

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

Příprava a charakterizace tenkých vrstev chalcogenidových skel složení $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$

Bakalářská práce

2025

Dominik Rubák

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Dominik Rubák**
Osobní číslo: **C22050**
Studijní program: **B0531A130016 Anorganické a bioanorganické materiály**
Téma práce: **Příprava a charakterizace tenkých vrstev chalcogenidových skel složení $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$**
Téma práce anglicky: **Deposition and characterization of chalcogenide glass thin films of $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$ composition**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši o tenkých vrstvách chalcogenidových skel systému As-Se.
2. Připravte tenké vrstvy chalcogenidového skla složení $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$.
3. Studujte vliv teploty a expozice UV/VIS zářením na strukturu, optické a chemické vlastnosti tenkých vrstev.
4. Studujte možnosti strukturování připravených tenkých vrstev metodou hot-embossing.
5. Výsledky zhodnoťte a diskutujte.

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

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího práce.

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

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2025**

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

L.S.

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

V Pardubicích dne 24. února 2025

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., 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 23. 06. 2025

Dominik Rubák v.r.

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce doc. Ing. Karlu Pálkovi Ph.D. za možnost pracovat na zajímavém tématu a trpělivost při vedení mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Jiřímu Jemelkovi za ochotu, rady a pomoc při experimentech. Děkuji projektu LM2023037, ze kterého bylo umožněno financování některých měření na Centru materiálů a nanotechnologií (CEMNAT) Univerzity Pardubice.

Nakonec bych rád poděkoval své rodině, přítelkyni a přátelům za podporu v průběhu studia.

ANOTACE

Tato bakalářská práce se zabývá studiem tenkých vrstev chalcogenidového skla složení $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$, změnou struktury, jejich optických a chemických vlastností po temperaci a expozici UV/VIS zářením a sleduje možnosti strukturování připravených tenkých vrstev metodou hot embossing.

KLÍČOVÁ SLOVA

Chalcogenidová skla, tenké vrstvy, vakuové napařování, spin-coating, hot embossing

TITLE

Deposition and characterization of chalcogenide glass thin films of $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$ composition

ANNOTATION

This thesis deals with study of chalcogenide glass thin films of composition $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$, changes in their structure, optical and chemical properties after annealing and exposure to UV/VIS light and investigates the possibilities of structuring the prepared thin films using the hot embossing method.

KEYWORDS

Chalcogenide glasses, thin films, vacuum evaporation, spin-coating, hot embossing

Obsah

0. Úvod.....	9
1. Teoretická část	10
1.1. Pevné látky.....	10
1.2. Chalkogenidová skla.....	11
1.3. Skla systému As-Se.....	11
1.4. Rozpouštění chalkogenidových skel.....	12
1.5. Metody přípravy tenkých vrstev	13
1.5.1. Vakuové napařování.....	14
1.5.2. Naprašování	15
1.5.3. Spin-coating.....	17
1.6. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev	18
1.6.1. Index lomu	19
1.6.2. Odraz a lom záření.....	19
1.6.3. Absorpce záření	21
1.6.4. Transmise materiálem.....	22
1.6.5. Interference záření	22
1.7. Fotoindukované jevy.....	23
1.7.1. Fotopolymerace	24
1.8. Hot embossing	24
2. Experimentální část.....	25
2.1. Příprava tenkých vrstev	25
2.2. Temperace a expozice UV/VIS zářením.....	26
2.3. UV-VIS-NIR spektrometrie	26
2.4. Studium složení tenkých vrstev	26
2.5. Studium struktury tenkých vrstev	26

2.6.	Kinetika leptání tenkých vrstev	27
2.7.	Hot embossing	27
2.8.	Mikroskopie atomárních sil (AFM).....	27
3.	Výsledky a diskuze	28
3.1.	UV-VIS-NIR spektrometrie	28
3.2.	Studium složení tenkých vrstev	29
3.3.	Studium struktury tenkých vrstev	30
3.4.	Kinetika leptání.....	33
3.5.	Hot embossing a AFM	35
3.6.	Povrchová drsnost (RMS).....	37
4.	Závěr	38
	Citovaná literatura.....	40

0. Úvod

Chalkogenidová skla jsou neoxidová skla na bázi chalkogenů, mezi které patří síra, selen a tellur. Tyto amorfni materiály jsou hojně studované pro svou širokou propustnost v infračervené oblasti, vysoký index lomu a častou fotocitlivost. Chalkogenidová skla mohou být připraveny mnoha způsoby, ať už ve formě objemových materiálů, tenkých vrstev anebo optických vláken. Díky jejich vlastnostem jsou využívány pro různé optické aplikace, jako jsou čočky, difrakční prvky nebo například na výrobu paměťových médií. Tenké vrstvy mohou být deponovány buď technikami fyzikálními, jako je vakuové napařování, či napařování nebo metodami chemickými, do které spadá metoda CVD nebo spin-coating. Tenké vrstvy připravené vakuovým napařováním bývají obvykle chemicky odolnější a vykazují vyšší index lomu, naproti tomu příprava vrstev z roztoku bývá obvykle rychlejší a levnější na výrobu, avšak přítomnost organických rozpouštědel, ve kterých je sklo rozpuštěno, může výrazně ovlivnit vlastnosti tenkých vrstev.

Tato práce se zabývá studiem chalkogenidového skla o složení $As_{35}Se_{65}$, přípravou jeho tenkých vrstev metodou vakuového napařování a metodou spin-coating. Pro tyto tenké vrstvy byl studován vliv teploty a expozice UV a VIS zářením na strukturu, optické a chemické vlastnosti. Dále byla studována možnost strukturování připravených tenkých vrstev pomocí metody hot embossing.

1. Teoretická část

1.1. Pevné látky

Pevné látky lze na základě uspořádání jejich vnitřní struktury klasifikovat jako krystalické nebo amorfní. Krystalické materiály se vyznačují dlouhodobě pravidelným uspořádáním atomů, které se periodicky opakují v rámci krystalové mřížky, a to jak na krátké, tak i na dlouhé vzdálenosti. Naproti tomu amorfní látky postrádají toto dlouhodobé uspořádání, jejich atomy si zachovávají uspořádanost pouze na krátkou vzdálenost, typicky v rozmezí jedné až několika jednotkových buněk (10–15 Å). Za touto vzdáleností dochází k porušení pravidelnosti. Na rozdíl od krystalických látek, které mají pevně stanovený bod tání, amorfní materiály místo toho postupně měknou, což je právě důsledkem jejich nepravidelné atomové struktury. Proces vzniku krystalických a amorfních pevných látek lze popsat pomocí grafu závislosti objemu na teplotě při ochlazování (Obr. 1). Nad teplotou tuhnutí je materiál v kapalném stavu. Pokud dochází k pomalému ochlazování této taveniny, při teplotě tuhnutí začne docházet k tvorbě krystalů, které se pravidelně uspořádají a vznikne krystalická pevná látka. Při dostatečně rychlém ochlazování však krystaly nevzniknou a pod teplotou tuhnutí vznikne metastabilní stav, tzv. podchlazená kapalina. Dalším rychlým ochlazováním dochází ke vzniku amorfní látky. Na křivce závislosti objemu na teplotě se pak objevuje charakteristický zaoblený zlom mezi kapalným a tuhým stavem, tzv. skelný přechod. Střed této oblasti odpovídá teplotě skelné transformace (T_g), která udává teplotu, při níž se podchlazená kapalina mění v amorfní pevnou látku. Na rozdíl od teploty tuhnutí není konstantní, ale závisí na rychlosti ochlazování [1,2].



Obr. 1 Závislost objemu na teplotě při ochlazování kapaliny [3]

1.2. Chalkogenidová skla

Základem chalkogenidových skel jsou prvky VI. skupiny periodické tabulky, tzv. chalkogeny, mezi které, mimo kyslíku, patří síra (S), selen (Se) a tellur (Te). Kromě chalkogenů tato skla často obsahují prvky III. až V. skupiny, zejména germanium (Ge) a arsen (As), méně často pak např. antimon (Sb) nebo galium (Ga). Chalkogenidová skla lze rovněž dopovat ionty vzácných zemin, jako jsou erbium (Er), neodym (Nd), praseodym (Pr) apod. Ve srovnání s tradičními oxidovými skly chalkogenidová skla vykazují vyšší index lomu, propustnost v infračervené (IČ) oblasti spektra a často také fotocitlivost. Chalkogenidová skla jsou významným materiálem pro aplikace v IČ optice, výrobu vlnodů, optických vláken nebo difrakčních mřížek. Příprava chalkogenidových skel může probíhat různými způsoby, přičemž pro optické aplikace se nejčastěji využívá metoda přímé syntézy z prvků. Kdy se vychází prvky o velmi vysoké čistotě naváží v přesně definovaném stechiometrickém poměru do křemenné ampule. Ampule je následně evakuována a zatavena. Takto připravená křemenná ampule se vloží do trubkové pece, kde dochází k tavení směsi a homogenizaci prostřednictvím kývavého pohybu pece. Po ukončení syntézy je ampule prudce ochlazená, zpravidla ponořením do vodní lázně, aby se zabránilo krystalizaci materiálu [4].

1.3. Skla systému As-Se

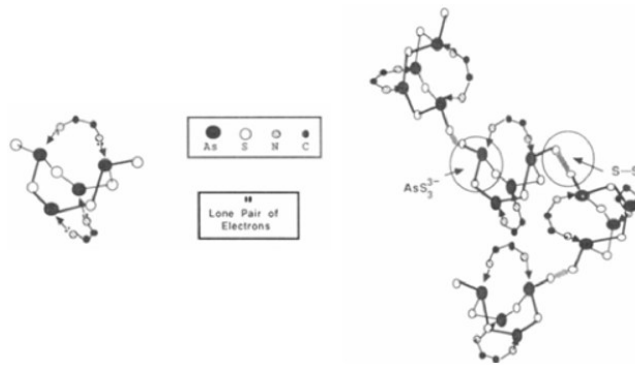
Arsen-selenidová (As-Se) skla jsou typem chalkogenidového skla, které patří do širší skupiny tzv. skelných polovodičů. Tato skla se snadno získávají tavením čistých prvků v celé oblasti sklotvornosti od elementárního selenu až po slitiny obsahující 60 at.% arsenu. Nejvyšší hodnotu teploty skelné transformace (T_g) dosahuje nejtýpickejší sloučenina složení As_2Se_3 o stechiometrickém složení s obsahem 40 at.% arsenu a 60 at.% selenu. Její amorfní struktura je tvořena převážně pyramidálními jednotkami $AsSe_{3/2}$. Při snižování obsahu arsenu ve sloučenině až po elementární selen dochází k monotónnímu poklesu teploty skelné transformace. Tento jev je způsoben klesajícím podílem strukturních jednotek $AsSe_{3/2}$. Při snižování obsahu selenu ve sloučenině lze rovněž pozorovat pokles teploty skelné transformace. V tomto případě je však příčinou výskyt relativně slabých vazeb As-As. Skla systému As-Se vykazují obecně nízkou tendenci ke krystalizaci. Nejvyšší krystalizační schopnost mají elementární selen a skla se stechiometrickým složením As_2Se_3 . Struktura arsen-selenidových skel je tvořena především z pyramidálních jednotek $AsSe_{3/2}$. Ve sklech bohatých na selen (např. $As_{30}Se_{70}$) jsou tyto jednotky doprovázeny selenovými řetězci (-Se-Se-Se-) nebo Se_8 kruhy. Naopak ve sklech s vyšším obsahem arsenu (např. $As_{57}Se_{43}$) klesá pravděpodobnost výskytu selenových řetězců a kruhů, a naopak dochází k výskytu nových strukturních jednotek

obsahující vazby As-As (klastry As_4Se_4 a As_4Se_3). Dále také dochází k oslabení výskytu pyramidálních jednotek $AsSe_{3/2}$ [2, 5].

