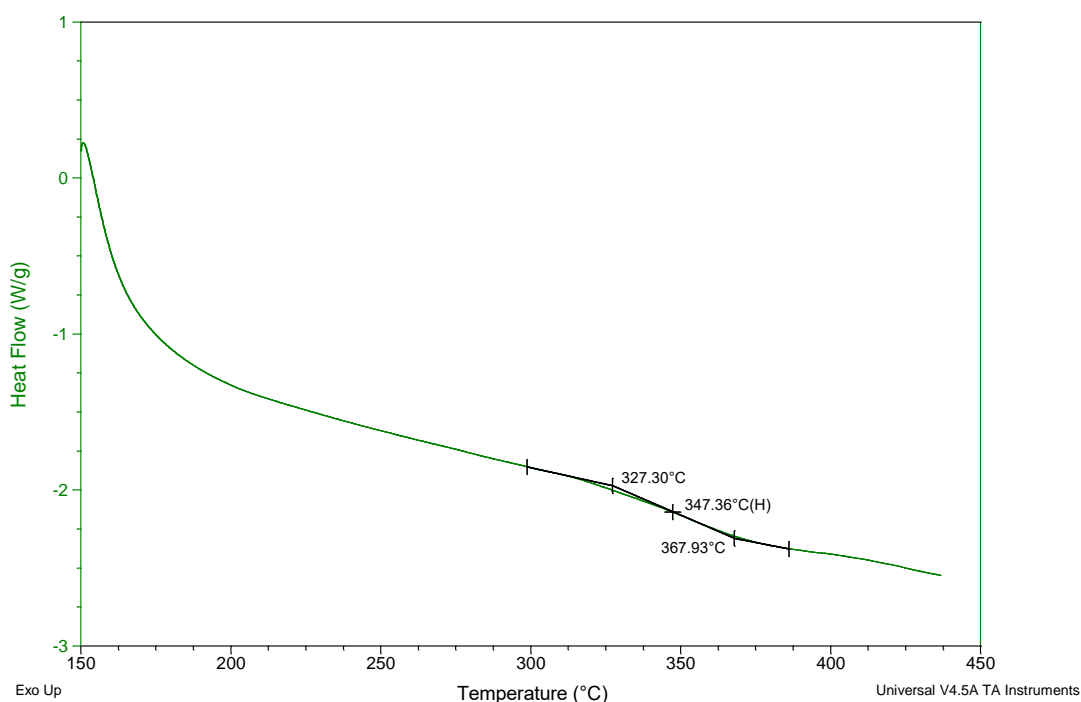


Obrázek 69: Objemové sklo (vlevo) a čerstvě připravená tenká vrstva $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ (vpravo) deponovaná metodou spin-coating.

3.3.1. Stanovení teploty skleného přechodu objemového skla Ge₂₅S₇₅

Na rozdíl od objemového chalkogenidového skla As₃₀S₇₀ nebyla v dostupné literatuře nalezena teplota skleného přechodu T_g použitého objemového skla Ge₂₅S₇₅. Znalost hodnoty T_g je ale pro teplotní stabilizační proces spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev žádoucí, protože teplota materiálu nad T_g by mohlo zkreslit studované parametry připravených tenkých vrstev, případně by mohlo dojít až k jejich krystalizaci.

Teplota skelného přechodu T_g použitého objemového skla Ge₂₅S₇₅ byla stanovena metodou diferenciální skenovací kalorimetrie. Vyhodnocením teplotní závislosti tepelného toku byla zjištěna hodnota $T_g = 327\text{ °C}$ (Obrázek 70). T_g objemového chalkogenidového skla Ge₂₅S₇₅ je tedy výrazně vyšší než T_g objemového chalkogenidového skla As₃₀S₇₀ (132 °C [3]). Vyšší hodnota T_g je způsobena výrazně rozdílnými vazebnými možnostmi centrálních atomů, kdy je čtyřvazné germanium schopné vytvářet podstatně rigidnější strukturu objemových skel.

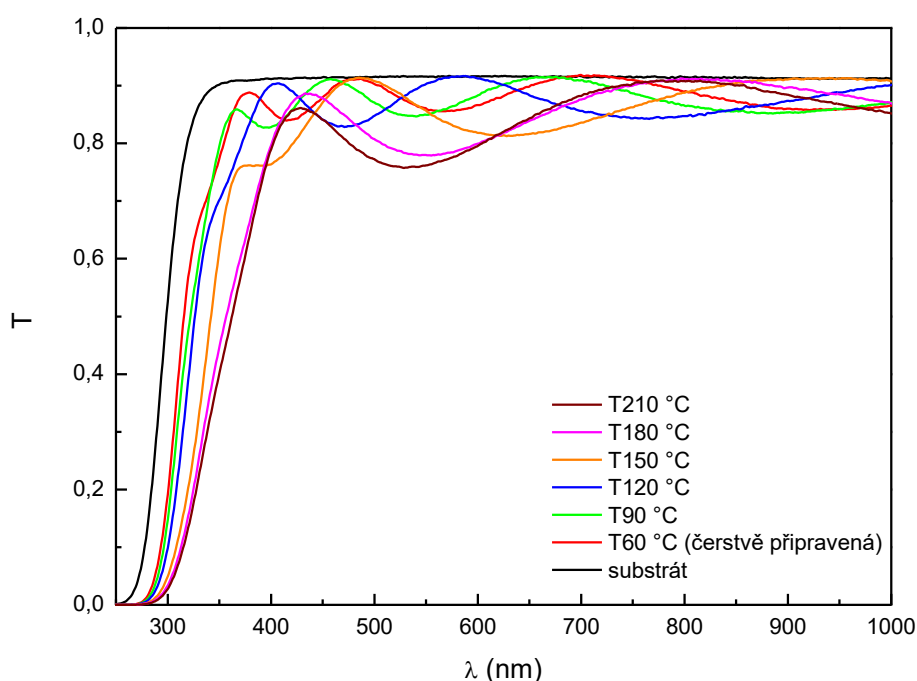


Obrázek 70: Teplotní závislost tepelného toku vzorku nadrceného objemového skla Ge₂₅S₇₅ spolu s vyhodnocenou hodnotou teploty skelného přechodu T_g .

Na základě zjištěné hodnoty T_g objemového chalkogenidového skla a především materiálovému omezení temperační cely byla zvolena maximální teplota teploty spin-coatingem připravených tenkých vrstev na 210 °C.

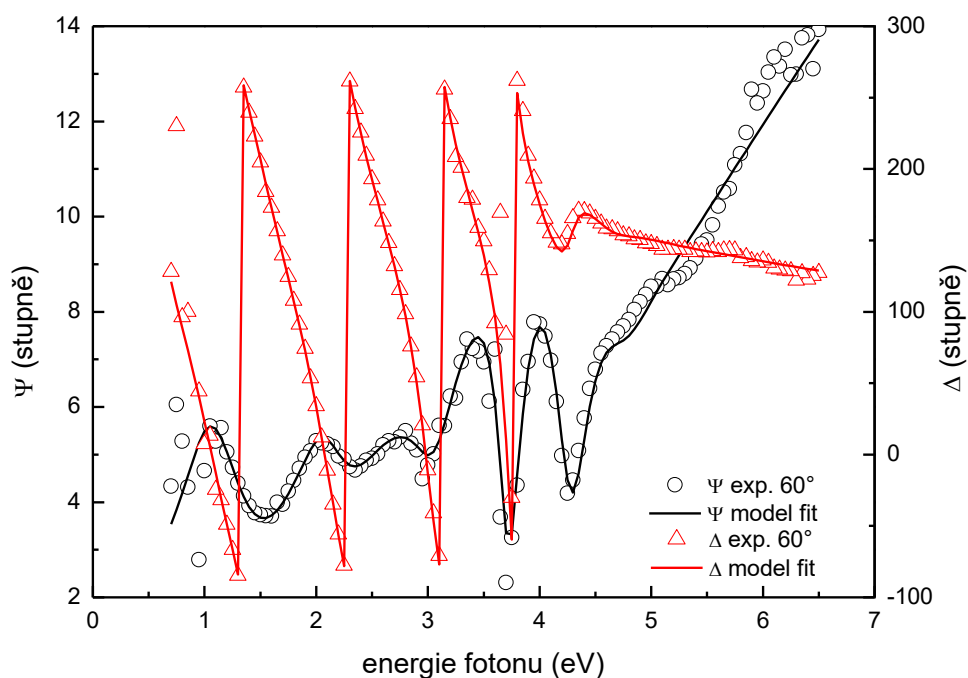
3.3.2. Tloušťka, optické parametry a drsnost tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$

Z důvodu vysoké optické propustnosti spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ (zvláště čerstvě připravených) ve VIS oblasti spektra nebylo s dostatečnou přesností možné použít vyhodnocovací procedury na základě Wamplé-DiDomenicova/Swanepoelova modelu a Taucovy metody pro stanovení optické šířky zakázaného pásu. Krátkovlnná absorpční hrana tenkých vrstev byla příliš blízko krátkovlnné absorpční hraně použitého substrátu (Obrázek 71), a tudíž by bylo vyhodnocení optické šířky zakázaného pásu při použití Taucovy metody zatíženo výraznou chybou. Prezentovaná transmisní spektra dále prokazují velmi dobrou optickou kvalitu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.



Obrázek 71: Transmisní spektra spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ a použitého křemičitého substrátu.

Proto bylo pro vyhodnocení tloušťky, drsnosti a optických parametrů studovaných vrstev použito metody optické elipsometrie. Elipsometrická data vzorků tenkých vrstev byla měřena při úhlech dopadu 50° , 60° a 70° ; a následně fitována parametry Ψ a Δ s využitím minimalizační procedury MSE (mean square error = střední kvadratická odchylka). Teoretický model pro vyhodnocení naměřených dat se skládal z 1) polo nekonečného substrátu, 2) homogenní, izotropní tenké vrstvy, 3) povrchové drsnosti modelovanou aproximací pro Bruggemanův typ efektivního media dutin a vrstev [113] a 4) vzduchu jako okolního media. Příklad nafitovaných parametrů Ψ a Δ pro vzorek čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ je uveden na Obrázku 72.



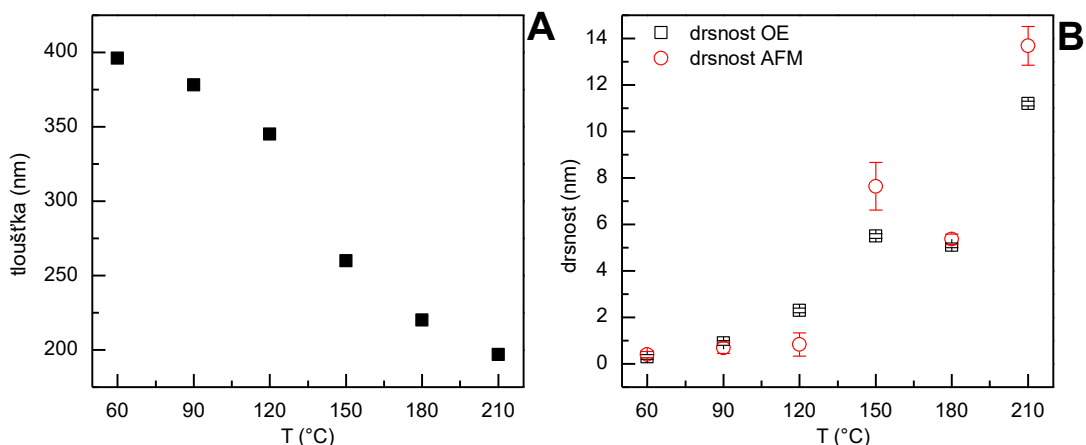
Obrázek 72: Změřené hodnoty parametrů Ψ (kruhy) a Δ (trojúhelníky) pro UV-VIS část spektra čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ spolu s namodelovanými daty (tlustá čára) pro úhlu dopadu 60° .

Pro popis krátkovlnné absorpční hrany v UV-VIS části spektra byl použit jednoduchý model Tauc-Lorentzových oscilátorů, který byl schopen velmi dobře ($\text{MSE} < 2,3$) popsat změřená data pouze se 4 volnými parametry. Optická šířka zakázaného pásu byla stanovena Taucovou metodou pro polovodičové materiály.

Stanovené geometrické a optické parametry spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ jsou uvedeny v Tabulce 5. Hodnoty drsnosti tenkých vrstev stanovené vyhodnocením dat z optické elipsometrie jsou v dobré shodě s hodnotami drsnosti stanovených metodou AFM, která byla použita pro verifikaci zjištěných hodnot. Hodnoty tloušťky a drsnosti jsou také uvedeny na Obrázku 73.

Tabulka 5: Hodnoty tloušťky, drsnosti (OE – optická elipsometrie, AFM – mikroskopie atomárních sil), optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550 \text{ nm}$) spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

vzorek	tloušťka (nm)	drsnost (OE) (nm)	drsnost (AFM) (nm)	E_g^{opt} (eV)	n_{1550}
čerstvě při.	396	0.3	0.40	3.45	1.70
T-90 °C	378	0.9	0.69	3.33	1.70
T-120 °C	345	2.3	0.83	3.17	1.71
T-150 °C	260	5.5	7.64	3.06	1.81
T-180 °C	220	5.1	5.36	3.05	1.88
T-210 °C	197	11.2	13.68	3.04	1.94



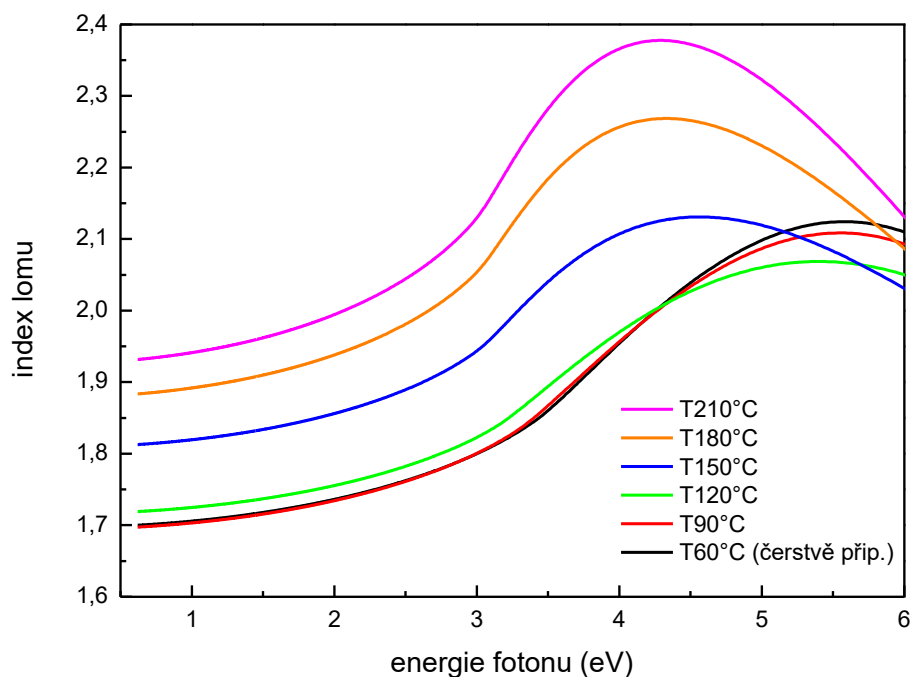
Obrázek 73: Tloušťka (A) a drsnost (B) studovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ stanovená metodou optické elipsometrie (OE) a metodou mikroskopie atomárních sil (AFM) v závislosti na teplotě temperace.

Závislost tloušťky tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ na teplotě temperace dokazuje, že i nyní dochází k jejich výraznému ztenčování během stabilizační temperace pravděpodobně vlivem odchodu molekul rozpouštědla, podobně jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$. Avšak tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ temperované na 210 °C jsou o 50 % tenčí než vrstvy čerstvě připravené, což je výrazně více, než pozorovaný tloušťkový úbytek u tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ (~15 % úbytek u vrstev temperovaných na 120 °C). Čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ jsou navíc výrazně tlustší (396 nm) než čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ (264 nm), i přes použití o ¼ nižší koncentrace roztoku. To naznačuje, že i během rozpouštění chalkogenidových skel Ge-S v alifatických aminech vznikají polární anorganicko-organické soli s molekulami rozpouštědla iontově vázanými na klastry původního skelného materiálu. Tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ a jejich vysoký tepelně indukovaný tloušťkový úbytek ale dokazují, že vrstvy obsahují pravděpodobně výrazněji více organických residuí (v porovnání s vrstvami $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$). Klastry skelného materiálu $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ jsou tedy menší a více “molekulárního“ charakteru. K podobnému závěru ohledně struktury produktů rozpouštění germaniových skel v alifatických aminech došli i autoři studující spin-coatingem deponované tenké vrstvy systému Ge-Sb-S [78, 109, 110]. Tyto nízkomolekulární soli vzniklé procesem rozpouštění budou nadále v této práci nazývány alkyl ammonium polythiogermaničité (AAPG) soli. K nejvýraznějšímu tloušťkovému úbytku dochází mezi 120-180 °C, což naznačuje, že právě v této oblasti dochází k největšímu rozkladu těchto AAPG solí.

