

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Bc. Tomáš Škop

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE

Modifikace složení tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S
připravených metodou spin-coating úpravou složení výchozího roztoku

Tomáš Škop

Diplomová práce

2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Škop**
Osobní číslo: **C21518**
Studijní program: **N0531A130031 Materiálové inženýrství**
Téma práce: **Modifikace složení tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S připravených metodou spin-coating úpravou složení výchozího roztoku**
Téma práce anglicky: **Compositional modification of As-S chalcogenide glass thin films deposited by spin-coating by alternation of source solution composition**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o chalkogenidových sklech systému As-S připravených roztokovou cestou.
2. Připravte výchozí roztok skla o složení $As_{30}S_{70}$ z objemového skla téhož i odlišných složení.
3. Připravte tenké vrstvy chalkogenidového skla o složení $As_{30}S_{70}$ pomocí metody spin-coating ze studovaných roztoků.
4. Studujte vliv metody přípravy výchozích roztoků skla na optické vlastnosti a strukturu připravených vrstev.
5. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání diplomové práce: **24. února 2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **5. května 2023**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 28. února 2023

Prohlašuji:

Práci s názvem Modifikace složení tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As- S připravených metodou spin-coating úpravou složení výchozího roztoku 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 4. 2024

Bc. Tomáš Škop

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce panu Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost, trpělivost a cenné připomínky, které mi při vypracování diplomové práce poskytl. Také bych chtěl poděkovat Centru materiálů a nanotechnologií v Pardubicích (CEMNA Tu) za možnost provedení některých měření. Poděkování patří také mé rodině a přátelům za jejich trpělivost a podporu během celého studia.

ANOTACE

Tato diplomová práce se zabývá studiem vlastností tenkých vrstev chalkogenidových skel o složení $As_{30}S_{70}$ připravených metodou spin-coating. Tenké vrstvy o složení $As_{30}S_{70}$ byly připraveny z výchozích objemových skel různých složení. Poté byl studován vliv různých postupů přípravy roztoků na změny optických vlastností, struktury a chemické odolnosti tenkých vrstev.

KLÍČOVÁ SLOVA

Chalkogenidová skla, tenké vrstvy, spin-coating

TITLE

Compositional modification of As-S chalcogenide glass thin films deposited by spin-coating by alternation of source solution composition

ANNOTATION

This diploma thesis deals with a study of chalcogenide glass thin films of composition $As_{30}S_{70}$ prepared by the spin-coating method. The thin films of composition $As_{30}S_{70}$ were prepared from different source bulk glasses and sulfur. The influence of different solution preparation procedures on optical properties, structure and chemical resistance was studied.

KEYWORDS

Chalcogenide glasses, thin films, spin-coating

Souhrn

Tato diplomová práce se zabývá studiem modifikací složení tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S připravených metodou spin-coating úpravou složení výchozích roztoků. Cílem bylo porovnat vliv metody přípravy výchozích roztoků skel na změny optických vlastností a strukturu, a také kinetiku leptání tenkých vrstev. Studována byla objemová skla, roztoky a tenké vrstvy systému As-S o složení $As_{20}S_{80}$, $As_{30}S_{70}$ a $As_{40}S_{60}$. Především byl sledován vliv metody přípravy roztoků u tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$, které byly připraveny jak dopováním komerčně dostupného skla složení $As_{40}S_{60}$ elementární sírou, kdy ke smíchání došlo současně nebo později, tak smícháním dvou různých výchozích objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. Všechny připravené tenké vrstvy byly po depozici temperovány při teplotě 60 – 150 °C.

Struktura objemových skel, roztoků a tenkých vrstev byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. V naměřených Ramanových spektrech byly pozorovány odlišnosti v intenzitě pásů. Nejdříve byly studovány Ramanova spektra výchozích roztoků připravených z objemových skel stejného složení, poté byla studována struktura tenkých vrstev. Oproti roztokům se ve struktuře tenkých vrstev vyskytovaly alkyl amoniové arsen sulfidické soli. Tyto soli přiřazujeme k obsahu organických reziduí, které se vyskytují ve strukturách tenkých vrstev systému As-S rozpuštěných v butylaminu, přičemž obsah těchto solí lze snížit temperací. Při studiu tenkých vrstev bylo také zjištěno, že na strukturu tenkých vrstev má významný vliv postup přípravy, jelikož výsledná struktura tenkých vrstev se lišila. Respektive při nižších teplotách temperace se struktura tenkých vrstev stejného složení podobala spíše výchozím složkám, kdežto s narůstající teplotou temperace se struktura postupně blížila struktuře objemového skla téhož složení.

Z naměřených transmisních spekter z UV/Vis/NIR spektrofotometru byly vyhodnoceny indexy lomů, E_g^{opt} a tloušťky tenkých vrstev. Vliv na výsledky měření měla opět teplota temperace. Bylo pozorováno, že s narůstající teplotou temperace docházelo ke zvýšení indexu lomu, k poklesu optické šířky zakázaného pásu, a také k poklesu tloušťky tenkých vrstev. I přes to, že výchozí roztoky složení $As_{30}S_{70}$ pro přípravu tenkých vrstev byly připraveny různými způsoby, tak u vytemperovaných tenkých vrstev na teplotu 150 °C bylo dosaženo téměř stejných optických vlastností. Dále byla studována rychlost leptání tenkých vrstev, která byla značně ovlivněna složením a strukturou skel. I na odolnost studovaných tenkých vrstev má výrazný vliv teplota temperace, kdy s narůstající teplotou temperace roste odolnost tenkých vrstev.

Summary

This diploma thesis deals with the study of compositional modifications of thin films of chalcogenide glasses of the As-S system prepared by the spin-coating method by adjusting the composition of the initial solutions. The aim was to compare the influence of the method of preparation of the initial glass solutions on changes in optical properties and structure, and also the etching kinetics of thin films. Bulk glasses, solutions and thin films of the As-S system with the composition $As_{20}S_{80}$, $As_{30}S_{70}$ and $As_{40}S_{60}$ were studied. First of all, the influence of the solution preparation method was monitored for thin films of the composition $As_{30}S_{70}$, which were prepared both by doping the commercially available glass composition $As_{40}S_{60}$ with elemental sulfur. The mixing of the starting ingredients happened at the same time or later. Furthermore, two different starting bulk glasses of composition $As_{20}S_{80}$ and $As_{40}S_{60}$ were mixed. After deposition, all prepared thin films were tempered at a temperature of 60-150 °C.

The structure of bulk glasses, solutions and thin films was studied using Raman spectroscopy. Differences in band intensity were observed in the measured Raman spectra. First, Raman spectra of initial solutions prepared from bulk glasses of the same composition were studied, then the structure of thin films was studied. Compared to solutions, alkyl ammonium arsenic sulphide salts occurred in the structure of thin layers. We assign these salts to the content of organic residues that occur in the structures of thin layers of the As-S system dissolved in butylamine. The content of these salts can be reduced by annealing. In the study of thin films, it was also found that the structure of the thin films was significantly influenced by the preparation procedure, as the resulting structure of the thin films varied. Respectively, at lower annealing temperatures, the structure of thin layers of the same composition was more similar to the initial components. As the annealing temperature increased, the structure gradually approached the structure of bulk glass of the same composition.

From the measured transmission spectra from the UV/Vis/NIR spectrophotometer, the refractive index, E_g^{opt} and the thickness of the thin films were evaluated. It was observed that the refractive index increased with increasing annealing temperature. On the other hand, a decrease was observed in the optical width of the band gap and a decrease was observed in the thickness of the thin films. Despite the fact that the starting solutions of the composition $As_{30}S_{70}$ for the preparation of thin layers were prepared in different ways, almost the same optical properties were achieved in thin films tempered to a temperature of 150 °C. Furthermore, the etching speed of thin layers was studied, which was greatly influenced by the composition and structure of the glasses. The annealing temperature also has

a significant effect on the resistance of the studied thin films, when the resistance of the thin films increases with increasing annealing temperature.

Obsah

Úvod.....	14
1 Teoretická část.....	15
1.1 Pevné látky.....	15
1.2 Skla	15
1.3 Chalkogenidová skla.....	16
1.4 Chalkogenidová skla systému As-S.....	17
1.5 Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev	20
1.5.1 Reflektivita.....	21
1.5.2 Absorpce záření	22
1.5.3 Transmise záření	24
1.5.4 Interference na tenké vrstvě	25
1.6 Fotoindukované jevy.....	25
1.7 Metody přípravy tenkých vrstev	26
1.7.1 Spin-coating.....	28
1.8 Rozpouštění chalkogenidových skel v aminech	29
1.9 Stabilizace tenkých vrstev	32
1.10 Vybrané aplikace chalkogenidových skel A_2S_3	33
2 Experimentální část.....	34
2.1 Příprava vzorků.....	34
2.1.1 Příprava objemových skel.....	34
2.1.2 Příprava substrátů	34
2.1.3 Příprava roztoků.....	34
2.1.4 Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating.....	36
2.1.5 Temperace tenkých vrstev	36
2.2 Měření vzorků.....	37
2.2.1 Studium optických vlastností.....	37

2.2.2	Studium struktury tenkých vrstev	37
2.2.3	Studium složení tenkých vrstev	37
2.2.4	Leptání tenkých vrstev	38
3	Výsledky a diskuse	39
3.1	Studium struktury	39
3.1.1	Objemová skla	39
3.1.2	Roztoky	40
3.1.3	Tenké vrstvy	42
3.2	Studium optických vlastností	48
3.2.1	Index lomu tenkých vrstev	49
3.2.2	Tloušťka tenkých vrstev	51
3.2.3	Optická šířka zakázaného pásu tenkých vrstev	52
3.3	Leptání tenkých vrstev	53
3.4	Studium prvkového složení	55
4	Závěr	56
5	Použitá literatura	58

SEZNAM ZKRATEK

AAAS	alkyl amoniové arsen sulfidické soli
BA	<i>n</i> -Butylamin
CVD	chemická depozice z plynné fáze
DAH	dlouhovlnná absorpční hrana
DMSO	dimethylsulfoxid
EDX	energie disperzní rentgenová mikroanalýza
E_g^{opt}	optická šířka zakázaného pásu
FT-IR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
KAH	krátkovlnná absorpční hrana
n_{1550}	index lomu při vlnové délce 1550 nm
Nd:YAG	yttrium aluminium granát dopovaný ionty neodymu
NIR	blízká infračervená oblast spektra
PLD	pulzní laserová depozice
PVD	fyzikální depozice z par
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota tání
T_v	teplota varu
UV	ultrafialová oblast spektra
Vis	viditelná oblast spektra

Úvod

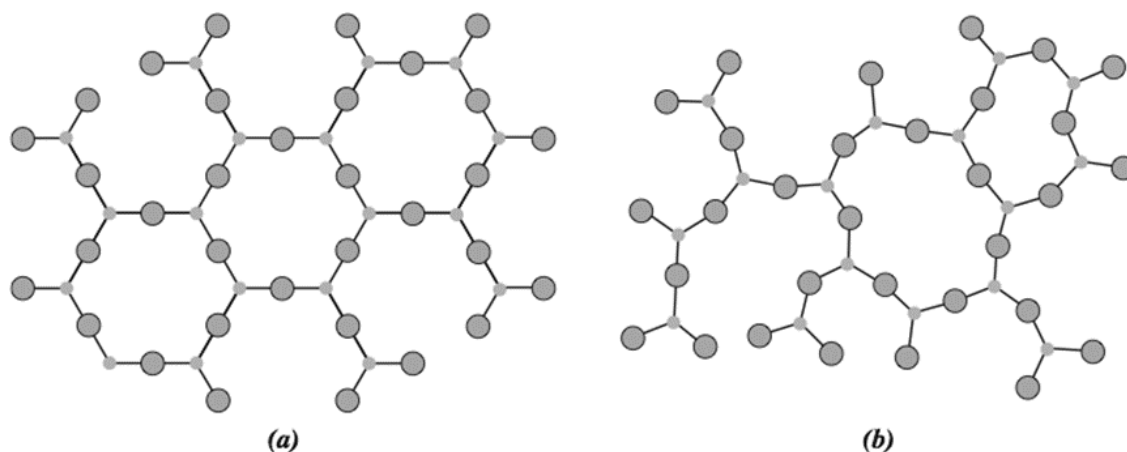
Chalkogenidová skla jsou amorfní pevné látky, které řadíme mezi neoxidová skla, a tedy kromě kyslíku obsahují alespoň jeden prvek z tzv. chalkogenů a prvek z 13., 14., a 15. skupiny (zejména arsen a antimon). Mezi důležité chemické a fyzikální vlastnosti chalkogenidových skel řadíme výborné optické vlastnosti v infračervené oblasti záření, větší součinitel tepelné roztažnosti, a hlavně v porovnání s oxidovými skly vyšší hodnoty indexu lomu. Těchto vlastností lze využít v řadě odvětví zejména v elektronice, fotonice, optice a v zařízeních citlivých na infračervené záření. Připravují se však v různých formách, a to jako objemová skla, tenké vrstvy nebo vlákna.

V této diplomové práci byly studovány chalkogenidové tenké vrstvy systému As-S připravené z objemových skel složení $As_{20}S_{80}$, $As_{30}S_{70}$ a $As_{40}S_{60}$, přičemž cílem bylo porovnat vliv metody přípravy výchozích roztoků skel na změny optických vlastností a strukturu. Depozice tenkých vrstev byla provedena roztokovou metodou spin-coating. Na takto připravených tenkých vrstvách byly studovány optické vlastnosti, struktura a složení. Na závěr byla studována kinetika leptání, což umožnilo porovnat chemickou odolnost jednotlivých tenkých vrstev.

1 Teoretická část

1.1 Pevné látky

Pevné látky se obvykle dělí podle strukturního uspořádání na látky krystalické a nekystalické neboli amorfní. Při krystalizaci dochází k periodickému uspořádání atomů resp. molekul v krystalové mřížce na krátkou a dlouhou vzdálenost. U látek amorfních nalezneme uspořádání na krátkou vzdálenost, uspořádání na dlouhou vzdálenost však chybí. Jednotlivá uspořádání se mezi sebou liší vzdáleností opakování mezi základními strukturními jednotkami a symetrií strukturních jednotek [1, 2, 3]. Pokud je vzdálenost přibližně 10-15 Å [2], jedná se o uspořádání na krátkou vzdálenost. Uspořádání na dlouhou vzdálenost se vyznačuje vzdáleností přesahující 50 Å. Periodické uspořádání u amorfních látek lze tedy nalézt pouze na vzdálenosti několika atomových délek [1, 2, 3]. Rozdíl ve strukturách těchto uspořádání je znázorněno na Obrázku 1.

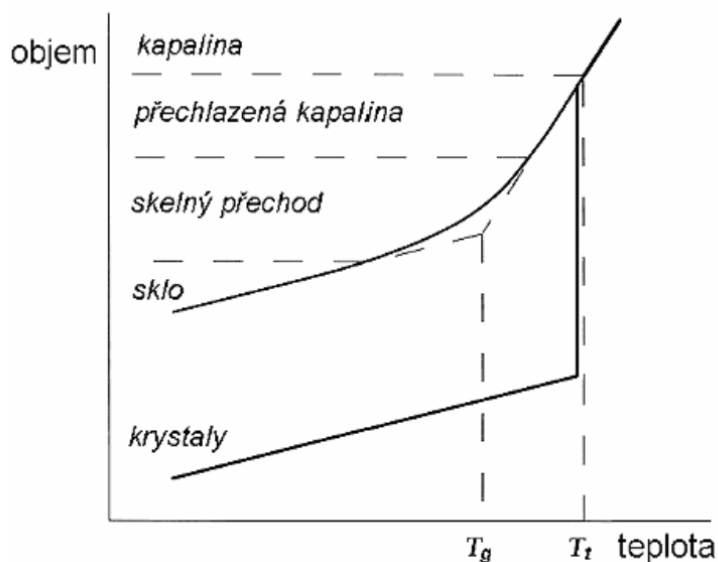


Obrázek 1: Schématické znázornění krystalického (a) a amorfního (b) uspořádání [4]

1.2 Skla

Skla řadíme mezi nekystalické pevné látky, tedy látky amorfní, které se vyznačují tzv. uspořádáním atomů na krátkou vzdálenost. Skla obvykle vznikají prudkým zchlazením taveniny (kapaliny). Rychlost chlazení musí být dostatečná, abychom se vyhnuli tvorbě nukleačních zárodků, a tím předešli krystalizaci. Z křivek na Obrázku 2 lze vyčíst, že krystalizace je spojená s výrazným poklesem objemu při překročení teploty tání (T_m), kdy dochází k přechodu do termodynamicky příznivějšího krystalického stavu. Při tvorbě skla se při ochlazování objem snižuje plynule až na teplotu skelného přechodu (T_g), která je vždy menší

než teplota tání dané látky. V této oblasti tavenina může přecházet do stavu podchlazené taveniny v metastabilním stavu. Současně se zvyšuje viskozita přechlazené kapaliny a při dosažení 10^{12} Pa·s dochází ke skelnému přechodu, kdy se podchlazená tavenina začíná chovat jako pevná látka resp. sklo [1, 2, 3, 5].



Obrázek 2: Objemové změny během ochlazování kapaliny [1]

Skla dělíme zpravidla na základě několika kritérií, obvykle dle chemického složení na skla organická a anorganická, jejichž využití a objem výroby nad organickými skly převažuje. Anorganická skla dále dělíme na oxidová a neoxidová, přičemž oxidová skla s převažujícím obsahem SiO₂ jsou považována za skla „tradiční“ a v průmyslu se s nimi můžeme setkat nejčastěji [6]. Mezi neoxidová skla řadíme například skla halogenidová, kovová nebo chalkogenidová, a právě chalkogenidovými skly, která jsou jednou z hlavních skupin neoxidových skel, se bude zabývat tato diplomová práce [1].

1.3 Chalkogenidová skla

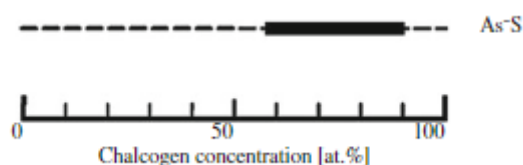
Chalkogenidová skla jsou anorganické sloučeniny, které řadíme mezi neoxidová skla vykazující dobré optické vlastnosti, zejména vysoké hodnoty indexu lomu a širokou oblast propustnosti v infračervené části spektra. Obsahují alespoň jeden prvek z 16. skupiny periodické soustavy prvků, tzv. chalkogenů vyjma kyslíku (síru, selen nebo tellur) v kombinaci s prvky z 13., 14., a 15. skupiny (zejména arsen a germanium) [2, 7, 8].

