

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DISERTAČNÍ PRÁCE

2025

Ing. Jiří Jemelka

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Tenké vrstvy chalkogenidů se specifickými vlastnostmi
Disertační práce

Školitel: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

Školitel: specialista: doc. Ing. Karel Pálka, Ph.D.

2025

Ing. Jiří Jemelka

Prohlašuji:

Práci s názvem Tenké vrstvy chalkogenidů se specifickými vlastnostmi 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 01. 07. 2025

Ing. Jiří Jemelka v.r.

Poděkování

Nejprve bych rád touto cestou poděkoval svému školiteli prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za pomoc s výběrem tématu a vedení mé disertační práce. Dále bych chtěl poděkovat doc. Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Jančálkovi, Ph.D., Ing. Michalu Kurkovi, Ph.D. a Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D. za ochotu, rady a konzultace při přípravě experimentů a interpretaci výsledků.

Dále bych chtěl poděkovat celé své rodině za podporu po celou dobu studia.

V neposlední řadě bych rád poděkoval Centru nanomateriálů a nanotechnologií Univerzity Pardubice a projektům „Senzory s vysokou citlivostí a materiály s nízkou hustotou na bázi polymerních nanokompositů“ (NANOMAT) CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_048/0007376) poskytnutý Evropským fondem pro regionální rozvoj a LM2023037 poskytnutým Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za poskytnutí přístupu k měřicímu vybavení a za finanční podporu mého výzkumu.

ANOTACE

Tato práce se zabývá přípravou tenkých vrstev chalkogenidových skel z roztoku pomocí metody spin-coating. Hlavním cílem této práce byla příprava tenkých vrstev chalkogenidových skel se specifickými vlastnostmi, které lze řídit úpravou složení výchozího roztoku použitého pro depozici. Byly studovány dvě metody úpravy složení roztoku: a) míchání roztoků chalkogenidových skel různých složení, b) úprava složení roztoku rozpuštěním elementárního chalkogenu v již připraveném roztoku výchozího objemového skla.

KLÍČOVÁ SLOVA

Chalkogenidová skla, tenké vrstvy, příprava z roztoku, spin-coating, úprava složení

TITLE

Chalcogenide thin films with specific properties

ANNOTATION

This work deals with the preparation of thin films of chalcogenide glasses from solution using the spin-coating method. The focus of the work was the preparation of chalcogenide thin films with specific properties, which can be controlled by altering the source solution composition. Two methods of modifying the solution composition were investigated: a) mixing solutions of chalcogenide glasses with different compositions, b) modification of the composition by dissolving elemental chalcogen in a previously prepared bulk glass solution.

KEYWORDS

Chalcogenide glass, thin films, solution processing, spin-coating, composition tailoring

Souhrn

Cílem předkládané práce byla řízená příprava tenkých vrstev chalkogenidových skel se specifickými vlastnostmi z jejich roztoků v alifatických aminech metodou spin-coating. Vlastnosti deponovaných tenkých vrstev byly řízeny změnou složení výchozího roztoku. První zkoumanou metodou bylo míchání roztoků chalkogenidových skel dvou binárních složení s cílem deponovat z nově vzniklého roztoku tenké vrstvy ternárního systému. Druhou metodou pak byla úprava složení roztoku rozpuštěním elementárního chalkogenu v již připraveném roztoku výchozího objemového skla. Vlastní předkládaná práce je rozdělena do tří částí. První část se zabývá přípravou tenkých vrstev ternárního systému As-S-Se s definovaným složením mícháním roztoků binárních skel $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$. Druhá část se zabývá řízenou modifikací roztoků skla složení $As_{40}S_{60}$ přídavkem Se a třetí modifikací roztoků skla složení $As_{50}Se_{50}$ přídavkem S nebo Se s cílem přípravy opticky kvalitních tenkých vrstev chalkogenidových skel se specifickými vlastnostmi.

V první části byly připraveny roztoky a následně i tenké vrstvy nejen mícháním roztoků binárních skel o složeních $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$, ale též z ternárních objemových skel požadovaných složení, s cílem ověřit, zda tenké vrstvy deponované z roztoků připravených různým postupem budou mít identickou strukturu a tím i vlastnosti. Toto bylo potvrzeno Ramanovou spektroskopií, která prokázala, že obě metody přípravy produkují roztoky s identickou chemickou strukturou (tj. veškeré případné strukturní změny při míchání tedy probíhají již ve fázi roztoku). Následně připravené tenké vrstvy vykazovaly identickou chemickou strukturu a vlastnosti bez ohledu nato, zda výchozí roztoky byly připraveny mícháním roztoků binárních nebo rozpuštěním ternárního objemového skla požadovaného složení. Dále bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem Se ve složení skla postupně roste index lomu a klesá optická šířka zakázaného pásu. Vrstvy všech deponovaných složení vykazovaly vysokou optickou kvalitu a nízkou povrchovou hrubost. Skutečnost, že vrstvy připravené z ternárních objemových skel měly shodné vlastnosti jako vrstvy připravené mícháním roztoků jednodušších binárních skel potvrzuje praktickou použitelnost této jednoduché metody pro cílené řízení složení, struktury a tím i vlastností tenkých vrstev bez nutnosti syntézy objemových skel ternárních (případně i složitějších) systémů.

V druhé části byly připravovány roztoky a následně tenké vrstvy systému As-S-Se z roztoku objemového skla $As_{40}S_{60}$ přídavkem amorfního Se, který je, jak prokázala Ramanova spektroskopie, díky přítomnosti reaktivních klastrů As_4S_4 v tomto roztoku rozpustný. Byly připraveny tenké vrstvy čtyř složení z n-butylaminu a čtyř složení ethylendiaminu. Vrstvy z n-

butylaminu vykazovaly značnou porozitu a nebyly opticky kvalitní, zatímco vrstvy z ethylendiaminu byly opticky kvalitní v celém rozsahu studovaných složení. S postupným přidavkem Se rostl index lomu a klesala optická šířka zakázaného pásu připravených tenkých vrstev.

Třetí část práce se zabývala modifikací výchozího skla složení $As_{50}Se_{50}$ pomocí S nebo Se s cílem řídit složení v rámci systémů As-S-Se a As-Se. Bylo úspěšně připraveno devět složení tenkých vrstev (výchozí složení $As_{50}Se_{50}$, čtyři složení modifikovaná S a čtyři složení modifikovaná Se). Ve vrstvách modifikovaných přidavkem Se docházelo pouze k mírným změnám indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu, zatímco ve vrstvách modifikovaných pomocí S, docházelo k postupnému poklesu indexu lomu a nárůstu optické šířky zakázaného pásu.

Bylo zjištěno, že modifikace roztoku přidavkem S a Se umožňuje úspěšnou přípravu tenkých vrstev systémů As-S, As-Se a As-S-Se. Kombinací metod modifikace složení roztoku a míchaní roztoků lze řídit složení roztoků a následně připravených tenkých vrstev chalkogenidových skel a tím dále rozšířit rozsah složení a respektive optických a chemických vlastností tenkých vrstev. Další výhodou těchto metod je možnost vycházet i z komerčně dostupných látek – skel systémů As-S, As-Se a elementárních chalkogenů, které jsou na trhu dostupné v polovodičové čistotě, což činí tuto metodu dostupnou i pro laboratoře bez vybavení pro syntézu objemových skel. Zároveň tato metoda může výrazně zjednodušit a zlevnit přípravu optických komponent, kdy je často nutné přesné řízení optických vlastností.

Summary

The main focus of the submitted work was the controlled preparation of chalcogenide glass thin films with specific properties from their solutions in aliphatic amines using the spin-coating method. The properties of the deposited thin films were controlled by altering the composition of the source solution. The first investigated method involves mixing solutions of two binary glass compositions to prepare thin films of the ternary glass system from the newly formed solution. The second method modified the composition by dissolving elemental chalcogen in an already prepared source bulk glass solution. The submitted work is divided into three parts. The first part deals with the preparation of thin films of the ternary As-S-Se system with defined composition by mixing solutions of binary $As_{33}S_{67}$ and $As_{33}Se_{67}$ glass systems. The second part deals with the controlled modification of the $As_{40}S_{60}$ bulk glass solution by adding Se, and the third part deals with the modification of the $As_{50}Se_{50}$ bulk glass solution by adding either S or Se, in order to prepare chalcogenide glass thin films with high optical quality and specific properties.

In the first part, solutions and subsequently deposited thin films of the As-S-Se system were prepared not only by mixing $As_{33}S_{67}$ and $As_{33}Se_{67}$ binary glass solutions, but also from ternary bulk glasses of the same composition to verify if the thin films, deposited from solutions prepared by a different approach, will possess similar structure and thus properties. Raman spectroscopy confirmed that both preparation methods produce solutions with identical chemical structure, i.e., indicating that all eventual structural changes occurred already in the solution phase. The subsequently deposited thin films possessed an identical chemical structure and properties, whether the solution used for deposition was prepared by mixing binary glass solutions or by the dissolution of a ternary bulk glass of the target composition. It was discovered that with increasing Se content in the thin film, the refractive index gradually increased, while the optical bandgap gradually decreased. The thin films of all deposited compositions possessed high optical quality and low surface roughness. The fact that thin films prepared from ternary bulk glass possessed the same properties as thin films deposited from mixed binary glass solutions proves the applicability of this simple method for controlling the composition, structure, and thus properties of the thin films, without the need to synthesize ternary (or more complicated) bulk glass.

In the second part, solutions and subsequently deposited thin films of the As-S-Se system were prepared from $As_{40}S_{60}$ bulk glass solution by adding amorphous Se, which is dissolved in this solution, due to the presence of reactive As_4S_4 clusters, as proven by Raman

spectroscopy. Thin films of four compositions using n-butylamine and four compositions using ethylenediamine were prepared. Films prepared from n-butylamine exhibited significant porosity and lacked optical quality, whereas those prepared from ethylenediamine possessed high optical quality across all studied compositions. With increasing Se content, the refractive index of the thin films gradually increased, and the optical bandgap gradually decreased.

The third part of the work focused on modifying the source solution of $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ chalcogenide glass using S or Se, in order to tune the composition within the As-S-Se and As-Se systems. Nine thin film compositions were successfully prepared (the original composition $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$, four compositions modified with S, and four compositions modified with Se). In the films modified with Se, only slight changes in refractive index and optical bandgap were observed. In contrast, films modified with S showed a gradual decrease in refractive index and an increase in optical bandgap.

It was discovered that modification of the source solution with S or Se is a viable method of thin film preparation for As-S, As-Se, and As-S-Se chalcogenide glass systems. Using the combination of both modification of source solution composition and glass solution mixing allows for an even broader range of chalcogenide solutions and thin film compositions. This enables precise control over the optical and chemical properties of the resulting films. An additional advantage of these methods is the possibility of using commercially available materials. The glasses of As-S and As-Se glass systems, as well as elemental chalcogens, are commercially available in high purity, making this method accessible even to laboratories without any equipment for bulk glass synthesis. Moreover, this approach can significantly simplify and reduce the cost of producing optical components, where precise control of optical properties is often required.

Obsah

1.	Úvod.....	11
2.	Teoretická část	12
2.1.	Definice pojmu sklo	12
2.1.1.	Skelná transformace	13
2.1.2.	Druhy skel	14
2.2.	Chalkogenidová skla	14
2.3.	Příprava chalkogenidových skel	17
2.4.	Vlastnosti chalkogenidových skel	19
2.4.1.	Tepelné vlastnosti.....	19
2.4.2.	Mechanické vlastnosti	20
2.4.3.	Optické vlastnosti.....	21
2.4.4.	Optické vlastnosti tenkých vrstev	26
2.4.5.	Elektrické vlastnosti	28
2.5.	Tenké vrstvy chalkogenidových skel.....	30
2.6.	Metody depozice tenkých vrstev z plynné fáze	31
2.6.1.	Vakuové napařování.....	31
2.6.2.	Laserová ablace	32
2.6.3.	Naprašování.....	33
2.6.4.	Chemická depozice z par – CVD	33
2.7.	Metody depozice tenkých vrstev z kapalné fáze	34
2.7.1.	Dip-coating.....	34
2.7.2.	Spray-coating	35
2.7.3.	Elektrohydrodynamická atomizace (EHDA) – Elektrospray.....	36
2.7.4.	Spin-coating	37
2.8.	Příprava roztoků chalkogenidových skel.....	38

2.8.1.	Rozpouštění chalkogenidových skel v mono-aminech	39
2.8.2.	Rozpouštění chalkogenidových skel v diaminech	41
2.8.3.	Rozpouštění chalkogenidových skel ve směsích aminů a jiných rozpouštědel	41
3.	Experimentální část.....	44
3.1.	Syntéza skla	44
3.2.	Příprava substrátů	44
3.3.	Příprava roztoků.....	44
3.3.1.	Příprava roztoků objemových skel.....	44
3.3.2.	Míchání roztoků	45
3.3.3.	Modifikace roztoků	45
3.4.	Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating.....	46
3.5.	Analýza složení tenkých vrstev a SEM mikroskopie	47
3.6.	Studium struktury skel pomocí Ramanovy spektroskopie	48
3.7.	Studium optických vlastností vrstev pomocí UV-VIS-NIR spektroskopie ..	48
3.8.	Studium topografie a povrchové hrubosti pomocí AFM mikroskopie	50
3.9.	Studium chemické odolnosti tenkých vrstev	50
4.	Výsledky a diskuse	52
4.1.	Míchání roztoků arsenových skel (systémů As-S a As-Se).....	52
4.2.	Modifikace roztoků skel systému As-S přídatkem Se.....	64
4.3.	Modifikace roztoků skel systému As-Se přídatkem S a Se	76
5.	Závěr	92
6.	Citovaná literatura.....	97
7.	Přílohy.....	104
8.	Publikační činnost, konference a studijní pobyt	112

1. Úvod

Sklo a skelné materiály provází lidstvo po celou dobu jeho existence. Již v době kamenné, používali lidé přírodní sopečné sklo. Toto sklo známé jako obsidián, bylo díky své vysoké ostrosti a snadnému štípání široce používáno k výrobě nožů a hrotů oštěpů. První sklo vyrobené člověkem se objevilo mezi 2 a 3 tisíciletím před naším letopočtem a šlo zejména o ozdobné předměty. K největšímu rozvoji skla došlo ve starověkém Římě. Římané si osvojili nejen techniku foukaného skla, ale také jako první vyráběli ploché sklo [1]. Během středověku došlo k postupnému rozvoji sklářských technik. Byla objevena řada technik barvení skla a postupně byly modernizovány i výrobní procesy. Sklářské pece postupně přešly z vytápění dřevem, na vytápění uhlím, zemním plynem a následně i elektrický ohřev. Ve 20. století byla objevena celá řada nových druhů skel, jako jsou skla halogenidová, kovová a chalkogenidová.

Prvním objeveným chalkogenidovým sklem byl amorfní As_2S_3 , jehož objev se připisuje Rudolfo Frerichsovi v roce 1953 [2], který jako první popsal jeho přípravu a optické vlastnosti. V následujících letech se výzkum postupně rozšiřoval a byly postupně popisovány nové binární i ternární systémy chalkogenidových skel. Průlomovým se ukázal zejména výzkum Ovshinského v roce 1968 [3], který objevil možnost řízení změny mezi amorfní a krystalickou fází v chalkogenidech působením elektrického pole. Následující výzkumy objevily také rozdíly v optických vlastnostech krystalické a amorfní fáze. Tento výzkum výrazně zvýšil zájem o chalkogenidová skla a vedl k prvním praktickým aplikacím chalkogenidových skel jako byla například xerografie, detektory rentgenových paprsků, paměti na principu změny fáze (phase-change memory) a optická záznamová média (CD, DVD) [4].

Jednou z hlavních výhod chalkogenidových skel je široká škála možných složení a forem ve kterých je lze připravit. Chalkogenidová skla lze použít ve formě objemových skel (okénka, čočky), ve formě optických vláken nebo jako tenké vrstvy na vhodném substrátu.

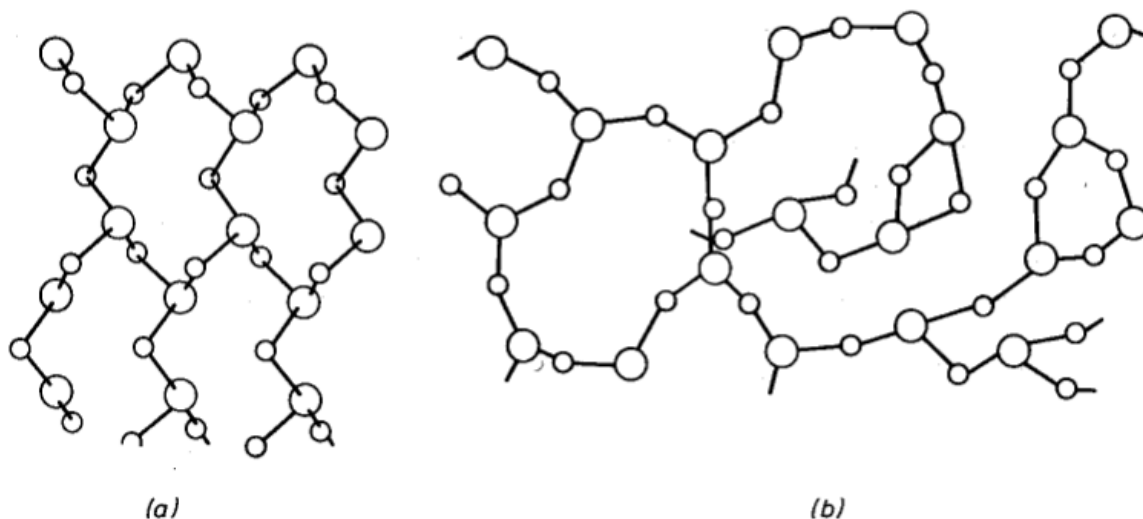
Cílem této práce je zkoumat možnosti úpravy složení roztoků chalkogenidových skel a vliv těchto úprav na složení a vlastnosti připravených tenkých vrstev. V rámci této práce budou zkoumány možnosti modifikace a míchání roztoků arsenových chalkogenidových skel za účelem cíleného řízení optických a chemických vlastností připravených tenkých vrstev.

2. Teoretická část

2.1. Definice pojmu sklo

Pro správné pochopení pojmu sklo je důležité si definovat několik základních pojmů. Pevné látky můžeme dělit dle několika základních kritérií. Jedním ze základních dělení je jejich rozdělení na látky krystalické a amorfní. Krystalické látky se vyznačují tím, že jejich částice jsou uspořádány do pravidelné, opakující se mřížky – krystalové mřížky [5]. Každý atom je na specifickém místě ve vztahu k ostatním, což vede k vytvoření jednotkové buňky, která se opakuje v celém materiálu. Krystalické látky mají přesně definované vlastnosti jako jsou složení, pevnost, tvrdost a ostrý bod tání, při němž přechází do kapalného stavu. Některé krystalické látky jsou anizotropní – jejich vlastnosti se mohou lišit na základě krystalografické orientace [5].

Naproti tomu látky amorfní nemají částice pravidelně uspořádané. Mohou mít shodné uspořádání na krátkou vzdálenost (1-1,5 nm) jako látky krystalické, avšak jejich uspořádání na dlouhou vzdálenost je narušeno, buďto porušením vazeb nebo změnou vazebných úhlů (viz Obrázek 1) [5; 6]. Teplota tání amorfních látek se nedá přesně určit, protože s rostoucí teplotou postupně snižují svou viskozitu a jejich přechod z pevné fáze na kapalinu je velmi pozvolný. Díky amorfnímu charakteru se mohou vyskytovat v širším rozsahu složení, zatímco krystalické látky se díky pravidelné mřížce vyskytují pouze ve stechiometrických složeních. Amorfní látky jsou izotropní – jejich vlastnosti jsou stejné ve všech směrech podobně jako u plynů a kapalin [5; 6].

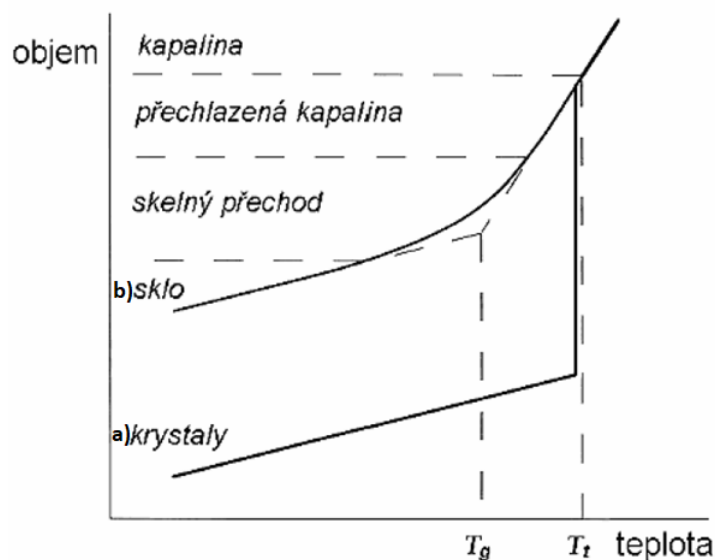


Obrázek 1 – Krystalická (a) a amorfní (b) struktura As_2S_3 [9].

Specifickým druhem amorfních látek jsou skla. Definice skla není zcela jednoznačná a v čase se vyvíjí. Sklo lze definovat jako amorfni látku, kterou lze připravit chlazením z taveniny [7]. Nevýhodou této definice je, že pokud neznáme metodu přípravy materiálu, nelze jednoznačně určit, jestli se jedná o sklo. Častěji se proto sklo definuje jako amorfni látka, která vykazuje skelnou transformaci [8]. Výhodou této definice je, že postihuje i skla připravená jinými metodami než chlazením z taveniny (např. chemická nebo fyzikální depozice z par).

2.1.1. Skelná transformace

U krystalických látek dochází při ochlazování taveniny ke vzniku krystalické mřížky spojené s kontrakcí objemu (Obrázek 2a). U některých látek je krystalizace velmi pomalá a pokud látku ochladíme dostatečně rychle atomy se nestihnou uspořádat do krystalické mřížky (díky rostoucí viskozitě taveniny) a vzniká sklo (Obrázek 2b). Skelnou transformací rozumíme postupný vratný přechod mezi podchlazenou taveninou a sklem, spojený s postupným poklesem objemu a růstem viskozity [6; 8; 10]. Za přechod mezi kapalinou a tuhou fází se u křemičitých skel považuje viskozita 10^{12} Pa·s, při této viskozitě vzniká na křivce chlazení zlom, jehož pomyslný střed (průsečík směrnic) se označuje jako teplota skelného přechodu (T_g). Teplota skelného přechodu není materiálovou konstantou, ale závisí vždy na rychlosti chlazení. Pro skla se často uvádí teplota skelného přechodu při rychlosti chlazení 10 K/min [6; 10]. Sklo má vždy nižší hustotu než krystal stejného materiálu. Při dostatečné rychlosti chlazení je teoreticky možné, připravit sklo z libovolného materiálu. V praxi se však dosažitelná rychlost pohybuje kolem 10^6 K·s⁻¹. Tato rychlost umožňuje připravit skla například z tavenin kovů [10].



Obrázek 2 – Objemové změny během ochlazování kapaliny pro
a) krystalickou látku, b) sklo – upraveno z [10].

2.1.2. Druhy skel

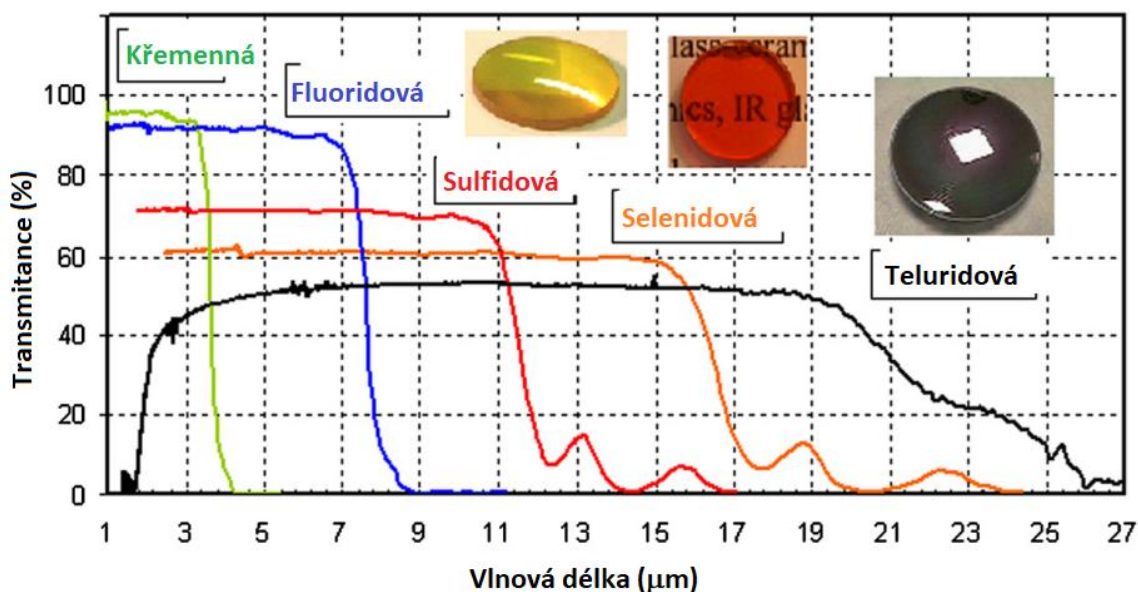
Skla lze dělit dle několika kritérií. Jedním ze základních je členění na skla anorganická (většina skel) a organická (např. polymethylmethakrylát, polykarbonát) [8; 10; 11]. Anorganická skla lze dále rozdělit dle hlavního síťotvorného prvku na:

- Prvková (S, Se, Si, C, kovy...)
- Oxidová (na bázi SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 ...) – nejběžnější skla jsou na bázi SiO_2 (např. okna, obalové a užitkové sklo, optické sklo a další)
- Halogenidová (nejčastěji na bázi F^- , méně často Cl^- , Br^-)
- Kovová (zejména slitiny)
- Chalkogenidová (na bázi S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} případně jejich kombinaci)

2.2. Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou amorfni materiály jejichž hlavní komponentou je S, Se nebo Te, nejčastěji doprovázený prvky 13., 14. a 15. skupiny (As, Ge, Sb, Ga, In, Bi). Tyto materiály mají unikátní optické vlastnosti jako jsou široké okno propustnosti v infračerveném spektru, vysoký nelineární index lomu a vysoký kvantový výtěžek luminiscence při dopování kovy vzácných zemin [1]. Obvykle mají nízkou teplotu skelného přechodu (pod $300\text{ }^\circ\text{C}$) a vysoký index lomu (přes 2). Na rozdíl od oxidových a halogenidových skel, jež jsou zpravidla izolanty, chalkogenidová skla jsou polovodičové materiály s šířkou zakázaného pásu mezi 1-3 eV [1; 5; 12].

Chalkogenidová skla lze připravit v širokém rozsahu různých složení a tím řídit jejich optické a chemické vlastnosti. S rostoucím protonovým číslem chalkogenu roste polarizovatelnost materiálu a tím i jeho index lomu. Současně klesá šířka zakázaného pásu a okno propustnosti se posouvá směrem k delším vlnovým délkám (viz Obrázek 3) [1; 5]. Okno propustnosti chalkogenidových skel má krátkovlnnou absorpční hranu (KAH) ve viditelné případně blízké infračervené oblasti a dlouhovlnnou absorpční hranu ve střední infračervené oblasti. Chalkogenidová skla lze rozdělit dle několika kritérií, například na skla sulfidová, selenidová, telluridová a směsná nebo na skla prvková (jednosložková), binární (dvousložková) a ternární a složitější (tří a vícesložková) [5; 6].



Obrázek 3 – Infračervená transmisní spektra křemenných, fluoridových a chalkogenidových skel (As_2S_3 – červená, As_2Se_3 – oranžová a $\text{As}_{30}\text{Se}_{50}\text{Te}_{20}$ – černá) – upraveno z [13].

Druhy chalkogenidových skel

Prvková (S, Se, Te)

Síra má několik alotropních modifikací, z nichž nejstabilnější je forma kruhů S_8 . Tato forma je však velmi náchylná ke krystalizaci. Skelnou síru (složenou převážně z řetězců síry) lze připravit, buď ochlazením taveniny na teplotu alespoň $-30\text{ }^\circ\text{C}$, nebo ve formě tenkých vrstev pomocí vakuového napařování na chlazené substráty. Za pokojové teploty však skelná síra krystalizuje [5].

Selen dokáže tvořit sklo stabilní za pokojové teploty, které lze snadno připravit ochlazením taveniny selenu. Tato forma se podobně jako v případě síry skládá z řetězců selenu, může však obsahovat i podíl selenových kruhů Se_8 . Za pokojové teploty je selenové sklo stabilní po dobu několika měsíců [5].

Tellur má mnohem kovovější charakter a je silně náchylný ke krystalizaci. Objemová skla z telluru nelze připravit, a výzkum amorfních tenkých vrstev telluru je také značně omezený [5].

Binární

Existuje celá řada binárních systémů chalkogenidových skel. První objevená chalkogenidová skla byla založená na As a v minulosti byla velmi intenzivně studována díky svým vhodným vlastnostem pro infračervenou optiku. V současné době se rovněž intenzivně studují skla na bázi Ge a dalších prvků, jako méně toxická alternativa skel na bázi As.

a) Skla na bázi As – systémy As-S, As-Se

Jak již bylo zmíněno, první připravené chalkogenidové sklo bylo z tohoto systému. V následujících letech byla prozkoumána celá řada složení a bylo zjištěno, že oblast sklotvornosti tohoto systému leží v rozsahu cca 5–46 at.% As. Nejvyšší teplotu skelného přechodu (T_g) v tomto systému má stechiometrické sklo As_2S_3 (kolem 190 °C), přičemž s rostoucím obsahem S nebo As hodnota T_g klesá [6]. Hlavními strukturními jednotkami tohoto systému jsou pyramidální jednotky $AsS_{3/2}$, které mohou tvořit polymerní strukturu a uzavřené klastry As_4S_4 , které jsou typické pro skla s vysokým obsahem As. S rostoucím obsahem S klastrů ubývá a mezi pyramidami vznikají můstky tvořené řetězci S_n , jejichž délka roste se zvyšujícím se obsahem S. U skel s vysokým obsahem S mohou být přítomny také uzavřené kruhy S_8 [6; 8].

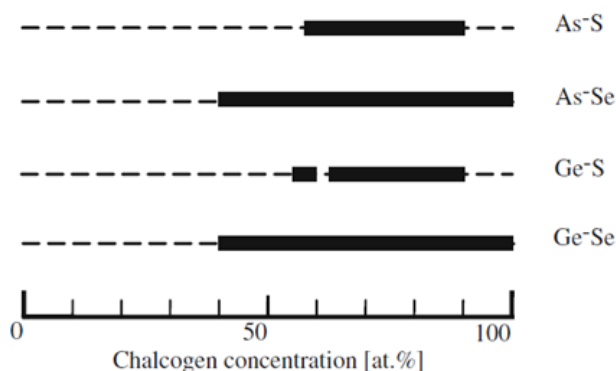
Skla systému As-Se se svým chováním a strukturními jednotkami podobají sklům systému As-S. Oblast sklotvornosti tohoto systému je širší než v případě systému As-S a leží v rozsahu od 0 at.% (amorfní Se) do 60 at.% As. Hlavními strukturními jednotkami skel tohoto systému jsou pyramidální jednotky $AsSe_{3/2}$, doprovázené uzavřenými klastry As_4Se_4 a As_4Se_3 u skel s vyšším obsahem arsenu. S rostoucím obsahem Se klastrů ubývá a mezi pyramidami vznikají můstky tvořené řetězci Se_n . Při vysokém obsahu Se jsou přítomny také uzavřené kruhy Se_8 . Díky vyššímu protonovému číslu chalkogenu a tím vyšší polarizovatelnosti mají tyto skla vyšší index lomu a nižší optickou šířku zakázaného pásu než skla systému As-S [5; 8].

b) Skla na bázi Ge – Systémy Ge-S a Ge-Se

Chalkogenidová skla na bázi Ge, jsou v současné době intenzivně studována, protože nabízí netoxickou alternativu ke sklům na bázi As. Pro skla systému Ge-S byly objeveny dvě oddělené oblasti sklotvornosti. První oblast od 10 do 33,3 at.% Ge a druhá od 40 do 43,2 at.% Ge. Přesné hranice těchto složení se však mohou mírně lišit v závislosti na teplotním režimu přípravy (zejména rychlosti chlazení). Oproti sklům na bázi As mají tato skla nižší index lomu a vyšší šířku zakázaného pásu (díky nižšímu protonovému číslu germania) a vysoké teploty skelné transformace (sklo GeS_2 má T_g kolem 490 °C) [8; 12; 14]. Hlavní strukturní jednotkou skel systému Ge-S jsou tetraedry $GeS_{4/2}$, které jsou při vyšších obsazích síry spojeny řetězci S_n a případně doprovázeny kruhy S_8 [8]. Naopak při snižování obsahu síry tetraedry $GeS_{4/2}$ sdílí nejprve jeden rohový atom síry (corner-shared) a následně dva atomy na jedné hraně tetraedru (edge-shared).

Chalkogenidová skla systému Ge-Se, mají analogické strukturní jednotky jako skla systému Ge-S. Tato skla mají vyšší index lomu a nižší optickou šířku zakázaného pásu než skla

systemu Ge-S. Na rozdíl od sulfidových skel však mají pouze jednu širokou oblast sklotvornosti od 0 at.% Ge (amorfní Se) do 42 at.% Ge a nižší teplotu skelného přechodu (kolem 400 °C) [6; 8; 12]. Hlavními strukturními jednotkami jsou tetraedry $\text{GeSe}_{4/2}$. Při vyšším obsahu Se se tyto jednotky spojují řetězci Se_n a jsou doprovázeny kruhy Se_8 . Při snižování obsahu Se dochází stejně jako u systému Ge-S ke sdílení rohových atomů selenu v tetraedrech případně celých hran [8]. Oblasti sklotvornosti zmíněných systémů jsou znázorněny na Obrázku 4.



Obrázek 4 – Oblasti sklotvornosti binárních systémů – upraveno z [5].

Ternární a vícesložková

Existuje mnoho složitějších systémů chalcogenidových skel. Lze je rozdělit na skla směsí chalcogenů (S-Se-Te), směsí aniontů například systémy As-S-Se, Ge-S-Se, Ge-Se-Te, směsí kationtů například Ge-Sb-S, Ge-Bi-S, Ge-Ga-S a směsi kationtů i aniontů například Ge-Sb-Se-Te. Existuje velké množství těchto složení a jsou zkoumána pro širokou škálu aplikací v optice, optoelektronice, pro senzorické aplikace a mnoho dalších [5].

2.3. Příprava chalcogenidových skel

Pro syntézu chalcogenidových skel ve vysoké optické kvalitě, je nutné vyhnout kontaktu výchozích prvků kyslíkem, vodíkem nebo vodou. Znečištění výchozích prvků a tím výsledného připraveného skla má za následek tvorbu absorpčních pásů a tím nižší optickou propustnost ve střední infračervené oblasti. Většina výchozích prvků pro syntézu chalcogenidových skel je náchylná k oxidaci a manipulace s nimi by měla minimalizovat nebo zcela zamezit kontaktu s atmosférou. Ze stejného důvodu by syntéza chalcogenidových skel měla probíhat bez přítomnosti kyslíku a vzdušné vlhkosti, čehož lze docílit syntézou ve vakuu nebo inertní atmosféře [1; 6; 12].

Syntéza ve vakuu

Syntéza začíná navážením prvků v ochranné atmosféře do vyčištěné ampule z křemenného skla. Ampule je následně evakuována na zbytkový tlak 10^{-3} Pa a vzduchotěsně zatavena. Takto připravená ampule je následně vložena do trubkové pece a zahřata na vysokou teplotu (teplota se obvykle pohybuje mezi 600–950 °C a je určena na základě bodů tání výchozích složek a finálního produktu). Pro homogenizaci a správné proreagování směsi se využívá buď kývání pece nebo rotace ampule v peci. Ampuli je nutné zahřívat postupně, rychlostí 1-2 °C za minutu, zejména při syntéze skel bohatých na síru. Při prudkém zahřátí hrozí prudký nárůst tlaku par v ampuli a její exploze.

Po dosažení cílové teploty se směs několik hodin homogenizuje (konkrétní doba záleží na velikosti navážky a složení skla). Poté je ampule ochlazena buď na vzduchu, ve vodě nebo v případě skel náchylných ke krystalizaci lze použít i ledovou vodu. Rychlost chlazení lze dále zvýšit snížením průměru ampule (rychlejší přenos tepla) [1; 6].

Po ochlazení je vhodné sklo opět zahřát na teplotu blízkou T_g , aby se zmírnilo vnitřní pnutí. Běžně se používají dva postupy:

- a) sklo se zahřeje na teplotu T_g nebo mírně vyšší po dobu několika sekund – k relaxaci dochází během krátké doby, ale je nutné pomalé chlazení, aby opět nedošlo ke vzniku pnutí v materiálu.
- b) sklo se zahřeje na teplotu nižší než T_g (obvykle $T = T_g - 30$) na několik hodin – doba relaxace je delší, ale chlazení může být rychlejší. Výhodou tohoto postupu je, že funguje i pro skla náchylná ke krystalizaci a díky nízké deformaci lze ho použít i na hotové optické komponenty (okénka, čočky) [1].

Syntéza v ochranné atmosféře

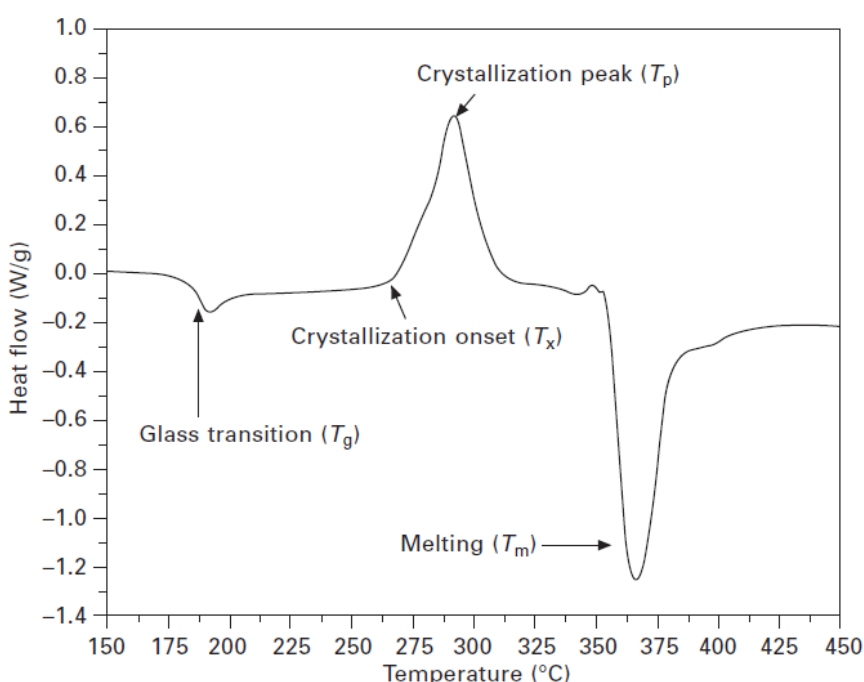
Některá chalkogenidová skla lze připravit v ochranné atmosféře. Limitujícím faktorem pro tuto syntézu je tlak par chalkogenidů. Například reakce mezi Ge a S nebo Se probíhá velmi pomalu při teplotách pod 600 °C. Při těchto teplotách mají S i Se velký tlak par a při syntéze by docházelo k velkým ztrátám chalkogenidů.

Tato syntéza je možná například pro sklo As_2Se_3 , protože As a Se mají při reakční teplotě (450 °C) podobný tlak par. Výhodou této metody je možnost míchání taveniny a tím příprava velmi homogenního skla. Dále tato metoda umožňuje velmi rychlé chlazení a tím přípravu skel, která jsou při syntéze z taveniny náchylná ke krystalizaci [1].

2.4. Vlastnosti chalkogenidových skel

2.4.1. Tepelné vlastnosti

Typicky se pro sklo uvádí dvě charakteristické teploty – teplota skelného přechodu (T_g) a teplota krystalizace (T_x). Teplota skelného přechodu je teplotou, kdy sklo přechází z tuhé sklovité formy na formu plastickou (tvárnou). Fázové přechody se obvykle měří pomocí diferenční termické analýzy (DTA) nebo kompenzační skenovací kalorimetrie (DSC). Skelná transformace se řadí mezi fázové přechody druhého řádu a projevuje se buď mírným endotermním píkem nebo inflexním bodem na DSC křivce, zatímco krystalizace je fázovým přechodem prvního řádu a projevuje se exotermním píkem na DSC křivce (viz Obrázek 5).



Obrázek 5 – Příklad DSC křivky pro chalkogenidové sklo s uvedenou teplotou skelného přechodu (T_g), teplotou krystalizace (T_x) a teplotou tání vzniklé krystalické látky (T_m) [12].

Teplotu skelného přechodu lze stanovit také pomocí dilatometrie. Takto stanovená teplota se obvykle označuje jako dilatometrická teplota měknutí a může se od teploty stanovené pomocí DSC lišit. Teplota skelného přechodu není materiálovou konstantou, ale závisí na rychlosti chlazení nebo zahřevu, obvykle se však uvádí pro 10 K/min [1; 6; 12]. Teplota skelného přechodu přímo souvisí s mechanickými vlastnostmi skla a je důležitá pro tvarování skel – například lisování za tepla (výroba čoček) nebo tažení vláken. Zároveň také určuje horní teplotu použití skel. Pro chalkogenidová skla používaná v praxi se pohybuje od 150 °C (systémy skel na bázi arsenu) do 400 °C (systémy skel na bázi germania). Existují skla s nižší teplotou skelného přechodu, jejich použití v praxi je však omezené [1; 12].

Další důležitou teplotou je teplota počátku krystalizace (T_x). Teplota počátku krystalizace a tvar krystalizačního píku jsou zásadní pro posuzování stability skel. Pro praktické použití je důležitější teplota počátku krystalizace než vrchol krystalizačního píku (T_p), protože krystalická fáze má vyšší index lomu než amorfni, a i malý podíl krystalické fáze může vést k velkému rozptylu světla a tím horší transmisi materiálu [12]. Jako ukazatel stability skla se často uvádí rozdíl mezi teplotou skelného přechodu a teplotou počátku krystalizace ($T_x - T_g$). Empiricky bylo zjištěno, že pro tepelné zpracování skel (tvarování, tažení vláken) a přípravu větších objemových vzorků je potřeba, aby rozdíl $T_x - T_g$ byl vyšší než 100 °C. Teplota tání (T_i) zobrazená na DSC křivce, představuje teplotu tání vzniklé krystalické fáze a o vlastnostech skla neposkytuje žádnou relevantní informaci [1; 12].

K dalším měřeným veličinám pro sklo se řadí například měrná tepelná kapacita a součinitel teplotní roztažnosti. Měrná tepelná kapacita skla představuje množství tepla, které je třeba dodat 1 kg skla, aby se ohřálo o 1 K. Pro binární chalkogenidová skla založená na As a Ge se pohybuje kolem 300 J/kg·K, zatímco pro oxidická (křemičitá) skla se pohybuje okolo 900 J/kg·K [12]. Součinitel teplotní roztažnosti je důležitou veličinou pro optické prvky, protože určuje, jak se mění velikost a tím i tvar optických prvků v závislosti na teplotě a odolnost skla vůči prudkým změnám teplot. Součinitel teplotní roztažnosti silně závisí na složení skla a posuzuje se individuálně v závislosti na konkrétní aplikaci [1].

2.4.2. Mechanické vlastnosti

Pružnost

Pružnost se nejčastěji uvádí jako Youngův modul. Jedná se o měření deformace skla (jeho relativní prodloužení) při působení tahové síly. Lze ho také chápat jako tuhost materiálu - tuhé těleso, které nelze jakoukoli silou deformovat by mělo Youngův modul roven nekonečnu. Pro skla se většinou určuje pomocí měření longitunální a transversální rychlosti šíření ultrazvukových vln v materiálu [1]. Pro chalkogenidová skla se obvykle pohybuje mezi 18 a 22 GPa, zatímco pro křemenné sklo je modul pružnosti násobně větší (72 GPa).

Tvrlost

Na rozdíl od měření tvrdosti kovů, pro které se používá standardně Rockwellova, Brinellova nebo Vickersova metoda, pro měření tvrdosti skel a jiných křehkých materiálů se používá nejčastěji Knoopova metoda. Podobně jako v případě Vickersovi metody se na materiál přitlačí na určitou dobu diamantový hrot a definovaně se zatíží. Poté se měří hloubka vlisu ve

skle pomocí optického mikroskopu. Na rozdíl od Vickersovy metody se používá hrot s méně ostrým úhlem ($172,5^\circ$) a menší zatížení (typicky 200 g).

Chalkogenidová jsou ve srovnání s oxidickými skly poměrně měkká a jejich tvrdost se obvykle pohybuje mezi 1 a 1,4 GPa. Pro srovnání KBr má tvrdost 0,7 GPa, ZnS 1,78 GPa GPa a křemenné sklo 4,6 GPa [1].