1.4. Rozpouštění chalkogenidových skel

První pokusy o rozpouštění chalkogenidových skel se zaměřovaly na využití vysoce účinných, ale zároveň nebezpečných rozpouštědel jako je hydrazin. Hydrazin umožňuje téměř dokonalé rozpouštění a zajišťuje tvorbu čistých vrstev bez zbytkových reziduí, avšak kvůli své extrémní toxicitě a těkavosti je jeho použití omezeno pouze na specializované laboratorní prostředí. Z těchto důvodů se přešlo na méně toxické alternativy v podobě aminů, jako jsou n-propylamin (PA), n-butylamin (BA), ethanolamin (ETA) a ethylendiamin (EDA). Aminy účinně rozpouštějí chalkogenidová skla a jejich chemické vlastnosti umožňují řízené rozpadání skelné sítě a stabilizaci vzniklých fragmentů. Výsledné roztoky často obsahují tzv. nanoklastry, což jsou fragmenty sklovité sítě obklopené organickými skupinami z aminu. Tyto nanoklastry jsou důležité při tvorbě tenkých vrstev, kdy se po nanesení roztoku a odpaření rozpouštědla seskupí do souvislé vrstvy [6,7].

Při rozpouštění As-Se skel v ethylendiaminu dochází, podobně jako u As-S skel (Obr. 2), především k narušování heteropolárních vazeb As-Se v původním skle. Atomy As jsou chelátovány molekulami EDA. Vznikají polymerní řetězce na bázi cyklických As_4Se_4 jednotek, propojené Se-Se homopolárními vazbami [8]. Důležitým faktorem, ovlivňujícím rozpustnost a velikost klastrů, je poměr jednotlivých prvků ve skle. Vyšší obsah chalkogenu (např. přebytek selenu) vede k rychlejší tvorbě klastrů a zároveň k jejich větší velikosti, což ovlivňuje viskozitu roztoku a kvalitu výsledné tenké vrstvy. Významný vliv má také směšování rozpouštědla s dalšími látkami. Použitím směsi aminů s thioley (např. ethandithiol) nebo s polárními rozpouštědly (např. dimethylsulfoxid či metanol) se zvyšuje rozpouštěcí schopnost systému, což umožňuje zpracování skel, která se ve standardních aminech dostatečně nerozpouští [6,7].

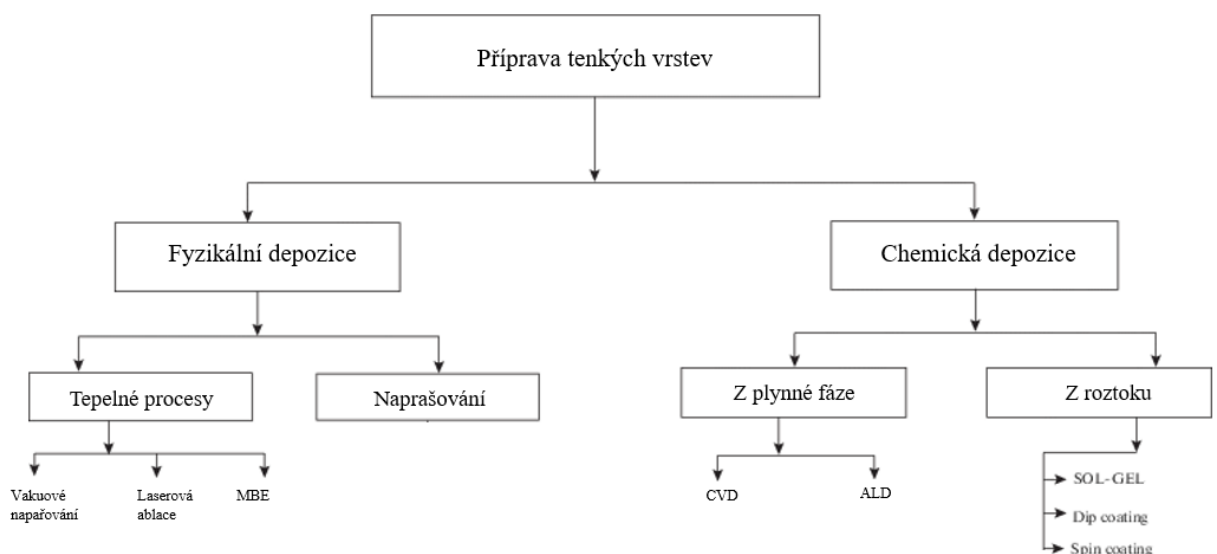


Obr. 2 Proces rozpouštění As-S skla v EDA. Vpravo: tvorba As_4S_4 klastru; Vlevo: polymerní řetězce složené z As_4S_4 jednotek [9]

Po nanesení roztoku na substrát je obvykle nutné provést temperaci tenké vrstvy, která slouží k odstranění zbytkového rozpouštědla a polymeraci nanoklastrů do spojitě amorfnní vrstvy. Netemperované tenké vrstvy vykazují vyšší citlivost na leptání, nižší optickou homogenitu a horší mechanickou stabilitu [7].

1.5. Metody přípravy tenkých vrstev

Metody přípravy tenkých vrstev se dělí do dvou základních skupin, metody fyzikální, do které zahrnujeme vakuové napařování, napařování, nebo laserovou ablaci a metody chemické, které se zpravidla dělí na další dvě podskupiny, depozice z plynné fáze, kam řadíme například chemickou depozici z par (CVD) a depozice z roztoku, kde zahrnujeme metody sol-gel (Obr. 3).



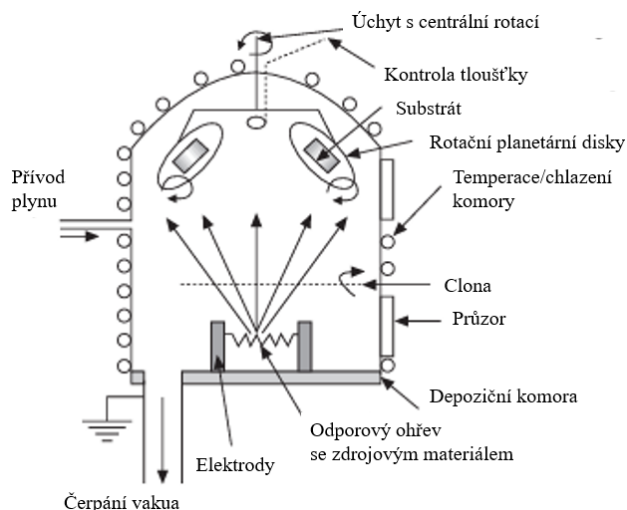
Obr. 3 Metody přípravy tenkých vrstev (MBE = molekulová svazková epitaxe; CVD = chemická depozice z par; ALD = depozice atomárních vrstev) [10]

Tloušťka tenkých vrstev se může pohybovat od jednotek nanometrů do desítek mikrometrů. Pro tenké vrstvy je také velice důležité použít vhodný a dostatečně čistý substrát, na který se bude vrstva nanášet. Čištění se provádí chemickými a fyzikálními metodami. Mezi nejběžnější substráty patří oxidová skla, například skla křemičitá nebo borosilikátová, která vykazují nízkou teplotní roztažnost. Pro některé aplikace je ale důležitá také elektrická nebo tepelná vodivost, v těchto případech lze použít substráty se safíru nebo křemíkové desky. Dalším problémem přípravy tenkých vrstev může být odchylka ve složení v průběhu nanášení tenké vrstvy, atomová struktura tenkých vrstev po depozici se často podstatně liší od struktury objemového skla. Nanesené tenké vrstvy nejsou příliš stabilní a jejich stárnutím může dojít ke změně složení a struktury, proto se často za účelem stabilizace a homogenizace temperují [11].

1.5.1. Vakuové napařování

Vakuové napařování je metoda fyzikální depozice z par, při které se odpařovaný materiál nanáší na substrát, kde pára výchozího materiálu kondenzuje. Při nanášení materiálu na substrát dochází k minimální nebo žádné interakci s molekulami okolí. Trajektorie částic odpařovaného materiálu je tedy přímá. Vakuové prostředí zároveň také minimalizuje plynovou kontaminaci, čímž lze dosáhnout vysoké čistoty tenkých vrstev.

Proces probíhá v podmínkách vysokého vakua, obvykle v rozmezí 10^{-3} Pa až 10^{-5} Pa, v závislosti na úrovni plynné kontaminace, kterou lze v systému tolerovat. Oproti jiným metodám může vakuové napařování dosahovat velmi vysokých rychlostí depozice. Složení odpařeného materiálu odpovídá poměrům parciálních tlaků jednotlivých složek v tavenině zdrojového materiálu. Odpařování materiálu se obvykle provádí odporovým ohřevem (například pomocí wolframových cívek) nebo ohřevem samotného zdrojového materiálu svazkem elektronů o vysoké energii (elektronovým paprskem). Substráty se umísťují do větší vzdálenosti od zdroje odpařování, aby se minimalizoval jejich tepelný vliv a zabránilo se nadměrnému zahřívání. Pro dosažení rovnoměrné tloušťky tenké vrstvy se substráty často umísťují na planetární rotační systém (Obr. 4) [12].



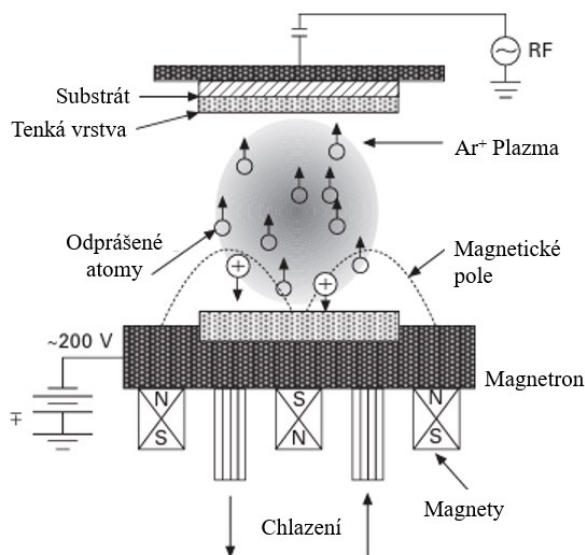
Obr. 4 Schéma vakuové napařovačky [12]

Distribuce odpařovaného materiálu závisí na geometrii zdroje, ve kterém je výchozí materiál umístěn (drát, spirála, válec, lodička nebo kelímek). Je také možné provádět souběžné odpařování z více zdrojů (například ze dvou lodiček), avšak u chalkogenidových skel se tato technika běžně nepoužívá. Tloušťka nanášené vrstvy se nejčastěji monitoruje pomocí křemenného krystalu, který měří změnu frekvence jeho rezonance v závislosti na tloušťce deponované vrstvy. Mimo to lze také použít optické in-situ techniky, (například elipsometrie), které umožňují současné sledování tloušťky vrstvy a jejích optických vlastností [4, 12].