Oxidová a chalkogenidová skla se mezi sebou liší svými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Chalkogenidová skla jsou oproti oxidovým sklům měkčí, mají nižší teplotu tání, avšak mají výborné optické vlastnosti v oblasti infračerveného záření, vyšší index lomu a větší součinitel tepelné roztažnosti. Z hlediska vodivosti řadíme chalkogenidová skla mezi polovodivé materiály a v porovnání s oxidovými skly mají obvykle nižší hodnoty zakázaného pásu. Pokud však studujeme chemické a fyzikální vlastnosti tenkých vrstev, je důležité si uvědomit, že vlastnosti mohou být významně ovlivněny například metodou přípravy nebo použitým substrátem [2, 7, 9]. Vzhledem k odlišným vlastnostem mají oxidová a chalkogenidová skla různá uplatnění. I když je objem produkce chalkogenidových skel výrazně menší [6], mají významné uplatnění například při výrobě optických vláken nebo fotonice. Díky propustnosti v infračervené oblasti jsou vhodná pro různá zařízení citlivá na infračervené záření [5, 7]. Chalkogenidová skla tedy nachází uplatnění od elektroniky, přes optiku až po medicínu [10, 11].

Existuje řada amorfních chalkogenidových skel, které můžeme dělit na elementární chalkogeny (např.: Se), chalkogenidová skla binárního systému (As-S, As-Se, Ge-Se) [2], ternárního systému (As-S-Se, As-S-Te) nebo případně i komplikovanějšího systému [2]. Nejlépe prostudovanými chalkogenidovými skly jsou skla binárního systému, zejména As-Se, a hlavně As-S, kterým se zabývá tato diplomová práce [2, 7].

1.4 Chalkogenidová skla systému As-S

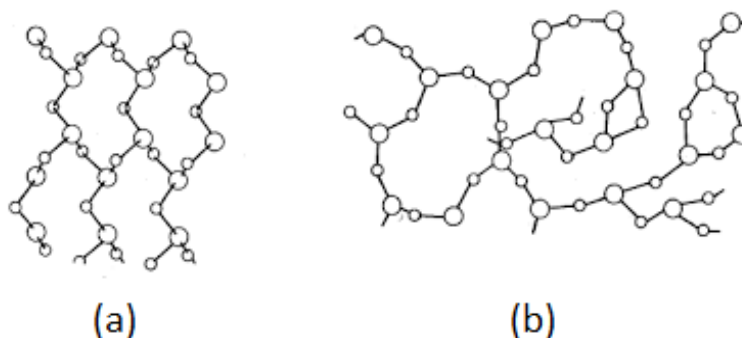
Chalkogenidová skla systému As-S patří mezi binární systémy. V případě systému As-S je oblast sklotvornosti v rozmezí 4,9 – 46,1 at.% arsenu [2]. Na Obrázku 3 je znázorněna oblast sklotvornosti systému As-S pro chalkogen, resp. síru.



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

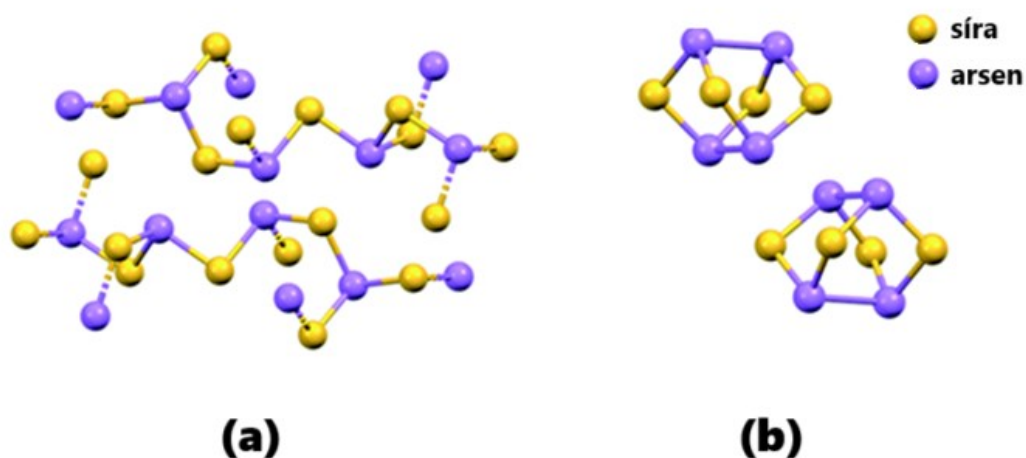
Při studiu systému As-S se nejčastěji můžeme setkat se dvěma základními sloučeninami, a to auripigmentem (As_2S_3) a realgarem (As_4S_4).

Minerál auripigment (As_2S_3) je jedním ze sulfidů, který se vyskytuje v přírodě a jeho struktura je charakteristická pro skla bohatá na síru. V krystalickém stavu je jeho struktura tvořena pyramidami $\text{AsS}_{3/2}$, které jsou mezi sebou propojeny přes atom síry. Pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$ nalezneme i v amorfním stavu, struktura je však neuspořádaná a některé jednotky jsou neukončené. Rozdíl ve struktuře krystalického a amorfního As_2S_3 je znázorněn na Obrázku 4.



Obrázek 4: Struktura As_2S_3 : (a) krystalická, (b) amorfní [12]

Druhým minerálem dostupným v přírodě je realgar (As_4S_4), který se vyskytuje ve sklech bohatých na arsen. Krystalizuje v monoklinické soustavě a má tedy oproti auripigmentu rozdílnou strukturu, která je tvořena uzavřenými strukturními jednotkami As_4S_4 (klastry realgaru a pararealgaru). Rozdíl struktury realgaru a auripigmentu je znázorněn na následujícím Obrázku 5.



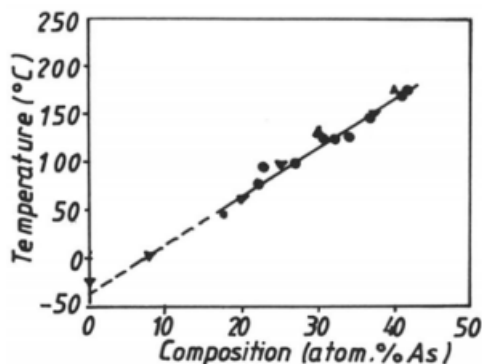
Obrázek 5: Struktura (a) auripigmentu As_2S_3 , (b) realgaru As_4S_4 [13]

Ve struktuře chalkogenidových skel systému As-S lze nalézt i další strukturní jednotky, zejména kruhy síry (S_8), řetězce síry (S_n), homopolární vazby As-As nebo klastry (As_4S_4 , As_4S_5 , As_4S_3 , As_4S a As_4). Výskyt těchto strukturních jednotek můžeme předpokládat podle stechiometrie složení, která může významně ovlivnit i vlastnosti skel.

Stechiometrické složení má v systému As-S sklo $As_{40}S_{60}$, které má v krystalické formě každý arsen navázaný na tři atomy síry a síru navázanou na dva atomy arsenu. V amorfní formě je to obdobné, chybí ale uspořádání na dlouhou vzdálenost. Rozdíl mezi těmito strukturami je znázorněn na Obrázku 4.

Skla s nadstechiometrickým složením ($at.\% (As) > 40$) mohou ve své struktuře obsahovat větší množství homopolárních vazeb As-As a klastrů As_4S_4 . Skla bohatá na síru ($at.\% (S) > 60$) jsou zpravidla doprovázena výskytem kruhů síry (S_8) a řetězců síry (S_n). Při nižších teplotách je ve struktuře přítomnost síry charakterizována hlavně kruhy síry (S_8), kdežto při vyšších teplotách řetězci síry (S_n) [2, 3, 7, 14 - 16].

Složení skel, respektive obsah arsenu a síry, ovlivňuje vlastnosti skel. Jednou z nejdůležitějších vlastností pro určení například jejich využití je T_g , při níž se materiál přestává chovat jako tuhá pevná látka. Závislost T_g na obsahu As můžeme pozorovat na Obrázku 6, z kterého je patrné, že s narůstajícím obsahem arsenu T_g roste.



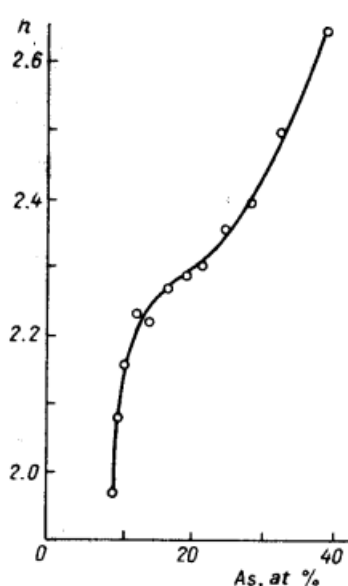
Obrázek 6: Závislost teploty skelného přechodu chalkogenidového skla As-S na obsahu As [14]

Ke krystalizaci skel dochází po překročení T_g , přičemž se tato teplota pro jednotlivá skla liší. V Tabulce 1 můžeme pozorovat, že nejvyšší T_g má sklo $As_{40}S_{60}$, tudíž je nejodolnější vůči krystalizaci.

Tabulka 1: Teplota skelného přechodu pro vybraná skla systému As-S

	T_g [°C]
As ₄₀ S ₆₀	~185 °C [8, 17]
As ₃₀ S ₇₀	~130 °C [2]
As ₂₀ S ₈₀	~100 °C [18]

Složení skla ovlivňuje i index lomu. Na Obrázku 7 je znázorněna závislost změny indexu lomu na složení skla, kde můžeme pozorovat nárůst indexu lomu se zvyšujícím se obsahem arsenu ve sklech systému As-S [2, 7, 14].



Obrázek 7: Závislost indexu lomu na molárním obsahu arsenu ve sklech systému As-S [2]

1.5 Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev

K popisu optických vlastností materiálů se používá index lomu n . Ten je definován jako poměr rychlosti záření o dané vlnové délce ve vakuu vůči rychlosti záření v jiném prostředí. Jeho hodnota je vždy větší nebo rovna jedné. Index lomu lze vyjádřit pomocí Snellova zákona [19, 20]:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (1),$$

kde $\sin \alpha$ a $\sin \beta$ jsou úhly před/po vstupu do materiálu, v_1 a v_2 jsou rychlosti šíření vln v různých prostředích, n_1 a n_2 jsou indexy lomů.

Oproti ostatním druhům skel mají chalkogenidová skla obecně vyšší hodnoty indexu lomu, jehož hodnota roste s narůstající atomovou hmotností prvků. Právě pomocí indexu lomu budou popsány optické vlastnosti v následujících kapitolách této diplomové práce [3, 17, 19 - 21].

Při interakci elektromagnetického záření s povrchem skla může na rozhraní těchto dvou rozdílných prostředí nejčastěji dojít k odrazu (reflexi), absorpci nebo průchodu (transmisi) záření podle následující rovnice:

$$I_0 = I_R + I_A + I_T \quad (2),$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, I_R je intenzita odraženého záření, I_A je intenzita absorbovaného záření a I_T je intenzita prošlého záření. Celková intenzita je tedy dána součtem všech intenzit těchto jevů.

Pro výpočet samotných veličin jednotlivých dějů platí:

$$1 = \frac{I_R}{I_0} + \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} \quad (3).$$

1.5.1 Reflektivita

Prvním z dějů, ke kterému může dojít, je reflexe neboli odraz záření. K odrazu elektromagnetického záření dochází při dopadu paprsku na rozhraní dvou rozdílných prostředí, které mají různý index lomu. Ze vzorce (Rovnice 4) vyplývá, že reflektivitu R lze vypočítat následovně:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (4).$$

Při odrazu paprsku platí zákon odrazu (Rovnice 5). Dochází k němu na rozhraní dvou rozdílných prostředí. Obvykle rozlišujeme odraz zrcadlový, při kterém nedochází k rozptylu a odraz rozptýlený, při kterém se paprsky odrážejí do různých směrů.

$$\alpha = \alpha' \quad (5),$$

kde α a α' jsou úhly dopadu/odrazu.

Pokud známe index lomu n materiálu, na který dopadá monochromatický paprsek kolmo, lze pro výpočet reflektivity neabsorbujících vzorků použít následující vzorec:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (6).$$

1.5.2 Absorpce záření

Dále může dojít k absorpci záření, kterou můžeme vyjádřit řadou způsobů, často absorbancí anebo absorpčním koeficientem.

Absorbance A je bezrozměrná veličina, která je definována mírou zeslabení původního záření o určité vlnové délce a nabývá hodnot 0 až 100. Pokud známe hodnotu transmitance, lze ji vypočítat dle následujícího vzorce:

$$A = -\log T = -\log \frac{I_T}{I_0} \quad (7),$$

kde I_0 je intenzita původního záření, I_T je intenzita prošlého záření.

Absorpční vlastnosti pevných látek se však charakterizují pomocí absorpčního koeficientu α , který lze určit dle vztahu:

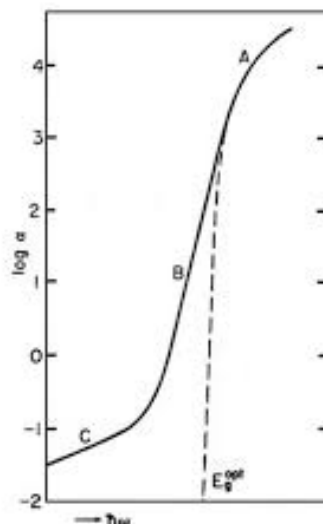
$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (8),$$

kde k je extinkční koeficient a λ je vlnová délka.

U polovodičových materiálů je absorpce úzce spojena s přesunem elektronu z valenčního do vodivostního pásu, čímž rozhoduje o hraně optické propustnosti. Důležitým parametrem polovodičových materiálů je šířka zakázaného pásu (E_g) a tato hodnota pro krystalické polovodičové materiály odpovídá právě absorbované energii záření. Proto při absorpci elektromagnetického záření musí mít foton k přeskoku takovou energii, která odpovídá šířce zakázaného pásu nebo je vyšší. Oproti tomu amorfni polovodiče se značně neuspořádanou strukturou nemají přesně vymezené energetické hladiny valenčního a vodivostního pásu. Pro stanovení E_g takových materiálů se používá metoda popsána Taucem [22], kde se k určení E_g^{opt} využívá krátkovlnné absorpční hrany [3, 23, 24].

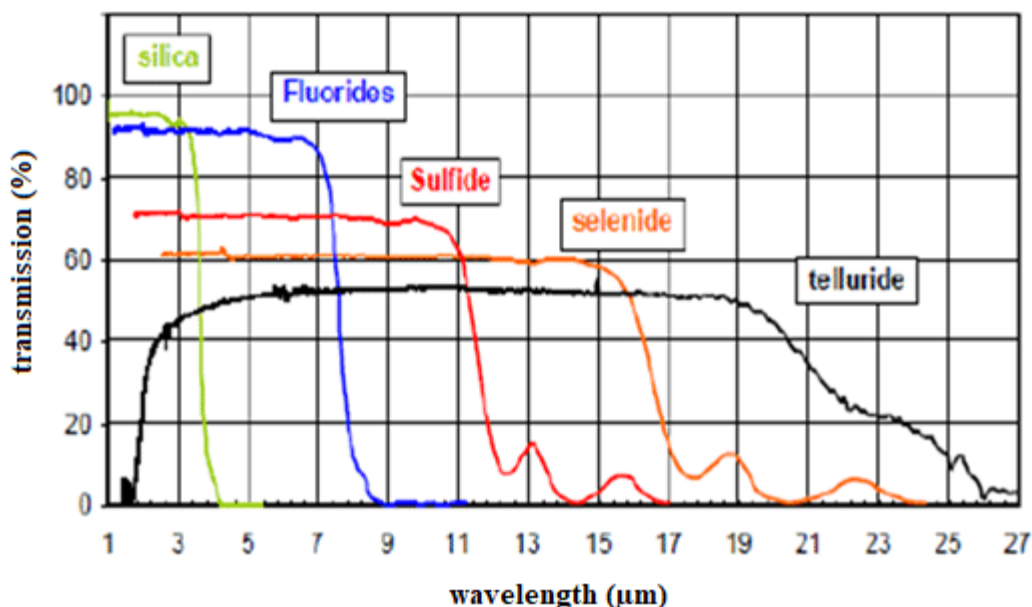
Krátkovlnná absorpční hrana (KAH) v oblasti krátkých vlnových délek omezuje propustnost a určuje jí optická šířka zakázaného pásu E_g^{opt} . KAH amorfniích látek lze rozdělit do tří základních částí, které jsou znázorněny na Obrázku 8. Část A se nazývá mocninná část KAH, kde koeficient absorpční hrany nabývá největších hodnot a lze ji zpravidla využít pro stanovení E_g^{opt} tenkých vzorků. Část B je tzv. exponenciální část neboli Urbachova hrana, která

náleží absorpční oblasti 10^3 cm^{-1} a 10^0 cm^{-1} . Ta je zpravidla vhodná pro stanovení tlustších vzorků. Exponenciální část pokračuje i v části C, která se nazývá absorpční chvost, kde absorpční koeficient dosahuje nejnižších hodnot, a proto je tato oblast obtížně měřitelná. Samotná pozice KAH závisí na složení a struktuře materiálu, přičemž u chalkogenidových skel je obvykle ve viditelné oblasti [3, 17, 24].



Obrázek 8: Spektrální závislost absorpčního koeficientu amorfních látek dle Tauc [25]

Dlouhovlnná absorpční hrana (DAH) je způsobena mřížkovou absorpcí, která odpovídá vibračním módům atomů či molekul. Na Obrázku 9 jsou znázorněny DAH různých skel, kde lze pozorovat posun do infračervené oblasti s rostoucím protonovým číslem. Pokud porovnáme polohu dlouhovlnné absorpční hrany sulfidu a křemene ve spektru, tak můžeme pozorovat DAH sulfidu v oblasti vyšších vlnových délek, a tedy hlouběji v infračervené oblasti.



Obrázek 9: Dlouhovlnné absorpční hrany vybraných skel [8]

Oblast propustnosti chalcogenidových skel neboli okno propustnosti se tedy nachází mezi absorpčními hranami, jejichž poloha je ovlivněna složením i strukturou skla. U materiálů s vyšším protonovým číslem pozorujeme posun směrem z viditelné do infračervené oblasti spektra [3, 17, 23, 24].