Mezi další měřené vlastnosti lze zařadit například modul pružnosti ve smyku nebo Poissonovo číslo (poměr mezi relativním prodloužením a příčným zkrácením). Existuje několik metod, jak lze mechanické vlastnosti skla upravit. Jedním z nejběžnějších způsobů je temperace – zahřátí skla na teplotu blízkou T_g za účelem snížení vnitřního pnutí a snížení jeho křehkosti. Další možností může být částečná krystalizace skla – při vzniku případných prasklin se jejich šíření zastaví na vzniklých krystalcích rozptýlených ve sklené matrici. Takový materiál označujeme jako skelnou keramiku. Hlavní nevýhodou tohoto postupu je však zhoršení optických vlastností v důsledku rozptylu světla na krystalech.

2.4.3. Optické vlastnosti

Optickými vlastnostmi se rozumí interakce materiálu s elektromagnetickým zářením. Elektromagnetické záření lze definovat jako šíření elektromagnetické energie prostorem a má dualistickou povahu. Záření se chová zároveň jako proud samostatných částic (fotonů) i jako elektromagnetické vlnění, které lze popsat jeho elektrickou a na ni kolmou magnetickou složkou. Elektrická a magnetická složka jsou vzájemně provázány a nelze je od sebe oddělit. Elektromagnetické záření je charakterizováno vlnovou délkou λ respektive frekvencí elektromagnetických kmitů ν . Bez ohledu na vlnovou délku (frekvenci) se veškeré elektromagnetické záření šíří ve vakuu stejnou rychlostí ($c = 2,99792 \cdot 10^8$ m/s). Nejčastěji se optické vlastnosti skel posuzují v ultrafialovém (10 nm – 390 nm), viditelném (390 nm – 760 nm) nebo infračerveném spektru (760 nm – 1 mm) [15; 16].

Při dopadu elektromagnetického záření na rozhraní materiálů, může docházet k několika jevům jako jsou:

- Rozptyl světla – na rozhraní, nebo uvnitř materiálu
- Odraz od materiálu – Reflexe
- Prostup materiálem – Transmise
- Pohlcení materiálem – Absorpce

Tyto jevy jsou makroskopickými projevy rozptylu světla v submikroskopických rozměrech a jejich princip bude vysvětlen v následujících podkapitolách. Platí, že součet

intenzit rozptýleného, prostupujícího, absorbovaného a odraženého světla je roven intenzitě původního záření dle rovnice:

$$I_0 = I_{Ro} + I_{Re} + I_T + I_A \quad (1),$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, I_{Ro} intenzita rozptýleného záření, I_{Re} intenzita odraženého záření, I_T je intenzita prošlého záření a I_A intenzita absorbovaného záření. V tomto vztahu však není zahrnuta řada jevů, ke kterým může dojít jako například dvojlom, polarizace, luminiscence nebo interference [15].

Rozptyl světla

Při šíření paprsku světla vakuem nedochází k žádnému rozptylu ani poklesu intenzity světla a jednotlivé fotony cestují rychlostí světla (c) v přímočarém směru. Při průchodu paprsku světla opticky hustším prostředím (např. atmosférou) však dochází na jednotlivých atomech k jeho elastickému rozptylu. Částice plynu absorbuje foton světla a je excitována na vyšší vibrační hladinu. Tento stav je však vysoce nestabilní a částice se okamžitě vrací na původní energetickou hladinu a vyzáří foton o stejné vlnové délce (energii) v náhodném směru. Tento jev označujeme jako Rayleighův rozptyl. K tomuto druhu rozptylu však dochází poměrně zřídka, protože v plynech jsou atomy rozptýleny do velkého prostoru a světlo je tedy rozptylováno jen minimálně [16].

Lom světla

Při dopadu světla na rozhraní opticky řidšího a opticky hustšího prostředí se paprsek světla dělí na dva paprsky. První se odráží a zůstává v opticky řidším prostředí a druhý se láme směrem do opticky hustšího prostředí, kterým následně prochází. Při přechodu z opticky řidšího do opticky hustšího prostředí dochází k lomu ke kolmici sestrojené v bodě dopadu, a naopak při přechodu z opticky hustšího do opticky řidšího prostředí dochází k lomu od kolmice. Tento jev popisuje Snellův zákon lomu:

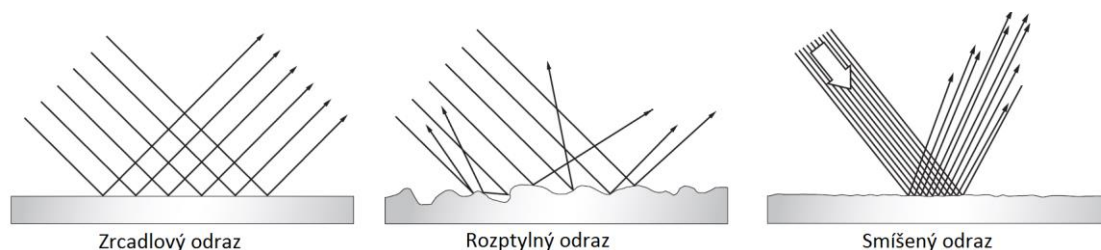
$$n_1 \cdot \sin \alpha = n_2 \cdot \sin \beta \quad (2),$$

kde n_1 a n_2 jsou indexy lomů prostředí, α je úhel dopadu a β je úhel lomu [15; 16].

Reflexe

Při dopadu paprsku z na optické rozhraní dochází částečně k jeho odrazu a částečně k jeho lomu. Tento jev je způsoben, stejně jako v případě rozptylu, absorpcí a reemisí fotonů v materiálu. Existují dva hlavní druhy odrazů. Pokud je rozhraní prostředí dokonale rovné (bez zakřivení) a opticky hladké dochází k zrcadlovému odrazu. Odraz na takovém rozhraní

odpovídá zákonům o odrazu a úhel dopadu je stejný jako úhel odrazu. Naproti tomu při dopadu světla na drsný povrch, kde jsou všechny nerovnosti rovnoměrně uspořádány dochází k rozptylnému odrazu. Obvykle se na odrazu podílí obě zmíněné složky v různém poměru dle kvality optického rozhraní – takový odraz označujeme jako smíšený (viz Obrázek 6).



Obrázek 6 – Druhy odrazů světla [16].

Veličinu popisující míru podílu odraženého světla v poměru ke zdrojovému záření označujeme jako reflektivitu. Pokud dochází k dopadu kolmo na opticky hladké rozhraní, lze ji určit dle rovnice:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (3),$$

kde n_1 je index lomu okolního prostředí a n_2 index lomu materiálu. Tato rovnice však platí pouze pro oblast vlnových délek, ve kterých materiál neabsorbuje záření.

Transmise

Jak bylo zmíněno dříve při dopadu světla na optické rozhraní dochází částečně k jeho lomu směrem do opticky hustšího prostředí a následně jeho průchodu materiálem – transmisi. Transmise světla je jednou ze základních charakteristik skel. Skla se od sebe liší složením a strukturou. Transmise skel je limitována třemi faktory – rozptylem světla (viz předchozí kapitola), absorpcí v kratších vlnových délkách a multifononovou absorpcí v delších vlnových délkách. Křemenná skla jsou propustná od ultrafialového záření přibližně do vlnové délky 3 μm (v závislosti na množství kontaminantů ve skle) [1; 12]. Intenzitu prošlého záření lze popsat veličinou transmittance (T):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4),$$

kde I je intenzita prošlého záření a I_0 je intenzita dopadajícího záření. Transmittance je spektrálně závislá a nejčastěji se určuje experimentálně z transmisních spekter.

Absorpce

Během šíření záření materiálem může docházet k jeho absorpci. Atomy nebo molekuly mohou absorbovat ty energie záření odpovídající rozdílu jejich energetických hladin. Pro molekuly lze tyto energetické hladiny rozdělit na:

- Energii elektronových hladin
- Energii vibračních hladin
- Energii rotačních hladin

Energie elektronových hladin odpovídají frekvencím v ultrafialové a viditelné oblasti spektra, energie vibračního pohybu frekvencím ve střední infračervené oblasti a energie rotačního pohybu frekvencím ve vzdálené infračervené oblasti (mimo rozsah optické propustnosti) [15; 17].

Ve pevných látkách dochází k mnohonásobnému překryvu atomových případně molekulových orbitalů a izolované hladiny tvoří pásy povolených a zakázaných energií. V ultrafialové oblasti a viditelné oblasti je optická propustnost skel limitována přechody elektronů mezi pásy dovolených energií. Energetický rozdíl těchto pásů klesá ve směru od $O > S > Se > Te$, proto oxidická skla jsou zpravidla transparentní ve viditelné oblasti spektra, sulfidy jsou částečně transparentní, zatímco selenidy a teluridy už transparentní nejsou. Počátek této absorpce označujeme jako krátkovlnnou absorpční hranu [1; 18].

Limit optické propustnosti v infračervených vlnových délkách souvisí s valenčními vibracemi vazeb. V případě křemenných skel valenčními vibracemi vazby Si-O (1100 cm^{-1}). Počátek absorpce ve střední infračervené oblasti označujeme jako dlouhovlnnou absorpční hranu. Ve fluoridových sklech je dlouhovlnná absorpční hranu posunuta ke $7 \mu\text{m}$, protože valenční vibrace vazeb jsou posunuty k nižším vlnovým délkám (např. pro vazbu Zn-F odpovídá 570 cm^{-1}) [12]. Chalkogenidová skla jsou intenzivně zkoumána, zejména díky své transmisii ve středním infračerveném spektru. S rostoucím protonovým číslem hlavního chalkogenu se jejich transparentní oblast posunuje směrem k delším vlnovým délkám díky nižším vlnovým délkám jejich valenčních vibrací (např. Ge-S = 340 cm^{-1} , Ge-Se = 220 cm^{-1} , Ge-Te = 130 cm^{-1}) [1; 12; 16].

Absorpční koeficient (α)

Je definován jako zlomek absorbované intenzity na jednotku délky média (d). V oblasti propustnosti je absorpční koeficient roven nule. Absorpční koeficient je stejně jako index lomu spektrálně závislý. Dle Lambert-Beerova zákona lze pokles intenzity záření pro danou vlnovou délku určit jako:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (5),$$

kde I je intenzita prošlého záření, I_0 je původní intenzita záření, α je absorpční koeficient a d je délka optické dráhy (tloušťka měřeného vzorku) [17].

Index lomu

Ve vakuu se světlo šíří vždy rychlostí c ($3 \cdot 10^8$ m/s), kterou lze vyjádřit také jako:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \varepsilon_0}} \quad (6),$$

kde μ_0 je permeabilita vakua a ε_0 permitivita vakua. Permitivita vyjadřuje, jak snadno lze materiál polarizovat. Permitivita není materiálovou konstantou, ale závisí na frekvenci záření. V pevném materiálu je permitivita vyšší a obvykle se vyjadřuje jako relativní permitivita ε_r , tj. jako podíl permitivity prostředí a permitivity vakua [19]. Při průchodu elektromagnetického záření prostředím, toto záření indukuje v prostředí elektrické pole. Vektor tohoto pole je opačný vůči vektoru elektrické složky záření, díky tomu dochází při šíření světla v prostředí ke zpoždění – světlo se v prostředí šíří nižší fázovou rychlostí. Výslednou fázovou rychlost v prostředí lze vyjádřit jako:

$$v_f = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}} = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_r}} \quad (7)$$

V praxi se tento jev nejčastěji popisuje pomocí indexu lomu, který je definován jako podíl fázové rychlosti v daném prostředí ku rychlosti světla ve vakuu.

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (8)$$

Stejně jako permitivita, ani index lomu není materiálovou konstantou, ale závisí na frekvenci (vlnové délce) záření. Díky této vlastnosti dochází k tzv. disperzi světla – světlo o různé frekvenci se v optickém prostředí šíří v prostředí různou fázovou rychlostí a v důsledku toho se láme pod jiným úhlem. Díky tomu se světlo rozkládá na optických hranolech.

Ve viditelné oblasti je index lomu je nejvyšší v krátkých vlnových délkách, kde je energie záření blízka rozdílu energetických hladin atomů a klesá směrem k infračervené oblasti spektra. Tento jev označujeme jako normální disperzi a lze ji popsat řadou způsobů, např.

- Abbeho číslem

$$v_e = \frac{n_f - 1}{n_D - n_C} \quad (9),$$

kde n_C , n_D a n_f jsou indexy lomu pro tři Fraunhoferovy čáry (656,3 nm, 587,5 nm a 486,1 nm) – platí pouze pro oblast mezi těmito čarami (viditelná oblast) a používá se zejména pro křemičitá skla.

- Empirickými rovnicemi – např. Sellmeierova nebo Cauchyho rovnice jejíž koeficienty jsou pro řadu skel (zejména křemičitých) tabelovány [19].
- Vyjádření pomocí rovnic vycházejících z optické teorie – např. Wemple-Didomenicova aproximace [20].

Komplexní index lomu

Absorpci i lom světla v médiu lze souhrnně vyjádřit pomocí jedné komplexní veličiny, kterou označujeme jako komplexní index lomu.

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (10)$$

V tomto zápisu reálná složka (n) představuje index lomu a komplexní složka (κ) vyjadřuje míru absorpce a označujeme ji jako extinkční koeficient [18]. Tento koeficient je přímo úměrný absorpčnímu koeficientu dle rovnice

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (11)$$

Index lomu je jednou ze základních vlastností optických materiálů a jeho znalost je zcela zásadní pro jejich praktické použití. Jak již bylo zmíněno index lomu roste polarizovatelností (relativní permitivitou) materiálu. Index lomu v chalkogenidových sklech poroste s rostoucím protonovým číslem prvků ve skle. Index lomu roste v řadě $S < Se < Te$, a v řadě $As < Sb < Bi$ [1; 12].

2.4.4. Optické vlastnosti tenkých vrstev

Při dopadu světla na tenkou vrstvu se světlo odráží všech optických rozhraní a tato odražená záření spolu následně interagují – dochází k interferenci (skládání elektromagnetického záření). Při interferenci dochází ke dvěma extrémním případům. Pokud se po odražení setkávají záření ve stejné fázi, jejich intenzita se sčítá, naopak pokud se setkají v protifázi výsledná intenzita je rovna jejich rozdílu. Platí:

$$2nd = k\lambda \quad (12),$$

kde k je řád maxima λ vlnová délka záření, d tloušťka vrstvy a n index lomu vrstvy. Konstruktivní interference vzniká v případě, že k nabývá celočíselné hodnoty, při destruktivní interferenci pak poločíselné hodnoty [21].

Na základě spektrální závislosti transmitance je možné stanovit index lomu a tloušťku tenkých vrstev. Následkem interference vznikají v transmisním spektru interferenční extrémy, které lze využít pro stanovení optických parametrů tenké vrstvy. Jednou z nejznámějších metod založených na interferenci na tenké vrstvě je Swanepoelova metoda [24], která využívá modelu

propustnosti tenké vrstvy na polonekonečném substrátu. Tato metoda je schopna na základě polohy interferenčních extrémů a transmitance při těchto vlnových délkách dopočítat index lomu a tloušťku vrstvy. Podmínkou použití této metody je vysoká optická kvalita vrstev (bez rozptylu záření).

Transmitance v interferenčních maximech není ovlivněna tenkou vrstvou, ale pouze indexem lomu substrátu dle rovnice:

$$T_M = \frac{2 \cdot n_s}{n_s^2 + 1} \quad (13),$$

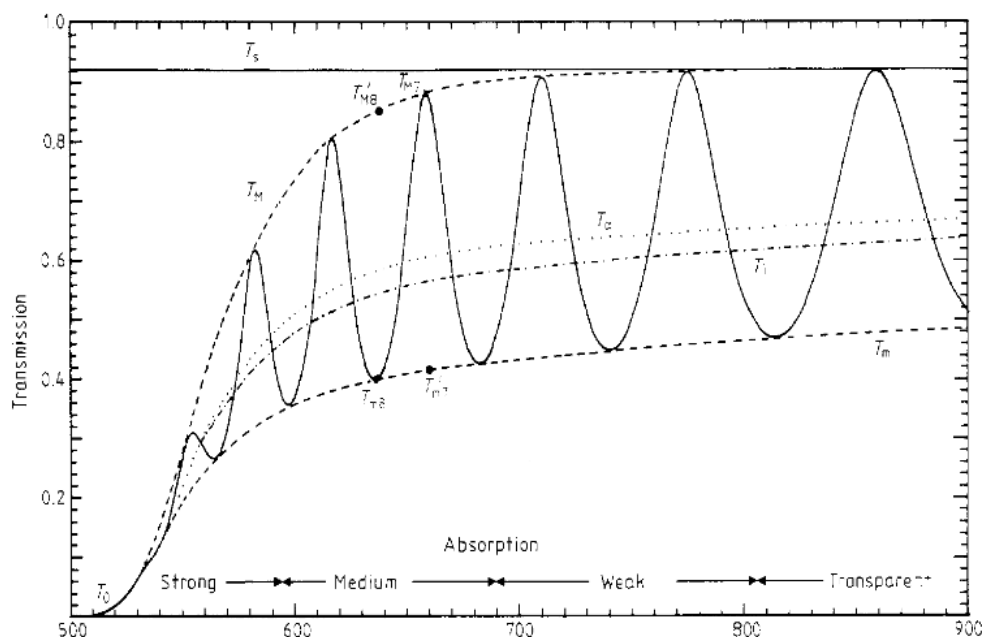
kde n_s je index lomu substrátu.

Transmitance v interferenčních minimech je ovlivněna jak indexem lomu substrátu, tak indexem lomu tenké vrstvy. Pro oblast bez absorpce platí:

$$T_m = \frac{4 \cdot n_v^2 \cdot n_s}{n_v^4 + n_v^2 \cdot (n_s + 1) + n_s^2} \quad (14),$$

kde n_s je index lomu substrátu a n_v je index lomu tenké vrstvy pro vlnovou délku odpovídající poloze interferenčního minima. Swanepoelova metoda prokládá transmitanci jak v interferenčních minimech, tak interferenčních maximech pomocí obalové křivky (funkce), kde vždy jedna hodnota T_M odpovídá jedné hodnotě T_m (viz Obrázek 7).

Pokud tedy určíme z rovnice (13) index lomu substrátu, můžeme následně z rovnice (14) určit index lomu tenké vrstvy pro danou vlnovou délku. Obecně platí že čím nižší je transmitance v interferenčním minimu, tím vyšší je index lomu dané tenké vrstvy.



Obrázek 7 – Transmisní spektrum tenké vrstvy amorfního Si na tlustém neabsorbujícím substrátu (T_s), včetně naznačených obalových křivek interferenčních maxim (T_M) a minim (T_m) pro určení disperze indexu lomu a tloušťky tenkých vrstev [24].

Pokud určíme index lomu pro dvě sousedící interferenční maxima (nebo minima) můžeme rovněž určit tloušťku tenké vrstvy z rovnice:

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2 \cdot (\lambda_1 \cdot n_2 - \lambda_2 \cdot n_1)} \quad (15),$$

kde n_1 a n_2 jsou indexy lomu pro vlnové délky λ_1 a λ_2 . Tato rovnice není příliš přesná, lze ji však výrazně zpřesnit zjištěním řádu interferenčního maxima a následně dosazením do rovnice (12). Celá metoda včetně jejího odvození je detailněji popsána v referenci 24.

2.4.5. Elektrické vlastnosti

Elektrické vlastnosti všech pevných látek (včetně skel) úzce souvisí s uspořádáním elektronů v atomových orbitalech. V pevných látkách dochází k mnohonásobnému překryvu orbitalů a vzniká vysoké množství energeticky blízkých hladin. Tyto hladiny tvoří spojitá kontinua energie, které označujeme jako energetické pásy. Překryvem vazebných orbitalů vzniká valenční pás a překryvem protivazebných orbitalů vzniká vodivostní pás (společně se někdy označují jako dovolené pásy nebo pásy dovolených energií). Dovolené pásy mohou být odděleny pásem zakázaných energií (zakázaný pás). Pro objasnění rozdílu mezi vodiči, polovodiči a izolanty jsou nejdůležitější dva dovolené pásy, které označujeme jako valenční a vodivostní pás [22]. Valenční pás je energeticky nejvyšší zcela obsazený pás a vodivostní je energeticky nejnižší neobsazený pás.

Na základě uspořádání pásů lze materiály rozdělit na kovy, izolanty a polovodiče. V případě kovů dochází k překryvu valenčního a vodivostního pásu a vzniká pouze jeden zpravidla částečně zaplněný valenčně-vodivostní pás. To způsobuje mimo jiné dobrou tepelnou a elektrickou vodivost kovů a jejich slitin.

V případě izolantů a polovodičů je valenční a vodivostní pás oddělen pásem zakázaných energií. Šířku tohoto zakázaného pásu, často označujeme jako gap nebo band gap. V případě, že je šířka zakázaného pásu vyšší než 5 eV, je energetický rozdíl pásů tak velký, že nedochází k přeskokům z valenčního do vodivostního pásu. Takové materiály mají velmi špatnou elektrickou i tepelnou vodivost a označujeme je jako izolanty.

Pokud je šířka zakázaného pásu menší než 3 eV, může docházet (při teplotách nad 0 K) k přeskoku elektronů do vodivostního pásu. Přeskok elektronu do vodivostního pásu může být vyvolán teplem (vibrační mřížek), elektrickým polem nebo dopadem fotonu o energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu. Po přeskoku se elektron může volně pohybovat ve vodivostním pásu a zanechává ve valenčním pásu kladně nabitou díru. Tato díra je však velmi rychle zaplněna valenčním elektronem a přesouvá se na jeho původní pozici – díky tomu se díra může ve

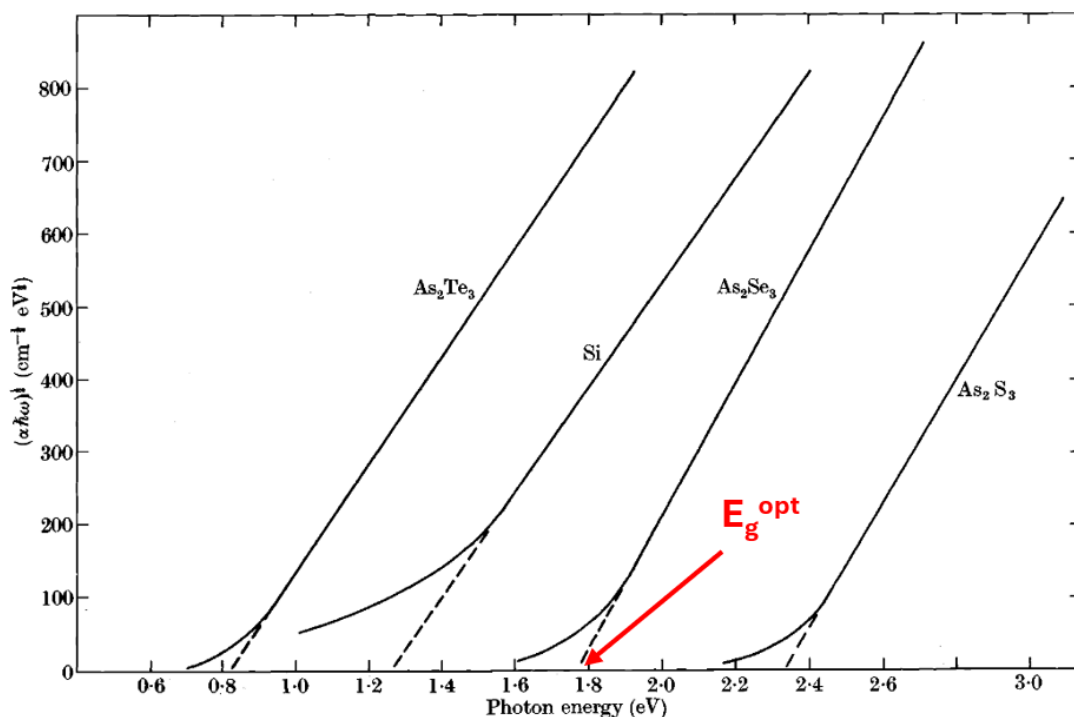
valenčním pásu pohybovat a přispívat tak společně s elektrony ve vodivostním pásu k vodivosti materiálu [22]. Takové materiály označujeme jako polovodiče.

Pokud se střetne elektron pohybující se ve vodivostním pásu s dírou ve valenční pásu (volná energetická hladina), dochází k rekombinaci. Elektron obsazuje volnou energetickou hladinu ve valenčním pásu, a jeho energie se sníží o energetický rozdíl obou pásů. Tato energie, může být vyzářena ve formě fotonu (princip LED diod) nebo přechází na energii mřížkových vibrací (fononů) – a vede k nárůstu teploty [12; 19]. Pravděpodobnost těchto přeskoků roste se zvyšující se teplotou, což vede k růstu elektrické vodivosti.

Elektrické vlastnosti chalkogenidových skel

Jak již bylo zmíněno v úvodu, chalkogenidová skla se řadí mezi polovodiče. Jejich šířka zakázaného pásu se pohybuje nejčastěji mezi 1 a 3 eV. Šířka zakázaného pásu závisí jak na složení, tak i na uspořádání atomů. Šířka zakázaného pásu je nevyšší pro sulfidová skla a pro selenidová a teluridová skla postupně klesá. S tím souvisí již dříve zmíněný posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k infračervené oblasti spektra. Absorpční hrana skel i krystalických látek shodného složení se nachází ve stejné spektrální oblasti. Kvůli absenci uspořádání na dlouhou vzdálenost je však pro skla pozvolnější a často mírně posunuta směrem k delším vlnovým délkám (nižším energiím) [12].

Šířku zakázaného pásu lze měřit řadou metod, hodnoty získané různými metodami se však mohou značně lišit. Pro chalkogenidová skla a zejména jejich tenké vrstvy se často používá metoda navržená J. Taucem [23]. Tato metoda vychází z UV-VIS transmisních spekter materiálu. Nejprve je nutné stanovit absorpční koeficient α . Pro objemové vzorky jej lze stanovit měřením UV-VIS-NIR spekter dvou vzorků o různé tloušťce (je nutné odečíst podíl reflexe), pro tenké vrstvy je možné jej stanovit přímo z UV-VIS-NIR transmisních spekter například metodou popsanou R. Swanepoelem [24]. Absorpční koeficient se následně vynáší ve formě $\sqrt{\alpha h\nu}$ v závislosti na energii záření. Extrapolací lineární části na nulovou hodnotu $\sqrt{\alpha h\nu}$ získáme šířku zakázaného pásu, kterou označujeme jako E_g^{opt} (viz Obrázek 8). Jako další příklady metod stanovení šířky zakázaného pásu lze uvést elipsometrii, měření vodivosti za různých teplot nebo stanovení z emisního spektra u vzorků vykazujících luminiscenci [5].



Obrázek 8 – Stanovení optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) Taucovou metodou – upraveno z [8].

2.5. Tenké vrstvy chalkogenidových skel

Chalkogenidová skla lze použít ve formě objemových skel (okénka, čočky), optických vláken nebo jako tenké vrstvy na vhodném substrátu. Tenké vrstvy lze připravit širokou škálou metod, které se mezi sebou liší dostupností, cenou, kvalitou připravených vrstev a druhem substrátů pro který je daná metoda použitelná [5; 25].

Metody přípravy tenkých vrstev lze rozdělit na metody depozice z plynné fáze nebo z kapalně fáze. Tradičně se tenké vrstvy připravují depozicí z plynné fáze, pomocí vakuového napařování, naprašování, laserové ablace nebo chemickou depozicí z par (CVD).

Alternativou k těmto metodám je depozice z kapalně fáze. Díky jejich kyselému charakteru lze některá chalkogenidová skla rozpustit v bazických rozpouštědlech jako jsou například organické aminy nebo jejich směsi s jinými organickými rozpouštědly. Takto připravený roztok lze následně využít k přípravě tenkých vrstev například pomocí metod dip-coating, spray-coating, ink-jet, elektro-spray nebo spin coating. Roztokové metody jsou obvykle levnější, protože nevyžadují drahou vysoko-vakuovou techniku jako metody depozice z plynné fáze. Další výhodou těchto technik je možnost úpravy složení výchozího roztoku před samotnou depozicí [25]. Toho lze dosáhnout dvěma hlavními cestami – přidáním nové komponenty do výchozího roztoku (prvek, sloučenina, nanočástice, kvantové tečky) nebo

mícháním více roztoků. Následnou depozicí poté vzniká vrstva nového složení nebo kompozitní materiál.

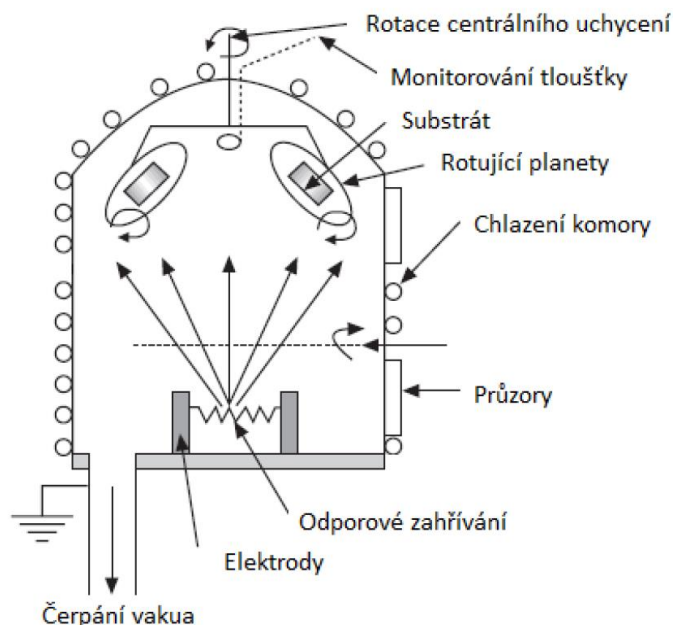
2.6. Metody depozice tenkých vrstev z plynné fáze

2.6.1. Vakuové napařování

Vakuové napařování je fyzikální proces sloužící k přípravě tenkých vrstev materiálu na vhodném substrátu. Zdrojový materiál je zahříván, nejčastěji pomocí odporového ohřevu, a odpařené atomy nebo molekuly putují depoziční komorou na substrát. Rychlost napařování je tedy přímo řízena velikostí procházejícího proudu a jím dodaným Joulovým teplem. Vakuové napařování vyžaduje poměrně vysoké vakuum (10^{-3} Pa), aby byla zajištěna dostatečná volná dráha letu částic a nedocházelo ke kontaktu s atomy plynu. Pro zajištění homogenity tloušťky vrstev je vhodné umístit substráty na systém rotujících planet. Tloušťku vrstvy lze sledovat pomocí dynamického vážení – měřící křemenný krystal se rozkmitá na rezonanční frekvenci – při napařování dojde ke zvýšení jeho hmotnosti a tím poklesu jeho rezonanční frekvence. Díky tomu lze sledovat in situ tloušťku připravované vrstvy a rychlost napařování. Schéma vakuové napařovačky je znázorněno na Obrázku 9 [25; 26].

Výhodou vakuového napařování je jeho poměrně nízká cena (ve srovnání s CVD metodami), jednoduchost použití, reprodukovatelnost, vysoká rychlost depozice, možnost depozice na velkou plochu substrátu a jednoduché monitorování tloušťky vrstev.

Naopak nevýhodou vakuového napařování je nízká homogenita tloušťky vrstev bez použití vhodné rotace (ideálně planetární rotace), vysoká spotřeba vstupního materiálu. Dalším problémem je napařování směsí látek nebo sloučenin. V případě vysokého rozdílu tenze par hrozí, že se složka s vyšší tenzí bude odpařovat přednostně a ve vrstvě bude vznikat gradient složení. Jednou z možností, jak této situaci předejít je tzv. flash napařování. Jedná se o variantu vakuového napařování, kdy je materiál precizně dávkován na již zahřátý předmět (například lodička, vlákno nebo ampule) a mžikově odpařen [25; 26]. Tato metoda je však složitější na konstrukci, protože je nutné do napařovačky přidat systém dávkování materiálu.

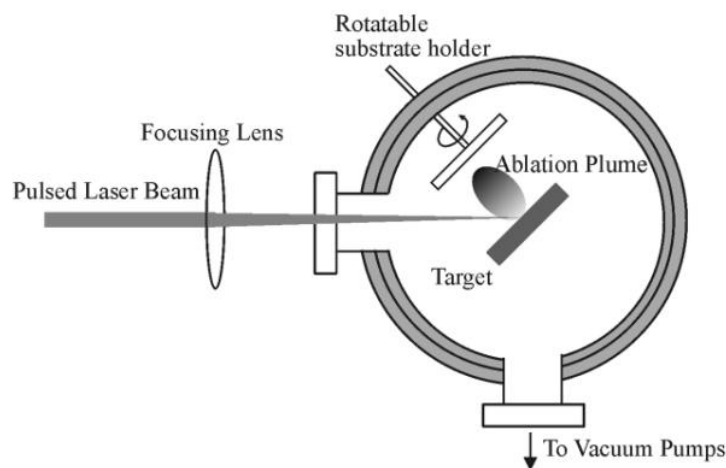


Obrázek 9 – Schéma vakuové napařovačky [25].

2.6.2. Laserová ablace

Laserová ablace je jednoduchou a všestrannou metodou depozice tenkých vrstev a přípravy nanočástic. Laserová ablace spočívá v odstranění části materiálu z povrchu zdroje dopadem intenzivního svazku světla. Schéma aparatury je znázorněno na Obrázku 10. Při depozici tenkých vrstev je pulzní laser zaměřen na cíl ze zdrojového materiálu pod vysokým vakuem (10^{-3} Pa). V místě dopadu laseru dochází k zahřátí a odparu materiálu (při vyšších intenzitách může dojít i k vytvoření plazmy), který následně dopadá na rotující substrát. Cíl buď rotuje nebo po něm laser rastruje, aby zajistilo rovnoměrné odpařování materiálu. V závislosti na materiálu se používají lasery z infračervené (CO_2 , Nd:YAG), viditelné i ultrafialové oblasti (XeCl, KrF, ArF) [27]. Tuto metodu lze využít také pro přípravu široké škály kovových a uhlíkových nanočástic a nanotrubic [28].

Hlavní výhodou laserové ablace je její všestrannost a široká škála možných použití, naopak nevýhodou je vysoká vstupní cena, k níž přispívají vysoké ceny pulzních laserů a náklady na vakuové vybavení. Přes jednoduchost provedení této metody existuje řada fyzikálně-chemických jevů, které při ní probíhají a dodnes nejsou zcela pochopeny.



Obrázek 10 – Schéma aparatury pro laserovou ablaci [28].

2.6.3. Naprašování

Naprašování je metodou přípravy tenkých vrstev, která využívá dopadu částic na povrch materiálu k fyzikálnímu (ne tepelnému jako v případě napařování nebo ablace) odstranění materiálu ze zdroje a jeho nanesení na vhodný substrát. Naprašování může připravovat tenké vrstvy sloučenin buď odprašováním zdroje se složením cílového materiálu nebo čistého prvku v atmosféře reaktivního plynu (pod nízkým tlakem).

Při naprašování se nejčastěji využívá dopadu vysokoenergetických iontů na povrch materiálu. Tyto ionty vznikají v plazmě (nejčastěji argonové) a jsou urychlovány elektrickým potenciálem směrem ke zdrojovému materiálu. Výtěžek naprašování je závislý na poměru velikosti dopadajících iontů k atomům zdrojového materiálu. Čím je velikost atomů a iontů bližší tím vyšší je výtěžek [26]. Z tohoto důvodu je obtížné naprašování sloučenin, zejména sloučenin s velkým rozdílem velikostí atomů (např. oxidy nebo sulfidy kovů).

Mezi výhody této metody patří možnost naprašit jakýkoliv materiál (prvky, slitiny, sloučeniny), ve vhodné konfiguraci je možné naprašovat velké plochy, výsledky jsou jednoduše reprodukovatelné a umožňuje také reaktivní naprašování (naprašování sloučenin z prvků a vhodného reaktivního plynu).

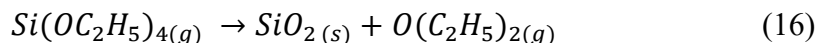
Naopak nevýhodou je často nutnost vhodného uchycení substrátů, aby se zajistila homogenita naprašování, vysoká energetická náročnost a oproti např. napařování se jedná o poměrně pomalý proces [26].

2.6.4. Chemická depozice z par – CVD

Chemická depozice z par je jednou z neefektivnějších metod přípravy pokročilých materiálů jako jsou například uhlíkové nanotrubičky nebo tenké vrstvy SiO_2 , SiC , Si_3N_4 nebo W .

Tenké vrstvy těchto materiálů díky jejich vysoké tvrdosti a vysoké teplotě tání není možné připravit naprašováním ani napařováním [29].

Metoda spočívá v reakci (buď slučování nebo rozklad) plynných prekurzorů o vysoké čistotě za vysokých teplot (300 – 1000°C) za účelem vytvoření požadované sloučeniny. Jako příklad lze uvést přípravu tenkých vrstev SiO₂ rozkladem silanů:



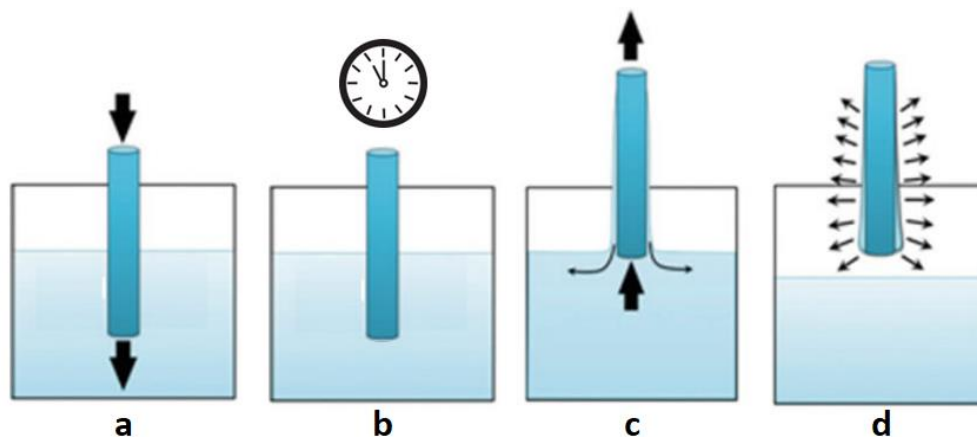
Existuje mnoho poddruhů CVD – například CVD z kapalné fáze (LPCVD), plazmou zesílená CVD (PECVD), CVD oxidů kovů (MOCVD) a další. CVD je velmi všestranná metoda je schopná produkovat vysoce kvalitní tenké vrstvy nebo nanočástice a vyžaduje však vysoce čisté a často drahé chemikálie [29]. Používá se zejména v případech, kdy tenkou vrstvou nelze připravit jinou dostupnější metodou (napařování, naprašování).

2.7. Metody depozice tenkých vrstev z kapalné fáze

2.7.1. Dip-coating

Dip coating je jednou z nejstarších metod depozice z kapalné fáze. Tato metoda spočívá v ponoření substrátu do roztoku prekurzoru a následně jeho postupném vytažení. Díky své jednoduchosti je tato metoda široce používaná a dá se poměrně jednoduše škálovat na větší objemy výroby.

Celý proces lze rozdělit do čtyř kroků – ponoření, setrvání v roztoku, vytažení a sušení. Ponoření většinou nijak zásadně neovlivňuje výslednou vrstvu. Doba ponoření taktéž nemá na výslednou vrstvu velký vliv, protože vrstva vzniká až během postupného vytahování substrátu z roztoku. Během vytahování substrátu působí na roztok na substrátu (vznikající vrstvu) povrchové napětí a gravitační síla. Zatímco povrchové napětí se snaží udržet roztok na substrátu, gravitační síla působí opačným směrem a snaží se vrátit roztok zpět do lázně. Rovnováha mezi těmito dvěma silami rozhoduje o tloušťce výsledné vrstvy [30; 31]. Následuje sušení, které může být buď za pokojové nebo zvýšené teploty. Celý průběh je zobrazen na schématu v Obrázku 11. Tyto dva kroky jsou zcela zásadní pro výsledné parametry vrstvy. Pokud ve vrstvě v roztoku prekurzoru nerozpouští je možné depozici i několikrát opakovat.



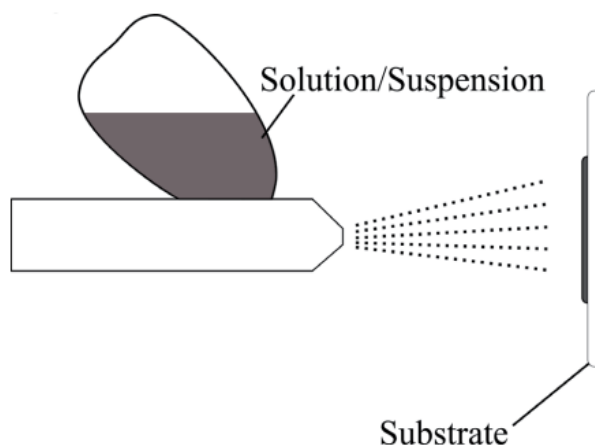
Obrázek 11 – Postup přípravy tenkých vrstev metodou dip-coating a) ponoření, b) setrvání v roztoku, c) vytažení, d) sušení – upraveno z [30].

Přestože je tato metoda na první pohled velmi jednoduchá kvalita výsledné vrstvy je ovlivněna celou řadou faktorů jako jsou rychlost vytažení substrátu, těkavost a viskozita rozpouštědla, povrchové napětí rozpouštědla, koncentrace roztoku, teplota sušení a další. Existuje také několik modifikací této metody například dip-coating pod úhlem (substrát není vytahován kolmo k hladině roztoku) nebo drain-coating (substrát je stacionární a depozice se řídí napouštěním a vypouštěním lázně do depoziční nádoby).

2.7.2. Spray-coating

Spray-coating je další populární metodou levné přípravy tenkých vrstev. Jeho hlavními výhodami je jednoduchost, možnost pokrýt velké plochy, snadná škálovatelnost a možnost nanášet tenké vrstvy i na substráty složitějších tvarů. Metoda spočívá v unášení jemných kapiček roztoku na substrát pomocí nosného plynu (viz Obrázek 12) [31]. Spray-coating je bezkontaktní metodou vhodnou pro většinu substrátů. Popis dopadu kapiček na povrch substrátu a následný vznik vrstvy je velmi složitým jevem zahrnující mechaniku kapalin (dopad a následný rozptyl), povrchových sil (shlukování kapiček díky povrchové energii, smáčení substrátu) a následně sušení takto vzniklé vrstvy.

Při samotné depozici je roztok atomizován pomocí plynu o dostatečném tlaku – musí být schopen překonat povrchové napětí a mechanicky rozdělit roztok na kapičky o rozměrech obvykle několika mikronů. Samotná vrstva může vznikat dvěma cestami – kapičky se odpařují bezprostředně po dopadu a postupně pokrývají plochu substrátu čímž vytváří vrstvu nebo se dopadající kapičky postupně spojují a samotná vrstva vzniká až následným sušením [30].

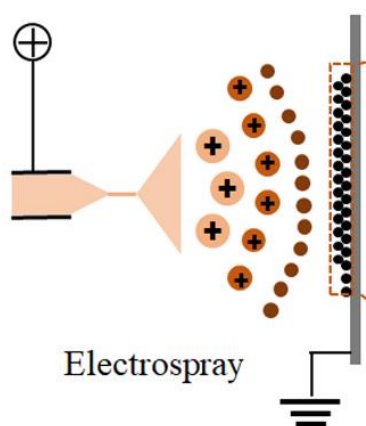


Obrázek 12 – Schéma depozice metodou spray-coating [31].

2.7.3. Elektrohydrodynamická atomizace (EHDA) – Elektrospray

Elektrohydrodynamická atomizace (EHDA), známá také jako elektrospray, je technika využívající elektrostatických sil k rozstříkování kapalin na velmi jemné částice nebo kapénky. Tvorba kapiček závisí na elektrostatické síle (vloženém napětí), povrchovém napětí kapaliny a kinetické energii kapaliny co opouští trysku [32].

Roztok nebo tavenina je protlačena nabitou jehlou a vytváří na jejím povrchu kapku. Na povrchu kapky je generován elektrický náboj. Elektrostatická odpuzivá síla mezi kapkou a jehlou postupně překonává povrchové napětí. Kapka se nejdříve protáhne do tzv. Taylorova kuželu a následně dojde k jejímu uvolnění. Z Taylorova kuželu vznikají mikroskopické kapičky, které po vyschnutí tvoří buďto nanočástice, nebo tenkou vrstvu na uzemněném substrátu (viz Obrázek 13).



Obrázek 13 – Schéma depozice metodou elektrohydrodynamické atomizace (tzv. elektrospray) - upraveno z [32].

Výhody elektrohydrodynamické atomizace zahrnují schopnost vytvářet extrémně jemné částice s malým průměrem, což je užitečné v aplikacích, jako je vytváření nanočástic pro

léčiva nebo speciální povlaky. Nicméně tato metoda může být citlivá na různé faktory, hlavně vlastnosti kapaliny, sílu elektrického pole a geometrii trysky, proto tato metoda vyžaduje velmi přesnou kontrolu vstupních podmínek.