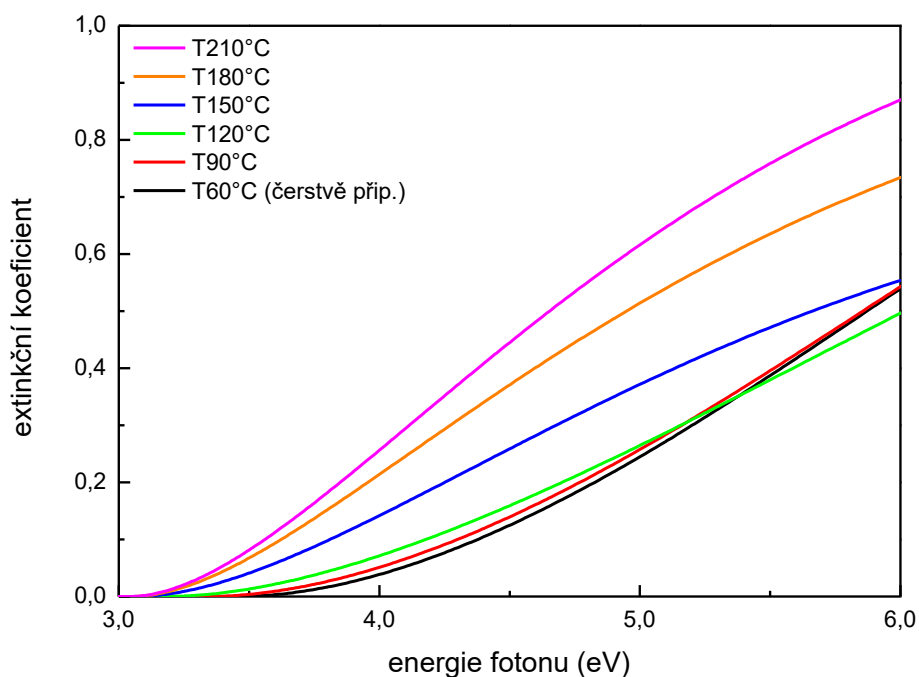
S rostoucí teplotou teploty dochází k nárůstu drsnosti, zvláště u vrstev temperovaných nad 120 °C. To lze vysvětlit právě výrazným ztenčováním vrstev při vysokých teplotách teploty, kdy dochází pravděpodobně ke vzniku různých vrásnění a jiných povrchových nehomogenit. Z dat jiných autorů vyplývá [72, 78], že spin-coatingem připravené tenké vrstvy obsahují i určité množství pórů. Tyto póry se pak během tepelně indukovaného odchodu organických residuí a ztenčování vrstvy pravděpodobně bortí, což přispívá k pozorovaným hodnotám drsnosti vrstev.

Kalkulované závislosti hodnot indexu lomu a extinkčního koeficientu jsou uvedeny na obrázku 74 a 75. Index lomu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ monotónně roste s rostoucí teplotou teploty. To lze vysvětlit odchodem nízkoindexového materiálu organických residuí a celkovým zhutňováním struktury materiálu. Index lomu čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ($T_{210^\circ\text{C}} n_{1550} = 1,94$) je výrazně nižší než index lomu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ ($T_{120^\circ\text{C}} n_{1550} = 2,17$), což odpovídá předpokladům na základě obsahu různých centrálních atomů ve struktuře studovaných materiálů.

Optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ byla 3,45 eV (~359 nm), což je činí plně transparentní ve viditelné oblasti spektra. S rostoucí teplotou teploty dochází ke snižování hodnot E_g^{opt} , tedy k posunu krátkovlnné absorpční hrany tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ směrem k IČ oblasti spektra (červený posun). Hodnota E_g^{opt} tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ stabilizované teplotou na 210 °C byla 3,04 eV (~408 nm), což je činí stále výrazněji propustnější ve viditelné oblasti spektra než tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ stabilizované teplotou na 120 °C s $E_g^{opt} = 2,29$ eV (~541 nm).



Obrázek 74: Spektrální závislost indexu lomu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

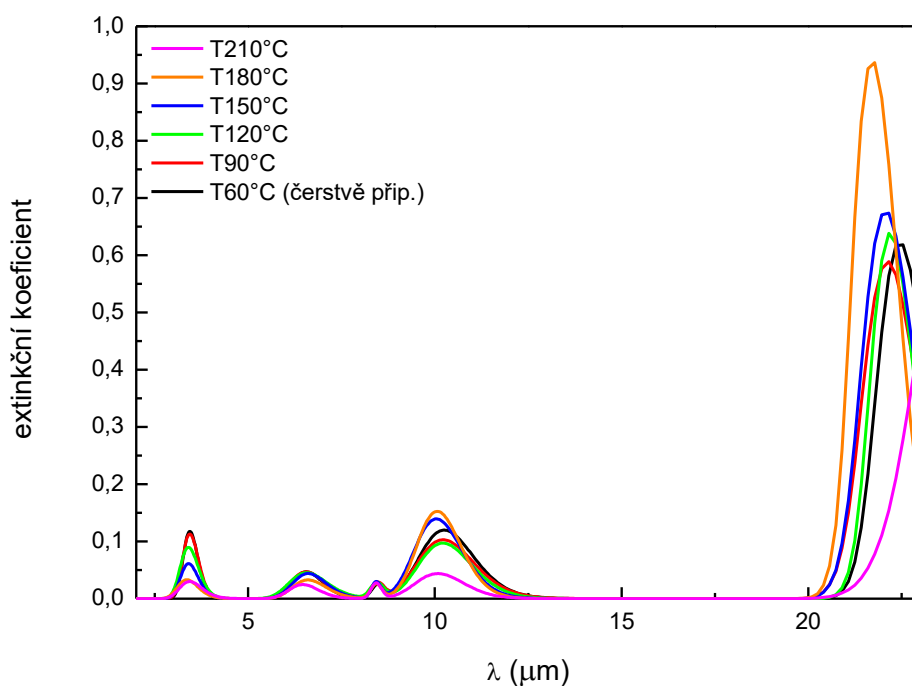


Obrázek 75: Spektrální závislost extinkčního koeficientu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

Optická elipsometrie v MIR oblasti spektra (0,05 – 0,7 eV) byla použita pro stanovení pozice dlouhovlnné absorpční hrany připravených tenkých vrstev a studiu přítomných absorpčních pásů organických residuí. Data z této spektrální oblasti byla fitována stejným 4-vrstevnatým modelem, který byl použit pro stanovení optických a geometrických parametrů

v UV-VIS-NIR oblasti spektra. Data v MIR oblasti spektra bylo nutné proložit celkem 5 Gaussovými oscilátory s centry energie při 2900 cm^{-1} ($\sim 3,5\ \mu\text{m}$), 1520 cm^{-1} ($\sim 6,6\ \mu\text{m}$), 1180 cm^{-1} ($\sim 8,5\ \mu\text{m}$), 1000 cm^{-1} ($\sim 10\ \mu\text{m}$) a $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 23\ \mu\text{m}$). Hodnota MSE nepřekročila u všech modelových fitů 1,7. Spektrální závislost kalkulovaných extinkčních koeficientů pro všechny studované vrstvy je uvedena na Obrázku 76. Oscilátor při $\sim 440\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 23\ \mu\text{m}$) značí pozici dlouhovlnné absorpční hrany studovaného materiálu. Avšak díky rozlišení přístroje v MIR oblasti spektra (8 cm^{-1}) a pozici tohoto pásu na okraji měřicího rozsahu přístroje lze přesnou hodnotu krátkovlnné absorpční hrany určit pouze orientačně.

Gaussovy oscilátory při 2900 cm^{-1} ($\sim 3,5\ \mu\text{m}$), 1520 cm^{-1} ($\sim 6,6\ \mu\text{m}$), 1180 cm^{-1} ($\sim 8,5\ \mu\text{m}$) a 1000 cm^{-1} ($\sim 10\ \mu\text{m}$) zachovávají téměř totožnou pozici u všech studovaných vzorků. Tyto oscilátory s největší pravděpodobností odpovídají vibracím organických molekul residuí BA ve struktuře tenkých vrstev. Absorpční pás při 2900 cm^{-1} ($\sim 3,5\ \mu\text{m}$) náleží vibracím $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ a $-\text{NH}_2$ [114-116]. Pozice těchto vibrací je charakterizována pouze jedním pásem díky nedostatečnému rozlišení přístroje a omezením vyhodnocovací metody. Další absorpční pásy pak náleží vibracím $-\text{NH}_2$ ($1520\text{ cm}^{-1} \sim 6,6\ \mu\text{m}$ [114, 117]), vibracím R-NH-R jako jednomu z vedlejších produktů rozpouštění (1180 cm^{-1} ($\sim 8,5\ \mu\text{m}$) [118]) a oblasti tzv. otisku prstu IČ oblasti spektra (1000 cm^{-1} ($\sim 10\ \mu\text{m}$) [119, 120]). S rostoucí teplotou teploty intenzita pásů organických residuí výrazně klesá, což je v dobré shodě s jejich předpokládaným tepelným rozkladem a odchodem z objemu tenké vrstvy.

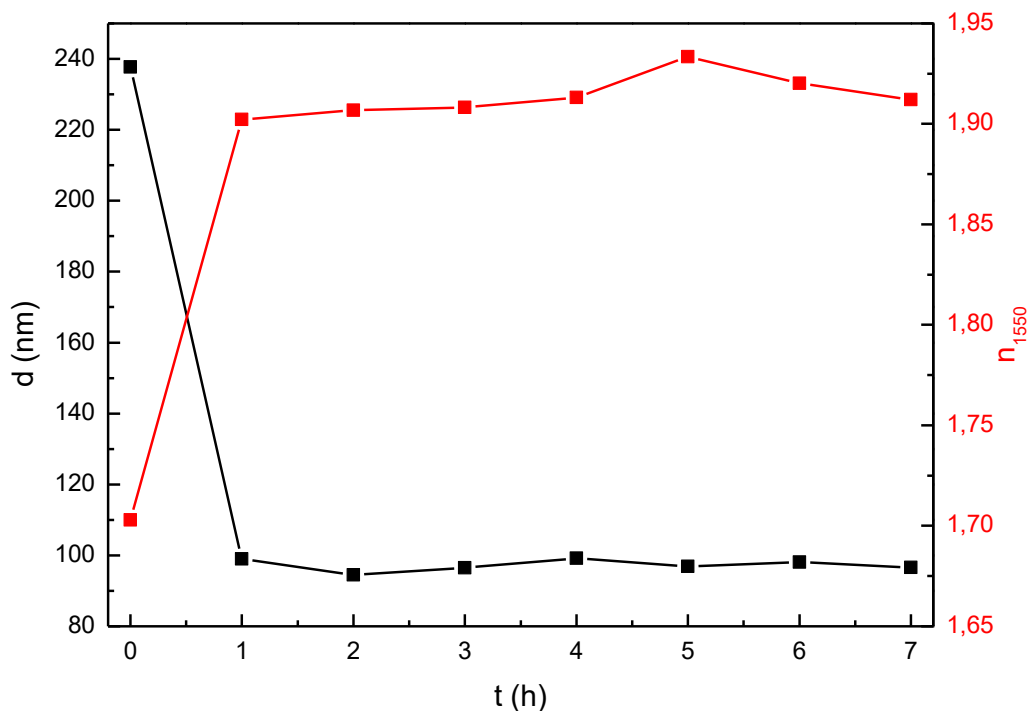


Obrázek 76: Spektrální závislost kalkulovaných extinkčních koeficientů spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ v MIR oblasti spektra.

3.3.3. Studium kinetiky teplotního stabilizačního procesu tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ deponovaných spin-coatingem

Doba temperace tepelně stabilizovaných tenkých vrstev je dalším variabilním faktorem ovlivňujícím jejich výsledné vlastnosti. Pro temperaci spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev systémů As-S a As-S-Se byla zvolena doba temperace 60 min na základě výsledků předchozího výzkumu těchto skelných systémů [15, 53, 58]. Po 60 minutách temperace při dané konstantní teplotě bylo dosaženo prakticky kvantitativního průběhu strukturních změn. Ze zjištěných výsledků lze předpokládat, že k dalším strukturním změnám může dojít až s dalším nárůstem teploty temperace. Pro zachování konzistence experimentu byla i stejná doba temperace zvolena pro stabilizaci spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$, avšak pro potvrzení kvantitativního provedení většiny strukturních změn při dané konstantní teplotě temperace byla nejprve deponována sada vzorků čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ z roztoku o koncentraci 0,05 g / 1 ml BA. Sada těchto čerstvě připravených tenkých vrstev byla následně temperována při konstantní teplotě 180 °C po dobu 1, 2, 3, 4, 5, 6 a 7 hodin v argonové atmosféře.

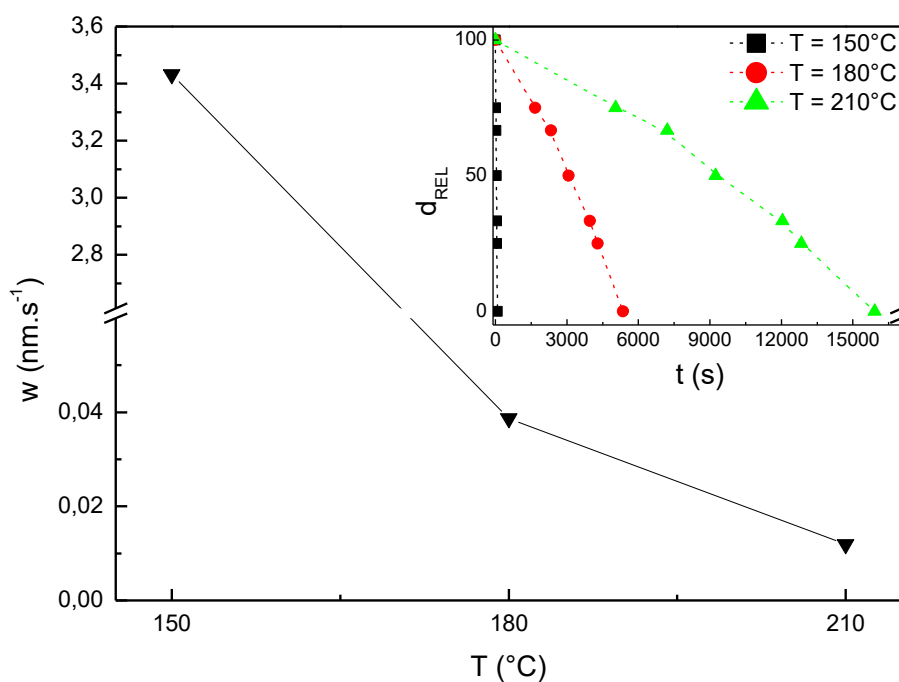
Hodnoty tloušťky a indexu lomu studovaných tenkých vrstev byly stanoveny pomocí vyhodnocovací procedury založené na Wamplé-DiDomenicově a Swanepoelově modelu. Díky vysoké optické propustnosti studovaných vrstev však nebyla stanovena hodnota optické šířky zakázaného pásu. Metoda optické elipsometrie nebyla využita pro kompletní stanovení optických parametrů z důvodu její výrazně vyšší časové náročnosti. Z výsledků časové závislosti hodnot tloušťky a indexu lomu při 1550 nm vyplývá (Obrázek 77), že k zásadní změně struktury a tím i studovaných vlastností dochází během první hodiny temperace a následně se již jejich hodnoty výrazněji nemění. To potvrzuje původní předpoklad časového průběhu strukturních změn v tepelně stabilizovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstvách a doba temperace 60 min je z hlediska průběhu strukturních změn i časového fondu experimentu dostačující.



Obrázek 77: Časová závislost hodnot tloušťky (černá křivka) a indexu lomu ($\lambda = 1550$ nm, červená křivka) tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ temperovaných při konstantní teplotě 180 °C.