S rozvojem pokročilejších depozičních metod, jako je napařování nebo chemická depozice z par (CVD), se vakuové napařování využívá méně často. Přesto je díky jednoduchosti, nízkým nákladům, dobré reprodukovatelnosti a schopnosti pokrýt velké plochy substrátů stále hojně využívanou technikou pro depozici sklotvorných binárních chalkogenidů, jako jsou As-S(Se) nebo Ge-S(Se) [4, 12].

1.5.2. Napařování

Další z fyzikálních metod depozice tenkých vrstev je napařování. Při tomto procesu dochází k uvolnění atomů nebo molekul z pevného cílového materiálu („terčíku“) v důsledku přenosu hybnosti od vysokoenergetických iontů. Tyto ionty, nejčastěji ionty inertního plynu (např. Ar^+), jsou generovány a urychlovány z plazmatu směrem k terči, kde jejich dopad způsobuje tzv. fyzikální rozprašování, uvolňování částic z povrchu materiálu. Na rozdíl od vakuového napařování, není napařování tepelný proces, ale využívá kinetickou energii iontů. Proces napařování je znázorněn na Obr. 5 [4].



Obr. 5 Schéma procesu naprašování [4]

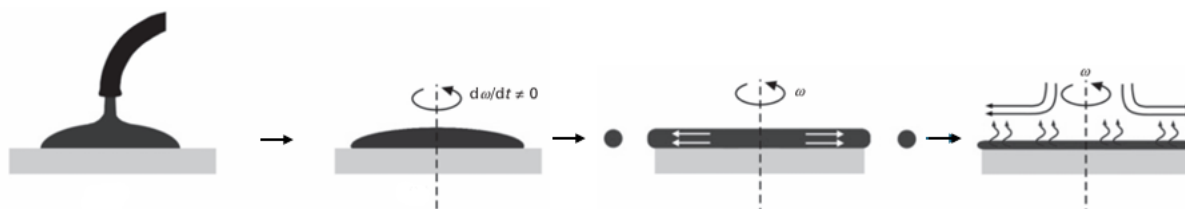
Vzdálenost mezi terčem a substrátem je při naprašování kratší, a v závislosti na tlaku pracovního plynu dochází k různému stupni srážek rozprašovaných částic v meziprostoru. Při nízkých tlacích ($< 0,6$ Pa) je trajektorie částic přímá, s minimálním počtem srážek v plynné fázi. Při vyšších tlacích ($0,6\text{--}4$ Pa) dochází k termalizaci, (ztrátě kinetické energie částic v důsledku četných srážek), což ovlivňuje strukturu výsledné tenké vrstvy. Plazma může být lokálně v blízkosti terčiku nebo vyplňovat celý prostor mezi terčikem a substrátem. Materiálem terčiku může být prvek i vícesložková směs. Složení deponované tenké vrstvy odpovídá složení výchozího materiálu, čímž lze řídit vlastnosti deponované tenké vrstvy. U složených materiálů, jako jsou nitridy (např. TiN, ZrN), se často využívá tzv. reaktivní naprašování, při němž dochází k chemické reakci terčiku s reaktivní složkou plazmatu (např. N_2 , O_2). Plazma aktivuje tyto plyny, čímž zvýší jejich chemickou reaktivitu. Vysokoenergetické ionty předávají většinu své energie terčiku, který se tímto procesem zahřívá a vyžaduje proto chlazení. Částice s vysokou energií dopadající na substrát mohou způsobovat nežádoucí selektivní naprašování (převážně u lehčích prvků), což ovlivňuje konečné složení a optické vlastnosti tenké vrstvy [4, 12].

Naprašovací systémy obvykle pracují s rozdílem elektrického potenciálu mezi terčem a substrátem, který je důležitý pro vznik plazmatu a urychlení iontů směrem k terči a dosahuje až 1500 V. Mezi další důležité parametry ovlivňující strukturu, složení a přilnavost vrstvy k substrátu patří pracovní tlak a typ plynu, geometrie komory nebo vzdálenost terčiku od substrátu. Podmínky naprašování lze snadno reprodukovat a je také možné nanášet vrstvy s vysokou rovnoměrností i na substráty s velkou plochou. Rychlost naprašování bývá relativně

nízká (<1 nm/s), což umožňuje velmi přesnou kontrolu tloušťky až na úroveň jednotlivých atomových vrstev. Naprašování je proto poměrně velmi rozšířenou technikou pro depozici tenkých vrstev v průmyslu [4,12].

1.5.3. Spin-coating

Spin-coating (SC) je proces depozice tenkých vrstev z roztoku využívaný pro nanášení tenkých vrstev polymerů (organické fotorezisty), ale i anorganických vrstev včetně krystalických či amorfních chalcogenidů. SC tenké vrstvy vznikají odstředivým prouděním kapalného roztoku s rozpouštěným materiálem na rotujícím rovinném substrátu (Obr. 6). Se zvyšující se rychlostí otáčení se kapalina rozprostírá po substrátu a vytváří souvislou vrstvu kapaliny. Tloušťka tenké vrstvy závisí na rychlosti otáčení (obvykle se pohybuje v rychlostech od 1000 do 10000 rpm), viskozitě roztoku (koncentraci rozpouštěného materiálu) a přilnavosti roztoku k substrátu. Akcelerace obvykle trvá několik málo sekund a po ní následuje rotace při konstantní rychlosti, tento proces trvá obvykle od 30 do 120 s. Zároveň se z roztoku odpařuje rozpouštědlo, a tak se na substrátu utvoří pevná tenká vrstva [4, 13].



Obr. 6 Schéma procesu spin-coating [4]

Takto připravené tenké vrstvy, obzvláště chalcogenidových skel, musí poté ještě projít stabilizací a temperací při vyšších teplotách, aby se odstranilo zbytkové rozpouštědlo, zajistila dobrá kvalita, trvanlivost a žádoucí vlastnosti tenkých vrstev [4, 13].

U chalcogenidových skel systému As-S se k rozpouštění využívají rozpouštědla na bázi aminů. U systémů skel obsahující selen nebo tellur je rozpustnost chalcogenidových skel nižší, a proto je nutné využít diaminy, které se z amorfních tenkých vrstev odstraňují hůře. Při přípravě vrstev chalcogenidových skel je rozpouštěné sklo v aminovém prostředí přítomno ve formě nanoklastrů o průměru několika nanometrů. Tyto klastry jsou stabilizovány molekulami rozpouštědla, které se vážou na jejich povrch, a celý systém je obklopen přebytkem volného rozpouštědla. Během samotného procesu rozpouštění dochází k narušení původní skelné sítě. Po přípravě roztoku následuje spin-coating, během kterého se roztok nanáší na substrát. Proces

obvykle probíhá za inertní atmosféry (např. dusík nebo argon), čímž se minimalizuje vliv vlhkosti a dalších reaktivních složek z okolního prostředí. Během odstředování roztoku dochází k agregaci nanoklastrů a současnému odpaření volného rozpouštědla z tenké vrstvy. Pokud nebyly optimalizovány procesní podmínky, může dojít ke vzniku makroskopických defektů, jako jsou radiální pruhy, „komety“ nebo defekty na okrajích vrstvy. Po nanesení se amorfni síť skládá z agregátů vzniklých z původních nanoklastrů. Tyto agregáty mají průměr až desítky nanometrů, což je přibližně 15–20krát více než jednotlivé klastry. Množství volného rozpouštědla zachyceného v síti je menší, ale stále není zanedbatelné. Vázané rozpouštědlo se během odstředování neuvolňuje zcela, proto následuje proces stabilizace, sloužící k odstranění zbytkového volného rozpouštědla a částečně i rozpouštědla vázaného na amorfni síť. I přesto ale v tenké vrstvě často přetrvává zřetelný podíl rozpouštědla, a to i při žíhacích teplotách, které převyšují bod varu rozpouštědla. Pro dosažení téměř úplného odstranění zbytkového rozpouštědla je zapotřebí delšího žíhání (temperace), obvykle 10-20 °C pod teplotou skelné transformace. Po tomto kroku by mělo dojít k postupnému zesíťování skelných agregátů, zhuštění celé struktury a redukci celkové tloušťky vrstvy. Výsledná struktura, fyzikální a chemické vlastnosti vrstvy by se měly blížit vlastnostem původního objemového skla [4,13].

1.6. Optické vlastnosti skel a tenkých vrstev

Při interakci elektromagnetického záření s povrchem objemového materiálu může dojít k několika různým jevům, zejména k odrazu (reflexi), transmisi (průchodu) a absorpci (pohlčení)

Dopadající paprsek určité intenzity se na rozhraní mezi dvěma prostředími může odrazit, být materiálem pohlčen, nebo jím prostoupit. Intenzita dopadajícího záření je rovna součtu intenzit jednotlivých jevů:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad (1)$$

kde I_0 je intenzita dopadajícího záření, I_A je intenzita absorbovaného (pohlčeného) záření, I_R je intenzita odraženého záření a I_T je intenzita prošlého záření.

Kromě těchto základních procesů mohou u některých materiálu nastávat i méně běžné jevy, jako například luminiscence, fotochemické změny či fotoelektrické jevy.

1.6.1. Index lomu

Lom světelného paprsku na rozhraní dvou optických prostředí se řídí Snellovým zákonem. V případě, že index lomu výchozího prostředí je roven jedné, $n' = 1$ (např. vakuum), lze vztah zapsat jako:

$$n(\lambda) = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c}{v_\lambda} \quad (2)$$

kde c je rychlost světelného paprsku ve vakuu, v_λ je fázová rychlost světelného paprsku ve skle, $n(\lambda)$ je index lomu závislý na vlnové délce záření, α je úhel dopadu a β je úhel lomu.

Rychlost prostupu světelného paprsku hmotným prostředím, a tudíž i hodnota indexu lomu závisí na vlnové délce (frekvenci) záření. Účinkem elektromagnetického záření o určité energii dochází k rozkmitání elektronů v materiálu. Interakcí dochází ke zpomalení fázové rychlosti světla. Míra zpomalení (tedy i hodnota indexu lomu) závisí na polarizovatelnosti elektronového obalu atomů či molekul daného materiálu. Čím snadněji se elektrony v materiálu rozkmitají, tím větší je výsledné zpoždění světla, a tedy i vyšší index lomu. Obecně platí, že index lomu klesá s rostoucí vlnovou délkou (klesající energií) záření [14].