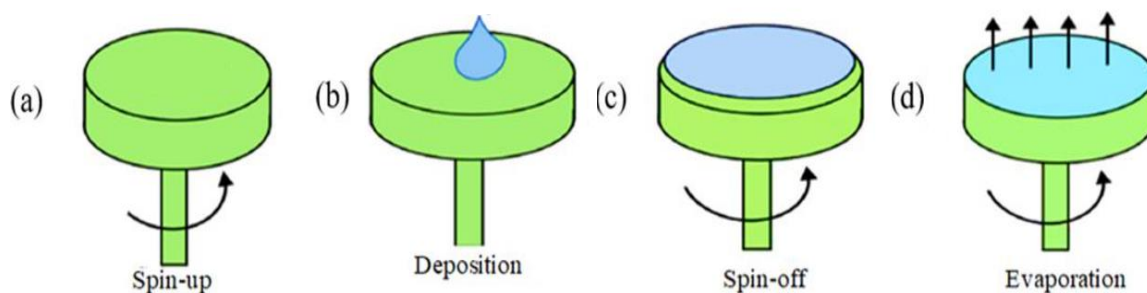
2.7.4. Spin-coating

Spin-coating je široce používanou laboratorní technikou přípravy vrstev. Spin-coating lze využít pro přípravu široké škály jak organických, tak anorganických vrstev. Metoda spočívá v nakápnutí roztoku cílového materiálu na rotující substrát a jeho rozprostření působením odstředivé síly [30; 31].

Podle způsobu depozice dělíme spin-coating na dva typy:

- Statický spin-coating – roztok je nanášen na nehybný substrát a rotace začíná až po jeho aplikaci, vhodné zejména pro netěkavé a viskózní roztoky.
- Dynamický spin-coating – roztok je nanášen přímo na rotující substrát, opakovatelnější a vhodný zejména pro tekavé roztoky.

Během rotace následně dochází k formování tenké vrstvy kombinací působení odstředivé síly a viskózního toku – deponovaná kapka roztoku se zplošťuje až pokryje celý substrát a přebytečný roztok je odstředěn pryč ze substrátu. Rotace probíhá po dobu nezbytnou k odpaření většiny rozpouštědla a následně je postupně zastavena (viz Obrázek 14). V případě méně těkavých rozpouštědel je čerstvě připravená vrstva následně zahřívána, aby došlo k odpaření zbytkového rozpouštědla.



Obrázek 14 – Postup přípravy tenkých vrstev metodou dynamický spin-coating [33].

Pomocí spin-coatingu lze připravit tenké vrstvy o tloušťce od jednotek nanometrů až několika mikrometrů. Tloušťka a kvalita připravené vrstvy jsou ovlivněny celou řadou faktorů, z nichž nejdůležitější jsou [30; 31]:

- Rychlost rotace – tloušťka připravené vrstvy je nepřímo úměrná odmocnině z rychlosti rotace - $d \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$, kde ω je úhlová rychlost rotace
- Koncentrace roztoku – s rostoucí koncentrací tloušťka vrstvy roste
- Volba rozpouštědla – zejména jeho viskozita a tenze par (viskozita může být ovlivněna i koncentrací rozpuštění látky)
- Teplota – okolí i substrátu
- Proudění vzduchu – odvod par rozpouštědla

Díky mnoha parametrům ovlivňujícím tloušťku vrstvy, je vhodné stanovovat výslednou tloušťku empiricky pomocí spin-coatingu při různých rychlostech rotace. Spin-coating je jednoduchou a opakovatelnou metodou přípravy, ale jeho škálování na větší objemy výroby je obtížné.

2.8. Příprava roztoků chalkogenidových skel

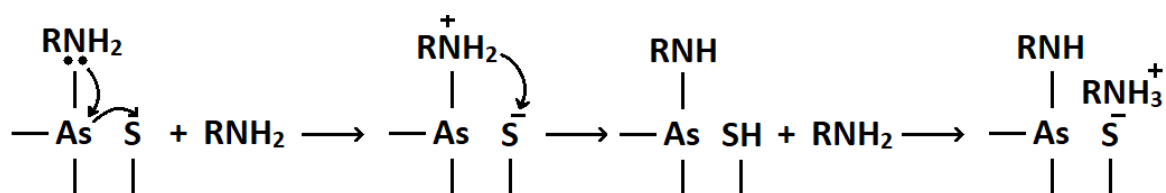
Pro přípravu amorfních tenkých vrstev z roztoků je nutné nalézt vhodné rozpouštědlo, které bude schopno rozpustit materiál, ale zachová jeho složení a amorfní strukturu. Po přípravě tenké vrstvy je zapotřebí rozpouštědlo zcela nebo z velké části odstranit, aby vzniklá tenká vrstva měla stejné vlastnosti jako výchozí materiál.

Pro rozpouštění chalkogenidových skel byla v minulosti zkoumána celá řada rozpouštědel a jejich směsí. Chalkogenidová skla jsou poměrně odolná vůči kyselinám, dobře se však rozpouští v bazických rozpouštědlech. Přestože jsou chalkogenidová skla rozpustná ve vodných roztocích amoniaku a roztocích hydroxidů alkalických kovů [6; 34], nejsou tato rozpouštědla vhodná pro depozici tenkých vrstev. Vodné roztoky chalkogenidů jsou málo těkavé a ve vodném prostředí dochází k hydrolyze chalkogenidů na oxidy. Další možností je použití hydrazinu, který dokáže rozpustit celou řadu složení chalkogenidových skel a produkovat tenké vrstvy s nízkým obsahem organických residuí [35]. Díky vysoké těkavosti a extrémní toxicitě hydrazinu je v praxi použití tohoto rozpouštědla velmi omezené.

Jako vhodná rozpouštědla se ukázaly organické aminy, případně směsi aminů a jiných organických rozpouštědel. První tenké vrstvy chalkogenidových skel z roztoku úspěšně připravili Chern a Lauks v roce 1982 [36], kteří také jako první zkoumali mechanismy rozpouštění těchto skel [37]. Roztok pro depozici byl připraven rozpuštěním skla As_2S_3 v n-propylaminu a ethylendiaminu. Mechanismus rozpouštění v monoaminech (n-propylamin) a diaminech (ethylendiamin) je odlišný, a proto bude v následujících podkapitolách popsán pro obě skupiny zvlášť.

2.8.1. Rozpouštění chalkogenidových skel v mono-aminech

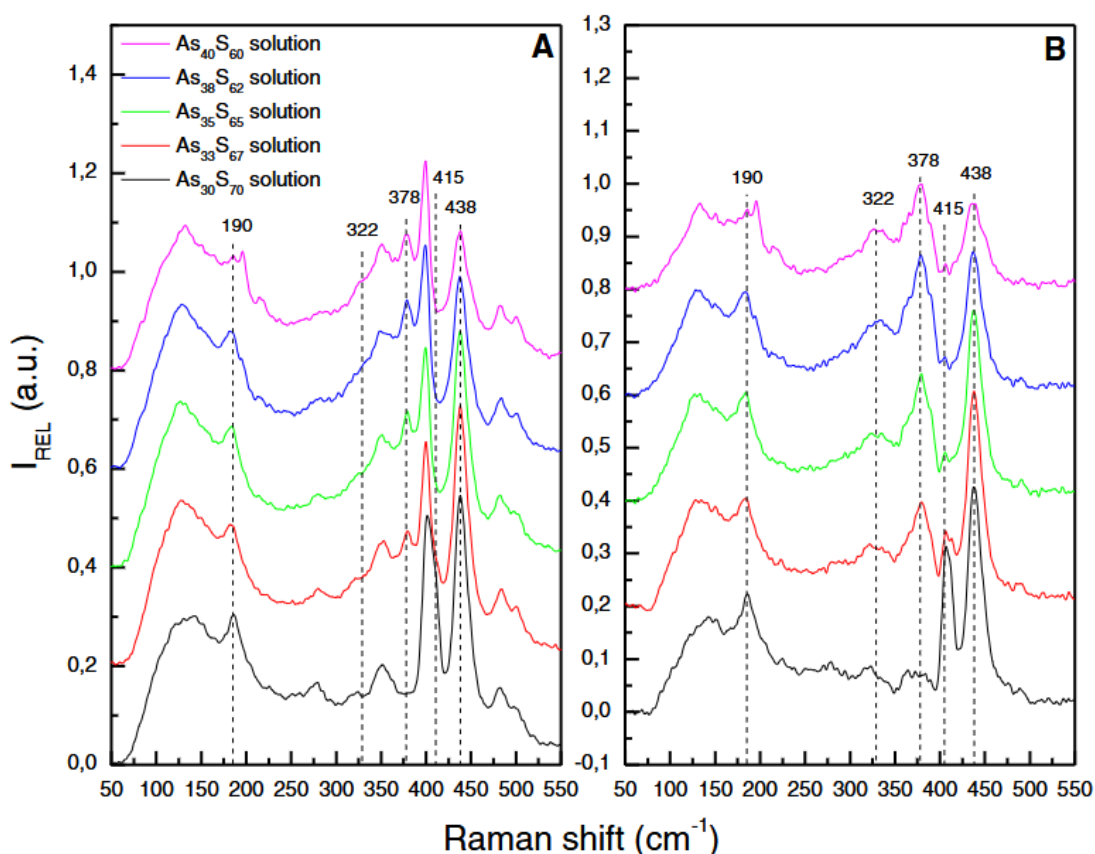
Mechanismus rozpouštění skel v mono-aminech se liší pro stechiometrické sklo As_2S_3 a skla bohatší na síru. V případě stechiometrického složení je napadána vazba As-S, pomocí nukleofilní substituce – volný elektronový pár amino-skupiny je poskytnut arsenu. Následný rozpad vazby As-S vede ke vzniku záporně nabitých atomů síry na konci řetězců, které jsou kompenzovány kladně nabitými amoniiovými skupinami rozpouštědla. Tento mechanismus vede ke vzniku klastrů alkylamoniových solí, které si uvnitř zachovávají původní amorfní strukturu materiálu [37]. Celý mechanismus je naznačen na následujícím schématu (Obrázek 15).



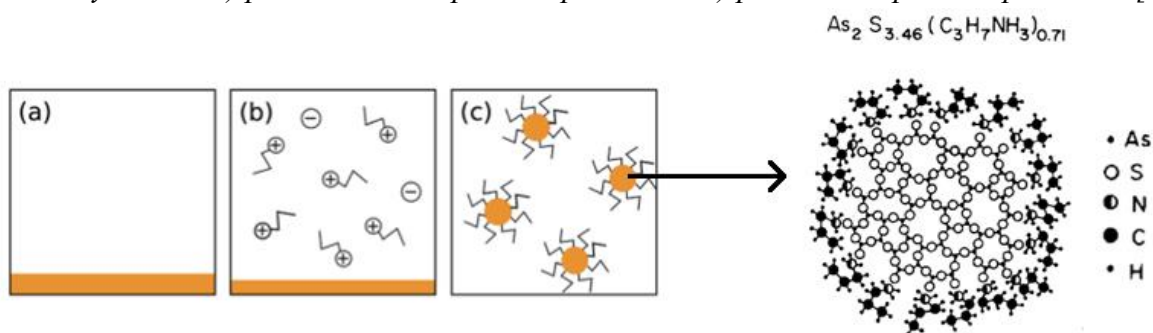
Obrázek 15 – Mechanismus rozpouštění skla As_2S_3 v alifatických monoaminech [38].

Při dalším zkoumání se zjistilo, že rychlost rozpouštění skla, je závislá na obsahu homopolárních vazeb S-S a skla bohatší na síru se díky tomu rozpouštějí výrazně rychleji. Z měření kinetik rozpouštění (měření roztoků pomocí Ramanovy spektroskopie v závislosti na čase rozpouštění) vyplývá, že vazba S-S je ve srovnání s vazbou As-S výrazně reaktivnější a v roztoku velmi rychle vznikají ionty síry (S_4^{2-} a S_3^-). Z Ramanových spekter rovněž vyplývá, že skla s vyšším obsahem síry se rozpouští na odlišné reakční produkty než skla s nižším obsahem síry. Je pravděpodobné, že ve sklech s vyšším obsahem síry dochází k tvorbě menších klastrů, díky nízkému obsahu odolných vazeb As-As, zatímco ve sklech s vyšším obsahem těchto odolných vazeb dochází ke vzniku větších klastrů [39]. Toto tvrzení je v souladu s růstem frekvence vibrací menších klastrů pozorovaných v Ramanových spektrech na síru bohatých skel, a naopak poklesem frekvence vibrací klastrů u skel s nižším obsahem síry (viz Obrázek 16).

Velikost vznikajících klastrů rovněž závisí na koncentraci roztoku [40; 41]. S rostoucí koncentrací roztoku roste také velikost klastrů. Na základě toho navrhuje Dutta a Arnold zjednodušený mechanismus rozpouštění [41]. První krok je stejný jako navrhuje Chern a Lauks – amin reaguje se sklem As_2S_3 dle dříve popsaného mechanismu. V druhém kroku se vznikající alkylamoniové sole snaží minimalizovat povrchovou energii a vytváří klastry podobné micelám se zbývajícím As_2S_3 (viz Obrázek 17). Tento mechanismus je podpořen matematickým modelem navrženým autory.



Obrázek 16 – Ramanova spektra roztoků chalkogenidových skel $As_{40-x}S_{60+x}$ ($x = 0-10$) v *n*-butylaminu a) před odečtením pásů rozpouštědla, b) po odečtení pásů rozpouštědla [39].



Obrázek 17 – Mechanismus rozpouštění As_2S_3 a) výchozí sklo, b) tvorba alkylamoniových solí, c) tvorba micel (klastřů) za účelem snížení povrchové energie [38; 41].

Dalšími systémy skel, který lze deponovat z monoaminů jsou skla systému Ge-S [42] a Ge-Sb-S [43]. Rozpouštění těchto skel probíhá podobně jako v případě systému As-S. Vazba Ge-S je napadána pomocí nukleofilní substituce a v roztoku vznikají z tetraedrů $GeS_4/2$ ionty $Ge_4S_{10}^{4-}$, které jsou kompenzovány kladně nabitými amoniiovými skupinami rozpouštědla. V případě skel obsahujících antimon obsahuje roztok navíc ještě záporně nabitě ionty $Sb_2S_6^{2-}$ a $Sb_2S_6^{4-}$ vzniklé stejným mechanismem. Na rozdíl od systému As-S není zatím prokázáno, že

by ionty $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$, $\text{Sb}_2\text{S}_6^{2-}$ nebo $\text{Sb}_2\text{S}_6^{4-}$ tvořily větší strukturní celky jako je tomu v případě skel systémů As-S, která tvoří klastry o velikosti několika nm. Díky více kovovému charakteru vazby nejsou čisté monoaminy schopné rozpouštět selenidová ani teluridová skla.

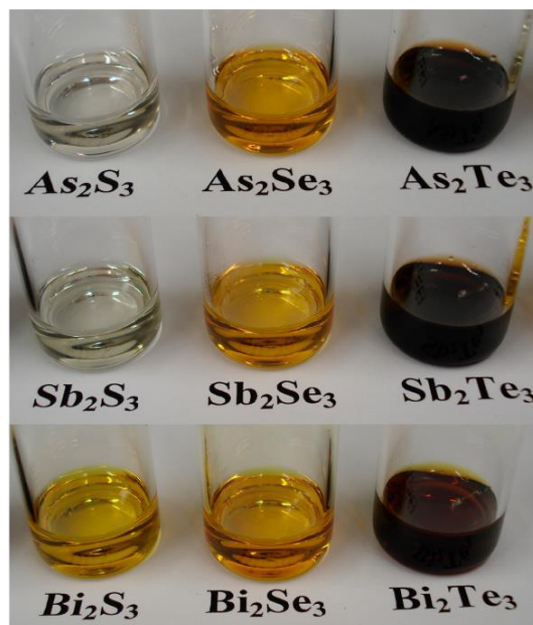
2.8.2. Rozpouštění chalkogenidových skel v diaminech

Dalším možným rozpouštědlem pro chalkogenidová skla jsou diaminy, nejčastěji ethylendiaminem (EDA). Mechanismem rozpouštění je v prvním kroku nukleofilní substituce stejně jako v případě monoaminů. V následujících krocích se však uplatňuje chelatační schopnost rozpouštědla. Výsledkem je rozpouštění na klastry chelátované v roztoku pomocí EDA. Volný elektronový pár na dusíku se tedy váže donor – akceptorovou vazbou na volný d-orbital arsenu [44]. Díky tomu je EDA schopen rozpouštět nejen sulfidová skla, ale i skla selenidová (systémy As-Se i Ge-Se) [45; 46]. Další vlastností tohoto rozpouštědla je schopnost rozpouštět chalkogenidová skla ve vysokých koncentracích – až 1,5 g/ml pro As_2S_3 [44], 0,6 g/ml pro As_2Se_3 [45]. Přes tyto schopnosti je příprava tenkých vrstev z EDA obtížná, díky nízké smáčivosti křemičitých skel, často užívaných jako substrát a nízké tenzi par tohoto rozpouštědla. EDA je také značně hygroskopický a jeho roztoky chalkogenidových skel na bázi As jsou za přístupu vzduchu značně nestabilní (reakcí se vzdušnou vlhkostí vzniká v roztoku bílá sraženina As_2O_3 jak popisují Chern a Lauks [36]). Přes značné chelatační schopnosti není EDA schopen rozpustit teluridová skla.

2.8.3. Rozpouštění chalkogenidových skel ve směsích aminů a jiných rozpouštědel

Směsi aminů a thiolů

Pro úspěšnou přípravu tenkých vrstev chalkogenidů z široké řady složení bylo zapotřebí nalézt nové rozpouštědlo, případně jejich směs, která nahradí vysoce toxický hydrazin. Bruchley zkoumal možnosti rozpouštění skel ve směsích EDA s 1,3 ethandithiolem [47]. Směs diaminu a dithiolu je schopná rozpustit celou řadu složení chalkogenidových skel (viz Obrázek 18) například $\text{As}_2(\text{S,Se,Te})_3$, $\text{Sb}_2(\text{S,Se,Te})_3$, $\text{Bi}_2(\text{S,Se,Te})_3$, $\text{Sn}(\text{S,Se,Te})$, Cu_2S , Cu_2Se a mnoho dalších). Tato směs je schopná rozpouštět také elementární chalkogeny (S, Se, Te) a oxidy (Cu_2O , ZnO , As_2O_3 , SnO , Sb_2O_3). Bylo experimentálně prokázáno, že na rozpouštěcích schopnostech této směsi se významně podílí obě složky a při absenci dithiolu, případně jeho nahrazení monothiolem rozpouštěcí schopnosti značně klesají. Také směs monoaminu a thiolů nebo dithiolů, nevykazuje stejnou rozpouštěcí schopnost jako směs EDA a ethandithiolu (10:1 objemu).



Obrázek 18 – Roztoky chalkogenidů ve směsi EDA a ethandithiolu [47].

Velkou výhodou této směsi je její schopnost rozpustit širokou řadu sloučenin, často dokonce rychleji než hydrazin a připravit z nich vrstvy srovnatelné kvality [48]. Vrstvy připravené z tohoto rozpouštědla jsou ve většině případů krystalické a nejsou tedy vhodné pro optické aplikace. Nevýhodou této směsi je její toxicita (zejména díky dithiolu), která je sice výrazně nižší než u hydrazinu, ale stále může při nesprávné manipulaci způsobit závažné zdravotní problémy.

Směsi aminů a alkoholů

Další směsí rozpouštědel, kterou lze použít pro přípravu roztoků skel je směs aminu a methanolu (Me-OH). Poprvé byla úspěšně použita pro přípravu opticky kvalitních amorfních vrstev $As_{30}Se_{70}$ [49]. Přídavek Me-OH zvyšuje polaritu rozpouštědla, a pravděpodobně zvyšuje jeho schopnost rozpouštět iontové produkty, vzniklé nukleofilní substitucí. Přestože reakční mechanismus není zcela pochopen byla tato směs úspěšně použita také pro rozpouštění skel systému Ge-Se [50], Ge-Sb-Se [51]. Použití této směsi má i značné výhody pro systém Ge-Sb-S, kde produkuje vrstvy s vyšší stabilitou složení (v porovnání s vrstvami z čistého aminu), indexem lomu a nižší kontrakcí tloušťky během temperace [52].

Příprava tenkých vrstev z kapalně fáze má celou řadu výhod oproti přípravě z plynné fáze. Příprava z roztoků je výrazně levnější, protože nepotřebuje drahé vakuové vybavení – lze ji provádět pod ochranou atmosférou (N_2 , Ar) nebo pro některá odolnější skla i za atmosférických podmínek.

Největším rozdílem mezi přípravou z roztoku a z plynné fáze, je právě mezistupeň mezi objemovým materiálem a tenkou vrstvou ve formě roztoku. V této fázi lze roztok upravit přidavkem buď čistých prvků za účelem modifikace složení [53], nebo nanočástic což dodá následně připraveným tenkým vrstvám nové vlastnosti [54]. Je také možné míchat roztoky několika složení a pomocí změny poměru složek řídit jejich složení a tím i vlastnosti [55].

Cílem mé disertační práce je rozšířit možnosti úpravy složení chalkogenidových skel ve fázi roztoku, za účelem přípravy tenkých vrstev o novém složení a optických i chemických vlastnostech. Byly zkoumány možnosti jak směšování roztoků, tak i modifikace (úprava složení) již připravených roztoků pomocí přidavku elementárních chalkogenů.

3. Experimentální část

3.1. Syntéza skla

Výchozí objemová skla byla připravena přímou syntézou z prvků, který byly před navažováním skladovány v ochranné dusíkové atmosféře, aby se zamezilo jejich degradaci (oxidace, hydrolyza). Výchozí prvky v polovodičové čistotě (5N), byly naváženy do křemenných ampulí a zataveny pod vysokým vakuem (10^{-3} Pa). Před samotným navažováním byly ampule důkladně vyčištěny pomocí lučavky královské, následně promyty demineralizovanou vodou a usušeny v sušárně.

Evakuovaná ampule byla vložena do kývavé trubkové pece a postupně zahřáta na teplotu vyšší, než je teplota tání nejužšího prvku – 850 °C. Kývání pece bylo zapnuto po dosažení teploty tání příslušného chalkogenu, aby došlo k homogenizaci reakční směsi. Syntéza probíhala pro dobu 32 h. Po dokončení syntézy byla ampule prudce schlazena ve studené vodě. Ampule byla následně otevřena a syntetizované chalkogenidové sklo uloženo v dusíkové atmosféře v rukavicovém boxu.

3.2. Příprava substrátů

Jako substráty byla použita standardní mikroskopická skla o rozměrech 75x25x1 mm (sodno-draselné křemičité sklo). Pro spin-coating byla skla nařezána na čtverce o rozměru 25x25x1 mm a zbavena vzniklých střeptů ofukem stlačeným vzduchem. Skla byla zbavena pevných nečistot, sonikací v ultrazvukové lázni (Elmasonic S10 H, Elma) a následně očištěna od organických nečistot loužením v lučavce královské po dobu 1 hodiny. Po vyjmutí z lázně byla skla několikrát opláchnuta demineralizovanou vodou, následně izopropylalkoholem a usušena stlačeným vzduchem. Takto připravené substráty byly uloženy v krabici na suchém místě a použity do 1 týdne na přípravu vrstev.

3.3. Příprava roztoků

3.3.1. Příprava roztoků objemových skel

Pro přípravu roztoku bylo výchozí objemové sklo nadrceno v achátové misce a následně ve vypočteném množství naváženo do skleněné lahvičky. Lahvička byla následně umístěna do rukavicového boxu (Unilab Pro SP1800/780, MBraun) a pod dusíkovou atmosférou bylo

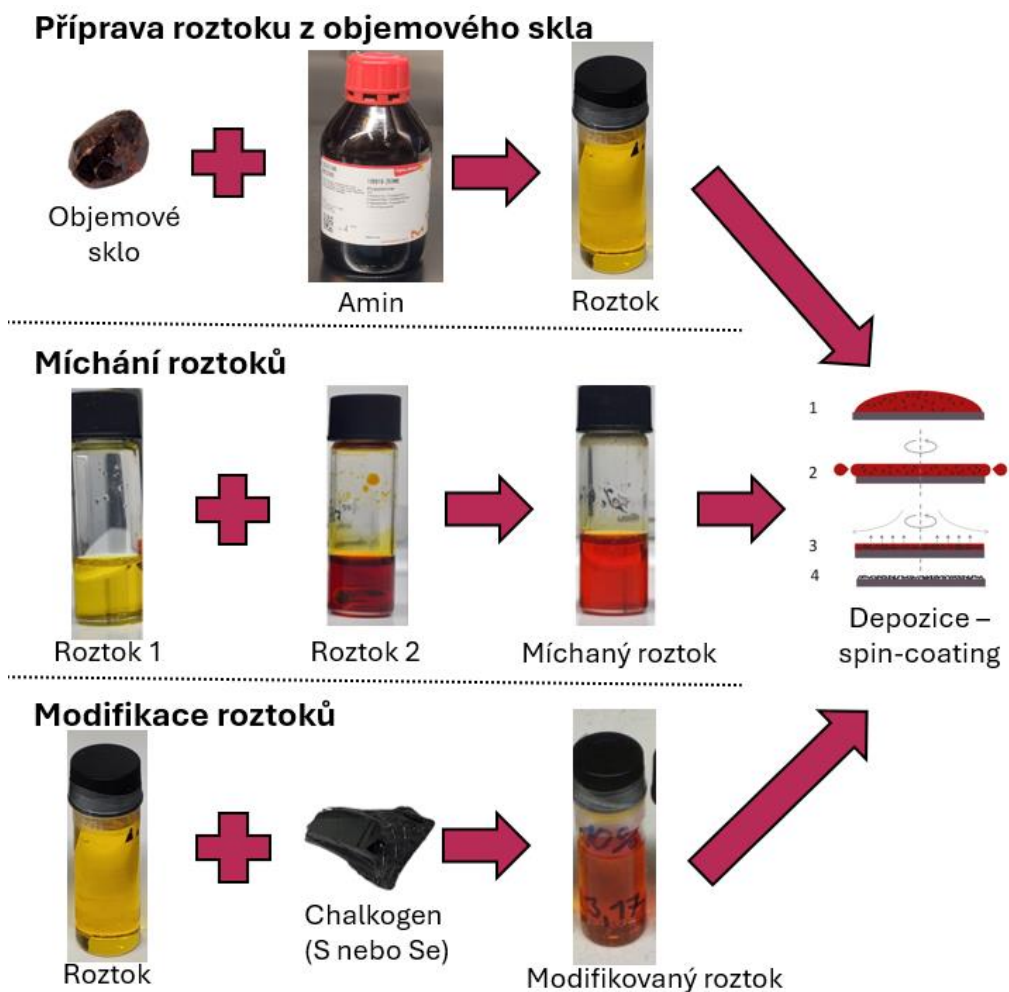
pomocí pipety přidáno přesné množství rozpouštědla. Jako rozpouštědla byly použity organické aminy – n-butylamin (BA) nebo ethylendiamin (EDA). Roztok byl promícháván buďto pomocí vortexu (Vortex Classic, Velp) - v případě roztoků z EDA nebo pomocí skleněného míchadla na magnetické míchačce (Multistirrer 6, Velp) - v případě roztoků z BA. V závislosti na druhu skla a použitém rozpouštědle trvalo rozpouštění několik hodin až dva dny. Po celou dobu rozpouštění byly roztoky umístěny pod dusíkovou atmosférou v rukavicovém boxu, aby se zamezilo jejich oxidaci případně hydrolyze. Ve všech případech došlo k rozpouštění celé navážky skla bez okem pozorovatelných zbytků a roztoky nejevily známky zákalu ani jiné degradace (změny barvy, separace fází). Takto připravené roztoky byly buď přímo použity k depozici tenkých vrstev, nebo navzájem míchány v definovaném poměru, případně modifikovány přidávkou chalkogenu (viz Obrázek 19).

3.3.2. Míchání roztoků

Při míchání roztoků byly jednotlivé předem připravené roztoky o stejné hmotnostní koncentraci napipetovány v předem vypočteném množství do skleněné lahvičky pod dusíkovou atmosférou v rukavicovém boxu. Smíšení roztoků proběhlo okamžitě bez známek tvorby sraženin nebo fázové separace. Smíšené roztoky byly míchány po dobu 30 minut na vortexu (aby se směs řádně zhomogenizovala, případně proběhly chemické reakce) a poté použity k přípravě vrstev bez dalších úprav.

3.3.3. Modifikace roztoků

Při modifikaci roztoků (přidávku chalkogenidu do předem připraveného roztoku) byl přidávaný prvek nadrcen a navážen do skleněné lahvičky. Následně byla lahvička umístěna do rukavicového boxu a přidáno vypočtené množství roztoku o nižší koncentraci, aby se dosáhlo stejné hmotnostní koncentrace finálního složení roztoku. Rozpouštění probíhalo po dobu 30 minut za míchání na vortexu. Pevná fáze se zcela rozpustila za 5-30 minut (dle složení skla), bez známek degradace roztoku (turbidita, tvorba sraženin či fázová separace). Poté byly roztoky použity k přípravě vrstev bez dalších úprav.

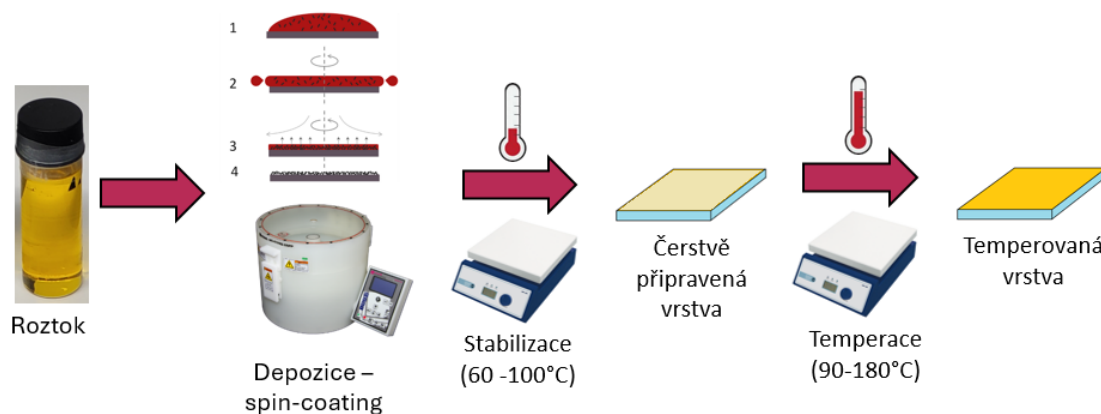


Obrázek 19 – Schéma přípravy roztoků z objemových skel, mícháním roztoků objemových skel $As_{33}S_{67}$ (Roztok 1) a $As_{33}Se_{67}$ (Roztok 2), nebo modifikací roztoku výchozího chalkogenidového skla ($As_{40}S_{60}$, $As_{50}Se_{50}$) přidávkem chalkogenu.

3.4. Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating

Celá příprava tenkých vrstev metodou dynamického spin-coatingu byla rovněž provedena v rukavicovém boxu (Unilab Pro SP 1800/780, MBraun) pod ochrannou dusíkovou atmosférou. Připravený substrát byl umístěn na vakuový držák spincoateru (WS-650Mz-23NPPB, Laurel) a roztočen zvolenou rychlostí, určenou na základě předchozích experimentů. Na rotující substrát bylo následně napipetováno 100 μ l roztoku a rotace pokračovala po dobu 60 sekund, aby se odpařila a odstředila většina rozpouštědla. Vrstva byla následně po dobu 20 minut zahřívána na teplotu 60 $^{\circ}C$ (případně 100 $^{\circ}C$) na temperačním stolku (HP 20, Witeg). Tato teplota byla zvolena pod teplotou varu nejnižšího použitého rozpouštědla (n-butylamin), aby se pomalu odpařil majoritní podíl rozpouštědla a nedošlo k porušení vrstvy. Záhřev na 60 $^{\circ}C$ (případně 100 $^{\circ}C$) po dobu 20 minut bude označován v textu práce jako

stabilizace vrstev a vrstvy po této operaci jako čerstvě připravené. Čerstvě připravené vrstvy byly následně zahřívány pod inertní atmosférou na vyšší teploty v rozsahu zvoleném na základě předchozích experimentů, s přihlédnutím k teplotě skelného přechodu použitých skel. Tyto vrstvy budou dále označovány jako temperované na danou teplotu. Příprava vrstev je schematicky znázorněna na Obrázku 20.



Obrázek 20 – Schéma přípravy studovaných tenkých vrstev chalkogenidových skel metodou spin-coating s následnou stabilizací a případnou temperací.

3.5. Analýza složení tenkých vrstev a SEM mikroskopie

Pro analýzu složení pomocí energiově disperzní spektroskopie (EDS) a měření snímků tenkých vrstev na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) byla na substráty před depozicí vrstvy naprášena 20 nm vrstva zlata (Leica EM ACE200, Leica Microsystems). Na takto připravené vodivé substráty byly následně deponovány tenké vrstvy za stejných podmínek jako na skla bez zlaté vrstvy. Po teplotní stabilizaci byly okraje vrstev odleptány pomocí stejného rozpouštědla, které bylo použito pro rozpouštění skla. Stabilizovaná tenká vrstva byla umístěna na držák spincoateru a během rotace bylo na její okraj napipetováno po kapkách čisté rozpouštědlo. Takto připravené tenké vrstvy byly následně temperovány na vyšší teploty (plně temperované tenké vrstvy by se vlivem vyšší chemické odolnosti obtížně leptaly). Tímto způsobem bylo zajištěno, že tenké vrstvy použité pro analýzu měly stejné vlastnosti jako vrstvy na samotném skle. Takto připravené vrstvy byly za odleptané okraje nakontaktovány uhlíkovou páskou, aby se zabránilo jejich nabíjení během měření.

Pro studium povrchu a prvkovou analýzu byl použit skenovací elektronový mikroskop LYRA 3 (Tescan), vybavený energiově disperzním analyzátozem Aztec X-Max 20 (Oxford Instrument). Prvkové složení objemových skel bylo ověřeno měřením pěti oblastí 400x400 μm při urychlovacím napětí 20 kV (interakční objem cca 2 μm) na pouhličeném vzorku objemového

skla. Prvkové složení tenkých vrstev bylo zjištěno měřením pěti oblastí 400x400 μm při urychlovacím napětí 5 kV (interakční objem o hloubce cca 200 nm). Prezentovaná data jsou průměrem těchto měření s uvedenou směrodatnou odchylkou. SEM snímky povrchu tenkých vrstev byly pořízeny při urychlovacím napětí 10 kV s použitím detektorů sekundárních elektronů.

3.6. Studium struktury skel pomocí Ramanovy spektroskopie

Struktura objemových skel, tenkých vrstev a roztoků chalkogenidových skel byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie s Fourierovou transformací (MultiRAM, Bruker). Objemová skla byla měřena přímo bez jakýchkoli úprav. Tenké vrstvy byly před měřením seškrábány ze substrátu a měřeny jako práškový vzorek. Roztoky chalkogenidových skel byly měřeny v uzavřených lahvičkách, které byly před měřením skladovány v inertní atmosféře v rukavicovém boxu. Pro srovnání byla změřena také Ramanova spektra použitých čistých rozpouštědel.

Všechny vzorky byly měřeny s použitím Nd:YAG laseru o vlnové délce 1064 nm. Výsledná spektra jsou průměrem 64 měření s rozlišením 2 cm^{-1} v případě objemových vzorků a tenkých vrstev. Pro roztoky byl z důvodu slabšího signálu použit průměr 200 měření s rozlišením 2 cm^{-1} . Spektra objemových vzorků a tenkých vrstev byla normalizována podle intenzity nejintenzivnějšího pásu a spektra roztoků podle nejintenzivnějšího pásu použitého rozpouštědla v oblasti 200-500 cm^{-1} .

3.7. Studium optických vlastností vrstev pomocí UV-VIS-NIR spektroskopie

Pro studium optických vlastností tenkých vrstev byla použita UV-VIS-NIR spektroskopie. Transmisní spektra byla měřena v rozsahu 190 – 2000 nm pomocí spektrometru (UV-3600, Shimadzu). Spektra byla měřena v homogenní oblasti připravených tenkých vrstev (ve středu kvadrantů substrátu). Všechny vyhodnocené tenké vrstvy byly opticky kvalitní (v interferenčních maximech dosahují spektra vrstev transmittance substrátu).

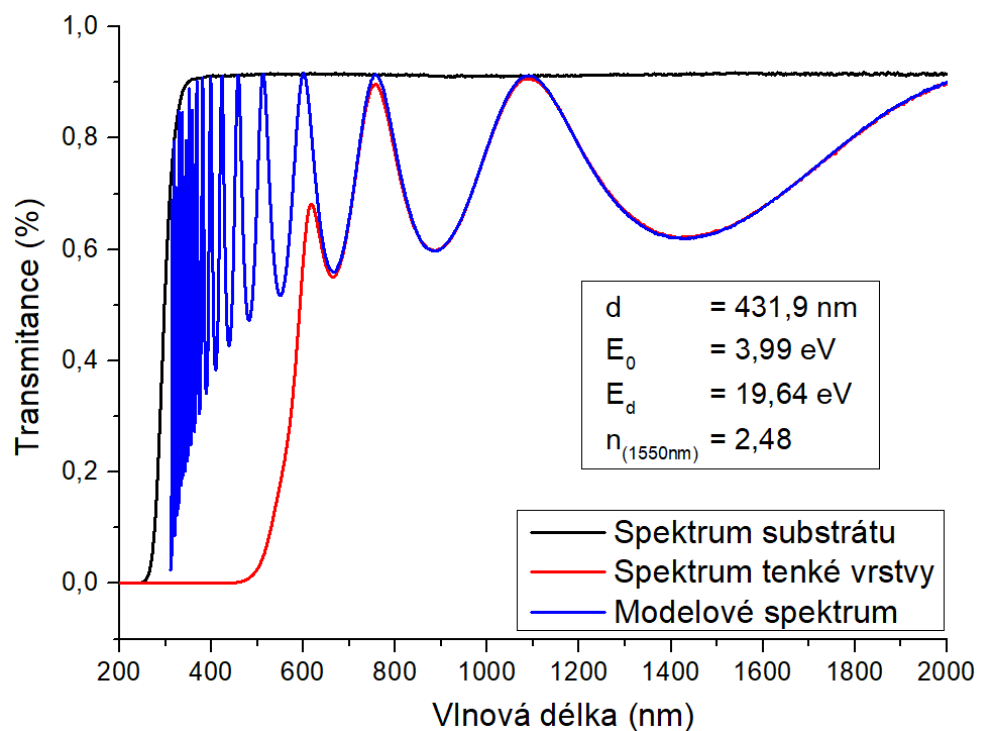
Pro vyhodnocení tloušťky a indexu lomu byl použit model založený na rovnicích prezentovaných R. Swanepoelem [24]. Na rozdíl od Swanepoeelovy metody (diskutována v teoretické části – kapitola 2.4.4.), která pracuje pouze s interferenčními extrémy, je v použitém modelu prokládána funkcí celé transparentní oblast UV-VIS-NIR spektra. Za tímto

účelem je závislost indexu lomu na vlnové délce (disperze) parametrizována pomocí Wemple-DiDomenicovy aproximace [20].

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - E^2} \quad (17),$$

kde n je index lomu, E_d je disperzní energie, E_0 je energie lineárního oscilátoru a E je energie dané vlnové délky záření (někdy uváděná jako $h\nu$ - součin Plankovy konstanty a frekvence záření). Transparentní oblast naměřeného UV-VIS-NIR spektra byla proložena metodou nejmenších čtverců funkcí, ve které byla měněna tloušťky vrstvy (d), disperzní energie (E_d) a energie lineárního oscilátoru (E_0).

Popsaný model nám poskytl tloušťku vrstvy a parametry E_0 a E_d , z nichž lze pomocí Wemple-Didomenicovy aproximace (Rovnice 17) dopočítat hodnotu indexu lomu pro zvolenou vlnovou délku v našem případě 1550 nm (viz Obrázek 21).



Obrázek 21 – Proložení transparentní oblasti transmisního UV-VIS-NIR spektra tenké vrstvy složení $As_{30}S_{40}Se_{30}$ temperované na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pomocí námi použitého modelu a získané parametry tloušťky (d), energie lineárního oscilátoru (E_0), disperzní energie (E_d) a indexu lomu (n).

Dále byla stanovena na základě Taucovy metody [23] pro polovodiče také optická šířka zakázaného pásu (E_g^{opt}). Metoda spočívá v proložení závislosti $\sqrt{\alpha h\nu}$ na energii záření $h\nu$ lineární funkcí. Extrapolací lineární části závislosti na nulovou hodnotu $\sqrt{\alpha h\nu}$ získáme

optickou šířku zakázaného pásu (metoda rovněž diskutována v teoretické části – kapitola 2.4.5.). Absorpční koeficient byl stanoven z UV-VIS-NIR transmisních spekter pomocí metody popsané Swanepoelem [24].

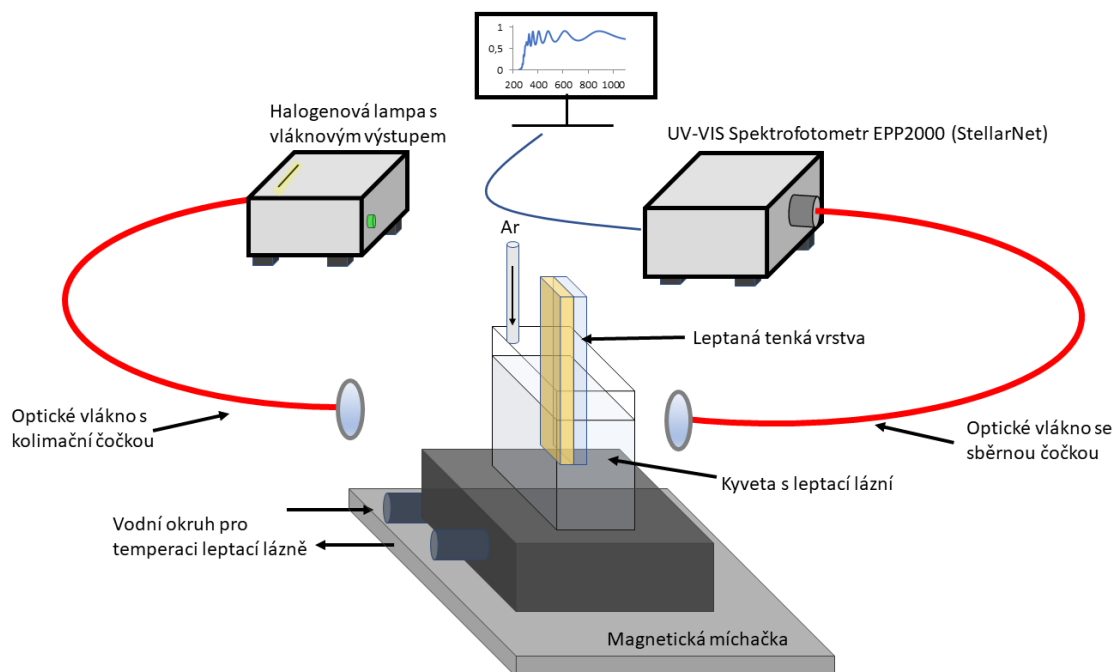
3.8. Studium topografie a povrchové hrubosti pomocí AFM mikroskopie

Povrchová hrubost byla studována pomocí mikroskopie atomárních sil v semi-kontaktním módu pomocí mikroskopu atomárních sil NTEGRA (NT-MDT), vybaveného hroty HA_HR (Scansense). Byly změřeny tři oblasti o velikosti $5 \times 5 \mu\text{m}$ a hodnoty povrchové hrubosti byly určeny v souladu s normou ISO 4287/1. Prezentované hodnoty povrchové hrubosti (RMS) jsou průměrem tří měření s prezentovanou směrodatnou odchylkou.

3.9. Studium chemické odolnosti tenkých vrstev

Chemická odolnost tenkých vrstev byla studována pomocí leptání v lázni n-butylaminu (BA), případně ethylendiaminu (EDA) v dimethylsulfoxidu (DMSO). Byla zvolena aprotická lázeň, protože leptáním ve vodných roztocích by docházelo k hydrolyze vrstev a nehomogennímu leptání. Koncentrace lázně a druh aminu byly zvoleny na základě předchozích experimentů, aby bylo dosaženo srovnatelných výsledků pro všechny měřené vzorky.

Kinetika leptání byla měřena in situ pomocí vláknového UV-VIS-NIR spektrometru (EPP 2000 UV-VIS, StellarNet). Schéma aparatury je uvedeno na Obrázku 22.



Obrázek 22 – Schéma aparatury pro měření kinetiky leptání [85].

Nejprve bylo spuštěno měření UV-VIS spekter a následně byla tenká vrstva vložena do leptací lázně. Optický paprsek halogenové lampy spektrometru prochází přes lázeň a tenkou vrstvu na níž dochází k interferenci. Při úbytku tloušťky tenké vrstvy dochází k posunu interferenčních maxim směrem ke kratším vlnovým délkám. Úbytek tloušťky (Δd) lze popsat rovnicí:

$$\Delta d = (\Delta k \cdot \lambda) / 2n \quad (18),$$

kde Δk je změna řádu interferenčního maxima, λ je vlnová délka záření a n je index lomu pro danou vlnovou délku λ . Vlnová délka byla zvolena v poloze interferenčního maxima a na základě periodické změny transmitance pro tuto vlnovou délku, byla určena doba leptání tenké vrstvy. Na základě znalosti celkové tloušťky vrstvy byla následně určena průměrná leptací rychlost. Celá metoda je popsána v [56].