3.3.4. Mokrý leptání tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$

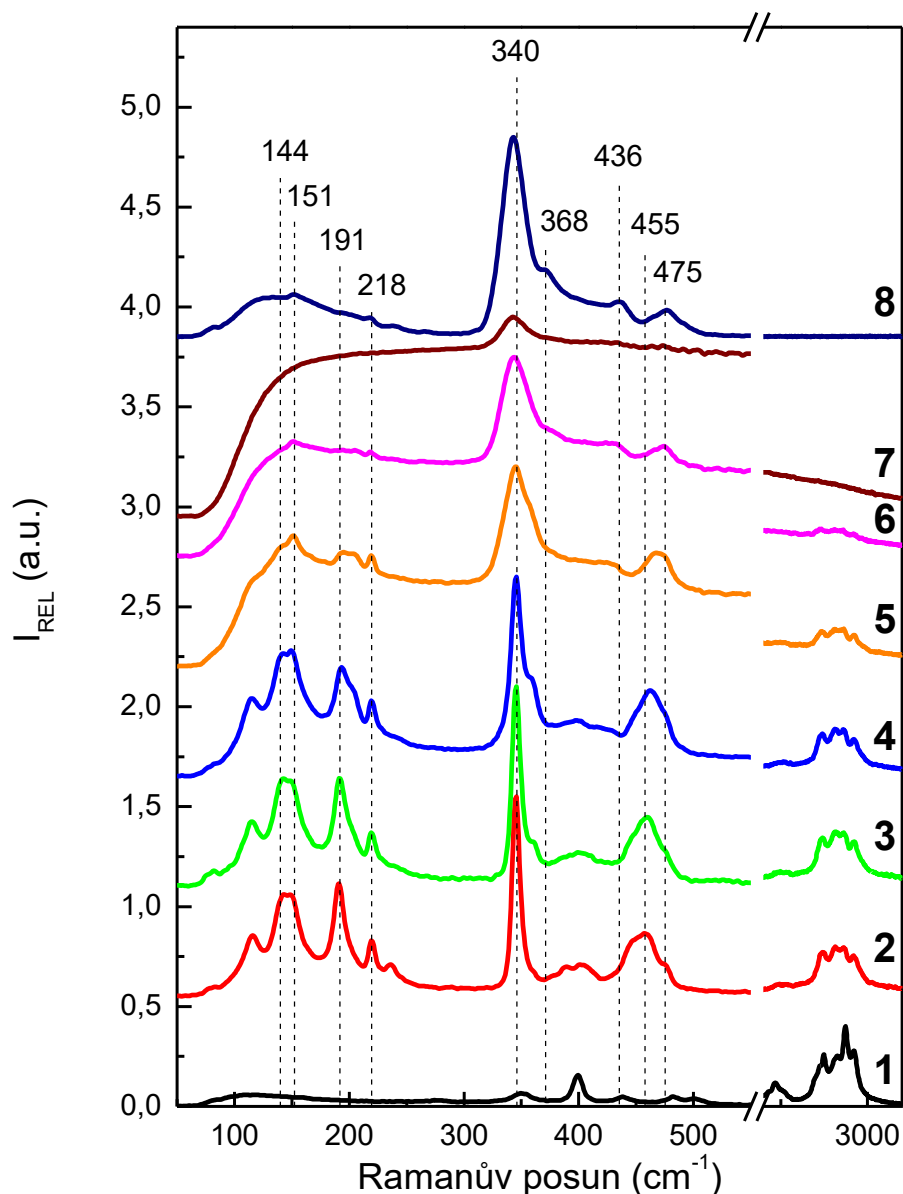
Chemická odolnost připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ byla studována metodou mokrého leptání v 0,1 % obj. roztoku BA v aprotickém rozpouštědle N,N-dimethylformamidu (Obrázek 78). Čerstvě připravená tenká vrstva a vrstvy temperované na 90 a 120 °C byly odleptány okamžitě po ponoření do leptací lázně. Leptací rychlosti vzorků temperovaných na teploty vyšší než 120 °C vykazují dramatický pokles hodnot s rostoucí teplotou temperace. Tenká vrstva temperovaná na 150 °C se odleptala ve zvoleném leptacím roztoku za 81 s (průměrná rychlost leptání 3,43 nm/s) a tenká vrstva temperovaná na 210 °C až za 265 minut (průměrná rychlost leptání 0,012 nm/s), tedy tato vrstva se leptá 286x pomaleji. To je výrazně větší nárůst chemické odolnosti, než byl pozorován u obou předchozích studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev ($\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$). Tento dramatický nárůst chemické odolnosti (resp. jeho zlom u vrstev temperovaných nad 120 °C) dobře koresponduje s pozorovaným výrazným poklesem tloušťky vrstev, a tudíž je pravděpodobně spojen s tepelným rozkladem AAPG solí a polymerizací struktury studovaného materiálu.



Obrázek 78: Závislost rychlosti leptání spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev Ge₂₅S₇₅ na jejich teplotě temperace. Vnořený graf znázorňuje závislost transmitance při vlnové délce prvního interferenčního maxima na době leptání.

3.3.5. Strukturní a prvková analýza tenkých vrstev Ge₂₅S₇₅

K vysvětlení tepelně indukovaných změn optických a geometrických parametrů tenkých vrstev Ge₂₅S₇₅ spolu se změnou jejich chemické odolnosti, byla opět využita metoda Ramanovy spektroskopie. Ramanova spektra čistého BA, studovaných tenkých vrstev a výchozího objemového skla jsou uvedena na Obrázku 79. Hlavními strukturními jednotkami výchozího objemového skla Ge₂₅S₇₅ jsou vrcholově sdílené tetraedrální jednotky GeS_{4/2} s pásem při 340 cm⁻¹ [121-124]. Dva další pásy při 368 a 436 cm⁻¹ lze přiřadit vibracím jednotek hranově sdílených tetraedrů GeS_{4/2} [122, 123]. Díky nadstechometrii síry lze ve spektrech dále identifikovat pásy náležící vibracím strukturních jednotek kruhů síry S₈ (151, 218 a 475 cm⁻¹ [91, 93, 94]).



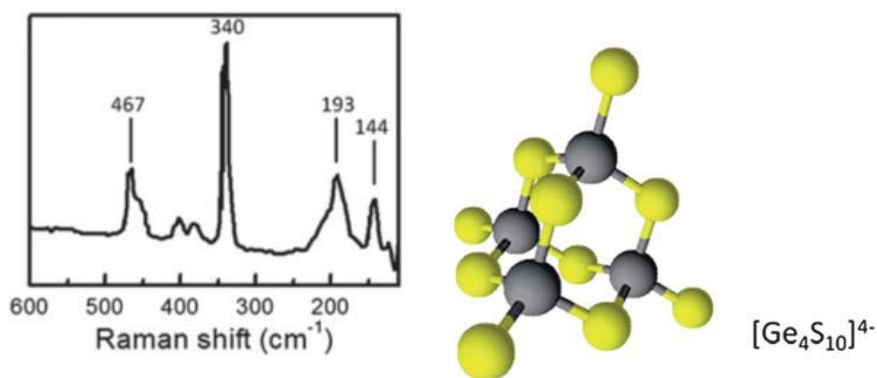
Obrázek 79: Ramanova spektra spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$. 1 – n-butylamin, 2 – čerstvě připravená tenká vrstva, 3 – temperovaná na $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 – temperovaná na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 – temperovaná na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 6 – temperovaná na $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7 – temperovaná na $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 – původní objemové sklo.

Ramanovo spektrum čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ dokazuje, že je její struktura velmi odlišná od struktury výchozího objemového skla, zvláště pak ve srovnání struktury čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ a jejich výchozích objemových skel. Hlavními strukturními jednotkami čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ jsou podobně jako u objemového skla vrcholově sdílené tetraedrální jednotky $\text{GeS}_{4/2}$ s pásem při 340 cm^{-1} , který je ale výrazně ostřejšího tvaru a je užší. Pásky hranově sdílených tetraedrů $\text{GeS}_{4/2}$ se ve spektru čerstvě připravené tenké vrstvy nevyskytují, což naznačuje nízkou úroveň strukturní polymerizace. Naopak pásky kruhů S_8 ($151, 218$ a 475 cm^{-1}) jsou ve spektru přítomné, ale jejich

intenzita je výrazně vyšší než ve výchozím objemovém skle. Pásky při 2800-3000 cm^{-1} dokazují, že struktura čerstvě připravené tenké vrstvy také obsahuje residuální molekuly BA [59]. Ve spektru čerstvě připravené tenké vrstvy lze dále identifikovat 3 nové pásy při 144, 191 a 455 cm^{-1} , které jednoznačně nepatří žádným strukturním jednotkám výchozího objemového skla. S rostoucí teplotou temperace (zvláště pak u vzorků temperovaných nad 120 °C) jejich intenzita klesá, proto lze předpokládat, že náleží vibračním sloučenin organických AAPG solí.

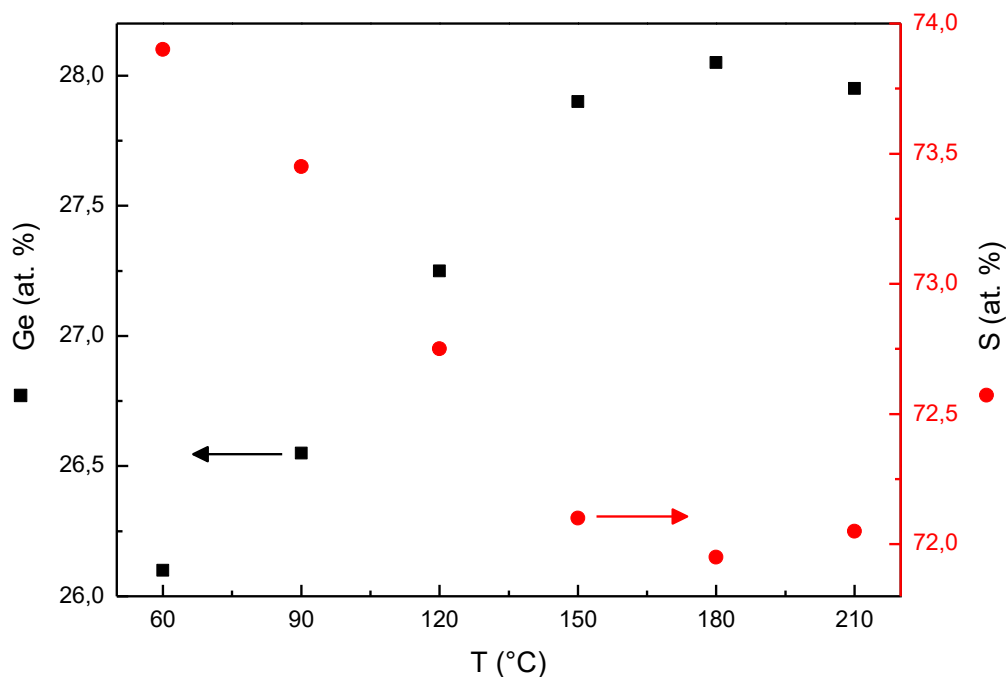
Ramanova spektra tenkých vrstev temperovaných na 90 a 120 °C dokazují, že vlivem temperace na tyto teploty se struktura materiálu mění pouze nepatrně. Naopak struktura tenké vrstvy temperované na 150 °C je již velmi odlišná od struktury čerstvě připravené tenké vrstvy. Intenzita pásů organických residuů a solí při 144, 191, 455 a 2800-3000 cm^{-1} je výrazně nižší. Ve spektru temperované vrstvy lze podobně jako ve spektru objemového skla opět identifikovat pásy hranově sdílených tetraedrů $\text{GeS}_{4/2}$ (368 a 436 cm^{-1}) a pás vrcholově sdílených tetraedrů $\text{GeS}_{4/2}$ (340 cm^{-1}) je výrazně širší. To naznačuje nárůst úrovně strukturní polymerizace. Spektrum tenké vrstvy temperované na 180 °C je již velmi podobné spektru výchozího objemového skla mimo nově objevující se luminiscenční pozadí. Přítomné AAPG soli jsou již téměř rozloženy a kruhy síry S_8 opět zpětně začleněny do sklené matrice materiálu. Intenzita luminiscence u vrstvy temperované na 210 °C pak výrazně převyšuje Ramanovský signál, avšak strukturní trend je ze spekter stále patrný.

Pozorované tepelně indukované strukturní změny výborně vysvětlují změny chemické odolnosti a optických parametrů. Tenké vrstvy temperované pod 120 °C obsahují malé fragmenty klastrů $\text{GeS}_{4/2}$ s nízkou úrovní strukturní polymerizace. Dle předchozích výsledků jiných autorů obsahují spin-coatingem deponované čerstvě připravené tenké vrstvy $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ strukturní fragmenty tetrathiogermaničitanových iontů $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$ (Obrázek 80), obdobných jako ve sloučenině $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_4\text{Ge}_4\text{S}_{10}$ [78]. Právě vysoká iontovost a nízká úroveň polymerizace způsobují nízkou chemickou odolnost vrstev. Temperací nad 120 °C dochází pravděpodobně k rozpadu solí, odchodu molekul rozpouštědla a následné polymerizaci, která dramaticky zvyšuje chemickou odolnost tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.



Obrázek 80: Ramanovo spektrum (vlevo) a strukturní model (vpravo) (C₁₂H₂₅NH₃)₄Ge₄S₁₀ [78].

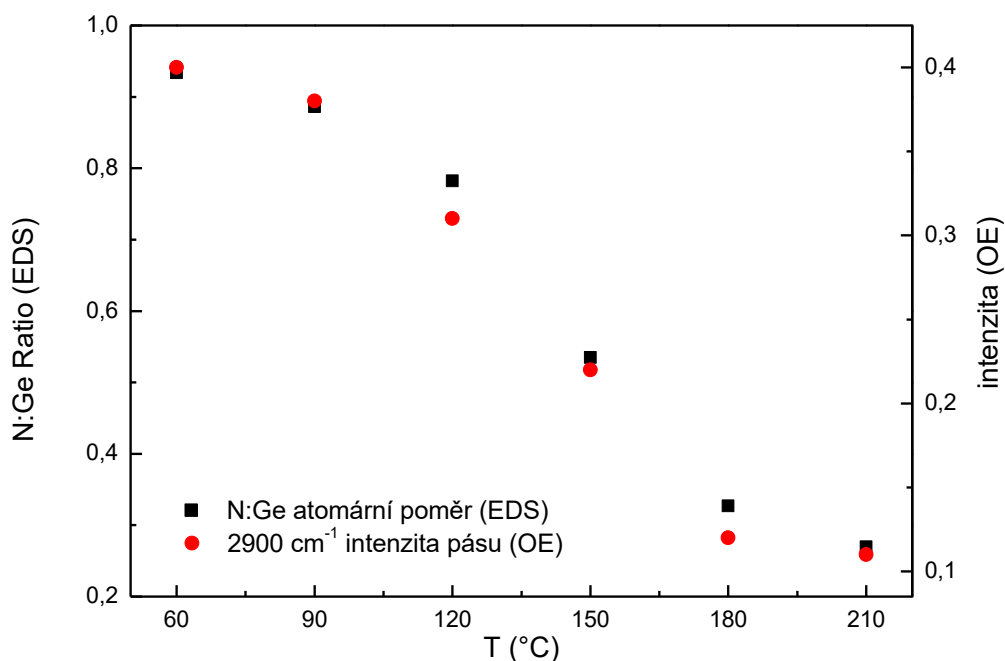
Kompoziční složení spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev Ge₂₅S₇₅ bylo studováno metodou EDS. Ta prokázala, že se prvkové složení vrstev mírně mění s teplotou temperace (Obrázek 81). Obsah síry postupně klesá s rostoucí teplotou temperace a saturuje u vrstev temperovaných nad 150 °C na složení Ge₂₈S₇₂. Pokles obsahu síry lze pravděpodobně vysvětlit tepelně indukovaným odchodem volných kruhů síry S₈ přes póry tenké vrstvy.



Obrázek 81: Závislost složení studovaných tenkých vrstev Ge_xS_{100-x} na teplotě temperace.

Obsah dusík obsahujících organických residuí byl stanoven podobně jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev As₃₀S₇₀. Obsah atomů dusíku byl vztažen do poměru s obsahem germania (N:Ge) a jeho teplotní závislost je prezentována na Obrázku 82. Do

stejného obrázku byla vynesena závislost intenzity extinkčního koeficientu při 2900 cm^{-1} ($\sim 3,5\ \mu\text{m}$) z kalkulovaných dat optické elipsometrie v MIR oblasti spektra, náležící absorpčním pásům organických residuí (Obrázek 76). Z Obrázku 82 je patrné, že si data vzájemně velmi dobře odpovídají, a lze tudíž metodu optické elipsometrie použít ke sledování úbytku organických residuí ve struktuře spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev. S rostoucí teplotou teprave dochází k poklesu obsahu organických residuí, přičemž k nejvýraznějšímu poklesu dochází mezi $120\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$. Jelikož by volné molekuly rozpouštědla BA, s teplotou varu při $78\text{ }^\circ\text{C}$, měly již při těchto teplotách teprave bezpečně opustit vrstvu, jedná se pravděpodobně o indikaci oblasti nejvýraznějšího rozkladu AAPG solí, což je v dobré shodě se strukturními změnami zjištěnými Ramanovou spektroskopií.

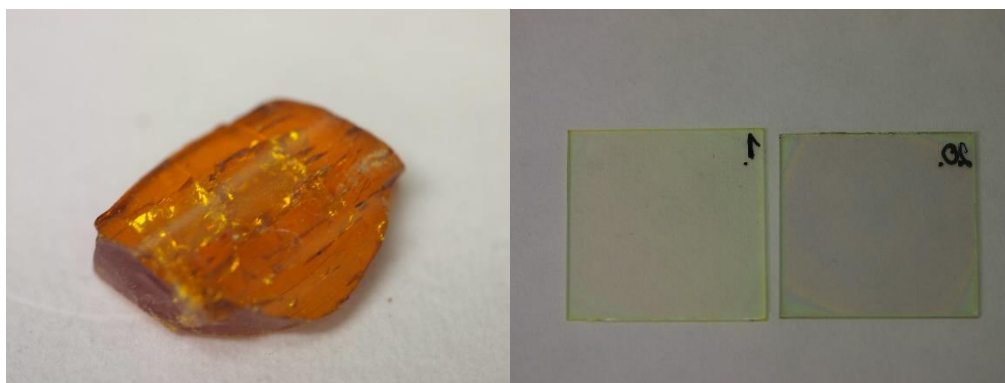


Obrázek 82: Závislost atomárního poměru N:Ge stanoveného metodou EDS spolu s intenzitou absorpčního pásu při 2900 cm^{-1} ($\sim 3,5\ \mu\text{m}$) z dat optické elipsometrie (OE) v závislosti na teplotě teprave spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$.