1.5.3 Transmise záření

K transmisi neboli k průchodu může dojít v případě, že nedojde k odrazu ani absorpci záření. Transmisi definujeme jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I_T) a intenzity záření, které dopadlo na vzorek (I_0) [26]. Transmittance T lze vypočítat dle následujícího vzorce:

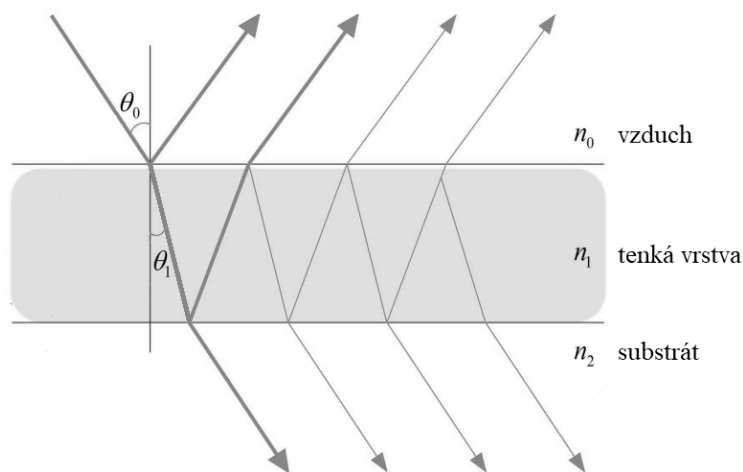
$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (9).$$

Transmittance je důležitým parametrem při studiu optických vlastností chalcogenidových skel, který je nejlépe charakterizuje. Výstupem měření jsou transmisní spektra. Transmittance je taktéž důležitá při studiu optických vlastností tenkých vrstev, jejichž vyhodnocením se zabýval R. Swanepoel [27]. Navrhl jednoduchou metodu pro výpočet indexu lomu a tloušťky vrstev z transmisních spekter. Ve svém modelu také zohlednil jev interference, ke kterému dochází na tenkých vrstvách. Principem metody je zpřesňování hodnot indexu lomu a tloušťky podle modelu při znalosti interferenčních extrémů, kterých však nemusí mít

dostatečné množství velmi tenké vrstvy, a proto pro velmi tenké vrstvy tato metoda není vhodná.

1.5.4 Interference na tenké vrstvě

Při dopadu optického svazku na tenkou vrstvu dochází k interferenčním extrémům. S tím je spojený jev interference, při kterém dochází ke skládání elektromagnetických vln. Při interferenci na tenkých vrstvách dochází k odrazu elektromagnetických vln od přední a zadní plochy tenké vrstvy. Na Obrázku 10 je přední plochou rozhraní vzduch-vrstva a zadní plochou rozhraní vrstva-substrát. Podmínkou odrazu na druhém rozhraní je, aby byla vrstva z materiálu, který absorbuje vlny dopadajícího záření minimálně. Pokud je tato podmínka splněna, dojde k odrazům na obou rozhraních, přičemž odražené vlny mezi sebou interferují [3, 20, 28]. Může docházet k interferenci konstruktivní či destruktivní. Pokud budeme předpokládat, že obě vlny mají stejnou velikost amplitudy, tak v okamžiku překrytí bude při interferenci konstruktivní dvojnásobná. Naopak při interferenci destruktivní má výsledná amplituda nulovou hodnotu [29]. Při dopadu elektromagnetických vln nedochází pouze k odrazu, ale také částečně i k lomu.



Obrázek 10: Schéma interference na tenké vrstvě (upraveno z [30])

1.6 Fotoindukované jevy

Studium fotoindukovaných jevů u chalcogenidových skel se rozmohlo kolem roku 1970, kdy vzrostl celosvětový zájem o tyto materiály. Fotoindukované jevy jsou děje, při kterých dochází ke změnám struktury materiálu, které ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti.

Toho lze docílit působením vhodného elektromagnetického záření (např.: Vis, UV, IR záření apod.). Jelikož jsou chalkogenidová skla amorfními látkami, jsou v metastabilním stavu, a proto můžeme měnit jejich strukturu nebo uspořádání vazby expozicí. Dle Keiji Tanaka [7] můžeme fotoindukované jevy rozdělit na změny ireverzibilní (trvalé) a reverzibilní (vratné). Jedním z projevů strukturálních změn je změna optických vlastností, kdy může dojít ke změně indexu lomu a posunu KAH. S posunem KAH je spojena změna optické propustnosti, přičemž dle směru posunu může dojít k fototmavnutí (posun k vyšším vlnovým délkám, optická propustnost klesá) nebo fotosvětlení (posun k nižším vlnovým délkám, optická propustnost roste) [14, 31].

Při studiu tenkých vrstev je důležitá fotopolymerace, což je další děj, při kterém působením elektromagnetického záření dochází ke změně struktury rozrušením některých vazeb a obratem k jejich zabudování do struktury za vzniku polymerní sítě. Jak již bude zmíněno dále, struktura chalkogenidových skel systému As-S polymerizuje, a právě fotopolymerace je jedním ze způsobů, jak toho docílit [7].

1.7 Metody přípravy tenkých vrstev

Obecně chalkogenidová skla můžeme připravit ve formě objemových skel nebo amorfních tenkých vrstev nanesených na vhodný substrát. Při přípravě tenkých vrstev je nutné zvolit správnou metodu, jelikož vlastnosti tenkých vrstev mohou být výrazně ovlivněny výběrem techniky depozice. Výběr správné techniky je tedy pravděpodobně nejdůležitější krok při depozici. Každá technika má své výhody, proto je při výběru důležité také zohlednit, pro jaký účel budou tenké vrstvy připraveny. Jelikož jsou chalkogenidová skla amorfními látkami, je velice obtížné docílit různými depozičními technikami stejných vlastností [32, 33]. Při depozici tenkých vrstev chalkogenidových skel se můžeme setkat zejména s těmito metodami:

Metody depozice z plynné fáze:

- Chemická depozice z plynné fáze (CVD)
- Pulzní laserová depozice (PLD)
- Naprašování
- Vakuové napařování

Metody přípravy z kapalně fáze:

- Spin-coating

- Dip-coating
- Spiral bar coating

Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Metoda chemické depozice par je často používanou technikou při přípravě chalkogenidových tenkých vrstev pro nejrůznější aplikace. Hlavní výhodou je možnost rychlé depozice vysoce čistých tenkých vrstev s konstantní tloušťkou, navíc na substrátech různých tvarů. Princip spočívá v reakci plynných prekurzorů na rozhraní substrát-plyn, kde se tvoří na substrátu pevná látka ve formě tenké vrstvy [17].

Pulzní laserová depozice (PLD)

Pulzní laserová depozice patří mezi fyzikální depozice z par (PVD). Při depozici je pulzní laserový paprsek zaměřen na tzv. terč, na kterém dojde k odpaření materiálu, přičemž se vytvoří plazmový oblak. Ten následně putuje na substrát, kde kondenzuje, a tím vytvoří tenkou vrstvu [17].

Vakuové napařování

Pravděpodobně nejpoužívanější metodou depozice tenkých vrstev je vakuové napařování. Principem je vypařování materiálu z lodičky umístěné mezi elektrodami, kterými prochází proud, přičemž jeho velikostí řídíme rychlost napařování. K odpaření materiálu je zapotřebí teplo, v tomto případě se využívá odporového tepla. Na rotujících planetách je umístěný substrát, na kterém páry zkondenzují a vytvoří tenkou vrstvu. Výhodou je získání homogenních tenkých vrstev [17].

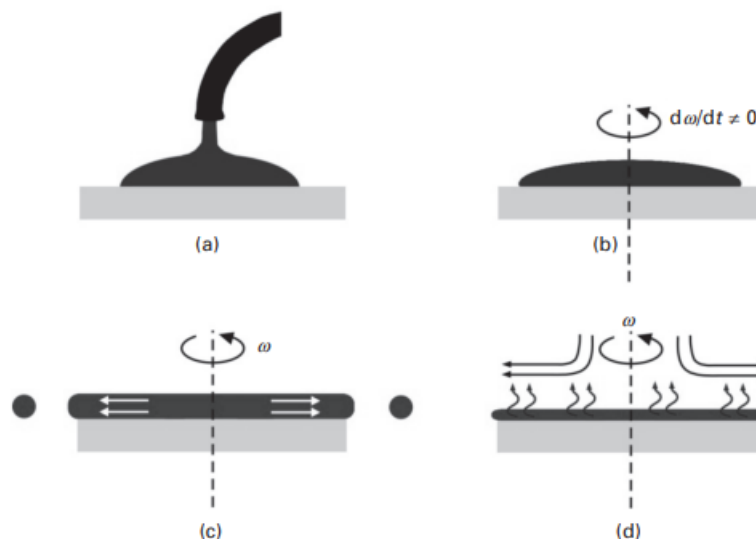
Dip-coating

Při metodě dip-coating je substrát ponořen do kapaliny, a poté určitou rychlostí vytažen. Rychlost vytažení je velice důležitá, jelikož určuje tloušťku tenké vrstvy. Tloušťka vrstvy dále závisí na složení a viskozitě kapaliny [8].

K přípravě tenkých vrstev se používá řada dalších metod, avšak tyto společně s metodou spin-coating patří mezi nejpoužívanější. K depozici tenkých vrstev v této diplomové práci byla používána právě metoda spin-coating, a proto ji bude věnována další pozornost.

1.7.1 Spin-coating

Spin-coating je jednoduchou a často používanou metodou při depozici tenkých vrstev z roztoku na relativně ploché substráty. Na přípravu tenkých vrstev chalkogenidového skla byla tato metoda použita poprvé v 80. letech 20. století. Celý proces obvykle trvá 30-120 s a je graficky znázorněný na Obrázku 11. Proces lze rozdělit do čtyř fází: depozice, spin-up, spin-off a odpařování [34]. Nejdříve je substrát připevněn (obvykle vakuem) k otočnému držáku a před/během rotace je na povrch nanesený roztok obsahující rozpuštěný materiál v těkavém rozpouštědle. Roztok bychom měli nanést přesně doprostřed plochy substrátu resp. doprostřed otočného držáku. Při rotaci dochází vlivem odstředivých sil k pokrytí celé plochy substrátu, rozpouštědlo vytvoří vrstvu kapaliny a postupně se odpaří, čímž se tenká vrstva ztenčí. K odpařování rozpouštědla však dochází v určitém množství již od první fáze, nicméně chalkogenidová skla po těchto čtyř fázích vyžadují navíc stabilizaci při vyšší teplotě, kdy dochází k odpaření zbytkového rozpouštědla. Stabilizace je důležitá pro získání kvalitnějších tenkých vrstev, které poté mají požadované optické a mechanické vlastnosti [8, 32, 34].



Obrázek 11: Fáze procesu spin-coatingu: (a) depozice, (b) spin-up, (c) spin-off, (d) odpařování [17]

Tloušťka vrstvy závisí zejména na rychlosti rotace a viskozitě. Vliv na tloušťku vrstev má také zvolený typ spin-coatingu, kdy rozlišujeme spin-coating statický (dávkování roztoku se provádí před začátkem rotace) a dynamický (dávkování roztoku se provádí během rotace). Zásadní vliv na kvalitu tenkých vrstev má také správně zvolená kombinace chalkogenidového skla a rozpouštědla. K rozpouštění se obvykle používají těkavá organická rozpouštědla, nicméně samotnému rozpouštění je věnována samostatná následující kapitola 1.8 [32].

Při depozici může docházet ke tvorbě defektů, což vede ke snížení optické kvality tenkých vrstev. Druhů defektů je několik, avšak nejčastěji se můžeme setkat s tvorbou komet nebo vrásněním [35, 36].

Jednou z hlavních výhod této metody je, že je možné deponovat tenké vrstvy při atmosférickém tlaku. Výhodou je také jednoduchost a cenová dostupnost. Nevýhodou je složitost aplikace postupu do velkého měřítka výroby, a proto je metoda spin-coating vhodná spíše do laboratoří. Komplikací je také residuální obsah organického rozpouštědla, který je přítomný ve struktuře tenkých vrstev, lze ho však částečně eliminovat teplotou [32, 37].

Například u napařených tenkých vrstev tento problém odpadá, jelikož organická rezidua nejsou v napařených vrstvách přítomna. Vzhledem k této skutečnosti můžeme obvykle u napařených vrstev pozorovat vyšší hodnoty indexu lomu. Při napařování je ale obtížnější kontrola prvkového složení, nemožnost depozice při atmosférickém tlaku a také vyšší pořizovací cena [23].

Jelikož spin-coating patří mezi roztokové depoziční metody, výhodou je také možnost dopování dalšími materiály, například přechodnými kovy (Mo [38], W a V) nebo nanočásticemi (Ag a Au) [39, 40], a tím docílit lepších fyzikálně-chemických vlastností.

1.8 Rozpouštění chalkogenidových skel v aminech

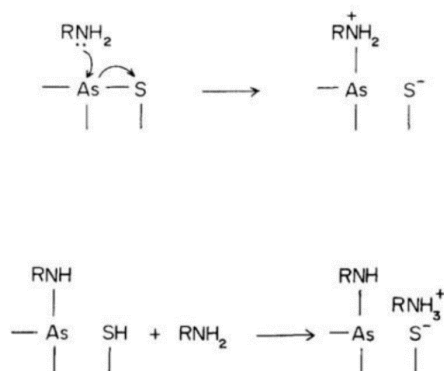
Prvním krokem před samotnou depozicí tenkých vrstev je proces rozpouštění. Jelikož má tento krok zásadní vliv na kvalitu a strukturu tenkých vrstev, je důležité zvolit správnou kombinaci chalkogenidového skla a rozpouštědla. Chalkogenidová skla jsou vůči kyselinám velice odolná, jsou však méně odolná vůči zásadám. Vhodnými rozpouštědly chalkogenidových skel jsou tedy nejčastěji organické aminy (butylamin, ethylendiamin, propylamin), případně alkalické hydroxidy [2, 32, 41].

Než bude popsán mechanismus rozpouštění chalkogenidových skel v primárním alifatickém aminu, tak důležitá je i reakce samotné elementární síry s primárním nebo sekundárním aminem, která probíhá podle schématu reakce (10):



V tomto případě elementární síra snadno napadá vazbu dusík-vodík na primárním aminu za vzniku velkého množství iontů. Jedná se o substituční reakci, kde dochází na alifatickém aminu k nahrazení atomu vodíku za atom síry a jedná se o poměrně rychlou reakci [42].

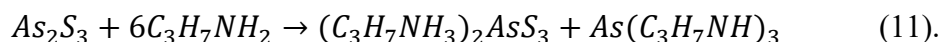
K reakci mezi samotným sklem a rozpouštědlem dochází různými mechanismy. Vzhledem ke skutečnosti, že byl v této diplomové práci jako rozpouštědlo použitý butylamin, tedy primární amin, tak rozpouštění chalkogenidových skel systému As-S s organickými aminy probíhá dle mechanismu navrženého Chernem a Lauksem [43]. Při rozpouštění chalkogenidových skel v primárním alifatickém aminu probíhá nukleofilní substituce, kdy nejdříve dochází k adsorpci nukleofilu, a poté k substituci síry. Schéma mechanismu reakce je znázorněno na Obrázku 12.



Obrázek 12: Schéma mechanismu reakce chalkogenidového skla As_2S_3 s primárním alifatickým aminem [44]

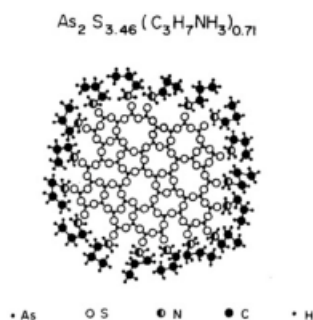
Ze schéma vyplývá, že nukleofilem je molekula rozpouštědla, která proniká do struktury chalkogenidového skla v místě vazby mezi sírou a arsenem. Dochází tedy k odštěpení atomu vodíku z primárního alkyl aminu, což vede k rozpadu vazeb mezi sírou a arsenem. Současně dochází k navázání atomu arsenu na alkylamoniovou skupinu, čímž vznikají kvartérní amoniové soli $R-NH_3^+ S^-$. Dochází tedy k rozrušení vazeb arsen-síra a vznikají nové vazby arsen-dusík.

Pro propylamin tento proces probíhá podle následující reakce (11) [32, 44]:



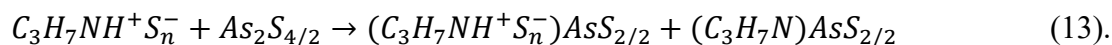
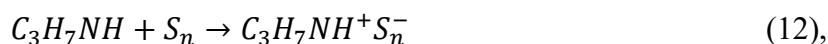
Dále se na záporně nabitý atom síry naváže kladně nabitý atom vodíku za vzniku alkylamoniových solí, a také klastrů, které si zachovávají strukturu a složení výchozího skla a na povrchu jsou terminované solemi. Rozpouštěné chalkogenidové sklo se tedy v rozpouštědle vyskytuje ve formě klastrů, které mají strukturu shodnou s původní strukturou objemového skla a molekuly rozpouštědla jsou vázány na povrchu těchto strukturních jednotek.

Na Obrázku 13 je znázorněna struktura klastrů As_2S_3 , kde je povrch terminovaný kvartérními amoniiovými solemi. Právě díky tomuto povrchu je sklo v rozpouštědle rozpustnější [44].



Obrázek 13: Schéma struktury As_2S_3 a *n*-propylaminu [44].

Současně s reakcí (12) probíhají s aminem další reakce (13), kterých se účastní další strukturní jednotky síry – kruhy (S_8) a řetězce (S_n):



V roztoku se také nacházejí další fragmenty síry rozpouštěného chalkogenidového skla, a to ionty síry S_4^{2-} a S_3^- , jejichž množství je tím vyšší, čím více síry obsahuje výchozí objemové sklo.

Zásadní vliv na rozpouštění chalkogenidových skel má tedy obsah síry. Zvýšením obsahu síry v objemovém skle lze také snížit dobu rozpouštění. Důvodem je přítomnost většího počtu

reakčních míst (vazby S-S), na kterých může docházet k reakci s rozpouštědlem. Rychlost rozpouštění lze urychlit také současným mícháním roztoku. V práci S. Šlaga a kol. [41] byl sledován vliv míchání skla a rozpouštědla v závislosti na složení. Bylo pozorováno, že k reakci mezi vazbami S-S skla složení $As_{40}S_{60}$ a rozpouštědla docházelo při současném míchání již během prvních 10 minut od zalití výchozího objemového skla rozpouštědlem. Celková doba rozpouštění bez míchání se lišila oproti současnému míchání při rozpouštění i v řádu desítek hodin. Například výchozí objemová skla složení $As_{40}S_{60}$ se při současném míchání rozpouštěla přibližně po dobu 10 hodin, avšak bez míchání byla doba rozpouštění přibližně 7x delší.