4. Výsledky a diskuse

Tato práce se věnuje studiu možností přípravy tenkých vrstev z roztoku a navazuje na předchozí poznatky o možnostech změny složení chalkogenidových skel ve fázi roztoku. Na našem pracovišti se používají dvě metody úpravy složení – míchání roztoků chalkogenidových skel [55] a modifikace připraveného roztoku elementárním chalkogenem [53]. Provedení obou metod je popsáno v experimentální části (kapitola 3.3). Cílem obou metod je upravit složení výchozího roztoku, který je následně použit pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating.

Pro lepší přehlednost je výsledková část rozdělena do několika podkapitol. První podkapitola se věnuje přípravě tenkých vrstev ternárního systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$ metodou míchání roztoků binárních skel $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$. Vlastnosti takto připravených tenkých vrstev byly následně porovnány s vrstvami připravenými z roztoků ternárních objemových skel. Druhá podkapitola se zabývá přípravou tenkých vrstev z roztoků výchozího skla $As_{40}S_{60}$, jehož složení bylo upraveno různým přídavkem elementárního Se. Poslední podkapitola se věnuje přípravě tenkých vrstev z roztoků výchozího skla $As_{50}Se_{50}$, jehož složení bylo upraveno přídavkem elementární S nebo Se. Cílem této práce je ověřit praktickou použitelnost popsaných přípravy tenkých vrstev z roztoku a prezentovat jejich výhody oproti fyzikálním metodám depozice (vakuové napařování, naprašování). V každé podkapitole je nejprve ověřeno složení tenkých vrstev EDS spektroskopii, následně je Ramanovou spektroskopií analyzována chemická struktura výchozích látek (použitých objemových skel a chalkogenů), roztoků, a nakonec připravených tenkých vrstev. Dále byla studována povrchová hrubost AFM mikroskopií, optické vlastnosti a chemická odolnost tenkých vrstev.

4.1. Míchání roztoků arsenových skel (systémů As-S a As-Se)

Jednou z výhod přípravy z roztoku ve srovnání s vakuovým napařováním je možnost změny složení tenké vrstvy změnou složení roztoku. Tato metoda byla již dříve na našem pracovišti zkoumána mícháním roztoků chalkogenidových skel systému As-S a Ge-Sb-S [55]. Vlastnosti deponovaných tenkých vrstev, byly cíleně řízeny úpravou poměru vstupních roztoků. Tato metoda umožňuje připravit široké spektrum složení tenkých vrstev chalkogenidových skel pouze ze dvou výchozích objemových skel. Snadná změna složení umožňuje cílené ladění optických a chemických parametrů tenkých vrstev.

Cílem této podkapitoly bylo prozkoumat možnosti míchání dalších systémů skel a tím rozšířit škálu možných složení a vlastností vrstev, které lze touto metodou připravit. Dříve použité sklo systému Ge-Sb-S ($\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$) se vyznačují nižším indexem lomu a vyšší optickou šířku zakázaného pásu než skla systému As-S. Přídavkem roztoku $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ do skla systému As-S dochází ke snížení indexu lomu a růstu optické šířky zakázaného pásu [55].

Cílem této práce bylo nalezení systému, který by optické vlastnosti připravených tenkých vrstev upravil opačným směrem, tj. zvýšil index lomu a snížil optickou šířku zakázaného pásu. Jako vhodný kandidát se ukázala skla systému As-Se. Nevýhodou tohoto systému je však jeho omezená rozpustnost v alifatických monoaminech běžně používaných pro rozpouštění skel systému As-S [49]. Z tohoto důvodu byl jako rozpouštědlo použit ethylendiamin (EDA), který je díky svým chelatačním schopnostem schopen skla systému As-Se rozpustit [45]. Vzhledem k citlivosti EDA i připravených tenkých vrstev na vzdušnou vlhkost byla příprava roztoků, následná depozice tenkých vrstev i jejich temperace prováděna v rukavicovém boxu pod inertní dusíkovou atmosférou.

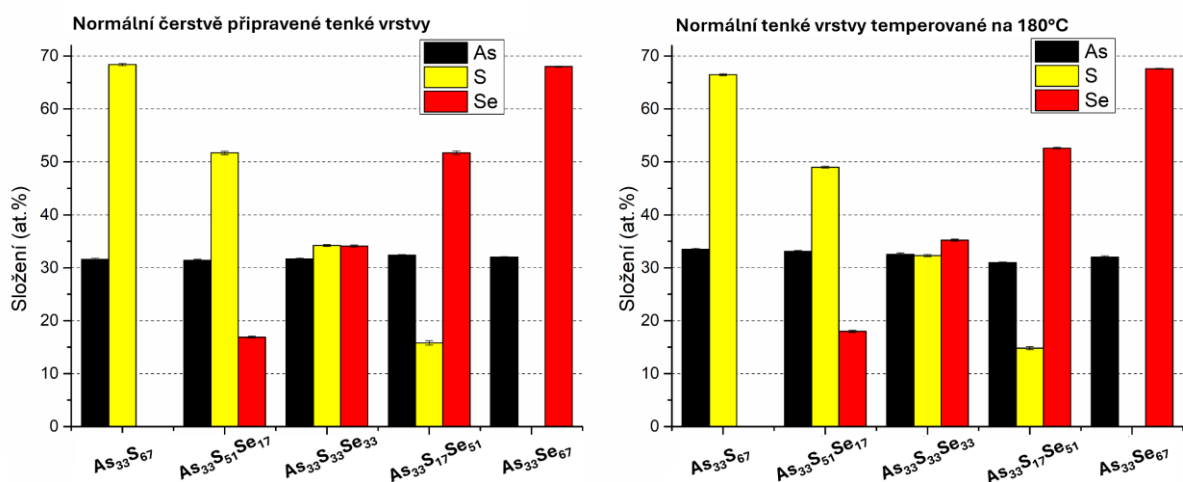
Byly úspěšně připraveny roztoky chalkogenidových skel pěti složení ($\text{As}_{33}\text{S}_{67}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{50}\text{Se}_{17}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{33}\text{Se}_{33}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{17}\text{Se}_{50}$ a $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$) z objemových skel a roztoky tří složení ($\text{As}_{33}\text{S}_{50}\text{Se}_{17}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{33}\text{Se}_{33}$, $\text{As}_{33}\text{S}_{17}\text{Se}_{50}$) byly rovněž připraveny metodou míchání roztoků binárních skel $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ a $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$. Směsné roztoky byly připraveny napipetováním vypočtených množství výchozích roztoků do skleněné lahvičky (pod inertní atmosférou v rukavicovém boxu), která byla následně po dobu 30 minut míchána na vortexu. Během míchání roztoků nedocházelo ke vzniku sraženin ani jiné viditelné degradaci roztoku. Barva roztoků postupně přecházela od žluté (roztok $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$) po červenou (roztok $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$) a byla shodná pro roztoky připravené metodou míchání i roztoky připravené z objemových skel (viz Obrázek 23).



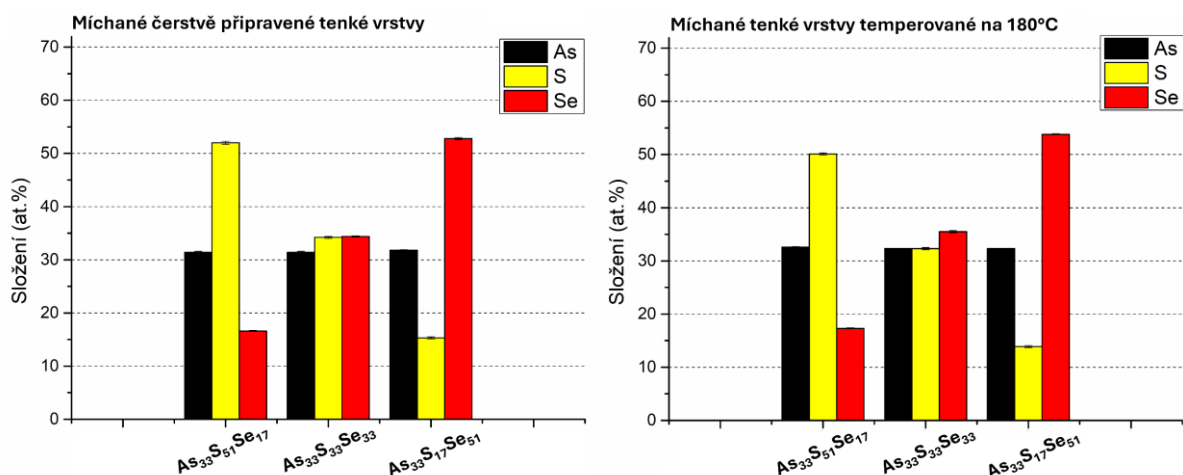
Obrázek 23 – Roztoky skel systému $\text{As}_{33}\text{S}_{67-x}\text{Se}_x$ připravené metodou míchání roztoků.

Oba typy roztoků byly následně použity pro depozici tenkých vrstev metodou spin-coating na předem připravené substráty. Koncentrace roztoku a rychlost rotace byla zvolena na základě přechozích experimentů s cílem dosáhnout přibližné tloušťky 220 nm pro čerstvě připravené tenké vrstvy. Takto připravené tenké vrstvy byly následně po dobu 20 minut zahřáty na teplotu 100 °C (dále označovány jako čerstvě připravené tenké vrstvy). Takto připravené tenké vrstvy byly následně temperovány na vyšší teploty (120, 140, 160 a 180 °C) po dobu jedné hodiny, aby se snížil obsah zbytkového rozpouštědla a došlo k rozkladu organicko-anorganických solí vzniklých při rozpouštění skel. Tyto teploty byly zvoleny na základě předchozích experimentů s přihlédnutím k teplotám skelného přechodu použitých skel ($T_g = 150$ °C pro $As_{33}S_{67}$, $T_g = 140$ °C pro $As_{33}S_{33}Se_{33}$ a $T_g = 135$ °C pro $As_{33}Se_{67}$). Vlastnosti tenkých vrstev připravených z roztoků objemových skel a metodou míchání roztoků budou srovnány v následujících odstavcích a případné rozdíly budou diskutovány.

Nejprve bylo ověřeno *složení tenkých vrstev* EDS analýzou. Složení čerstvě připravených tenkých vrstev připravených z objemových skel (označovány jako normální) i tenkých vrstev připravených metodou míchání roztoků skel (označovány jako míchané) odpovídalo v rámci přesnosti měření složení výchozích objemových skel. Prezentovaná složení na Obrázcích 24 a 25 nezohledňují obsah organických residuí (zejména C a N ze zbytkového rozpouštědla), jejichž obsah bude diskutován samostatně. Čerstvě připravené tenké vrstvy vykazují mírný deficit As, lze vysvětlit částečnou oxidací As na povrchu tenkých vrstev a následně sublimací na povrchu vzniklého As_2O_3 ve vakuové komoře elektronového mikroskopu ještě před EDS měřením. Tento jev byl již námi v minulosti pozorován při studiu systému As-S [55]. Tenké vrstvy s obsahem S vykazují při temperaci na vysoké teploty mírný úbytek S (kolem 2 at.% pro vrstvy bohaté na S), který je pravděpodobně způsoben odpařením chemicky nevázané S, během temperace na vyšší teplotu. Oba tyto jevy již byly dříve pozorovány během našich předchozích prací [53]. Tenké vrstvy bohaté na Se tento jev nevykazují i přes jejich nižší T_g a uchovávají si stejné složení jako čerstvě připravené vrstvy



Obrázek 24 – Složení čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev připravených z objemových skel (v této práci označovaných jako normální).



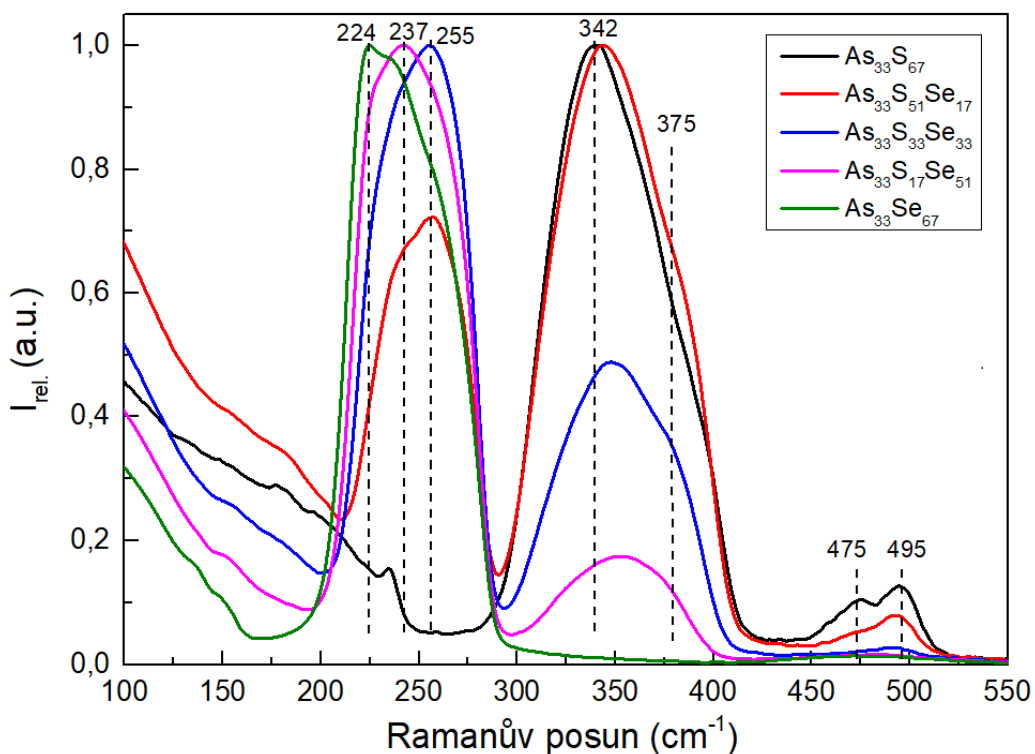
Obrázek 25 – Složení čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev připravených metodou míchaní roztoků skel o složeních $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$ (v této práci označované jako míchané).

Naměřená složení všech tenkých vrstev jsou uvedena v přílohách v tabulce P1. Nebyl pozorován žádný rozdíl ve složení mezi vrstvami připravenými z roztoků ternárních objemových skel (dále označovány jako normální tenké vrstvy) a vrstvami připravenými metodou míchaní roztoků binárních skel (míchané tenké vrstvy).

Chemická struktura objemových skel, roztoků i připravených tenkých vrstev byla studována Ramanovou spektroskopií. **Ramanova spektra objemových skel** normalizována na intenzitu nejintenzivnějšího pásu jsou uvedena na Obrázku 26. Ve spektrech složení $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}S_{50}Se_{17}$ je nejintenzivnější pás při 342 cm^{-1} , který odpovídá vibracím vazeb As-S ve struktuře pyramid $AsS_{3/2}$ [53; 59]. Dále jsou v těchto složeních přítomny pásy, odpovídající kruhům S_8 (475 cm^{-1}) a řetězcům S_n (495 cm^{-1}) [60; 61]. Přirazení pásů u skel s vyšším obsahem

Se, není jednoduché, protože oblasti kolem 240 cm^{-1} dochází k překryvu několika pásů. Pás při 224 cm^{-1} odpovídá vibračním vazeb As-Se ve struktuře pyramid $\text{AsSe}_{3/2}$ [45; 62; 63] a je dominantní pásem ve struktuře skla $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$. Pásky při 237 cm^{-1} a 255 cm^{-1} mohou být interpretovány jako homopolární vibrace vazeb v řetězcích Se_n a kruzích Se_8 [63]. Alternativně mohou tyto pásky odpovídat vibračním směsných pyramid $\text{AsS}_{1/2}\text{Se}$ (241 cm^{-1}) a $\text{AsSSe}_{1/2}$ (257 cm^{-1}) [64].

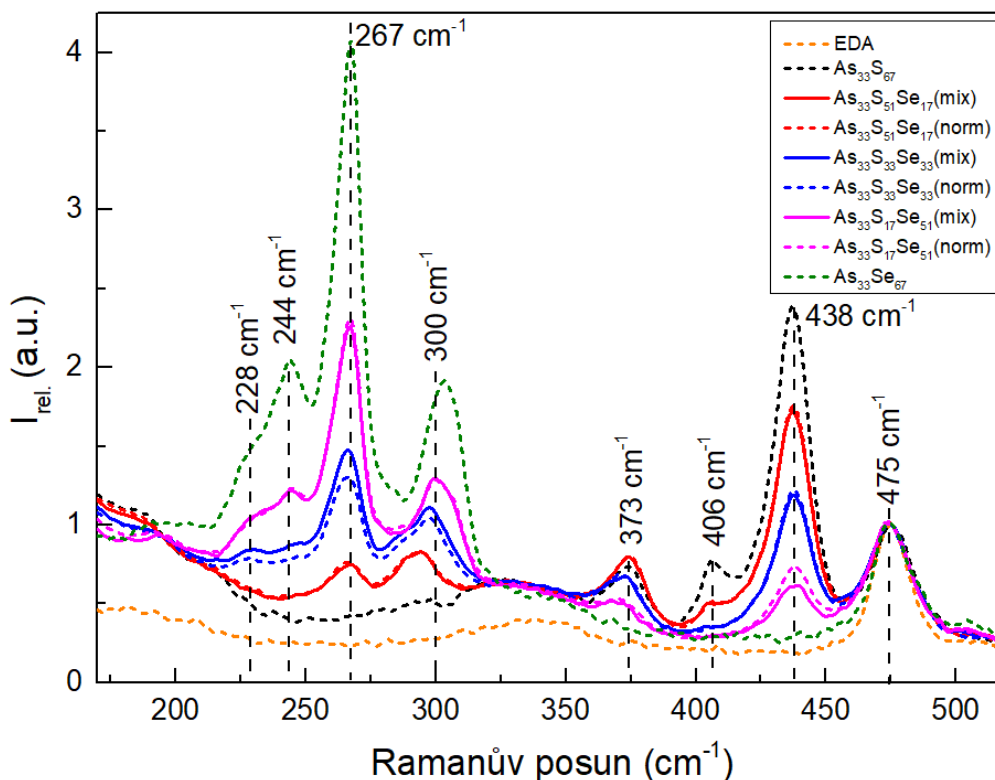
V ternárních sklech jsou přítomny všechny 4 typy zmíněných pyramid, jejich poměr se však mění. S postupnou změnou složení z $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ na $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$ postupně slábne intenzita pásů odpovídající struktuře pyramid $\text{AsS}_{3/2}$ a přechází na směsné pyramidy $\text{AsSSe}_{1/2}$ (pozorovatelné zejména ve sklech $\text{As}_{33}\text{S}_{51}\text{Se}_{17}$ a $\text{As}_{33}\text{S}_{33}\text{Se}_{33}$), poté pyramidy $\text{AsS}_{1/2}\text{Se}$ (sklo $\text{As}_{33}\text{S}_{17}\text{Se}_{51}$) a nakonec pyramidy $\text{AsSe}_{3/2}$ (sklo $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$). Díky nadstechometrii chalcogenu mohou být struktury doplněny o řetězce Se_n a v malé míře i kruhy Se_8 ve sklech bohatých na Se a řetězce S_n a kruhy S_8 ve sklech bohatých na S. Vzhledem k nízké intenzitě signálu kruhů ve spektru $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$, kde by měl být obsah kruhů Se_8 ze všech zmíněných skel nejvyšší, předpokládáme, že struktura objemových skel je tvořena převážně pyramidami $\text{AsX}_{3/2}$ (X zastupuje chalcogen), které jsou propojeny řetězci S_n , případně Se_n , zatímco obsah kruhů Se_8 je velmi nízký.



Obrázek 26 – Ramanova spektra objemových skel složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67-x}\text{Se}_x$.

Za účelem studia chemických změn při rozpouštění, byla měřena **Ramanova spektra připravených roztoků** a také samotného rozpouštědla. Naměřená spektra byla normalizována

na intenzitu nejvýraznějšího pásu čistého rozpouštědla (EDA) ve spektrální oblasti 200-500 cm^{-1} (475 cm^{-1}) a jsou prezentována na Obrázku 27. Ve spektru roztoku $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ je přítomno (ve srovnání s čistým rozpouštědlem) řada nových pásů odpovídajících produktům rozpouštění chalcogenidových skel. Pás při 438 cm^{-1} přísluší vibracím -S-S- vazeb [44,65] a pás při 373 cm^{-1} vibracím As-S vazeb v klastrech As_4S_4 [44; 71]. V roztoku jsou rovněž přítomny polysulfidy, jak naznačuje přítomnost pásu při 406 cm^{-1} [65; 66]. Spektrum roztoku $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$ obsahuje také několik nových pásů. Vzhledem k velkému počtu překrývajících se pásů v této oblasti a omezeným datům v literatuře, jsou tyto pásy identifikovány na základě podobnosti s pásy objemových skel a na základě změn intenzit těchto pásů se změnami složení. Pás při 228 cm^{-1} přísluší vibracím pyramidálních jednotek As-Se [71] a pás při 267 cm^{-1} vibracím kruhů Se_8 v roztoku [68; 69]. Pásky při 244 a 303 cm^{-1} nejsou v roztocích dosud v literatuře popsány. Pás při 244 cm^{-1} odpovídá vibracím vazeb v řetězcích Se_n [71; 73]. Pás okolo 300 cm^{-1} odpovídá vibracím dosud neznámého produktu nebo produktů rozpouštění, nachází se však výhradně ve sklech obsahujících Se. Poloha maxima tohoto pásu se mění se složením rozpouštěného skla, což podporuje hypotézu, že se jedná o produkt nebo produkty rozpouštění skel jejichž složení se mění na základě složení rozpouštěného skla.

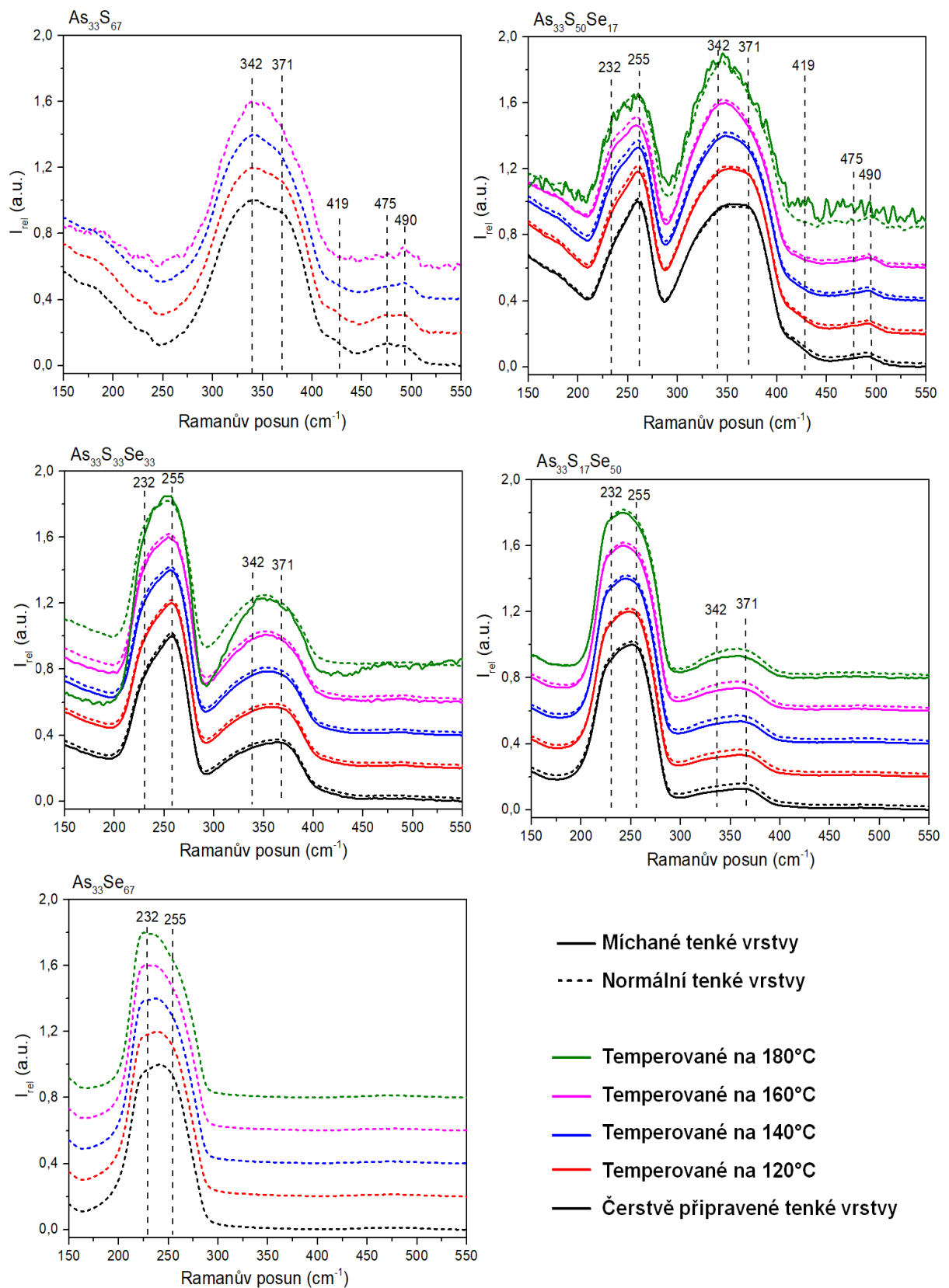


Obrázek 27 – Ramanova spektra roztoků skel systému $\text{As}_{33}\text{S}_{67-x}\text{Se}_x$ v EDA připravených metodou míchání (mix) a z objemových skel (norm) a čistého rozpouštědla (EDA).

S postupným nahrazování síry selenem klesá intenzita a následně mizí pásy vazeb As-S (373 cm^{-1}), -S-S- (438 cm^{-1}) a polysulfidů (406 cm^{-1}), zatímco se objevují a postupně rostou pásy vazeb As-Se (228 cm^{-1}), Se_n řetězců (244 cm^{-1}) a kruhů Se_8 (267 cm^{-1}). Během rozpouštění je díky nukleofilní substituci napadána struktura objemového skla, dochází k jeho štěpení. Tím dochází k fragmentaci výchozí struktury skla a zároveň ke vzniku organicko-anorganických solí. Byl pozorován zásadní rozdíl mezi rozpouštěním skel systému As-S a As-Se. Síra je samostatně rozpustná v aminech a v roztocích $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ se vyskytuje ve formě řetězců S_n , polysulfidů a klastrů As_4S_4 . Selen, který je aminech samostatně nerozpustný se v roztocích $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$ vyskytuje ve formě řetězců Se_n a kruhů Se_8 , doprovázených pyramidami $\text{AsSe}_{3/2}$. Ramanova spektra roztoků z ternárních objemových skel a roztoků připravených mícháním roztoků binárních objemových skel, jsou totožná. Z tohoto důvodu předpokládáme, že veškeré chemické změny proběhly již ve fázi roztoku a nebudou mít na připravené tenké vrstvy vliv.

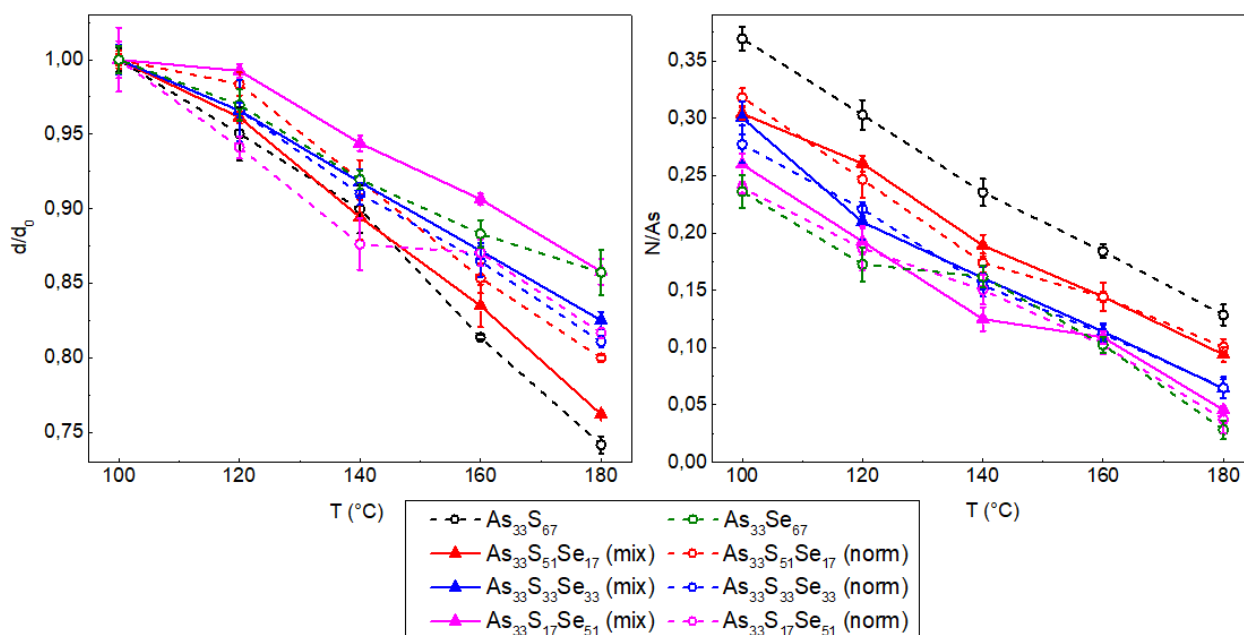
Struktura čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev byla rovněž studována Ramanovou spektroskopií. Struktura čerstvě připravených tenkých vrstev se odlišuje od struktury objemových skel. Kromě vibrací pyramid $\text{AsS}_{3/2}$ (342 cm^{-1}) [53; 59; 72] se v čerstvě připravených tenkých vrstvách $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ vyskytuje také pás klastrů As_4S_4 (371 cm^{-1}) [53; 72; 74], které jsou přítomny díky vyšší fragmentaci struktury skla způsobené rozpouštěním (viz Obrázek 28). V čerstvě připravených vrstvách bohatých na Se, dominují pásy kruhů Se_8 (255 cm^{-1}), doplněné o řetězce Se_n [63; 73]. V tenkých vrstvách o složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ a $\text{As}_{33}\text{S}_{50}\text{Se}_{17}$ je patrný také pás při 419 cm^{-1} , který odpovídá vibracím organicko-anorganických solí [39; 70] vzniklých při rozpouštění skel. Podobně jsou v těchto složeních patrné i pásy odpovídající řetězcům S_n (495 cm^{-1}) a kruhům S_8 (475 cm^{-1}) [60; 61], jejichž intenzita rovněž klesá s rostoucí teplotou temperace. S rostoucí teplotou temperace dochází k polymeraci struktury, klastry As_4S_4 reagují s řetězcem S_n a kruhy S_8 a vytváří polymerní síť bohatou na pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$. Analogická reakce probíhá i ve sklech bohatých na Se. Intenzita pásů kruhů Se_8 a řetězců Se_n klesá, kvůli reakci klastrů As_4S_4 s řetězcem Se_n a kruhy Se_8 . Tím vznikají směsné pyramidy $\text{AsS}_{1/2}\text{Se}$ (241 cm^{-1}) a $\text{AsSSe}_{1/2}$ (257 cm^{-1}) [64].

Struktura skel, která byla během rozpouštění fragmentovaná, jak je patrné na čerstvě připravených tenkých vrstvách, temperací opět polymeruje a přibližuje se struktuře objemových skel. Rovněž dochází následkem temperace k odparu zbytkového rozpouštědla a rozkladu organicko-anorganických solí vzniklých při rozpouštění skel. Není patrný žádný měřitelný rozdíl mezi chemickou strukturou normálních a míchaných tenkých vrstev ať už čerstvě připravených nebo po temperaci.



Obrázek 28 – Ramanova spektra čerstvě připravených a temperovaných vrstev systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$ připravených z objemových skel (normální tenké vrstvy) a metodou míchání roztoků $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$ (míchané tenké vrstvy).

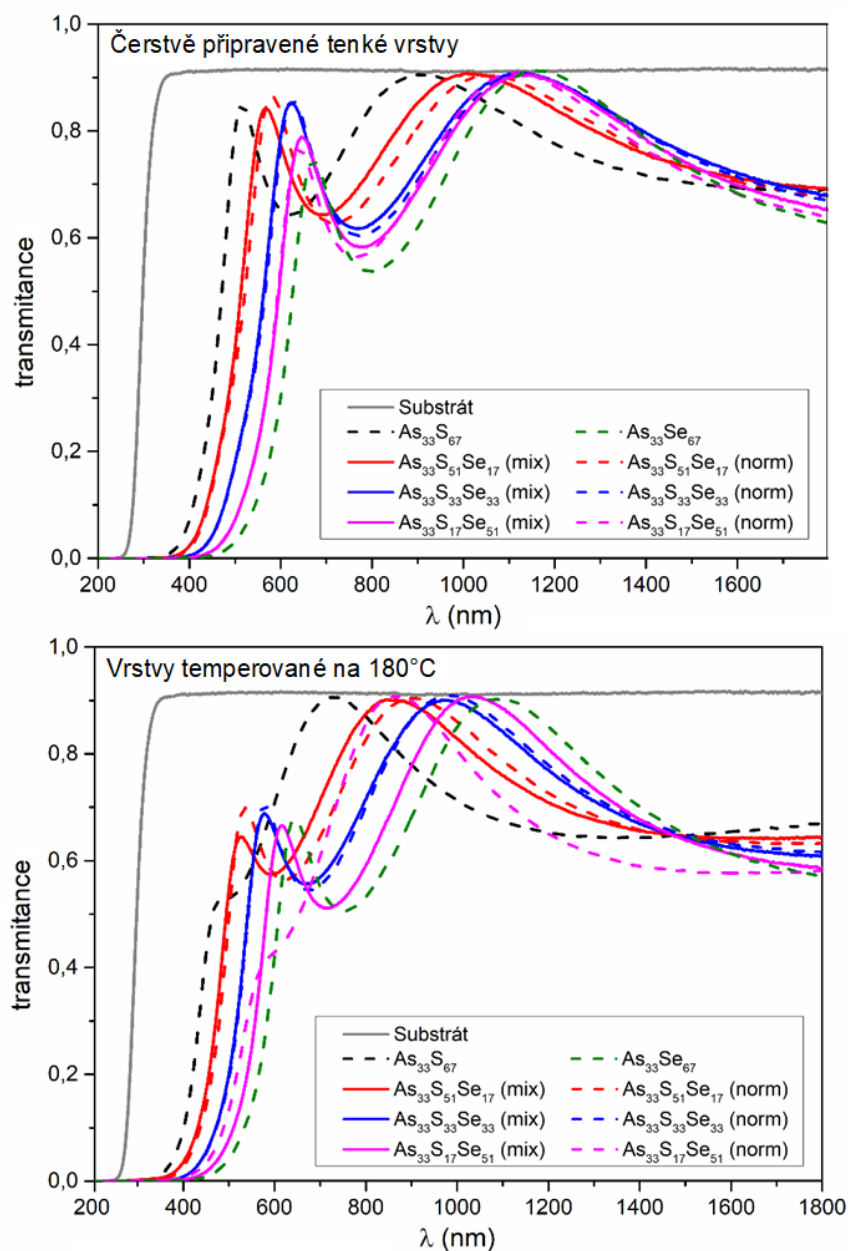
Tloušťka tenkých vrstev byla studována UV-VIS-NIR spektroskopií – spektra byla vyhodnocena pomocí metody popsané v experimentální části (kapitola 3.7). Současně byl studován také **obsah organických residuí** EDS analýzou. Obsah organických residuí je úměrný obsahu N, jehož jediným zdrojem je v tenkých vrstvách amin použitý pro přípravu roztoku. S rostoucí teplotou temperace postupně klesá tloušťka tenkých vrstev a klesá obsah organických residuí (Obrázek 29). To je způsobeno postupným odpařováním zbytkového rozpouštědla a rozkladem organicko-anorganických solí vzniklých při rozpouštění objemového skla. S rostoucím obsahem Se ve složení skla klesá obsah organických residuí jak v čerstvě připravených tenkých vrstvách, tak v plně temperovaných vrstvách. Vrstvy s vyšším obsahem Se rovněž vykazují nižší objemovou kontrakci. To je pravděpodobně způsobeno nižší elektronegativitou Se (ve srovnání s S) a s ní související nižší stabilitou produktů rozpouštění selenových skel [49]. Pozorovaný trend byl v rámci přesnosti měření shodný jak pro normální tenké vrstvy, tak pro míchané.



Obrázek 29 – Teplotní závislosti poklesu tloušťky tenkých vrstev a obsahu organických residuí vztahených na obsah As v tenkých vrstvách skel systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$, d_0 je tloušťka čerstvě připravených TV daného složení (cca 220 nm).

Dále byly studovány **optické vlastnosti tenkých vrstev**. Všechny připravené tenké vrstvy vykazovaly vysokou optickou kvalitou, jak lze pozorovat z ukázkových UV-VIS-NIR spekter (Obrázek 30). Spektra všech tenkých vrstev dosahují v interferenčním maximu transmitance substrátu, což potvrzuje vysokou optickou kvalitou vrstev. S rostoucím obsahem Se rovněž

pozorujeme posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k infračervené části spektra. Tento posun je shodný pro normální i míchané vrstvy a souvisí se změnou optické šířky zakázaného pásu, která bude vyhodnocena a diskutována později.



Obrázek 30 – Transmisní spektra čerstvě připravených tenkých vrstev a vrstev temperovaných na 180 °C systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$ připravených z objemových skel (norm) a metodou míchaní (mix).

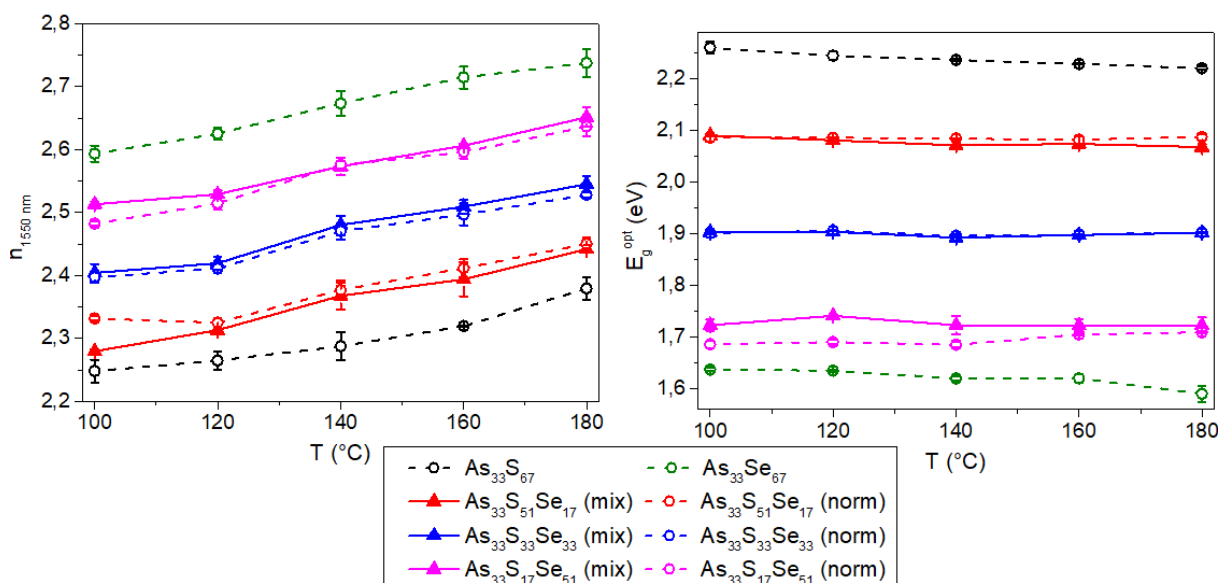
Vysoká optická kvalita tenkých vrstev byla rovněž ověřena metodami SEM a AFM mikroskopie. Získané SEM snímky neobsahují žádné povrchové defekty a také povrchová hrubost změřená AFM mikroskopií je pod 1 nm RMS (viz Tabulka 1). SEM snímky jsou prezentovány v přílohách Obrázek P1.

Tabulka 1 – Povrchová hrubost čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$ připravených z objemových skel (norm) a metodou míchání roztoků (mix).

RMS (nm)	$As_{33}Se_{67}$	$As_{33}S_{50}Se_{17}$ (norm)	$As_{33}S_{33}Se_{33}$ (norm)	$As_{33}S_{17}Se_{50}$ (norm)	$As_{33}Se_{67}$
Čerstvě přip.	$0,2 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,10$	$0,3 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,10$
120°C	$0,2 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,10$	$0,2 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,10$
140°C	$0,2 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,10$	$0,2 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,05$
160°C	$0,2 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,01$
180°C	$0,3 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,10$	$0,6 \pm 0,10$	$0,3 \pm 0,05$	$0,3 \pm 0,05$

RMS (nm)		$As_{33}S_{50}Se_{17}$ (mix)	$As_{33}S_{33}Se_{33}$ (mix)	$As_{33}S_{17}Se_{50}$ (mix)	
Čerstvě přip.		$0,5 \pm 0,20$	$0,2 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,05$	
120°C		$0,2 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,10$	
140°C		$0,2 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,10$	
160°C		$0,2 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,01$	$0,2 \pm 0,05$	
180°C		$0,3 \pm 0,01$	$0,3 \pm 0,05$	$0,2 \pm 0,01$	

Z naměřených UV-VIS-NIR spekter byl dále stanoveny optické parametry tenkých vrstev – index lomu (uváděn pro vlnovou délku 1550 nm) a optická šířka zakázaného pásu. Metody stanovení jsou popsány v experimentální části (viz kapitola 3.7). S rostoucím obsahem Se postupně roste index lomu tenkých vrstev a zároveň klesá optická šířka zakázaného pásu (viz Obrázek 31), což je v dobré shodě s publikacemi jiných autorů [75; 76]. Bylo zjištěno že, index lomu tenkých vrstev postupně roste se zvyšující se teplotou temperace, zatímco šířka zakázaného pásu se během temperace téměř nemění. Růst indexu lomu je způsoben snížením koncentrace organických residuí a rozkladem organicko-anorganických solí vzniklých během rozpouštění a polymerací struktury. Pokles obsahu organických residuí a rozklad organicko-anorganických solí byl potvrzen metodami EDS a Ramanovy spektroskopie (viz strany 59 a 61). Závislosti indexů lomu a šířky zakázaného pásu míchaných TV následují stejné trendy jako TV připravené z roztoků objemových skel. Nebyl tedy pozorován žádný měřitelný rozdíl v optických vlastnostech nebo kvalitě tenkých vrstev připravených z ternárních objemových skel a metodou míchání roztoků binárních skel.

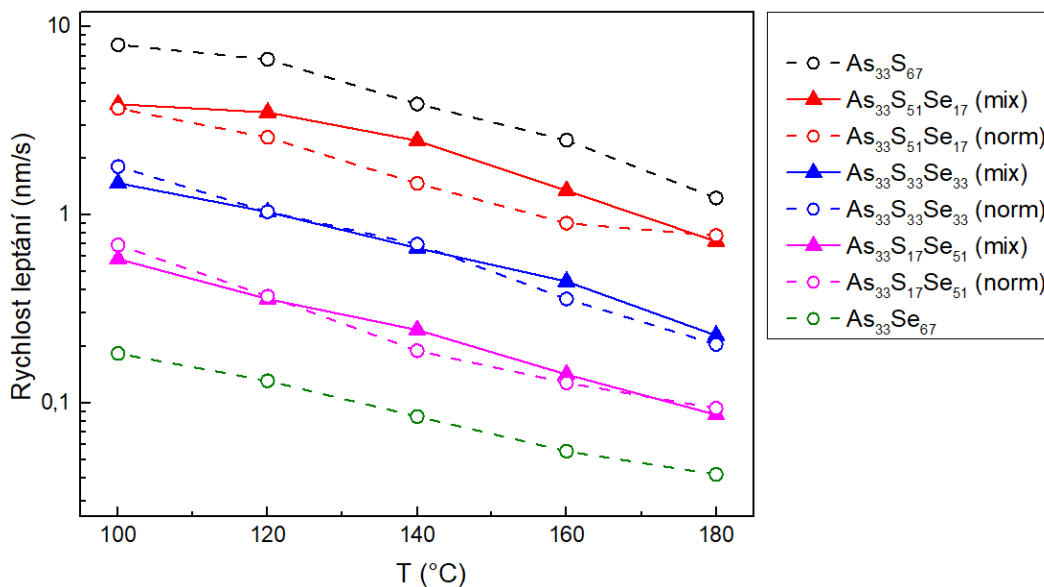


Obrázek 31 – Teplotní závislosti indexu lomu pro 1550 nm ($n_{1550 \text{ nm}}$) a optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) tenkých vrstev skel systému $\text{As}_{33}\text{S}_{67-x}\text{Se}_x$, připravených z objemových skel (norm) a metodou míchaní (mix).