3.4. Tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované metodou spin-coating a vakuovým napařováním

Podobně jako u chalkogenidových skel $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ bylo i kompoziční složení použitého germaniového objemového skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ upraveno pro studium vlivu substituce vybraného atomu na vlastnosti připravených tenkých vrstev. Avšak oproti chalkogenidovému sklu $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$, kde byly atomy síry nahrazovány za atomy selenu, byla u chalkogenidového skla složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ zvolena substituce 5 atomárních procent kovového centrálního atomu germania za atomy antimonu na výsledné kompoziční složení $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$. Antimon byl zvolen z důvodu netoxicity materiálu a praktickému využití Ge-Sb-X ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) chalkogenidových skel v záznamových médiích [3, 14, 16].

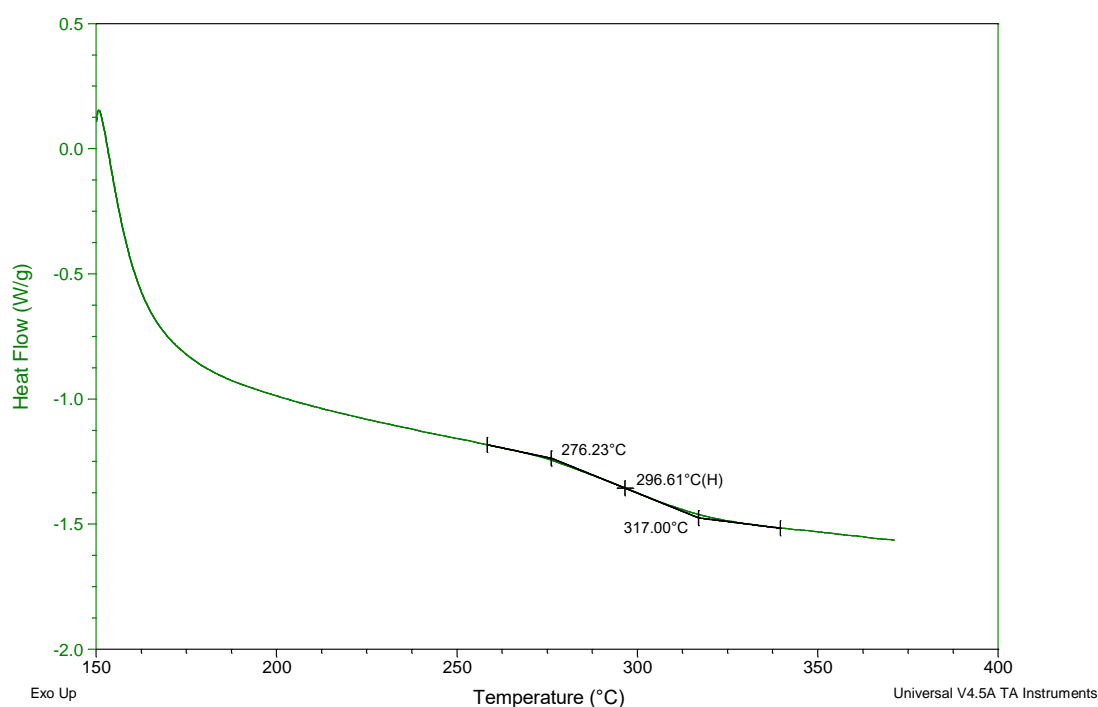
Tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované spin-coatingem byly připraveny za stejných podmínek jako tenké vrstvy chalkogenidových skel $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$. Pro depozici vrstev byl připraven roztok o koncentraci 0,075 g nadrceného skla / 1 ml BA a ten byl po kvantitativním rozpuštění skelného materiálu pipetován na křemičitý substrát, rotující při 2000 rpm v ochranné atmosféře argonu. Teplotní stabilizace byla provedena ve stejném teplotním intervalu jako u tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ při použití teplot teploty 110, 160 a 210 °C. Na obrázku 83 je pro ilustraci uvedena spin-coatingem deponovaná čerstvě připravená tenká vrstva $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ a vrstva temperovaná na 210 °C. Pro porovnání vlastností spin-coatingem připravených tenkých vrstev byly souběžně deponovány vrstvy stejného složení pomocí metody vakuového napařování na obdobnou tloušťku (~180 nm) jako měly teplotně nejvýše stabilizované tenké vrstvy deponované spin-coatingem (210 °C). Jak již bylo prokázáno v předchozích kapitolách této disertační práce, spin-coatingem deponované tenké vrstvy jsou obdobně jako vrstvy vakuově napařené taktéž foto-citlivé. Proto byly tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované oběma metodami exponovány UV lampou v inertní argonové atmosféře.



Obrázek 83: Objemové sklo o složení $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ (vlevo) spolu se spin-coatingem deponovanou čerstvě připravenou tenkou vrstvou $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ (uprostřed) a vrstvou temperovanou na 210 °C (vpravo) stejného složení.

3.4.1. Stanovení teploty skelného přechodu objemového skla $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$

Teplota skelného přechodu T_g použitého objemového chalkogenidového skla $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ byla opět stanovena metodou diferenciální skenovací kalorimetrie DSC. Vyhodnocením teplotní závislosti tepelného toku byla zjištěna hodnota $T_g = 276\text{ °C}$ (Obrázek 84). Tato hodnota je podstatně nižší, než bylo T_g objemového chalkogenidového skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ (327 °C). Nahrazováním čtyřvazného germania s tetragonální strukturou $\text{GeS}_{4/2}$ za třívazný antimon s trigonální pyramidální strukturou $\text{SbS}_{3/2}$ tedy dochází ke snižování teploty skelného přechodu. Lze tedy očekávat, že v tomto případě vzniká spojením třívazných ($\text{SbS}_{3/2}$) a čtyřvazných strukturních jednotek ($\text{GeS}_{4/2}$) materiál s ještě vyšší úrovní strukturní neuspořádanosti (v porovnání s výchozím sklem $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$). Teplota skelného přechodu T_g použitého objemového chalkogenidového skla $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ je ale stále vyšší než maximální použitá teplota temperace (210 °C), a tudíž jevy vyvolané temperací nebudou ovlivněny jevy, které se začínají projevovat při teplotě blízko T_g materiálu.



Obrázek 84: Teplotní závislost tepelného toku vzorku nadrceného objemového skla $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ spolu s vyhodnocenou hodnotou teploty skelného přechodu T_g .

3.4.2. Tloušťka, optické parametry a foto-indukované jevy tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$

Aby bylo možné vzájemně porovnávat vlastnosti připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ s vrstvami $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$, byly jejich geometrické a optické vlastnosti opět stanoveny metodou optické elipsometrie. Pro vyhodnocení dat bylo použito totožného 4-vrstevnatého modelu: 1) polo nekonečný substrát, 2) homogenní, izotropní tenká vrstva, 3) povrchová drsnost modelovaná aproximací pro Bruggemanův typ efektivního media dutin a vrstev a 4) vzduch jako okolní medium. K popisu krátkovlnné absorpční hrany studovaných vrstev byl opět použit Tauc-Lorentzův oscilátor. Všechny vrstvy byly vyhodnoceny s $\text{MSE} < 4,9$. Stanovené hodnoty geometrických a optických parametrů tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných spin-coatingem a vakuovým napařováním před a po UV expozici jsou uvedeny v tabulce 6. Výsledky tohoto výzkumu byly publikovány v impaktovaném časopise [135].

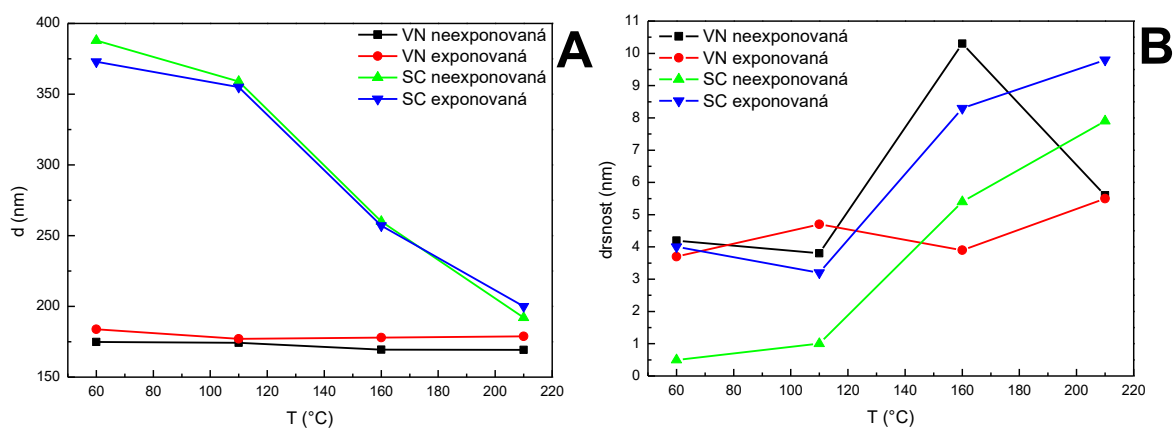
Tabulka 6: Hodnoty tloušťky, drsnosti, indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) a optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} spin-coatingem a vakuovým napařováním deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$.

Vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované spin-coatingem				
Vzorek	Tloušťka (nm) neexp. / exp.	Drsnost (nm) neexp. / exp.	n_{1550} neexp. / exp.	E_g^{opt} (eV) neexp. / exp.
čerstvě připravená	388 / 373 $\pm 0.2 / \pm 0.2$	0.5 / 4.0 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	1.74 / 1.70	2.34 / 2.32
T-110 °C	359 / 355 $\pm 0.2 / \pm 0.4$	1.0 / 3.2 $\pm 0.1 / \pm 0.2$	1.75 / 1.72	2.42 / 2.52
T-160 °C	260 / 257 $\pm 0.2 / \pm 0.6$	5.4 / 8.3 $\pm 0.1 / \pm 0.4$	1.86 / 1.81	2.62 / 2.66
T-210 °C	192 / 200 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	7.9 / 9.8 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	2.01 / 1.99	2.63 / 2.63
Vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované vakuovým napařováním				
Vzorek	Tloušťka (nm) neexp. / exp.	Drsnost (nm) neexp. / exp.	n_{1550} neexp. / exp.	E_g^{opt} (eV) neexp. / exp.
čerstvě připravená	175 / 184 $\pm 0.2 / \pm 0.2$	4.2 / 3.7 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	2.11 / 2.05	2.61 / 2.79
T-110 °C	174 / 177 $\pm 0.2 / \pm 0.2$	3.8 / 4.7 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	2.10 / 2.06	2.65 / 2.76
T-160 °C	169 / 178 $\pm 0.2 / \pm 0.2$	10.3 / 3.9 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	2.09 / 2.05	2.65 / 2.74
T-210 °C	169 / 179 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	5.6 / 5.5 $\pm 0.1 / \pm 0.1$	2.10 / 2.05	2.72 / 2.74

Teplotní závislost tloušťky a drsnosti studovaných tenkých vrstev je uvedena na obrázku 85. Z dat je patrný výrazný pokles tloušťky spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev temperovaných nad 110 °C. Jak již bylo dokázáno v předchozích kapitolách (teplotní

stabilizace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$), dochází při procesu rozpouštění objemových chalkogenidových skel Ge-S k tvorbě alkyl ammonium polythiogermaničitých (AAPG) solí, které se začínají výrazně rozkládat právě při těchto teplotách. Proto i zde lze pozorovaný tloušťkový úbytek přiřadit vlivu rozkladu AAPG solí a odchodu residuálních molekul rozpouštědla BA, spojenému s polymerizací struktury tenké vrstvy. Tenká vrstva $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ temperovaná na $210\text{ }^\circ\text{C}$ je o $\sim 50\%$ tenčí než vrstva čerstvě připravená, což odpovídá tloušťkovému úbytku ve vrstvách $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$. Toto výrazné ztenčování se projevuje i na nárůstu drsnosti povrchu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ z 0,5 (čerstvě připravená) na 7,9 nm (temperovaná na $210\text{ }^\circ\text{C}$). Proces expozice UV zářením nemá výraznější vliv na tloušťky studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev, avšak dochází k mírnému nárůstu jejich drsnosti.

Vrstvy deponované vakuovým napařováním nevykazují výraznou změnu tloušťky vlivem teploty (Obrázek 85). Z dat je však patrné, že zvláště pak drsnost čerstvě připravených tenkých vrstev deponovaných vakuovým napařováním je vyšší než u vrstev deponovaných spin-coatingem. Expozice indukuje strukturální změny, které mají pravděpodobně za následek nepatrný nárůst jejich tloušťky. Může se jednat o již dříve publikovaný jev foto-expanze, který byl pozorován na objemových chalkogenidových sklech a jejich tenkých vrstvách, deponovaných vakuovými depozičními technikami [125, 126], avšak nelze ani vyloučit chybu způsobenou použitím vzorku tenké vrstvy z jiné části rotující planety z procesu depozice. Expozicí se však drsnost studovaných vakuově napařených tenkých vrstev prakticky nemění.

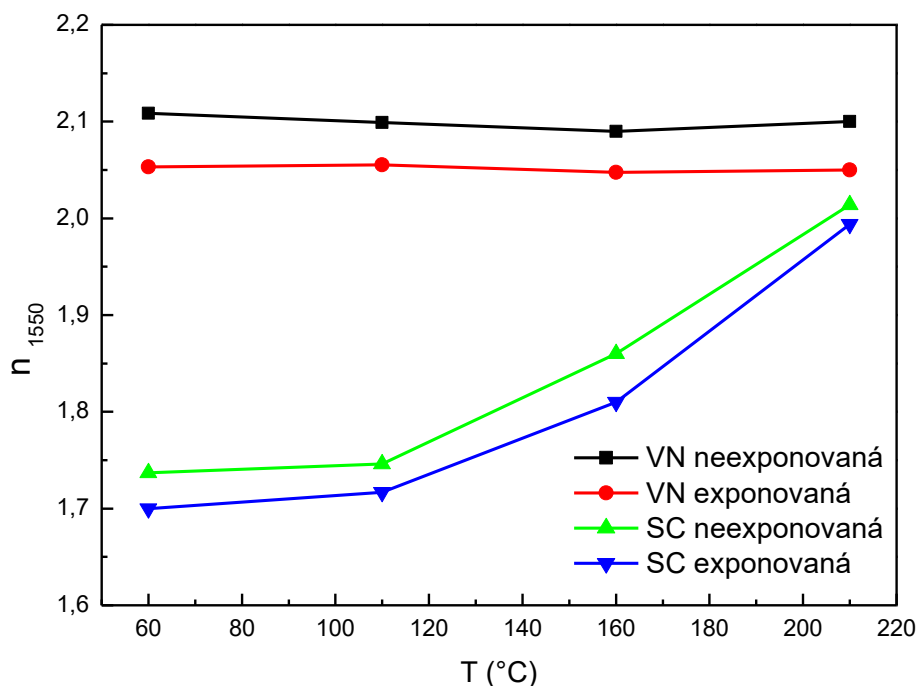


Obrázek 85: Teplotní závislost tloušťky (A) a drsnosti (B) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných metodou vakuového napařování (VN) a spin-coatingu (SC).

Index lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev postupně roste s rostoucí teplotou temperace (Obrázek 86), pravděpodobně díky rozkladu AAPG solí, odchodu nízkoindexového materiálu organických residuí a strukturní polymerizací tenké vrstvy. Během temperace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev dochází současně k uzavírání přítomných pórů [78, 109, 111]. Index lomu tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované metodou spin-coatingu, stabilizované temperací na 210 °C ($n_{1550} = 2,01$) je vyšší, než je index lomu spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ($n_{1550} = 1,94$) stabilizované temperací na stejnou teplotu. S rostoucím obsahem antimonu tedy dochází k nárůstu indexu lomu skelného materiálu v důsledku přítomnosti objemnějšího a těžšího atomu (v porovnání s atomem Ge) s větší polarizovatelností.

Naopak index lomu vakuově napařených tenkých vrstev se vlivem temperace příliš nemění. Většina tepelně indukovaných změn probíhá ve struktuře vakuově napařených tenkých vrstev až při teplotách blízkých T_g ($\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ $T_g = 276$ °C), takže i maximální použitá teplota temperace 210 °C je stále příliš nízká [3, 7]. Index lomu vakuově napařené tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ je však při všech studovaných teplotách temperace vyšší než index lomu vrstev deponovaných spin-coatingem.

Z dat dále vyplývá, že tenké vrstvy deponované oběma metodami jsou foto-citlivé, přičemž u všech vrstev došlo vlivem expozice UV zářením k výraznému poklesu index lomu. U spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev však pozorovaný pokles indexu lomu mírně klesá s rostoucí teplotou temperace.



