

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Depozice a charakterizace tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se
Jiří Jemelka

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

Bakalářská práce
2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří Jemelka**
Osobní číslo: **C16402**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Depozice a charakterizace tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se**
Zadávající katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o fyzikálně chemických vlastnostech tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se.
2. Připravte tenké vrstvy skla vybraného složení metodou vakuového napařování.
3. Studujte vliv expozice polychromatickým zářením a teploty na fyzikálně chemické vlastnosti tenkých vrstev.
4. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Karel Pálka, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Stanislav Šlang, Ph.D.

Centrum materiálů a nanotechnologií

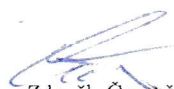
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 12. února 2019

Prohlášení autora

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. 21/2000 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 23.6.2019

Jiří Jemelka

Nejdříve bych rád touto cestou poděkoval Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za zadání a představení zajímavého tématu bakalářské práce a trpělivost při vedení mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Jančálkovi a Ing. Stanislavu Šlangovi Ph.D. za ochotu, rady a pomoc při experimentech.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině za podporu po celou dobu studia.

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá studiem tenkých vrstev chalcogenidového skla složení $As_{28}Se_{72}$. Byly studovány změny optických vlastností, struktury a chemické odolnosti vyvolané teplotami a expozicí polychromatickým zářením.

Klíčová slova

Chalcogenidová skla, tenké vrstvy, fotoindukované a termoindukované jevy

Annotation

This bachelor thesis deals with a study of chalcogenide glass thin films of composition $As_{28}Se_{72}$. Changes in optical properties, structure and chemical resistance induced by annealing and exposure to polychromatic radiation were studied.

Keywords

Chalcogenide glasses, thin films, photoinduced and thermoinduced phenomena

Souhrn

Tato bakalářská práce se zabývá studiem tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$. Objemový vzorek skla byl připraven přímou syntézou z prvků. Z objemového vzorku skla byly metodou vakuového napařování připraveny tenké vrstvy.

Jako první byly zkoumány změny optických vlastností tenkých vrstev vyvolané teplotou blízkou T_g a expozicí polychromatickým zářením. Při teplotě i expozici došlo k mírnému nárůstu indexu lomu. Dále byly zkoumány změny optické šířky zakázaného pásu. Při teplotě ani expozici nedošlo k prokazatelným změnám v optické šířce zakázaného pásu.

Ke zkoumání změn ve struktuře skla byla použita Ramanova spektroskopie. Bylo zjištěno, že vlivem vakuového napařování dochází ke tvorbě selenových kruhů Se_8 . Po teplotě i expozici byly pozorovány další významné změny struktury – rozpad selenových kruhů a včleňování řetězců selenu mezi pyramidální jednotky $\text{AsSe}_{3/2}$. Tyto výrazné změny struktury jsou také příčinou změn optických vlastností a chemické odolnosti.

Chemická odolnost vrstev chalkogenidových skel byla zkoumána pomocí měření kinetiky leptání. U temperovaných tenkých vrstev došlo nárůstu leptacího času oproti čerstvě připraveným tenkým vrstvám, a tedy ke vzrůstu jejich chemické odolnosti. U exponovaných tenkých vrstev došlo k ještě významnějšímu nárůstu leptacího času.

Summary

This bachelor thesis deals with the study of chalcogenide glass thin films of composition $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$. The bulk glass samples were prepared by direct synthesis from elements. Thin films were prepared from the bulk glass sample by vacuum evaporation.

Changes in the optical properties of thin films induced by annealing at temperature close to T_g and exposure to polychromatic radiation were investigated. The refractive index slightly increased during annealing and exposure. Next, changes in the optical band gap were investigated. No provable changes in optical energy band gap were observed neither after annealing nor after exposition.

Raman spectroscopy was used to study changes in glass structure. It was found out that, due to vacuum evaporation, the selenium rings Se_8 were formed. More significant structural changes were observed after annealing and exposure – the breakdown of selenium rings and the incorporation of selenium chains into pyramidal $\text{AsSe}_{3/2}$ units. These significant structural changes are also cause of changes in optical properties and chemical resistance.

The chemical resistance of chalcogenide glass thin films was investigated by etching kinetics. The annealed thin films showed an increase in etching time in comparison with freshly prepared thin films and thus an increase in their chemical resistance. The exposed thin films showed even more significant increase in etching time.

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teoretická část	12
2.1	Vymezení pojmu sklo	12
2.2	Skelný přechod.....	12
2.3	Dělení skel.....	14
2.4	Chalkogenidová skla	14
2.4.1	Prvková skla.....	14
2.4.2	Binární skla	15
2.4.3	Skla systému As-Se	16
2.5	Optické vlastnosti.....	16
2.5.1	Odraz.....	17
2.5.2	Transmise (Průchod) materiálem.....	20
2.5.3	Optika tenkých vrstev	21
2.6	Použití	22
2.7	Příprava tenkých vrstev	22
2.7.1	Vakuové napařování	23
2.7.2	Naprašování	24
2.7.3	Spincoating	25
2.7.4	Chemická depozice par (CVD).....	25
2.8	Fotoindukované změny a jejich využití	25
2.8.1	Klasifikace změn.....	26
2.8.2	Vratné změny	26
2.8.3	Nevratné změny	27
3	Experimentální část.....	28
3.1	Příprava vzorků	28

3.1.1	Příprava objemového skla.....	28
3.1.2	Příprava tenkých vrstev	28
3.1.3	Temperace vzorků.....	28
3.1.4	Expozice vzorků polychromatickým zářením a UV zářením.....	28
3.2	Měření připravených vzorků	29
3.2.1	Měření transmisních spekter	29
3.2.2	Měření Ramanových spekter	29
3.2.3	Měření kinetiky leptání	29
4	Výsledky a Diskuze	30
4.1	Studium optických vlastností skel.....	30
4.2	Studium struktury skel a jejich foto a termo indukovaných změn.....	33
4.2.1	Ramanova spektrometrie	33
4.2.2	Studium kinetiky leptání	35
5	Závěr	37
6	Citovaná literatura.....	39

1 Úvod

Sklo bylo používáno po velkou část lidské historie až dodnes. Pravděpodobně nejstarší skleněné výrobky pochází z 3. tisíciletí př.n.l. z Mezopotámie a jedná se převážně o ozdobné předměty. Nejstarší nalezené nádoby ze skla byly vyráběny metodou ovinování hliněného jádra skleněnými vlákny až o 1900 let později. Velkého pokroku ve výrobě skla dosáhli starověcí Římané, kteří jako první vyráběli kvalitní průhledné sklo různých barev. Kolem roku 40 př.n.l. byla na pobřeží Palestiny vynalezena sklářská píšťala a začalo se vyrábět foukané sklo. Tato technika se rychle rozšířila a byla velmi populární zejména v Itálii. Techniky výroby různých druhů skla se neustále vylepšují a vyvíjejí. Nové druhy skel jako jsou halogenidová, kovová a chalkogenidová jsou v současné době předmětem výzkumů. V této práci se budu zabývat chalkogenidovými skly, jejich přípravou, vlastnostmi a možným využitím [1].

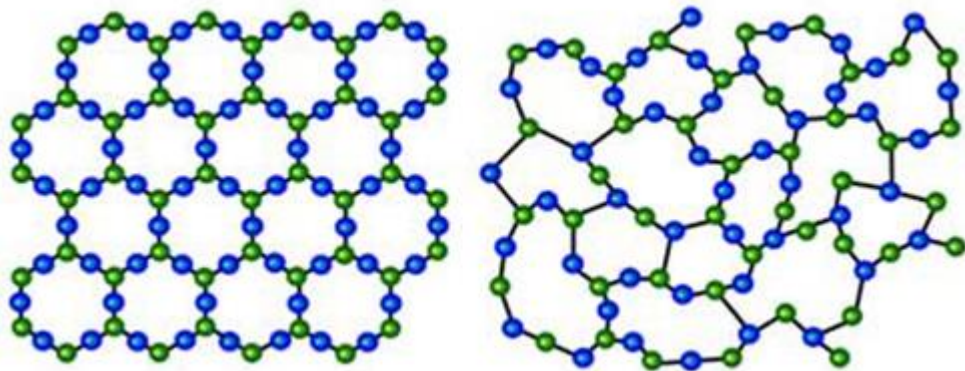
Prvním vyrobeným chalkogenidovým sklem byl amorfní As_2S_3 . Byl vyroben v 50. letech 20. století a díky dobré propustnosti pro střední infračervené záření se rychle začal používat pro výrobu optických prvků a odstartoval vývoj chalkogenidových skel. V následujících dekádách se vyvinula další složení obsahující selen a tellur, která byla použitelná i pro vzdálené infračervené záření a dodnes se komerčně používají [2, 3].

Hlavní výhodou chalkogenidových skel je široká oblast složení, ve kterých mohou být připraveny v amorfním stavu. Díky tomu lze změnou složení nastavit v určitém rozsahu celou řadu jejich fyzikálních a chemických vlastností jako jsou optická propustnost, index lomu, fotocitlivost, teplota skelné transformace nebo chemická odolnost [4].

2 Teoretická část

2.1 Vymezení pojmu sklo

Pevné látky dělíme na krystalické a amorfní. Krystalické látky mají atomy uspořádané do pravidelných periodicky se opakujících struktur. Amorfní látky mají zachováno uspořádání na krátkou vzdálenost (vazby mezi jednotlivými atomy), ale v uspořádání na dlouhou vzdálenost je pravidelnost mřížky porušena změnou délky vazeb a vazebných úhlů (viz Obrázek 1). U amorfních látek nelze přesně stanovit teplotu tání, protože během zahřívání snižují svou viskozitu postupně. Amorfní látky jsou izotropní – mají ve všech směrech stejné vlastnosti, na rozdíl od monokrystalických látek, kde vlastnosti jsou směrově závislé. Sklo lze definovat jako takovou amorfní látku, kterou lze připravit ochlazením taveniny. Tato definice odpovídá převládajícímu způsobu výroby skel. Alternativně lze sklo definovat jako látku, která při zahřívání vykazuje skelný přechod [4, 5].