Chemická odolnost tenkých vrstev byla studována měřením kinetiky leptání tenkých vrstev ve směsi 5 % n-butylaminu (BA) v dimethylsulfoxidu (DMSO) tj. v bazické aprotické lázni, aby nedocházelo k hydrolyze vrstev. Lázeň byla zvolena na základě předchozích experimentů, které prokázaly dostatečnou bazicitu lázně pro rozpouštění daných složení systému $\text{As}_{33}\text{S}_{67-x}\text{Se}_x$. Rychlost leptání byla sledována pomocí in situ UV-VIS-NIR spektroskopie a vyhodnocena dle metody popsané v experimentální části (kapitola 3.9). Rychlost leptání závisí jak na složení, tak na teplotní historii vzorku (viz Obrázek 32). Skla s vyšším obsahem Se vykazují nižší rychlost leptání, díky omezené rozpustnosti As-Se skel v alifatických aminech [45; 49]. Vzorky temperované na vyšší teploty všech studovaných složení jsou výrazně odolnější díky polymeraci struktury a nižšímu obsahu organických residuí ve formě zbytkového rozpouštědla a organicko-anorganických solí. Tenké vrstvy připravené metodou míchaní, opět vykazují stejnou chemickou odolnost jako vrstvy připravené z objemových skel.

Díky metodě spin-coating je možné snadno a cíleně připravit tenké vrstvy celé řady složení ($\text{As}_{33}\text{S}_{67-x}\text{Se}_x$), bez nutnosti komplikované a časově náročné syntézy objemových skel. Takto připravené tenké vrstvy (i jejich roztoky) mají stejné vlastnosti jako tenké vrstvy (roztoky) připravené přímým rozpouštěním ternárních objemových skel. Také je možné v tomto intervalu složení cíleně připravit tenké vrstvy o libovolných optických parametrech, či chemických vlastnostech pouhým mícháním roztoků ve vhodném poměru čím se významně

usnadňuje a tím i potenciálně zlevňuje výroba optických komponent s možností jednoduché úpravy složení.



Obrázek 32 – Teplotní závislosti rychlostí leptání tenkých vrstev skel systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$, připravených z objemových skel (norm) a metodou míchání (mix).
Leptací lázeň: 5 % roztok BA v DMSO

4.2. Modifikace roztoků skel systému As-S přidavkem Se

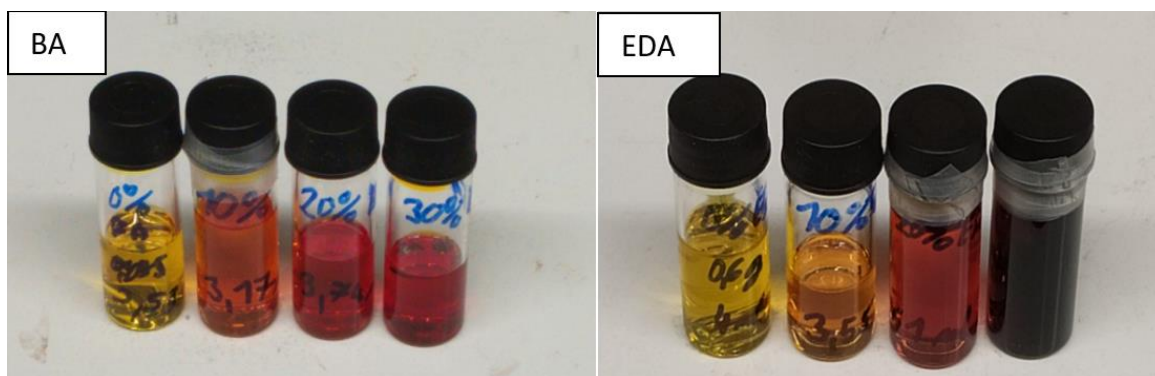
Další zkoumanou možností úpravy složení je modifikace již připraveného roztoku přidavkem elementárního chalkogenu. V našich předchozích publikacích [53] bylo úspěšně změněno složení tenkých vrstev v rámci systému As-S na $As_{30}S_{70}$ pomocí vypočteného přídatku S do roztoku $As_{40}S_{60}$. Naším cílem v této práci bylo připravit tenké vrstvy ternárních systémů As-S-Se z roztoku skla složení $As_{40}S_{60}$ přidavkem různého množství Se. Je obecně známo, že Se je nerozpustný ve většině organických rozpouštědel včetně aminů, a je velmi špatně rozpustný dokonce i v diaminech [77], přestože skla systému As-Se je diamin schopen rozpustit [45]. Elementární Se je rozpustný ve vodných roztocích kyanidů, hydrazinu nebo směsích aminů s thioley [77]. Všechna tato rozpouštědla jsou však nevhodná pro přípravu amorfních tenkých vrstev chalkogenidových skel. Použití vodných roztoků vede k hydrolyze chalkogenidů a vzniku sraženiny As_2O_3 [32], hydrazin a směsi aminů s thioley jsou toxické a jejich použití vede ke vzniku krystalických vrstev díky jinému mechanismu rozpouštění [48].

Bylo zjištěno, že Se je dobře rozpustný v roztoku chalkogenidového skla složení $As_{40}S_{60}$ na bázi aminů (n-butylamin) a diaminů (ethylendiamin). Rozpustnost Se a rychlost rozpouštění

je vyšší ve sklech s vyšším obsahem As, pravděpodobně díky obsahu vysoce reaktivních klastrů As_4S_4 (jak bude diskutováno v následujících kapitolách). Dále bylo zjištěno, že amorfnní Se se rozpouští rychleji než krystalický. Toto zjištění je v souladu s výsledky v odborné literatuře pro jiná rozpouštědla [77]. Z tohoto důvodu byl pro experimenty použit právě amorfnní Se.

Jako výchozí sklo bylo zvoleno složení $As_{40}S_{60}$, protože obsahuje vysoce reaktivní klastry As_4S_4 a v systému As-S je obtížné připravit skla s výrazně vyšším obsahem As. Druhou výhodou je, že toto sklo je komerčně dostupné (jako IRG27 – Schott AG nebo AMTIR 6 – Amorphous Materials Inc.). Obě výchozí komponenty následujících experimentů lze tedy snadno zakoupit, což tento postup činí dostupným i pro laboratoře bez vybavení pro syntézu skel. Byl zkoumán přídavek Se jak do roztoků připravených z BA (běžně používané rozpouštědlo pro skla systému As-S), tak do roztoků připravených z EDA (rozpuštědlo používané pro skla systému As-Se).

Byla připravena 4 složení roztoků v BA a 4 složení roztoků v EDA – výchozí složení $As_{40}S_{60}$, $As_{36}S_{54}Se_{10}$, $As_{32}S_{48}Se_{20}$ a $As_{28}S_{42}Se_{30}$. Koncentrace výchozího roztoku byla upravena tak, aby koncentrace roztoků finálních složení odpovídala 0,1 g/ml pro roztoky v BA a 0,15 g/ml pro roztoky v EDA. Rozpouštění proběhlo do 30 minut od přídavku Se za míchání na vortexu. S narůstajícím obsahem Se v roztoku se barva roztoku mění ze žluté (roztok $As_{40}S_{60}$) na červenou v roztocích v BA, respektive až černou v roztocích v EDA (viz Obrázek 33).

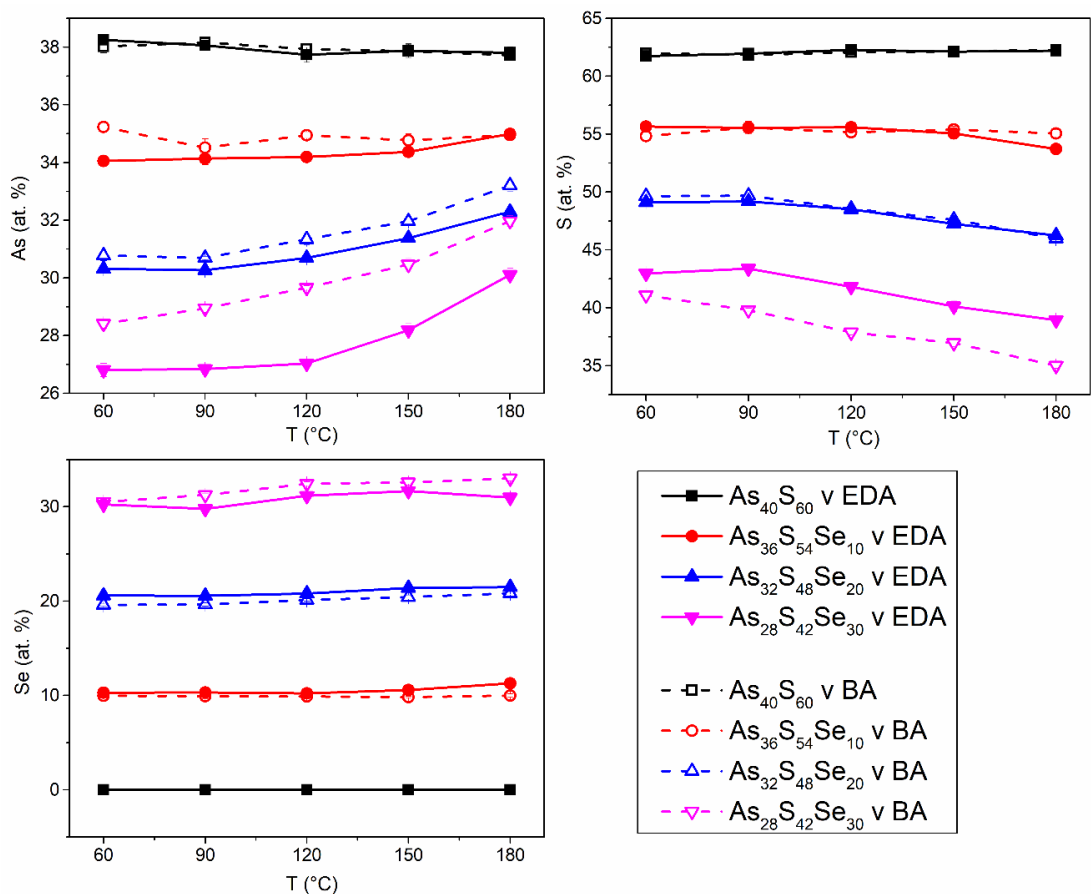


Obrázek 33 – Roztoky chalkogenidových skel v BA a v EDA
Teoretická složení (zleva doprava) – $As_{40}S_{60}$, $As_{36}S_{54}Se_{10}$, $As_{32}S_{48}Se_{20}$, $As_{28}S_{42}Se_{30}$.

Z připravených roztoků byly následně deponovány tenké vrstvy metodou spin-coating. Byla použita rychlost rotace 4000 RPM pro vrstvy z BA a 2000 RPM pro vrstvy z EDA. Připravené tenké vrstvy byly stabilizovány zahřátím na teplotu 60 °C po dobu 20 minut. Teplota 60 °C byla zvolena pod bodem varu BA (78 °C) a byla použita i pro vzorky v EDA pro přímé porovnání vlastností tenkých vrstev z obou rozpouštědel. Následně byly tenké vrstvy

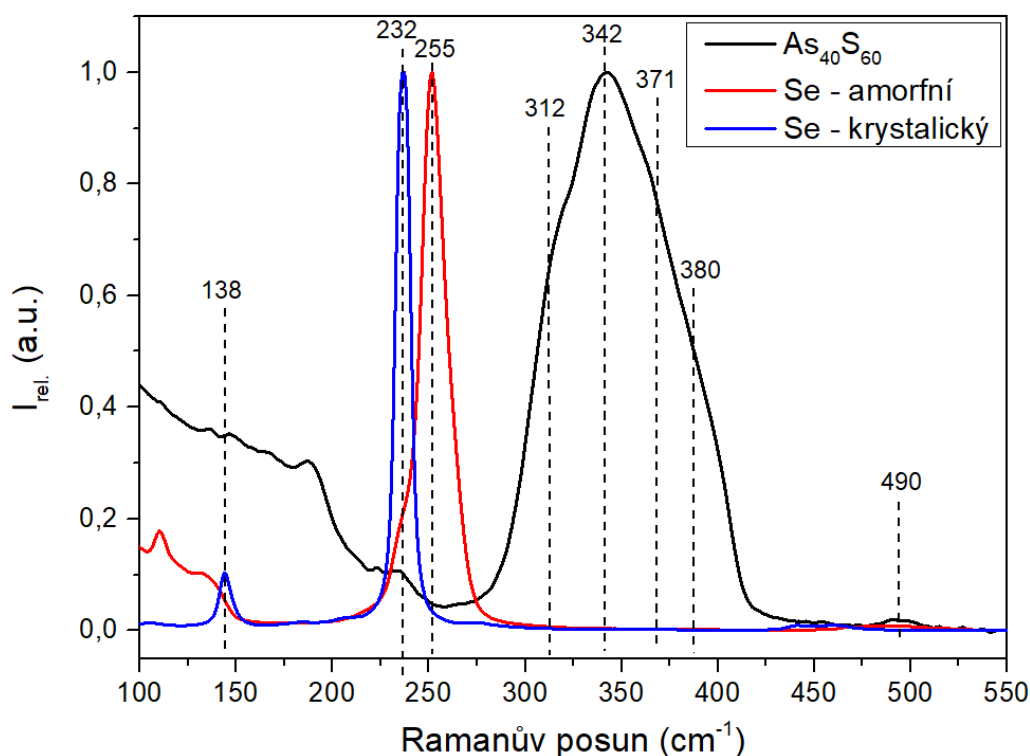
temperovány na vyšší teploty (90,120,150 a 180 °C), které byly zvoleny na základě předchozích experimentů s přihlédnutím k T_g skel blízkých cílovým složením ($T_g = 184$ °C pro $As_{40}S_{60}$, $T_g = 150$ °C pro $As_{33}S_{67}$, $T_g = 125$ °C pro $As_{29}S_{71}$, $T_g = 150$ °C pro $As_{40}Se_{60}$, $T_g = 135$ °C pro $As_{33}Se_{67}$, $T_g = 112$ °C pro $As_{29}S_{71}$) [6; 80].

Složení čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev bylo ověřeno EDS analýzou a odpovídalo vypočteným hodnotám (viz Obrázek 34). Byl pozorován pouze malý deficit As (pod 2 %), stejně jako u míchaných tenkých vrstev (viz str.55). Za vyšších teplot temperace dochází k úbytku S, který je způsoben odparem chemicky nevázané S. V případě skla $As_{40}S_{60}$ k úbytku S nedochází, protože se jedná o stechiometrické složení, kde většina dostupné S je chemicky vázána na atomy As a odparu nepodléhá. V menší míře dochází v modifikovaných vrstvách také k odparu Se – vlivem odparu S dochází k růstu relativní koncentrace As, zatímco relativní koncentrace Se zůstává beze změny (pokud by se Se neodpařovalo, měla by jeho relativní koncentrace rovněž narůstat). Odpar S může být rovněž částečně způsoben i temperací na teplotu vyšší, než je T_g , která vlivem přidavku Se klesá.



Obrázek 34 – Teplotní závislost změny složení tenkých vrstev výchozího skla $As_{40}S_{60}$ a tenkých vrstev systému As-S-Se připravených z roztoků $As_{40}S_{60}$ a amorfního Se v BA a v EDA.

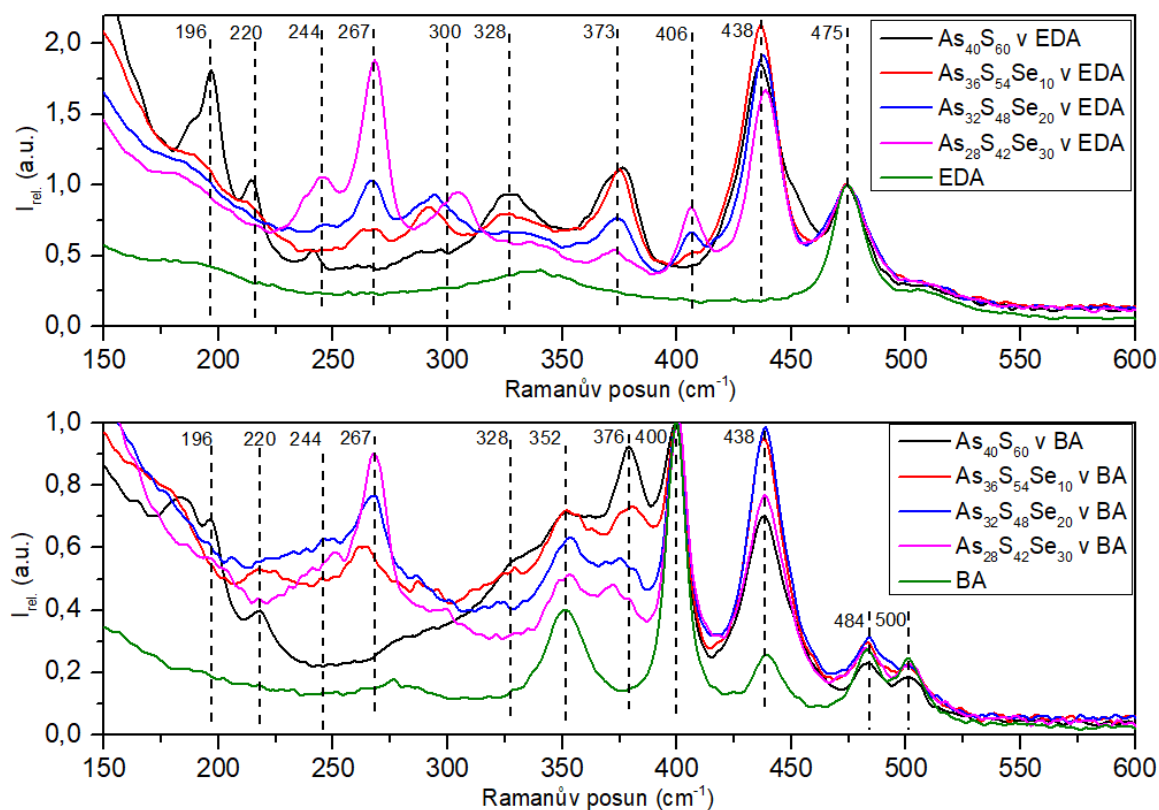
Chemická struktura výchozích látek (sklo $As_{40}S_{60}$ a amorfní Se), krystalického selenu, připravených roztoků a tenkých vrstev byla studována Ramanovou spektroskopií (viz Obrázek 35). Struktura výchozího skla je tvořena převážně polymerní strukturou pyramid $AsS_{3/2}$ (342 cm^{-1}) a v menší míře klastry As_4S_4 (371 cm^{-1}). Pásky při 312 a 380 cm^{-1} pravděpodobně odpovídají interakcím mezi pyramidami $AsS_{3/2}$ [78]. Oproti sklům s vyšším obsahem S (např. $As_{33}S_{67}$ – Obrázek 26), spektrum $As_{40}S_{60}$ neobsahuje žádné kruhy S_8 (475 cm^{-1}) a jen velmi slabý signál řetězců S_n (490 cm^{-1}). Krystalický Se má na spektru dva píky (138 a 232 cm^{-1}) oba odpovídají vibracím řetězců Se_n , avšak pík při 232 cm^{-1} má několikrát vyšší intenzitu [63; 73]. Naopak struktura amorfního Se je tvořena převážně kruhy Se_8 [63; 73]. Amorfní Se se nejčastěji připravuje chlazením z taveniny, a při rychlém ochlazení se struktura nestíhá uspořádat do krystalické formy a vytváří izolované kruhy. Díky této méně provázané struktuře se amorfní Se rozpouští snadněji než krystalický.



Obrázek 35 – Ramanova spektra objemového skla $As_{40}S_{60}$, amorfního a krystalického Se.

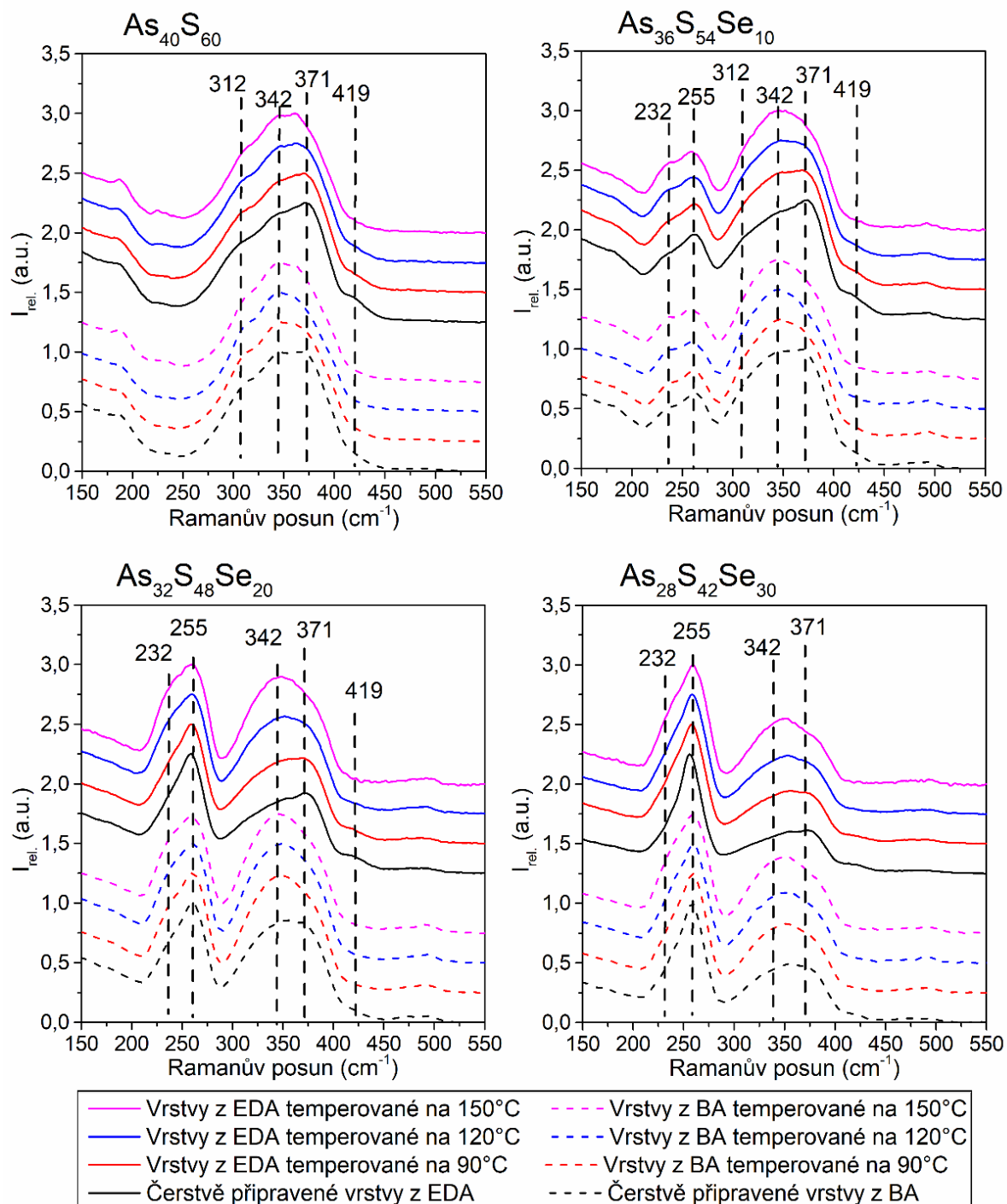
Ramanova spektra roztoků byla normalizována na nejvýraznější pás čistého rozpouštědla (400 cm^{-1} pro BA a 475 cm^{-1} pro EDA) v oblasti $200 - 500\text{ cm}^{-1}$ a jsou prezentována na Obrázku 36. Na Ramanově spektru roztoku výchozího skla $As_{40}S_{60}$ jsou přítomny pásy při 328 a 376 cm^{-1} , které lze dle literatury přiřadit vibracím klastrů As_4S_4 [44]. Pás při 438 cm^{-1} , lze přiřadit vibracím vazeb S-S v řetězcích S_n [65]. Slabý pás při 406 cm^{-1} patrný pouze ve roztocích z EDA (v roztocích z BA splývá s pásem rozpouštědla) odpovídá

pásům polysulfidů [65, 66]. Přestože objemové sklo neobsahuje žádnou nadstechiometrickou S a signál As_4S_4 klastrů a řetězců S_n je v objemovém skle slabý, v roztoku dochází k fragmentaci struktury skla a nárůstu koncentrace klastrů As_4S_4 a řetězců S_n (viz Obrázek 36). Z Ramanových spekter vyplývá, že reaktivní klastry As_4S_4 umožňují rozpouštění Se. Při rozpouštění Se v roztoku $As_{40}S_{60}$ je vzniká nový pás při 267 cm^{-1} , který odpovídá vibracím kruhů Se_8 [68; 73] a zároveň dochází k oslabování pásů při 328 a 376 cm^{-1} , které odpovídají vibracím klastrů As_4S_4 . Tento pás postupně roste s rostoucím přírůstkem Se. Slabší pás při 244 cm^{-1} rovněž roste s rostoucím obsahem Se a lze ho přiřadit vibracím řetězců Se_n [68; 73]. Pás polysulfidů (viditelný pouze u roztoků z EDA – 406 cm^{-1}) postupně roste s přibývajícím obsahem Se. Přesné přiřazení pásu v oblasti kolem 300 cm^{-1} není jednoznačné, posuny jeho maxima při změně složení však naznačují, že se jedná směsný produkt rozpouštění s proměnným obsahem S a Se [71]. Pásky při 197 a 215 cm^{-1} jsou dle literatury připisovány vibracím klastrů As_4S_4 , jsou však patrné pouze na spektrech skla $As_{40}S_{60}$. Pásky při 352 , 484 a 500 cm^{-1} ve spektrech roztoků z BA odpovídají pásům čistého rozpouštědla.



Obrázek 36 – Ramanova spektra roztoků složení $As_{40}S_{60}$ a roztoků $As_{40}S_{60}$ modifikovaných amorfním Se v EDA (horní graf) a v BA (spodní graf).

Struktura čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev byla rovněž studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Změny ve struktuře jsou shodné jak pro vrstvy z BA, tak z EDA a budou proto diskutovány současně (viz Obrázek 37).



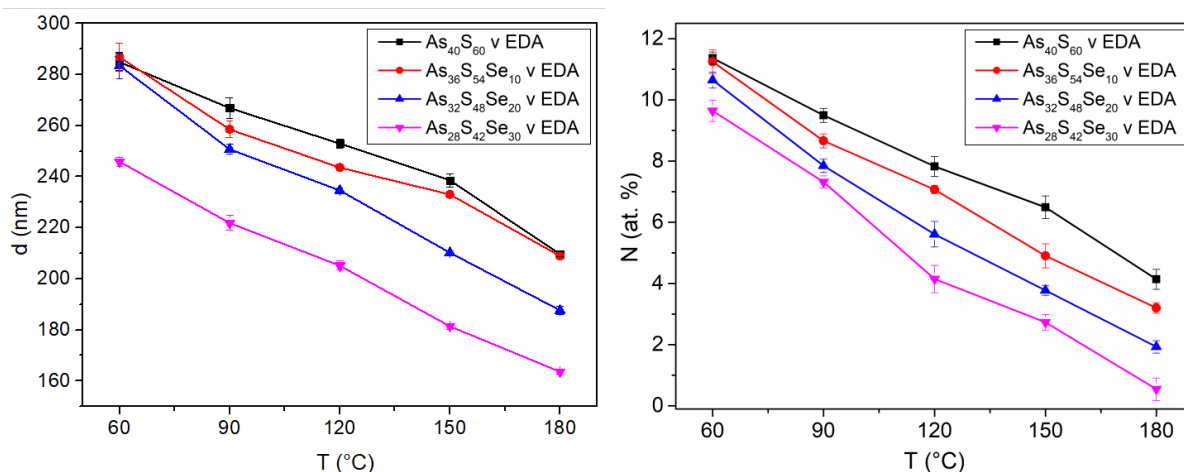
Obrázek 37 – Ramanova spektra čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev $As_{40}S_{60}$ a tenkých vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoků $As_{40}S_{60}$ a amorfního Se v EDA a v BA.

Nejvýraznější pás v čerstvě připravených tenkých vrstvách složení $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ odpovídá vibračním klastrů As_4S_4 a nachází se v oblasti kolem 371 cm^{-1} . Dalšími významným pásy jsou pásy pyramidálních jednotek $\text{AsS}_{3/2}$ v oblasti kolem 312 a 342 cm^{-1} . Pás v oblasti kolem 419 cm^{-1} odpovídá vibračním organicko-anorganických solí [39; 53]. Po přidavku Se se v tenkých vrstvách objevují dva nové pásy, které s rostou se zvyšujícím se podílem Se. Silnější pás při 255 cm^{-1} odpovídá vibračním kruhů Se_8 a slabší v oblasti kolem 232 cm^{-1} lze přiřadit buď řetězcům Se_n [63; 73] nebo směsným pyramidám $\text{AsS}_{1/2}\text{Se}$ [64]. Oba zmíněné pásy postupně rostou s rostoucím obsahem Se ve vrstvách.

Struktura skla je během rozpouštění fragmentována a tuto strukturu si částečně zachovávají i čerstvě připravené tenké vrstvy, které jsou bohaté na klastry As_4S_4 a obsahují organicko-anorganické soli vzniklé při rozpouštění. Během temperace, dochází k tepelnému rozkladu organicko-anorganických solí, jejichž pás leží v okolí 419 cm^{-1} a polymeraci struktury skla. Pokles pásů při 371 cm^{-1} (klastry As_4S_4) a současný růst pásů při 342 cm^{-1} (pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$), naznačuje reakci mezi klastry As_4S_4 a S uvolněnou z rozložených solí, případně vytěsněnou z klastrů As_4S_4 pomocí Se, za tvorby polymerní struktury $\text{AsS}_{3/2}$. Klesá intenzita pásů kruhů Se_8 a zároveň roste intenzita pásů při 232 cm^{-1} (řetězce Se_n nebo směsné pyramidy $\text{AsS}_{1/2}\text{Se}$), což naznačuje inkorporaci kruhů Se_8 do skelné matrice, nelze však s jistotou určit, v jaké formě. Kruhy Se_8 se rozpadají a začleňují do skelné matrice buď ve formě řetězců spojujících pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$, nebo ve formě směsných pyramid $\text{AsS}_{1/2}\text{Se}$.

Tloušťka tenkých vrstev byla vyhodnocena z UV-VIS-NIR transmisních spekter metodou popsané v experimentální části (kapitola 3.7). **Tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev připravených z roztoků v EDA** se výrazně nemění s výjimkou posledního složení ($\text{As}_{28}\text{S}_{42}\text{Se}_{30}$), které má výrazně nižší tloušťku. Toto složení je pravděpodobně velmi blízko limitu rozpustnosti Se – soudě dle velmi slabých pásů odpovídajících reaktivním klastrům As_4S_4 v Ramanových spektrech roztoků (Obrázek 36). S rostoucí teplotou temperace byl pozorován postupný pokles tloušťky tenkých vrstev následkem odpaření zbytkového rozpouštědla a rozkladu organicko-anorganických solí (viz Obrázek 38), který byl potvrzen pomocí Ramanovy spektroskopie. **Obsah organických residuí** byl stanoven měřením obsahu N v tenkých vrstvách metodou EDS spektroskopie. Pokles tloušťky je výraznější pro tenké vrstvy s vyšším obsahem Se. S rostoucím obsahem Se také ubývá jak v čerstvě připravených, tak i temperovaných tenkých vrstvách organických residuí (vrstvy $\text{As}_{28}\text{S}_{42}\text{Se}_{30}$ mají po plné temperaci obsah N pod 1 at.%, zatímco temperované vrstvy $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ obsahují přes 4 at.% N). Tento pokles souvisí jednak s vyšším obsahem Se ve sklech – selenidová skla mají obvykle

nižší obsah organických residuí než sulfidová [49], ale také se změnou stechiometrie – skla s vyšším obsahem chalkogenů vykazují nižší obsah organických residuí [53].



Obrázek 38 – Teplotní závislosti tloušťky tenkých vrstev a obsahu organických residuí v tenkých vrstvách skla složení $As_{40}S_{60}$ a v tenkých vrstvách systému $As-S-Se$ připravených z roztoků $As_{40}S_{60}$ a amorfního Se v EDA.

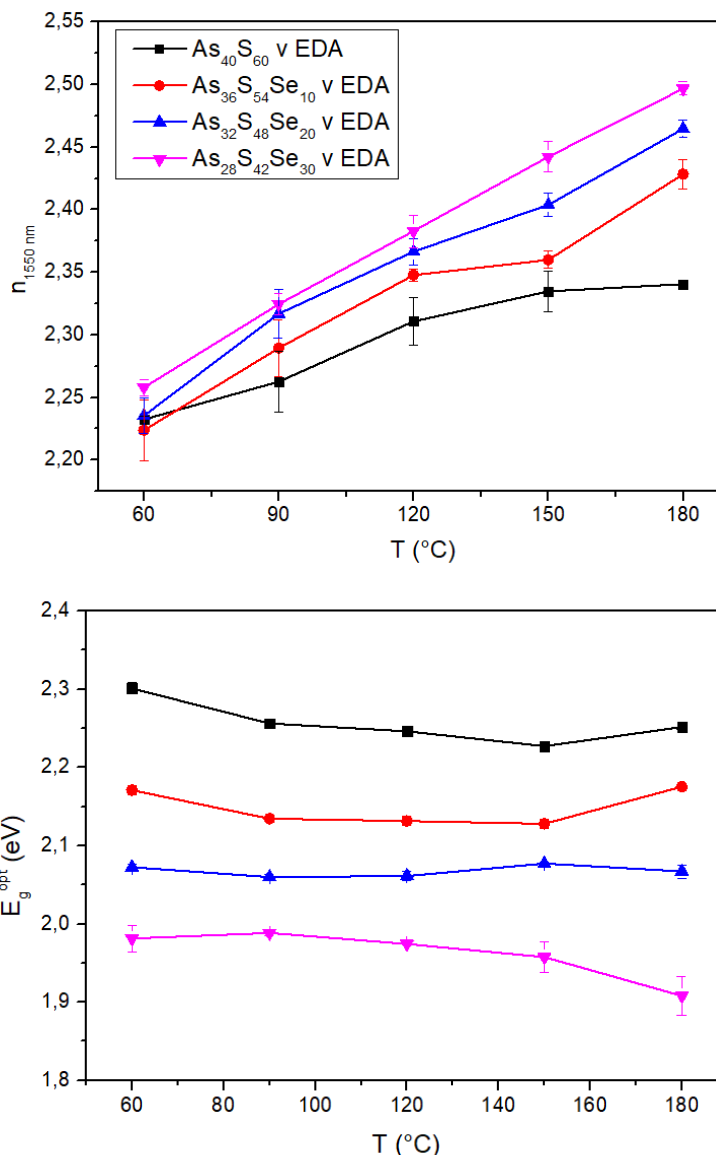
Dále byly studovány **optické vlastnosti tenkých vrstev**. Všechny tenké vrstvy připravené z roztoků v EDA, vykazovaly vysokou optickou kvalitou v celém rozsahu studovaných teplot. Pouze čerstvě připravené tenké vrstvy s přidavkem Se vykazovaly zvýšenou povrchovou hrubost, která však i při teplotaci na nejnižší teplotu (90 °C) klesla pod 1 nm. Naměřené hodnoty povrchové hrubosti jsou prezentovány v Tabulce 2.

Tabulka 2 - Povrchová hrubost čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev skla složení $As_{40}S_{60}$ a tenkých vrstev systému $As-S-Se$ připravených z roztoku $As_{40}S_{60}$ a Se v EDA.

RMS (nm)	$As_{40}S_{60}$	$As_{36}S_{54}Se_{10}$	$As_{32}S_{48}Se_{20}$	$As_{28}S_{42}Se_{30}$
Čerstvě připravená	$0,36 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,15$	$2,5 \pm 0,29$	$2,13 \pm 0,37$
T - 90 °C	$0,32 \pm 0,11$	$0,48 \pm 0,07$	$0,31 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,04$
T - 120 °C	$0,44 \pm 0,14$	$0,23 \pm 0,04$	$0,21 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,05$
T - 150 °C	$0,36 \pm 0,12$	$0,26 \pm 0,04$	$0,25 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,04$
T - 180 °C	$0,3 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,04$

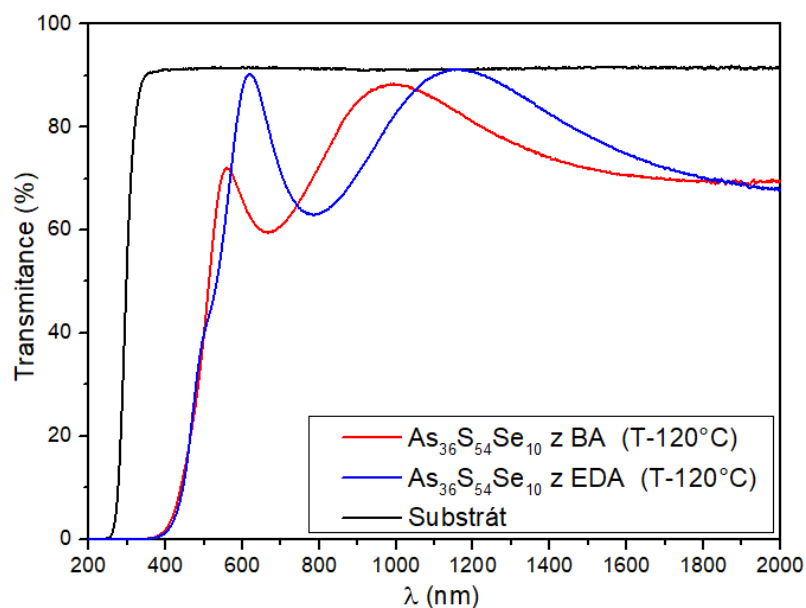
Index lomu tenkých vrstev připravených z roztoků EDA byl vyhodnocen z UV-VIS-NIR transmisních spekter pomocí metody popsané v experimentální části (kapitola 3.7) a optická šířka zakázaného pásu byla vyhodnocena pomocí Taucovy metody. Pro vrstvy připravené z EDA se optická šířka zakázaného pásu s rostoucí teplotou temperace výrazně nemění, zatímco index lomu postupně roste díky odparu zbytkového rozpouštědla a rozkladu

organicko-anorganických solí (viz Obrázek 39). S rostoucím obsahem Se index lomu roste a šířka zakázaného pásu klesá, což je v souladu s pozorováními dalších autorů [79; 80].



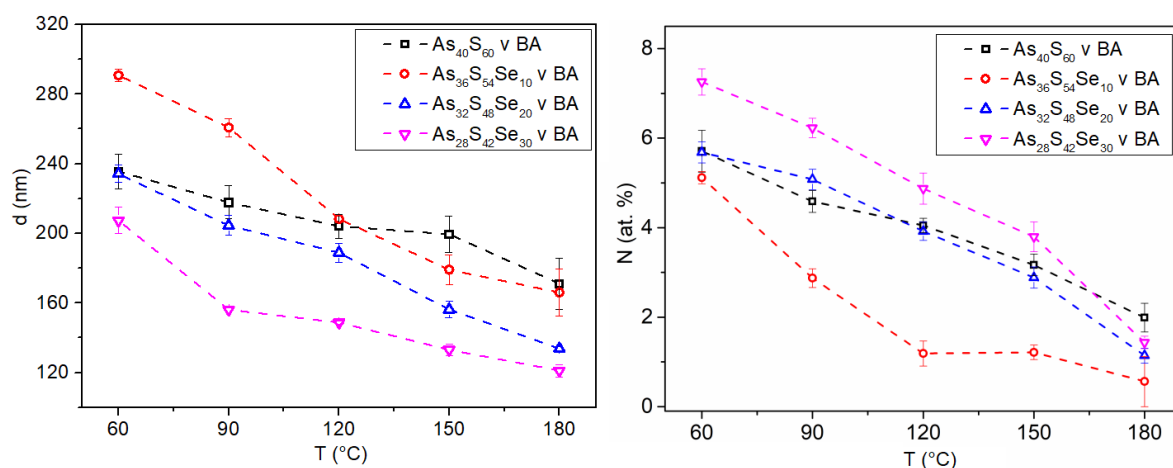
Obrázek 39 – Teplotní závislosti index lomu pro 1550 nm ($n_{1550 \text{ nm}}$) a optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) vrstev skla $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ a tenkých vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoků $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ a amorfního Se v EDA.

Tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev připravených z roztoků BA vykazovala velkou variabilitu. Po temperaci však tloušťka tenkých vrstev postupně klesá s rostoucím obsahem Se (Obrázek 41) stejně jako v případě tenkých vrstev připravených z roztoků EDA (Obrázek 38). Čerstvě připravené tenké vrstvy a vrstvy temperované na nižší teploty (do 120 °C) připravené z roztoků BA mají nízkou optickou kvalitu (interferenční maxima nedosahují transmittance substrátu) a jejich optické parametry nelze spolehlivě z UV-VIS-NIR spekter vyhodnotit (viz Obrázek 40).



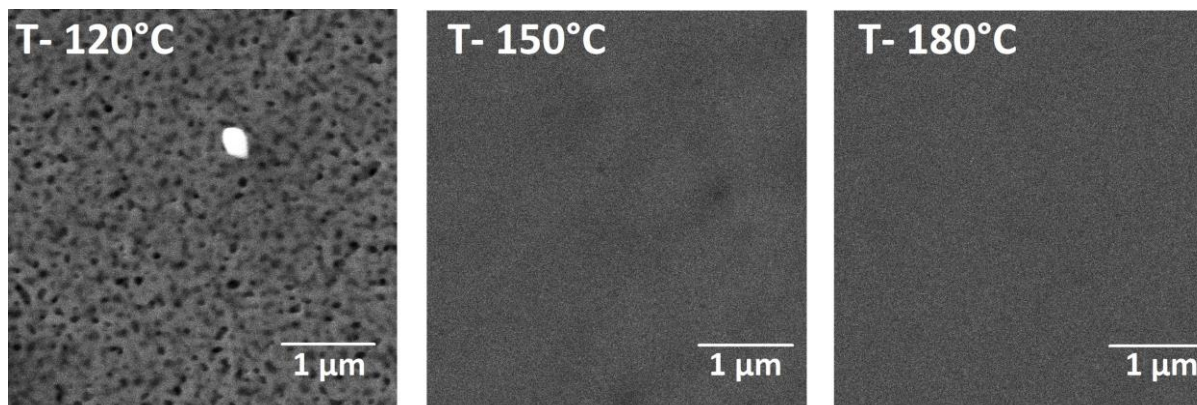
Obrázek 40 – Transmisní spektra tenkých vrstev skla složení $As_{36}S_{54}Se_{10}$ připravených z roztoků $As_{40}S_{60}$ a amorfního Se v BA a v EDA, temperovaných na teplotu $120^{\circ}C$.

Tyto vrstvy rovněž vykazují vysokou variabilitu tloušťky. Čerstvě připravené tenké vrstvy také vykazují velkou povrchovou hrubost (viz Tabulka 3) a následně vyšší kontrakci tloušťky s rostoucí teplotou temperace než vrstvy připravené z EDA (viz Obrázek 41). Modifikované tenké vrstvy složení $As_{36}S_{54}Se_{10}$ vykazují nejvyšší kontrakci tloušťky a zároveň nejvýraznější pokles obsahu organických residuí. Hodnoty tloušťky vrstev připravených z roztoků BA, a naměřené parametry tenkých vrstev připravených z roztoků EDA jsou prezentovány v přílohách (Tabulka P3).



Obrázek 41 – Teplotní závislosti tloušťky tenkých vrstev a obsahu organických residuí v tenkých vrstvách skla složení $As_{40}S_{60}$ a tenkých vrstvách skel systému As-S-Se připravených z roztoků $As_{40}S_{60}$ a amorfního Se v BA.

Domníváme se, že tento výrazný pokles obsahu organických residuí je způsoben výraznou porozitou vrstev a tím snadnějším odparem organických rozpouštědel. Čerstvě připravené vrstvy a vrstvy temperované na nižší teploty jsou porézní, což se částečně projevuje jejich vyšší tloušťkou vysokou povrchovou hrubostí. Tato porozita je následně temperací na vyšší teploty odstraněna, jak je patrné na SEM snímcích (viz Obrázek 42) a na poklesu povrchové hrubosti (Tabulka 3). Přesto tyto vrstvy nedosahují optické kvality vrstev připravených z roztoků EDA a jejich optické parametry nebudou v této práci diskutovány.



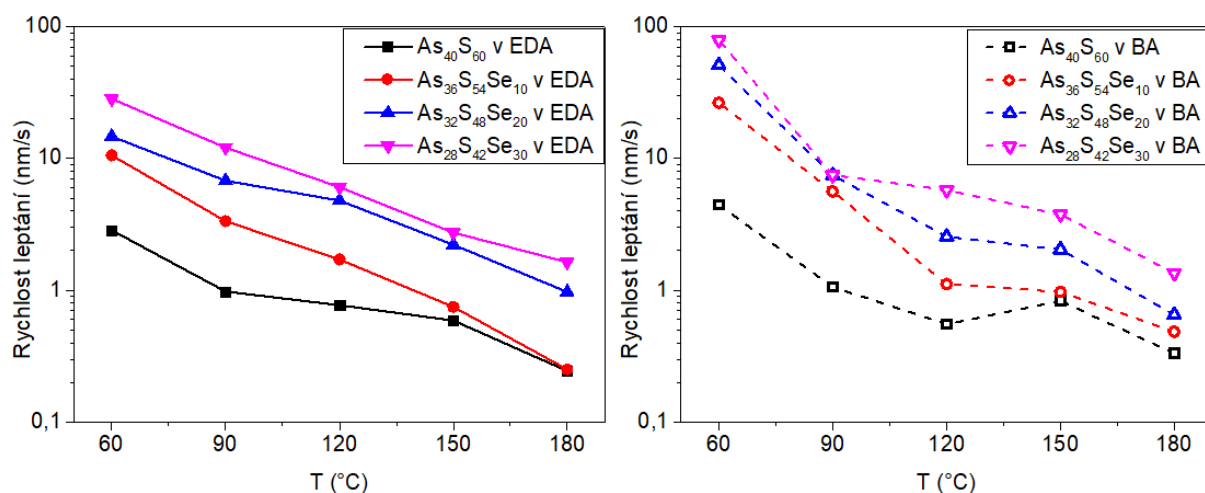
Obrázek 42 – SEM snímky tenkých vrstev složení $As_{36}S_{54}Se_{10}$ připravených z roztoků $As_{40}S_{60}$ a amorfního Se a temperovaných na teploty 120, 150, 180 °C.