Chalkogenidová skla As-S s nadstechiometrickým složením síry obsahují velké množství homopolárních vazeb S-S, naopak málo vazeb As-As. K primární reakci dochází právě na homopolárních vazbách S-S, přičemž tyto vazby ovlivňují svoji přítomností rychlost reakce [32, 41]. Při této reakci (Rovnice 12) vznikají také alkyl amoniové arsen sulfidické soli (AAAS), které se vyskytují ve strukturách tenkých vrstev systému As-S rozpouštěných v butylaminu. Tyto soli jsou u tenkých vrstev deponovaných metodou spin-coating nežádoucí. Je však možné je odstranit temperací, kdy dochází k rozkladu solí a zároveň k polymerizaci struktury (viz. následující kapitola 1.9). Pokud však roste koncentrace vazeb As-As, které jsou oproti vazbám S-S poněkud odolnější, tak dochází ke tvorbě větších klastrů [32, 37, 43, 44].

1.9 Stabilizace tenkých vrstev

Tenké vrstvy se stabilizují z důvodu zvýšení chemické odolnosti a zlepšení vlastností, jelikož v tenkých vrstvách jsou přítomné molekuly vázaného rozpouštědla ve formě solí AAAS. Tyto molekuly je nutné nějakým způsobem odstranit. Proto se ihned po depozici provádí tepelná stabilizace neboli temperace, čímž dojde k odstranění molekul rozpouštědla.

Rozlišujeme dva základní kroky temperace. Prvním krokem je tzv. „soft baking“, což je temperace, která se provádí ihned po ukončení depozice. Aby bylo odstraněno rozpouštědlo, je nutné nastavit teplotu temperace na teplotu blízkou teplotě varu rozpouštědla. To však neznamená, že při dosažení teploty varu dojde k úplnému odstranění rozpouštědla. Tímto způsobem se odstraní volně vázané rozpouštědlo neboli zbytkové. Pro odstranění chemicky vázaného rozpouštědla je zapotřebí zahřát tenké vrstvy na vyšší teplotu po delší dobu, což se provádí v druhém kroku nazývaném „hard baking“. Při temperaci dochází k zesílení struktury,

což vede zároveň ke snížení tloušťky a po odstranění veškerého rozpouštědla by se struktura tenkých vrstev měla podobat struktuře výchozího objemového skla [23, 32, 41].

1.10 Vybrané aplikace chalkogenidových skel A_2S_3

Chalkogenidová skla se používají v řadě odvětví v několika různých formách. Obvykle se připravují ve formě objemových skel, tenkých vrstev nebo vláken. Prvním komerčně využitým chalkogenidovým sklem bylo právě sklo As_2S_3 , které bylo vhodné pro optické komponenty využívané ve střední infračervené oblasti. Jelikož z hlediska vodivosti jsou skla As_2S_3 řazena mezi polovodivé materiály, tak se používají zejména jako součástky pro elektroniku [10], optoelektroniku [10, 16], fotoniku [16] nebo infračervenou optiku [16]. Některé vybrané aplikace chalkogenidových skel jsou popsány v následujícím textu.

Jednou ze zajímavých aplikací chalkogenidových skel je litografie, které se často využívá při výrobě různých součástek, jejichž rozměry dosahují desítek až jednotek nanometrů. Samotný proces má několik kroků, přičemž se zjednodušeně jedná o aplikaci fotorezistu na substrát, expozici a odleptání. V článku S. I. Nesterova a kol. [45] bylo zkoumáno potenciální využití litografických desek na bázi As_2S_3 , které by v budoucnu mohly mít s rozvojem nanoelektroniky širší uplatnění.

S chalkogenidovými skly As_2S_3 se můžeme setkat v optických vláknech [46], která se používají k přenosu signálu nejen v oblasti telekomunikace, ale také ve spektroskopii, mikroskopii, astronomii či biologii. Optické vlákno je schopné nejen vést signál, ale také plnit funkci snímače, a proto nachází uplatnění i při výrobě optických senzorů [17].

Chalkogenidová skla nachází uplatnění nebo jsou potenciálním materiálem v řadě dalších odvětvích. Příkladem mohou být programovatelné paměti, prepisovatelná záznamová média (CD a DVD) [47], difrakční optické prvky [48], Braggova mřížka [49], mikročočková pole a baterie [50].

2 Experimentální část

2.1 Příprava vzorků

2.1.1 Příprava objemových skel

Objemová skla byla připravena přímou syntézou z prvků v polovodičové čistotě. Prvky byly naváženy do křemenné ampule, která byla před syntézou evakuována, a poté zatavena. Samotná syntéza byla provedena v peci, kde byla ampule zahřívána na teplotu 850 °C po dobu 32 hodin. Po ukončení byla ampule prudce zchlazena a objemové sklo vyjmuto.

2.1.2 Příprava substrátů

Jako substrát byla použita křemičitá podložní sklíčka, která byla nejprve předřezána diamantovým nožem, nalámána na třetiny a zbavena stěpů proudem vzduchu. Poté byla jednotlivá sklíčka vložena do nosiče, který byl následně ponořen do ultrazvukové lázně naplněné demineralizovanou vodou. Po 15 minutách byla sklíčka vyjmuta, přenesena do prázdné kádinky a zalita lučavkou královskou tak, aby byla všechna sklíčka ponořena celým svým objemem. Po uplynutí 1 hodiny byly nosiče se sklíčky několikrát promyty ve skleněných nádobách naplněných demineralizovanou vodou. Sklíčka byla opět vyjmuta z nosiče, ponořena do isopropylalkoholu, usušena proudem vzduchu a vložena do krabičky.

2.1.3 Příprava roztoků

Jedním z úkolů této diplomové práce byla příprava výchozích roztoků skla o složení $As_{30}S_{70}$ z objemového skla téhož i odlišných složení. Bylo tedy připraveno celkem 6 různých roztoků chalkogenidových skel, jejichž některé postupy přípravy se od sebe mírně lišily a jsou podrobněji popsány v kapitolách (2.1.3.1, 2.1.3.2 a 2.1.3.3). Výchozími složkami při přípravě roztoků byla objemová skla o složení $As_{20}S_{80}$, $As_{30}S_{70}$, $As_{40}S_{60}$ a síra. Rozpouštědlem byl ve všech roztocích BA. Jelikož byly studovány změny optických vlastností, tloušťky, struktury a doby leptání tenkých vrstev o složení $As_{30}S_{70}$ připravených odlišnými způsoby, tak bylo nutné nejdříve k roztoku výchozího objemového skla o složení $As_{30}S_{70}$ připravit i roztoky samotných skel z výchozích objemových skel o složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. Poté jsme mohli sledovat rozdíly v naměřených datech a transmisních spektrech u tenkých vrstev z výchozích roztoků o složení $As_{30}S_{70}$ připravených dopací síry nebo smícháním dvou různých objemových skel.

2.1.3.1 Příprava roztoků chalkogenidových skel připravených z objemového skla stejného složení

Prvním způsobem přípravy roztoků byla příprava z objemových skel stejného složení. Byly tedy připraveny tři různé roztoky o složení $As_{20}S_{80}$, $As_{30}S_{70}$ a $As_{40}S_{60}$, přičemž postup přípravy byl u všech objemových skel shodný. Po rozdrčení skla v třecí misce a navážení 0,4 g bylo sklo převedeno do vialky. Vialka byla ihned uzavřena a přenesena do glove boxu, kde byly do vialky napipetovány 4 ml BA, což odpovídá požadované koncentraci 0,1 g skla / 1 ml BA. Po smíchání byla vialka umístěna na magnetické míchadlo a ponechána zde do úplného rozpuštění skla.

2.1.3.2 Roztoky složení $As_{30}S_{70}$ připravené z objemového skla $As_{40}S_{60}$ a elementární síry

Dalším způsobem přípravy roztoků byla příprava roztoku složení $As_{30}S_{70}$ z objemového skla $As_{40}S_{60}$ a síry. Tento roztok bylo možné připravit dvěma různými způsoby, a to změnou doby smíchání jednotlivých výchozích látek.

Při přípravě prvního roztoku došlo ke smíchání všech výchozích látek současně. K získání roztoku skla $As_{30}S_{70}$ bylo tedy naváženo takové množství objemového skla $As_{40}S_{60}$ a síry, aby byla opět dodržena koncentrace 0,1 g skla / 1 ml BA. Navážené sklo a síra byla převedena společně do jedné vialky, a poté přenesena do glove boxu. Uvnitř glove boxu bylo objemové sklo i síra zalita dohromady 4 ml BA a nakonec byla vialka umístěna na magnetické míchadlo.

Při přípravě druhého roztoku byly nejdříve jednotlivé výchozí látky také naváženy do dvou různých vialek a přeneseny do glove boxu. Postup se ale lišil tím, že BA byl přidán pouze do naváženého objemového skla $As_{40}S_{60}$. Až po 3 dnech, kdy došlo k úplnému rozpuštění skla, byla síra zalita takto připraveným roztokem skla. Síra se v roztoku skla rozpustila v řádu několika minut, a poté následovala depozice tenkých vrstev.

2.1.3.3 Roztok složení $As_{30}S_{70}$ připravený z různých objemových skel

Poslední postup zahrnoval přípravu roztoku skla $As_{30}S_{70}$ smícháním dvou různých objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. Dle molárních poměrů bylo vypočteno potřebné množství jednotlivých objemových skel, a také množství BA, kterými byla skla ve vialkách zalita tak, aby při smíchání obou roztoků skel byla zachována výsledná koncentrace

0,1 g skla / 1 ml BA. Oba roztoky tedy byly po úplném rozpuštění smíchány, čímž se připravil výsledný roztok skla složení $As_{30}S_{70}$.

2.1.4 Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating

Depozice tenké vrstvy byla provedena na přístroji Laurell WS-650MZ-23NPPB Spin Coater (Laurell Technologies Corporation, USA) (Obr. 14) umístěném v glove boxu s atmosférou dusíku. Při depozici tenkých vrstev byl použitý dynamický spin-coating, takže roztok byl dávkován až během rotace. Na každý substrát bylo dávkováno 100 μ l roztoku pomocí pipety, přičemž rychlost rotace byla nastavena na 3000 rpm. Po 120 s byla depozice ukončena, a následně byly jednotlivé substráty teplotně stabilizovány po dobu 20 minut na temperačním stolku, který byl předeřtý na 60 °C.



Obrázek 14: Spin-coater Laurell WS-650MZ-23NPPB

2.1.5 Temperace tenkých vrstev

Po depozici byly připravené tenké vrstvy temperovány 1 hodinu na temperačním stolku umístěném v glove boxu s atmosférou dusíkem. Temperovány byly na teploty 75, 90, 105, 120, 150 °C.

2.2 Měření vzorků

2.2.1 *Studium optických vlastností*

Pro studium optické propustnosti tenkých vrstev byl použitý dvoupaprskový spektrofotometr UV3600 (Shimadzu, Japonsko). Měření bylo provedeno v oblasti vlnových délek 190-2000 nm. Tato metoda poskytuje spektrální závislost indexu lomu, nicméně v následujícím textu budou porovnávány pouze hodnoty při vlnové délce 1550 nm. Z naměřených transmisních spekter byly pro jednotlivé vzorky dále vypočteny hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a tloušťky tenkých vrstev d . Postup vyhodnocení tloušťky a indexu lomu byl popsán v článku od S. Šlang a kol. [37]. Optická šířka zakázaného pásu byla vyhodnocena pomocí Tauovy metody [22]. Měření byla provedena vždy u tří vzorků, přičemž výsledná hodnota byla aritmetickým průměrem těchto naměřených hodnot. Současně byly vypočítány směrodatné odchylky, které jsou v grafech znázorněny chybovými úsečkami.

2.2.2 *Studium struktury tenkých vrstev*

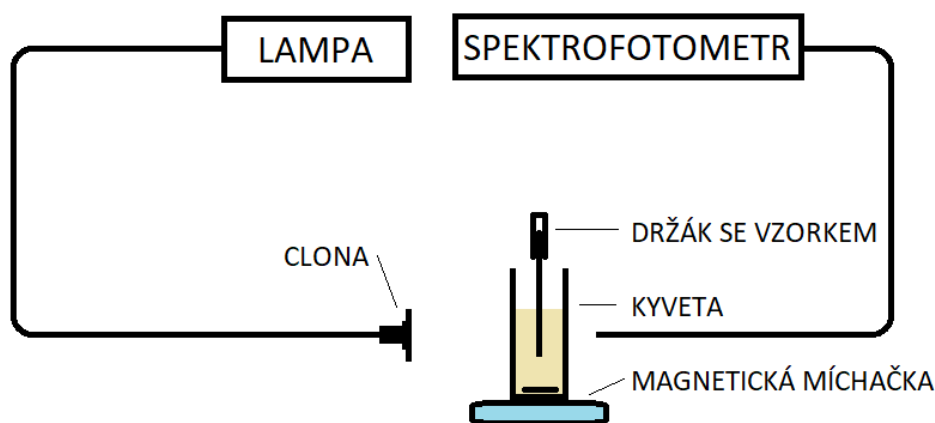
Struktura tenkých vrstev byla studována z naměřených Ramanových spekter. Měření bylo provedeno na přístroji MultiRAM (Bruker, Německo). Tento spektrometr byl vybaven budícím Nd:YAG laserem ($\lambda = 1064$ nm). Při vyhodnocení Ramanových spekter bylo zapotřebí naměřená data znormalizovat dle nejintenzivnějšího pásu. I přes to, že všechny studované tenké vrstvy byly temperovány až po teplotu 150 °C, tak v Ramanových spektrech v této diplomové práci jsou obvykle zobrazeny pouze křivky od teploty temperace 60 °C do 120 °C. Při vyšších teplotách temperace než 120 °C ztěžuje vyhodnocení Ramanových spekter luminiscence. Intenzita Ramanových signálů je mnohonásobně menší než intenzita luminiscence, což komplikuje jejich detekci.

2.2.3 *Studium složení tenkých vrstev*

Ke studiu složení tenkých vrstev byla použita energiově disperzní rentgenová mikroanalýza (EDX). Měření bylo provedeno na elektronovém mikroskopu Lyra 3 (Tescan, Česká republika). Aby však bylo možné toto měření provést, bylo potřeba nejdříve provést depozici tenké vrstvy na substrát s vrstvou zlata a po stabilizaci na spin-coateru odleptat rozpouštědlem rohy substrátu.

2.2.4 Leptání tenkých vrstev

Na Obrázku 15 je znázorněna aparatura, kterou bylo možné sledovat kinetiku leptání. Nejdříve byl připraven roztok BA s DMSO o předem určené koncentraci, přičemž 10 ml tohoto roztoku bylo odpipetováno a převedeno do kyvety. Sklíčka byla pomocí diamantového nože předřezána na poloviční velikost, nalámána, pod tlakem vzduchu zbavena případných střepů a připevněna na speciální držák. Po zapnutí měření na UV-Vis spektrofotometru EPP2000 (StellarNet) byl držák se sklíčkem spuštěn do kyvety s leptacím roztokem. Změny transmisních spekter byly v průběhu měření sledovány a v okamžiku odleptání tenké vrstvy od substrátu bylo měření ukončeno. Z naměřených dat byl vytvořen graf závislosti rychlosti leptání na teplotě temperace. Střední leptací rychlosti byly vypočteny ze znalosti průměrných hodnot jednotlivých tloušťek tenkých vrstev a časů leptání.



Obrázek 15: Schéma aparatury pro sledování kinetiky leptání

3 Výsledky a diskuse

Cílem této diplomové práce bylo studovat vliv metody přípravy výchozích roztoků skla složení $As_{30}S_{70}$ na optické vlastnosti a strukturu připravených tenkých vrstev pomocí metody spin-coating. Výchozí roztok objemového skla složení $As_{30}S_{70}$ byl připraven z téhož objemového skla, dále z objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ dopováním elementární sírou, a nakonec ze dvou různých objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$.

Příprava výchozího roztoku dopováním elementární sírou byla provedena dvěma různými způsoby, které se lišily dobou smíchání objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ a elementární síry. V prvním postupu byl nejdříve připraven roztok objemového skla s BA a až po třech dnech, kdy bylo veškeré objemové sklo rozpuštěno, byla tímto roztokem zalita elementární síra. V druhém postupu došlo ke smíchání všech složek současně.

Z takto připravených roztoků byly připravené tenké vrstvy, a poté byla porovnána jejich výsledná struktura, optické vlastnosti a kinetika leptání.

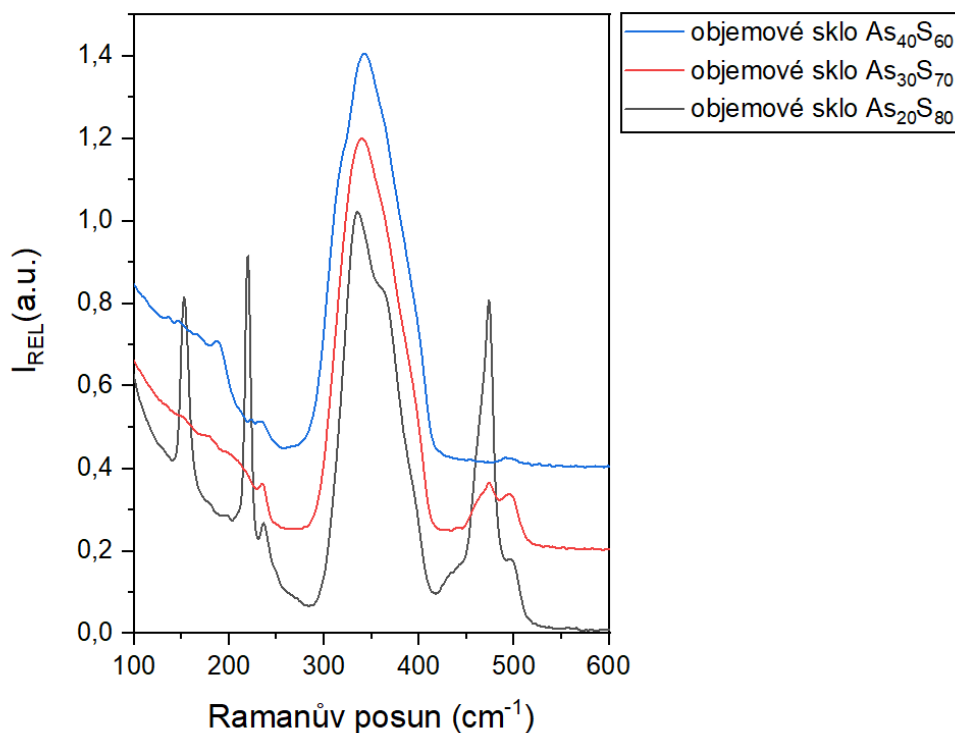
3.1 Studium struktury

Struktura objemových skel, roztoků a tenkých vrstev byla studována z naměřených Ramanových spekter, která však musela být nejdříve normalizována dle nejintenzivnějšího pásu v rozsahu $100-600\text{ cm}^{-1}$.