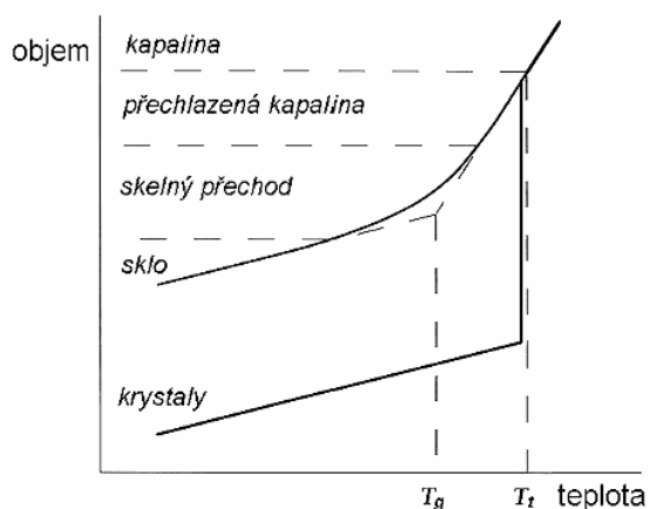
Obrázek 1 - Srovnání krystalické (nalevo) a amorfní struktury (napravo) As₂S₃ [6].

2.2 Skelný přechod

Skelná transformace je postupný a vratný přechod v amorfních materiálech mezi pevným stavem a viskózním (a zároveň tvárným) stavem. Díky tomuto jevu je možné sklo odlévat, vyfukovat, vytahovat z něj vlákna a jinak tvarovat. Skelná transformace se však nevyskytuje jen u anorganických látek, ale i v organických amorfních polymerních látkách. Aby však k této transformaci došlo, je nutné vyhnout se krystalizaci, ke které dochází nad teplotou skelného přechodu. Nejpoužívanější způsob, jak se krystalizaci vyhnout je prudké ochlazení taveniny, která tak přejde do stavu podchlazené taveniny – skla [7].

Na Obrázku 2 vidíme že, při krystalizaci dochází ke skokové změně objemu. Některé taveniny mohou však pod teplotou tání (T_i), přecházet do stavu podchlazené taveniny. V oblasti

podchlazené taveniny se snižující se teplotou zvolna klesá objem a zároveň roste viskozita. Po dosažení hranice mezi kapalným a pevným stavem (viskozita přesahuje 10^{12} Pa·s) vzniká na horní křivce zaoblený lom, který označujeme jako skelný přechod. Skelnému přechodu odpovídá určitý teplotní interval, jehož pomyslný střed označujeme jako teplotu skelné transformace T_g . Protože hodnota T_g výrazně závisí na rychlosti chlazení taveniny, bývá často vztažena k rychlosti $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ [7].



Obrázek 2 – Změny objemu při ochlazování taveniny [7].

Sklo si lze představit jako taveninu, která je natolik viskózní, že se nám jeví jako pevná látka. Při dostatečné rychlosti chlazení ($10^{12} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) je teoreticky možné, připravit sklo z jakékoli taveniny. Nejvyšší v praxi dosažitelná rychlost se však pohybuje kolem $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Tato rychlost umožňuje připravit skla z tavenin kovů [7].

Zkoumání a pochopení vlastností amorfních látek je mnohem obtížnější než u krystalických látek. U krystalických látek nám stačí zkoumat skupinu několika atomů, která tvoří základní jednotku a ve struktuře se opakuje. S ní pak můžeme srovnávat makroskopické vlastnosti. U amorfních látek nelze nalézt takovou základní jednotku, a proto musíme uvažovat celou strukturu mřížky, kterou tvoří přibližně 10^{22-23} atomů v jednom krychlovém centimetru. Takové uvažování je reálně nemožné. Pro přiblížení se využívají hlavně počítačové simulace, které jsou však velmi komplikované [5].

2.3 Dělení skel

„Skla můžeme třídit na základě několika kritérií. Základními kategoriemi jsou skla anorganická a organická (např. PMMA-plexisklo). Anorganická skla lze dále rozdělit na oxidová a neoxidová“ [7].

Oxidová skla jsou tvořena jedním nebo více sklotvornými oxidy, musí však mít definován hlavní sklotvorný oxid. Dle hlavního sklotvorného oxidu lze rozlišit skla na silikátová (SiO_2), borátová (B_2O_3) a fosfátová (P_2O_5). Mnoho skel využívá různé kombinace oxidů pro dosažení potřebných vlastností, například borosilikátová skla dobře odolávají teplotním šokům. Do oxidových skel se kromě sklotvorných oxidů dále přidávají také oxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které slouží jako modifikátory [7].

Neoxidová skla dělíme na kovová (amorfní kovy), halogenidová (především fluoridová) a chalkogenidová. Produkce těchto skel je mnohem menší než u oxidových, mají však speciální vlastnosti a použití. V této práci se však budu zabývat pouze chalkogenidovými skly.

2.4 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou neoxidová skla obsahující jeden nebo více prvků 16. skupiny, kromě kyslíku. Podle této skupiny prvků také získala svůj název. Složení chalkogenidových skel je různé, ale vždy obsahuje alespoň jeden prvek ze skupiny chalkogenů tzn. síru (S), selen (Se) nebo tellur (Te). Další složku tvoří nejčastěji arsen (As) a/nebo germanium (Ge), méně často také antimon (Sb), bismut (Bi), indium (In), galium (Ga), fosfor (P) a další prvky. Chalkogenidová skla lze dělit podle mnoha kritérií. Podle složení lze chalkogenidová skla rozdělit na jednosložková (prvková), dvousložková (binární) a vícesložková. Podle přítomného chalkogenu na sulfidová, selenidová a telluridová nebo podle stechiometrie na stechiometrická (As_2S_3 , GeS_2) a nestechiometrická (As-Se, Ge-As-Se) [4, 5].

2.4.1 Prvková skla

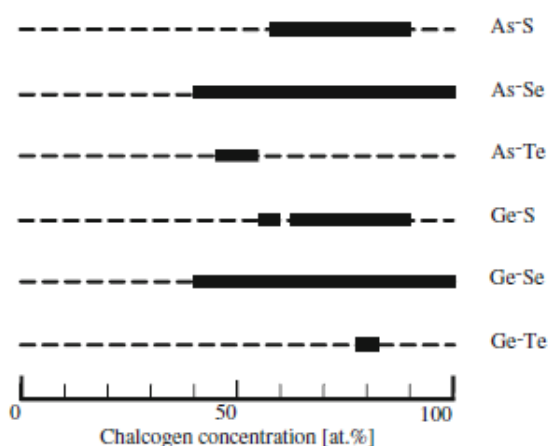
Nelze však vytvořit sklo zcela libovolného složení. Ani samostatné chalkogeny netvoří skla vždy. Síra tvoří skla pouze při velmi rychlém ochlazení a lze je připravit například vakuovým napařováním na chlazené substráty nebo prudkým ochlazením taveniny o teplotě $160\text{ }^\circ\text{C}$ na teplotu alespoň $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Jediným chalkogenem, který tvoří poměrně stabilní skla i za pokojové teploty je selen. Selenová skla jsou tvořena převážně zapletenými řetězci selenu mohou se zde však vyskytovat i kruhy Se_8 . Ovšem i tato skla po několika měsících za laboratorních podmínek

postupně zkrystalizují. Tellur už patří mezi polokovy a díky svým kovovým vazbám tvoří skla velmi obtížně. Díky tomu jsou studie čistě tellurových skel velmi omezené [5].

2.4.2 Binární skla

Ve dvousložkových systémech je oblast sklotvornosti ovlivňována především chalkogenem. Obecně lze říci, že selenidová skla mají nejširší oblast sklotvornosti díky kovalentnímu charakteru vazeb a podobnému poloměru Se, As a Ge. Naopak telluridová skla mají velmi omezenou oblast sklotvornosti díky velkému atomovému poloměru telluru a kovovému charakteru jeho vazeb. Síra tvoří skla v širokém rozsahu koncentrací díky kovalentním vazbám, ale díky rozdílu atomových poloměrů není tato oblast sklotvornosti tak široká jako u selenidových skel. Tyto oblasti sklotvornosti jsou přibližné, protože konkrétní rozsahy koncentrací závisí na rychlosti chladnutí taveniny [5].

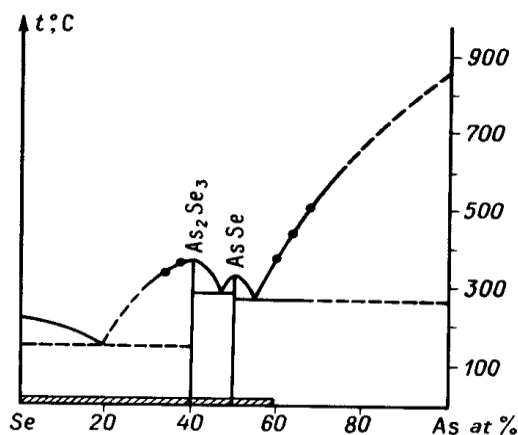
Oblast sklotvornosti (viz Obrázek 3) je ovlivněna i druhým přítomným prvkem, i když ne tak výrazně. Při srovnání arsenových a germaniových skel zjistíme, že germaniová skla se tvoří obtížněji a jsou méně stabilní než arsenová. To pravděpodobně souvisí s rozdílným průměrným koordinačním číslem, které je u arsenových skel rovno 2,4 a zpravidla označuje stabilní skla a u germaniových 2,67. Dalším možným vysvětlením může být existence dvou krystalických forem germania, které mají buď vrstevnatou strukturu nebo prostorovou. Díky tomu jsou vlastnosti germaniových skel výrazně závislé na podmínkách přípravy [5].



Obrázek 3 – Oblast sklotvornosti vybraných binárních systémů [5].

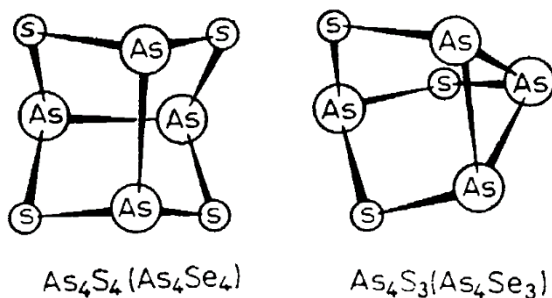
2.4.3 Skla systému As-Se

V systému As-Se lze získat skla složení od 40 % selenu až po čistý selen [8]. Skla lze snadno připravit z čistých prvků v celé oblasti sklotvornosti (Obrázek 4 – vyšrafovaný úsek složení).



Obrázek 4 - Fázový diagram As-Se [8].

Struktura skel systému As-Se je obvykle tvořena převážně polymerní sítí pyramidálních jednotek $AsSe_{3/2}$. Skla bohatá na arsen (např. As_4Se_3) obsahují značný podíl arsenových klastrů As_4Se_4 a As_4Se_3 (viz Obrázek 5). Tyto klastry jsou náhodně rozmístěny v celé struktuře skla. Naopak ve sklech bohatých na selen nacházíme převážně pyramidy $AsSe_{3/2}$, doprovázené buď selenovými řetězci (Se-Se-Se) nebo selenovými kruhy (Se_8) [8, 9].