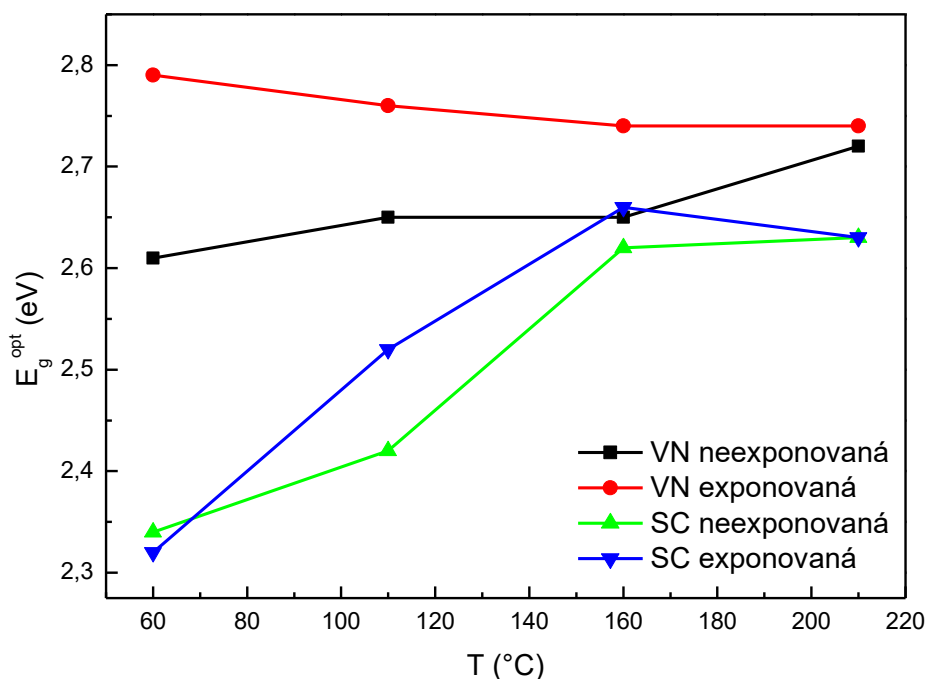
Obrázek 86: Teplotní závislost indexu lomu n_{1550} ($\lambda = 1550$ nm) neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných metodou vakuového napařování (VN) a spin-coatingu (SC).

Získaná data prokázala tendenci spin-coatingem i vakuovým napařováním deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ k tepelně indukovanému světlání – modrý posun E_g^{opt} (Obrázek 87). Optická šířka zakázaného pásu vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované metodou spin-coatingu a stabilizované teplotou na 210 °C ($E_g^{opt} = 2,63$ eV) je nižší, než je optická šířka zakázaného pásu spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ ($E_g^{opt} = 3,04$ eV) stabilizované na stejnou teplotu. S rostoucím obsahem antimonu tedy dochází k tmavnutí (posunu krátkovlnné absorpční hrany směrem k IČ oblasti spektra). Tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponované spin-coatingem jsou však tmavší (opticky méně propustné ve VIS oblasti spektra) než vrstvy deponované vakuovým napařováním.

Vliv expozice UV zářením na hodnoty E_g^{opt} se však u vrstev deponovaných oběma metodami velmi liší. Optická šířka zakázaného pásu vakuově napařených tenkých vrstev vlivem expozice roste (foto-světlání), avšak míra světlání postupně klesá s rostoucí teplotou temperace pre-exponovaných tenkých vrstev. To potvrzuje vyšší citlivost studovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ vůči expozici elektromagnetickému záření než vůči teplotě (zvláště pak na teploty nižší než T_g). Temperace vakuově napařených tenkých vrstev na teplotu 210 °C tedy indukuje strukturální změny snižující foto-citlivost studovaného materiálu.

Optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev mírně klesá (foto-tmavnutí) u čerstvě připravené vrstvy, ale naopak výrazně roste (foto-světlání) u

vrstev temperovaných na 110 a 160 °C. Optická šířka zakázaného pásu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev stabilizovaných teplotami na 210 °C se vlivem expozice UV zářením nemění. Vysvětlení tohoto chování poskytuje až strukturní analýza pomocí Ramanovy spektroskopie (viz následující kapitola).

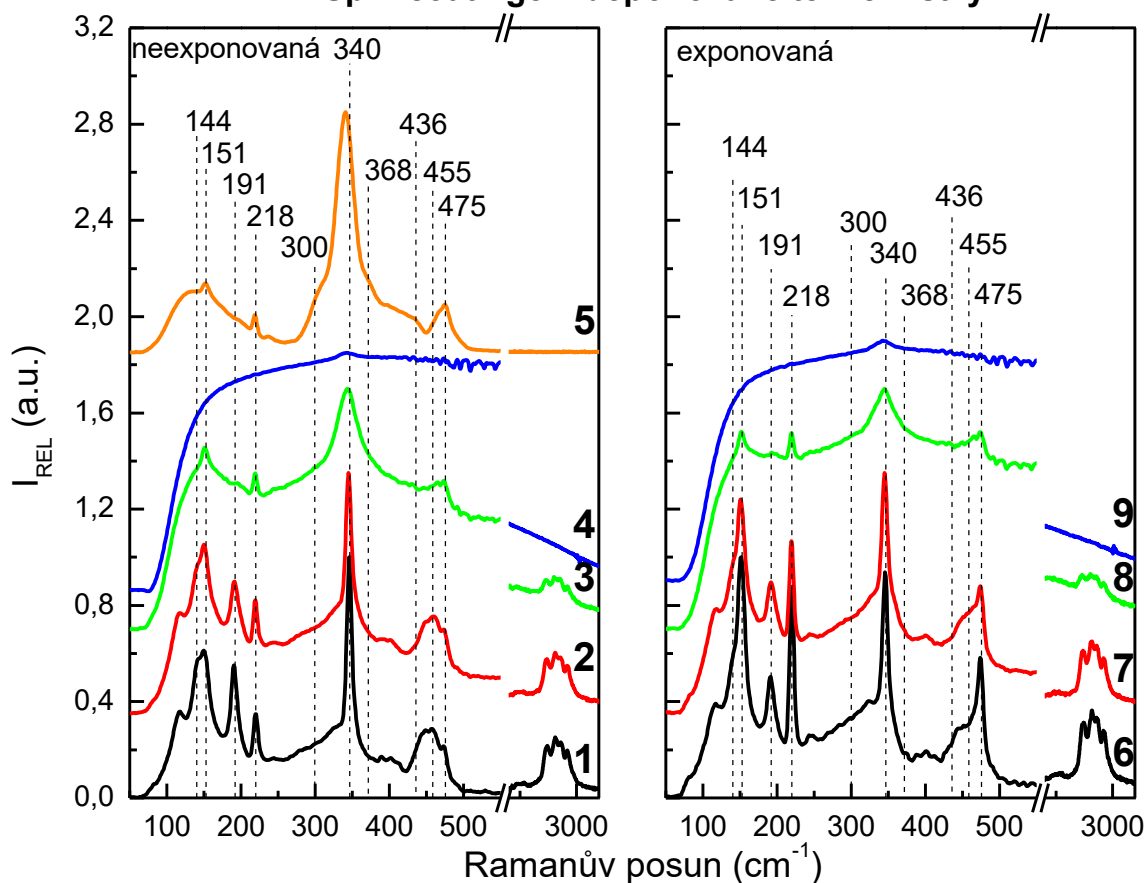


Obrázek 87: Teplotní závislost optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} neexponovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných metodou vakuového napařování (VN) a spin-coatingu (SC).

3.4.3. Strukturní a prvková analýza tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$

Ramanovo spektrum objemového chalcogenidového skla $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ prokázalo (Obrázek 88, křivka 5), že podobně jako u objemového chalcogenidového skla $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ jsou základními strukturními jednotkami i tohoto skelného materiálu hranově sdílené tetraedrální jednotky $\text{GeS}_{4/2}$ s pásem při 340 cm^{-1} [121-124]. Přítomnost pásů při 368 a 436 cm^{-1} potvrzuje, že struktura objemového skla obsahuje i hranově sdílené tetraedrální jednotky $\text{GeS}_{4/2}$ [122, 123]. Široký pás při 300 cm^{-1} náleží vibracím trigonálních pyramidálních jednotek $\text{SbS}_{3/2}$ [127-129]. Díky nadstechometrii atomů síry v objemovém skle $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ lze ve změřeném Ramanově spektru nalézt i výrazné ostré pásy kruhů síry S_8 při 151 , 218 a 475 cm^{-1} [91, 93, 94]. Pás řetězců S-S při 495 cm^{-1} [91, 94, 95] by měl být taktéž přítomen ve změřeném Ramanově spektru, ale je nevýrazný díky vysoké intenzitě sousedního pásů kruhů síry S_8 .

Spin-coatingem deponované tenké vrstvy



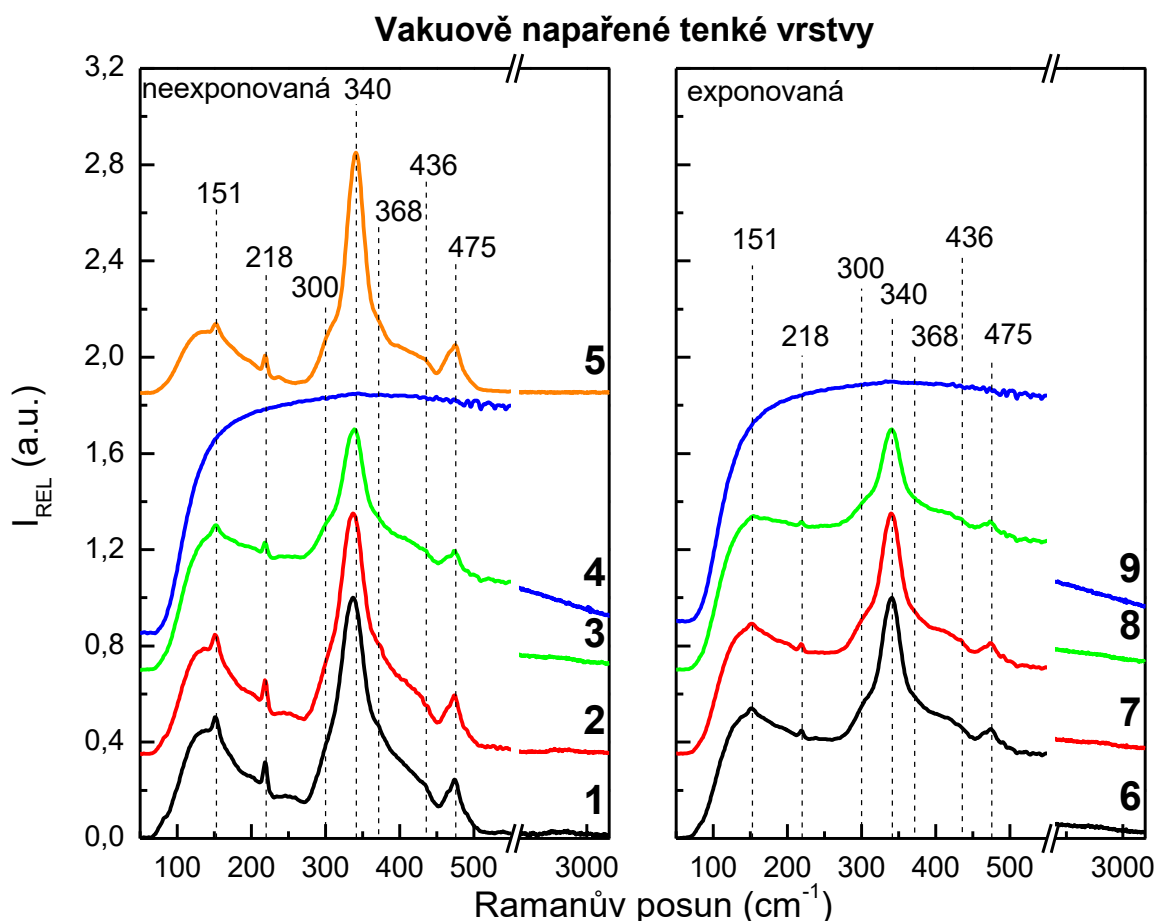
Obrázek 88: Ramanova spektra výchozího objemového skla, temperovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných metodou spin-coating. 1 – čerstvě připravená tenká vrstva, 2 – temperovaná na 110 °C, 3 – temperovaná na 160 °C, 4 – temperovaná na 210 °C, 5 – výchozí objemové sklo, 6 – čerstvě připravená exponovaná tenká vrstva, 7 – temperovaná na 110 °C a exponovaná, 8 – temperovaná na 160 °C a exponovaná, 9 – temperovaná na 210 °C a exponovaná.

Podobně jako u spin-coatingem deponovaných čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ je i struktura spin-coatingem deponovaných čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ velmi odlišná od výchozího objemového skla (Obrázek 88). Hlavní strukturální jednotkami jsou taktéž hranově sdílené tetraedrální jednotky $\text{GeS}_{4/2}$ (340 cm^{-1}), avšak jejich pás je mnohem ostřejší. Pásky hranově sdílených tetraedrálních jednotek $\text{GeS}_{4/2}$ (368 a 436 cm^{-1}) buď úplně chybí, nebo jsou velmi málo intenzivní, což potvrzuje nízkou úroveň strukturální polymerizace. Intenzita pásů kruhů S_8 (151 , 218 a 475 cm^{-1}) je výrazně vyšší než u výchozího objemového skla a pás trigonálních pyramidálních jednotek $\text{SbS}_{3/2}$ je výrazně širší. Ve spektru jsou dále patrné pásy při 144 , 191 a 455 cm^{-1} náležící vibracím strukturálních jednotek AAPG solí. Přítomnost organických residuů ve struktuře čerstvě připravené tenké vrstvy potvrzuje i přítomnost pásů při 2800 - 3000 cm^{-1} [59]. Proces temperace indukuje strukturální změny spojené s rozkladem AAPG solí, odchodem organických residuů a strukturální polymerizací. S rostoucí

teplotou temperace narůstá i výrazné luminiscenční pozadí, které znemožňuje vyhodnocení Ramanova spektra tenké vrstvy temperované na 210 °C.

Expozice UV zářením indukuje výrazné strukturní změny ve struktuře spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev, zvláště pak u vrstvy čerstvě připravené. Intenzita pásů kruhů síry S_8 výrazně roste, přičemž intenzita pásů AAPG solí klesá. Tento jev lze vysvětlit jevem kyslíkem asistovaných foto-indukovaných změn. Tendence chalkogenidových skel systémů Ge-Ga-S a Ge-Sb-S k tomuto druhu foto-indukovaných změn byla prokázána i jinými autory [130, 131]. Kyslík, nezbytný pro proběhnutí těchto foto-indukovaných strukturních změn, pochází pravděpodobně z kontaminace v argonové atmosféře použité během expozice nebo molekul kyslíku přímo sorbovaných v tenké vrstvě během procesu skladování. Kyslík pak během expozice pravděpodobně reaguje s přítomnými AAPG solemi. Přestože široký pás vibrací Ge-O-Ge při $750-900\text{ cm}^{-1}$ [131] nelze s určitostí identifikovat ani ve spektru exponované čerstvě připravené tenké vrstvy, další výsledky EDS analýzy (viz dále) jeho přítomnost jednoznačně potvrzují. S rostoucí teplotou temperace postupně klesá vliv UV expozice na strukturu studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev, což lze vysvětlit nižším obsahem AAPG solí a výrazněji polymerizovanou strukturou materiálu s nižší pórovitostí.

Struktura vakuově napařených tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ je velmi podobná struktuře výchozího objemového skla (Obrázek 89). Nejvýraznějším rozdílem mezi strukturou objemového skla a potenciálně strukturně neuspořádanější čerstvě připravenou tenkou vrstvou je vyšší intenzita pásů kruhů síry S_8 ($151, 218$ a 475 cm^{-1}) a vyšší intenzita pásů hranově sdílených tetraedrálních jednotek $GeS_{4/2}$ (368 a 436 cm^{-1}). Proces temperace indukuje pouze velmi nepatrné intenzitní změny těchto pásů, což lze vysvětlit nedostatečnou teplotou pro proběhnutí strukturních změn. S rostoucí teplotou temperace pouze narůstá luminiscenční pozadí, podobně jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev. Proces expozice UV zářením indukuje strukturní změny stejného charakteru jako vysokoteplotní temperace, avšak ve spektrech lze pozorovat přítomnost luminiscenčního pozadí i u exponované čerstvě napařené tenké vrstvy.

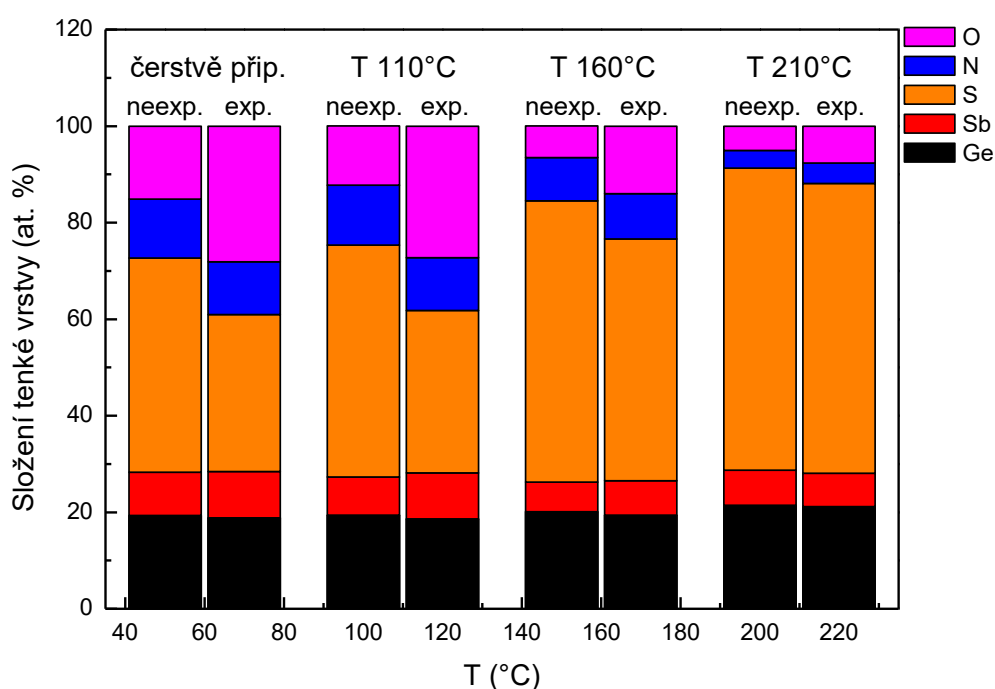


Obrázek 89: Ramanova spektra výchozího objemového skla, temperovaných a exponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných vakuovým napařováním. 1 – čerstvě připravená tenká vrstva, 2 – temperovaná na 110 °C, 3 – temperovaná na 160 °C, 4 – temperovaná na 210 °C, 5 – výchozí objemové sklo, 6 – čerstvě připravená exponovaná tenká vrstva, 7 – temperovaná na 110 °C a exponovaná, 8 – temperovaná na 160 °C a exponovaná, 9 – temperovaná na 210 °C a exponovaná.