3.1.1 Objemová skla

V prvním grafu (Obr. 16) jsou Ramanova spektra všech objemových skel, která byla v této diplomové práci použita, a to objemová skla složení $As_{20}S_{80}$, $As_{30}S_{70}$ a $As_{40}S_{60}$. Ramanova spektra byla znormalizována podle nejintenzivnějšího pásu při 340 cm^{-1} , který odpovídá symetrickým vibračním As-S polymerní pyramidální strukturní jednotky $AsS_{3/2}$. Další intenzivní pás 370 cm^{-1} je přiřazován vibračním strukturních jednotek As_4S_4 . Tyto dvě strukturní jednotky se objevují ve všech studovaných vzorcích a lze je tedy označit za hlavní strukturní jednotky [33]. V grafu lze pozorovat i další intenzivní pásy při 151 cm^{-1} , 217 cm^{-1} a 474 cm^{-1} , které jsou přiřazovány vibračním kruhů S_8 , a také při 490 cm^{-1} , který odpovídá řetězcům síry S-S. V Ramanových spektrech těchto skel dochází k významným rozdílům intenzity hlavně u pásů kruhů S_8 a řetězců S-S, kdy se zvyšujícím se obsahem síry se zvyšuje intenzita těchto pásů, a dále se mění intenzita pásů klastrů As_4S_4 , jejichž intenzita naopak klesá. Ve svém

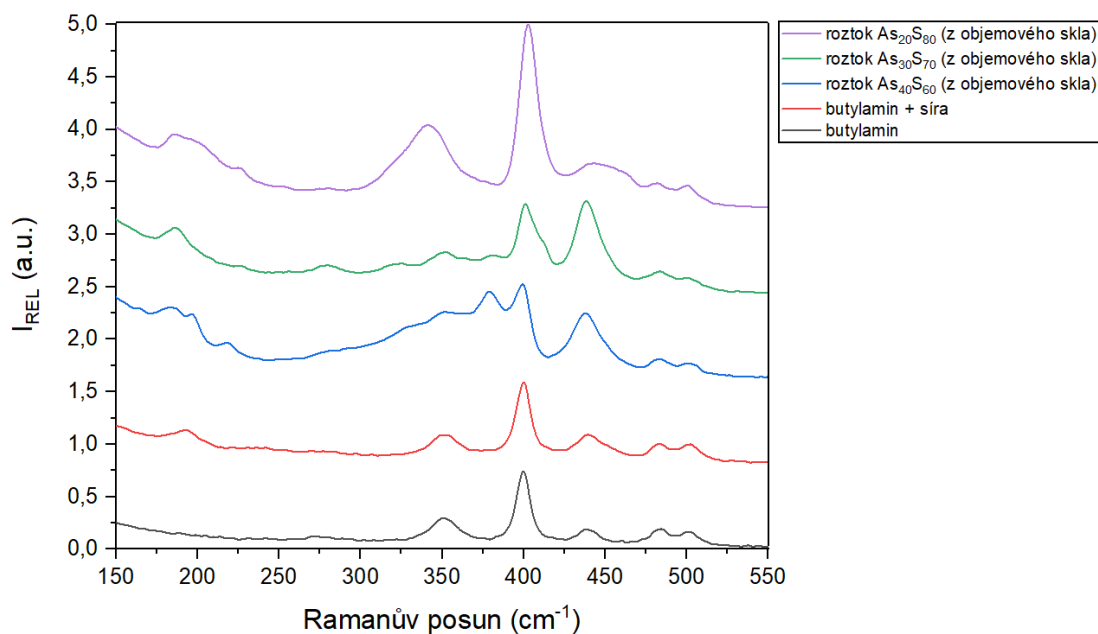
složení obsahuje nejvíce síry objemové sklo $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, a právě u tohoto objemového skla můžeme v Ramanových spektrech pozorovat nejintenzivnější pásy kruhů S_8 [41, 51].



Obrázek 16: Ramanova spektra výchozích objemových skel

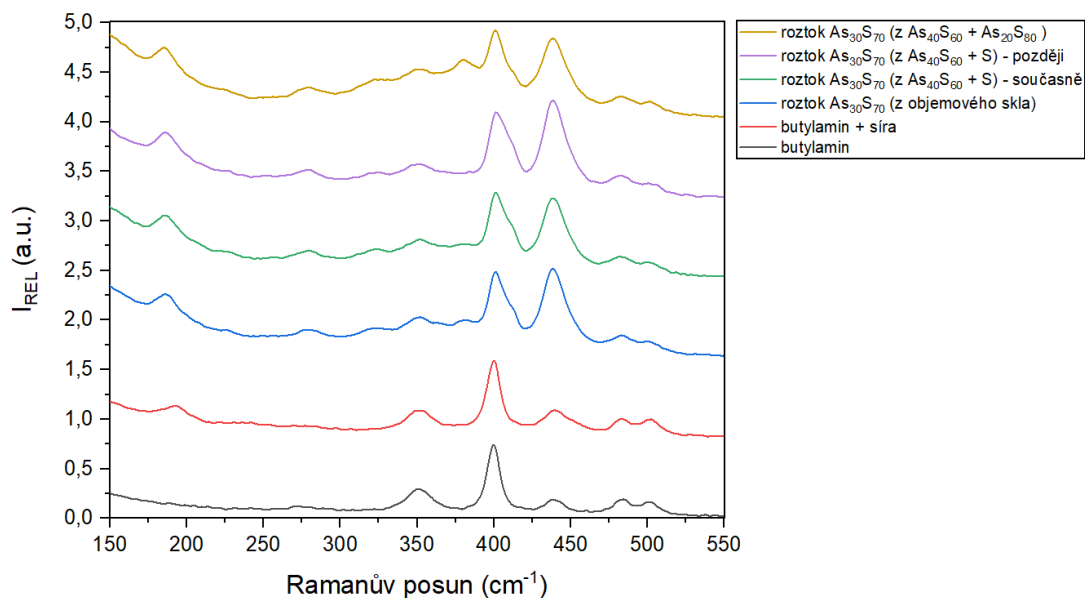
3.1.2 Roztoky

Na Obrázku 17 jsou znázorněna Ramanova spektra tří roztoků připravených z objemových skel téhož složení $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ a $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. Dále jsou v grafu Ramanova spektra použitého samotného rozpouštědla butylaminu (resp. butylaminu se sírou). Právě pásy butylaminu můžeme v Ramanových spektrech pozorovat při 350, 399, 438, 482 a 499 cm^{-1} . Po rozpuštění síry v butylaminu se objevuje další pás při 190 cm^{-1} a současně roste intenzita pásu při 438 cm^{-1} , který je také přiřazován iontům S_4^{2-} a S_3^- . Přítomnost těchto iontů je spojována s deformací kruhů S_8 . Ve spektrech skla o složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ roste intenzita pásu při 350 cm^{-1} a současně se objevují nové pásy při 322 a 378 cm^{-1} , které přiřazujeme solím AAAS [41]. Ramanova spektra na Obrázku 17 by měla především poukázat na skutečnost, že všechny tři roztoky připravené z objemových skel mají při rozpouštění odlišnou strukturu.



Obrázek 17: Ramanova spektra výchozích roztoků chalkogenidových skel

Ve druhém grafu (Obr. 18) můžeme naopak pozorovat podobnost ve struktuře roztoků složení $As_{30}S_{70}$ připravených odlišnými postupy, jelikož Ramanova spektra dopovaných roztoků jsou téměř identická se spektry roztoku složení $As_{30}S_{70}$ připraveného z objemového skla stejného složení. Podobné je i spektrum roztoku objemového skla $As_{30}S_{70}$ připraveného ze dvou různých výchozích objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. Z tohoto zjištění vyplývá, že všechny tři výchozí roztoky skel obsahují stejné strukturní jednotky nezávisle na metodě přípravy.



Obrázek 18: Ramanova spektra výchozích roztoků chalkogenidových skel

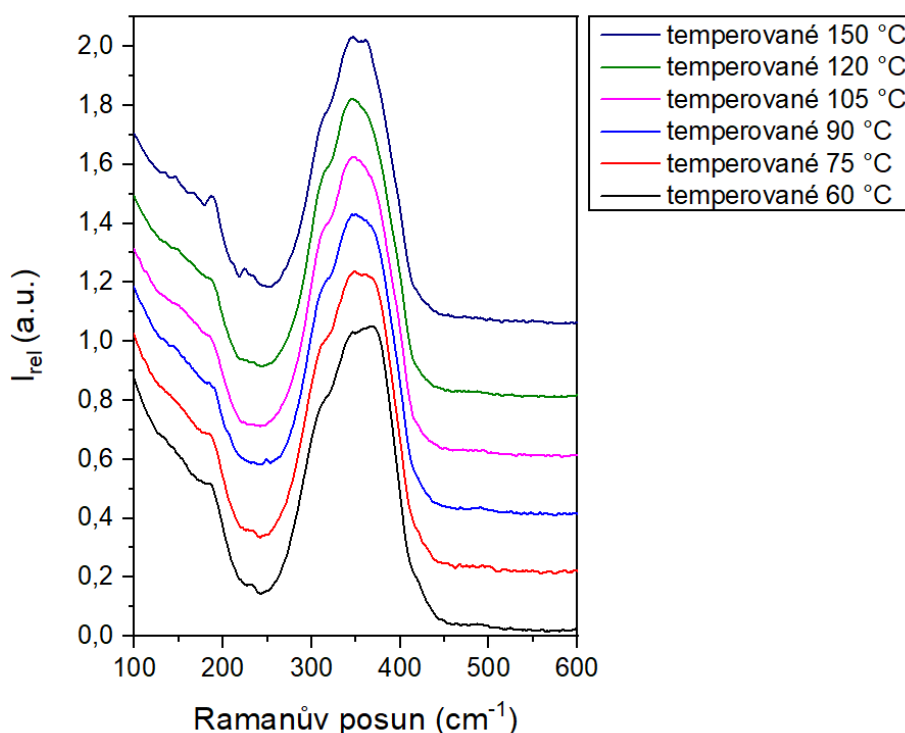
3.1.3 Tenké vrstvy

Při porovnání Ramanových spekter tenkých vrstev, objemových skel a roztoků stejného složení můžeme pozorovat odlišnosti v intenzitě pásů, což dokazuje rozdílné zastoupení strukturních jednotek, a tedy lišící se strukturu skel. Zároveň se v Ramanových spektrech tenkých vrstev objevují další pásy, které u objemových skel nepozorujeme. Příkladem může být pás při 415 cm^{-1} , který vykazuje pás solí AAAS, které vznikají při rozpouštění objemových skel [41]. Jak již bylo zmíněno v kapitole 1.8, soli se s narůstající teplotou rozkládají, struktura polymerizuje a dochází k odparu organických reziduí [32, 41]. Lze tedy pozorovat, že s narůstající teplotou temperace se struktura tenkých vrstev přibližuje struktuře objemových skel. Z tohoto důvodu jsou tenké vrstvy temperovány, abychom je zbavili rozpouštědla, a tím přiblížili strukturu tenkých vrstev výchozím objemovým sklům.

Tenké vrstvy složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ připravené z objemového skla stejného složení

U deponovaných tenkých vrstev stechiometrického složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ můžeme v Ramanových spektrech (Obr. 19) pozorovat, že dominují intenzivní pásy při 340 cm^{-1} odpovídající pyramidálním strukturním jednotkám $\text{AsS}_{3/2}$, a také pás při 370 cm^{-1} odpovídající strukturním jednotkám realgaru As_4S_4 . Vzhledem ke stechiometrickému složení při nižších teplotách mají pásy řetězců síry minimální intenzitu, avšak strukturní jednotky klastrů As_4S_4

s narůstající teplotou temperace s těmito řetězci síry reagují, čímž dochází k polymerizaci struktury. To dokazuje narůstající intenzita pásu při 340 cm^{-1} . Zároveň se s narůstající teplotou temperace projevuje větší podobnost struktury tenké vrstvy s výchozím objemovým sklem. Vzhledem ke skutečnosti, že hodnota T_g skel složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ je přibližně 185 °C (Tabulka 1) a na Obrázku 19 jsou zobrazeny pouze Ramanova spektra po teplotu temperace 150 °C , tenké vrstvy nebyly temperované až k T_g , a tedy nemusely proběhnout všechny strukturální změny.

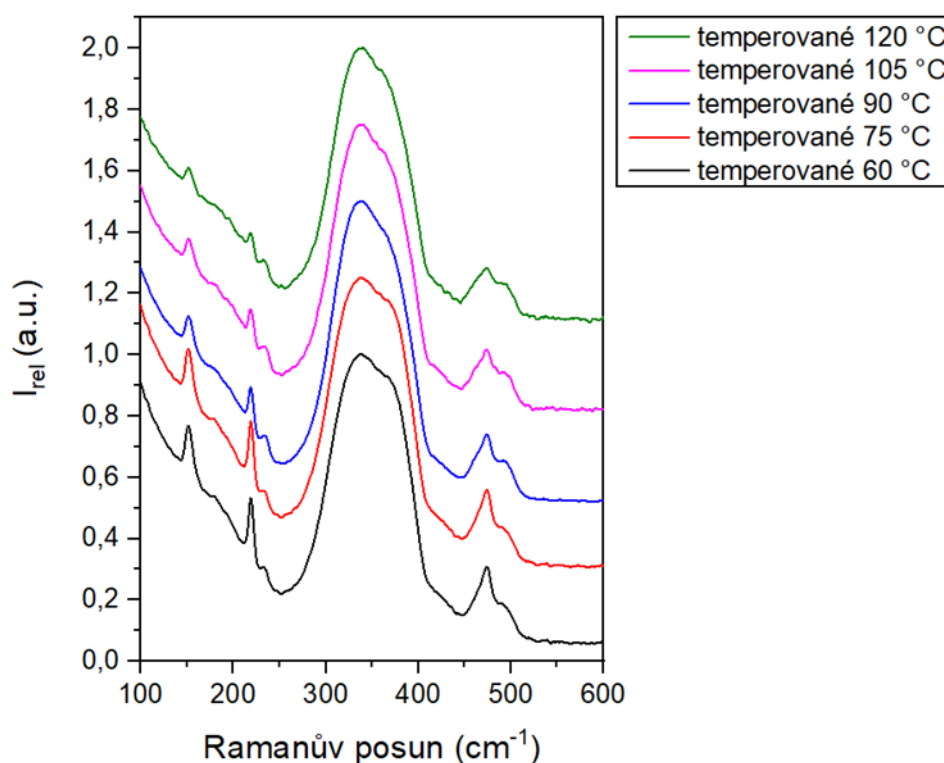


Obrázek 19: Ramanova spektra tenkých vrstev $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ připravených z objemového skla stejného složení metodou spin-coating

Tenké vrstvy složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ připravené z objemového skla stejného složení

V Ramanových spektrech tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ (Obr. 20) můžeme pozorovat hlavní pás při 340 cm^{-1} , který odpovídá pyramidálním strukturálním jednotkám $\text{AsS}_{3/2}$ a pás při 370 cm^{-1} odpovídající klastrům As_4S_4 . Oproti tenkým vrstvám $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ můžeme pozorovat intenzivnější pásy při 151 cm^{-1} , 218 cm^{-1} a 475 cm^{-1} odpovídající kruhům síry a při 490 cm^{-1} řetězcům síry [33]. Důvodem je nadstechiometrie síry ve složení, kdy vlivem nadbytku síry se ve složení vyskytuje větší množství těchto strukturálních jednotek. S narůstající teplotou temperace dochází k reakci klastrů As_4S_4 se sírou, což se projevuje poklesem intenzity pásů těchto strukturálních

jednotek. Současně ubývá na intenzitě pás 415 cm^{-1} [41], který přiřazujeme vibracím solí AAAS vznikajících při rozpouštění objemového skla. Z klesající intenzity pásu solí AAAS vyplývá, že při teplotě dochází k rozkladu solí AAAS. Výsledkem je zesílení neboli polymerizace struktury, ke které dochází při narůstající teplotě teplotě [33]. Na (Obr. 20) jsou zobrazena pouze Ramanova spektra tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ temperovaných nejvýše při teplotě 120 $^{\circ}\text{C}$, jelikož při vyšších teplotách teplotě tenké vrstvy vykazují silnou luminiscenci.

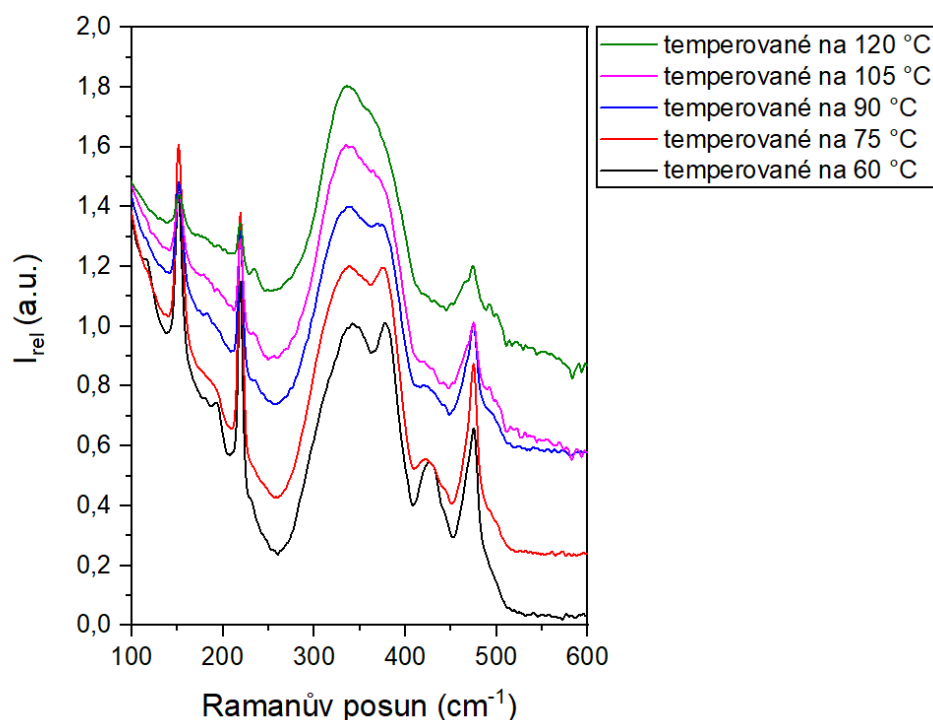


Obrázek 20: Ramanova spektra tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ připravených z objemového skla stejného složení metodou spin-coating

Tenké vrstvy složení $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$ připravené z objemového skla stejného složení

V Ramanových spektrech tenkých vrstev připravených z výchozího roztoku objemového skla složení $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$ z důvodu nadstechiometrie síry výrazně dominuje pás při 370 cm^{-1} , který odpovídá klastrům As_4S_4 . V porovnání s tenkými vrstvami o složení $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ je tento pás již od počáteční teploty teplotě výraznější než pás při 340 cm^{-1} . Vzhledem k většímu nadbytku síry ve složení můžeme pozorovat intenzivní pásy při 151 cm^{-1} , 218 cm^{-1} a 475 cm^{-1} odpovídající kruhům síry a při 490 cm^{-1} řetězcům síry, avšak v porovnání se

složením tenkých vrstev připravených z objemového skla složení $As_{30}S_{70}$ s větší intenzitou. Pokud je ve složení výrazný nadbytek síry, tak při jejím rozpouštění vznikají sírové radikály S_4^{2-} a S_3^- [41], které pravděpodobně reagují se strukturními jednotkami skla a vyjmou klastry As_4S_4 ze struktury skla. To v grafu dokazuje přítomnost intenzivního pásu solí AAAS při 415 cm^{-1} , a také výrazně oddělený pás klastrů As_4S_4 od pásu při 370 cm^{-1} . S narůstající teplotou temperace však pozorujeme úbytek pásů klastrů As_4S_4 , kruhů S_8 a solí AAAS, a struktura postupně polymerizuje. V porovnání s objemovými skly $As_{20}S_{80}$ můžeme u tenkých vrstev pozorovat méně intenzivní pásy kruhů síry, objevují se ale i řetězce síry [51]. I tenké vrstvy připravené z výchozího roztoku objemového skla složení $As_{20}S_{80}$ při teplotách temperace nad 120 °C vykazovaly luminiscenci, a proto jejich Ramanova spektra na Obrázku 21 nejsou zobrazena.