Obrázek 5 - Struktura klastrů bohatých na arsen [10].

2.5 Optické vlastnosti

Interakce pevných látek s elektromagnetickým zářením může být rozčleněna do několika obecných jevů. Nejjednodušší dělení je na:

- 1) Reflektivita (odraz)
- 2) Absorpce (pohlcení)
- 3) Transmisi (průchod) materiálem

Když paprsek záření dopadne na optické rozhraní (např. mezi sklem a okolním vzduchem) je část záření odražena a část prochází prostředím (a případně je částečně absorbována) až dorazí ke druhé straně média. Zde může být opět odraženo nebo prochází skrz. Celková intenzita záření se nemění a je vždy součtem intenzit jednotlivých jevů. U některých skel lze dosáhnout účinkem záření i dalších, méně častých jevů jako jsou luminiscence, fotoelektrické jevy a fotochemické jevy. U chalcogenidových skel jsou významné především fotochemické jevy, kterým se budu věnovat v následujících kapitolách. [11]

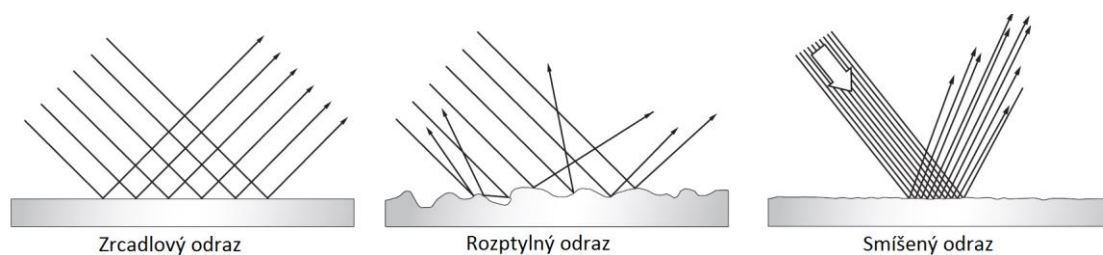
2.5.1 Odraz

Dopadá-li paprsek elektromagnetického záření z prostředí opticky řidšího (vzduch) na rozhraní oddělující jej od prostředí opticky hustějšího dělí se na dva paprsky. První se odráží do opticky řidšího prostředí a dle zákona odrazu se odráží pod stejným úhlem jako byl úhel dopadu.:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \quad (1),$$

kde α_1 je úhel dopadajícího paprsku a α_2 je úhel odraženého paprsku.

Existují dva hlavní druhy odrazů. Dosud jsme předpokládali, že všechna optická rozhraní jsou dokonale rovinná a opticky hladká. Odraz na takovém rozhraní odpovídá zákonům o odrazu a označujeme jej jako zrcadlový. Naproti tomu odraz na drsném povrchu skla, kde jsou všechny nerovnosti rovnoměrně uspořádány dochází k rozptylnému odrazu (viz Obrázek 6). Obvykle se na celkovém odrazu podílí různou mírou oba zmíněné druhy odrazů a takový odraz označujeme jako smíšený [12, 13].



Obrázek 6 – Druhy odrazů [12].

Reflektivita

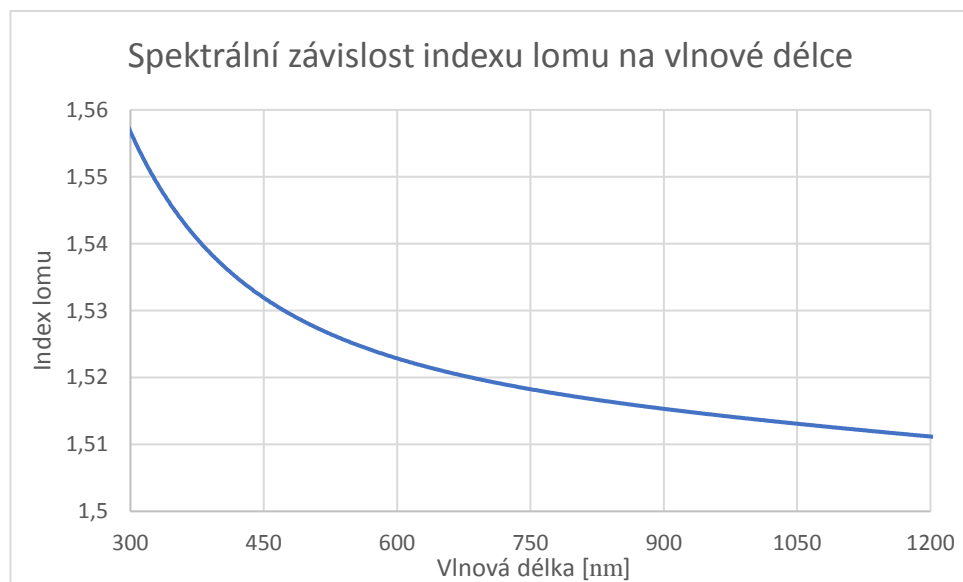
Míra zastoupení jednotlivých odrazů je různá a závisí na optické kvalitě povrchu. Míru odrazivosti popisuje reflektivita (R), která je definována jako poměr intenzity odraženého paprsku ku intenzitě dopadajícího paprsku. Pro neabsorbující vzorky a paprsek kolmý na rozhraní ji lze určit ze vzorce:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (2),$$

kde n_0 je index lomu okolního prostředí a n_1 index lomu materiálu [12, 13].

Index lomu

Index lomu je definován jako podíl rychlosti záření ve vakuu a fázové rychlosti v prostředí. Index lomu závisí na konkrétní vlnové délce záření. Tento jev je způsoben disperzí záření v optickém prostředí. Rychlost záření v prostředí není konstantní, ale je závislá na frekvenci (vlnové délce) záření. Díky tomuto jevu lze rozkládat bílé světlo na optických hranolech a mřížkách. Závislost indexu lomu na vlnové délce lze popsat např. empirickou Sellmeierovou rovnicí, jejíž konstanty jsou pro mnoho běžných materiálů k dispozici (například na [14]). Jak můžeme vidět na Obrázku 7, hodnoty indexu lomu klesají s rostoucí vlnovou délkou λ [15].



Obrázek 7 - Spektrální závislost indexu lomu pro sodno-draselné okenní sklo (složení 73 % SiO_2 , 14 % Na_2O , 9 % K_2O a 4 % MgO) [14].

Index lomu v chalkogenidových sklech

Index lomu chalkogenidových skel závisí nejen na konkrétním složení, ale také na uspořádání jednotlivých strukturních jednotek – struktuře. Strukturu skel lze popsat modelem molekulárních klastrů – stabilních strukturních jednotek, které jsou ve skle přítomny. Jsou to například pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$ nebo tetraedry $\text{GeS}_{4/2}$. Podle stechiometrie skla se mohou klastry buď spojovat řetězci chalkogenů nebo vznikat smíšené klastry obohacené o některou složku. Tyto strukturní jednotky se mohou měnit v závislosti na rychlosti chladnutí taveniny při přípravě, vystavení teplotám blízkým T_g nebo vhodnému záření (například elektromagnetickému, elektronovému atd.). Index lomu chalkogenidových skel závisí nejen na

složení skla, ale i na metodě přípravy. Nejnižší je u sulfidových skel a se zvyšujícím se obsahem selenu a telluru roste. [4, 13]

a) Absorpce

K absorpci dochází během šíření záření prostředím. Atom nebo molekula může pohlcovat pouze ty fotony, jejichž energie se rovná rozdílu energetických hladin. U molekul můžeme tyto energetické hladiny rozdělit do tří skupin:

- Energetické hladiny elektronů
- Energetické hladiny vibračního pohybu

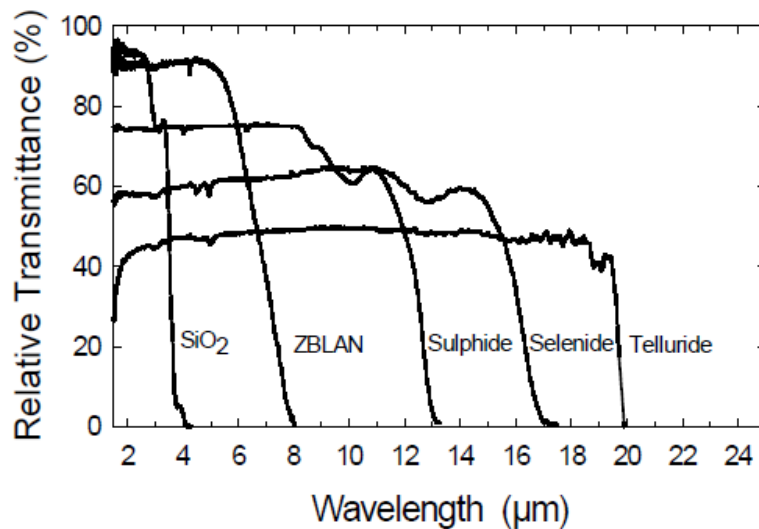
Přechody elektronů se projevují absorpcí ve viditelné a ultrafialové oblasti spektra. Vibrační přechody se projevují ve střední infračervené oblasti. Rozdíl energetických hladin elektronů je dán polohou dvou hlavních energetických pásů – valenčním a vodivostním. Tyto pásy jsou od sebe odděleny pásem zakázaných energií. Šířka zakázaného pásu je jednou z veličin, kterou u skel určujeme. [13]

Šířka zakázaného pásu

Šířka zakázaného pásu (E_g) je energie, kterou musí elektron překonat, aby došlo k přeskoku z valenčního do vodivostního pásu a zároveň nejnižší energie záření, která tento přeskok umožní. Záření o takové energii je absorbováno a určuje polohu krátkovlnné absorpční hrany [13, 16].

Absorpční hrany

Absorpční hrana je oblast spektra, kde dochází k náhlému nárůstu absorpce. U krátkovlnné absorpční hrany je tento nárůst způsoben tím, že energie záření dosáhne energie potřebné k elektronovému přeskoku z valenčního do vodivostního pásu. V oblasti delších vlnových délek je propustnost omezena dlouhovlnnou absorpční hranou. U dlouhovlnné absorpční hrany je nárůst absorpce způsoben vibračními módy atomů. Poloha absorpčních hran se mění podle složení a struktury skla. S rostoucím obsahem selenu a telluru se absorpční hrany posouvají směrem k delším vlnovým délkám (viz Obrázek 8). Optická propustnost je nejvyšší mezi absorpčními hranami, kde je omezována pouze rozptylem záření. Oblast mezi dvěma absorpčními hranami označujeme jako okno propustnosti. [4]



Obrázek 8 – Srovnání dlouhovlnných absorpčních hran různých skel (ZBLAN – fluoridová skla) [17].