Metodou prvkové analýzy EDS bylo zjištěno složení čerstvě napařených tenkých vrstev $\text{Ge}_{21,0}\text{Sb}_{6,5}\text{S}_{72,5}$, což se mírně liší od plánovaného složení $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$. Pozorovaný kompoziční rozdíl byl pravděpodobně způsoben ne-idealitami napařovacího procesu, kdy lze očekávat jistou frakcionaci během depozičního procesu [132, 133]. Složení vakuově napařených tenkých vrstev se vlivem teploty ani expozice výrazněji neměnilo.

Naopak složení spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ se výrazně mění jak vlivem teploty, tak i vlivem expozice UV zářením (Obrázek 90). Čerstvě připravená tenká vrstva obsahuje poměrně vysoké množství atomů kyslíku a dusíku. Dusík pochází z organických residuí ve formě AAPG solí nebo jako volné molekuly BA v kavitách objemu tenké vrstvy [78, 112]. Přítomnost kyslíku lze vysvětlit, jak již bylo uvedeno výše, absorbovanými molekulami kyslíku nebo částečnou oxidací povrchu vrstev během procesu skladování nebo depozice. S rostoucí teplotou teploty klesá i obsah dusíku a kyslíku ve

studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstvách. Obsah germania i antimonu taktéž mírně klesá s rostoucí teplotou temperace, což naznačuje jejich odchod nebo sublimaci pravděpodobně ve formě oxidů nebo jiných kyslík obsahujících sloučenin [134]. Expozice nízkoteplotně temperovaných tenkých vrstev UV zářením (zvláště čerstvě připravené) vyvolala výrazné změny v obsahu síry a kyslíku. Vzorčky jsou vlivem expozice snadno oxidovány i přes použití argonové atmosféry, což ukazuje na jejich velmi vysokou chemickou reaktivitu. UV záření totiž indukuje formaci radikálů O^* , OH^* a Ge^* [130, 131], které ochotně reagují se strukturou materiálu tenké vrstvy, zvláště pak s AAPG solemi. S rostoucí teplotou temperace roste i kompaktnost a úroveň strukturní polymerizace studovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ a vliv kyslíkem asistovaných foto-indukovaných změn klesá. Expozicí indukovaný pokles obsahu síry, pozorovaný u studovaných tenkých vrstev byl poprvé potvrzen u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev stejného kompozičního systému Waldmanem a dalšími [78]. Z toho vyplývá, že spin-coatingem deponované čerstvě připravené tenké vrstvy na bázi Ge-S a jeho analogů jsou výrazněji chemicky citlivější než vrstvy na bázi As-S. To klade vyšší nároky na včasnou a dostatečnou teplotní stabilizaci.



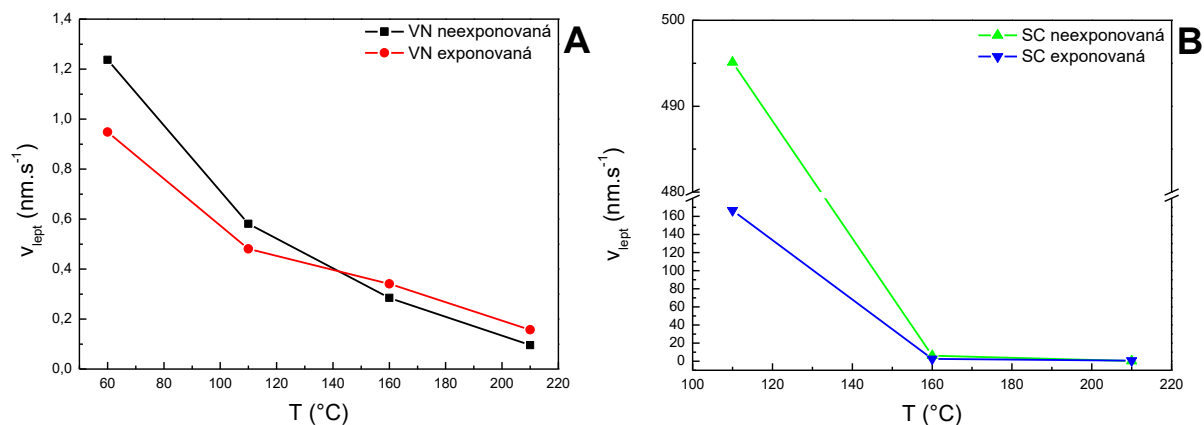
Obrázek 90: Prvkové složení spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ v závislosti na teplotě temperace a procesu expozice UV zářením.

3.4.4. Mokr  leptání tenkých vrstev Ge₂₀Sb₅S₇₅

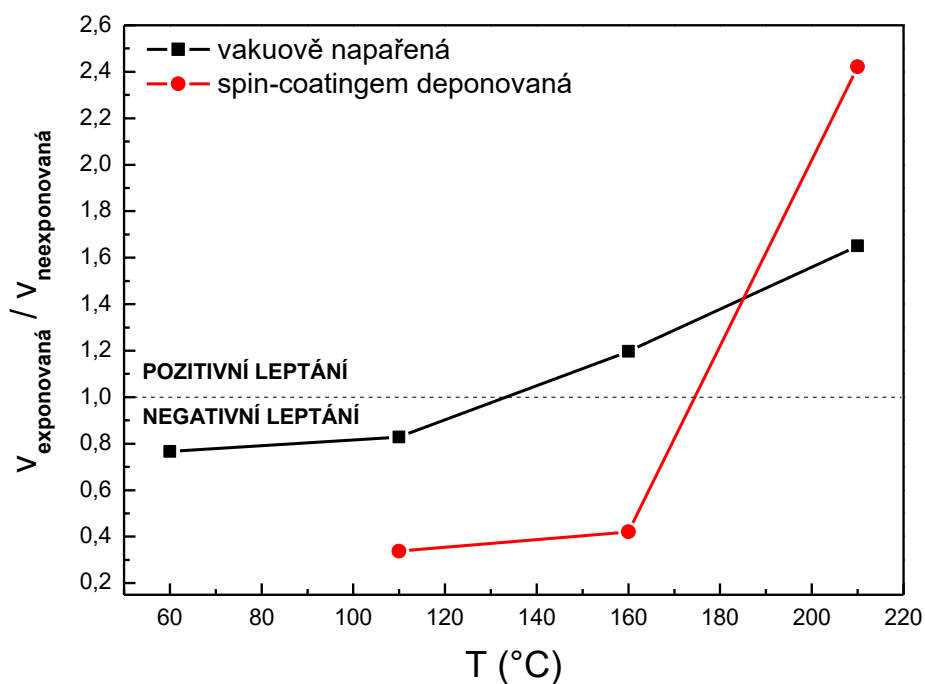
Chemick odolnost studovaných exponovaných a temperovaných tenkých vrstev Ge₂₀Sb₅S₇₅ deponovaných vakuovým napařováním a spin-coatingem byla studována mokrm leptáním roztokem BA v aprotickm rozpouřtdle (N,N-dimethylformamid). Pro leptání spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev Ge₂₅S₇₅ bylo pouzito 0,1 % obj. roztoku BA. Leptací experimenty na tenkých vrstvách Ge₂₀Sb₅S₇₅ vřak prokázaly dramatick nárůst chemick odolnosti díky pritomnosti antimonu ve studovanm materiálu, kdy pro dosaen leptacích časů v rámci přijatelného časového horizontu experimentu a stability leptacího roztoku bylo nutné pouzit 50 % obj. roztoku BA. ist BA nebyl pouzit pouze z důvodu jeho rychlého odparu z leptací kyvety během experimentu. Chalkogenidov tenké vrstvy Ge₂₀Sb₅S₇₅ jsou tedy chemicky nejstabilnjřimi vrstvmi ze spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev studovaných v této disertační práci.

Ze zmren doby leptání a kalkulovan tlouřtky studovaných vrstev byla stanovena prmrn rychlost leptání (Obrázek 91) a porovnáním rychlosti leptání exponovaných a neexponovaných tenkých vrstev i selektivita leptacího procesu (Obrázek 92). Podobn jako u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev Ge₂₅S₇₅ byla i spin-coatingem deponování tenká vrstva Ge₂₀Sb₅S₇₅ rozpuřtna okamit po ponořen do leptacího roztoku, a proto nejsou data o její rychlosti leptání v grafech uvedeny. Pro vrstvy deponování oběma použitmi depozičními technikami platí, že s rostou teplotou temperace roste i jejich chemick odolnost vůči použitému leptacímu roztoku. Tento jev je nejvraznjř u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev, kdy vrstva temperování na 210 C se lept 1832x pomaleji než vrstva temperování pouze na 110 C. Expozice studovaných tenkých vrstev UV zářením indukovalo strukturn změny ovlivnjc jejich chemickou odolnost. Exponování čerstvě pipraven tenká vrstva deponování vakuovým napařováním a exponování tenké vrstvy temperování na 110 C pipraven oběma technikami depozice se leptaly pomaleji než jejich neexponovn protjřsky. S rostou teplotou temperace studovaných tenkých vrstev se rozdíly mezi rychlostí leptání neexponovaných a exponovaných vrstev postupně snizuj, až dojde k obrcen leptací selektivity (Obrázek 92). Stejn trend byl pozorován i u spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev As₃₀S₇₀ (exponování UV zářením) a As₃₀S₄₅Se₂₅ (exponování 532 nm laserem). Proto se s největř pravděpodobností jedná o kompozin nezávisl jev mokrého leptání spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev v daném leptacím roztoku (BA / N,N-dimethylformamid), přičemž je pouze bod (teplota) změny selektivity leptání kompozin

závislý. Z dat je dále patrné, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ vykazují při všech teplotách temperace výrazně lepší selektivitu leptání než vrstvy vakuově napařené.



Obrázek 91: Teplotní závislost rychlosti leptání exponovaných a neexponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných vakuovým napařováním (A) a spin-coatingem (B).

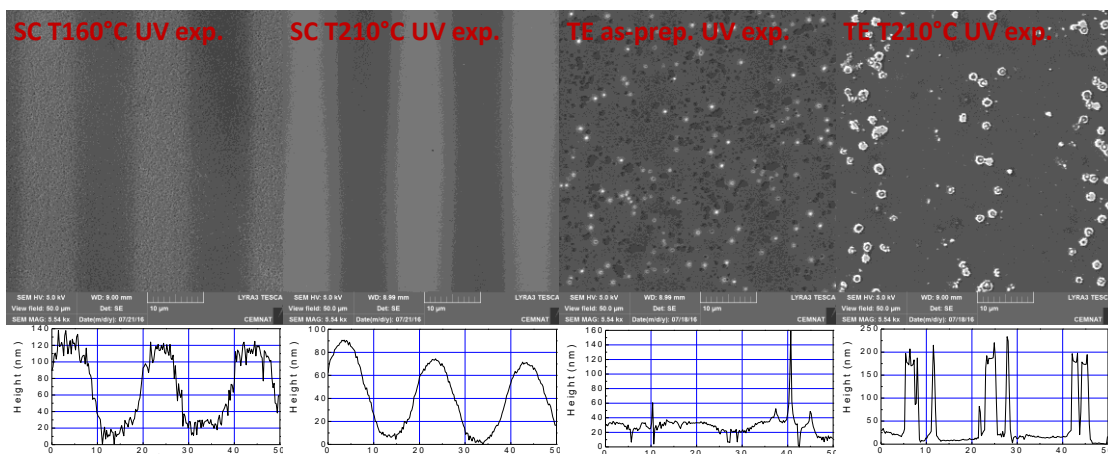


Obrázek 92: Selektivita leptacího procesu exponovaných a neexponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ deponovaných vakuovým napařováním a spin-coatingem.

3.4.5. Strukturování tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ metodou kontaktní UV foto-litografie a EBL

Vybrané tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ byly strukturovány metodou kontaktní UV foto-litografie a elektronové litografie (EBL). Pro experimenty byly zvoleny spin-coatingem deponované tenké vrstvy, stabilizované na 160 a 210 °C z důvodu vysoké chemické odolnosti a obrácené selektivity leptání. Pro experimenty s vakuově napařenými tenkými vrstvami byly zvoleny vrstvy čerstvě připravené a temperované na 210 °C z důvodu nejvyššího rozdílu v chemické odolnosti a opět obrácené selektivity leptání. Vybrané tenké vrstvy byly exponované UV zářením přes chromovou masku (Obrázek 63) metodou kontaktní UV litografie. Tenké vrstvy se zapsaným latentním obrazem byly leptány na základě dat a výsledků ze studia jejich chemické odolnosti (viz předchozí kapitola). Tenké vrstvy byly leptány po stejnou dobu, která byla potřeba pro úplné odleptání nejrychleji se rozpouštějící části vzorku (dle selektivity leptání).

Získané lineární difrakční mřížky byly studovány metodou elektronové mikroskopie (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM). SEM scany spolu s reprezentativními AFM průřezy vzorky jsou uvedeny na Obrázek 93. Data dokazují, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy mají charakteristický pravidelný sinusoidální tvar s 20 μm periodou opakování motivů. Hloubka spin-coatingem deponovaných mřížek byla ~105 nm u vrstev temperovaných na 160 °C a ~75 nm u vrstev temperovaných na 210 °C. Lineární mřížka v povrchu spin-coatingem deponované tenké vrstvy stabilizované teplotou na 160 °C je sice hlubší, ale drsnost povrchu mřížky je výrazněji nižší u chemicky odolnější tenké vrstvy stabilizované teplotou na 210 °C. Naopak obě mřížky připravené v povrchu vakuově napařených tenkých vrstev jsou výrazněji méně kvalitní s vysokou povrchovou drsností. Proto lze považovat spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ jako vhodnější pro přípravu lineárních difrakčních mřížek kontaktní UV-litografií.



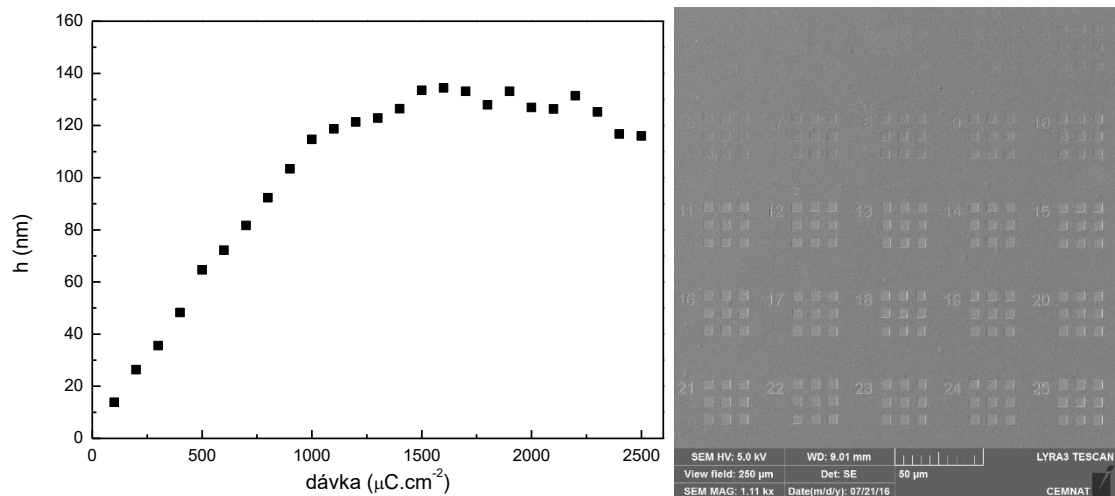
Obrázek 93: SEM scany spolu s AFM průřezy lineárních difrakčních mřížek, připravených kontaktní UV-litografií v povrchu spin-coatingem (SC) a vakuovým napařováním (TE) deponovaných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$.

Citlivost vybraných tenkých vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ vůči elektronovému paprsku byla studována metodou elektronové litografie (EBL). Pro experiment byly zvoleny tenké vrstvy stabilizované teplotou na $210\text{ }^\circ\text{C}$. Pro zápis latentního obrazu byly zvoleny dva různé motivy. První se skládal z devíti $5 \times 5\ \mu\text{m}$ čtverců zapsaných při 25 rozdílných dávkách záření od 100 do $2500\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ s krokem $100\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (tzv. testovací struktura). Druhým motivem byla lineární difrakční mřížka na ploše $250 \times 250\ \mu\text{m}$ s periodou $5\ \mu\text{m}$ a zápisovou dávkou záření $1000\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Tenké vrstvy s latentním obrazem byly odleptány po stejnou dobu, jako byla použita pro leptání vrstev strukturovaných kontaktní UV litografií.