Obrázek 21: Ramanova spektra tenkých vrstev $As_{20}S_{80}$ připravených z objemového skla stejného složení metodou spin-coating

Tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připravené z objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ a elementární síry

Dvě série tenkých vrstev byly deponovány z roztoku složení $As_{30}S_{70}$ připraveného z objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ a elementární síry, avšak ke smíchání těchto dvou složek

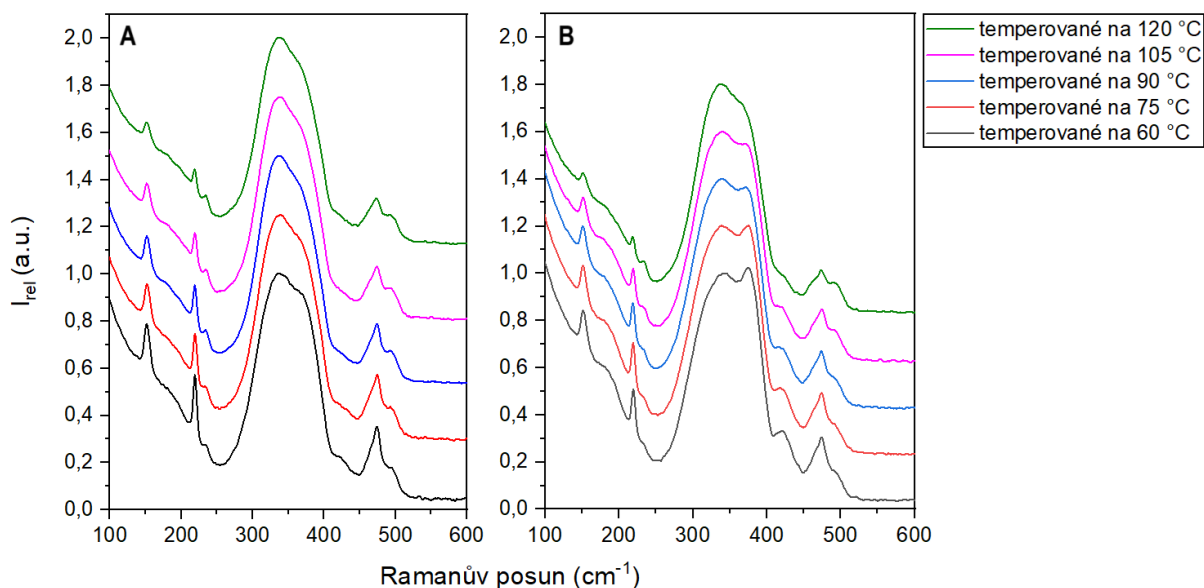
došlo po různé době. Byla tedy pozorována změna struktury v závislosti na rozdílném postupu smíchání výchozích složek, protože síra se oproti objemovému sklu $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ rozpouští výrazně rychleji. V prvním postupu (a) došlo ke smíchání výchozího objemového skla a síry později, ve druhém postupu (b) současně. V grafu (Obr. 22) je vidět, že doba smíchání hraje významnou roli ve struktuře připravených tenkých vrstev. Opět jsou v Ramanových spektrech zobrazeny pouze transmisní spektra tenkých vrstev temperovaných maximálně při teplotě $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, protože spektra tenkých vrstev temperovaných na vyšší teplotu vykazovaly silnou luminiscenci.

a) Smícháno později

V prvním postupu byl nejdříve připravený roztok z objemového skla složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ rozpuštěného v BA a síra byla tímto roztokem zalita až po 3 dnech. Jelikož se sklo rozpouští samostatně, tak k rozpuštění síry dochází již v roztoku skla. Při rozpouštění tedy dochází pouze k reakci klastrů As_4S_4 objemového skla o složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ s molekulami elementární síry za vzniku pyramidálních strukturních jednotek $\text{AsS}_{3/2}$. V grafu (Obr. 22) můžeme pozorovat, že s narůstající teplotou teploty klesá pás při 370 cm^{-1} (As_4S_4) současně s pásy při 415 cm^{-1} (AAAS) a 475 cm^{-1} (kruhy S_8), což dokazuje podobnost s Ramanovými spektry tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ připravených z objemového skla stejného složení.

b) Smícháno současně

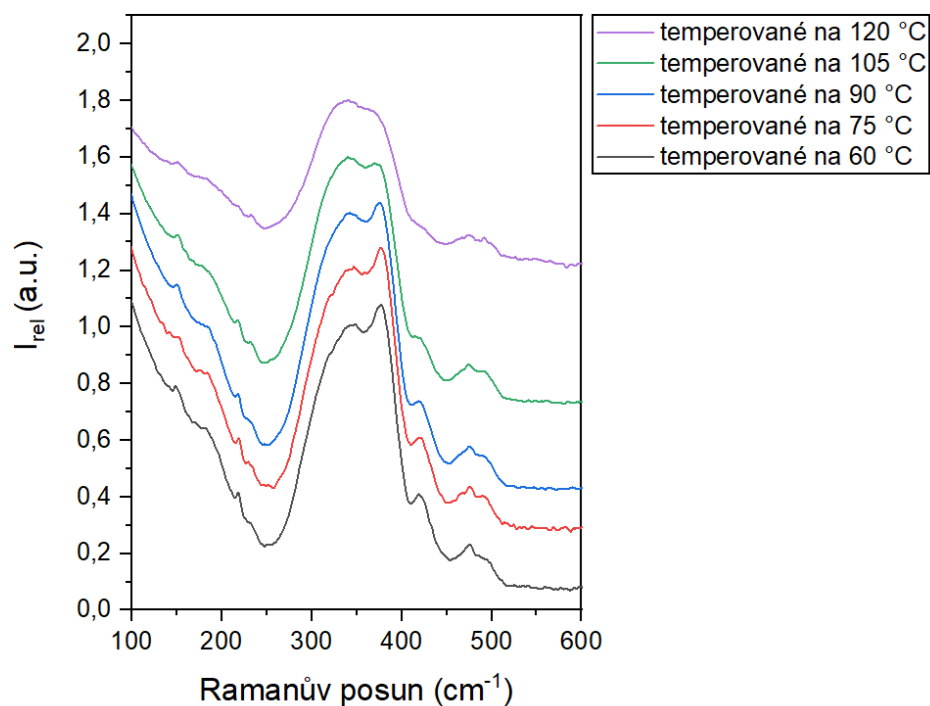
Při druhém postupu bylo objemové sklo složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ a elementární síra zalita současně BA, v němž se síra rozpouští rychleji. Reakcí mezi BA a elementární sírou dochází k rozpadu kruhů síry (S_8) za vzniku sírových radikálů S_4^{2-} a S_3^- . Tyto radikály následně atakují ještě nerozpuštěné sklo, z jehož struktury vyjmou klastry As_4S_4 [41]. Proto se výsledné Ramanovo spektrum podobá spektru tenkých vrstev připravených z objemového skla o složení $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, kde také pozorujeme intenzivní pásy klastrů As_4S_4 při 370 cm^{-1} , solí AAAS při 415 cm^{-1} a kruhů síry S_8 . Přičemž tyto pásy s narůstající teplotou postupně ubývají a struktura polymerizuje.



Obrázek 22: Ramanova spektra tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ připravených z objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ a síry metodou spin-coating smícháno a) později, b) současně

Tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připravené z objemových skel $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$

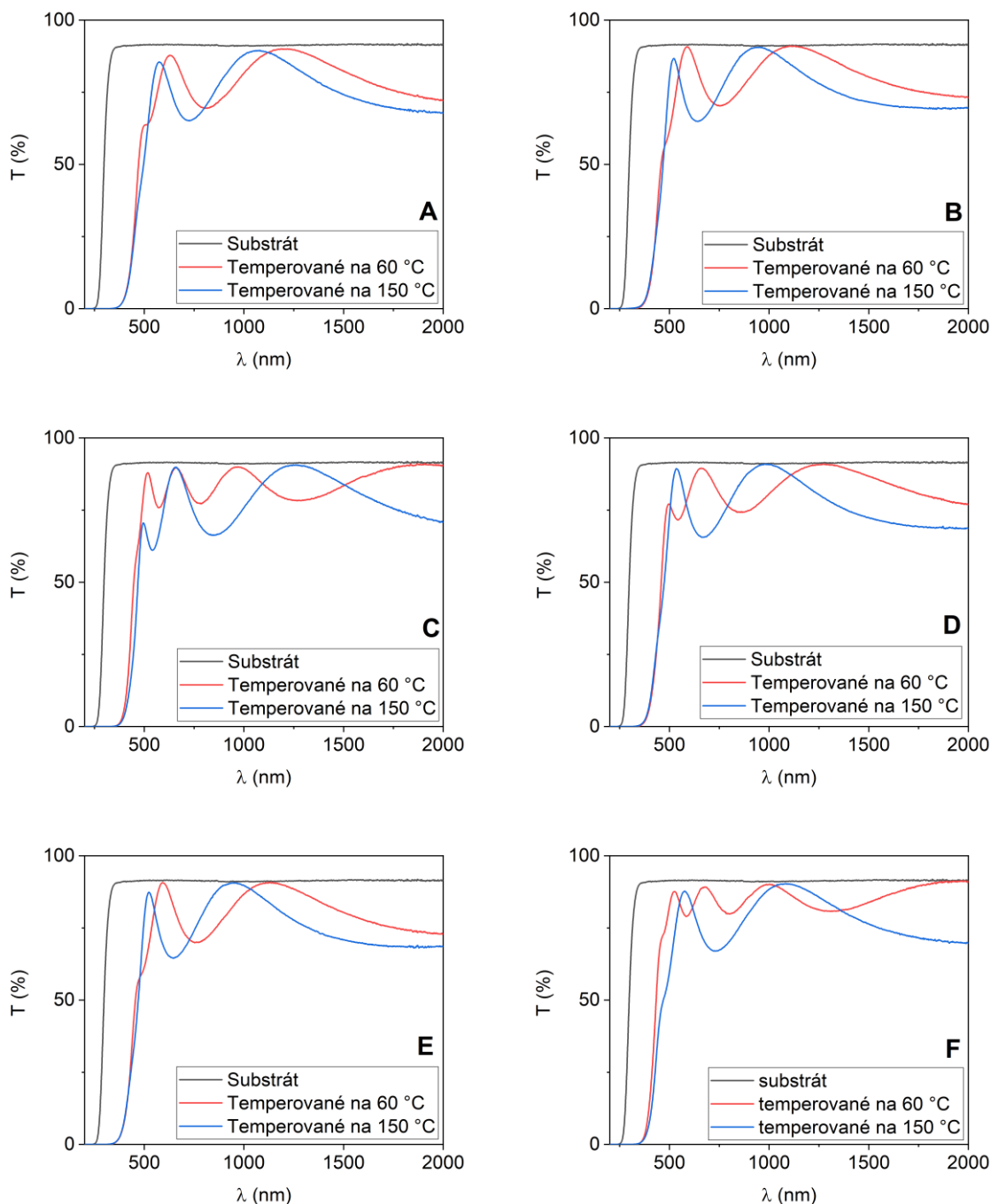
Jako poslední byly studovány tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připravené z objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. Struktura těchto dvou výchozích objemových skel se liší, takže v roztoku jsou přítomny klastry obou skel, které spolu nemohou reagovat. Vzájemnou reakci na atomární úrovni znemožňuje jejich ohraničení solemi. To je také důvod, proč se Ramanova spektra tenkých vrstev z těchto dvou objemových skel (Obr. 23) a tenkých vrstev složení $As_{40}S_{60}$ připravených z téhož objemového skla (Obr. 19) od sebe liší. Struktura se ale liší i od tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ (Obr. 20), byť se spektra k sobě přibližují. Největší podobnost pozorujeme se spektry tenkých vrstev připravených z výchozího objemového skla složení $As_{20}S_{80}$ (Obr. 21), kde je také dominující pás při 340 cm^{-1} , avšak intenzita pásů kruhů S_8 není tak výrazná. S narůstající teplotou temperace se struktura přibližuje struktuře tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$, avšak výsledná struktura bude částečně odpovídat i struktuře výchozího objemového skla složení $As_{40}S_{60}$. Důvodem je teplota T_g , která je v případě složení $As_{40}S_{60}$ přibližně 185 °C , tedy teplota vyšší než teplota, na kterou jsme temperovali tenké vrstvy. I tyto tenké vrstvy vykazovaly silnou luminiscenci, a proto jsou v Ramanových spektrech zobrazeny pouze transmisní spektra tenkých vrstev temperovaných maximálně při teplotě 120 °C .



Obrázek 23: Ramanova spektra tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$ připravených z výchozích objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$ metodou spin-coating

3.2 Studium optických vlastností

Optické vlastnosti tenkých vrstev byly studovány na základě naměřených transmisních spekter. Na Obrázku 24 jsou znázorněna transmisní spektra tenkých vrstev temperovaných na nejnižší teplotu (60 °C), tenkých vrstev temperovaných na nejvyšší teplotu (150 °C) a substrátu. Všechny tenké vrstvy studované v této diplomové práci byly v optické kvalitě. Z naměřených dat byly pro jednotlivé vzorky vypočteny hodnoty indexu lomu n (při $\lambda = 1550\text{ nm}$), optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} a tloušťky tenkých vrstev d dle popisu v kapitole 2.2.1.

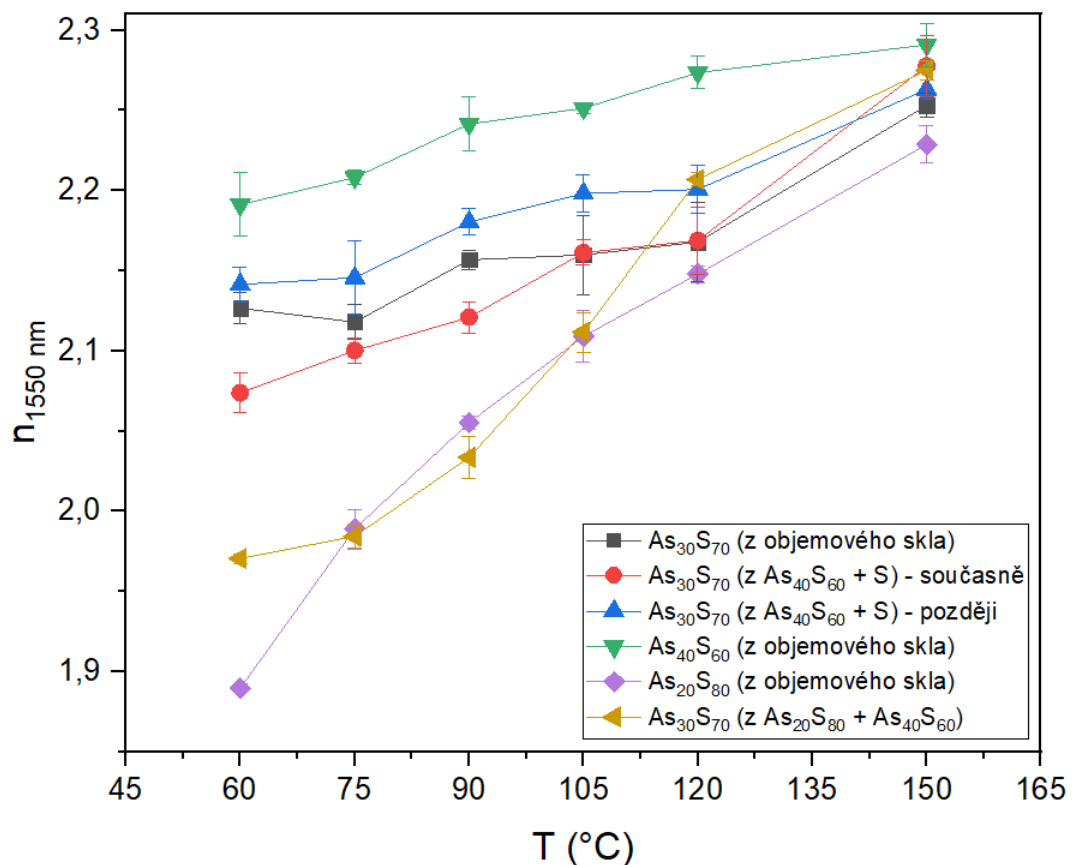


Obrázek 24: Transmisní spektra tenkých vrstev připravených metodou spin-coating složení a) $As_{40}S_{60}$ z objemového skla téhož složení, b) $As_{30}S_{70}$ z objemového skla téhož složení, c) $As_{20}S_{80}$ z objemového skla téhož složení, d) $As_{30}S_{70}$ z objemového skla složení $As_{40}S_{60}$

3.2.1 Index lomu tenkých vrstev

Index lomu je důležitou veličinou při studiu optických vlastností tenkých vrstev a v této diplomové práci byl měřen pro vlnovou délku 1550 nm. Z grafu (Obr. 25) je patrné, že s rostoucí teplotou temperace čerstvě připravených tenkých vrstev všech studovaných složení

index lomu roste. Nejnižší index lomu můžeme pozorovat u tenkých vrstev složení $As_{20}S_{80}$, nejvyšší naopak u tenkých vrstev složení $As_{40}S_{60}$. To znamená, že index lomu narůstá s vyšším množstvím arsenu, což potvrzují i S. Šlang a kol. ve svém článku [33]. U tenkých vrstev dopovaných sírou smíchaných současně i později můžeme pozorovat podobný průběh křivek, jako u tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ připravených z téhož objemového skla. Tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připravených z objemových skel $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$ mají hodnotu indexu lomu při teplotě 60 °C od ostatních tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ zřejmě nižší, což je dáno výraznější odlišností ve struktuře. S narůstající teplotou temperace se však hodnoty indexu lomu postupně blíží hodnotám indexu lomu tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ z objemového skla téhož složení.