Vyjádření absorpce

Absorpční koeficient (α)

Je definován jako zlomek absorbované intenzity na jednotku délky média. Stejně jako index lomu je závislý na konkrétní vlnové délce záření. V oblasti okna propustnosti je absorpční koeficient roven nule. Dle Lambert-Beerova zákona lze pokles intenzity záření určit jako:

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot d} \quad (3),$$

kde I je pokles intenzity záření, I_0 je původní intenzita záření, α je absorpční koeficient a d je tloušťka vzorku [11].

Absorbance (A)

Další možností, jak vyjádřit míru absorpce je absorbance. Za předpokladu, že nedochází k odrazu, je veškeré záření buď absorbováno ve skle nebo jím prochází. Absorbance je definována jako záporný dekadický logaritmus poměru intenzity prošlého záření (I) ku původní intenzitě záření (I_0) [11]:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = -\log T \quad (4).$$

2.5.2 Transmise (Průchod) materiálem

Transmittance (T)

Veškeré záření, které se neodrazí ani na jednom rozhraní a není absorbováno prochází skrz materiál. Intenzitu procházejícího záření lze vyjádřit pomocí transmittance. Transmittance je podobně jako reflektivita poměrem intenzity prošlého záření ku původní intenzitě záření.:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (5).$$

Pro ideální vzorky platí, že součet intenzit odraženého, absorbovaného a prošlého záření je roven intenzitě původního paprsku [11, 12].

2.5.3 Optika tenkých vrstev

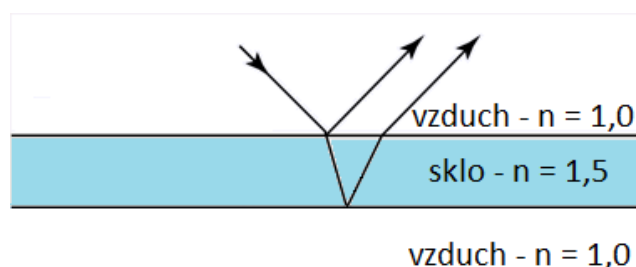
Tenká vrstva může být připravena buď přímo ze substrátu, nebo může být připravena z jiného materiálu a na substrát pouze nanесena. Vlastnosti tenkých vrstev jsou silně závislé na složení a na metodě přípravy. Podstatným rozdílem v optických vlastnostech mezi objemovým sklem a tenkou vrstvou je možná přítomnost interference na tenkých vrstvách, která vzniká v důsledku srovnatelné tloušťky vrstvy s vlnovou délkou [18].

Interference

Interferenci nazýváme skládání elektromagnetických vlnění. K interferenci dochází při odrazu či průchodu světla na tenkých vrstvách a lze je pozorovat například na mýdlových bublinách. Při interferenci dochází ke skládání paprsku odraženého od horního rozhraní a paprsku odraženého od dolního rozhraní tenké vrstvy (viz Obrázek 9). Aby byla interference pozorovatelná je nutné, aby vlnění byla koherentní, tzn. taková vlnění, která mají stejnou frekvenci (vlnovou délku). Při interferenci dochází ke dvěma extrémům. Prvním je interferenční maximum v transmisním spektru (konstruktivní interference), pro které platí:

$$2nd = k\lambda \quad (6),$$

kde k je řád maxima λ vlnová délka záření, d tloušťka vrstvy a n index lomu vrstvy. Konstruktivní interference vzniká v případě, že k nabývá celočíselné hodnoty, při destruktivní interferenci pak poločíselné hodnoty [19].



Obrázek 9 – Schéma vzniku interference na tenké vrstvě.

2.6 Použití

Chalkogenidová skla lze využít v několika formách. Jsou to především:

- Objemové sklo
- Optická vlákna
- Tenké vrstvy

Prvním komerčně využitým chalkogenidovým sklem byl amorfní As_2S_3 . Objemové sklo tohoto složení se využívalo na výrobu optických komponentů pro střední oblast IČ. V následujících dvou dekadách byla zkoumána další složení obsahující také selen a tellur. Tato složení jsou použitelná i pro vzdálenou oblast IČ a využívají se dodnes. Například infračervené záření lidského těla se nachází v oblasti 8-12 μm . To odpovídá oblasti, ve které lze použít skla složení selen-tellur pro termokamery [3, 5].

Od 80. let je zkoumána také možnost výroby infračervených optických vláken z chalkogenidových skel. Tato vlákna mají velmi nízké ztráty a jsou vhodná nízkooenergetické přenosy. Infračervená chalkogenidová vlákna našly uplatnění v biodetekčních experimentech a mohla by najít uplatnění také v mikrochirurgii pro vedení paprsku CO_2 laseru [3, 5].

Velmi slibným materiálem pro budoucí použití jsou také tenké vrstvy chalkogenidových skel. Ty by mohly najít využití v integrované optice jako mikročočky, optické filtry nebo difrakční mřížky. Díky široké skupině fotoindukovaných jevů a jevů vyvolaných elektronovým paprskem můžeme vytvářet jak dvourozměrné, tak třírozměrné struktury jako jsou difrakční mřížky nebo vlnovody. Chalkogenidová skla by také mohla nahradit drahou germaniovou optiku v infračervených kamerách. V současné době jsou využívány chalkogenidové vrstvy v optických mediích jako jsou CD a DVD, kde laser mění fázi chalkogenidové vrstvy z krystalické na amorfní. Pracuje se na aplikaci stejné metody pro paměti se změnou fáze (PRAM), které by mohly v rychlosti překonat současné flash paměti [3, 16].

2.7 Příprava tenkých vrstev

Existuje několik různých metod přípravy tenkých vrstev. Nejčastěji je dělíme na metody přípravy z roztoku a metody přípravy z plynné fáze. V případě přípravy z roztoku jsou to zejména metody sol-gel a spincoating. Používanější jsou však metody přípravy tenkých vrstev z plynné fáze. Mezi tyto metody patří například vakuové napařování, napařování, chemická

depozice par a další. Metody volíme dle složení skla a požadavků na kvalitu a tloušťku vrstvy pro námi zvolené použití. Jednotlivé metody se liší kvalitou vrstev, možnostmi regulace tloušťky, rychlostí přípravy, použitelností pro různá složení a cenou. Nejpoužívanějšími metodami jak v praxi, tak ve výzkumu jsou vakuové napařování, napařování, spincoating a chemická depozice par [16, 20].

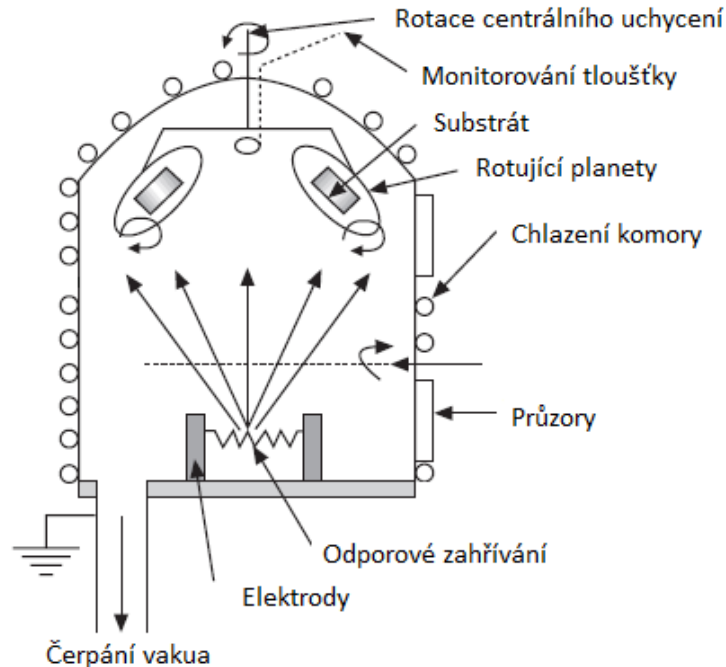
2.7.1 Vakuové napařování

Vakuové napařování je nejjednodušší metodou přípravy tenkých vrstev z par. Vakuové napařování bylo po několika předchozích dekád nejčastější a nejpoblíbenější metodou přípravy tenkých vrstev. V současné době je vakuové napařování částečně nahrazováno modernějšími a univerzálnějšími technikami jako je napařování nebo chemická depozice par (CVD). Vakuové napařování je však stále široce používáno díky nízké ceně (ve srovnání s napařováním a CVD), jednoduchosti, reprodukovatelnosti a schopnosti depozice na velkou plochu substrátu [21].

Schéma vakuové napařovačky můžeme vidět na Obrázku 10. Navážka objemového skla (nebo jiného materiálu ze kterého připravujeme vrstvu) se vloží do molybdenové lodičky. Lodička se umístí mezi dvě elektrody. Napařování musí probíhat za vysokého vakua (nejméně 10^{-3} Pa), aby byla zajištěna dostatečná volná dráha částic. Substráty jsou umístěné na systému rotujících planet, aby byl zajištěna co nejvyšší homogenita tloušťky vrstvy. Rychlost napařování je řízena velikostí proudu procházejícího elektrodami. Tloušťku vrstvy a rychlost napařování lze sledovat např. měřícím krystalem, jehož rezonanční frekvence se mění v závislosti na tloušťce vrstvy (zvýšení hmotnosti krystalu). Odpařovaný materiál nasedá na rotující substráty a tvoří tenkou vrstvu. Vakuovým napařováním lze připravit vrstvy libovolné tloušťky od několika nanometrů do několika mikrometrů. Touto metodou lze připravit vrstvu nejen z chalkogenidových skel, ale z jakéhokoli materiálu, pokud nemá příliš vysokou teplotu varu [16, 20, 21].

V uvedeném příkladu je k odpařování materiálu využito odporového ohřevu. K ohřevu však může být využito také laseru nebo elektronového děla. Jednou z nevýhod vakuového napařování je možnost vzniku nehomogenit ve vrstvách kvůli rozdílné teplotě varu složek skla. V případě vysokého rozdílu teplot tání hrozí, že se níževroucí složka bude odpařovat přednostně a ve vrstvě bude vznikat gradient složení. Jednou z možností, jak této situaci předejít je flash napařování. Jedná se o variantu vakuového napařování, kdy je objemový vzorek skla

upuštěn na již zahřátý předmět (například lodička, vlákno nebo ampule) a mžikově odpařen. Tato metoda je však složitější na konstrukci, protože je nutné do napařovačky přidat systém dávkování skla [21].



Obrázek 10 – Schéma vakuové napařovačky (upraveno z [21]).