Chalkogenidová skla vykazují oproti oxidovým sklům vyšší hodnoty indexu lomu, a to především díky vyšší polarizovatelnosti chalkogenových prvků. Jejich index lomu se pohybuje v rozmezí od cca 2,2 u sulfidů germania a arsenu až po 3,4 u skel s vysokou koncentrací telluru. S rostoucí atomovou hmotností chalkogenů ($S \rightarrow Se \rightarrow Te$) roste i jejich polarizovatelnost, což se promítá i do vyšší hodnoty indexu lomu. Například náhradou selenu za větší, více polarizovatelný tellur v As_2Se_3 dojde ke zvýšení indexu lomu, zatímco nahrazení lehčí, méně polarizovatelnou sírou způsobí jeho pokles. Index lomu chalkogenidových skel nezávisí pouze na složení, ale také na jeho struktuře [4, 14].

1.6.2. Odraz a lom záření

Při dopadu elektromagnetického záření na rozhraní dvou prostředí s rozdílným indexem lomu (opticky řidšího a opticky hustšího) se dopadající paprsek může odrazit zpět do původního, opticky řidšího prostředí nebo se láme v opticky hustším prostředí. Množství a charakter odraženého záření závisí na úhlu dopadu, rozdílu indexů lomu daných prostředí a vlnové délce záření.

Zákon odrazu říká, že úhel, který dopadající paprsek svírá s kolmicí sestrojenou v bodě dopadu je roven úhlu, který s touto kolmicí svírá paprsek odražený:

$$\alpha_1 = \alpha_2 \quad (3)$$

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

Zákon lomu je poté popsán jako:

$$n' \cdot \sin \alpha = n \cdot \sin \beta \quad (4)$$

kde n' je index lomu prostředí opticky řidšího, n je index lomu opticky hustšího, α je úhel dopadajícího paprsku a β je úhel paprsku lomeného.

Při průchodu světelného paprsku z prostředí opticky řidšího do opticky hustšího se paprsek láme ke kolmici ($n' < n$ a $\beta < \alpha$), zatímco při průchodu z opticky hustšího prostředí do opticky řidšího se láme od kolmice ($n' > n$ a $\beta > \alpha$). V případě, kdy dochází k průchodu paprsku z prostředí opticky hustšího do prostředí opticky řidšího, může dojít při určitém úhlu dopadu k dosažení mezního úhlu α_m . To je největší úhel, při kterém ještě dochází k lomu vlnění. Pokud je úhel dopadu větší než úhel mezní, dochází k takzvanému totálnímu (úplnému) odrazu, kdy se veškeré záření odráží od rozhraní [14].

Pakliže je plocha, na které dochází k odrazu záření rovinná a opticky hladká, odraz je označován jako zrcadlový. Naproti tomu u plochy, která je drsná nebo nerovinná (každá část této plochy je jinak orientovaná) se dopadající záření odráží nebo láme na každé této ploše jiným směrem a u svazku rovnoběžných paprsků dochází k rozptylu. Vzniká odraz rozptylný. Pokud na témže povrchu dochází současně k odrazu zrcadlovému i rozptylnému, jedná se o odraz smíšený [14].

Míru odrazivosti povrchu popisuje reflektivita R a je definována jako poměr intenzity odraženého paprsku I_R ku intenzitě dopadajícího paprsku I_0 . Prochází-li paprsek kolmo z jednoho prostředí na povrch neabsorbujícího materiálu, lze reflektivitu určit z Fresnelova vzorce:

$$R = \left(\frac{n - n'}{n + n'} \right)^2 \quad (5)$$

kde n je index lomu materiálu a n' je index lomu okolního prostředí [14].

1.6.3. Absorpce záření

Prochází-li elektromagnetické záření o určité energii materiálem, může dojít k pohlcení (absorpci) tohoto záření. Atomy nebo molekuly mohou pohltit pouze takové záření, které se svou energií rovná rozdílu energetických hladin. V pevných látkách lze rozlišit dva základní typy absorpčních spekter. Elektronová, která jsou způsobena přechody elektronů mezi energetickými hladinami a typicky se projevují v UV a viditelné oblasti spektra a spektra vibrační, která odpovídají změnám vibračního stavu molekul a jsou pozorována v blízké infračervené oblasti [14, 15].

Při prostupu záření materiálem se vlivem absorpce zeslabuje intenzita původního záření. Pokud nedochází k odrazu záření, lze úbytek prošlého záření vyjádřit pomocí absorbance A :

$$A = -\log \frac{I_T}{I_0} = -\log T \quad (6)$$

kde I_T je intenzita prošlého záření a I_0 je intenzita záření původního paprsku [14,15].

Krátkovlnná absorpční hrana

Absorpce v oblasti krátkovlnné absorpční hrany odpovídá přechodům elektronů z valenčního do vodivostního pásu, které jsou od sebe odděleny pásem zakázaných energií, jehož šířka (E_g) představuje minimální možnou energii, kterou musí elektron získat k tomu, aby mohl být excitován z valenčního pásu do pásu vodivostního. Poloha krátkovlnné absorpční hrany tedy určuje nejkratší vlnovou délku (resp. nejvyšší energii), jež může daný materiál absorbovat v důsledku tohoto elektronového přechodu [14,15].

Dlouhovlnná absorpční hrana

V oblasti delších vlnových délek se nalézá dlouhovlnná absorpční hrana. Absorpce v této oblasti je způsobena především vibračními pohyby atomů a molekul. Poloha dlouhovlnné absorpční hrany je ovlivněna strukturou, chemickým složením a hmotností atomů v daném materiálu. U chalcogenidových skel se s rostoucí hmotností chalcogenů (síra → selen → tellur) tato hrana posouvá směrem k delším vlnovým délkám, tedy hlouběji do infračervené oblasti. Mezi krátkovlnnou a dlouhovlnnou absorpční hranou se nachází tzv. oblasti propustnosti [14,15].

1.6.4. Transmise materiálem

Záření, které nebylo materiálem odraženo ani absorbováno prochází skrze materiál beze změny frekvence jeho monochromatických složek. Míru prošlého záření lze vyjádřit pomocí transmitance T , která je definována jako poměr intenzity prošlého záření materiálem I_T ku původní intenzitě záření I_0 .

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (7)$$

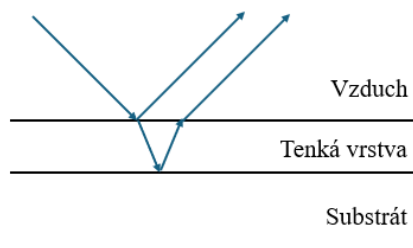
Chalkogenidová skla jsou oproti jiným typům skel propustná pro infračervené záření [14].

1.6.5. Interference záření

Při setkání dvou či více vln dochází k jejich skládání, výsledná vlna má v každém bodě a čase výchylku danou součtem okamžitých výchylek jednotlivých vln, dochází tak k interferenci. Při dopadu elektromagnetického záření na propustnou tenkou vrstvu dochází k odrazu záření na rozhraní vzduch-vrstva ale také na rozhraní vrstva-substrát (Obr. 7). Vlny odražené od rozhraní vzduch-vrstva budou interferovat s vlnami o stejné vlnové délce, odraženými od rozhraní vrstva-substrát. Při interferenci dochází ke dvěma mezním případům, vznik konstruktivní interference (paprsky jsou ve fázi) nebo destruktivní interference (paprsky mají opačnou fázi). Při konstantním úhlu dopadu platí:

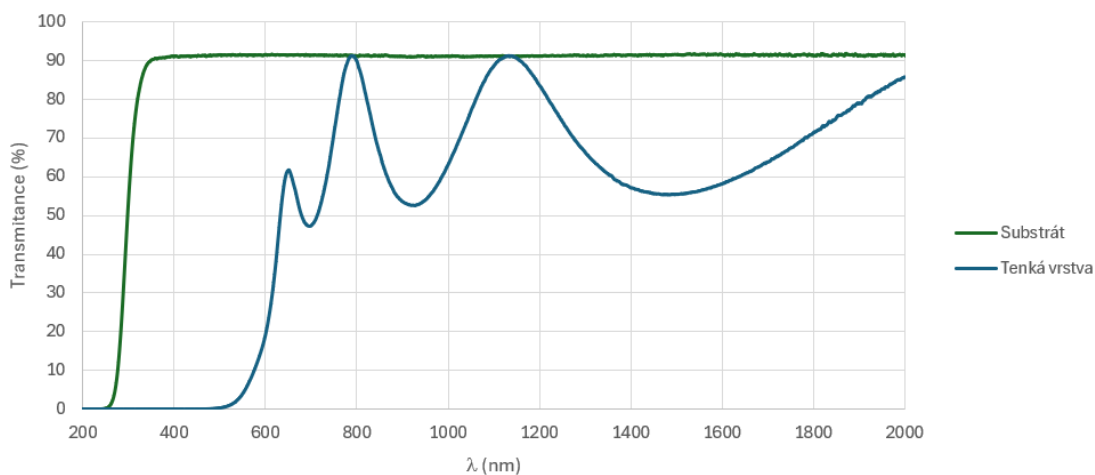
$$2nd = k\lambda \quad (8)$$

kde n je index lomu vrstvy, λ je vlnová délka dopadajícího záření, d je tloušťka vrstvy a k je interferenční řád. Pro konstruktivní interference nabývá interferenční řád celočíselných hodnot, pro destruktivní poločíselných hodnot. Interferenční jevy se využívají k optické charakterizaci tenkých vrstev, např. ke stanovení jejich tloušťky, indexu lomu nebo ke kontrole rovinnosti a mikrostruktury povrchu [14, 16].



Obr. 7 Interference na tenké vrstvě

Transmisní spektra tenkých vrstev vykazují interferenční oscilace (Obr. 8), které vznikají v důsledku vícenásobných odrazů světla na rozhraních vrstvy. Tato spektra slouží pro optickou charakterizaci vrstev. Pozice interferenčních maxim a minim závisí na tloušťce vrstvy, indexu lomu a vlnové délce světla. Spektrálně závislý index lomu a následně i tloušťku vrstvy lze z průběhu interferenčních extrémů určit například pomocí Swanepoelovy metody [17]. Z transmisního spektra tenké vrstvy lze rovněž určit optickou šířku zakázaného pásu (E_g^{opt}) pomocí Taucovy metody [18].