Obrázek 25: Závislost indexu lomu tenkých vrstev na teplotě temperace připravených metodou spin-coating

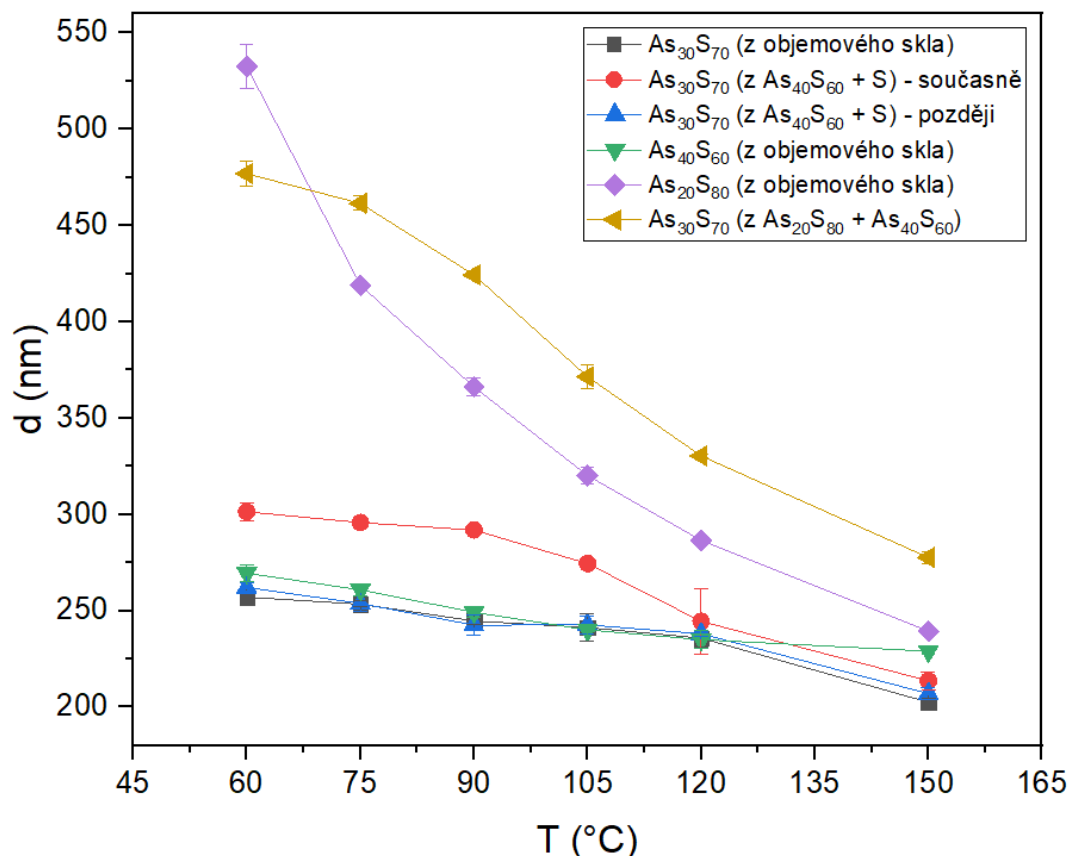
S narůstající teplotou temperace dochází z počátku k výraznějšímu nárůstu indexu lomu z důvodu úbytku organických reziduí a polymerizace struktury. Tento nárůst indexu lomu se postupně zmírní až do okamžiku, kdy se teplota temperace přiblíží k teplotě T_g jednotlivých

skel. Poté se ze struktury odstraní zbývající organická rezidua, což vede k denzifikaci struktury a opět k výraznějšímu nárůstu indexu lomu. V grafu (Obr. 25) můžeme pozorovat, že se při teplotě temperace 150 °C dostaneme na podobné hodnoty indexu lomu odpovídající vždy stejnému složení tenké vrstvy i přes to, že jsou připraveny odlišným postupem.

3.2.2 *Tloušťka tenkých vrstev*

V následujícím grafu (Obr. 26) můžeme pozorovat závislost tloušťky tenkých vrstev na teplotě temperace. Je zřejmé, že s narůstající teplotou temperace dochází k poklesu tloušťky tenkých vrstev. K prvnímu výraznějším poklesu tloušťky dochází v rozmezí 60-75 °C z důvodu přiblížení teploty temperace k teplotě varu butylaminu ($T_v = 78$ °C [52]). V této oblasti se tedy odpařuje chemicky nevázaný butylamin, který se zpravidla vyskytuje v dutinách a pórech. S dalším nárůstem teploty temperace se odpařuje i chemicky vázaný butylamin, který je obsažen v molekulách solí AAAS a s narůstající teplotou dochází k postupnému rozkladu. Při teplotách temperace nad 120 °C se pohybujeme nad T_g skla složení $As_{30}S_{70}$, kdy je rozpouštědlo odpařeno a soli AAAS rozloženy, přičemž struktura tenkých vrstev je již zpolymerizována [43]. Tenké vrstvy se stejným složením by se měly s narůstající teplotou dostat na podobné hodnoty tloušťky.

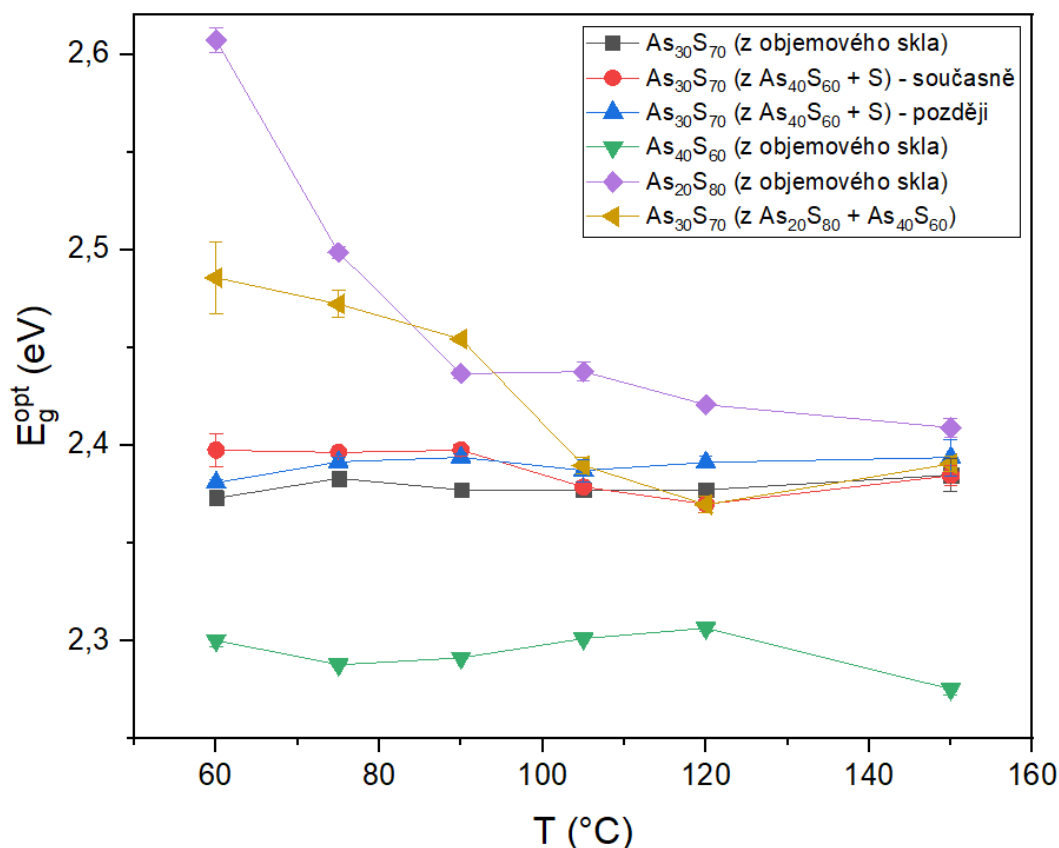
Největší tloušťku mají tenké vrstvy složení $As_{20}S_{80}$, což vysvětluje přítomnost největšího množství solí a tedy i organických reziduí. Již v Ramanových spektrech bylo možné pozorovat úbytek těchto solí a organických reziduí s narůstající teplotou temperace (kapitola 3.1.3), což vysvětluje i pokles tloušťky těchto tenkých vrstev. U tenkých vrstev z výchozích objemových skel složení $As_{40}S_{60}$, $As_{30}S_{70}$ a tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ smíchaných z výchozího objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ a elementární síry později můžeme pozorovat podobný průběh. Kolem teploty temperace 120 °C však dochází ke strmějšímu poklesu tloušťky tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ z důvodu rozdílného T_g oproti tenkým vrstvám složení $As_{40}S_{60}$, kdy u tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ je T_g překročena, struktura denzifikuje a odchází zbývající organická rezidua, což vede k výraznějšímu poklesu tloušťky.



Obrázek 26: Závislost tloušťky tenkých vrstev na teplotě temperace připravených metodou spin-coating

3.2.3 Optická šířka zakázaného pásu tenkých vrstev

Na (Obr. 27) můžeme pozorovat hodnoty optické šířky zakázaného pásu E_g^{opt} v závislosti na teplotě temperace. Pokles nadstechiometrie síry vede ke snížení optického gapu, což dokazuje i graf, kde nejnižší hodnoty E_g^{opt} dosahují tenké vrstvy o složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$. Naopak nejvyšší hodnoty pozorujeme u tenkých vrstev $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$. Při nižších teplotách temperace dosahují vyšších hodnot optického gapu i tenké vrstvy $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ připravených z $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$ a $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, přičemž vyšší hodnoty způsobuje právě strukturální podobnost s $\text{As}_{20}\text{S}_{80}$, avšak s narůstající teplotou temperace se hodnoty blíží k hodnotám tenkých vrstev $\text{As}_{30}\text{S}_{70}$ [32]. Tato tvrzení jsou v souladu s kapitolou 1.5 věnované optickým vlastnostem skel a tenkých vrstev.



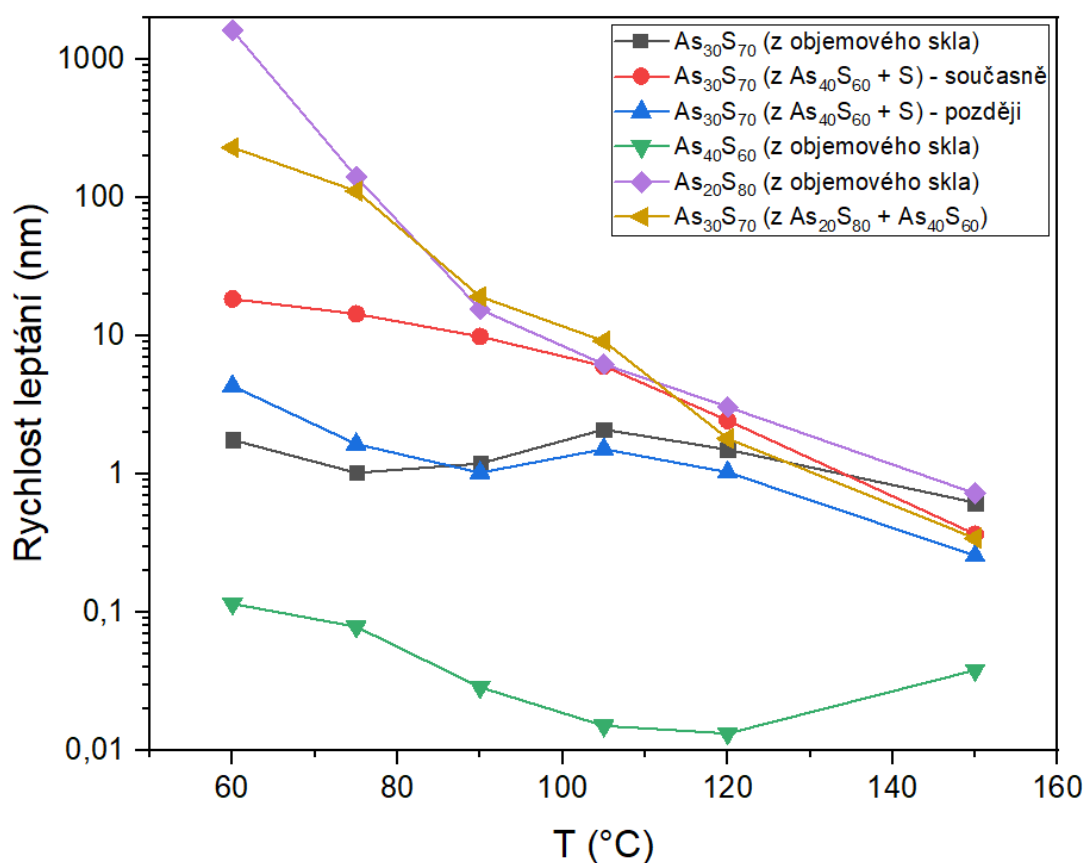
Obrázek 27: Závislost optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev na teplotě temperace připravených metodou spin-coating

3.3 Leptání tenkých vrstev

Kinetika leptání byla studována pomocí aparatury, která je popsána v kapitole (2.9). Jako leptací lázeň byl použitý roztok o složení 0,1 % obj. roztoku BA v DMSO. Z naměřených časových závislostí transmisních spekter byly vypočteny leptací křivky a ze znalosti průměrných hodnot jednotlivých tloušťek tenkých vrstev a časů leptání jsme získali hodnoty středních leptacích rychlostí.

V grafu (Obr. 28) můžeme pozorovat, že při nižších teplotách temperace jsou rychlosti leptání vyšší než při vyšších teplotách. Zároveň s narůstající teplotou se rychlosti všech složení dostávají na podobné hodnoty. To je způsobeno úbytkem organických reziduí a postupným zesítním struktury, což potvrzují i výsledky měření v kapitole 3.1 zabývající se zkoumáním struktury tenkých vrstev. S narůstající teplotou temperace se tedy zvyšuje chemická odolnost tenkých vrstev. Z grafu dále vyplývá, že nejpomaleji se odleptávají tenké vrstvy As₄₀S₆₀, které mají stechiometrické složení. Důvodem je již značně zpolymerizovaná struktura tenké vrstvy,

což způsobují dominantní vazby As-S ve struktuře, které oproti vazbám S-S reagují s aminovým rozpouštědlem pomaleji. Tyto tenké vrstvy vykazují největší chemickou odolnost, přičemž s nárůstem nadstechiometrie síry odolnost klesá, a tedy roste leptací rychlost. Nejrychleji se tedy odleptávají tenké vrstvy složení $As_{20}S_{80}$ připravené z téhož objemového skla. Důvodem je výrazné nadstechiometrické složení síry, jejíž přítomné kruhy S_8 a řetězce S-S ve struktuře reagují s aminy podstatně rychleji. Podobný průběh křivek můžeme pozorovat u tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ připravených smícháním výchozích objemových skel složení $As_{40}S_{60}$ a $As_{20}S_{80}$, kde je rychlost leptání značně ovlivněna právě přítomností klastrů skla složení $As_{20}S_{80}$. Dále můžeme pozorovat podobnost křivek tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ připravených z téhož objemového skla a připravených smícháním skla složení $As_{40}S_{60}$ se sírou později. To odpovídá podobné struktuře těchto tenkých vrstev, která je popsána také v kapitole 3.1.3, konkrétně v části věnované tenkým vrstvám složení $As_{30}S_{70}$ připravených z objemového skla $As_{40}S_{60}$ a elementární síry smíchaných později. Je tedy zřejmé, že rychlost odleptání je značně ovlivněna strukturou a složením skla.



Obrázek 28: Závislost rychlosti leptání tenkých vrstev na teplotě temperace připravených metodou spin-coating

3.4 Studium prvkového složení

Prvkové složení bylo ověřeno pomocí energiově disperzní rentgenové analýzy (EDX) na elektronovém mikroskopu. V Tabulce 3 můžeme pozorovat zastoupení jednotlivých prvků v námi studovaných tenkých vrstvách temperovaných na 60 °C, přičemž naměřené hodnoty (at.%) odpovídají teoretickému složení chalkogenidových skel. Mírné odchylky lze zdůvodnit oxidací arsenu, ke které dochází z důvodu prodlevy mezi depozicí a analýzou EDX.

Tabulka 2: Prvkové složení tenkých vrstev připravených metodou spin-coating při teplotě temperace 60 °C

Složení	Prvek	at.%
As₄₀S₆₀ z téhož objemového skla	As	38,10
	S	61,90
As₃₀S₇₀ z téhož objemového skla	As	29,12
	S	70,88
As₂₀S₈₀ z téhož objemového skla	As	23,08
	S	76,92
As₃₀S₇₀ z As ₄₀ S ₆₀ a síry (později)	As	29,08
	S	70,92
As₃₀S₇₀ z As ₄₀ S ₆₀ a síry (současně)	As	30,22
	S	69,78
As₃₀S₇₀ z As ₂₀ S ₈₀ a As ₄₀ S ₆₀	As	30,02
	S	69,98

4 Závěr

Ve své diplomové práci jsem se zabýval studiem chalkogenidových tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$. Cílem bylo porovnat vliv metody přípravy výchozích roztoků skla na změny optických vlastností a strukturu. Nejdříve bylo nutné připravit výchozí objemová skla, a poté provést depozici tenkých vrstev pomocí roztokové metody spin-coating. Tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ byly připraveny čtyřmi různými způsoby, kde bylo současně sledováno možné využití komerčně dostupného skla složení $As_{40}S_{60}$. Dvě série tenkých vrstev byly deponovány z roztoku složení $As_{30}S_{70}$ připraveného z objemového skla složení $As_{40}S_{60}$ a elementární síry, které se mezi sebou lišily v pořadí smíchání jednotlivých složek, a to současně nebo později. Třetí série tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ byla připravena z dvou různých výchozích objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. Pro porovnání byla připravena ještě čtvrtá série tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ z téhož objemového skla. Všechny tenké vrstvy byly po depozici temperovány při teplotě 60-150 °C, přičemž byl sledován i vliv teploty temperace na změnu optických vlastností a strukturu.