2.7.2 Naprašování

Je další metodou přípravy tenkých vrstev, která využívá vakuum. Spočívá v bombardování terčik energetickými částicemi, které vede k erozi materiálu. Energetické částice vznikají ionizací zředěného plynu. K erozi může docházet jak po atomech, tak po jednotlivých klastrech atomů. Odprášený materiál nasedá na substrát a tvoří tenkou vrstvu. Nejjednodušší provedení této metody spočívá v zavedení záporného náboje na povrch terčiku z napařovaného materiálu, ten poté přitahuje kationty z plazmy. Nevýhodou této možnosti je omezené použití, protože funguje jen pro vodivé terčiky. Další možností je použití radiofrekvenčního zdroje, díky kterému lze napařovat i polovodivé a nevodivé materiály. Pokud potřebujeme opravdu přesnou regulaci depozice vrstvy, lze využít také iontového paprsku. Ten funguje podobně jako první metoda, ale využívá vlastní zdroj iontů. Naprašování je drahá metoda, ale má řadu výhod. Vrstvy připravené touto metodou mají stejné složení jako terčik, na rozdíl vakuového napařování, kde může v důsledku různých teplot tání složek dojít k nehomogenitám. Další výhodou je přesná regulace tloušťky vrstvy a její stejnoměrnost dokonce i na nerovných substrátech [16, 20].

2.7.3 Spincoating

Tato metoda spočívá v přípravě tenké vrstvy z roztoku chalkogenidového skla. Navážka skla se nejprve rozdrtí a rozpustí ve vhodném rozpouštědle. Nejčastěji se používají organické aminy (butylamin) nebo jejich směsi s dalšími rozpouštědly (10 % methanolu v propylaminu). Po rozpuštění se roztok nanese na rotující substrát a odstředivou silou se rovnoměrně rozptýlí po vzorku. Pro některá skla je nutné použít ochranu atmosféru, kvůli možné oxidaci, avšak existují i skla která jsou oxidaci odolná a lze je připravit na vzduchu. Rozpouštědlo musí být dostatečně těkavé, aby se během rotace stihlo odpařit a nekontaminovalo vzniklou vrstvu. Hlavní nevýhodou této metody je omezená možnost regulace tloušťky vrstvy a zbytky organických rozpouštědel ve struktuře vrstvy. Tloušťka vrstvy se dá ovlivnit koncentrací roztoku a rychlostí rotace substrátu [20, 22].

2.7.4 Chemická depozice par (CVD)

Chemická depozice par je často používanou metodou přípravy tenkých vrstev v polovodičovém průmyslu. Je velmi přesná a lze ji použít pro depozici velmi tenkých (až atomárních) a velmi kvalitních vrstev. Princip spočívá v reakci sloučenin v plynné fázi (někdy zředěné inertem) na povrchu substrátu, kde postupně vytváří vrstvu. Díky tomu je tato metoda schopna pokrýt rovnoměrně i nerovné substráty. Lze použít různé reakce, jak slučovací, tak i rozkladné. Nejjednodušší a nejpoužívanější je pyrolýza. Pyrolýzou lze připravit například tenké vrstvy křemíku ze silanu nebo niklu z tetrakarbonylu niklu. Dalšími používanými reakcemi jsou redukce, oxidace, nitridace nebo karbidizace [20].

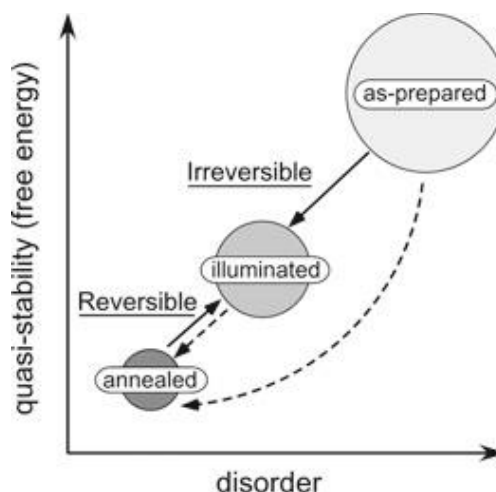
2.8 Fotoindukované změny a jejich využití

U chalkogenidových skel byla pozorována široká škála fotoindukovaných změn, od přeskupení vazeb projevujících se posunem absorpčních hran (fototmavnutí a fotosvětlení) po významné rekonfigurace atomů a molekul způsobující výrazné fyzikální a chemické změny (např. fotokrystalizace). Fotoindukované změny jsou u chalkogenidových skel zkoumány přibližně od roku 1970. Spouštěčem tohoto výzkumu byl Ovshinského objev fototermální fázové změny, která je dnes využívána v DVD. Chalkogenidová skla díky své absenci uspořádání na dlouhou vzdálenost nachází v nerovnovázném, a tedy nestabilním stavu. Díky tomu může být jejich struktura a vazby změněny. Nejvíce zkoumány jsou změny způsobené viditelným a ultrafialovým zářením. Pro mikrostrukturování skel mají velký význam změny způsobené

elektronovým svazkem. Studie dalších typů záření jako jsou rentgenové, gama nebo neutronové záření jsou spíše výjimečné a v této práci se jim nebude věnována pozornost [2, 5, 23].

2.8.1 Klasifikace změn

Je známa celá řada různých fotoindukovaných jevů pozorovaných v chalkogenidových sklech, při vystavení vzorků světelnému nebo jinému záření. Tyto změny lze rozdělit dle reverzibility na vratné a nevratné. Vratné se po zahřátí na teplotu blízkou teplotě T_g částečně nebo zcela vrací do původního stavu. Vratné změny nejčastěji pozorujeme u dobře vytemperovaných vrstev, nebo u objemových skel připravených chlazením taveniny. Na druhou stranu nevratné strukturální změny jsou obvykle pozorovány ve čerstvě připravených tenkých vrstvách připravených vakuovým napařováním a nevratné fyzikálně chemické změny jsou pozorovatelné bez ohledu na teplotu. Vztah mezi vratnými a nevratnými změnami je naznačen na Obrázku 11 [23].



Obrázek 11 – Schéma vztahu mezi vratnými a nevratnými změnami [5].

2.8.2 Vratné změny

Foto-polymerace

Při přípravě tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených metodou vakuového napařování obsahují čerstvě napařené vrstvy molekulové útvary vyskytující se v odpařovaném materiálu. Složení tenké vrstvy se proto výrazně liší od objemového skla. Tyto molekulové útvary (např. klastry As_4Se_4) jsou včleněny do amorfni struktury materiálu a lze je identifikovat např. pomocí Ramanovy spektroskopie. Při vystavení záření poté dochází k praskání homopolárních vazeb a začleňování rozpadlých atomů do amorfni struktury – polymeraci. Známým příkladem takto citlivého skla je amorfni As_2Se_3 . Foto-tmavnutí však neprobíhá v krystalickém As_2Se_3 , což dokazuje, že tyto změny jsou unikátní pro amorfni látky. Tyto

změny struktury jsou často doprovázeny posunem absorpční hrany (foto-tmavnutí/světlení) a změnou chemické odolnosti. Tyto změny jsou částečně vratné a lze je zvrátit zahřátím na teplotu blízkou T_g . Změny se mohou vrátit zcela do původního stavu nebo jen částečně, záleží na použité teplotě [5, 23].

2.8.3 Nevratné změny

Foto-krystalizace

Foto-krystalizace je dlouho známým jevem v amorfních látkách a byla poprvé pozorována již v roce 1968 u amorfního selenu. Jak jsem již uvedl dříve, napařené vrstvy amorfního selenu po několika měsících samy zkrystalizují. V roce 1968 bylo zjištěno že vystavením těchto amorfních vrstev záření Hg-výbojky se růst krystalů výrazně urychlí. Zároveň bylo zjištěno, že při teplotách nižších než 50 °C krystalizace neprobíhá, takže je zářením pouze podporována nikoli však vyvolána. Podobné jevy lze pozorovat i u jiných materiálů. Například byla pozorována foto-krystalizace u arseno-selenidových a germanio-selenidových skel. U krystalického sulfidu arsenitého byl pozorován opačný jev a to foto-amorfizace při vystavení vzorků záření kryptonového laseru. [5, 23].

Foto-rozpouštění kovů, foto-dopování

Obvyklý vzorek používaný ke studiu foto-rozpouštění se skládá z tenké vrstvy chalkogenidového skla o tloušťce 100-1000 nm na níž je nanesena vrstva kovu o tloušťce 10-50 nm. Vystavení takového vzorku světelnému záření (o energii převyšující E_g), ať už ze strany chalkogenidové vrstvy nebo kovové vrstvy způsobuje rozpouštění této vrstvy do amorfní vrstvy chalkogenidu a migraci v ní. Většina studií byla provedena na systémech As-S a Ge-Se, nicméně je pravděpodobné, že se tento jev vyskytuje u většiny amorfních chalkogenidů ať už ve formě čerstvě připravených vrstev, temperovaných vrstev nebo objemových vzorků skla. Nejčastěji používané kovy pro tyto pokusy jsou měď a stříbro, jev byl však pozorován také u zlata a předpokládá se u india a thalia. Vrstva kovu nemusí nutně být napařená, pro její vytvoření stačí vzorek na chvíli ponořit do roztoku stříbrné soli a vrstva se sama zformuje. Lze použít roztoky různých solí například halogenidů, nitridů nebo selenidů. Tento jev byl intenzivně studován kvůli možnému využití v litografii s vysokým rozlišením [23].

3 Experimentální část

3.1 Příprava vzorků

3.1.1 Příprava objemového skla

Vzorek objemového skla byl připraven přímou syntézou z prvků. Prvky v polovodičové čistotě byly naváženy s přesností na 0,1 mg do křemenné ampule. Ampule byla následně evakuována a zatavena. Syntéza probíhala v trubkové peci po dobu 24 hodin za teploty 500 °C a následným zvýšením teploty na 900 °C na dobu 8 hodin. Homogenizace směsi byla zajištěna kýváním pece. Po ukončení syntézy byla ampule prudce ochlazena ve vodní lázni, rozbita a vzorek objemového skla mechanicky vybrán.

3.1.2 Příprava tenkých vrstev

Nejprve byly připraveny substráty pro tenké vrstvy. Pro tento účel byla použita podložní mikroskopová skla, která byly důkladně očištěna saponátem, omyta vodou a izopropanolem a rychle usušena v odstředivce. Jako výchozí materiál byl použit vzorek objemového skla. Navážka 0,51 g objemového skla o složení $As_{28}Se_{72}$ byla vložena do odporově zahříváné molybdenové lodičky ve vakuové napařovačce (Tesla UP 858). Substráty byly umístěny na systém planetárně rotujících planet, které zaručují rovnoměrnost tloušťky vrstvy. Byly připraveny vrstvy o tloušťce 600 nm rychlostí 1 nm/s. Po napaření vrstvy byly vzorky za nepřístupu světla vytaženy a uloženy do neprůhledné krabičky, aby se zabránilo fotoindukovaným jevům způsobeným denním světlem.