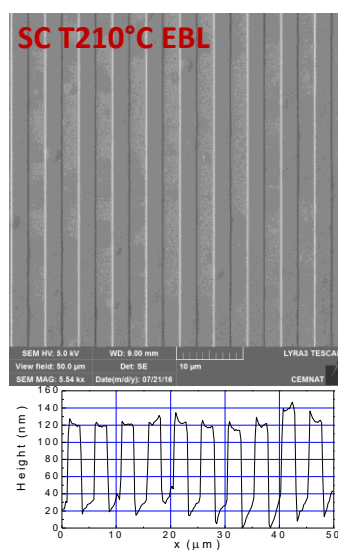
Povrch tenkých vrstev byl opět studován metodou SEM a AFM. Bylo zjištěno, že elektrony ozářený materiál spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ stabilizované teplotou na $210\text{ }^\circ\text{C}$ byl odleptán rychleji než materiál neexponovaný (pozitivní leptání). Avšak vakuově napařená tenká vrstva stabilizovaná teplotou na $210\text{ }^\circ\text{C}$ byla prakticky inertní vůči elektronovému záření a žádné povrchové struktury nebyly metodou EBL získány.

Měřené hloubky testovacích EBL struktur spin-coatingem deponované tenké vrstvy temperované na $210\text{ }^\circ\text{C}$ potvrzují, že rozdílné dávky elektronového paprsku indukují strukturální změny vyúsťující v rozdílnou chemickou odolnost ozářeného materiálu (Obrázek 94). S rostoucí dávkou lineárně rostla hloubka získaných povrchových struktur až do dávky při $1500\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, od které byla pozorována jistá míra saturace. Pozorovaný efekt může být potenciálně využitelný ve snadné kontrole hloubky zapsaných obrazců, která je v praxi užitečná v tzv. grey-scale strukturování při práci s komerčními fotorezisty. Získané lineární mřížky (Obrázek 95) mají pravidelný profil s ostrými hranami, $5\ \mu\text{m}$ periodou a relativně nízkou

povrchovou drsností. Proto lze spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ považovat i za vhodný anorganický foto- a EBL-rezist pro výrobu optických mikro-elementů.



Obrázek 94: Závislost hloubky EBL strukturovaných povrchových struktur na dávce ve spin-coatingem deponované tenké vrstvě $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ temperované na $210\text{ }^\circ\text{C}$ (vlevo) a SEM scan EBL testovací struktury (vpravo).



Obrázek 95: SEM scan spolu s AFM průřezem lineární difrakční mřížky, připravené metodou EBL v povrchu spin-coatingem deponované tenké vrstvy $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$.

4. Závěr

Obsahem této disertační práce byla příprava, studium a charakterizace tenkých vrstev sulfidových chalkogenidových skel $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$, $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ deponovaných z jejich roztoků metodou spin-coating. Složení použitých chalkogenidových skel bylo zvoleno na základě modelů rozpustnosti těchto materiálů v organických bázích alifatických aminů díky nadstechiometrii chalkogenu, a jako přechod od běžněji studovaných arsenových skel směrem k netoxickým sklům germaniovým.

Výchozí objemová skla byla syntetizována metodou přímého slučování z prvků polovodičové čistoty a rozpuštěna v čistém n-butylaminu (BA). Koncentrace roztoků chalkogenidových skel byla zvolena tak, aby k úplnému rozpuštění pevného podílu skelného materiálu došlo do druhého dne od počátku rozpouštění, a aby tento proces nebyl doprovázen nežádoucím srážením následných reakčních produktů – tj. $As_{30}S_{70}$ a $As_{30}S_{45}Se_{25}$: 0,1 g skla / 1 ml BA; $Ge_{25}S_{75}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$: 0,075 g skla / 1 ml BA. Experimenty potvrdily klesající rychlost rozpouštění studovaných chalkogenidových skel v řadě $As_{30}S_{70} > As_{30}S_{45}Se_{25} > Ge_{25}S_{75} > Ge_{20}Sb_5S_{75}$. Objemové sklo $As_{30}S_{70}$ se rozpouštělo nejrychleji díky značné nadstechiometrii síry a málo rigidní struktuře materiálu, způsobené přítomností elektronového páru na atomu arsenu, který se taktéž účastní rozpouštěcího procesu. Rozpustnost poté ve výše popsané řadě klesá, jak díky obtížné rozpustnosti selenu v alifatických aminech, tak i vyšší rigiditě struktury germaniových skel díky jejich čtyřvaznému centrálnímu atomu. Hlavní produkty rozpouštění chalkogenidových skel v alifatických aminech ve formě nano-klastrů alkyl ammonium polythioarsenitých a polythiogermaničitých solí byly pak využity pro přípravu tenkých vrstev.

Pro depozici byla použita metoda dynamického spin-coatingu, zajišťující přípravu kvalitních tenkých vrstev ve spekulární optické kvalitě. Roztoky germanium obsahujících chalkogenidových skel byly však citlivé na přítomnost kyslíku a vlhkosti v okolním prostředí, a proto bylo nutné vrstvy deponovat v atmosféře inertního argonu. Čerstvě připravené tenké vrstvy se kompozičně lišily svojí tloušťkou. Germanium obsahující tenké vrstvy byly i přes nižší výchozí koncentraci roztoku výrazněji tlustší než vrstvy obsahující arsen, což indikovalo vyšší obsah organických residuí. Tento předpoklad byl potvrzen i kvantitativní EDS analýzou atomů dusíku, jejichž obsah bylo možné ekvivalentně vztáhnout k obsahu organických residuí, jelikož žádné další zdroje dusíku v připravených tenkých vrstvách nebyly pravděpodobné.

Pro potřeby teplotní stabilizace čerstvě připravených tenkých vrstev byly stanoveny teploty skelných přechodů studovaných germaniových chalkogenidových skel, jejichž hodnoty

nebyly doposud publikovány v dostupné literatuře. Metodou diferenciální skenovací kalorimetrie byl zjištěna teplota skelného přechodu $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ $T_g = 327\text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ $T_g = 276\text{ }^\circ\text{C}$. Substitucí centrálního síťotvorného atomu germania za atomy antimonu tedy dochází k výraznému poklesu teploty skelného přechodu chalkogenidového skla.

Metody optické elipsometrie a optické spektroskopie potvrdily, že teplotní stabilizací čerstvě připravených tenkých vrstev došlo k výrazné změně tloušťky a optických parametrů studovaných materiálů. S rostoucí teplotou temperace došlo k výraznému ztenčení čerstvě připravených tenkých vrstev vlivem odchodu nejprve volných a poté i chemicky vázaných molekul organických residuí z objemu tenké vrstvy. Přítomné chalkogenidové soli s navázanými organickými skupinami, jako hlavní produkty rozpouštění výchozích objemových skel v alifatických aminech, se vlivem temperace postupně rozkládají. Temperací dojde k uvolnění těkavých organických molekul (BA) a klastry skelného materiálu mají možnost vzájemně polymerizovat za vzniku kompaktnějšího objemového materiálu. V případě alkyl ammonium polythioarsenitých solí dochází k jejich nejvýraznějšímu rozkladu v teplotním intervalu 70–100 °C. Alkyl ammonium polythiogermaničité soli se pak nejvýrazněji rozkládají až při vyšších teplotách v intervalu 120–180 °C. Teplotní stabilizací došlo v případě tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ k ~15 % tloušťkovému úbytku materiálu. V případě tenkých vrstev $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ a $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ byl pozorován až ~50 % tloušťkový úbytek, potvrzující vyšší obsah organických residuí v objemu čerstvě připravených tenkých vrstev na bázi Ge. Výrazný tloušťkový úbytek germaniových spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev byl současně doprovázen vzrůstem hodnot jejich povrchové drsnosti, která však i v krajním případě nepřekročila hodnotu 14 nm.

Ze studovaných čerstvě připravených tenkých vrstev deponovaných spin-coatingem měly nejvyšší index lomu vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ ($n_{1550} = 2,11$), následované vrstvami $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ ($n_{1550} = 2,04$), $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ ($n_{1550} = 1,74$) a $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ ($n_{1550} = 1,70$). Z teplotní závislosti indexů lomu spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev vyplývá společná tendence těchto materiálů k tepelně indukovanému vzrůstu hodnot indexu lomu vlivem odchodu nízkoindexového organického materiálu, uzavírání pórů v objemu tenké vrstvy a polymerizací jejich skelné struktury. V porovnání s tenkými vrstvami deponovanými konvenčním vakuovým napařováním, je však i u nejvýše temperovaných spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev index lomu stále nižší díky odlišné struktuře obou materiálů. Tepelně stabilizované spin-coatingem deponované tenké vrstvy se svojí strukturou blíží výchozímu objemovému sklu a stále obsahují jisté malé množství organických residuí, na rozdíl od

vakuově napařených vrstev s vysoce neuspořádanou strukturou a vysokým množstvím homopolárních vazeb.

Studované tenké vrstvy se vzájemně lišily i svojí optickou propustností ve VIS oblasti spektra. Ta byla charakterizována hodnotou optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} . Nejvyšší hodnota optické šířky zakázaného pásu byla zjištěna u čerstvě připravených tenkých vrstev $Ge_{25}S_{75}$ ($E_g^{opt} = 3,45$ eV), následovaných vrstvami $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ ($E_g^{opt} = 2,34$ eV), $As_{30}S_{70}$ ($E_g^{opt} = 2,32$ eV) a $As_{30}S_{45}Se_{25}$ ($E_g^{opt} = 1,95$ eV). Připravené tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ tedy byly prakticky transparentní ve VIS oblasti spektra, a naopak vrstvy $As_{30}S_{45}Se_{25}$ měly červené zabarvení. S rostoucí teplotou temperace docházelo k posunu krátkovlnné absorpční hrany tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$, $As_{30}S_{45}Se_{25}$ a $Ge_{25}S_{75}$ směrem k IČ oblasti spektra (pokles E_g^{opt} , tmavnutí). Naopak u tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ byla pozorována tendence k tepelně indukovanému světlání, pravděpodobně vlivem částečně odlišných strukturních změn vlivem obsahu strukturních jednotek Sb-S. Studované vakuově napařené tenké vrstvy byly v porovnání s vrstvami deponovanými spin-coatingem vždy světlejší (vyšší hodnoty E_g^{opt}), opět díky výrazně odlišné struktuře obou materiálů.

Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating byly exponovány jak pod UV lampou ($As_{30}S_{70}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$), tak i laserovým paprskem ($As_{30}S_{45}Se_{25}$). Tenké vrstvy $Ge_{25}S_{75}$ nebylo možné exponovat žádným z dostupných expozičních zdrojů díky jejich vysoké optické propustnosti. Výsledky potvrdily, že spin-coatingem deponované tenké vrstvy jsou foto-citlivé. Expozicí zářením o vhodných absorbovaných vlnových délkách dochází ke změně optických parametrů studovaných tenkých vrstev. K nejvýraznějším změnám dochází u tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$, které byly ze studovaných vzorků nejvíce foto-citlivé – expozicí došlo k největší změně optických parametrů.

Vliv teplotního stabilizačního procesu a expozice spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev na jejich chemickou odolnost byla studována metodou mokrého leptání. Pro leptací proces byl zvolen roztok BA v N,N-dimethylformamidu. Pro vlastní leptání jednotlivých složení bylo nutné použít výrazně odlišných koncentrací leptacích roztoků, aby bylo vzájemně dosaženo měřitelných leptacích časů. Chemická odolnost spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev rostla v řadě $As_{30}S_{70} < As_{30}S_{45}Se_{25} < Ge_{25}S_{75} < Ge_{20}Sb_5S_{75}$, přičemž na leptání tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ postačil 0,01% obj. roztok BA, avšak na leptání tenkých vrstev $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ byl již použit 50% obj. roztok BA. Experimenty prokázaly, že s rostoucí teplotou temperace roste u všech studovaných složení i jejich chemická odolnost, pravděpodobně díky odchodu reziduálních molekul rozpouštědla, polymerizaci struktury materiálu a jeho zhutnění.

Tenká vrstva $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ temperovaná na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ se leptala 18x pomaleji než vrstva čerstvě připravená, vrstva $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ temperovaná na $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ se leptala 1832x pomaleji než vrstva temperovaná na $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vrstvy temperované na nižší teploty se odleptaly okamžitě po ponoření do roztoku).

Foto-indukované jevy ve spin-coatingem deponovaných tenkých vrstvách se projeví i změnou jejich chemické odolnosti. V případě čerstvě připravených tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{45}\text{Se}_{25}$ a vrstev $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ temperovaných do $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo vlivem expozice elektromagnetickým zářením ke zvýšení chemické odolnosti (negativní leptání). V případě vzorků temperovaných na vyšší teploty došlo expozicí naopak k poklesu jejich chemické odolnosti (pozitivní leptání). Z toho vyplývá, že pouhou změnou teploty temperace spin-coatingem deponovaných tenkých vrstev lze řízeně měnit selektivitu leptacího procesu.

Výše uvedené jevy pak byly vysvětleny strukturní analýzou pomocí metody Ramanovy spektroskopie. Ta prokázala, že čerstvě připravené tenké vrstvy deponované z roztoků, obsahují základní strukturní jednotky síťotvorného prvku (pyramidální jednotky $\text{AsS}_{3/2}$ nebo tetraedry $\text{GeS}_{4/2}$), zvýšené množství kruhů cyklické síry a residuální molekuly rozpouštědla chemicky vázaných v příslušných chalkogenidových solích. Struktura čerstvě připravených tenkých vrstev chalkogenidových skel (zvláště pak germaniových) se liší od výchozího objemového skla. S rostoucí teplotou temperace pak dochází k rozkladu přítomných solí, odchodu organických reziduí a polymerizaci struktury za vzniku skelného materiálu strukturně podobného výchozímu objemovému sklu. Rozkladem solí dochází ke vzniku reaktivních center na atomech síry na povrchu skelných nano-klastrů, které poté ochotně reagují s dalšími přítomnými reakčními produkty rozpouštění skel (hlavně molekuly cyklické síry nebo na arsen bohatých klastrů As_4S_4 v případě arsenových skel), čímž dojde k vzájemnému provázání struktury materiálu. Expozice tenkých vrstev elektromagnetickým zářením se na Ramanových spektrech projevuje hlavně nárůstem intenzity luminiscenčního pozadí, což svědčí o přítomnosti strukturních defektů ovlivňujících i chemickou odolnost vrstev.

EDS analýza prokázala, že reálné složení připravených tenkých vrstev bylo velmi podobné plánovanému složení výchozího objemového skla. Teplotní závislost obsahu dusíku, která byla využita pro sledování obsahu organických reziduí, potvrdila, že s rostoucí teplotou klesá obsah zbytkových molekul rozpouštědel. Navíc byl tvar pozorovaných teplotních závislostí velmi podobný tvaru teplotní závislosti tloušťky studovaných vrstev, čímž bylo potvrzeno, že jsou tyto jevy vzájemně silně provázané. Metodou HS-LEIS bylo dokázáno, že

v případě tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ s tloušťkou ~ 200 nm je poměr jednotlivých prvků v objemu materiálu konstantní a odpovídá zamýšlenému složení.

Spin-coatingem deponované tenké vrstvy byly úspěšně strukturovány pomocí metod kontaktní UV litografie ($As_{30}S_{45}Se_{25}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$) a elektronové litografie EBL ($Ge_{20}Sb_5S_{75}$). Tím bylo potvrzeno, že takto připravené tenké vrstvy $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ jsou nejen foto-citlivé, ale i citlivé na elektronové záření. Porovnáním připravených povrchových struktur ve spin-coatingem deponovaných vrstvách $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ se strukturami ve vrstvách vakuově napařených bylo zjištěno, že v případě tohoto složení je z hlediska kvality struktur výhodnější zvolit roztokové depoziční metody. Tím bylo potvrzeno, že spin-coatingem lze jednoduše připravit anorganické rezisty chalkogenidových skel citlivé na elektromagnetické i elektronové záření, s jistou možností kontroly selektivity následného leptacího procesu.

Následující výzkum by měl být zaměřen na využití roztokových depozičních metod pro přípravu chalkogenidových tenkých vrstev dopovaných nanočásticemi. Konvenční vakuové depoziční metody jsou pro tento typ dopovaných tenkých vrstev příliš destruktivní, a proto se nově rozvíjející roztokové depoziční metody chalkogenidových skel stávají vysoce atraktivní. Dále by měl být následující výzkum zaměřen i na selenidová chalkogenidová skla s obecně vyšším indexem lomu, která byla z důvodu nízké rozpustnosti doposud málo studována. Tím by bylo možné rozšířit paletu připravitelných tenkých vrstev a ve spojení se sulfidovými tenkými vrstvami připravovat optické materiály s vlastnostmi “na míru“. V neposlední řadě by poté měl také následovat přechod výzkumu přípravy vrstev od laboratorní metod (jakou je i spin-coating) k potencionálně velkoprodukčním metodám depozice, vhodným pro průmyslovou výrobu.