Obr. 8 Transmisní spektrum tenké vrstvy chalkogenidového skla složení $As_{35}Se_{65}$ a substrátu

1.7. Fotoindukované jevy

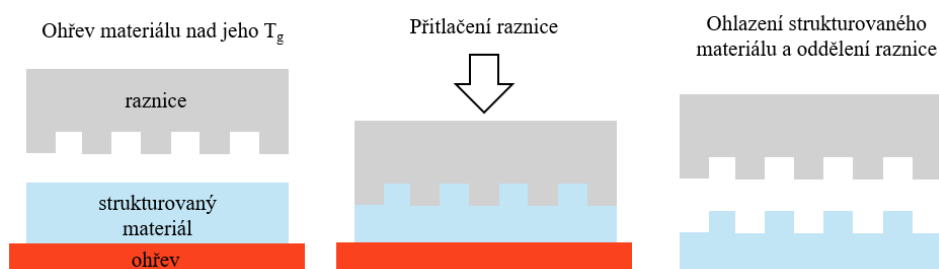
Fotoindukované jevy představují změny ve vlastnostech materiálu, které jsou vyvolány působením fotonového záření. V případě chalkogenidových skel bylo experimentálně prokázáno nejméně sedm odlišných fotoindukovaných jevů. Patří mezi ně například fotokystalizace (nebo naopak amorfizace), fotopolymerace, fotodekompozice, fotoindukované objemové změny (smrštění či expanze), fotoindukované odpařování, fotoindukovaná dopace kovů (například Ag) a světlem indukované změny lokální atomové struktury. Tyto procesy jsou často doprovázeny změnami optických parametrů, jako je index lomu nebo optická šířka zakázaného pásu. Základním předpokladem pro vznik těchto jevů je vysoká strukturální flexibilita. Charakter fotoindukovaných změn výrazně ovlivňuje teplota vrstev. V čerstvě připravených tenkých vrstvách převažují nevratné změny, zatímco u vrstev temperovaných či u objemových skel převažují změny vratné [19].

1.7.1. Fotopolymerace

Jedním z významných fotoindukovaných procesů je fotopolymerace, ke které dochází při ozáření materiálu světlem o energii blízké šířce zakázaného pásu. Tento jev se projevuje nejen změnami optických vlastností, například zvýšením indexu lomu, ale rovněž změnami mechanických (např. tvrdost) a chemických vlastností, především odolnosti proti leptání. Podobného efektu lze dosáhnout i temperací při teplotách blízkých teplotě skelné transformace, kdy rovněž dochází ke strukturální reorganizaci. U tenkých vrstev skla As_2Se_3 připravených metodou vakuového napařování obsahuje materiál strukturu s nepolymerními jednotkami obsahující homopolární vazby (Se-Se a As-As). Při expozici dochází k přeměně těchto méně stabilních homopolárních vazeb na stabilnější heteropolární vazby As-Se, což vede k polymeraci sítě. Tato změna vazebného uspořádání vede ke vzniku stabilnější struktury, která se vyznačuje výrazně vyšší chemickou odolností [11, 20].

1.8. Hot embossing

Hot embossing neboli ražení za horka, je jednoduchá, levná a efektivní technika používaná k vytváření mikro a nanostruktur na povrchu materiálů (jako například vlnodů, mikročoček nebo difrakčních mřížek). K získání požadovaných vlastností je potřeba správně zvolit tři základní parametry: teplotu ražby, přítlak raznice a dobu ražení. V případě chalkogenidových skel se používají raznice tvrdé, například křemíkové, které bývají odolnější vůči vyšším teplotám, ale i raznice měkké, například polydimethylsiloxanové (PDMS), které sice nemají tak velkou teplotní odolnost, ale jsou levnější a snadněji replikovatelné. Celý proces ražby za horka sestává z několika kroků (Obr. 9). Materiál, do kterého má být přenesena struktura z raznice je zahříván nad svoji teplotu skelného přechodu (T_g), dochází ke snížení jeho viskozity a materiál začne měknout. Následně je definovaným tlakem do materiálu tlačena raznice s požadovanou strukturou, což umožňuje přesné otisknutí struktury do materiálu. Po uplynutí stanovené doby ražení je systém ochlazen a raznice oddělena. Struktura na povrchu materiálu zůstává zachována v podobě otisku raznice [21, 22].



Obr. 9 Schéma procesu ražby za horka (hot embossing)

2. Experimentální část

V této bakalářské práci bylo studováno sklo o složení $As_{35}Se_{65}$ a příprava jeho tenkých vrstev metodou vakuového napařování a metodou spin-coating. Pro takto připravené tenké vrstvy byl studován vliv teploty při teplotě odpovídající T_g materiálu a vliv expozice pomocí UV a VIS záření na strukturu, optické a chemické vlastnosti. Dále byla také studována možnost strukturování připravených tenkých vrstev pomocí metody hot embossing.

2.1. Příprava tenkých vrstev

2.1.1. Vakuové napařování

Tenké vrstvy byly připraveny pomocí vakuového napařování na zařízení UP-858 (Tesla). Bylo napařováno na mikroskopická skla, která byla před použitím mechanicky vyčištěna v jarové vodě, opláchnuta nejprve destilovanou vodou, poté izopropylalkoholem a vysušena odstředěním. Takto připravená skla byla uchopena na rotační planetární disky napařovačky a do molybdenové lodičky bylo předloženo 0,67 g objemového skla $As_{35}Se_{65}$. Před depozicí byla mikroskopická skla v komoře napařovačky ještě očištěna plazmou. Napařovačka byla uzavřena a evakuována (10^{-3} Pa). Odporovým zahříváním lodičky došlo k odpařování materiálu v lodičce, páry materiálu se rovnoměrně usazovaly na substrátech upevněných v rotujících planetárních discích, kde zkondenzovali v podobě tenkých vrstev skla. Připravené vzorky byly uchovány v neprůhledné krabičce, aby nedošlo k fotoindukovaným jevům.

2.1.2. Spin-coating

Pro přípravu tenkých vrstev metodou spin-coating bylo objemové sklo rozdrceno v achátové třecí misce a vzniklý prášek byl následně rozpuštěn v etylendiaminu (EDA) na koncentraci 0,2 g skla v 1 ml EDA. Jako substrát bylo používáno mikroskopické sklo, rozřezané na třetiny. Nařezaná skla byla čištěna vložением na 30 minut do ultrazvukové lázně s destilovanou vodou, následně vložena na 1 hodinu do lučavky královské, promyta v destilované vodě a izopropylalkoholu a vysušena stlačeným vzduchem. Spin-coating byl prováděn v gloveboxu Unilab Pro SP 1800/780 v inertní dusíkové atmosféře na přístroji spin-coater Laurell WS-650Mz-23NPPB. Na rotující substrát bylo pipetováno 150 μ l roztoku skla, substrát byl rotován rychlostí 2000 otáček za minutu po dobu 90 sekund. Každý vzorek byl poté ihned stabilizován na temperačním stolku při 100 °C po dobu 20 minut.

2.2. Temperace a expozice UV/VIS zářením

Napařené tenké vrstvy byly temperovány na 160 °C, což odpovídá teplotě skelné transformace materiálu [23] v uzavřené temperační cele naplněné argonem. Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating byly temperovány na stejnou teplotu přímo po stabilizaci na temperačním stolku v gloveboxu. Dále byla sada napařených vzorků a temperovaných vzorků připravených metodou spin-coating exponována v uzavřených expozičních celách pomocí UV lampy a halogenové lampy s IČ cut-off filtrem, který absorbuje veškeré záření nad 750 nm a zamezuje ohřevu vzorku, rovněž v atmosféře argonu. Temperace a expozice trvala vždy 1 hodinu, což je považováno za dostatečně dlouhou dobu k projevu změn na vzorku.

2.3. UV-VIS-NIR spektrometrie

Pro zjištění optických vlastností byly vzorky proměřeny pomocí dvouapaprskového spektroskopu UV3600 (Shimadzu). Byla měřena optická propustnost (transmitance) tenkých vrstev v rozmezí vlnových délek 285–2000 nm. Naměřená spektra byla vyhodnocena pomocí fitovací metody popsané v [24]. Optická šířka zakázaného pásu byla určena dle Tauc. [18] Spektra byla změřena vždy pro 3 vzorky a výsledné hodnoty zprůměrovány.

2.4. Studium složení tenkých vrstev

Složení objemového skla a tenkých vrstev bylo studováno pomocí EDX analýzy na elektronovém mikroskopu Lyra 3 (Tescan) vybaveného EDX analyzátozem Aztec X-Max 20 (Oxford Instruments). Pro odvod náboje z napařených tenkých vrstev byla na připravené tenké vrstvy naprášena tenká vrstva uhlíku. Pro odvod náboje u tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byl roztok skla nanášen na substrát naprášený tenkou vrstvou zlata. Měření tenkých vrstev bylo provedeno vždy na pěti místech vzorku při urychlovacím napětí 5 kV na ploše 400 x 400 μm. U objemového skla bylo měření provedeno rovněž na pěti místech, při urychlovacím napětí 20 kV na ploše 200 x 200 μm. Byl studován obsah As a Se v jednotlivých vzorcích a u vzorků připravených metodou spin-coating i obsah N.

2.5. Studium struktury tenkých vrstev

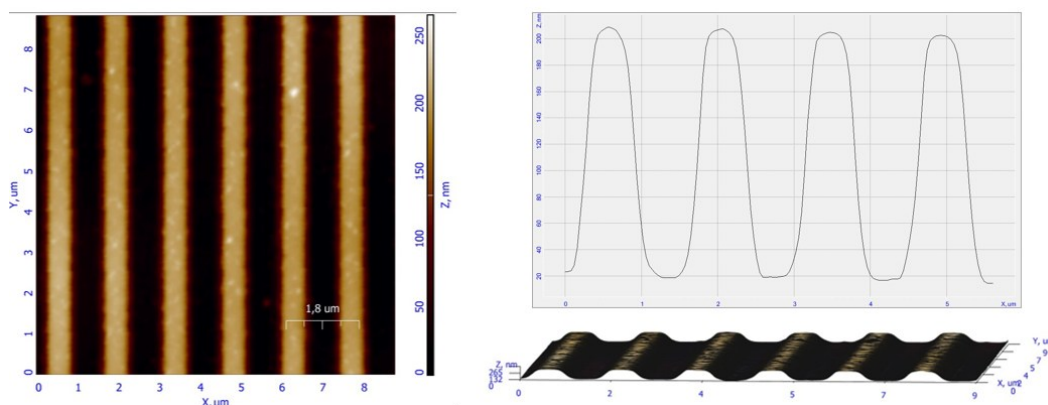
Struktura tenkých vrstev byla studována pomocí MultiRAM (Bruker) FT-Raman spektrometru, využívající jako excitační zdroj Nd-YAG laser (1064 nm). Pro větší citlivost měření byly vzorky vrstev seškrábány a měřeny jako práškový materiál. Mimo tenkých vrstev byl proměřen i vzorek objemového skla. Bylo měřeno s rozlišením 2 cm⁻¹, průměrováním 200 skenů a intenzitě laseru 30 mW. Spektra byla normalizována podle nejintenzivnějšího píku.