3.1.3 Temperace vzorků

Vzorky byly vloženy do neprůhledné hliníkové cely, která byla následně naplněna argonem, aby se předešlo možné oxidaci vzorků. Vzorky byly temperovány po dobu jedné hodiny na teplotu 100 °C na temperačním stolku. Tato teplota byla zvolena jako dostatečně blízká k teplotě skelné transformace 115-120 °C [22].

3.1.4 Expozice vzorků polychromatickým zářením a UV zářením

Vzorky byly vloženy do průhledné cely z plexiskla naplněné argonem, kvůli možné oxidaci nebo fotooxidaci. Pro expozici polychromatickým zářením byla použita halogenová lampa s infračerveným filtrem, aby se zabránilo zkreslení experimentu ohříváním vrstvy. Expozice probíhala po dobu jedné hodiny. Předpokládáme, že za dobu jedné hodiny vzorek dosáhne saturace fotoindukovaných změn a jeho stav se již dále nemění. Jako zdroj UV záření byla

použita UV lampa se zářením o vlnové délce 365 nm. Expozice probíhala opět po dobu jedné hodiny do úplné saturace.

3.2 Měření připravených vzorků

3.2.1 Měření transmisních spekter

Pro studium optických vlastností byla využita transmisní spektra. K jejich měření jsme použily dvou paprskový spektrometr Shimadzu UV3600. Pro naše měření byl použit rozsah 190-2000 nm. Spektra byla změřena vždy pro 3 vzorky od každého druhu (čerstvě připravené, temperované a exponované). Transmisní spektra byla vyhodnocena pomocí metody popsané v [24]. Tato metoda je založená na proložení experimentálních dat matematickým modelem transmisního spektra. Na základě získané spektrální závislosti indexu lomu a hodnotě tloušťky tenké vrstvy je následně vypočtena hodnota optické šířky zakázaného pásu dle Tauc. Výsledné hodnoty od vzorků se stejnou historií byly zprůměrovány a byla určena směrodatná odchylka.

3.2.2 Měření Ramanových spekter

K měření Ramanových spekter byl použit FT-IR spektrometr IFS 55 od firmy Bruker s Ramanovským nástavcem FRA 106. K excitaci byl použit Nd:YAG laser s vlnovou délkou 1064 nm, jehož energie je ve srovnání s E_g studovaných vzorků nízká, takže se nemusíme obávat fotoindukovaných změn. Pomocí tohoto přístroje byla změřena spektra jak tenkých vrstev, tak i objemového vzorku skla.

3.2.3 Měření kinetiky leptání

Chemická odolnost tenkých vrstev byla studována v lázni 1% ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Úbytek tloušťky vrstvy byl sledován in situ na aparatuře skládající se ze spektrometru (EPP 2000 Stellar net), kyvety s leptaným vzorkem. Rychlost leptání byla vyhodnocena z transmisních spekter měřených v intervalu 100 ms. Při sledování úbytku tloušťky využíváme interferenčních jevů. Pokud budeme sledovat jednu konkrétní vlnovou délku, pozorujeme že intenzita procházejícího světla periodicky kolísá. V maximech tloušťka odpovídá podmínce pro konstruktivní interferenci $2 \cdot n \cdot \Delta d = \Delta k \cdot \lambda$ a v minimech podmínce pro destruktivní interferenci $2 \cdot n \cdot \Delta d = (2\Delta k + 1) \cdot \lambda / 2$, kde λ je vlnovou délkou zvoleného záření. Pro zjednodušení je výhodné tuto délku zvolit jako maximum nebo minimum ve spektru, abychom začali měření v extrému. Během jedné periody kolísání je odleptána část vrstvy odpovídající $1/k_{\max}$ celkové tloušťky neboli d/k_{\max} . Na základě těchto skutečností můžeme přesně sledovat průběh měření a jeho rychlost [25].

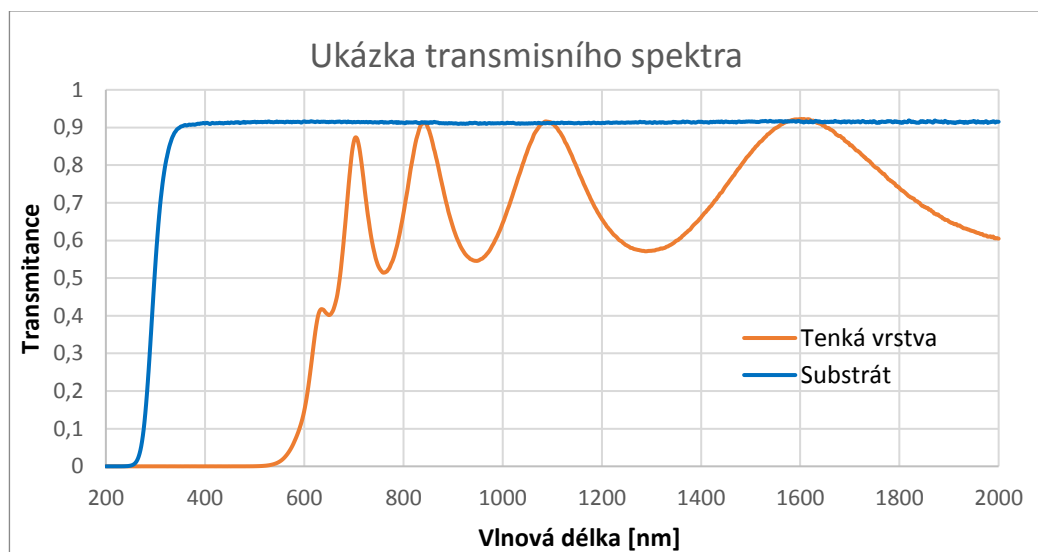
4 Výsledky a Diskuze

Tato bakalářská práce se zabývá studiem vlastností chalkogenidových skel složení $As_{28}Se_{72}$ a jejich fotoindukovaných a termoindukovaných změn. Pro tyto účely byly připraveny tři sady vzorků tenkých vrstev – čerstvě připravené, temperované a exponované vrstvy. Byly studovány optické vlastnosti pomocí transmisní spektrometrie (index lomu a E_g) a struktura pomocí Ramanovy spektroskopie. Dále byla studována chemická odolnost leptáním v roztoku ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Do této sady experimentů byl přidán ještě čtvrtý vzorek – vrstva exponovaná pomocí UV záření.

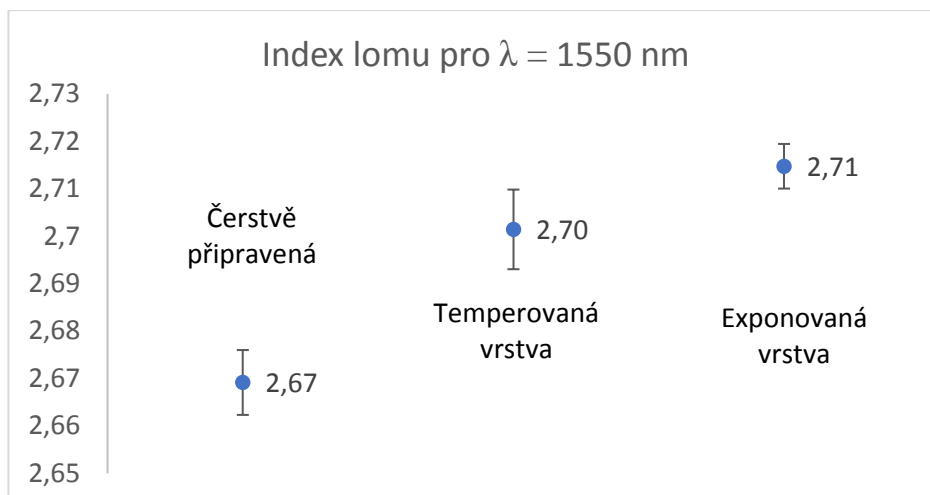
4.1 Studium optických vlastností skel

Index lomu

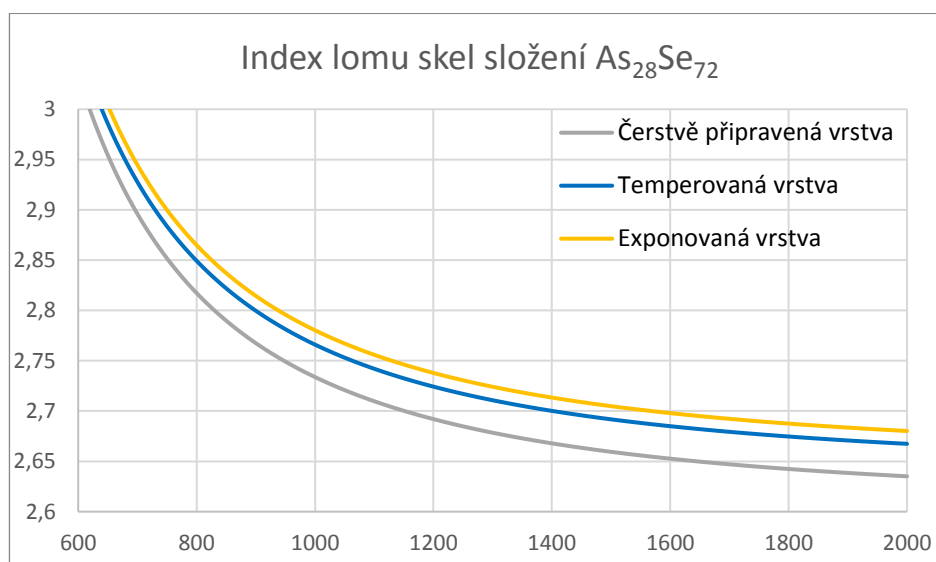
Nejprve byl studován index lomu tenkých vrstev. Z transmisních spekter jednotlivých vzorků (viz Graf 1) byl vyhodnocen průměrný index lomu čerstvě připravené tenké vrstvy při $\lambda = 1550$ nm, $n = 2,67$. Po hodinové temperaci došlo k mírnému nárůstu indexu lomu na $n = 2,70$. Po hodinové expozici halogenovou lampou došlo opět k mírnému nárůstu indexu lomu na hodnotu $n = 2,71$. Naměřené hodnoty i se směrodatnými odchylkami jsou graficky znázorněny v Grafu 2. Uvedené hodnoty jsou pro vlnovou délku 1550 nm. Index lomu je závislý na vlnové délce. Změnu indexu lomu v širším spektrálním rozsahu můžeme vidět na Grafu 3. Z naměřených dat lze vyvodit, že vakuově napařené tenké vrstvy složení $As_{28}Se_{72}$ vykazuje pouze mírný nárůst indexu lomu vlivem teploty a expozice polychromatickým zářením.