Tabulka 3 - Povrchová hrubost čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev skla o složení $As_{40}S_{60}$ a vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoku $As_{40}S_{60}$ a Se v BA.

RMS (nm)	$As_{40}S_{60}$	$As_{36}S_{54}Se_{10}$	$As_{32}S_{48}Se_{20}$	$As_{28}S_{42}Se_{30}$
Čerstvě připravená	$0,5 \pm 0,04$	$4,52 \pm 0,34$	$5,86 \pm 1,49$	$6,27 \pm 0,55$
T - 90 °C	$0,42 \pm 0,02$	$5,07 \pm 0,41$	$13,02 \pm 0,82$	$6,49 \pm 1,28$
T - 120 °C	$0,3 \pm 0,01$	$6,86 \pm 0,33$	$5,02 \pm 0,45$	$1,73 \pm 0,3$
T - 150 °C	$0,32 \pm 0,06$	$0,43 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,12$	$0,48 \pm 0,21$
T - 180 °C	$0,3 \pm 0,01$	$0,42 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,13$	$0,32 \pm 0,04$

Chemická odolnost tenkých vrstev byla studována měřením kinetiky leptání v 5% roztoku BA v DMSO. Rychlost leptání byla sledována pomocí in-situ UV-VIS-NIR spektroskopie a vyhodnocena dle metody popsané v experimentální části (kapitola 3.9). Pro tenké vrstvy připravené z roztoků BA i EDA, byla pozorována silná závislost rychlosti leptání jak na složení, tak na teplotě temperace (viz Obrázek 43). S rostoucí teplotou temperace chemická odolnost vrstev roste, díky odparu zbytkového rozpouštědla a polymeraci skelné matrice. S rostoucím obsahem Se klesá chemická odolnost tenkých vrstev. Přestože Ramanova

spektra naznačují začleňování Se struktur do skelné matrice a skla systému As-Se jsou obvykle chemicky odolnější (jak bylo pozorováno u míchání skel), chemická odolnost tenkých vrstev modifikovaných Se neroste. Chemická odolnost je výrazně ovlivněna také poměrem As a chalogenu, který přidavkem Se značně klesá. Skla s nižším poměrem As vůči chalogenu jsou díky méně polymerizované matici chemicky méně odolná [39]. Tento vliv je v tomto případě dominantní a přidavek Se chemickou odolnost postupně snižuje právě díky rostoucímu množství chalogenu ve skle.



Obrázek 43 – Teplotní závislosti rychlostí leptání tenkých vrstev skla složení As₄₀S₆₀ a tenkých vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoků As₄₀S₆₀ a amorfního Se v EDA a BA. Leptací lázeň: 5 % roztok BA v DMSO

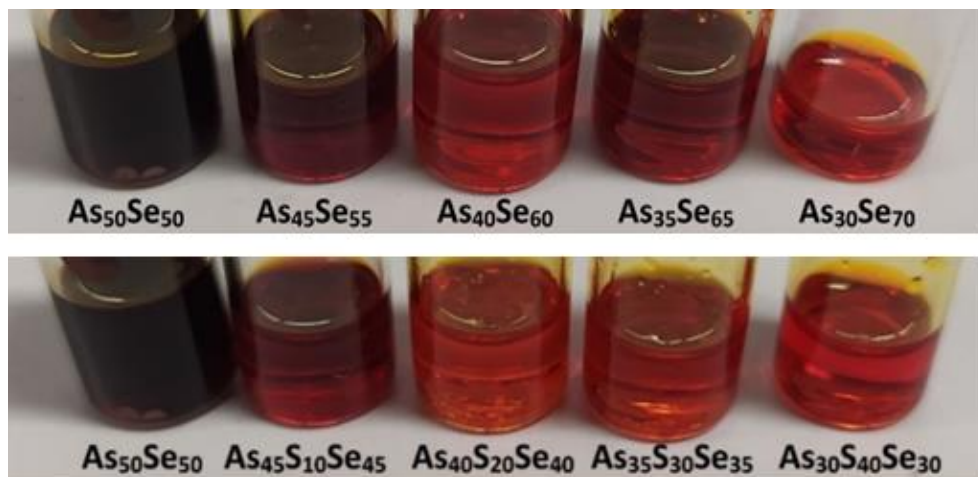
Bylo prokázáno, že tenké vrstvy ternárních systému As-S-Se lze připravit nejen metodou míchání, ale také modifikací výchozího roztoku skla As₄₀S₆₀ přidavkem Se. Přestože je možné takto modifikovat jak roztoky v BA, tak v EDA, pouze vrstvy připravené z roztoků EDA vykazují optickou kvalitu v celém intervalu teplot temperace. Vrstvy připravené z roztoků v BA nedosahují jejich optické kvality a při nižších teplotách temperace vykazují značnou porozitu a povrchovou hrubost. Tato metoda umožňuje připravit tenké vrstvy řady složení, o volitelných optických a chemických vlastnostech (v prezentovaném rozsahu), pouze z komerčně dostupného skla As₄₀S₆₀ a elementárního Se. Díky této metodě lze připravit celou řadu složení chalogenidových skel, bez potřeby vlastního vybavení pro syntézu skel.

4.3. Modifikace roztoků skel systému As-Se přidavkem S a Se

V předchozí kapitole byla zkoumána možnost úpravy složení roztoku, přidavkem elementárního Se do již připraveného roztoku skla $As_{40}S_{60}$ (viz kapitola 4.2.). Bylo prokázáno že rozpustnost Se roste s rostoucím obsahem reaktivní klastřů As_4S_4 ve skle. Skla systému As-S mají však poměrně omezenou oblast sklotvornosti při nadstechiometrii As (oblast sklotvornosti od 4,9 at.% As do 46,1 at.% As). Z tohoto důvodu bylo pro další experimenty s modifikací složení zvoleno složení $As_{50}Se_{50}$ ze systému As-Se, který má širší rozsah sklotvornosti (0 at.% As – 60 at.% As). Sklo $As_{50}Se_{50}$ obsahuje velký podíl reaktivních klastřů As_4Se_4 a As_4Se_3 , a je známé zejména díky fotoindukovaným změnám ve vakuově napařených tenkých vrstvách, které byly v minulosti studovány i v našich laboratořích [84]. Byla zkoumána možnost úpravy složení roztoku jednak v rámci systému As-Se přidavkem amorfního Se do připraveného roztoku skla, ale také příprava roztoků skel ternárního systému As-S-Se přidavkem S do již připraveného roztoku skla.

Celkem byly připraveny tenké vrstvy devíti složení. Výchozí složení $As_{50}Se_{50}$ bylo rozpuštěno v EDA, který se již v minulosti ukázal jako vhodné rozpouštědlo pro skla systému As-Se (viz kapitola 4.1). Dále byla připravena 4 složení systému As-Se přidavkem Se do tohoto roztoku ($As_{45}Se_{55}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{35}Se_{65}$ a $As_{30}Se_{70}$) a 4 složení systému As-S-Se přidavkem S do tohoto roztoku ($As_{45}S_{10}Se_{45}$, $As_{40}S_{20}Se_{40}$, $As_{35}S_{30}Se_{35}$ a $As_{30}S_{40}Se_{30}$). Koncentrace výchozího roztoku byly upraveny, aby výsledná koncentrace odpovídala 0,2 g cílového složení skla na 1 ml roztoku.

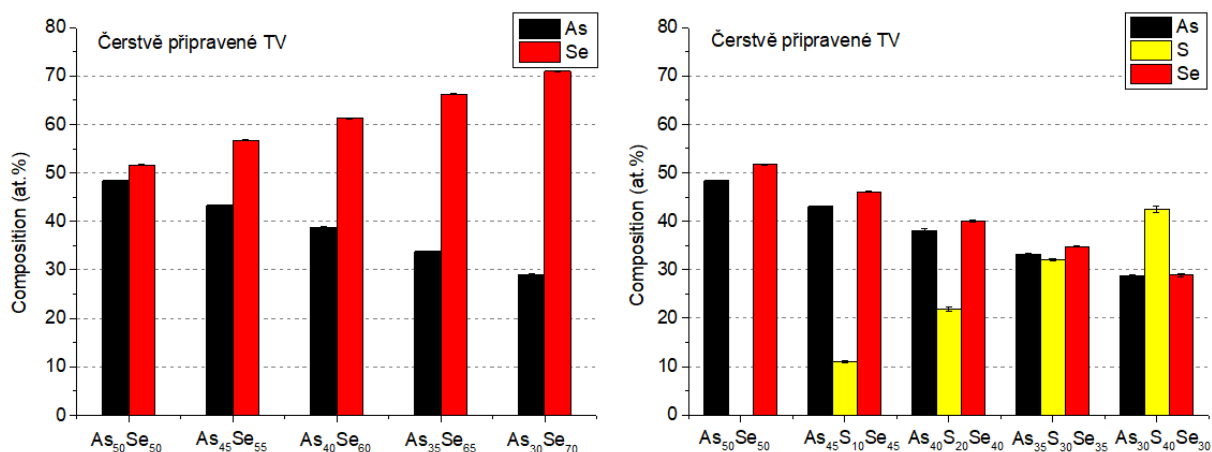
Vypočtené množství nadrcené S nebo Se bylo naváženo do skleněné lahvičky a zalito vypočteným objemem předem připraveného roztoku $As_{50}Se_{50}$. Roztok byl míchán na vortexu po dobu 30 minut, během kterých došlo k rozpuštění přidaného chalkogenu, bez známek degradace roztoku (tvorba sraženin, separace fází). Barva roztoku se s přidavkem Se měnila z černé ($As_{50}Se_{50}$) na červenou ($As_{30}Se_{70}$), v případě přidavku S z černé na oranžovou ($As_{40}S_{20}Se_{40}$) a následně červenou ($As_{30}S_{40}Se_{30}$) - (viz Obrázek 44).



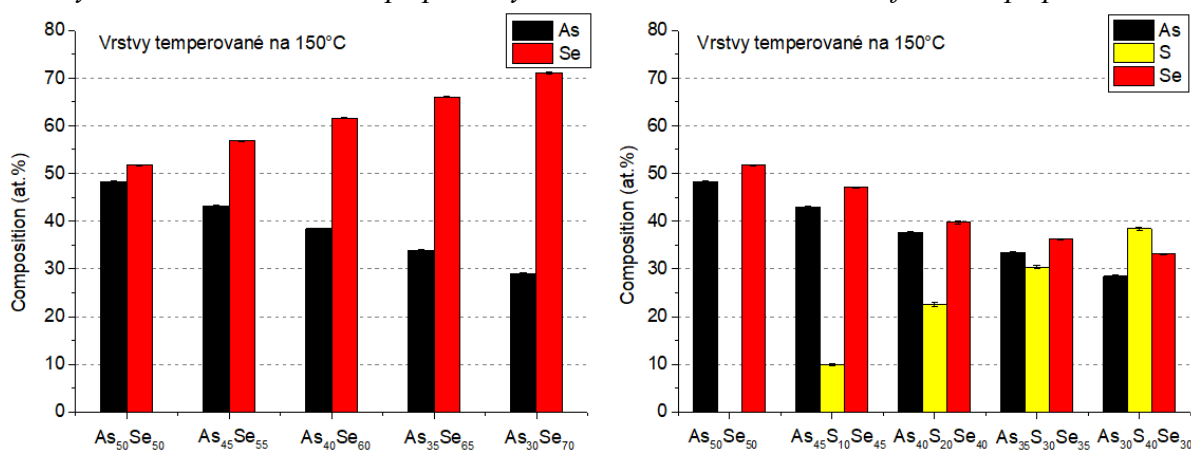
Obrázek 44 – Roztok výchozího skla $As_{50}Se_{50}$ a roztoky skel systémů $As-Se$ a $As-S-Se$ připravených z roztoku $As_{50}Se_{50}$ přidavkem amorfního Se , případně S v EDA.

Takto připravené roztoky byly následně bez dalších úprav použity pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating. Pro přípravu všech vrstev byla použita rychlost rotace 1500 RPM. Připravené tenké vrstvy byly stabilizovány zahřátím na teplotu $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 20 minut. Teplota $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla zvolena pro srovnání s předchozími experimenty. Následně byly tenké vrstvy temperovány na vyšší teploty ($90, 120, 150$ a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$), které byly zvoleny na základě předchozích experimentů s přihlédnutím k T_g skel blízkých cílovým složením ($T_g = 173\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $As_{50}Se_{50}$, $T_g = 186\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $As_{40}Se_{60}$, $T_g = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $As_{30}Se_{70}$, $T_g = 196\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $As_{40}S_{15}Se_{45}$, $T_g = 154\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $As_{32}S_{34}Se_{34}$, $T_g = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro $As_{24}S_{38}Se_{38}$). Příprava roztoků, tenkých vrstev i temperace probíhala pod inertní dusíkovou atmosférou v rukavicovém boxu (viz kapitola 3.3 a 3.4).

Složení čerstvě připravených i temperovaných tenkých vrstev bylo ověřeno EDS analýzou. Složení čerstvě připravených tenkých vrstev a vrstev temperovaných na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ je prezentováno v Obrázcích 45 a 46. Složení všech tenkých vrstev je uvedeno v přílohách (Tabulka P4). Všechny čerstvě připravené vrstvy vykazovaly složení blízká cílovým hodnotám. Byl pozorován pouze s mírný deficit As (do 2 at.%), stejně jako u míchaných vrstev (viz str. 55). Tenké vrstvy s přidavkem Se si udržely cílové složení v celém intervalu teplot temperace, zatímco vrstvy s přidavkem S vykazovaly postupný úbytek S (3-5 at.%) s rostoucí teplotou temperace, který je způsoben odpařením chemicky nevázané S .

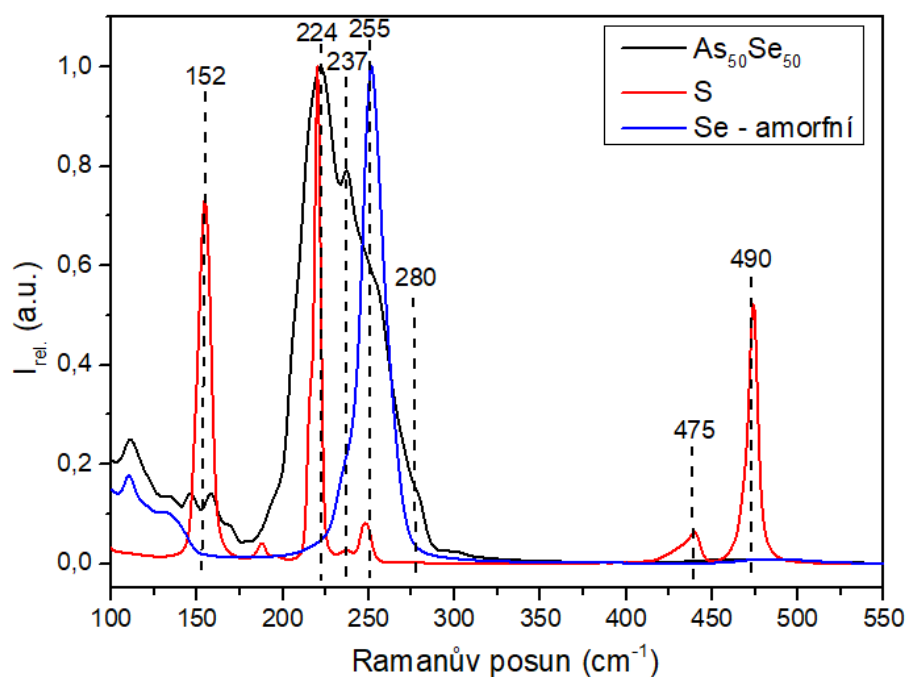


Obrázek 45 – Složení čerstvě připravených tenkých vrstev skla $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů $As-Se$ a $As-S-Se$ připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se případně S .



Obrázek 46 – Složení tenkých vrstev temperovaných na 150 °C skla $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů $As-Se$ a $As-S-Se$ připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se případně S .

Chemická struktura výchozích látek, roztoků a připravených tenkých vrstev byla studována Ramanovou spektroskopií. Na Obrázku 47 je prezentováno spektrum výchozího skla $As_{50}Se_{50}$. Struktura tohoto skla je tvořena polymerní strukturou pyramid $AsSe_{3/2}$ (224 cm^{-1}) doplněnou o klastry As_4Se_4 (244 cm^{-1}) a As_4Se_3 (237 cm^{-1}) [45, 72, 83]. Pás při 280 cm^{-1} odpovídají řetězcům Se_n spojujícím pyramidy $AsSe_{3/2}$ [82, 83]. Vzhledem k vysoké nadstechometrii As odpovídá pás při 255 cm^{-1} spíše dalším vibračním klastrů As_4Se_3 [82], protože výskyt kruhů Se_8 je v tomto složení nepravděpodobný. Na spektru S jsou patrné ostré píky kruhů S_8 ($150, 218$ a 475 cm^{-1}) a řetězců S_n (490 cm^{-1}) [73, 81]. Struktura amorfního Se je tvořena převážně kruhy Se_8 (255 cm^{-1}) [72, 82].



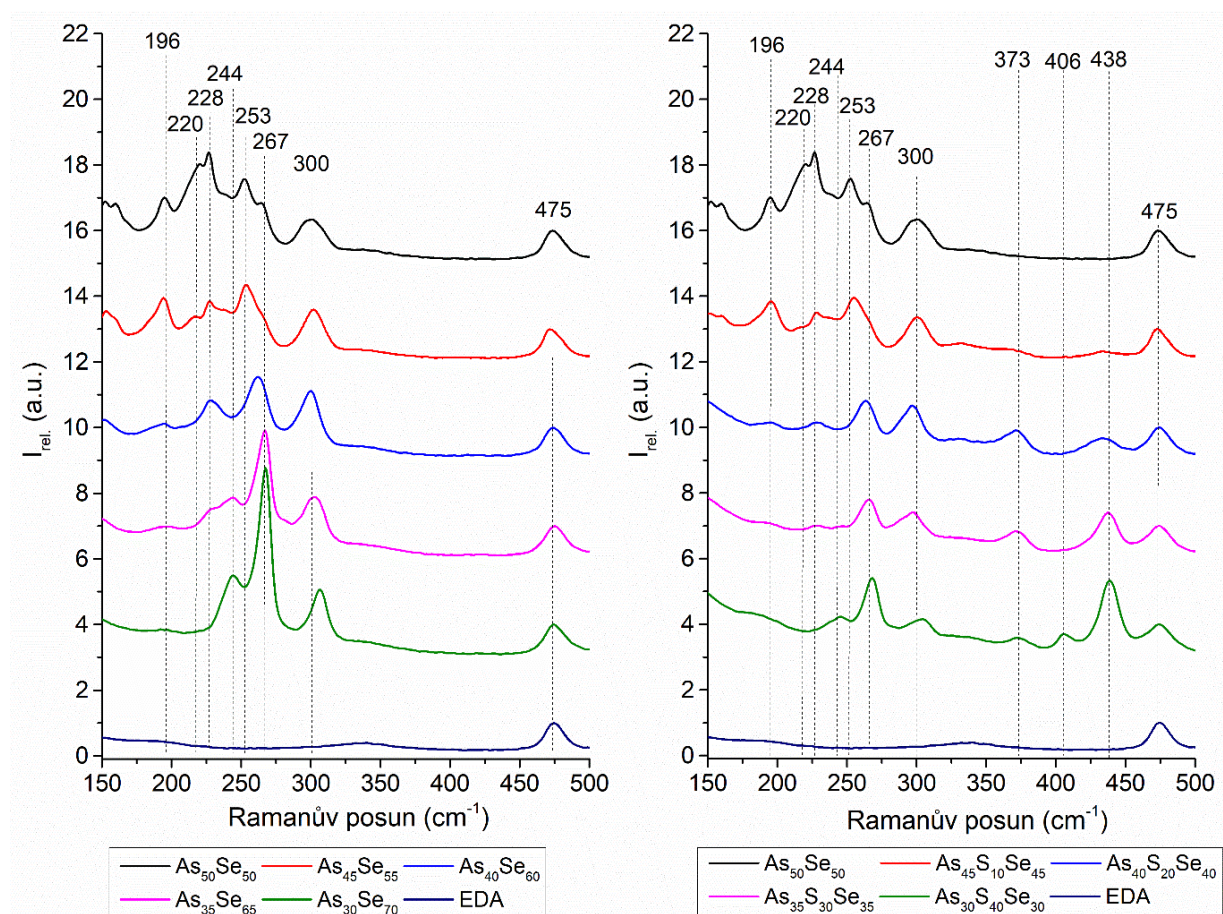
Obrázek 47 – Ramanova spektra objemového skla $As_{50}Se_{50}$, S a amorfniho Se.

Ramanova spektra roztoků byla normalizována na nejintenzivnější pás rozpouštědla (EDA) ve studované oblasti (475 cm^{-1}). Z důvodu nedostatečných dat v literatuře byly pásy v roztocích přiřazeny na základě podobnosti s pásy v objemových sklech a tenkých vrstvách s přihlédnutím k postupným změnám ve struktuře jak roztoků, tak i připravených tenkých vrstev. Ramanova spektra výchozího roztoku $As_{50}Se_{50}$ i roztoků modifikovaných přísadkou S a Se jsou prezentovány na Obrázku 48. Polohy Ramanových pásů a jejich předpokládané přiřazení je uvedeno v Tabulce 4.

Tabulka 4 – Polohy pásů a předpokládané přiřazení struktur v síru, respektive selenem modifikovaných roztocích $As_{50}Se_{50}$.

Vlnočet	Strukturní jednotka/vazba	Zdroj
196 cm^{-1}	As-As vazba v klastrech As_4Se_4 and As_4Se_3	[45; 72]
220 cm^{-1}	klastry As_4Se_3 (As-Se vazba)	[45; 72]
228 cm^{-1}	pyramidy $AsSe_{3/2}$	[45; 72]
244 cm^{-1}	řetězce Se_n	[68; 73]
253 cm^{-1}	klastry As_4Se_4 (As-Se vazba)	[45; 83]
267 cm^{-1}	kruhy Se_8	[68; 73]
300 cm^{-1}	neznámý produkt rozpouštění Se	[71]
373 cm^{-1}	klastry As_4S_4	[44; 73]
406 cm^{-1}	polysulfidy	[65]
438 cm^{-1}	řetězce S_n	[44; 73]

Výchozí roztok $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ obsahuje velký podíl reaktivních klastrů As_4Se_4 (253 cm^{-1}) a As_4Se_3 (220 cm^{-1}), doprovázených pyramidami $\text{AsSe}_{3/2}$ (228 cm^{-1}) viz. Díky nadbytku As nebyly pozorovány žádné pásy řetězců Se_n (244 cm^{-1}). Pás při 267 cm^{-1} obvykle přiřazovaný kruhům Se_8 v tomto případě odpovídá dalším vibračním klastrům As_4Se_3 . Tato hypotéza je podpořena nízkým obsahem Se v tomto roztoku, podobnými polohami pásů v objemových sklech a velmi podobným chováním pásu při 220 cm^{-1} , který rovněž přisuzujeme vibračním této struktury.



Obrázek 48 – Ramanova spektra čistého rozpouštědla (EDA), roztoku o složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a roztoků systémů As-Se a As-S-Se připravených z roztoků $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a amorfního Se případně S v EDA.

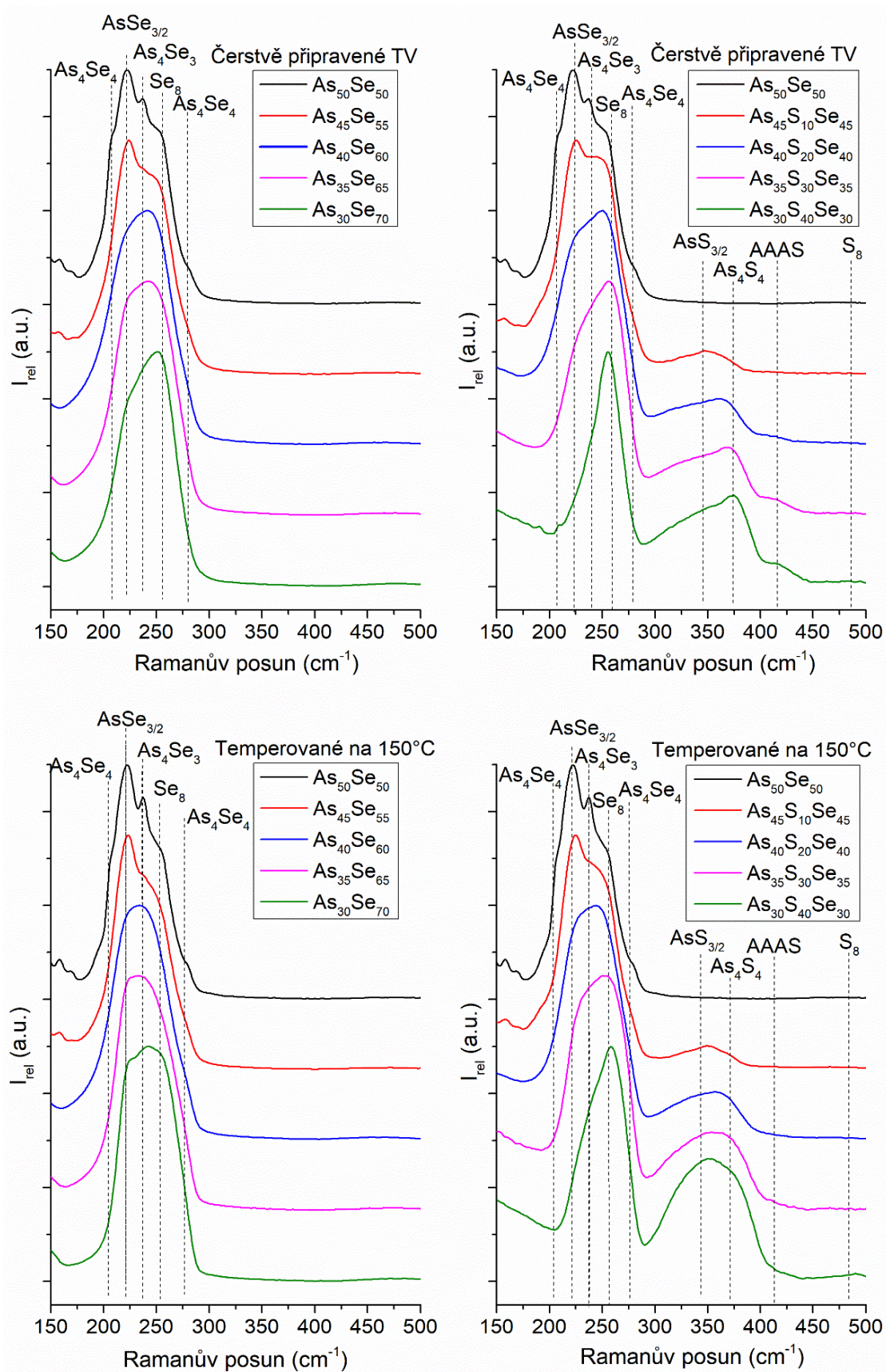
S postupným přidáváním Se pásy odpovídající klastrům As_4Se_3 a As_4Se_4 postupně mizí, což dále podporuje správnost přiřazení tohoto pásu. Naopak roste intenzita pásu při 228 cm^{-1} , což naznačuje reakci mezi As klastry a Se za vzniku pyramidálních jednotek $\text{AsSe}_{3/2}$. Po dosažení složení $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ se s dalším přidáváním Se objevují a postupně rostou pásy řetězců Se_n (244 cm^{-1}) a kruhů Se_8 (267 cm^{-1}). S postupným přidáváním S, lze pozorovat analogické změny Se strukturních jednotek v roztoku – postupné mizení pásů As_4Se_4 a As_4Se_3 klastrů doprovázené

růstem pásu pyramid $\text{AsSe}_{3/2}$ a následně i řetězců Se_n a kruhů Se_8 . Současně byl pozorován vznik klastrů As_4S_4 (373 cm^{-1}), vytěsněním Se z klastrů pomocí S, kvůli vyšší afinitě S vůči As. Ze spekter je patrný pokles intenzity těchto klastrů s rostoucím přídavkem S. To je způsobeno nižší výchozí koncentrací výchozího roztoku $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ (a tím nižšímu obsahu klastrů ve skle cílového složení), která byla upravena za účelem zachování stejné hmotnostní koncentrace cílového složení skla. Dále je patrný postupný růst signálu vazeb S-S (438 cm^{-1}) s rostoucím obsahem S a pro složení $\text{As}_{30}\text{S}_{40}\text{Se}_{30}$ je patrný i pás polysulfidů (406 cm^{-1}). Pás kolem 300 cm^{-1} není v literatuře popsán, jedná se však určitě o produkt nebo produkty rozpouštění Se, neboť se nenachází ve spektrech skel systému As-S.

Struktura čerstvě připravených i temperovaných tenkých vrstev závisí na teplotě temperace i složení tenké vrstvy. Na Obrázku 49 jsou prezentovány strukturální změny mezi čerstvě připravenými vrstvami a vrstvami temperovanými na teplotu $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (nejvyšší teplota kdy všechna složení byla opticky kvalitní – bude diskutováno v následující kapitole). Vrstvy temperované na $180 \text{ }^\circ\text{C}$ však vykazují identické termoindukované změny. Spektra tenkých vrstev pro všechny teploty temperace jsou prezentována v přílohách (Obrázek P2) - Spektra byla normalizována dle nejintenzivnějšího pásu. Přiřazení nejdůležitějších pásů je pro přehled uvedeno v Tabulce 5.

Tabulka 5 – Polohy pásů a předpokládané přiřazení struktur v tenkých vrstvách systémů As-Se a As-S-Se.

Vlnočet	Strukturální jednotka/vazba	Zdroj
204 cm^{-1}	As-As vazba v klastrech As_4Se_4 and As_4Se_3	[45; 72]
224 cm^{-1}	pyramidy $\text{AsSe}_{3/2}$	[45; 72]
232 cm^{-1}	řetězce Se_n	[45; 83]
237 cm^{-1}	klastry As_4Se_3 (As-Se vazba)	[45; 83]
244 cm^{-1}	klastry As_4Se_4 (As-Se vazba)	[45; 83]
255 cm^{-1}	kruhy Se_8 nebo klastry As_4Se_3	[72; 82]
280 cm^{-1}	-Se-Se- můstky mezi pyramidami $\text{AsSe}_{3/2}$	[82; 83]
342 cm^{-1}	pyramidy $\text{AsS}_{3/2}$	[53; 72; 74]
371 cm^{-1}	klastry As_4S_4 (As-S vazba)	[53; 72; 74]
419 cm^{-1}	organicko-anorganické soli	[36]
475 cm^{-1}	kruhy S_8	[73; 81]
490 cm^{-1}	řetězce S_n	[73; 81]



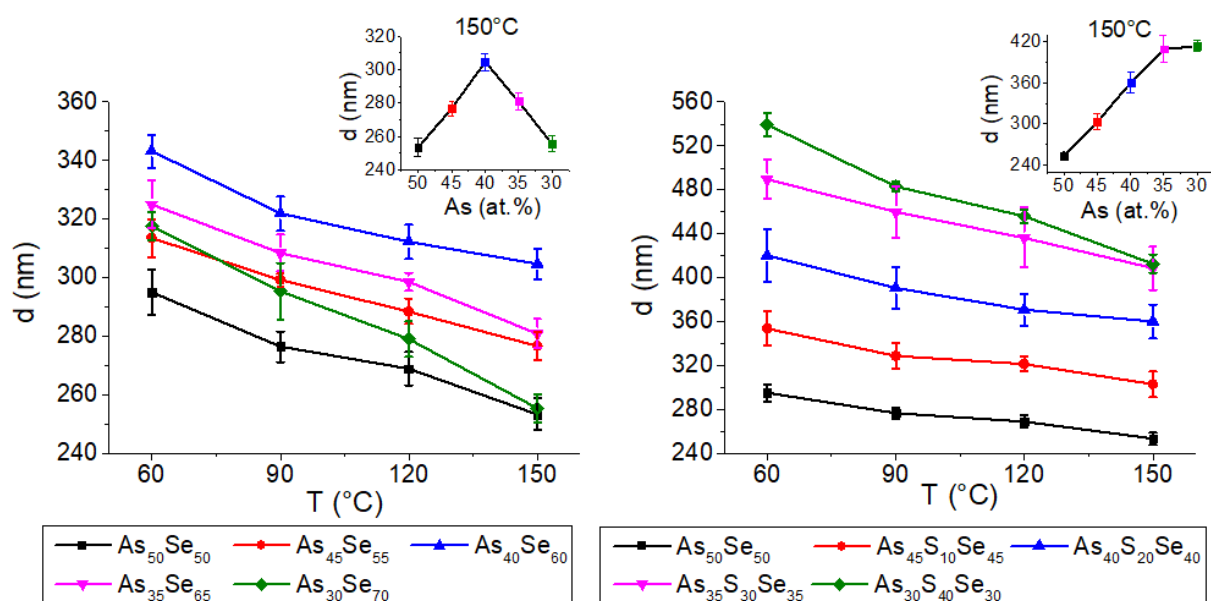
Obrázek 49 – Ramanova spektra čerstvě připravených a temperovaných (150 °C) tenkých vrstev skla $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů $As-Se$ a $As-S-Se$ připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se případně S .

Tenké vrstvy výchozího složení $As_{50}Se_{50}$ jsou tvořeny zejména pyramidálními jednotkami $AsSe_{3/2}$ (224 cm^{-1}) doprovázené na As bohatými klastry As_4Se_4 (204 a 244 cm^{-1}) a As_4Se_3 ($204,237,255$ a 280 cm^{-1}). V oblasti 237 cm^{-1} a 257 cm^{-1} se rovněž nachází pásy řetězců Se_n a kruhů Se_8 , jejich podíl ve skle s nadbytkem As je pravděpodobně velmi malý.

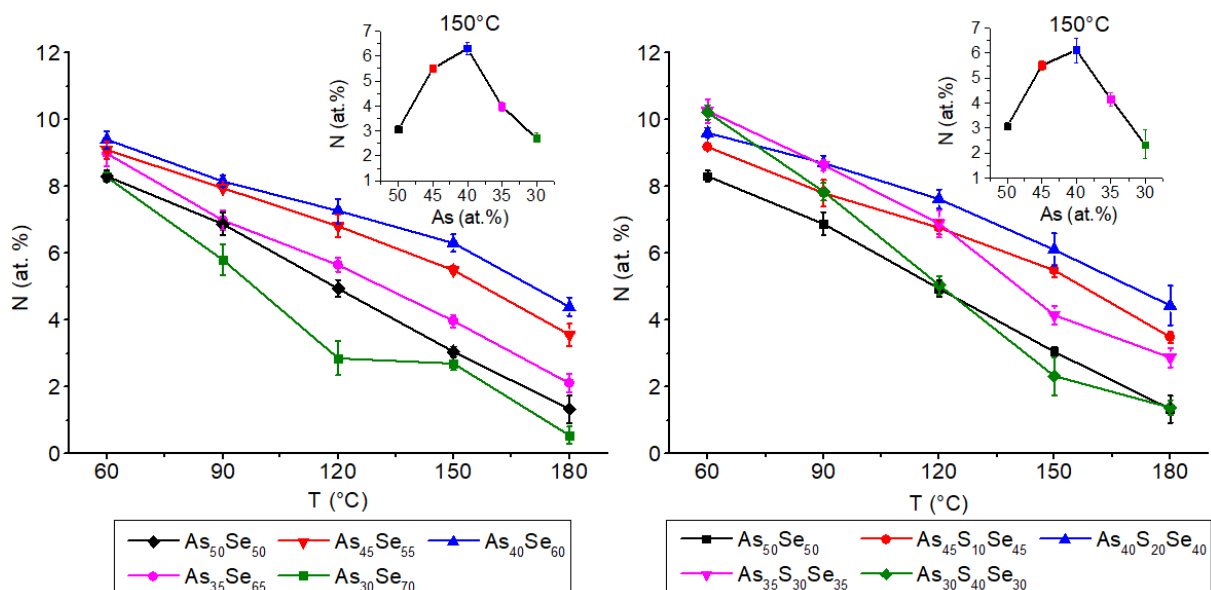
S přidavkem Se dochází k reakci mezi As klastry (As_4Se_3 a As_4Se_4) a Se za vzniku polymerní struktury pyramid $AsSe_{3/2}$. Pásy klastrů postupně mizí a od složení $As_{40}Se_{60}$ jsou poté nahrazeny pásy řetězců Se_n (232 cm^{-1}) a kruhů Se_8 (255 cm^{-1}), jejichž maxima se nachází ve stejné oblasti. Pro složení $As_{35}Se_{65}$ a $As_{30}Se_{70}$ je pás kruhů Se_8 dominantním pásem v čerstvě připravených tenkých vrstvách. Po temperaci dochází ve všech vzorcích k odparu zbytkového rozpouštědla a polymeraci struktury spojené s poklesem intenzity pásů As klastrů a kruhů Se_8 a nárůstem intenzity pásů polymerní struktury $AsSe_{3/2}$ i pásů řetězců Se_n .

S přidavkem S do vrstev byl pozorován vznik a postupný růst pásů pyramid $AsS_{3/2}$ (342 cm^{-1}) a klastrů As_4S_4 (371 cm^{-1}), díky vytěsňování Se pomocí S z pyramid $AsSe_{3/2}$ případně klastrů As_4Se_4 . Zároveň byl pozorován růst pásu kruhů Se_8 , které vznikly z vytěsněného Se. Dále byl pozorován vznik organicko-anorganických solí (419 cm^{-1}). Nebyla detekována přítomnost kruhů S_8 (475 cm^{-1}) ani řetězců S_n (490 cm^{-1}), většina přidané S se tedy nachází v pyramidách $AsS_{3/2}$ a klastrech As_4S_4 . Po temperaci dochází k rozkladu organicko-anorganických solí (419 cm^{-1}) a vzniku pyramid $AsS_{3/2}$, $AsSe_{3/2}$ z přítomných As klastrů a chalkogenů a dochází k polymeraci struktury skla.

Dále byla studována *tloušťka tenkých vrstev* (stanovena z UV-VIS-NIR transmisních spekter – viz kapitola 3.7) a *obsah organických residuí* (měřením obsahu dusíku pomocí EDS analýzy). U vrstev systému As-Se s rostoucím obsahem Se tloušťka vrstev i obsah organických residuí nejprve rostou a po dosažení složení $As_{40}Se_{60}$ s dalšími přidavky Se opět klesají. Sklo se stechiometrickým složením $As_{40}Se_{60}$ (tj. As_2Se_3) má v porovnání se skly s nadstechiomtrií As, resp Se) výrazně kompaktnější strukturu, ve které zůstává uzavřeno rozpouštědlo ve formě inkluzí a jeho difuze k povrchu a následný odpar je značně ztížen. S rostoucí teplotou temperace obsah organických residuí i tloušťka tenkých vrstev postupně klesá u všech složení systému As-Se. Trend však zůstává zachován – nejvyšší tloušťku (přes 300 nm) i zbytkový obsah residuí (přes 6 at.% N) mají vrstvy složení $As_{40}Se_{60}$ (viz Obrázky 50 a 51).



Obrázek 50 - Teplotní závislosti tloušťky tenkých vrstev skla $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů As - Se a As - S - Se připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se případně S . Ve vložených grafech jsou prezentovány tloušťky námi studovaných vrstev temperovaných na 150 °C v závislosti na složení.



Obrázek 51 – Teplotní závislosti obsahu organických residuí v tenkých vrstvách skla $As_{50}Se_{50}$ a v tenkých vrstvách skel systémů As - Se a As - S - Se připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se případně S . Ve vložených grafech je prezentován obsah organických residuí v námi studovaných vrstvách temperovaných na 150 °C v závislosti na složení.

U vrstev systému As - S - Se s rostoucím obsahem S tloušťka čerstvě připravených vrstev i obsah organických residuí rostou. V případě tloušťky je její nárůst způsoben vyšší molární koncentrací (byla zachována hmotnostní koncentrace) a vyšší viskozitou roztoku. Díky nárůstu tloušťky se zhoršila difuze rozpouštědla tenkou vrstvou, což pravděpodobně vedlo ke zvýšenému obsahu organických residuí v tenkých vrstvách s vyšším obsahem S . Po temperaci

došlo k poklesu tloušťky v důsledku odparu zbytkového rozpouštědla, avšak trend zůstal zachován – nejnižší tloušťky měly vrstvy $As_{50}Se_{50}$ (cca 260 nm) nejvyšší vrstvy $As_{30}S_{40}Se_{30}$ (cca 410 nm). Obsah organických residuí v temperovaných vrstvách je stejně jako v případě vrstev systému As-Se ovlivněn blízkostí daného složení stechiometrii. Z tohoto důvodu je obsah organických residuí nejvyšší (přes 6 at.% N) v temperovaných tenkých vrstvách stechiomerického složení $As_{40}S_{20}Se_{40}$ (As_2X_3 , kde X zastupuje chalkogen), zatímco vrstvy s vyšším i nižším přídatkem S mají nižší obsah organických residuí.

Tenké vrstvy všech složení byly připraveny ve vysoké optické kvalitě, bez viditelných defektů za většiny teplot temperace. Výjimkou jsou vrstvy temperované na 180 °C u složení $As_{50}Se_{50}$, $As_{30}S_{40}Se_{30}$ a $As_{30}Se_{70}$, kde dochází vlivem temperace na teplotu přesahující teplotu skelného přechodu k makroskopické degradaci a tím ztrátě optické kvality.

Povrchová hrubost byla studována pomocí AFM a vyhodnocena v souladu s normou ISO 4287/1. Ačkoli čerstvě připravené tenké vrstvy vykazovaly vyšší povrchovou hrubost (viz Tabulky 6 a 7), nebyl pozorován žádný negativní vliv na optickou kvalitu tenkých vrstev. Po temperaci na teplotu 150 °C povrchová hrubost tenkých vrstev klesla pod 1 nm RMS, s výjimkou vrstev složení $As_{30}S_{40}Se_{30}$. Vyšší povrchovou hrubost těchto vrstev mohla způsobit temperace na teplotu blízkou T_g .

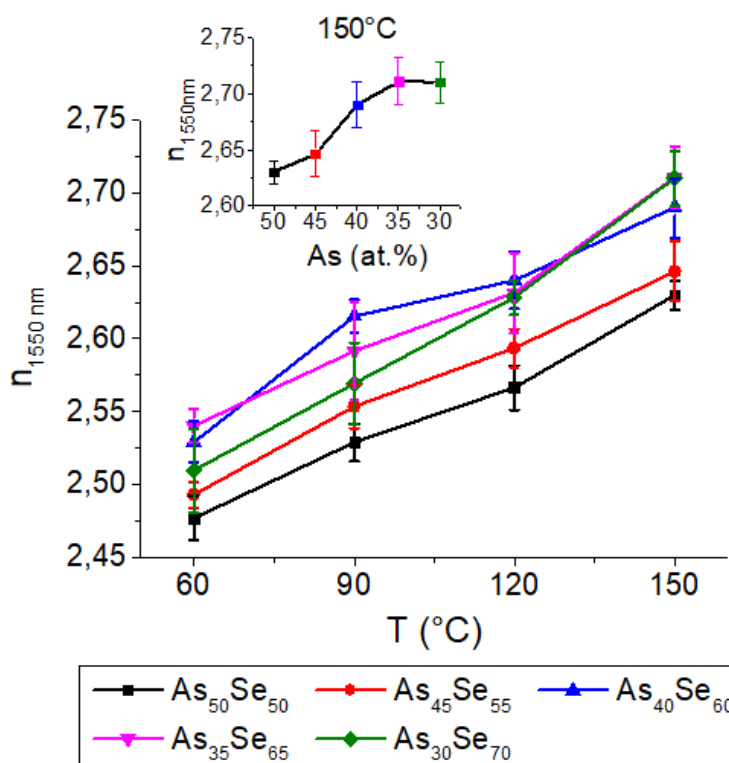
Tabulka 6 - Povrchová hrubost studovaných tenkých vrstev skla složení $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů As-Se z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a Se.

RMS (nm)	$As_{50}Se_{50}$	$As_{45}Se_{55}$	$As_{40}Se_{60}$	$As_{35}Se_{65}$	$As_{30}Se_{70}$
Čerstvě přip.	4,93 ± 0,68	5,66 ± 0,52	3,81 ± 0,75	2,04 ± 0,08	1,11 ± 0,12
T - 90 °C	1,79 ± 0,41	5,03 ± 0,63	5,61 ± 1,32	0,69 ± 0,18	4,85 ± 1,05
T - 120 °C	0,30 ± 0,04	0,43 ± 0,25	0,63 ± 0,24	0,68 ± 0,21	1,25 ± 0,18
T - 150 °C	0,29 ± 0,03	0,53 ± 0,39	0,25 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,26 ± 0,01
T - 180 °C	0,4 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,32 ± 0,04	0,26 ± 0,04	0,27 ± 0,00

Tabulka 7 - Povrchová hrubost studovaných tenkých vrstev skla složení $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů As-S-Se připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a S.