2.6. Kinetika leptání tenkých vrstev

Leptání tenkých vrstev probíhalo v leptací lázni o složení 5 obj.% etylendiaminu (EDA) v dimethylsulfoxidu (DMSO). Vzorek byl uříznutý na požadovanou velikost pro použití v leptací lázni a vložen do držáku. Po zapnutí epizodického měření byl vzorek ponořen do kyvety s leptací lázní a pomocí vláknového spektrometru (EPP2000 StellarNet) byla sledována změna transmisních spekter v čase. Z naměřených spekter byl určen čas potřebný pro odleptání vrstvy a střední rychlost leptání.

2.7. Hot embossing

Hot embossing byl proveden pomocí měkké PDMS raznice se sinusoidní strukturou o hloubce $187,6 \pm 2,6$ nm a periodě $1,45$ μm (Obr. 10). Tenká vrstva byla nejprve vyhřáta na požadovanou teplotu a po ustálení této teploty byla na vrstvu přitlačena raznice se sinusoidní mřížkou. Pevnými parametry byly doba ražení (10 minut) a tlak (117,1 kPa). Teploty pro jednotlivé vzorky byly nastaveny v krocích po 10 $^{\circ}\text{C}$. Hloubky otisknutých difrakčních mřížek byly měřeny pomocí mikroskopie atomárních sil, vždy bylo změřeno několik oblastí na vzorku a hodnoty zprůměrovány.



Obr. 10 AFM sken povrchu používané PDMS raznice při ražbě za horka.

2.8. Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Hloubky otisknutých difrakčních mřížek byly měřeny pomocí mikroskopie atomárních sil na mikroskopu Solver NEXT (NT-MDT), k měření byly použity standardní křemíkové hroty NSG10 (NT-MDT) a probíhalo v semikontaktním režimu. Měřená plocha byla 10×10 μm a měření probíhalo po 256 bodech. Vždy bylo změřeno několik oblastí na vzorku a hodnoty zprůměrovány. Drsnost povrchu byla stanovena jako střední kvadratická hodnota (RMS) podle normy ISO 4287/1.

3. Výsledky a diskuze

V rámci této bakalářské práce byly studovány vlastnosti chalkogenidového skla složení $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$, ze kterého byly následně připraveny tenké vrstvy vakuovým napařováním a metodou spin-coating. U tenkých vrstev byl sledován vliv teploty a expozice UV/VIS zářením na jejich strukturu, optické a chemické vlastnosti. Optické vlastnosti (index lomu a E_g^{opt}) byly studovány prostřednictvím transmisní UV-VIS-NIR spektroskopie. Strukturální změny v tenkých vrstvách byly sledovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Chemická odolnost tenkých vrstev byla sledována leptáním tenkých vrstev v roztoku ethylendiaminu v dimethylsulfoxidu. Dále byla studována možnost strukturování připravených tenkých vrstev metodou hot embossing.

3.1. UV-VIS-NIR spektrometrie

Pomocí UV-VIS-NIR spektrometru byla změřena transmisní spektra tenkých vrstev, ze kterých byly zjištěny tloušťky jednotlivých tenkých vrstev (d), index lomu při vlnové délce 1550 nm (n_{1550}) a optická šířka zakázaného pásu (E_g^{opt}). Vždy byly proměřeny celkem tři vzorky a hodnoty byly zprůměrovány. Pro přehled jsou naměřené hodnoty uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1 Tabulka tloušťky, indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu napařených tenkých vrstev

Vzorek	d [nm]	n_{1550}	E_g^{opt} [eV]
Čerstvě napařený	$412,1 \pm 13,4$	2,73	1,77
Temp. 160 °C	$407,8 \pm 13,9$	2,83	1,77
Exponovaný hal. lampou	$399,8 \pm 10,5$	2,79	1,77
Exponovaný UV	$398,5 \pm 6,2$	2,83	1,77

U vrstev připravených vakuovým napařováním byla průměrná tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev $412,1 \pm 13,4$ nm, přičemž index lomu při vlnové délce 1550 nm dosahoval hodnoty 2,73. Po teplotaci při 160 °C po dobu jedné hodiny došlo k mírnému snížení tloušťky a současnému zvýšení indexu lomu. Podobně tomu bylo i u vrstev exponovaných pomocí UV záření a halogenové lampy. Expozice vedla k podobnému snížení tloušťky a nárůstu indexu lomu. Hodnota optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) zůstala neměnná (1,77 eV), bez ohledu na následnou úpravu tenkých vrstev.

Tabulka 2 Tabulka tloušťky, indexu lomu a optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev připravených metodou spin-coating

Vzorek	d (nm)	n_{1550}	E_g^{opt} [eV]
Čerstvě připravený (stabilizovaný)	$228,8 \pm 3,3$	2,64	1,67
Temp. 160 °C	$216,2 \pm 4,8$	2,73	1,68
Temp. 160 °C + Exp. hal. lampou	$210,7 \pm 5,1$	2,75	1,67
Temp. 160 °C + Exp. UV	$213,1 \pm 3,4$	2,75	1,68

U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating ovlivňuje její tloušťku a vlastnosti mimo jiné také množství zbytkového rozpouštědla ve vrstvě. Jak lze vyčíst z tabulky 2, čerstvě připravené tenké vrstvy, resp. vrstvy pouze stabilizované na 100 °C, vykazují vyšší tloušťku a současně nižší index lomu ve srovnání se vzorky temperovanými při 160 °C. Tento rozdíl je způsobený přítomností zbytkového etylendiaminu, jehož bod varu se pohybuje v rozmezí 116-118 °C [25]. Při teplotách nad teplotou varu rozpouštědla dochází k jeho odstranění z vrstvy, což vede ke zvýšení hustoty vrstvy, snížení její tloušťky a navýšení indexu lomu. U exponovaných vrstev byl rovněž pozorován mírný pokles tloušťky a nárůst indexu lomu, avšak tyto změny byly méně výrazné než po temperaci vrstvy. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu (E_g^{opt}) se pohybovaly v rozmezí 1,67–1,68 eV, což je na hraně přesnosti použité metody.

3.2. Studium složení tenkých vrstev

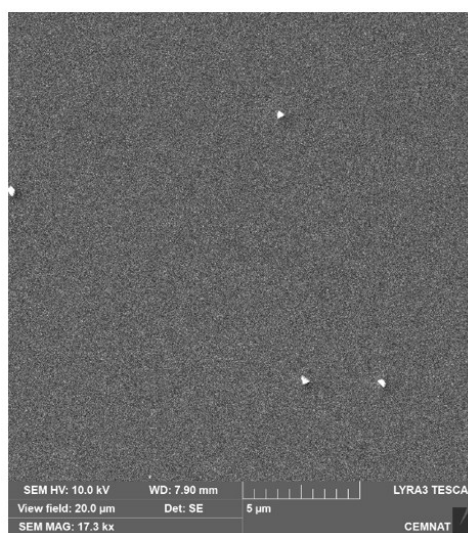
Ke studiu složení výchozího objemového skla, napařených tenkých vrstev a vrstev připravených metodou spin-coating bylo využito EDX analýzy. Pro každý vzorek bylo provedeno vždy pět měření, jejichž výsledky byly následně zprůměrovány.

S ohledem na přesnost metody lze uvažovat, že složení napařených tenkých vrstev odpovídá složení původního objemového skla. Obsah arsenu se ve všech případech pohyboval kolem 35 at. % a obsah selenu kolem 65 at. %. Tyto poměry zůstávají zachovány i po temperaci či expozici vzorků.

U vrstev připravených metodou spin-coating byl sledován výskyt organických reziduí prostřednictvím stanovení obsahu dusíku. Etylendiamin, použitý jako rozpouštědlo při přípravě roztoku, obsahuje dva dusíkové atomy a představuje jediný pravděpodobný zdroj tohoto prvku v systému. Naměřené hodnoty obsahu dusíku jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3). U čerstvě připravených tenkých vrstev byl zaznamenán nejvyšší obsah dusíku (6,5 at. %), což potvrzuje přítomnost zbytkového rozpouštědla ve struktuře vrstvy. Kromě toho byl u těchto vrstev také zaznamenán malý obsah kyslíku (1,1 at. %), který naznačuje chemickou nestabilitu těchto vrstev. U čerstvě připravených tenkých vrstev dochází k povrchové oxidaci a vzniku pyramidních struktur As_2O_3 na povrchu materiálu (Obr. 11). Po následné temperaci dochází k poklesu obsahu dusíku na 3,5 at. %, což potvrzuje úbytek organických reziduí v důsledku odpaření rozpouštědla z tenké vrstvy.

Tabulka 3 Tabulka složení (v at.%) tenkých vrstev připravených metodou spin-coating

At. %	Čerstvě připravený	Temp. 160 °C	Exp. UV	Exp. Hal.
C	11,2 ± 0,42	7,1 ± 0,64	7,6 ± 0,53	6,3 ± 0,45
N	6,5 ± 0,47	3,5 ± 0,31	3,4 ± 0,44	2,4 ± 0,41
O	1,1 ± 0,23			
As	27,9 ± 0,16	30,5 ± 0,26	30,4 ± 0,29	27,2 ± 0,39
Se	53,3 ± 0,43	58,9 ± 0,32	58,6 ± 0,47	64,1 ± 0,75



Obr. 11 Snímek z SEM: čerstvě připravená tenká vrstva metodou spin-coating

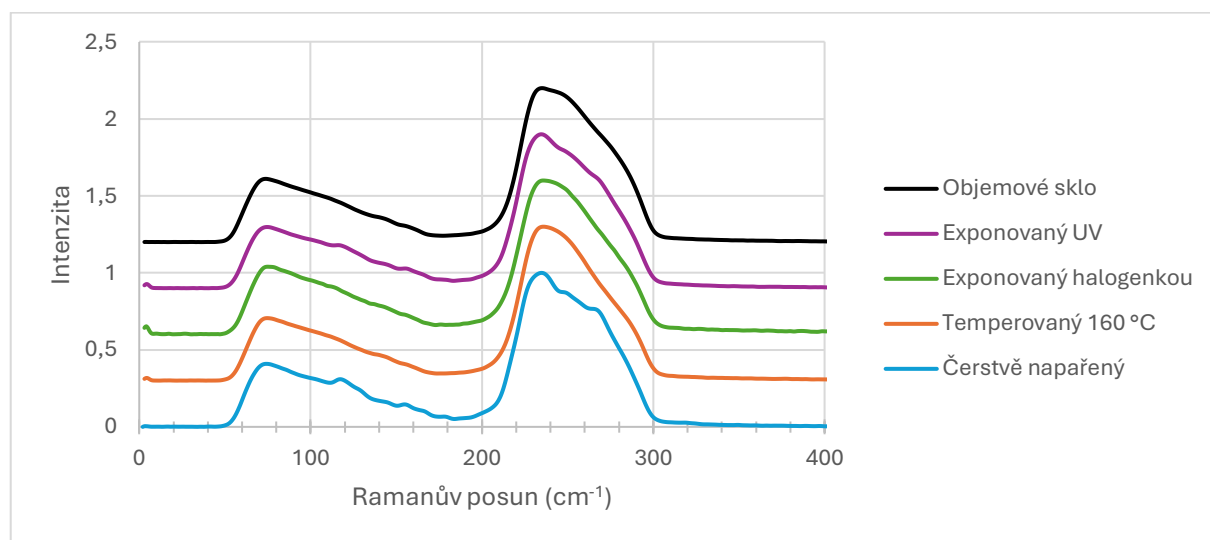
Dále byl zaznamenán poměrně výrazný pokles obsahu dusíku u vrstev temperovaných a následně exponovaných halogenovou lampou, a to až na hodnotu 2,4 at.% N. Spolu s úbytkem dusíku byl také sledován deficit na obsah arsenu, v přepočtu na 29,8 at.% As. Tento úbytek je pravděpodobně způsoben částečným zaoxidováním tenkých vrstev, které vzniklo při expozici halogenovou lampou z důvodu netěsnosti expoziční cely. V komoře elektronového mikroskopu došlo k odtékání tohoto vzniklého oxidu, z tohoto důvodu je pozorován takto výrazný deficit ve složení.