Graf 1 – Transmisní spektrum čerstvě připravené tenké vrstvy chalkogenidového skla složení $As_{28}Se_{72}$ a substrátu.



Graf 2 – Vypočtené hodnoty indexu lomu čerstvě připravené, temperované a exponované tenké vrstvy složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$.

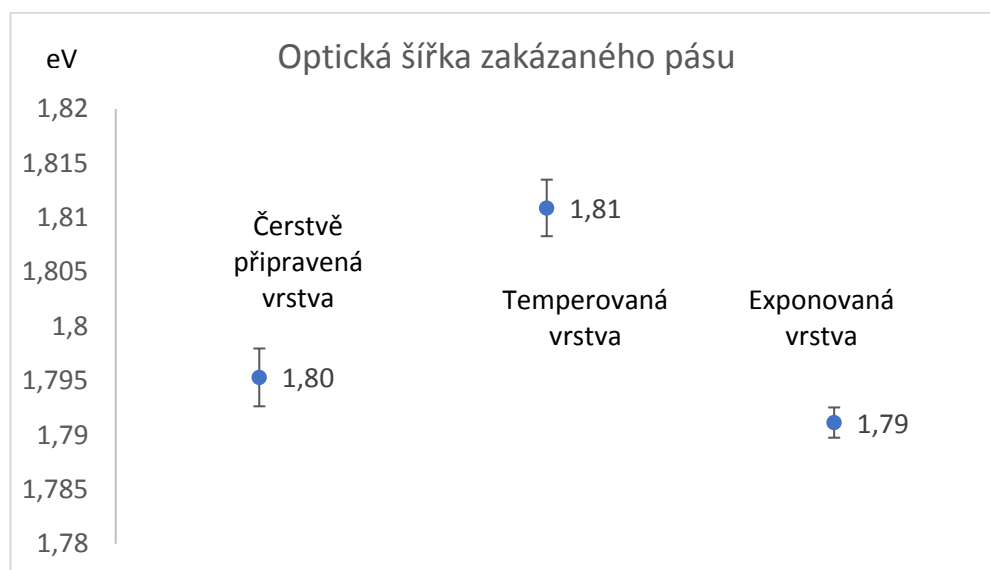


Graf 3 – Spektrální závislost změn indexu lomu čerstvě připravené, temperované a exponované tenké vrstvy složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$.

Optická šířka zakázaného pásu (E_g^{opt})

Další studovanou veličinou byla optická šířka zakázaného pásu. Pro čerstvě připravenou tenkou vrstvu byla naměřena průměrná hodnota $E_g^{\text{opt}} = 1,80 \text{ eV}$. Po hodinové temperaci tenké vrstvy došlo k mírnému nárůstu na $E_g^{\text{opt}} = 1,81 \text{ eV}$. Po hodinové expozici halogenovou lampou došlo k mírnému poklesu na hodnotu $E_g^{\text{opt}} = 1,79 \text{ eV}$. Naměřené hodnoty i se směrodatnými odchylkami jsou také graficky znázorněny v Grafu 4. Při temperaci a expozici dochází pouze k nepatrným změnám E_g^{opt} , které jsou na úrovni přesnosti použité metody jejich stanovení.

Vzorky nevykazují žádné změny šířky zakázaného pásu prokazatelně vyvolané expozicí nebo teplotou.



Graf 4 – Vypočtené hodnoty E_g^{opt} se směrodatnými odchylkami čerstvě připravené, temperované a exponované tenké vrstvy složení $As_{28}Se_{72}$.

4.2 Studium struktury skel a jejich foto a termo indukovaných změn

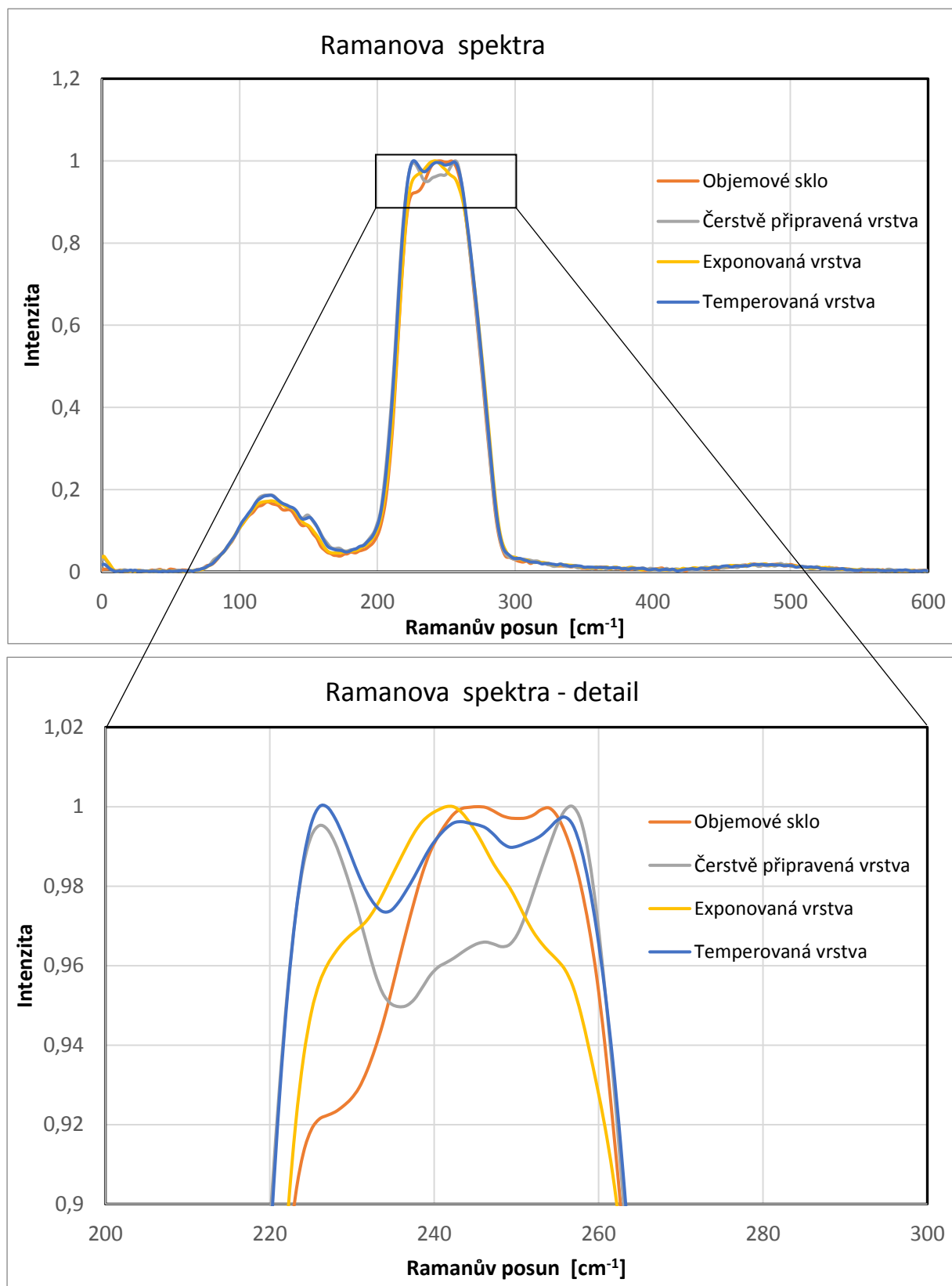
4.2.1 Ramanova spektrometrie

Naměřená Ramanova spektra výchozího objemového skla, čerstvě připravené, temperované a exponované tenké vrstvy složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$ byla normalizována podle nejintenzivnějšího pásu. Nejintenzivnější pásy v Ramanových spektrech studovaných vzorků se nachází mezi 210 a 270 cm^{-1} .

Nejvýraznější pásy u objemového skla jsou 243 cm^{-1} a 254 cm^{-1} . Pás 243 cm^{-1} odpovídá arsenovým pyramidám $\text{AsSe}_{3/2}$ propojeným selenovými řetězci [26]. Může odpovídat také klastrům As_4Se_3 , ale vzhledem k velké nadstechometrii selenu ve studovaných vzorcích nejsou tyto struktury ve zkoumaném složení pravděpodobné. Pás 253 cm^{-1} odpovídá selenovým kruhům Se_8 , které se ve vzorcích s nadstechometrií selenu vyskytují velmi často [9].

U čerstvě připravených vrstev jsou dominantní dva pásy 227 cm^{-1} a 254 cm^{-1} . Pás 227 cm^{-1} odpovídá polymerní struktuře pyramid $\text{AsSe}_{3/2}$ [9]. Tyto struktury jsou nejběžnější ve stechiometrických sklech a sklech bohatých na arsen. U temperovaných vrstev jsou pásy při 227 cm^{-1} , 243 cm^{-1} a 254 cm^{-1} stejně intenzivní. U exponovaných vrstev je výrazně dominantní pás 243 cm^{-1} který odpovídá arsenovým pyramidám spojeným selenovými řetězci.

Z naměřených dat vyplývá, že při napařování dochází k rozpadu selenových řetězců spojujících pyramidu $\text{AsSe}_{3/2}$ v objemovém skle a v čerstvě připravených tenkých vrstvách vznikají selenové kruhy a polymerní struktura $\text{AsSe}_{3/2}$. Díky tepelné energii získané při temperaci získají struktury dostatek energie, aby mohly zaujmout stabilnější polohy. Díky tomu se rozpadají selenové kruhy a vznikající řetězce selenu se včleňují do struktury pyramid mezi atomy arsenu. Tím vzniká polymerní struktura arsenových pyramid propojených selenovými řetězci. Po hodinové expozici dochází k výrazným změnám struktury stejně jako u temperovaných tenkých vrstev. V exponovaných vrstvách výrazně převládá struktura arsenových pyramid spojených selenovými řetězci. Tyto výrazné změny struktury jsou také příčinou změn optických vlastností a chemické odolnosti.



Graf 5 – Ramanova spektra tenkých vrstev a výchozího objemového skla složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$.