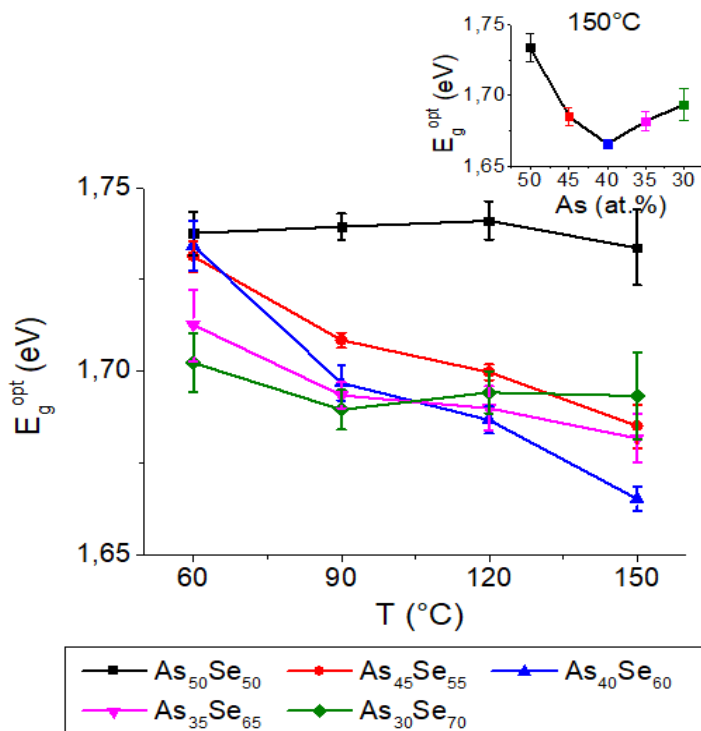
RMS (nm)	$As_{50}Se_{50}$	$As_{45}S_{10}Se_{45}$	$As_{40}S_{20}Se_{40}$	$As_{35}S_{30}Se_{35}$	$As_{30}S_{40}Se_{30}$
Čerstvě přip.	4,93 ± 0,68	5,76 ± 0,29	5,48 ± 0,96	1,52 ± 0,45	7,82 ± 0,53
T - 90 °C	1,79 ± 0,41	4,01 ± 0,76	9,19 ± 2,64	0,33 ± 0,01	6,21 ± 0,41
T - 120 °C	0,30 ± 0,04	1,09 ± 0,14	2,08 ± 0,48	0,29 ± 0,04	1,89 ± 0,12
T - 150 °C	0,29 ± 0,03	0,91 ± 0,42	0,58 ± 0,13	0,26 ± 0,02	2,13 ± 0,40
T - 180 °C	0,4 ± 0,03	0,68 ± 0,21	1,66 ± 0,74	0,28 ± 0,04	2,64 ± 0,42

Optické vlastnosti tenkých vrstev (index lomu a optická šířka zakázaného pásu) byly vyhodnoceny z UV-VIS-NIR transmisních spekter pomocí metod popsanych v experimentální části (kapitola 3.7). Tenké vrstvy složení $As_{50}Se_{50}$, $As_{30}S_{40}Se_{30}$ a $As_{30}Se_{70}$ temperované na $180\text{ }^{\circ}C$ nebyly opticky kvalitní díky temperaci na teplotu přesahující T_g . Z tohoto důvodu nebyly optické parametry těchto vrstev vyhodnoceny a nejsou v následující kapitole prezentovány. Index lomu čerstvě připravených i temperovaných tenkých vrstev systému As-Se postupně roste s rostoucím obsahem Se (viz Obrázek 52). Postupný růst indexu lomu se změnou složení pro teplotu temperace $150\text{ }^{\circ}C$ je rovněž prezentován ve vloženém grafu. K vyššímu indexu lomu vrstev s nadstechiometrií Se přispívají dva faktory: nižší obsah organických residuí (viz Obrázek 51) a vyšší obsah Se, jež zvyšuje polarizovatelnost materiálu. Růst indexu lomu je provázen poklesem optické šířky zakázaného pásu (viz Obrázek 52).



Obrázek 52 – Teplotní závislosti indexu lomu pro 1550 nm ($n_{1550\text{ nm}}$) tenkých vrstev $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systému As-Se připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a Se. Vložený graf prezentuje index lomu studovaných tenkých vrstev temperovaných na $150\text{ }^{\circ}C$ v závislosti na složení.

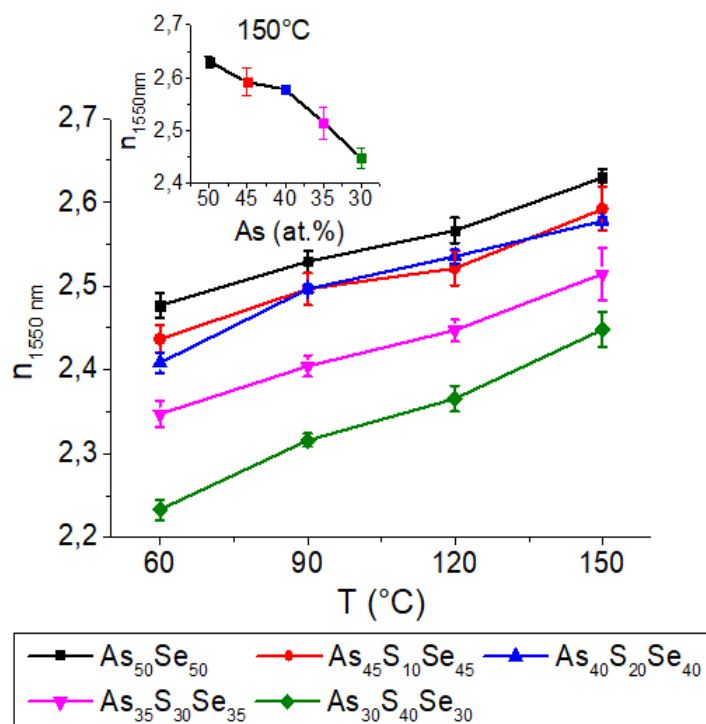
Šířka zakázaného pásu těchto skel se s teplotou temperace výrazně nemění, byl pozorován pouze mírný pokles šířky zakázaného pásu s rostoucí teplotou temperace. S rostoucí teplotou temperace však postupně roste index lomu díky odparu zbytkového rozpouštědla a polymeraci skelné matrice, jak bylo ověřeno Ramanovou spektroskopií.



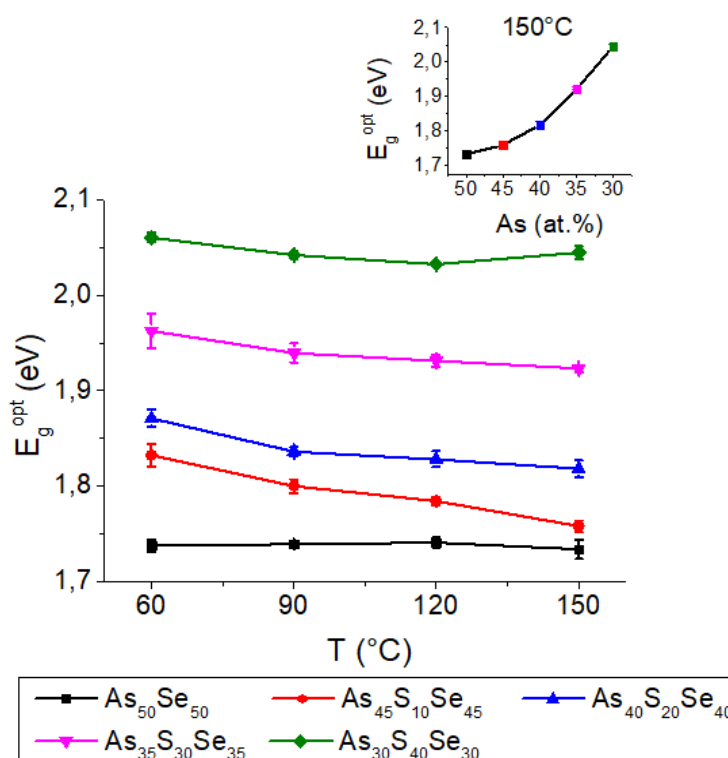
Obrázek 53 – Teplotní závislosti optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) tenkých vrstev $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systému $As-Se$ připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a Se .

Vložený graf prezentuje optickou šířku zakázaného pásu studovaných tenkých vrstev temperovaných na 150 °C v závislosti na složení.

Čerstvě připravené i temperované tenké vrstvy systému $As-S-Se$ vykazují silnější závislost indexu lomu a šířky zakázaného pásu na složení než vrstvy systému $As-Se$. S rostoucím obsahem S jak v čerstvě připravených, tak v na různou teplotu temperovaných tenkých vrstvách postupně klesá index lomu (viz Obrázek 54) a roste optická šířka zakázaného pásu (viz Obrázek 55). Podobně jako u systému $As-Se$, s rostoucí teplotou temperace postupně roste index lomu a mírně klesá optická šířka zakázaného pásu, díky odparu zbytkového rozpouštědla a polymeraci struktury skla, což bylo potvrzeno Ramanovou (Obrázek 49) a EDS spektroskopií (Obrázek 51).

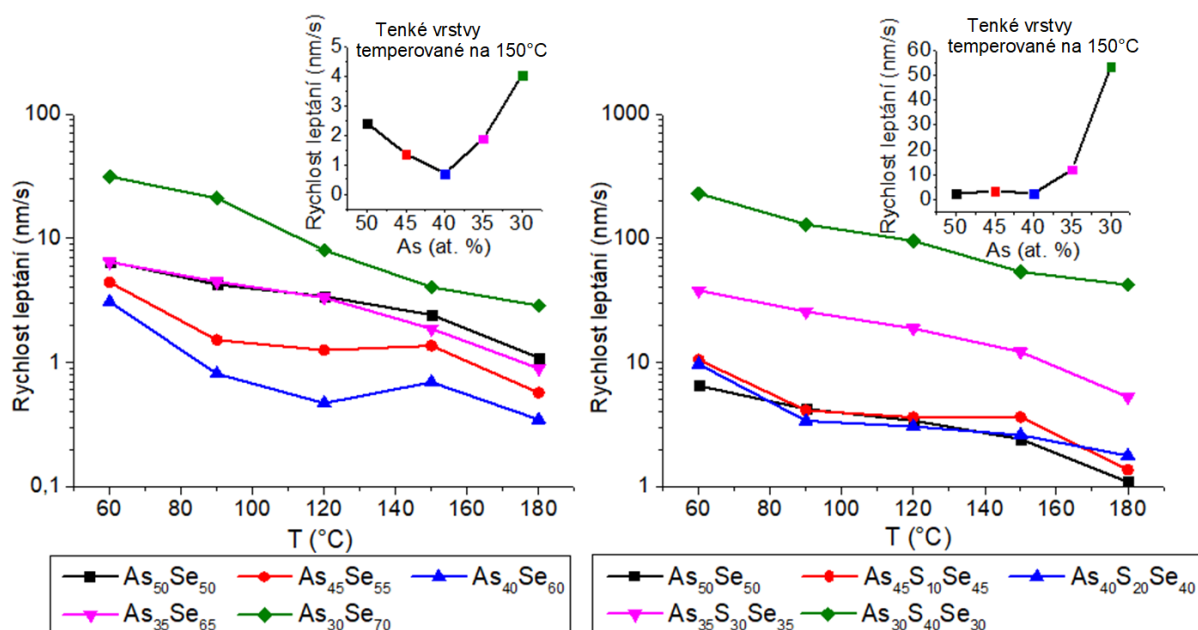


Obrázek 54 – Teplotní závislosti indexu lomu pro 1550 nm ($n_{1550 \text{ nm}}$) tenkých vrstev $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a tenkých vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoků $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a S. Vložený graf prezentuje index lomu studovaných tenkých vrstev temperovaných na 150 °C v závislosti na složení.



Obrázek 55 – Teplotní závislosti optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) tenkých vrstev $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a tenkých vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoků $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ a S. Vložený graf prezentuje optickou šířku zakázaného pásu studovaných tenkých vrstev temperovaných na 150 °C v závislosti na složení.

Chemická odolnost tenkých vrstev byla studována měřením kinetiky leptání tenkých vrstev v 5% roztoku EDA v DMSO. Oproti předchozím experimentům byla zvolena směs na bázi EDA místo BA, vzhledem k vysoké odolnosti a nehomogennímu leptání vrstev systému As-Se v monoaminech, která byly zjištěna během předběžných experimentů. Chemická odolnost tenkých vrstev systému As-Se je nejvyšší pro stechiometrické složení $As_{40}Se_{60}$ díky jeho polymerizované struktuře a postupně klesá s nadstechiometrií jak As tak Se (viz Obrázek 56). Chemická odolnost tenkých vrstev rovněž roste s rostoucí teplotou temperace, díky více polymerované struktuře temperovaných tenkých vrstev. Toto tvrzení je rovněž podpořeno měřením struktury pomocí Ramanovy spektroskopie, jak již bylo dříve diskutováno (str 82).



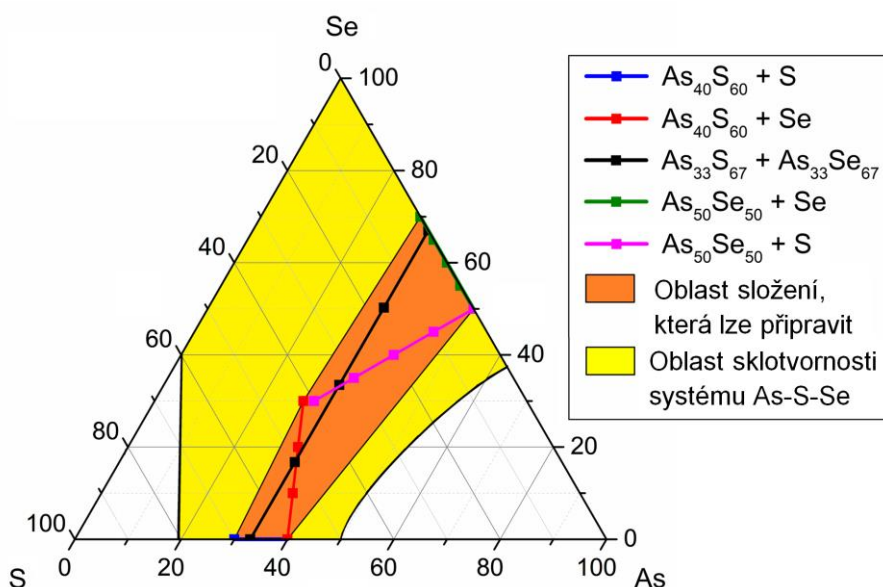
Obrázek 56 – Teplotní závislosti rychlosti leptání tenkých vrstev $As_{50}Se_{50}$ a tenkých vrstev skel systémů As-S a As-S-Se připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se, případně S. Vložený graf prezentuje rychlost leptání studovaných tenkých vrstev temperovaných na 150 °C v závislosti na složení. Leptací lázeň: 5 % roztok EDA v DMSO.

Chemickou odolnost vrstev systému As-S-Se ovlivňují dva jevy. Prvním je klesající chemická odolnost vrstev s rostoucím obsahem S, protože sulfidová skla jsou obecně méně chemicky odolná než selenidová [49]. Druhým vlivem je blízkost složení stechiometrii, kdy se složením blížícím se stechiometrii chemická odolnost roste [53]. V případě přídavku S do skla složení $As_{50}Se_{50}$ působí tyto jevy zpočátku proti sobě (růst obsahu S snižuje odolnost, ale složení se přibližuje stechiometrii čímž odolnost roste) a chemická odolnost se výrazně nemění. Od stechiometrického složení $As_{40}S_{20}Se_{40}$ s dalším přídavkem S však oba tyto jevy snižují odolnost (přídavek S snižuje chemickou odolnost vrstvy a zároveň se její složení vzdaluje od

stechiometrie) a chemická odolnost vrstev značně klesá. S rostoucí teplotou temperace v rámci každého složení chemická odolnost postupně roste díky více polymerizované struktuře temperovaných tenkých vrstev.

Závěrem této kapitoly můžeme konstatovat, že tenké vrstvy systémů As-Se a As-S-Se lze připravit modifikací výchozího roztoku skla systému As-Se přidávkem S a Se. Vrstvy připravené z takto modifikovaných roztoků skla v EDA vykazují vysokou optickou kvalitu v celém intervalu teplot temperace (s výjimkou vrstev temperovaných nad jejich teploty T_g). Tato metoda umožňuje připravit tenké vrstvy řady složení, o volitelných optických a chemických vlastnostech (v prezentovaném rozsahu), pouze z objemového skla $As_{50}Se_{50}$ a elementární S a Se. Díky této metodě lze připravit celou řadu složení chalkogenidových skel, bez potřeby syntézy několika samostatných skel – je dostačující použít pouze sklo jednoho složení a komerčně dostupné čisté chalkogeny.

Díky kombinaci obou dříve popsaných metod (modifikace a míchaní roztoků skel) lze z pouze dvou objemových skel a komerčně dostupných čistých chalkogenů připravit celou řadu složení chalkogenidových skel (viz Obrázek 57) s volitelným složením a tím optickými i chemickými vlastnostmi. Použitím této metody je možné připravit širokou škálu složení skel systémů As-S, As-Se a As-S-Se. Při naší volbě výchozích objemových chalkogenidových skel se podařilo připravit tenké chalkogenidové vrstvy s indexem lomu od 2,33 do 2,74 a optické šířce zakázaného pásu od 1,59 do 2,25.



Obrázek 57 – Oblast sklotvornosti systému As-S-Se a oblast složení roztoků skel (a z nich deponovaných tenkých vrstev) systému As-S-Se, které lze připravit z výchozích objemových skel $As_{40}S_{60}$, $As_{50}Se_{50}$ a elementárních chalkogenů s použitím metod míchaní a modifikace roztoků.

Nelze připravit pouze skla s vysokým obsahem chalkogenů (obsah chalkogenu cca 70 at.% a více). Tato skla připravená metodou spin-coating nelze stabilizovat teplotou, protože mají nízkou T_g a docházelo by k degradaci vrstev nebo změnám ve složení tenkých vrstev následkem částečného odparu chalkogenu. Naopak výhodou je možnost vycházet z komerčně dostupných skel systému As-S a As-Se a elementárních chalkogenů. Díky tomu tato metoda umožňuje přípravu tenkých vrstev v laboratořích bez vybavení nutného k syntéze skel (zatahování křemenných trubic, vysokoteplotní trubkové pece). Další výhodou této metody je možnost snadné a precizní úpravy složení a struktury a tím i vlastností deponovaných tenkých vrstev, což by mohlo být přínosné i v komerčním sektoru, kde je často nutné připravovat optické komponenty na míru, dle specifikací zákazníka. Souběžné experimenty prokázaly, že z roztoků připravené tenké vrstvy je možné strukturovat ať už pomocí litografie (VIS, UV nebo elektronové) [81] nebo metodou hot-embossing [86]. Díky tomu lze řídit složení i hotových optických komponent jako jsou například difrakční mřížky, vlnovody nebo děliče paprsku, což otevírá další možnosti v oblasti aplikovaného výzkumu. Studium strukturování tenkých vrstev připravených z roztoku bude předmětem budoucího výzkumu na našem pracovišti.

5. Závěr

Tato práce se zaměřuje na přípravu tenkých vrstev chalkogenidových skel z roztoků s cílem řízeně upravovat jejich složení a tím i optické a chemické vlastnosti. Tato práce navazuje na náš předchozí výzkum a zabývá se dvěma metodami, jak ovlivnit složení chalkogenidových skel ve fázi roztoku a tím i následně připravených tenkých vrstev. Byla zkoumána možnost míchání roztoků skel a modifikace již připraveného roztoku přísadkou v něm rozpustné látky (v našem případě chalkogenu). Práce byla rozdělena na tři části. První část se zabývá přípravou tenkých vrstev ternárního systému As-S-Se metodou míchání roztoků binárních skel systémů As-S a As-Se. Druhá část se zabývá modifikací roztoků skel systému As-S přísadkou Se a třetí modifikací roztoků skel systému As-Se přísadkou S nebo Se. Modifikací je pro účely práce míněno rozpouštění pevné fáze v již připraveném roztoku chalkogenidového skla.

První část práce se zabývá mícháním skel systému As-S a systému As-Se s cílem upravovat složení a tím vlastnosti roztoků a následně připravených tenkých vrstev. Byly připraveny roztoky pěti složení ($As_{33}S_{67}$, $As_{33}S_{50}Se_{17}$, $As_{33}S_{33}Se_{33}$, $As_{33}S_{17}Se_{50}$ a $As_{33}Se_{67}$) z objemových skel a roztoky tří složení ($As_{33}S_{50}Se_{17}$, $As_{33}S_{33}Se_{33}$, $As_{33}S_{17}Se_{50}$) byly rovněž připraveny metodou míchání roztoků binárních skel $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$. Jako rozpouštědlo byl zvolen ethylendiamin, protože dobře rozpouští skla obou použitých systémů. Pro přípravu míchaných roztoků byly roztoky binárních skel $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$ napipetovány ve vypočtených objemech do skleněné lahvičky a míchány po dobu 30 minut. Nebyla pozorována žádná degradace roztoku – tvorba sraženin, separace fází.

Z připravených roztoků byly následně deponovány tenké vrstvy metodou spin-coating na předem očištěné substráty ze sodno-draselného skla. Po depozici byly tenké vrstvy stabilizovány 20minutovou teplotou na 100 °C (čerstvě připravené tenké vrstvy) a případně následně na teploty 120, 140, 160, 180 °C (temperované tenké vrstvy), aby se odstranilo zbytkové rozpouštědlo a rozložily organicko-anorganické soli vzniklé při rozpouštění objemových chalkogenidových skel ve vhodném rozpouštědle. Celá příprava roztoků i tenkých vrstev probíhala pod inertní atmosférou v rukavicovém boxu.

Složení tenkých vrstev bylo ověřeno EDS analýzou a odpovídalo v rámci přesnosti měření vypočteným hodnotám. Pouze vzorky obsahující velké množství S, vykazují při teplotě na vyšší teploty její úbytek (kolem 2 at.%).

Chemická struktura roztoků i následně připravených tenkých vrstev byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Nebyl pozorován žádný měřitelný rozdíl mezi roztoky

připravenými mícháním roztoků binárních skel a roztoky připravenými z ternárních objemových skel. Veškeré chemické změny tedy proběhly již ve fázi roztoku a neměly vliv na vlastnosti tenkých vrstev. Chemická struktura čerstvě připravených tenkých vrstev se odlišuje od struktury objemového skla. Díky fragmentaci struktury během rozpouštění, jsou ve struktuře čerstvě připravených tenkých vrstev přítomny klastry As_4S_4 a chalkogeny ve formě řetězců a kruhů. Při temperaci reagují klastry s chalkogeny a formují polymerní strukturu pyramid $AsX_{3/2}$ (kde X je chalkogen). Rovněž se odpařuje zbytkové rozpouštědlo, rozkládají organicko-anorganické soli a dochází k polymeraci skelné matrice.

Všechny připravené tenké vrstvy měly vysokou optickou kvalitu bez viditelných defektů, jak bylo prokázáno pomocí SEM mikroskopie a měřením povrchové hrubosti (AFM mikroskopie v semi-kontaktním módu). Z UV-VIS-NIR transmisních spekter vyhodnocen index lomu a optická šířka zakázaného pásu připravených tenkých vrstev. S rostoucím obsahem Se lineárně rostl index lomu a klesala optická šířka zakázaného pásu. Chemická odolnost tenkých vrstev, studovaná měřením kinetiky leptání v bazické aprotické lázni, rovněž rostla s rostoucím obsahem Se.

V rámci přesnosti měřících metod, nebyly pozorovány žádné rozdíly mezi vrstvami připravenými z ternárních objemových skel a vrstvami připravenými mícháním roztoků binárních skel. To dokazuje použitelnost této metody přípravy pro celou řadu složení skel $As_{33}S_{67-x}Se_x$ a možnost cíleně řídit složení a tím i optické a chemické vlastnosti takto připravených tenkých vrstev. Tato metoda nabízí technologicky jednodušší alternativu přípravy tenkých vrstev. Místo syntézy řady objemových skel, která je poměrně zdlouhavá, stačí připravit dvě objemová skla a mícháním roztoků je možné zvolit libovolné složení a tím i vlastnosti vrstev. Tím se příprava z roztoků významně ulehčuje a poskytuje alternativu k vakuovým technikám (napařování, naprašování), u kterých je provedení podobného míchání obtížné.

Druhá část práce se věnovala úpravě složení roztoků skla systému As-S přidávkem amorfního Se. Přestože Se je ve většině organických rozpouštědel nerozpustný, je rozpustný v roztocích chalkogenidových skel. Rozpustnost a rychlost rozpouštění Se roste s rostoucím podílem As ve skle, pravděpodobně díky přítomnosti reaktivních klastrů As_4S_4 v roztoku. Byla připravena čtyři složení roztoků z n-butylaminu a z ethylendiaminu (výchozí složení $As_{40}S_{60}$ a modifikovaná složení $As_{36}S_{54}Se_{10}$, $As_{32}S_{48}Se_{20}$ a $As_{28}S_{42}Se_{30}$). Pro přípravu modifikovaných roztoků byla navážka nadrceného amorfního Se zalita předem připraveným roztokem $As_{40}S_{60}$ o nižší koncentraci, aby bylo dosaženo stejné koncentrace cílových složení (0,1 g/ml pro roztoky

z n-butylaminu a 0,15g/ml pro roztoky z ethylendiaminu). Rozpouštění Se probíhalo za míchání na vortexu po dobu 30 minut. Za tuto dobu došlo k rozpouštění veškerého Se bez známek degradace roztoku (tvorba sraženin, separace fází).

Takto připravené roztoky byly následně použity pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating. Připravené tenké vrstvy byly stabilizovány teplotou na 60 °C po dobu 20 minut (čerstvě připravené tenké vrstvy), aby došlo k odpaření většinového podílu rozpouštědla. Teplota byla zvolena pod teplotou varu n-butylaminu (78 °C), ale byla použita i pro vrstvy z ethylendiaminu pro přímé porovnání výsledků. Následně byly tenké vrstvy temperovány na vyšší teploty (90, 120, 150 a 180 °C), které byly zvoleny na základě předchozích experimentů.

Složení připravených tenkých vrstev bylo ověřeno pomocí metody EDS a odpovídalo cílovým hodnotám (s výjimkou složení $As_{28}S_{42}Se_{30}$, které následkem temperace na teplotu přesahující T_g vykazovalo úbytek chalcogenů).

Chemická struktura roztoků i následně připravených tenkých vrstev byla velmi podobná pro vzorky z n-butylaminu i ethylendiaminu. Ramanovou spektroskopií bylo prokázáno, že během rozpouštění skla jak v n-butylaminu tak v ethylendiaminu dochází k fragmentaci struktury výchozího skla a připravený roztok obsahuje velký podíl klastrů As_4S_4 doprovázený S ve formě řetězců S_n . Po přidavku Se rostou ve spektrech roztoků pásy odpovídající kruhům Se_8 a řetězcům Se_n , zatímco intenzita pásů klastrů As_4S_4 postupně klesá. Díky fragmentaci struktury během rozpouštění, jsou i ve struktuře tenkých vrstev výchozích skel přítomny klastry As_4S_4 . V tenkých vrstvách modifikovaných Se, klesá podíl reaktivních klastrů a rostou pásy odpovídající kruhům Se_8 a řetězcům Se_n . Během temperace dochází k rozkladu organicko-anorganických solí a reakci klastrů As_4S_4 s přítomnou S a Se. Vznikají pyramidy $AsS_{3/2}$ a směsné pyramidy ($AsS_{1/2}Se$ a $AsSeS_{1/2}$) a dochází k polymeraci skelné matrice.

SEM a AFM mikroskopie prokázaly, že vrstvy připravené z roztoků v ethylendiaminu byly opticky kvalitní v celém rozsahu teplot temperace, zatímco vrstvy z roztoků v n-butylaminu temperované na nižší teploty nebyly opticky kvalitní a vykazovaly vysokou porozitu. U tenkých vrstev z ethylendiaminu byl následně z UV-VIS-NIR transmisních spekter stanoven index lomu, optická šířka zakázaného pásu. U tenkých vrstev z n-butylaminu nebylo vyhodnocení těchto parametrů možné kvůli nízké optické kvalitě vrstev. S rostoucím přídatkem Se do vrstev postupně rostl index lomu připravených tenkých vrstev a klesala optická šířka zakázaného pásu. Chemická odolnost tenkých vrstev, studovaná měřením kinetiky

leptání, s rostoucím obsahem Se klesá, protože se složení přidavkem Se vzdaluje od stechiometrie a tím dochází ke snížení chemické odolnosti.

Bylo prokázáno, že popsanou metodou lze připravit celou řadu složení vrstev systému As-S-Se s možností cíleně řídit optické vlastnosti připravených vrstev. Přestože vrstvy připravené z roztoků n-butylaminu se ukázaly jako opticky nekvalitní, vrstvy z ethylendiaminu dosahovaly vysoké optické kvality v celém rozsahu teplot temperace u všech zkoumaných složení. Výchozí objemové sklo $As_4S_6O_6$, i elementární Se jsou navíc komerčně dostupné, což umožňuje přípravu těchto tenkých vrstev i laboratořím bez vybavení pro syntézu skel.

Třetí částí práce se zabývala možností modifikace složení skla $As_{50}Se_{50}$ v rámci systému As-Se (přidavkem Se) a v rámci systému As-S-Se (přidavkem S). Sklo $As_{50}Se_{50}$ bylo zvoleno díky své velké nadstechimetrii As a vysokému obsahu reaktivních klastrů As_4Se_4 a As_4Se_3 . Toto složení již bylo v minulosti na našem pracovišti zkoumáno ve formě vakuově napařených vrstev a je známé díky fotoindukovaným jevům. Jako rozpouštědlo byl zvolen ethylendiamin, který se již v minulosti jako rozpouštědlo pro systém As-Se osvědčil. Celkem byly připraveny roztoky devíti složení – výchozí roztok $As_{50}Se_{50}$, čtyři roztoky systému As-Se přidavkem Se do výchozího roztoku ($As_{45}Se_{55}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{35}Se_{65}$ a $As_{30}Se_{70}$) a čtyři roztoky systému As-S-Se přidavkem S do výchozího roztoku ($As_{45}S_{10}Se_{45}$, $As_{40}S_{20}Se_{40}$, $As_{35}S_{30}Se_{35}$ a $As_{30}S_{40}Se_{30}$). Pro přípravu modifikovaných roztoků byla navážka nadrcené S nebo Se zalita předem připraveným roztokem $As_{50}Se_{50}$ o nižší koncentraci, aby bylo dosaženo stejné koncentrace cílových složení (0,2g/ml). Rozpouštění probíhalo za míchání na vortexu po dobu 30 minut. Za tuto dobu došlo k rozpuštění veškerého chalkogenu bez známek degradace roztoku (tvorba sraženin, separace fázi).

Připravené roztoky byly následně použity pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating. Připravené tenké vrstvy byly stabilizovány temperací na 60 °C po dobu 20 minut (čerstvě připravené tenké vrstvy), aby došlo k odpaření většinového podílu rozpouštědla. Teplota byla zvolena pro přímé porovnání výsledků s předchozími experimenty s modifikací. Následně byly tenké vrstvy temperovány na vyšší teploty (90, 120, 150 a 180 °C).

Složení tenkých vrstev bylo ověřeno pomocí EDS spektroskopie a odpovídalo cílovým hodnotám. Chemická struktura roztoků a tenkých vrstev byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Během rozpouštění opět dochází k fragmentaci struktury a roztok výchozího skla $As_{50}Se_{50}$ je tvořen reaktivními klastry As_4Se_4 a As_4Se_3 doprovázených pyramidami $AsSe_{3/2}$. Nebyly pozorovány pásy řetězců Se_n ani kruhů Se_8 . S přidavkem Se klastry postupně mizí a roste podíl polymerní struktury $AsSe_{3/2}$, následně doprovázené i řetězcem Se_n a kruhy Se_8 .

S přidavkem S dochází rovněž ke vzniku polymerní struktury $\text{AsSe}_{3/2}$, následně i řetězců Se_n a kruhů Se_8 . Současně byl pozorován vznik klastrů As_4S_4 vytěsněním Se z klastrů As_4Se_4 a při vyšším nadbytku S i řetězců S_n . Stejně strukturní změny byly pozorovány rovněž v čerstvě připravených tenkých vrstvách. Po temperaci dochází u všech složení ke vzniku, případně růstu podílu pyramidálních jednotek a polymeraci skelné matrice.

Metodou SEM a AFM mikroskopie byla prokázána optická kvalita tenkých vrstev v celém rozsahu teplot temperace (s výjimkou složení $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$, $\text{As}_{30}\text{Se}_{70}$ a $\text{As}_{30}\text{S}_{40}\text{Se}_{30}$ temperovaných na teplotu 180 °C). Bylo prokázáno, že s přidavkem Se dochází k mírnému nárůstu indexu lomu, zatímco optická šířka zakázaného pásu nejprve klesá a po dosažení minima při složení $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ s dalším přidavkem Se mírně roste. S přidavkem S dochází k postupnému poklesu indexu lomu a růstu šířky zakázaného pásu.

Chemická odolnost, studovaná měřením kinetiky leptání, tenkých vrstev s rostoucím obsahem Se nejprve roste a po dosažení stechiometrického složení $\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$ s dalším přidavkem Se následně klesá. S přidavkem S se odolnost nejprve výrazně nemění, přestože S obvykle snižuje chemickou odolnost vrstev, neboť složení se zároveň blíží stechiometrii a odolnost vrstev roste. Po dosažení stechiometrického složení $\text{As}_{40}\text{S}_{20}\text{Se}_{40}$ s dalším přidavkem S odolnost tenkých vrstev výrazně klesá.

Kombinací obou popsaných metod (míchání a modifikace) lze připravit široký rozsah složení roztoků a následně i tenkých vrstev skel systémů As-S, As-Se a As-S-Se. Tím lze řídit optické a chemické vlastnosti tenkých vrstev a jednoduše připravit vrstvy s cílovými parametry. Je možné připravit tenké vrstvy s indexem lomu od 2,33 do 2,74 a optické šířce zakázaného pásu od 1,59 do 2,25. Pro tyto metody je možné vycházet z komerčně dostupných látek – skel systému As-S, As-Se a chalkogenů, které jsou dostupných v polovodičové čistotě. Díky tomu je tato metoda přípravy tenkých vrstev dostupná i laboratořím bez vybavení pro syntézu skel. Zároveň tato metoda může výrazně zjednodušit a zlevnit přípravu optických komponent, kdy je často nutná přesná kontrola optických vlastností. Takto připravené tenké vrstvy je rovněž možné strukturovat ať už pomocí litografie (VIS, UV nebo elektronové) nebo metodou hot-embossing, což bude předmětem dalšího výzkumu.

6. Citovaná literatura

1. **Musgraves, J.D.; Hu, J.; a Calvez, L.** *Springer Handbook of Glass*. Springer, **2019**. ISBN 331993726X.
2. **Frerichs, R.** New Optical Glasses with Good Transparency in the Infrared. *J. Opt. Soc. Am.* **1953**, Sv. 43, 12, 1153-1157.
3. **Ovshinsky, R.** Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, Sv. 21, 20, 1450-1453.
4. **Ikhmayies, S.J.** *Advances in Glass Research*. místo neznámé : Springer, 2023. ISBN 3031202651.
5. **Tanaka, K.; Shimakawa, K.** *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. New York : Springer Science+Business Media, **2011**. ISBN 978-1-4419-9509-4.
6. **Borisova, Z. U.** *Glassy Semiconductors*. New York : Plenum Press, **1981**. ISBN 0-306-40609-8.
7. **Yamane, M.; Asahara, Y.** *Glasses for photonics*. Cambridge : Cambridge University Press, **2000**. ISBN 9780511541308.
8. **Mott, N. F.; Davis, E. A.** *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. New York : Oxford University Press, **1979**. ISBN 9780199645336.
9. **Feltz, A.** *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. Weinheim : Wiley, **1993**. ISBN 3527284214.
10. **Kratochvíl B.; Švorčík V.; Vojtěch D.** *Úvod do studia materiálu*. Praha : Vydavatelství VŠCHT Praha, **2005**. ISBN 80-7080-568-4.
11. **Mošner, P.** Přednášky předmětu Skelné materiály. Pardubice : Univerzita Pradubice, **2020**.
12. **Adam, J.-L.; Zhang, X.** *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*. místo neznámé : Woodhead Publishing, **2013**. ISBN 0857093452.
13. **Calvez, L.** Chalcogenide glasses and glass-ceramics: Transparent materials in the infrared for dual applications. *C. R. Physique*. 5-6, **2017**, Sv. 18, 314-322.
14. **Saffarini, G.** Glass transition temperature and molar volume versus average coordination number in $\text{Ge}_{100-x}\text{S}_x$ bulk glasses. *Appl. Phys. A*. **1994**, Sv. 59, 385-388.
15. **Fanderlík, I.** *Optické vlastnosti skel*. Praha : SNTL - Nakladatelsví technické literatury, **1979**.

16. **Hecht, E.** *Optics*. místo neznámé : Pearson Education Limited, **2017**. ISBN 1-292-09693-4.
17. **Švancara, I.** Přednášky z předmětu Instrumentální metody analýzy. Pardubice : Univerzita Pardubice, **2019**.
18. **Fox, M.** *Optical Properties of Solids*. Oxford : Oxford University Press, **2010**. ISBN 9780199573370.
19. **Kasap, S.O.** *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*. Harlow : Pearson Education Limited, **2013**. ISBN 978-0-13-215149-8.
20. **Wemple, S. H.; DiDomenico, M.** Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials. *Phys. Rev. B*. **1973**, Vol. 3, 4, 1338.
21. **Tarábek P.; Červinková P. a kolektiv.** *Odmaturuj z fyziky*. Brno : Didaktis, **2006**.
22. **Klikorka, J.; Hájek, B.; Votinský, J.** *Obecná a anorganická chemie*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, **1989**.
23. **J. Tauc.** Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mater. Res. Bull.* **1970**, Vol. 5, 8, 721-729.
24. **Swanepoel, R.** Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E. Sci. Instrum.* **1983**, Vol. 16, 12, 1214.
25. **J. Orava; T. Kohoutek; T. Wagner.** Deposition techniques for chalcogenide thin films. Xianghua Zhang Jean-Luc Adam. *Chalcogenide Glasses*. s.l. : Woodhead Publishing, **2014**, 265-309.
26. **Mattox, D.M.** *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. místo neznámé : Elsevier, **2000**. ISBN 9780815520382.
27. **Ashfold, M.N.R.; Claeysens, F.; Fuge, G.M.; Henley, S.J.** Pulsed laser ablation and deposition of thin films. *Chemical Society Review*. 1, **2004**, Sv. 33, 23-31.
28. **Semaltianos, N.G.** Nanoparticles by Laser Ablation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010, Sv. 35, 2, 105-124.
29. **Hornyak, G.L.; Moore, J.M.; Tibbals, H.F.; Dutta, J.** *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*. Boca Raton : CRC Press, **2008**. ISBN 9780429141515.
30. **Sankapal, B.R.; Ennaoui, A.; Gupta, R.B.; Lokhande, C.D.** *Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition*. Singapore : Springer Nature, **2023**. ISBN 978-981-99-0960-5.
31. **Chaudhary, K.T.** Thin Film Deposition: Solution Based Approach. [autor knihy] A.E. Ares. *Thin Films*. Rijeka : IntechOpen, **2021**.

32. **Chen, L.; Ru, C.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Wang, H.; Hu, X.; Li, G.** Progress in Electrohydrodynamic Atomization Preparation of Energetic Materials with Controlled Microstructures. *Molecules*. **2022**, Sv. 27, 7, 2374.
33. **Mustafa, H.A.; D.A., Jameel.** Modeling and the main stages of spin coating process: A review. *The Journal of Applied Science and Technology Trends*. **2021**, Sv. 2, 2, 119-123.
34. **Šlang, S.** *Depozice a charakterizace tenkých vrstev sulfidových chalkogenidových skel připravených metodou spin-coating*. Disertační práce, Univerzita Pardubice, **2017**.
35. **Dutta, N.S.; C.B., Arnold.** Scalable solution processing of amorphous and crystalline chalcogenide films. *Trends in Chemistry*. **2021**, Sv. 3, 7, 535-546.
36. **Chern, C.G.; Lauks, I.** Spin-coated amorphous chalcogenide films. *Journal of Applied Physics*. **1982**, Sv. 53, 6979-6982.
37. **Chern, G.C.; Lauks, I.** Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties. *Journal of Applied Physics*. **1983**, Sv. 54, 4596-4601.
38. **Chern, G.C.; Lauks, I.** Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization. *Journal of Applied Physics*. **1983**, Sv. 54, 2701-2705.
39. **Slang, S.; Palka, K.; Loghina, L.; Kovalskiy, A.; Jain, H.; Vlcek, M.** Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2015**, Sv. 426, 125-131.
40. **Kohoutek, T.; Wagner, T.; Frumar, M.; Chrissanthopoulos, A.; Kostadinova, O.; Yannopoulos, S.N.** Effect of cluster size of chalcogenide glass nanocolloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films. *Journal of Applied Physics*. **2008**, Sv. 103, 063511.
41. **Dutta, N.S.; Arnold, C.B.** Concentration dependence of As₂S₃ chalcogenide glass cluster size in amine solution. *RSC Advances*. **2018**, Sv. 8, 35819-35823.
42. **Slang, S.; Janicek, P.; Palka, K.; Vlcek, M.** Structure and properties of spin-coated Ge₂₅S₇₅ chalcogenide thin films. *Optical Materials Express*. **2016**, Sv. 6, 6, 1973-1985.
43. **Waldmann, M.; Musgraves, J.D.; Richardson, K.; Arnold, C.B.** Structural properties of solution processed Ge₂₃Sb₇S₇₀ glass materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, Sv. 22, 17848-17852.
44. **Pantano, C.G.; Guiton, T.A.** Sol-to-gel and gel-to-glass transitions in the As₂S₃-amine system. *Chem. Mater.* **1989**, Vol. 1, 5, 558-563.