3.3. Studium struktury tenkých vrstev

Ke studiu struktury výchozího objemového skla a připravených tenkých vrstev byla využita Ramanova spektroskopie. Spektra byla normalizována podle nejintenzivnějšího píku a pro zlepšení čitelnosti pro ně byla přičtena konstanta. Naměřená Ramanova spektra objemového skla a připravených tenkých vrstev jsou zobrazena na grafech 1 a 2.

Objemové sklo vykazuje hlavní pás v Ramanových spektrech při 200-290 cm^{-1} . Maximum při 227 cm^{-1} odpovídá vibracím As-Se v pyramidální struktuře $\text{AsSe}_{3/2}$. Při 237 cm^{-1}

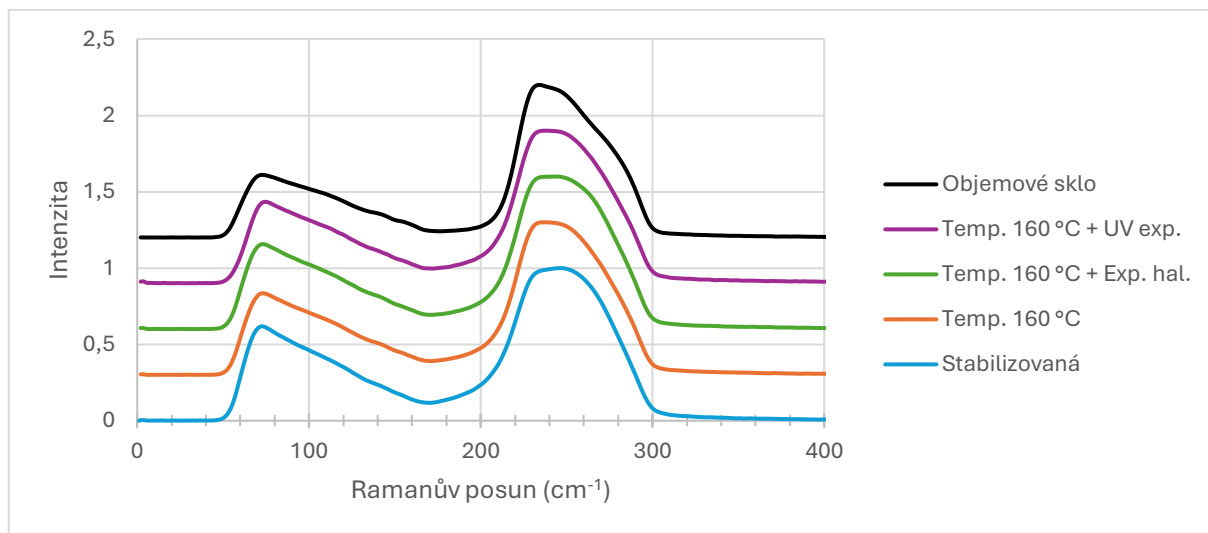
odpovídají vibrace jednotce As_4Se_3 , které se překrývají s pásem při 238 cm^{-1} , odpovídající $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$ řetězcům. Vzhledem ke složení studovaného skla, které je bohaté na selen, lze předpokládat za pravděpodobnější výskyt $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$ řetězců. Dále je zde patrný pás při 252 cm^{-1} ten je přiřazován vibracím kruhů Se_8 . Oblast při 280 cm^{-1} lze přiřadit vibracím $-\text{Se}-\text{Se}-$ můstků mezi pyramidálními jednotkami $\text{AsSe}_{3/2}$. Slabé pásy v oblasti $100-200\text{ cm}^{-1}$ odpovídají strukturním jednotkám obsahující vazby $\text{As}-\text{As}$ [5, 26, 27].



Graf 1 Ramanova spektra napařených tenkých vrstev a objemového skla

Ramanova spektra čerstvě napařené tenké vrstvy mají hlavní pás při $230-240\text{ cm}^{-1}$, který odpovídá výskytu pyramidální jednotky $\text{AsSe}_{3/2}$. Dále je zde dominantní pás při 252 cm^{-1} odpovídající kruhům selenu Se_8 . Napařením dochází k rozpadu $-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-$ řetězců při 238 cm^{-1} a nárůstu kruhů selenu a selenových můstků mezi pyramidálními jednotkami $\text{AsSe}_{3/2}$ (280 cm^{-1}). Pásy v oblasti $100-200\text{ cm}^{-1}$ odpovídají nárůstu strukturních jednotek obsahující vazby $\text{As}-\text{As}$. Temperací při 160 °C došlo ke změně struktury, podobající se výchozímu objemovému sklu. Oproti čerstvě připravené tenké vrstvě dochází k opětovnému poklesu Se_8 kruhů ve struktuře a vměšování řetězců selenu mezi pyramidální jednotky $\text{AsSe}_{3/2}$. U vrstev exponovaných pomocí halogenové lampy, dochází vlivem expozice k fotoindukovaným jevům a přeuspořádání struktury, podobné výchozímu objemovému sklu, kdy rovněž dochází k poklesu Se_8 kruhů ve struktuře. Vrstvy napařené a exponované UV zářením vykazují pouze mírný nárůst selenových řetězců a strukturou se více podobají vrstvám čerstvě napařeným. Vzhledem k silné absorpci UV záření ve vrstvě dochází jen k částečnému naexponování a změny ve struktuře se projevují pouze v blízkosti povrchu tenké vrstvy. Změny

ve struktuře způsobené teplotami a expozicemi mají přímý vliv na optické a chemické vlastnosti, což lze pozorovat i v kapitole 3.4.



Graf 2 Ramanova spektra tenkých vrstev připravených metodou spin-coating a objemového skla

U tenkých vrstev připravených metodou spin-coating a pouze stabilizovaných na 100 °C lze pozorovat hlavní pás při 230-240 cm⁻¹, kdy dochází k výskytu pyramidální jednotky AsSe_{3/2}. Ve srovnání s objemovým sklem je zde viditelný pokles při 238 cm⁻¹ odpovídající výskytu -Se-Se-Se- řetězců. Naopak dochází k nárůstu při 252 cm⁻¹ a 280 cm⁻¹, což ukazuje na zvýšený výskyt selenových kruhů Se₈ a -Se-Se- můstků mezi pyramidálními jednotkami. V oblasti 190 cm⁻¹ je také pozorován výskyt As-As vazeb naznačujících přítomnost As₄Se₄ klecových struktur bohatých na arsen, které nejsou přítomny ve výchozím objemovém skle, ale pravděpodobně vznikly během rozpouštění objemového skla, kdy došlo k vytěsnění selenu z pyramid AsSe_{3/2} a vzniku struktur bohatých na arsen a tvorbě Se₈ kruhů [28].

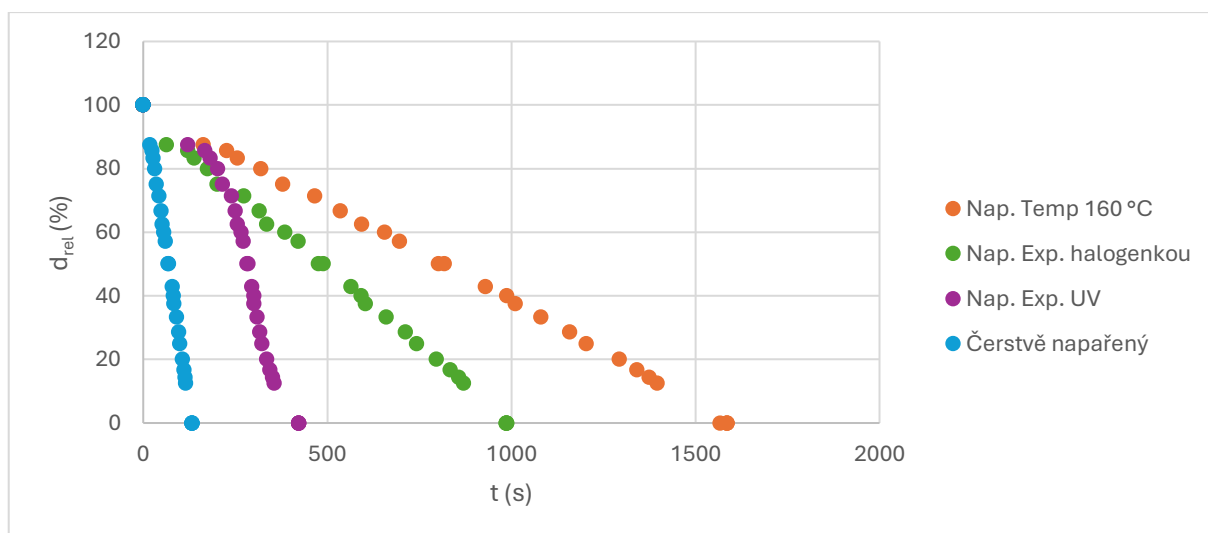
Teplotami čerstvě připravené tenké vrstvy na 160 °C dochází k opětovnému poklesu selenových kruhů při 252 cm⁻¹ a při 280 cm⁻¹ také k poklesu -Se-Se- můstků mezi pyramidálními jednotkami AsSe_{3/2}. Naopak dochází k nárůstu -Se-Se-Se- řetězců při 238 cm⁻¹. V oblasti pod 200 cm⁻¹ současně klesá výskyt klecových struktur As₄Se₄ bohatých na arsen a dochází k nárůstu pyramidálních jednotek AsSe_{3/2} při 227 cm⁻¹. U vrstev temperovaných a exponovaných UV zářením a halogenovou lampou lze pozorovat opětovný nárůst selenových kruhů při 252 cm⁻¹ a -Se-Se- můstků při 280 cm⁻¹. Tyto strukturální změny úzce souvisejí se změnou optických a chemických vlastností tenkých vrstev.

3.4. Kinetika leptání

Tenké vrstvy připravené metodou vakuového napařování byly leptány v leptací lázni o složení 5 obj.% ethylendiaminu (EDA) v dimethylsulfoxidu (DMSO). Z časové závislosti transmisních spekter byl určen čas potřebný pro odleptání vrstvy, z něhož byla za pomoci tloušťky vrstvy určena střední leptací rychlost (Tabulka 4). Leptací křivky napařených tenkých vrstev jsou znázorněny níže (Graf 3).