Po depozici byly všechny tenké vrstvy změřeny na UV/Vis spektrofotometru, čímž jsme získali první data optických vlastností. Z naměřených transmisních spekter byly vyhodnoceny indexy lomů, E_g^{opt} a tloušťky tenkých vrstev. Na základě naměřených výsledků byly pozorovány změny indexu lomu vlivem teploty temperace a změnou složení. K růstu indexu lomu docházelo s narůstající teplotou temperace, jelikož při zvyšující se teplotě temperace postupně dochází k úbytku organických reziduí, a zároveň k polymerizaci struktury. I přes to, že byly tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připraveny různými postupy z různých objemových skel, tak hodnoty indexu lomu všech vytemperovaných tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ na teplotu 150 °C se dostaly na stejnou hodnotu indexu lomu ($n_{1550} \sim 2,3$). Při teplotě temperace 60 °C měly tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ hodnotu indexu lomu ($n_{1550} \sim 2,1$), avšak v porovnání s tenkými vrstvami složení $As_{40}S_{60}$ ($n_{1550} \sim 2,2$) a $As_{20}S_{80}$ ($n_{1550} \sim 1,9$) bylo pozorováno, že s narůstajícím množstvím arsenu ve složení roste i index lomu. Optická šířka zakázaného pásu naopak s narůstající teplotou temperace klesá. Změna tloušťky vlivem teploty temperace je úzce spojena s přítomností organických reziduí. Můžeme tedy pozorovat výrazný pokles tloušťky s narůstající teplotou temperace, kdy postupně dochází k odpaření zbytků rozpouštědla, k rozkladu molekul AAAS a nakonec k polymerizaci struktury. Tenké vrstvy se stejným složením by se měly s narůstající teplotou dostat přibližně na podobné hodnoty tloušťky, což bylo na základě výsledků měření potvrzeno.

Ke studiu struktury objemových skel, roztoků a tenkých vrstev byla použita Ramanova spektroskopie. Při porovnání Ramanových spekter můžeme pozorovat odlišnosti v intenzitě pásů dle rozdílného zastoupení strukturních jednotek. Nejdříve byly studovány Ramanova spektra roztoků připravených z objemových skel, kde byla při rozpouštění pozorována odlišná struktura. U roztoků složení $As_{30}S_{70}$ připravených odlišnými postupy však byla pozorována podobnost Ramanových spekter i přes to, že se jejich postup přípravy liší, jelikož všechny roztoky tohoto složení obsahují totožné strukturní jednotky. Naopak při studiu tenkých vrstev bylo zjištěno, že na strukturu tenkých vrstev má postup přípravy významný vliv. Rozdílný způsob přípravy resp. pořadí smíchání jednotlivých výchozích skel může ovlivnit výslednou strukturu tenkých vrstev, byť mají stejné složení. U tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ připravených současným smícháním skla složení $As_{40}S_{60}$ elementární sírou a rozpouštědla se síra rozpustila rychleji než sklo, a tedy síra mohla s nerozpuštěným sklem reagovat za vzniku radikálů S_4^{2-} a S_3^- , které atakují ještě nerozpuštěné sklo. To má za následek vyjmutí klastrů As_4S_4 ze struktury, a proto se výsledné Ramanovo spektrum podobá spektru tenkých vrstev připravených z objemového skla o složení $As_{20}S_{80}$. Pokud však došlo nejdříve k rozpuštění skla a až poté ke smíchání se sírou, tak se síra rozpustila v již rozpuštěném skle a výsledná struktura se lišila. Dále byly studovány tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ připravené z objemových skel složení $As_{20}S_{80}$ a $As_{40}S_{60}$. I struktura těchto tenkých vrstev se lišila, jelikož roztok obsahoval klastry obou výchozích objemových skel, které spolu nemohly reagovat z důvodu ohraničení solemi. Struktura se tedy podobala tenkým vrstvám připravených z výchozího objemového skla složení $As_{20}S_{80}$. Důležitým zjištěním však bylo, že příprava roztoku má vliv na strukturu výsledných tenkých vrstev téhož složení, avšak temperací docházelo ke strukturálním změnám, čímž se struktury tenkých vrstev stejného složení $As_{30}S_{70}$ navzájem podobaly.

Na závěr byla studována rychlost leptání tenkých vrstev. Na základě výsledných rychlostí leptání je zřejmé, že rychlost leptání je značně ovlivněna složením a strukturou skla. Na rychlost leptání má vliv i způsob přípravy výchozího roztoku. Rychlost leptání opět úzce souvisí s úbytkem organických reziduí a zesílením struktury, což je potvrzeno výrazně pomalejším odleptáním tenkých vrstev temperovaných při vyšších teplotách. Dále bylo na základě naměřených výsledků zjištěno, že při teplotě temperace $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se všechny tenké vrstvy složení $As_{30}S_{70}$ odleptaly podobnou rychlostí $0,3\text{-}0,6\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, z čehož opět vyplývá, že struktura všech tenkých vrstev složení $As_{30}S_{70}$ se s narůstající teplotou temperace blíží ke struktuře výchozího objemového skla složení $As_{30}S_{70}$.

5 Použitá literatura

- [1] **KRATOCHVÍL B., ŠVORČÍK V. a VOJTĚCH D.** *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [2] **BORISOVA Z.** U. *Glassy semiconductors*. New York: Plenum Press, 1981. ISBN 0306406098.
- [3] **LEŽAL D., MACKO P.** *Nekryštalické polovodiče*. Bratislava: Alfa, 1988. Edícia matematicko-fyzikálnej literatúry.
- [4] **REDWING, Ronald.** *Why is glass transparent?* Online. C2023. Dostupné z: <https://www.e-education.psu.edu/matse81/node/2154>. [cit. 2024-02-12].
- [5] **MIKLA, Victor I. a Victor V. MIKLA.** *Metastable States in Amorphous Chalcogenide Semiconductors* [online]. Berlin: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-02745-1. Dostupné také z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-02745-1>
- [6] **MOŠNER P.,** *Přednášky předmětu Skelné materiály*, Univerzita Pardubice, (2022).
- [7] **TANAKA, Keiji a Koichi SHIMAKAWA.** *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. Second Edition. Cham (Switzerland): Springer, 2021. ISBN 978-3-030-69598-9.
- [8] **MUSGRAVES, J. David, Juejun HU a Laurent CALVEZ.** *Springer Handbook of Glass*. Cham: Springer, 2019. ISBN 978-3-319-93728-1.
- [9] **FELTZ, Adalbert.** *Amorphous inorganic materials and glasses*. Weinheim: VCH, 1993. ISBN 3-527-28421-4.
- [10] **MEHTA, N.** Applications of chalcogenide glasses in electronics and optoelectronics: A review. Online. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2006, roč. 65, č. 10, s. 777-786. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282581826_Applications_of_chalcogenide_glasses_in_electronics_and_optoelectronics_A_review. [cit. 2024-04-01].
- [11] **LEZAL, Dimitrij; ZAVADIL, Jiri; HORAK, Ladislav; PROCHAZKA, Miroslav; POULAIN, Marcel** et al. TitleChalcogenide glasses and fibers for applications in medicine/title. Online. In: . S. 124-132. Dostupné z: <https://doi.org/10.1117/12.413785>. [cit. 2024-04-01].

- [12] **FELTZ, Adalbert.** *Amorphous Inorganic Materials and Glasses.* Wiley-VCH, 1993. ISBN 3527284214.
- [13] **CARTER, Oliver W. L., Yingjian XU a Peter J. SADLER.** Minerals in biology and medicine. *RSC Advances* [online]. 2021, **11**(4), 1939-1951 [cit. 2023-04-23]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D0RA09992A
- [14] **POPESCU, Mihai A.** *Non-Crystalline Chalcogenides.* Online. Solid-State Science and Technology Library. Dordrecht: Springer Netherlands, 2000. ISBN 978-0-7923-6648-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/0-306-47129-9>. [cit. 2024-04-01].
- [15] **KOVALSKIY, Andriy; VLCEK, Miroslav; PALKA, Karel; BUZEK, Jan; YORK-WINEGAR, James et al.** Structural origin of surface transformations in arsenic sulfide thin films upon UV-irradiation. Online. *Applied Surface Science.* 2017, roč. 394, s. 604-612. ISSN 01694332. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.002>. [cit. 2024-02-12].
- [16] **JEMELKA, Jiri; KURKA, Michal; SLANG, Stanislav; JANCALEK, Jiri; PALKA, Karel et al.** Optical and chemical properties of As–Se and As–S–Se solution processed thin films prepared via As 50 Se 50 source solution modification. Online. *Materials Advances.* 2024, roč. 5, č. 3, s. 1147-1159. ISSN 2633-5409. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/D3MA00614J>. [cit. 2024-02-13].
- [17] **ADAM, Jean-Luc a ZHANG, Xianghua.** *Chalcogenide glasses Preparation, properties and applications.* Online. Woodhead Publishing Limited, 2014. ISBN 978-0-85709-356-1. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780857093455/chalcogenide-glasses>. [cit. 2024-04-01].
- [18] **JEAN, Philippe; DOUAUD, Alexandre; THIBAUT, Tristan; LAROCHELLE, Sophie; MESSADDEQ, Younès et al.** Sulfur-rich chalcogenide claddings for athermal and high-Q silicon microring resonators. Online. *Optical Materials Express.* 2021, roč. 11, č. 3. ISSN 2159-3930. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/OME.421814>. [cit. 2024-04-01].
- [19] **FANDERLÍK, Ivan.** *Optické vlastnosti skel.* Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979, 252 s., [2] obr. příl. Hutní sklářská příručka, 28. ISBN (Brož.).
- [20] **DRAŠAR, Čestmír.** *Fyzika 1.* Pardubice: Univerzita Pardubice, 2021. ISBN 978-80-7560-354-8.

- [21] **SKOOG, Douglas A., Donald M. WEST, F. James HOLLER a Stanley R. CROUCH**, 2019. Analytická chemie. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7592-043-0.
- [22] **TAUC, J.** Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. Online. *Materials Research Bulletin*. 1970, roč. 5, č. 8, s. 721-729. ISSN 00255408. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(70\)90112-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(70)90112-1). [cit. 2024-04-01].
- [23] **ŠLANG, Stanislav.** *Depozice a charakterizace tenkých vrstev sulfidových chalkogenidových skel připravených metodou spin-coating*. Online, Disertační práce. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2017. Dostupné z: <https://theses.cz/id/3b437e/>. [cit. 2024-04-01].
- [24] **BACH, Hans a Norbert NEUROTH**, ed. *The Properties of Optical Glass*. 2nd printing. Mainz: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. ISBN 3-540-58357-2.
- [25] **MOTT, N. F. a Ewart Arthur DAVIS**. *Elektronové procesy v nekystalických látkách*. Praha: Jednota čs. matematiků a fyziků, 1974.
- [26] **VOLKA, K., TADLECOVÁ, M., ZÁRUBA, K.** *Příklady z analytické chemie pro bakaláře*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha, 2002. ISBN: 80-7080-610-9
- [27] **SWANEPOEL, R.** Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* [online]. 1983, **16**(12), 1214-1222 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0022-3735. Dostupné z: [doi:10.1088/0022-3735/16/12/023](https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023)
- [28] **HALLIDAY, David, Robert RESNICK a Jearl WALKER.** *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Část 4, Elektromagnetické vlny - Optika - Relativita. Přeložil Jiří KOMRSKA, přeložil Jan OBDRŽÁLEK, přeložil Petr DUB. Brno: VUTIUM, 2000. Překlady vysokoškolských učebnic, sv. 1. ISBN 80-214-1868-0.
- [29] **KATS, Mikhail A. a CAPASSO, Federico.** Optical absorbers based on strong interference in ultra-thin films. Online. *Laser & Photonics Reviews*. 2016, roč. 10, č. 5, s. 735-749. ISSN 1863-8880. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/lpor.201600098>. [cit. 2024-05-02].
- [30] *Illumination Model for Two-layer Thin Film Structures*. In: *Proceedings of the 10th International Conference on Computer Graphics Theory and Applications* [online].

SCITEPRESS - Science and Technology Publications, 2015, 2015, s. 199-206 [cit. 2023-04-23]. ISBN 978-989-758-087-1. Dostupné z: doi:10.5220/0005261401990206

[31] **KOLOBOV, Alexander V.** (ed.). *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*. Online. Wiley, 2003. ISBN 9783527403707. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9783527602544>. [cit. 2024-02-12].

[32] **ORAVA, J., T. KOHOUTEK a T. WAGNER.** Deposition techniques for chalcogenide thin films. In: *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 265-309 [cit. 2023-04-23]. ISBN 9780857093455. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093561.1.265

[33] **SLANG, Stanislav, Karel PALKA, Petr JANICEK, Marina GRINCO a Miroslav VLCEK.** Solution processed As₃₀Se₇₀ chalcogenide glass thin films with specular optical quality: multi-component solvent approach. *Optical Materials Express* [online]. 2018, 8(4) [cit. 2023-04-23]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.8.000948

[34] **SCRIVEN, L. E.** Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings* [online]. 1988, 121, 717-729 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-121-717

[35] **BIRNIE III, Dunbar P.** Spin Coating Technique. In: AEGERTER, Michel A. a Martin MENNING. *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users* [online]. New York: Springer, 2004, s. 49-55 [cit. 2023-03-06]. ISBN 978-0-387-88953-5. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-88953-5_4#citeas

[36] **TYONA, M. D.** A theoretical study on spin coating technique. Online. *Advances in materials Research*. 2013, roč. 2, č. 4, s. 195-208. ISSN 2234-0912. Dostupné z: <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>. [cit. 2024-04-01].

[37] **SLANG, S., K. PALKA, H. JAIN a M. VLCEK.** Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of As₃₀S₇₀ spin-coated thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2017, 457, 135-140 [cit. 2023-04-23]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.035

[38] **PROVOTOROV, Pavel S.; AVANESYAN, Vachagan T.; KRBAL, Milos a KOLOBOV, Alexander V.** Effect of doping of molybdenum on the optical properties of glasses of the As—S system. Online. *Physics of Complex Systems*. 2021, roč. 2, č. 3, s. 115-121. ISSN 2687-153X. Dostupné z: <https://doi.org/10.33910/2687-153X-2021-2-3-115-121>. [cit. 2024-04-01].

- [39] **ALKHALIL, George; BURUNKOVA, Julia A.; CSÍK, Attila; DONCZO, Boglarka; SZARKA, Mate** et al. Photoinduced structural transformations of Au-As₂S₃ nanocomposite impregnated in silica porous glass matrix. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2023, roč. 610. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122324>. [cit. 2024-02-13].
- [40] **ALMEIDA, Juliana M. P.; LU, Chao; MENDONÇA, Cleber R. a ARNOLD, Craig B.** Single-step synthesis of silver sulfide nanocrystals in arsenic trisulfide. Online. *Optical Materials Express*. 2015, roč. 5, č. 8. ISSN 2159-3930. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/OME.5.001815>. [cit. 2024-02-13].
- [41] **SLANG, S.; PALKA, K.; LOGHINA, L.; KOVALSKIY, A.; JAIN, H.** et al. Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, roč. 426, s. 125-131. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.009>. [cit. 2024-02-13].
- [42] **DAVIS, Robert Earl. a NAKSHBENDI, Hisham F.** Sulfur in Amine Solvents. Online. *Journal of the American Chemical Society*. 1962, roč. 84, č. 11, s. 2085-2090. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ja00870a017>. [cit. 2024-04-01].
- [43] **CHERN, G. C. a I. LAUKS.** Spin-coated amorphous chalcogenide films. *Journal of Applied Physics* [online]. 1982, **53**(10), 6979-6982 [cit. 2023-04-23]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: [doi:10.1063/1.330043](https://doi.org/10.1063/1.330043)
- [44] **ZHA, Yunlai, Maike WALDMANN a Craig B. ARNOLD.** A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components. *Optical Materials Express* [online]. 2013, **3**(9) [cit. 2023-04-23]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: [doi:10.1364/OME.3.001259](https://doi.org/10.1364/OME.3.001259)
- [45] **NESTEROV, S.I.; BOYKO, M.E.; KRBAL, M. a KOLOBOV, A.V.** On the ultimate resolution of As₂S₃-based inorganic resists. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021, roč. 563. ISSN 00223093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120816>. [cit. 2024-04-01].
- [46] **EL-AMRAOUI, M., G. GADRET, J. C. JULES,** et al. Microstructured chalcogenide optical fibers from As₂S₃ glass: towards new IR broadband sources. *Optics Express* [online]. 2010, **18**(25), 26655-26665 [cit. 2023-04-23]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: [doi:10.1364/OE.18.026655](https://doi.org/10.1364/OE.18.026655)

- [47] **SAGADEVAN, S. a E. CHANDRASEELAN.** Applications of Chalcogenide Glasses: An Overview. In: *International Journal of ChemTech Research* [online]. Coden: ChemTech, 2014, s. 4682-4686 [cit. 2023-04-23]. ISBN 0974-4290. Dostupné z: [https://sphinxesai.com/2014/ch_vol6_no11/2/\(4682-4686\)N14.pdf](https://sphinxesai.com/2014/ch_vol6_no11/2/(4682-4686)N14.pdf)
- [48] **ADLER, David, Brian B. SCHWARTZ a Martin C. STEELE,** ed. *Physical Properties of Amorphous Materials* [online]. Boston, MA: Springer US, 1985 [cit. 2023-04-23]. ISBN 978-1-4899-2262-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4899-2260-1
- [49] **SCHOLTZ, Lubomir a Michaela HOLA.** Simulations of As₂S₃ Fiber Bragg Grating for Weigh in Motion Applications. In: *2020 New Trends in Signal Processing (NTSP)* [online]. IEEE, 2020, 2020-10-14, s. 1-5 [cit. 2023-04-23]. ISBN 978-1-7281-6155-6. Dostupné z: doi:10.1109/NTSP49686.2020.9229531
- [50] **TATSUMISAGO, M. a A. HAYASHI.** Chalcogenide glasses as electrolytes for batteries. In: *Chalcogenide Glasses* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 632-654 [cit. 2023-04-23]. ISBN 9780857093455. Dostupné z: doi:10.1533/9780857093561.2.632
- [51] **ZOU, L. E., P. P. HE, B. X. CHEN a M. ISO.** Nonlinear optical properties of As₂₀S₈₀ system chalcogenide glass using Z-scan and its strip waveguide under bandgap light using the self-phase modulation. *AIP Advances* [online]. 2017, 7(2) [cit. 2023-04-23]. ISSN 2158-3226. Dostupné z: doi:10.1063/1.4976107
- [52] Butylamine. Sigma-Aldrich® [online]. Sigma-Aldrich Co., ©2024 [cit. 28.4.2024]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/471305>