45. **Zou, Y.; Lin, H.; Ogbuu, O.; Li, L.; Danto, S.; Novak, S.; Novak, J.; Musgraves, J.D.; Richardson, K.; Hu, J.** Effect of annealing conditions on the physio-chemical properties of spin-coated As₂Se₃ chalcogenide glass films. *Optical Materials Express*. **2012**, Sv. 2, 12, 1723-1732.
46. **Ferris, N.S.; Lelental, M.** A vibrational spectroscopic study of metal chalcogenide spin-on-glasses. *Materials Research Bulletin*. **1988**, Sv. 23, 5, 653-661.
47. **Webber, D.H.; R.L., Brutchey.** Alkahest for V₂VI₃ Chalcogenides: Dissolution of Nine Bulk Semiconductors in a Diamine-Dithiol Solvent Mixture. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, Sv. 135, 42, 15722–15725.
48. **McCarthy, C.L.; Brutchey, R.L.** Solution processing of chalcogenide materials using thiol–amine “alkahest” solvent systems. *Chemical Communications*. **2017**, Sv. 53, 4888-4902.
49. **Slang, S.; Palka, K.; Janicek, P; Grinco, M.; Vlcek, M.** Solution processed As₃₀Se₇₀ chalcogenide glass thin films with specular optical quality: multi-component solvent approach. *Optical Materials Express*. **2018**, Sv. 8, 4, 948-959.
50. **Slang, S.; Palka, K.; Jancalek, J.; Kurka, M; Vlcek, M.** Deposition and characterization of solution processed Se-rich Ge-Se thin films with specular optical quality using multi-component solvent approach. *Optical Materials Express*. **2020**, Sv. 10, 11, 2973-2986.
51. **Slang, S.; Kurka, M.; Jancalek, J.; Rodríguez-Pereira, J.; Chylli, M.; Houdek, J.; Jemelka, J.; Svoboda, R.; Bartak, J.; Palka, K.; Vlcek, M.** Surface analysis, oxidation resistance, and embossing of Ge-based solution-processed thin films as materials for high refractive index optical elements. *Applied Surface Science*. **2024**, Sv. 672, 160744.
52. **Jancalek, J.; Slang, S.; Jemelka, J.; Simpson, P.; Kurka, M.; Houdek, J.; Palka, K.; Vlcek, M.** The advantages of methanol-amine solvent mixtures in solution processing of Ge-Sb-S chalcogenide glass thin films. *Materials Chemistry and Physics*. **2024**, Sv. 313, 128792.
53. **Palka, K.; Slang, S.; Jancalek, J.; Vlcek, M.** Modification of solution processed thin chalcogenide films composition by source solution doping. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019, Sv. 517, 76-82.
54. **Novak, S.; Scarpantonio, L.; Novak, J.; Dai Prè, M.; Martucci, A.; Musgraves, J.D.; McClenaghan, N.D.; Richardson, K.** Incorporation of luminescent CdSe/ZnS

- core-shell quantum dots and PbS quantum dots into solution-derived chalcogenide glass films. *Optical Materials Express*. **2013**, Sv. 3, 6, 729-738.
55. **Jancalek, J.; Slang, S.; Kurka, M.; Palka, K.; Vlcek, M.** Preparation of quaternary solution processed chalcogenide thin films using mixtures of separate As₄₀S₆₀ and Ge₂₀Sb₅S₇₅ glass solutions. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, *564*, 120833.
 56. **Loghina, L.; Palka, K.; Buzek, J.; Slang, S.; Vlcek, M.** Selective wet etching of amorphous As₂Se₃ thin films. *J. Non-Cryst. Solids* **2015**, *430*, 21–24.
 57. **Jemelka, J.** Depozice a charakterizace tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-Se. Pardubice : Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, 2019.
 58. **Palka, K.; Slang, S.; Buzek, J.; Vlcek, M.** Selective etching of spin-coated and thermally evaporated As₃₀S₄₅Se₂₅ thin films. *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *447*, 104–109.
 59. **Azhniuk, M.; Dzhagan, V.M.; Solomenko, D.; Lopushansky, V.V.; Loya, V.Y.; Kryshenik, V.M.; Voynarovych, I.M.; Gomonnai, A.V.; Zahn, D.R.T.** Raman study of photoinduced crystallization of SnS₂ in As₂S₃-based nanocomposites. *J. Raman Spectrosc.* **2021**, *52*(4), 821–832.
 60. **Ward, A.T.** Raman spectrum of vitreous As₂S₃. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4133–4139.
 61. **Pisarcik, M.; Koudelka, L.** Raman spectra and structure of Ge-As-S glasses in the S-rich region. *Mater. Chem.* **1982**, *7*, 499–508.
 62. **Iovu, M.S.; Kamitsos, E.I.; Varsamis, C.P.E.; Boolchand, P.; Popescu, M.** Raman spectra of As-Se glasses doped with metals. *Chalcogenide Lett.* **2005**, *2*(3), 21–25.
 63. **Kovanda, V.; Vlcek, M.; Jain, H.** Structure of As-Se and As-P-Se glasses studied by Raman spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *326–327*, 88–92.
 64. **Han, X.; Tao, H.; Pan, R.; Lang, Y.; Shang, C.; Xing, X.; Tu, Q.; Zhao, X.** Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Phys. Procedia* **2013**, *48*, 59–64.
 65. **Daly, F.P.; Brown, C.W.** Raman spectroscopy of sulfur, sulfur-selenium, and sulfur-arsenic mixtures. *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 1859–1861.
 66. **Wang, C.; Chen, H.; Dong, W.; Ge, J.; Lu, W.; Wu, X.; Guo, L.; Chen, L.** Sulfur-amine chemistry-based synthesis of multi-walled carbon nanotube-sulfur composites for high performance Li-S batteries. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1202–1204.
 67. **Nagata, K.; Ishikawa, T.; Miyamoto, Y.** Molecular species in orthorhombic selenium. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 1171–1173.

68. **Yang, B.; Xue, D.-J.; Leng, M.; Zhong, J.; Wang, L.; Song, H.; Zhou, Y.; Tang, J.** Hydrazine solution processed Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ films: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10978.
69. **Li, I.L.; Ruan, S.C.; Li, Z.M.; Zhai, J.P.; Tang, Z.K.** Resonant Raman study of confined Se single helix and Se_8 rings. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 071902.
70. **Khan, H.; Dwivedi, P.K.; Islam, S.; Husain, M.; Zulfaquar, M.** Solution processing of chalcogenide glasses: A facile path towards functional integration. *Opt. Mater.* **2021**, *119*, 111332.
71. **Jemelka, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Jancalek, J.; Palka, K.; Vlcek, M.** Optical and chemical properties of As–Se and As–S–Se solution processed thin films prepared via $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ source solution modification. *Mater. Adv.* **2024**, *5*, 1147–1159.
72. **Lin, F.-Y.; Gulbiten, O.; Yang, Z.; Calvez, L.; Lucas, P.** Mechanism of photostructural changes in mixed-chalcogen As–S–Se glasses investigated by Raman spectroscopy *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 045404.
73. **Yannopoulos, S.N.** Structure and photoinduced effects in elemental chalcogens: A review on Raman scattering. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, *31*, 7565–7595.
74. **Stronski, A.; Revutska, L.; Meshalkin, A.; Paiuk, O.; Achimova, E.; Korchovyi, A.; Shportko, K.; Gudymenko, O.; Prisacar, A.; Gubanova, A.; Triduh, G.** Structural properties of Ag–As–S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording. *Opt. Mater.* **2019**, *94*, 393–397.
75. **Tassava, J.; Todorov, R.; Petkov, K.** Photoinduced changes in As_2S_3 thin films. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2009**, *11*(9), 1257–1260.
76. **Aly, K.A.; Hegazy, H.H.; Dahshan, A.; Shaaban, Kh.S.; Saddeek, Y.; Alharbi, S.R.; Ali, A.M.; Amin, S.A.** Structural and optical properties of Ge–Se–Te chalcogenide glasses. *Appl. Phys. A* **2018**, *124*, 868.
77. **Webber, D.H.; Buckley, J.J.; Antunez, P.D.; Brutchey, R.L.** Facile dissolution of selenium and tellurium in a thiol–amine solvent mixture under ambient conditions. *Chem. Sci.* **2014**, *5*(6), 2498–2502.
78. **Kovalskiy, A.; Vlček, M.; Pálka, K.; Golovchak, R.; Jain, H.** Wavelength dependence of photostructural transformations in As_2S_3 thin films. *Phys. Procedia* **2013**, *44*, 75–81.
79. **Tasseva, J.; Lozanova, V.; Todorov, R.; Petkov, K.** Optical characterization of Ag/As–S–Se thin films. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2007**, *9*(10), 3119–3124.

80. Kohoutek, T.; Wagner, T.; Orava, J.; Krbal, M.; Fejfar, A.; Mates, T.; Kasap, S.O.; Frumar, M. Surface morphology of spin-coated As–S–Se chalcogenide thin films. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, 353(13), 1437–1440.
81. Palka, K.; Jancalek, J.; Slang, S.; Grinco, M.; Vlcek, M. Comparison of optical and chemical properties of thermally evaporated and spin-coated chalcogenide As–S thin films targeting electron beam lithography applications. *J. Non-Cryst. Solids* **2019**, 508, 7–14.
82. Nemeč, P.; Jedelsky, J.; Frumar, M.; Stabl, M.; Cernosek, Z. Structure, optical properties and their photo-induced changes in As_xSe_{100-x} ($x = 50, 57.1, 60$) amorphous thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **2005**, 484(1–2), 140–145.
83. Shportko, K.; Revutskaya, L.; Paiuk, O.; Baran, J.; Stronski, A.; Gubanov, A.; Venger, E. Compositional dependencies in the vibrational properties of amorphous GeAs–Se and Ge–Sb–Te chalcogenide alloys studied by Raman spectroscopy. *Opt. Mater.* **2017**, 73, 489–496.
84. Palka, K.; Vlcek, M.; Mistrik, J. Study of $As_{50}Se_{50}$ thin film photodarkening induced by multiple wavelength beams. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **2011**, 13 (11-12), 1510–1513.
85. Jančálek, J. *Depozice a charakterizace amorfních chalkogenidových vrstev připravených z roztoků skel*, Disertační práce, , Univerzita Pardubice, 2023.
86. Jemelka, J.; Jancalek, J.; Slang, S.; Kurka, M.; Palka, K.; Vlcek, M. Structuring of solution processed and thermally evaporated $As_{33}S_{67}$ thin films by soft stamp hot embossing method. *J. Non-Cryst. Solids* **2021**, 559, 120674.

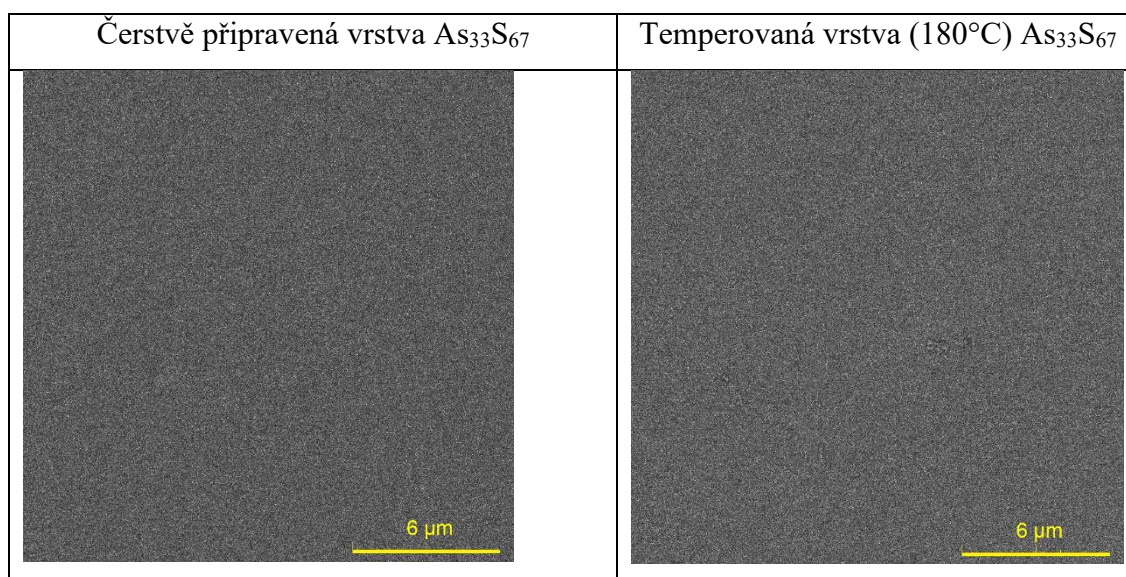
7. Přílohy

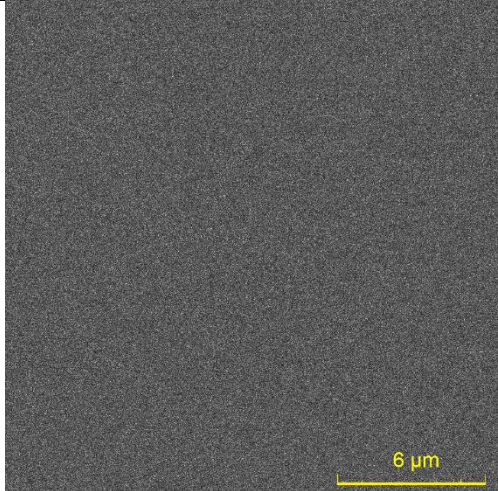
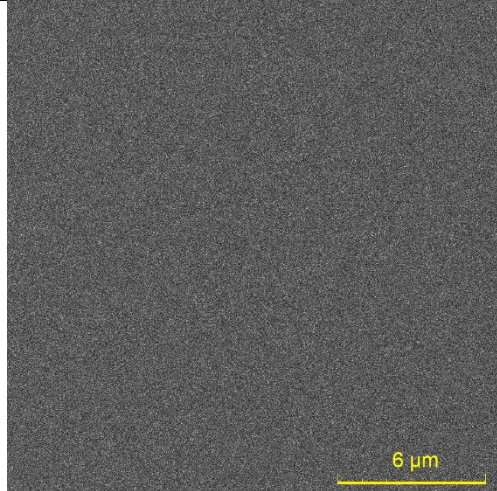
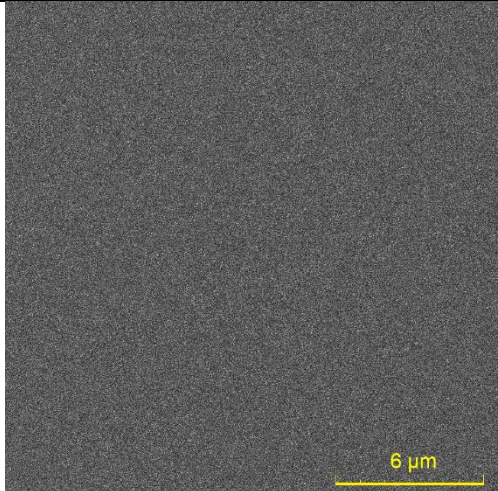
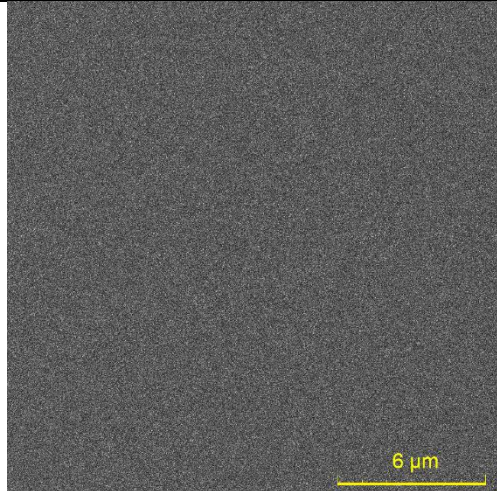
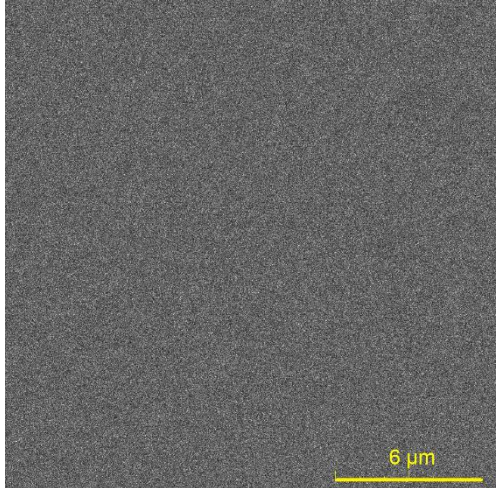
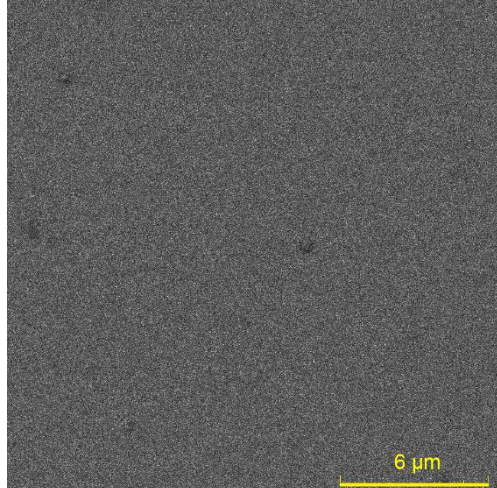
Tabulka P1 – Naměřená složení tenkých vrstev skel systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$, připravených z objemových skel (norm) a metodou míchaní (mix)

As₃₃S₆₇	As	S	Se
Teorie	33,0	67,0	-
Čerstvě přip. (100°C)	31,6 ± 0,2	68,4 ± 0,2	-
T - 120°C	31,8 ± 0,1	68,2 ± 0,1	-
T - 140°C	32,4 ± 0,2	67,6 ± 0,2	-
T - 160°C	32,8 ± 0,2	67,2 ± 0,2	-
T - 180°C	33,5 ± 0,2	66,5 ± 0,2	-
As₃₃S₅₁Se₁₇ (norm.)	As	S	Se
Teorie	33,0	50,25	16,75
Čerstvě přip. (100°C)	31,4 ± 0,2	51,7 ± 0,3	16,9 ± 0,2
T - 120°C	31,7 ± 0,2	51,4 ± 0,3	16,9 ± 0,2
T - 140°C	32,3 ± 0,1	50,3 ± 0,2	17,4 ± 0,1
T - 160°C	32,7 ± 0,2	49,4 ± 0,3	17,9 ± 0,1
T - 180°C	33,1 ± 0,0	49,0 ± 0,2	18,0 ± 0,2
As₃₃S₃₃Se₃₃ (norm.)	As	S	Se
Teorie	33,0	33,5	33,5
Čerstvě přip. (100°C)	31,7 ± 0,2	34,2 ± 0,2	34,1 ± 0,2
T - 120°C	31,8 ± 0,2	34,2 ± 0,3	34,0 ± 0,2
T - 140°C	31,9 ± 0,2	33,5 ± 0,3	34,6 ± 0,1
T - 160°C	32,1 ± 0,1	32,8 ± 0,1	35,1 ± 0,1
T - 180°C	32,5 ± 0,1	32,3 ± 0,2	35,2 ± 0,2
As₃₃S₁₇Se₅₁ (norm.)	As	S	Se
Teorie	33,0	16,75	50,25
Čerstvě přip. (100°C)	32,4 ± 0,1	15,8 ± 0,4	51,7 ± 0,3
T - 120°C	32,4 ± 0,3	15,7 ± 0,3	52,0 ± 0,2
T - 140°C	32,2 ± 0,3	15,7 ± 0,5	52,1 ± 0,3
T - 160°C	32,7 ± 0,2	14,6 ± 0,3	52,8 ± 0,2
T - 180°C	32,6 ± 0,2	14,8 ± 0,3	52,6 ± 0,2
As₃₃Se₆₇	As	S	Se
Teorie	33,0	-	67,0
Čerstvě přip. (100°C)	32,0 ± 0,1	-	68,0 ± 0,1
T - 120°C	32,1 ± 0,1	-	67,9 ± 0,1
T - 140°C	32,0 ± 0,1	-	68,0 ± 0,1
T - 160°C	32,1 ± 0,1	-	67,9 ± 0,1
T - 180°C	32,4 ± 0,1	-	67,6 ± 0,1

As₃₃S₅₁Se₁₇ (mix.)	As	S	Se
Teorie	33,0	50,25	16,75
Čerstvě přip. (100°C)	31,4 ± 0,2	52,0 ± 0,3	16,6 ± 0,1
T - 120°C	31,8 ± 0,2	51,4 ± 0,3	16,8 ± 0,1
T - 140°C	32,0 ± 0,1	51,1 ± 0,2	17,0 ± 0,1
T - 160°C	32,1 ± 0,1	50,7 ± 0,2	17,2 ± 0,2
T - 180°C	32,6 ± 0,1	50,1 ± 0,2	17,3 ± 0,1
As₃₃S₃₃Se₃₃ (mix.)	As	S	Se
Teorie	33,0	33,5	33,5
Čerstvě přip. (100°C)	31,4 ± 0,2	34,2 ± 0,2	34,4 ± 0,1
T - 120°C	31,7 ± 0,2	34,2 ± 0,3	34,3 ± 0,2
T - 140°C	31,7 ± 0,2	33,5 ± 0,3	35,1 ± 0,1
T - 160°C	31,9 ± 0,1	32,8 ± 0,1	35,5 ± 0,1
T - 180°C	32,3 ± 0,1	32,3 ± 0,2	35,5 ± 0,2
As₃₃S₁₇Se₅₁ (mix.)	As	S	Se
Teorie	33,0	16,75	50,25
Čerstvě přip. (100°C)	31,8 ± 0,1	15,3 ± 0,2	52,8 ± 0,2
T - 120°C	32,0 ± 0,1	15,3 ± 0,2	52,7 ± 0,2
T - 140°C	32,0 ± 0,1	15,0 ± 0,2	53,0 ± 0,2
T - 160°C	32,1 ± 0,2	14,2 ± 0,3	53,7 ± 0,3
T - 180°C	32,3 ± 0,1	13,9 ± 0,2	53,8 ± 0,1

Obrázek P1 –SEM snímky připravených tenkých vrstev skel systému As₃₃S_{67-x}Se_x, připravených z objemových skel (norm) a metodou míchaní (mix).



<p>Čerstvě připravená vrstva As₃₃S₃₃Se₃₃ (norm)</p>	<p>Temperovaná vrstva (180°C) As₃₃S₃₃Se₃₃ (norm)</p>
	
<p>Čerstvě připravená vrstva As₃₃S₃₃Se₃₃ (mix)</p>	<p>Temperovaná vrstva (180°C) As₃₃S₃₃Se₃₃ (mix.)</p>
	
<p>Čerstvě připravená vrstva As₃₃Se₆₇</p>	<p>Temperovaná vrstva (180°C) As₃₃Se₆₇</p>
	

Tabulka P2 – Tloušťka, index lomu a optická šířka zakázaného pásu připravených tenkých vrstev skel systému $As_{33}S_{67-x}Se_x$, připravených z objemových skel (norm) a metodou míchaní (mix)

As₃₃S₆₇	Tloušťka (nm)	$n_{1550\text{ nm}}$	E_g^{opt} (eV)
Čerstvě přip. (100°C)	194,7 ± 1,5	2,25 ± 0,02	2,26 ± 0,01
T - 120°C	185,1 ± 3,5	2,26 ± 0,01	2,24 ± 0,01
T - 140°C	175,2 ± 3,1	2,29 ± 0,01	2,14 ± 0,03
T - 160°C	158,5 ± 0,3	2,35 ± 0,01	2,18 ± 0,01
T - 180°C	144,4 ± 1,1	2,36 ± 0,01	2,20 ± 0,01
As₃₃S₅₁Se₁₇ (norm.)	Tloušťka (nm)	$n_{1550\text{ nm}}$	E_g^{opt} (eV)
Čerstvě přip. (100°C)	222,1 ± 0,8	2,33 ± 0,01	2,09 ± 0,01
T - 120°C	218,5 ± 1,7	2,34 ± 0,01	2,08 ± 0,01
T - 140°C	204,2 ± 2,9	2,38 ± 0,02	2,08 ± 0,01
T - 160°C	189,6 ± 2,3	2,41 ± 0,01	2,08 ± 0,01
T - 180°C	177,7 ± 0,5	2,45 ± 0,01	2,09 ± 0,01
As₃₃S₃₃Se₃₃ (norm.)	Tloušťka (nm)	$n_{1550\text{ nm}}$	E_g^{opt} (eV)
Čerstvě přip. (100°C)	232,6 ± 2,2	2,40 ± 0,01	1,90 ± 0,01
T - 120°C	224,7 ± 1,1	2,41 ± 0,01	1,91 ± 0,01
T - 140°C	211,7 ± 1,7	2,47 ± 0,01	1,90 ± 0,01
T - 160°C	201,2 ± 2,4	2,50 ± 0,02	1,90 ± 0,01
T - 180°C	188,6 ± 0,9	2,53 ± 0,01	1,90 ± 0,01
As₃₃S₁₇Se₅₁ (norm.)	Tloušťka (nm)	$n_{1550\text{ nm}}$	E_g^{opt} (eV)
Čerstvě přip. (100°C)	190,3 ± 4,1	2,48 ± 0,01	1,69 ± 0,01
T - 120°C	179,1 ± 1,4	2,51 ± 0,01	1,69 ± 0,01
T - 140°C	166,8 ± 3,3	2,58 ± 0,01	1,68 ± 0,01
T - 160°C	165,7 ± 1,8	2,60 ± 0,01	1,70 ± 0,01
T - 180°C	155,4 ± 0,6	2,64 ± 0,02	1,70 ± 0,01
As₃₃Se₆₇	Tloušťka (nm)	$n_{1550\text{ nm}}$	E_g^{opt} (eV)
Čerstvě přip. (100°C)	215,3 ± 1,9	2,59 ± 0,01	1,63 ± 0,01
T - 120°C	208,7 ± 2,2	2,63 ± 0,01	1,63 ± 0,01
T - 140°C	198,0 ± 1,4	2,67 ± 0,02	1,62 ± 0,01
T - 160°C	190,1 ± 2,0	2,71 ± 0,02	1,62 ± 0,01
T - 180°C	184,6 ± 3,2	2,74 ± 0,02	1,59 ± 0,02
As₃₃S₅₁Se₁₇ (mix.)	Tloušťka (nm)	$n_{1550\text{ nm}}$	E_g^{opt} (eV)
Čerstvě přip. (100°C)	219,9 ± 1,3	2,28 ± 0,01	2,09 ± 0,01
T - 120°C	211,4 ± 0,9	2,31 ± 0,01	2,08 ± 0,01
T - 140°C	196,7 ± 3,3	2,37 ± 0,02	2,07 ± 0,01
T - 160°C	183,6 ± 3,1	2,39 ± 0,03	2,07 ± 0,01
T - 180°C	167,0 ± 0,4	2,44 ± 0,01	2,07 ± 0,01

As₃₃S₃₃Se₃₃ (mix.)	Tloušťka (nm)	<i>n</i>_{1550 nm}	<i>E_g^{opt}</i> (eV)
Čerstvě příp. (100°C)	224,8 ± 2,3	2,40 ± 0,01	1,90 ± 0,01
T - 120°C	217,1 ± 4,7	2,42 ± 0,01	1,90 ± 0,01
T - 140°C	206,3 ± 1,9	2,48 ± 0,02	1,89 ± 0,01
T - 160°C	196,0 ± 1,2	2,51 ± 0,01	1,90 ± 0,01
T - 180°C	185,5 ± 1,3	2,55 ± 0,01	1,90 ± 0,01
As₃₃S₁₇Se₅₁ (mix.)	Tloušťka (nm)	<i>n</i>_{1550 nm}	<i>E_g^{opt}</i> (eV)
Čerstvě příp. (100°C)	222,1 ± 2,8	2,51 ± 0,01	1,72 ± 0,01
T - 120°C	220,5 ± 1,0	2,53 ± 0,01	1,74 ± 0,01
T - 140°C	209,7 ± 1,2	2,57 ± 0,01	1,72 ± 0,02
T - 160°C	201,4 ± 0,8	2,60 ± 0,01	1,72 ± 0,01
T - 180°C	190,6 ± 1,9	2,65 ± 0,02	1,72 ± 0,02

Tabulka P3 – Tloušťka a optické parametry tenkých vrstev As₄₀S₆₀ a tenkých vrstev skel systému As-S-Se připravených z roztoků As₄₀S₆₀ a amorfního Se v EDA a v BA.

d (nm)	As ₄₀ S ₆₀ z BA	As ₃₆ S ₅₄ Se ₁₀ z BA	As ₃₂ S ₄₈ Se ₂₀ z BA	As ₂₈ S ₄₂ Se ₃₀ z BA
Čerstvě příp.	235,6 ± 10,1	290,8 ± 3,6	234,2 ± 5	207,4 ± 7,6
T – 90 °C	217,8 ± 9,5	260,9 ± 5,2	204,5 ± 5,7	156,2 ± 1,5
T – 120 °C	204,1 ± 6,9	208,4 ± 2,2	171,4 ± 18,1	148,8 ± 0,9
T – 150 °C	199,5 ± 10,4	179,2 ± 8,4	156,3 ± 4,7	133,1 ± 3,5
T – 180 °C	171,1 ± 14,8	166,1 ± 13,7	133,8 ± 1,2	121,1 ± 3,6

d (nm)	As ₄₀ S ₆₀ z EDA	As ₃₆ S ₅₄ Se ₁₀ z EDA	As ₃₂ S ₄₈ Se ₂₀ z EDA	As ₂₈ S ₄₂ Se ₃₀ z EDA
Čerstvě příp.	284,9 ± 3,4	286,9 ± 5,5	283,5 ± 5,3	245,8 ± 1,7
T – 90 °C	266,9 ± 4,0	258,5 ± 3,2	250,8 ± 1,8	221,9 ± 2,9
T – 120 °C	253,0 ± 1,9	243,6 ± 1,1	234,6 ± 1,0	205,2 ± 1,8
T – 150 °C	238,6 ± 2,6	233,0 ± 0,8	210,2 ± 0,6	181,4 ± 1,1
T – 180 °C	209,6 ± 0,9	209,0 ± 1,0	187,7 ± 1,7	163,6 ± 0,9

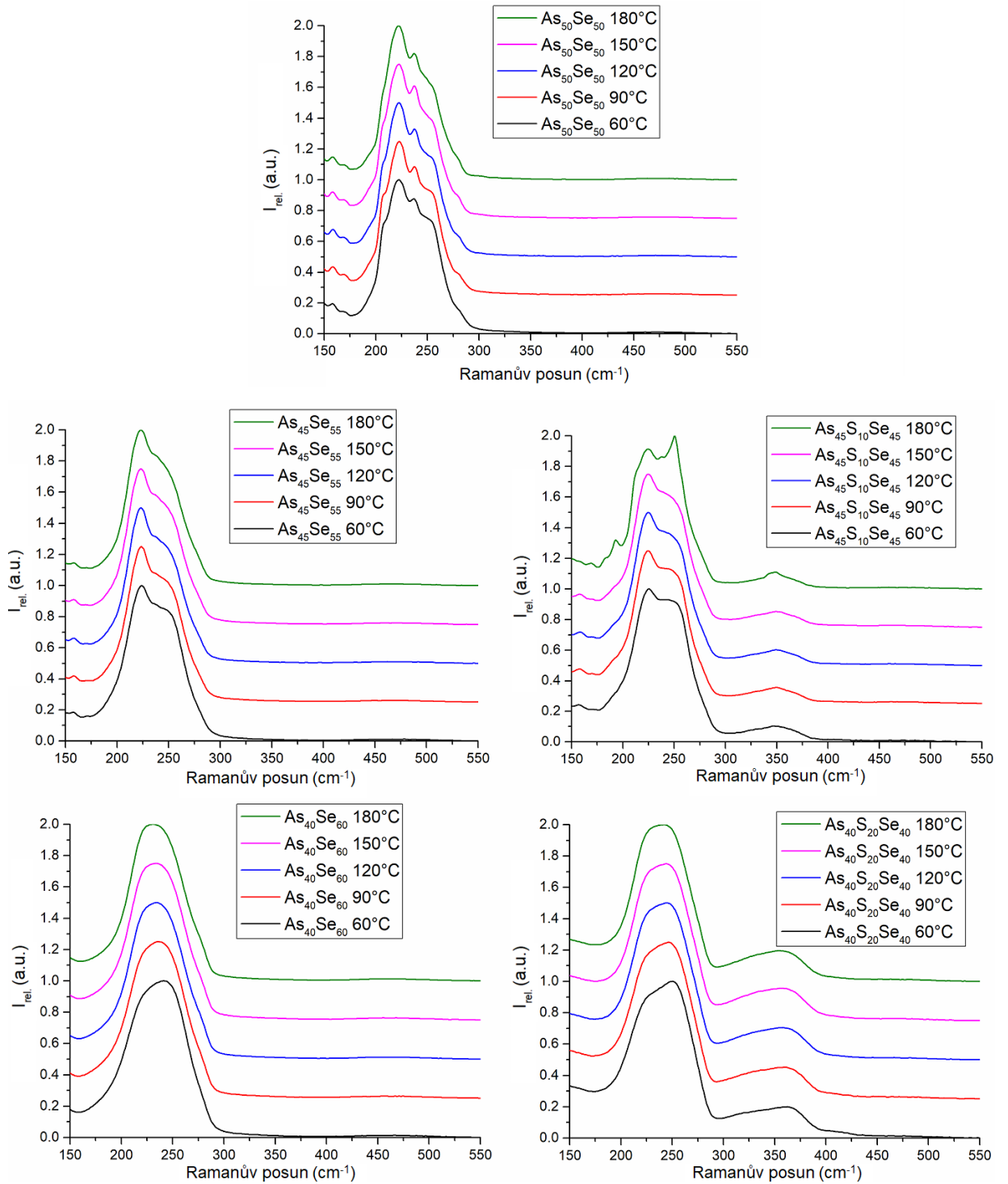
<i>n</i> _{1550 nm}	As ₄₀ S ₆₀ z EDA	As ₃₆ S ₅₄ Se ₁₀ z EDA	As ₃₂ S ₄₈ Se ₂₀ z EDA	As ₂₈ S ₄₂ Se ₃₀ z EDA
Čerstvě příp.	2,23 ± 0,00	2,22 ± 0,02	2,24 ± 0,01	2,26 ± 0,01
T – 90 °C	2,26 ± 0,02	2,29 ± 0,02	2,32 ± 0,02	2,32 ± 0,01
T – 120 °C	2,31 ± 0,02	2,35 ± 0,00	2,37 ± 0,01	2,38 ± 0,01
T – 150 °C	2,33 ± 0,02	2,36 ± 0,01	2,40 ± 0,01	2,44 ± 0,01
T – 180 °C	2,34 ± 0,00	2,43 ± 0,01	2,46 ± 0,01	2,50 ± 0,01

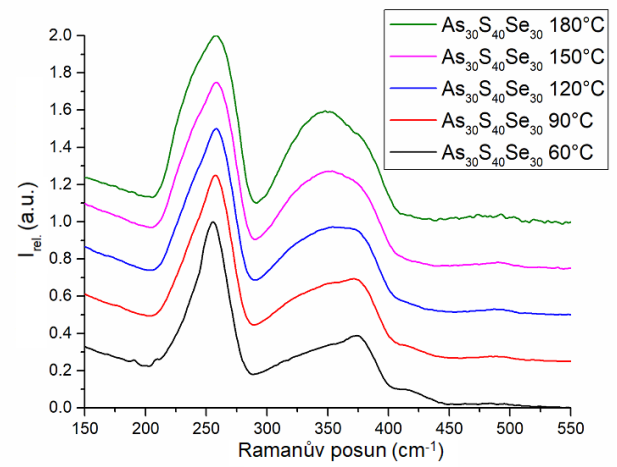
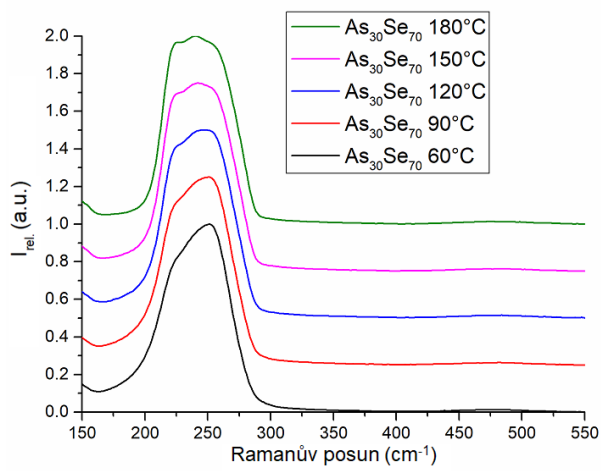
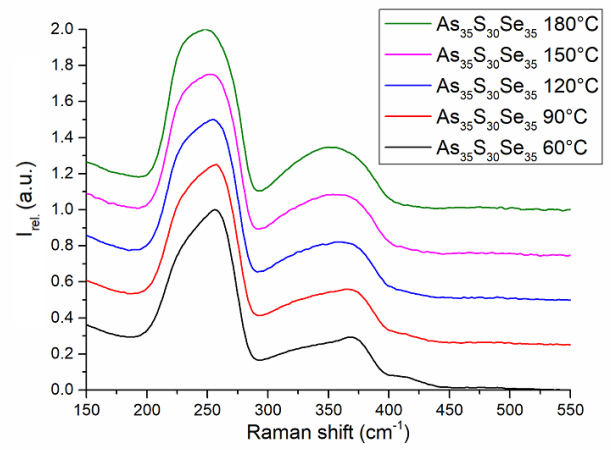
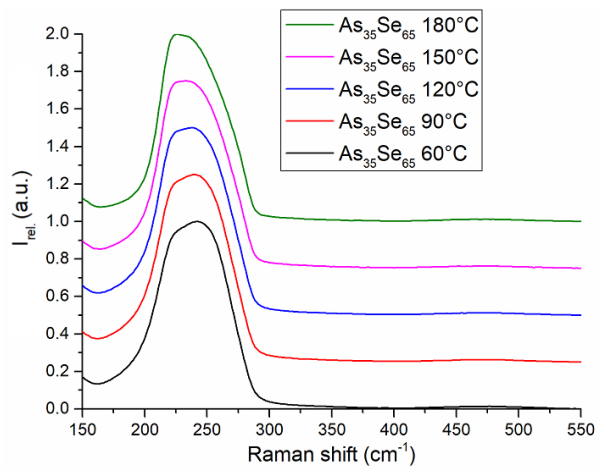
E_g^{opt} [eV]	As ₄₀ S ₆₀ z EDA	As ₃₆ S ₅₄ Se ₁₀ z EDA	As ₃₂ S ₄₈ Se ₂₀ z EDA	As ₂₈ S ₄₂ Se ₃₀ z EDA
Čerstvě příp.	2,30 ± 0,01	2,17 ± 0,01	2,07 ± 0,00	1,98 ± 0,02
T – 90°C	2,26 ± 0,00	2,13 ± 0,00	2,06 ± 0,00	1,99 ± 0,00
T – 120°C	2,25 ± 0,00	2,13 ± 0,01	2,06 ± 0,01	1,97 ± 0,00
T – 150°C	2,23 ± 0,00	2,13 ± 0,01	2,08 ± 0,00	1,96 ± 0,02
T – 180°C	2,25 ± 0,00	2,18 ± 0,00	2,07 ± 0,01	1,91 ± 0,02

Tabulka P4 – Složení tenkých vrstev skla As₅₀Se₅₀ a tenkých vrstev skel systémů As-Se a As-S-Se připravených z roztoků As₅₀Se₅₀ a amorfního Se případně S.

T (°C)	As (at. %)	Se (at. %)	T (°C)	As (at. %)	S (at. %)	Se (at. %)
As ₅₀ Se ₅₀						
60	48,4 ± 0,1	51,6 ± 0,1				
90	48,4 ± 0,2	51,6 ± 0,2				
120	48,5 ± 0,1	51,5 ± 0,1				
150	48,3 ± 0,1	51,7 ± 0,1				
180	47,8 ± 0,2	52,2 ± 0,2				
As ₄₅ Se ₅₅			As ₄₅ S ₁₀ Se ₄₅			
60	43,3 ± 0,1	56,7 ± 0,1	60	43,0 ± 0,2	10,9 ± 0,2	46,1 ± 0,1
90	43,3 ± 0,1	56,7 ± 0,1	90	42,9 ± 0,1	11,0 ± 0,3	46,1 ± 0,3
120	43,3 ± 0,1	56,7 ± 0,1	120	43,3 ± 0,2	10,5 ± 0,2	46,2 ± 0,1
150	43,2 ± 0,2	56,8 ± 0,2	150	43,0 ± 0,2	10,0 ± 0,2	47,0 ± 0,1
180	42,8 ± 0,2	57,2 ± 0,2	180	42,6 ± 0,4	8,2 ± 0,3	49,2 ± 0,2
As ₄₀ Se ₆₀			As ₄₀ S ₂₀ Se ₄₀			
60	38,8 ± 0,2	61,2 ± 0,2	60	38,1 ± 0,3	21,9 ± 0,4	40,0 ± 0,3
90	38,6 ± 0,2	61,4 ± 0,2	90	38,2 ± 0,3	21,6 ± 0,4	40,2 ± 0,2
120	38,5 ± 0,2	61,5 ± 0,2	120	37,9 ± 0,3	22,3 ± 0,4	39,8 ± 0,2
150	38,4 ± 0,1	61,6 ± 0,1	150	37,6 ± 0,2	22,6 ± 0,5	39,8 ± 0,3
180	38,9 ± 0,2	61,1 ± 0,2	180	38,2 ± 0,2	19,6 ± 0,3	42,2 ± 0,2
As ₃₅ Se ₆₅			As ₃₅ S ₃₀ Se ₃₅			
60	33,8 ± 0,1	66,2 ± 0,1	60	33,2 ± 0,1	32,1 ± 0,2	34,7 ± 0,1
90	34,1 ± 0,2	65,9 ± 0,2	90	33,3 ± 0,3	31,8 ± 0,4	34,8 ± 0,3
120	33,8 ± 0,1	66,2 ± 0,1	120	33,4 ± 0,2	31,6 ± 0,3	35,1 ± 0,1
150	33,9 ± 0,1	66,1 ± 0,1	150	33,4 ± 0,2	30,4 ± 0,4	36,2 ± 0,2
180	34,2 ± 0,3	65,8 ± 0,3	180	34,1 ± 0,1	28,3 ± 0,2	37,6 ± 0,2
As ₃₀ Se ₇₀			As ₃₀ S ₄₀ Se ₃₀			
60	29 ± 0,1	71,0 ± 0,1	60	28,7 ± 0,3	42,4 ± 0,6	28,8 ± 0,4
90	28,9 ± 0,1	71,1 ± 0,1	90	28,8 ± 0,1	42,2 ± 0,2	29,0 ± 0,2
120	28,9 ± 0,1	71,1 ± 0,1	120	28,9 ± 0,2	41,2 ± 0,5	29,9 ± 0,3
150	29,0 ± 0,2	71,0 ± 0,2	150	28,5 ± 0,2	38,4 ± 0,3	33,1 ± 0,2
180	29,4 ± 0,2	70,6 ± 0,2	180	29,5 ± 0,2	38,9 ± 0,2	31,6 ± 0,1

Obrázek P2 – Ramanova spektra čerstvě připravených a temperovaných tenkých vrstev skla $As_{50}Se_{50}$ a vrstev skel systémů $As-Se$ a $As-S-Se$ připravených z roztoků $As_{50}Se_{50}$ a amorfního Se případně S .





8. Publikační činnost, konference a studijní pobyt

Články v odborných impaktovaných časopisech týkající se prezentované práce

- **Jemelka, J.; Palka, K.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Vlcek, M.**, *Preparation of solution-processed thin films of As-S-Se system from As₄₀S₆₀ solution modified by amorphous selenium* J. Non-Cryst. Solids. (Q2), **2023**, 605, 122-159.
- **Jancalek, J.; Slang, S.; Jemelka, J.; Kurka, M.; Palka, K.; Vlcek, M.**, *Preparation of ternary spin-coated thin films by mixing binary As-S and As-Se glass solutions* J. Non-Cryst. Solids: X (Q2), **2023**, 17, 100-142.
- **Jemelka, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Jancalek, J.; Palka, K.; Vlcek, M.**, *Optical and chemical properties of As-Se and As-S-Se solution processed thin films prepared via As₅₀Se₅₀ source solution modification*, Mater. Adv. (Q2), **2024**, 5, 1147-1159.

Články v odborných impaktovaných časopisech

- **Jemelka, J.; Palka, K.; Janicek, P.; Slang, S.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Vlcek, M.**, *Solution processed multi-layered thin films of Ge₂₀Sb₅S₇₅ and Ge₂₀Sb₅Se₇₅ chalcogenide glasses* Sci. Rep. (Q2), **2023**, 13, 16609.
- **Jancalek, J.; Slang, S.; Jemelka, J.; Simpson P.D., Kurka, M.; Houdek, J.; Palka, K.; Vlcek, M.** *The advantages of methanol-amine solvent mixtures in solution processing of Ge-Sb-S chalcogenide glass thin films* Mater. Chem. Phys. (Q2), **2024**, 313.
- **Slang, S.; Kurka, M.; Jancalek, J.; Rodriguez-Pereira, J.; Chylli, M.; Houdek, J.; Jemelka, J.; Svoboda, R.; Bartak, J.; Vlcek, M.; Palka, K.** *Surface analysis, oxidation resistance, and embossing of Ge-based solution-processed thin films as materials for high refractive index optical elements*, Appl. Surf. Sci. (Q1), **2024**, 672, 160744.

Mezinárodní vědecké konference

- **Jemelka, J.; Palka, K.; Janicek, P.; Slang, S.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Vlcek, M.** *Multi-layered thin films of Ge₂₀Sb₅S₇₅ and Ge₂₀Sb₅Se₇₅ chalcogenide glasses prepared from glass solutions*, 10th International Conference on Optical, Optoelectronic and

Photonic Materials and Applications (ICOOPMA 2024), Pardubice, Czech Republic
23. – 28.6.2024, str.95, ISBN 978-80-7560-521-4

- **Jemelka, J.; Palka, K.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Vlcek, M.** A novel method of solution-processed As-S-Se thin film preparation via solution mixing and modification, 15th International Conference on Solid State Chemistry (SSC 2024), Ústí and Labem, Czech Republic 8. - 13.9.2024, str.26, ISBN 978-80-7414-866-8

Domáci vědecké konference

- **Jemelka, J.; Palka, K.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Vlcek, M.** *Preparation of spin-coated As-S-Se thin films from solution of As_2S_3 doped by elemental Se*, 74th Congress of the Czech and Slovak Chemical Societies, Olomouc, Czech Republic, 4.-7.9.2022, str. 240, ISSN 2336-7210
- **Jemelka, J.; Palka, K.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Vlcek, M.** *Deposition of a solution-processed thin films of As-S-Se system, prepared from modified $As_{50}Se_{50}$ chalcogenide glass solution.*, Anorganické nekovové materiály, Prague, Czech Republic, 8. – 9.2.2023, str.4
- **Jemelka, J.; Palka, K.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Slang, S.; Vlcek, M.** Preparation and characterization of As-S-Se and As-Se thin films, prepared from modified solution of $As_{50}Se_{50}$., 75th Congress of the Czech and Slovak Chemical Societies, Vysoké Tatry, Horný Smokovec, Slovak Republic 4.- 8.9.2023, str.90, ISSN 1336-7242
- **Jemelka, J.; Palka, K.; Janicek, P.; Slang, S.; Jancalek, J.; Kurka, M.; Vlcek, M.** Solution processed multi-layered thin films of $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ and $Ge_{20}Sb_5Se_{75}$ chalcogenide glasses Anorganické nekovové materiály, Prague, Czech Republic, 7. – 8.2.2023, str.3

Studijní pobyt

- Mezinárodní stáž ve Francii na Univerzitě v Rennes (Institut chemických věd – oddělení skla a keramiky), pod vedením prof. Virginie Nazabal - (říjen 2024 – únor 2025) - příprava tenkých vrstev chalkogenidových skel pomocí vakuového napařování a syntéza targetů pro napařování.