5. Použitá literatura

- [1] Ivan Fanderlik, *Barvení Skla*, Práh (2009).
- [2] Masayuki Yamane, Yoshiyuki Asahara, *Glasses for photonics*, Cambridge University Press (2000).
- [3] Z. U. Borisova, *Glassy Semiconductors*, Plenum Press, New York, (1981).
- [4] A. Feltz, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D 6940, Weinheim, (1993).
- [5] M. A. Popescu, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [6] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons, (2009).
- [7] K. Tanaka, K. Shimakawa, *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*, Springer (2011).
- [8] J.L. Adam, X. Zhang, *Chalcogenide glasses – preparation, properties and applications*, Woodhead Publishing (2014).
- [9] P. Mošner, *Přednášky předmětu Skelné materiály*, Univerzita Pardubice, (2013).
- [10] E. Petracovschi, M. Hubert, J.-L. Adam, X.-H. Zhang, L. Calvez, *Phys. Status Solidi B* **251**(7) (2014) 1330–1333.
- [11] R. Golovchak, O. Schpotyuk, *Phylosophical magazine*, **90**, 4489 (2010).
- [12] W. Li, S. Seal, C. Rivero, C. Lopez, K. Richardson, A. Pope, A. Schulte, S. Myneni, H. Jain, K. Antoine, A. Miller, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 053503.
- [13] V.S. Shiryaev, J. Troles, P. Houizot, L.A. Ketkova, M.F. Churbanov, J.-L. Adam, A.A. Sibirkin, *Optical Materials* **32** (2009) 362–367
- [14] L. Petit, N. Carlie, K. Richardson, A. Humeau, S. Cherukulappurath, G. Boudebs, *Optics Letters*, 31(10) (2006) 1495-1497.
- [15] T. Kohoutek, X. Yan, T. W. Shiosaka, S. N. Yannopoulos, A. Chrissanthopoulos, T. Suzuki, Y. Ohishi, *J. Opt. Soc. Am. B*, 28(9) (2011) 2284-2290.
- [16] L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve, J. Massera, M. Couzi, A. Humeau, G. Boudebs, K. Richardson, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 5413-5420.
- [17] A. Kolobov, *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*, WILEY-VCH, Weinheim, (2003).
- [18] E. Hecht, *Optics*, Pearson Education, Inc., (2002).
- [19] I. Fanderlik, *Optické vlastnosti skel*, SNTL Praha, (1979).

- [20] J. Singh, *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*, John Wiley & Sons, (2009).
- [21] O. S. Heavens, *Optical Properties of Thin Solid Films*, Dover Publications, New York, (1991).
- [22] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., **16**, (1983) 1214-1222.
- [23] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B, 3 (1971) 1338-1351.
- [24] S.H. Wemple, Phys. Rev. B, 7 (1973) 3767-3777.
- [25] D. R. Penn, Phys. Rev. 128, (1962) 2093-2097.
- [26] K. Tanaka, Thin Solid Films, 66 (1980) 271-279.
- [27] H. Ticha, L. Tichy, J. Optoelectron. Adv. Mater., 4 (2002) 381-386.
- [28] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductors*, Plenum Press, New York, (1974).
- [29] J. Tauc, Mater. Res. Bull., 3 (1968) 37-46.
- [30] A. Stronski, M. Vlcek, A. Sklenar, Quant. Electron. Optoelectron 3 (2000) 394–399.
- [31] A. Zoubir, M. Richardson, C. Rivero, A. Schulte, C. Lopez, K. Richardson, N. Hô, R. Vallee, Opt. Lett. 29 (2004) 748–750.
- [32] S. Song, S. S. Howard, Z. Liu, A. O. Dirisu, C. F. Gmachl, C. B. Arnold, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 041115.
- [33] G. Lucovsky, J. Philips, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 2753–2756.
- [34] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, M. Skapas, C. Wiemer, O. Salicio, M. Longo, A. Pirovano, J. Siegel, W. Gawelda, S. Rushworth, C. Giesen, Microelectron. Eng. 85 (2008) 2338–2341.
- [35] H. Jain, M. Vlcek, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1401–1406.
- [36] V. A. Dan'ko, I. Z. Indutnyi, V. I. Min'ko, P. E. Shepelyavyi, O. V. Bereznyova, O. S. Lytvyn, Semiconductors 46 (2012) 504–508.
- [37] Y. Chen, X. Shen, R. Wang, G. Wang, S. Dai, T. Xu, Q. Nie, J. Alloy. Compd. 548 (2013) 155–160.
- [38] A. V. Rode, A. Zakery, M. Samoc, R. P. Charters, E. G. Gamaly, B. Luther- Davies, Appl. Surf. Sci. 197–198 (2002) 481–485.
- [39] T. Kanamori, Y. Terunuma, S. Takahashi, T. Miyashita, J. Lightwave Technol. 2 (1984) 607.
- [40] K. Tanaka, M. Mikami, Phys. Status Solidi C 8 (2011) 2756–2760.
- [41] G. C. Chern, I. Lauks, J. Appl. Phys. 53 (1982) 6979–6982.
- [42] G. C. Chern, I. Lauks, A. R. McGhie, J. Appl. Phys. 54 (1983) 4596–4601.
- [43] S. A. Zenkin, S. B. Mamedov, M. D. Mikhailov, E. Yu. Turkina, I. Yu. Yusupov, Phys. Chem. 23 (1997) 393–399.

- [44] Y. Zha, M. Waldmann, C. B. Arnold, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 1259–1272.
- [45] K. Palka, T. Syrový, S. Schröter, S. Brückner, M. Rothhardt, M. Vlček, *Opt. Mater. Express* 4 (2014) 384–395.
- [46] S. Novak, D. E. Johnston, Ch. Li, W. Deng, K. Richardson, *Thin Solid Films* 588 (2015) 56–60.
- [47] P. Patniak, *A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances*, John Wiley & Sons, (2007).
- [48] A. G. Osborn, D. R. Douslin, *J. Chem. Eng. Data*, 13(4) (1968) 534–537.
- [49] T. A. Guiton, C. G. Pantano, *Chem. Mater.* 1 (1989) 558–563.
- [50] Y. Zou, H. Lin, O. Ogbuu, L. Lin, S. Danto, S. Novak, J. Wilkinson, J. D. Musgraves, K. Richardson, J. Hu, *Opt. Mater. Express* 2 (2012) 1723–1732.
- [51] J. J. Santiago, M. Sano, M. Hamman, N. Chen, *Thin Solid Films* 147 (1987) 275–284.
- [52] N. Sahu, B. Parija, S. Panigrahi, *Indian J. Phys.*, 83 (2009) 493–502.
- [53] S. Slang, *Depozice tenkých vrstev systému As-S metodou spin-coating*, Diplomová práce, Univerzita Pardubice, (2014).
- [54] K. Kozuka, Y. Ishikawa, N. Ashibe, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 31 (2004) 245–248.
- [55] D. P. Birnie, III., *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 1145–1154.
- [56] D. P. Birnie, III., *Langmuir* 29 (2013) 9072–9078.
- [57] L. W. Schwartz, R. V. Roy, 16 (2004) 569–584.
- [58] T. Kohoutek, T. Wagner, J. Orava, M. Krbal, J. Ilavský, Mil. Vlček, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 529–532.
- [59] S. Slang, K. Palka, L. Loghina, A. Kovalskiy, H. Jain, M. Vlček, *J. Non-Cryst. Solids* 426 (2015) 125–131.
- [60] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 17 (1984) 896–903.
- [61] J. M. González-Leal, R. Prieto-Alcón, M. Stuchlík, M. Vlček, S. R. Elliott, E. Márquez, *Opt. Mater.* 27 (2004) 147–154.
- [62] J. Sánchez-González, A. Díaz-Parralejo, A. L. Ortiz, F. Guiberteau, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6013–6017.
- [63] L. Loghina, K. Palka, J. Buzek, S. Slang, M. Vlček, *J. Non-Cryst. Solids* 430 (2015) 21–24.
- [64] D. Quin, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Nature Protocols*, 5.3 (2010) 491–502.
- [65] A. Kovalskiy, J. Cech, M. Vlček, Ch. M. Waits, M. Dubey, W. R. Heffner, H. Jain, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* 8(4) (2009) 043012.

- [66] C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, H. Launois, *Appl. Surf. Sci.* 164 (2000) 111–117.
- [67] N. Pala, M. Karabiyik, *Encyclopedia of Nanotechnology*, Springer Netherlands (2012) 718–740.
- [68] E. Hajto, P. J. S. Ewen, B. Belford, J. Hajto, A. E. Owen, *J. Non-Cryst. Solids* 97&98 (1987) 1191–1194.
- [69] E. Haito, P. J. S. Ewen, B. Belford, A. E. Owen, *Thin Solid Films* 200 (1991) 229–239.
- [70] K. H. Norian, G. C. Chern, I. Lauks, *Thin Solid Films* 129 (1985) 79–80.
- [71] S. Song, J. Dua, C. B. Arnold, *Opt. Express* 18 (2010) 5472–5480.
- [72] Y. Zha, S. Fingerman, S. J. Cantrell, C. B. Arnold, *J. Non-Cryst. Solids* 369 (2013) 11–16.
- [73] G. C. Chern, I. Lauks, K. H. Norian, *Thin Solid Films* 123 (1985) 289–296.
- [74] S. Shtutina, M. Klebanov, V. Lyubin, S. Rosenwaks, V. Volterra, *Thin Solid Films* 261 (1995) 263–265.
- [75] T. Wagner, *J. Optoelectron. Adv. M.* 4 (2002) 717–727.
- [76] M. Shpotyuk, R. Golovchak, A. Kozdras, O. Shpotyuk, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 15 (2010) 012056.
- [77] O. Stenzel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 055312.
- [78] M. Waldman, J. D. Musgraves, K. Richardson, C. B. Arnold, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17848–17852.
- [79] T. Kohoutek, T. Wagner, M. Frumar, A. Chrissanthopoulos, O. Kostadinova, S. N. Yannopoulos, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 063511.
- [80] S. Slang, K. Palka, H. Jain. M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* 457 (2017) 135–140.
- [81] K. Palka, S. Slang, J. Buzek, M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* 447 (2016) 104–109.
- [82] G. A. Burdock, *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, Sixth Edition*, CRC Press, 2010.
- [83] R. J. Nemanich, G. A. N. Connell, T. M. Hayes, R. A. Street, *Phys. Rev. B* 18 (1978) 6900–6914.
- [84] M. Frumar, M. Vlček, Z. Černošek, Z. Polák, T. Wágner, *J. Non-Cryst. Solids* 213&214 (1997) 215–224.
- [85] R. P. Wang, S. J. Madden, C. J. Zha, A. V. Rode, B. Luther-Davies, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 063524.
- [86] L. Strizik, T. Wagner, V. Weissova, J. Oswald, K. Palka, L. Benes, M. Krbal, R. Jambor, C. Koughia, S.O. Kasap, *J. Mater. Chem. C*, 5 (2017) 8489–8497.

- [87] W. W. Flack, D. S. Soong, A. T. Bell, D. W. Hess, *J. Appl. Phys.* 56 (1984) 1199.
- [88] C. J. Lawrence, *Phys. Fluids* 31 (1988) 2786.
- [89] S. Slang, K. Palka, M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* 471 (2017) 415–420.
- [90] R. Ston, M. Vlcek, H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* 236 (2003) 220–225.
- [91] M. Pisarcik, L. Koudelka, *Mater. Chem.* 7 (1982) 499–507.
- [92] R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Veres, A. Stronski, M. Vlcek, *Phys. Status Solidi* 8 (2011) 2705–2708.
- [93] T. Cardinal, K.A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. Le Foulgoc, C. Meneghini, J.F. Viens, A. Villeneuve, *J. Non-Cryst. Solids* 256–257 (1999) 353–360.
- [94] Z. Cernosek, J. Holubova, E. Cernoskova, A. Ruzicka, *J. Non-oxide Glas.* 1 (2009) 38–42.
- [95] F. Daly, C. Brown, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1859–1861.
- [96] J. Tasseva, R. Todorov, T. Babeva, K. Petkov, *J. Opt.* 12 (2010) 065601 (9pp).
- [97] J. Cook, S. Slang, R. Golovchak, H. Jain, M. Vlcek, A. Kovalskiy, *Thin Solid Films* 589 (2015) 642–648.
- [98] F. Daly, C. Brown, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 350.
- [99] S.J. Gilliam, C.N. Merrow, S.J. Kirkby, J.O. Jensen, D. Zeroka, A. Banerjee, *J. Solid State Chem.* 173 (2003) 54–58.
- [100] H. Kim, K.M. Kosuda, R.P. Van Duyne, P.C. Stair, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4820–4844.
- [101] P. Matousek, M. Towrie, A.W. Parker, *J. Raman Spectrosc.* 33 (2002) 238–242.
- [102] J. Bloking, S. Krishnaswami, H. Jain, M. Vlcek, R. Vinci, *Opt. Mater.* 17 (2001) 453–458.
- [103] H. Jain, S. Krishnaswami, A.C. Miller, P. Krecmer, S.R. Elliot, M. Vlcek, *J. Non-Cryst. Solids* 274 (2000) 115–123.
- [104] T. Kohoutek, T. Wagner, J. Orava, M. Krbal, A. Fejfar, T. Mates, S.O. Kasap, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007) 1437–1440
- [105] T. Kohoutek, T. Wagner, M. Vlcek, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2006) 1563–1566.
- [104] X. Han, H. Tao, R. Pan, Y. Lang, C. Shang, X. Xing, Q. Tu, X. Zhao, *Phys. Procedia* 48 (2013) 59–64.
- [105] F. Lin, O. Gulbiten, Z. Yang, L. Calvez, P. Lucas, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 045404.

- [106] R.I. Alekberov, S.I. Mekhtiyeva, G. Isayeva, A. Isayev, *Semiconductors* 48 (2014) 800–803.
- [107] B. C. Walker, R. Agrawal, *Chem. Commun.* 50 (2014) 8331–8334.
- [108] I. Ivan, M. Veres, I. Pocsik, S. Kokeneyesi, *Phys. Status Solidi* 201 (2004) 3193.
- [109] S. Song, N. Carlie, J. Boudies, L. Petit, K. Richardson, C. B. Arnold, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2272–2278.
- [110] S. Novak, L. Scarpantonio, J. Novak, M. D. Pre, A. Martucci, J. D. Musgraves, N. D. McClenaghan, K. Richardson, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 729–738.
- [111] S. Slang, P. Janicek, K. Palka, M. Vlcek, *Opt. Mater. Express* 6 (2016) 1973–1985.
- [112] P. Janicek, S. Slang, K. Palka, M. Vlcek, *Pure Appl. Chem.* 89 (2017) 437–449.
- [113] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24(7) (1935) 636–679.
- [114] P. Taheri, H. Terryn, *J. Mol. Appl. Surf. Sci.* 354 (2015) 242–249.
- [115] G. Shustak, A. J. Domb, D. Mandler, *Langmuir* 20(18) (2004) 7499–7506.
- [116] Y. T. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* 115(10) (1993) 4350–4358.
- [117] H. Behniafar, M. Alimohammadi, K. Malekshahinezhad, *Prog. Org. Coat.* 88 (2015) 150–154.
- [118] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley & Sons (1975).
- [119] Y. Liu, G. J. Zhang, S. Q. Sun, I. Noda, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 52(4) (2010) 631–635.
- [120] Y. K. Choong, J. Lan, H. L. Lee, X. D. Chen, X. G. Wang, Y. P. Yang, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 152 (2016) 34–42.
- [121] K. Tanaka M. Yamaguchi, *J. Non-Cryst. Solids* 227–230 (1998) 757–760.
- [122] H. Guo, H. Tao, Y. Zhai, S. Mao, X. Zhao, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 67(5) (2007) 1351–1356.
- [123] T. Haizheng, Z. Xiujiang, and J. Chengbin, *J. Mol. Struct.* 697(1-3) (2004) 23–27.
- [124] Z. Cernosek, E. Cernoskova, L. Benes, *J. Mol. Struct.* 435(2) (1997) 193–198.
- [125] K. Tanaka, A. Saitoh, N. Terakado, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 2058–2065.
- [126] R. Chauhan, A. K. Srivastava, A. Tripathi, K. K. Srivastava, *Prog. Nat. Sci.* 20 (2010) 54–60.
- [127] Z. Cernosek, E. Cernoskova, L. Benes, *J. Mol. Struct.* 435 (1997) 193–198.
- [128] L. Koudelka, M. Frumar, *J. Non-Cryst. Solids* 41 (1980) 171–178.
- [129] L. Petit, N. Carlie, F. Adamietz, M. Couzi, V. Rodriguez, K.C. Richardson, *Mater. Chem. Phys.* 97 (2006) 64–70.
- [130] R. J. Kaiser, S. Koffel, P. Pichler, A.J. Bauer, B. Amon, L. Frey, H. Ryssel, *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 499–502.

- [131] P. Knotek, M. Kincl, L. Tichy, D. Arsova, Z.G. Ivanova, H. Ticha, *J. Non-Cryst. Solids* 356 (2010) 2850–2857.
- [132] E. Savova, V. Pamukchieva, *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997) 185–188.
- [133] H. Kahnt, A. Feltz, *Thin Solid Films* 98 (1982) 211–214.
- [134] R. Todorov, J. Tasseva, V. Lozanova, A. Lalova, Tz. Iliev, A. Paneva, *Adv. Cond. Matter. Phys.* 2013 (2013) 1–11.
- [135] S. Slang, P. Janicek, K. Palka, L. Loghina, M. Vlcek, *Mater. Chem. Phys.* (2017) Accepted, In Press, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.025