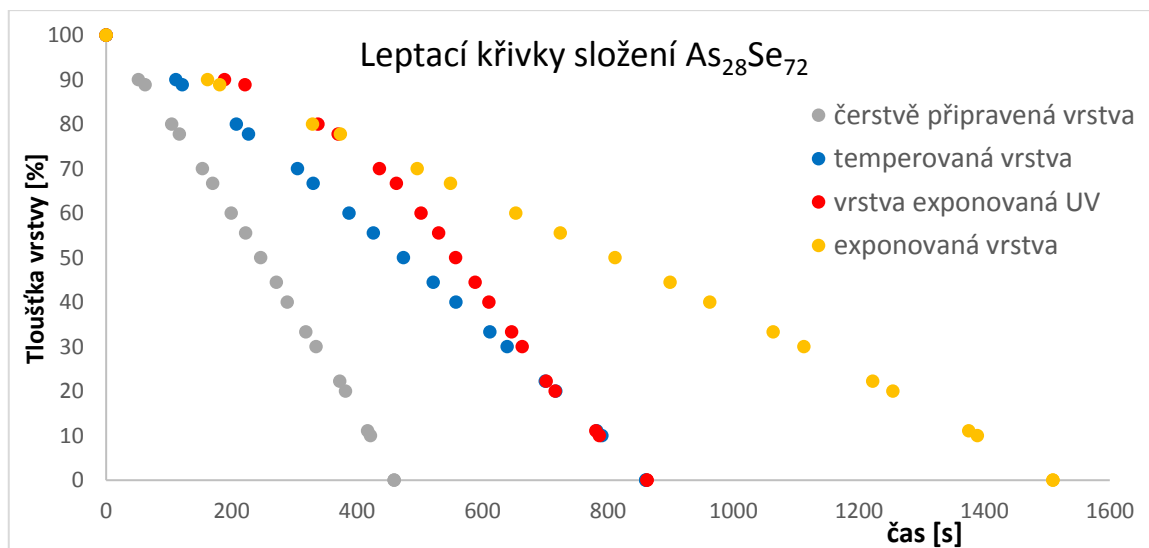
4.2.2 Studium kinetiky leptání

Pro leptání tenkých vrstev byla zvolena koncentrace 1 % ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Vrstvy měly tloušťku 600 nm. Při této koncentraci proběhlo odleptání čerstvě připravené vrstvy za 459 s, průměrnou rychlostí 1,3 nm/s. U temperované vrstvy byla naměřen čas leptání 860 s při průměrné rychlosti leptání 0,7 nm/s. To naznačuje vyšší chemickou odolnost temperované vrstvy, která je pravděpodobně způsobena včleňováním řetězců selenu mezi pyramidy $\text{AsSe}_{3/2}$. U vrstvy exponované polychromatickým zářením byl naměřen čas leptání 1509 s při průměrné rychlosti leptání 0,4 nm/s. Delší doba leptání odpovídá výraznějším strukturálním změnám a tím i větší stabilitě vrstvy, což je v dobré shodě se zjištěnými strukturálními změnami z Ramanovy spektroskopie. Selektivita leptání (podíl doby leptání exponované či temperované vrstvy ku době leptání čerstvě připravené tenké vrstvy) temperované vrstvy je rovna 1,87 a exponované vrstvy je rovna 3,29. To znamená, že čerstvě připravená vrstva se leptá 1,87krát rychleji než temperovaná a 3,29krát rychleji než exponovaná. Naměřená data jsou prezentována také v Tabulce 1.

	Čerstvě připravená TV	Temperovaná TV	Exponovaná TV
Čas leptání [s]	459	860	1509
Rychlost leptání [nm/s]	1,31	0,70	0,40
Selektivita	1,00	1,87	3,29

Tabulka 1 – Naměřené hodnoty leptacích časů, rychlostí leptání a selektivity čerstvě připravené, temperované a exponované tenké vrstvy složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$.

U vrstvy exponované pomocí UV záření je na leptací křivce patrný zlom v rychlosti leptání. UV záření má vysokou energii, ale výrazně se absorbuje ve vrstvě. V důsledku toho byla exponována pouze svrchní část vrstvy o tloušťce přibližně 120 nm. Díky tomu se svrchní část leptala stejně pomalu jako v případě exponované vrstvy a poté došlo k výraznému nárůstu rychlosti, na úroveň odpovídající rychlosti leptání čerstvě připravené vrstvy. Leptací křivky jednotlivých vzorků můžeme vidět v Grafu 6.



Graf 6 – Leptací křivky čerstvě připravené, temperované a exponované tenké vrstvy složení $As_{28}Se_{72}$.

5 Závěr

Tato bakalářská práce se zabývá studiem tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$. Objemový vzorek skla byl připraven přímou syntézou z prvků. Syntéza probíhala v evakuované křemenné ampuli umístěné v trubkové peci. Připravený vzorek objemového skla, byl poté použit na přípravu tenkých vrstev metodou vakuového napařování. Připravené vrstvy měly tloušťku 600 nm. Za účelem zkoumání termoindukovaných a fotoindukovaných jevů byla část připravených vrstev vytemperována na 100 °C po dobu jedné hodiny a další část byla exponována halogenovou lampou taktéž po dobu jedné hodiny. Jeden vzorek, určený pro studium kinetiky leptání, byl exponován UV zářením o vlnové délce 365 nm.

Jako první byly zkoumány změny optických vlastností. U čerstvě připravených vrstev byl změřen index lomu 2,67 při vlnové délce 1550 nm. Při temperaci i expozici došlo k mírnému nárůstu indexu lomu, v případě temperaci na hodnotu 2,70 a v případě expozice na hodnotu 2,71. Dále byly zkoumány změny optické šířky zakázaného pásu. Při temperaci ani expozici nedošlo k prokazatelným změnám v optické šířce zakázaného pásu.

K pozorování změn ve struktuře skla byla použita Ramanova spektroskopie. Bylo zjištěno, že u vzorku objemového skla převažuje polymerní struktura arsenových pyramid spojených řetězci selenu a selenových kruhů. Vlivem napařování dochází ke změně struktury. U výsledné čerstvě připravené tenké vrstvy převažuje polymerní struktura pyramid $\text{AsSe}_{3/2}$, doprovázená selenovými kruhy. Při temperaci dochází k úbytku selenových kruhů a pyramid $\text{AsSe}_{3/2}$ a dochází ke vzniku arsenových pyramid spojených řetězci selenu. V případě expozice dochází k výrazné změně struktury a převládá polymerní struktura arsenových pyramid spojených řetězci selenu. Tyto výrazné změny struktury jsou také příčinou změn optických vlastností a chemické odolnosti.

Chemická odolnost vrstev chalkogenidového skla byla zkoumána pomocí měření kinetiky leptání. Vrstvy byly leptány v 1% roztoku ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Čerstvě připravená tenká vrstva byla zcela odleptána za 459 s, rychlostí 1,31 nm/s. U temperovaných vrstev došlo nárůstu leptacího času na 860 s a poklesu rychlosti na 0,7 nm/s. U exponovaných vrstev došlo k výraznějšímu nárůstu leptacího času na 1509 s a rychlost leptání klesla na 0,4 nm/s. Chemická odolnost tenkých vrstev složení $\text{As}_{28}\text{Se}_{72}$ se tedy výrazně zvyšuje jak

temperací, tak i expozicí. Selektivita leptání temperované oproti čerstvě napařené vrstvě je rovna 1,87 a oproti exponované oproti čerstvě napařené vrstvě je rovna 3,29. U vrstvy exponované UV zářením došlo k výraznému nárůstu v rychlosti leptání v průběhu samotného leptání. Tento jev je způsoben nízkou penetrační hloubkou UV záření, což způsobilo, že svrchní část vrstvy o tloušťce přibližně 120 nm byla exponována a leptala se pomalu, zatímco spodní část vrstvy zůstala neexponována a leptala se rychleji.

6 Citovaná literatura

1. **Vondruška V.** *Sklářství*. Praha : Grada Publishing a.s., 2002.
2. **Tanaka, K.** Photo-Induced Phenomena in Amorphous Semiconductors. *Springer Series in Solid State Sciences*. 1981, Sv. 25.
3. **Seddon A.B.** Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 184, 1995, 44-50.
4. **Šesták J., Strnad Z., Tříška A. a kolektiv.** *Speciální technologie a materiály*. Praha : Academia, 1993.
5. **Tanaka K., Shimakawa K.** *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. New York : Springer, 2011.
6. **Niklasson A.G.** Disordered materials. *Budapest Neutron Centre*. [Online] 26. 05 2019. <https://www.bnc.hu/?q=node/24>.
7. **Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.** *Úvod do studia materiálů*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005.
8. **Borisova Z.U.** *Glassy semiconductors*. New York : Plenum Press, 1981.
9. **Kovanda V., Vlček M., Jain H.** Structure of As–Se and As–P–Se glasses studied. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 326&327, 2003, Sv. 88-92.
10. **Feltz A.** *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. Weinheim : Wiley, 1993.
11. **Fox M.** *Optical Properties of Solids*. Sheffield : Clarendon Press Oxford, 2010.
12. **Hecht E.** *Optics*. Global Edition : Pearson Education, 2017.
13. **Fanderlík I.** *Optické vlastnosti skel*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, 1979.
14. **Polyanskiy M.** Refractive index database. [Online] [Citace: 10. 06 2019.] <https://refractiveindex.info/>.
15. **Paschotta, R.** RP Photonics Encyclopedia. [Online] [Citace: 30. Duben 2019.] https://www.rp-photonics.com/refractive_index.html.

16. **Mehta N.** Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 65., 2006, 777-786.
17. **Aggarwal I. D., Sanghera J. S.** Development and applications of chalcogenide glass optical fibers at NRL. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 665 - 678, 2002, Sv. 3, 4.
18. **Ohring M.** Why are thin films different from bulk? *SPIE*. 1994, Sv. 2114.
19. **Tarábek P., Červinková P. a kolektiv.** *Odmaturuj z fyziky*. Brno : Didaktis, 2006.
20. **Singh K., Dwivedi D. K.** Chalcogenide glass: Fabrication techniques properties and applications. *Ferroelectrics*. 2017, Sv. 520, 256–273.
21. **Adam J.L., Zhang X.** *Chalcogenide glasses - Preparation, properties and application*. Oxford : Woodhead Publishing, 2014.
22. **Šlang S., Pálka K., Janíček P., Grinco M., Vlček M.** Solution processed As₃₀Se₇₀ chalcogenide glass thin films with specular optical quality. *Optical Materials Express*. 959, 2018, Sv. 8, 4.
23. **Owen A.E., Firth A.P., Ewen P.J.S.** Photo-induced structural and physico-chemical changes in amorphous chalcogenide semiconductors. *Philosophical Magazine B* . 3, 1985, Sv. 52, 347-362.
24. **Pálka K., Šlang S., Bůžek J., Vlček M.** Selective etching of spin-coated and thermally evaporated As₃₀S₄₅Se₂₅ thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016, Sv. 447, 104-109.
25. **Pálka K.** *Mikrostrukturování tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 2013. Disertační práce.
26. **Golovchak R.** Long-term physical ageing in As–Se glasses with. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008, Sv. 20, 24.