Tabulka 4 Tabulka tloušťky, doby potřebné pro odleptání a střední leptací rychlosti pro vzorky připravené vakuovým napařováním

Vzorek	d [nm]	t [s]	Střední leptací rychlost [nm/s]
Čerstvě napařený	412,1	132	3,12
Temp. 160 °C	407,8	1581	0,26
Exponovaný hal. lampou	399,8	986,5	0,41
Exponovaný UV	398,5	423	0,94



Graf 3 Leptací křivky napařených tenkých vrstev

Vzorek čerstvě napařené tenké vrstvy vykazuje velice nízkou chemickou odolnost, kdy čerstvě napařená tenká vrstva byla leptána průměrnou rychlostí leptání 3,12 nm/s. Naproti tomu vrstva temperovaná při 160 °C vykazuje výrazně vyšší chemickou odolnost, kdy byla vrstva odleptána průměrnou leptací rychlostí 0,26 nm/s. Tento rozdíl v chemické odolnosti je způsoben vměšováním řetězců selenu mezi pyramidální jednotky $\text{AsSe}_{3/2}$ (viz. kapitola 3.3.). U vrstvy exponované halogenovou lampou byla střední rychlost leptání 0,41 nm/s, což poukazuje na vyšší chemickou odolnost oproti vrstvě čerstvě napařené. Expozice

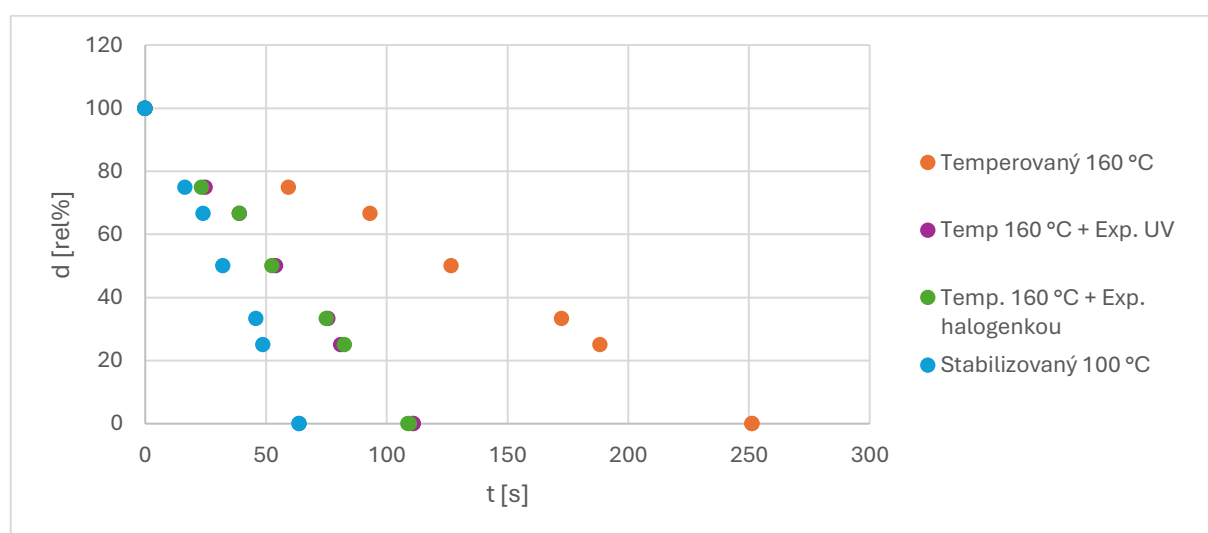
polychromatickým světlem vyvolává změny ve struktuře, kdy rovněž dochází k vměšování selenových řetězců do struktury, což dokazuje fotocitlivost tenkých vrstev.

U vrstvy exponované pomocí UV lampy lze na leptací křivce vidět zlom v rychlosti leptání. UV záření má vysokou energii, ale ve vrstvě se silně absorbuje, čímž dochází k naexponování a změně struktury pouze ve vrchní části tenké vrstvy. Díky tomu se z počátku vrstva leptá pomaleji, ale po odleptání naexponované části dochází k výraznému nárůstu leptací rychlosti na úroveň čerstvě připraveného vzorku.

Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating byly leptány v leptací lázni o stejném složení jako u vrstev připravených vakuovým napařováním. Čas potřebný pro odleptání vrstvy a z něj za pomoci tloušťky vypočtená střední leptací rychlost jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 5). Leptací křivky tenkých vrstev připravených metodou spin-coating jsou znázorněny níže (Graf 4).

Tabulka 5 Tabulka tloušťky, doby potřebné pro odleptání a střední leptací rychlosti pro vzorky připravené metodou spin-coating

Vzorek	d [nm]	t [s]	Střední leptací rychlost [nm/s]
Čerstvě připravený (stabiliz	228,8	63,8	3,59
Temp. 160 °C	216,2	251,2	0,86
Temp. 160 °C + Exp. Hal.	210,7	109,2	1,93
Temp. 160 °C + Exp. UV	213,1	111	1,92



Graf 4 Leptací křivky vrstev připravených metodou spin-coating

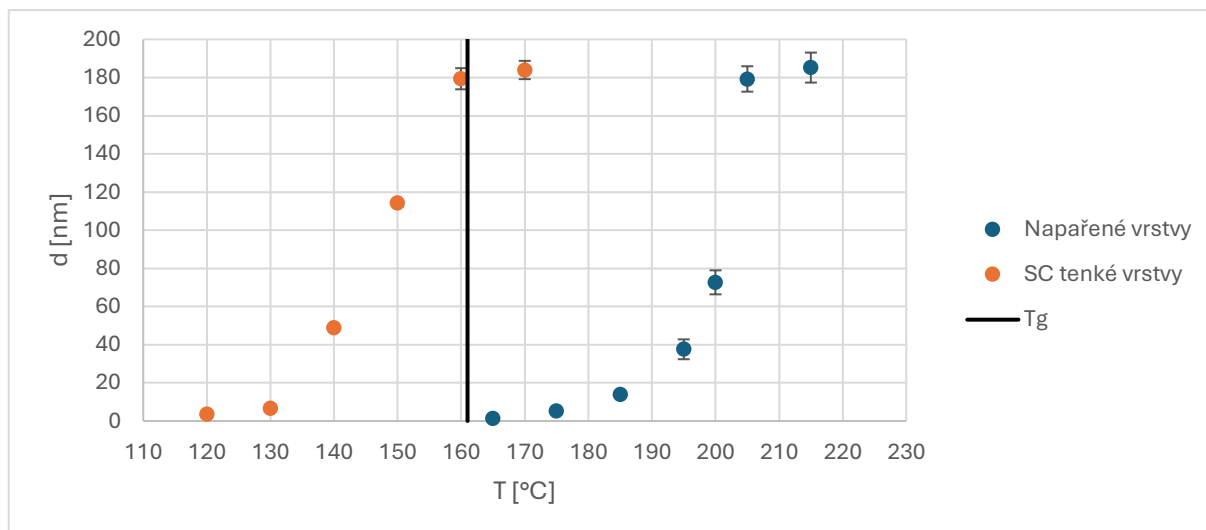
Vzorek čerstvě připravené a pouze stabilizované tenké vrstvy připravené metodou spin-coating vykazuje nejnižší chemickou odolnost. Vzorek byl leptán střední leptací rychlostí 3,59 nm/s. Takto nízká chemická odolnost je způsobena zbytkovým obsahem rozpouštědla v tenké vrstvě, které brání úplnému zesíťování nanoklastrů skla. Leptací lázeň tedy snadněji odděluje tyto klastry od sebe. Naopak vrstvy temperované při 160 °C vykazují vyšší chemickou odolnost, což se projevilo snížením rychlosti leptání na 0,86 nm/s. Temperací dochází k odstranění zbytkového rozpouštědla, čímž dojde ke zvýšení hustoty nanoklastrů skla a vrstva zpolymerizuje.

U vrstev temperovaných a následně exponovaných dochází oproti vrstvám pouze temperovaným k nárůstu leptací rychlosti z 0,86 nm/s na rychlost 1,92 nm/s. Tato změna v rychlosti leptání je způsobena změnou ve struktuře materiálu, kdy po expozici dochází vytěsnění přebytečného selenu ze struktury skla.

Výsledky ukazují výrazně vyšší chemickou odolnost tenkých vrstev připravených metodou vakuového napařování. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben tím, že u vrstev připravených metodou spin-coating dochází k zabudování rozpouštědla do struktury skla, což snižuje jejich celkovou chemickou odolnost.

3.5. Hot embossing a AFM

Pomocí měkké PDMS raznice bylo na tenkých vrstvách provedeno ražení za horka neboli hot embossing. K ražbě byly použity tenké vrstvy čerstvě napařené a tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 160 °C. Pevnými parametry byla doba ražení (10 minut) a tlak (117,1 kPa). Teploty pro jednotlivé vzorky byly nastaveny v krocích po 10 °C. Hloubky otisknutých difrakčních mřížek byly měřeny pomocí mikroskopie atomárních sil, bylo změřeno několik oblastí na vzorku a hodnoty zprůměrovány. Závislost teploty embosování na hloubce otisku PDMS raznice je znázorněna níže (Graf 5).



Graf 5 Graf závislosti teploty embosování na hloubce otisku raznice

Z naměřených dat lze pozorovat, že závislost teploty ražení na hloubce otisku raznice má stejný průběh nezávislý na způsobu přípravy tenké vrstvy. Naproti tomu jsou však pozorovány výrazné rozdíly v teplotách, při kterých je struktura difrakční mřížky z raznice zcela přenesena do připravené tenké vrstvy. U vrstev připravených metodou vakuového napařování dosahuje teplota, při které dochází k otisku difrakční mřížky výrazně vyšších teplot, než je teplota skelné transformace materiálu T_g ($T_g = 161 \text{ °C}$ [23]). Oproti tomu vrstvy stejného složení připravené metodou spin-coating umožňují otisknutí raznice při podstatně nižších teplotách, často i pod teplotou skelné transformace T_g .

Tento výrazný rozdíl teplot lze vysvětlit rozdílnou mikrostrukturou materiálu vzniklou v důsledku zvolené metody přípravy tenkých vrstev. Čerstvě napařené tenké vrstvy mají méně uspořádanou strukturu než objemové sklo, avšak následná temperace vede k výraznému přeuspořádání strukturních jednotek, čímž dochází ke vzniku organizovanější struktury. Ke strukturování je potřeba rozštěpení stávajících vazeb a jejich opětovné spojení, což je možné pouze při teplotě převyšující teplotu skelné transformace materiálu. Nad touto teplotou dochází ke snížení viskozity materiálu a za daného tlaku a času lze vytvořit požadovanou strukturu.

U vrstev připravených metodou spin-coating se výsledná struktura podobá výchozímu objemovému sklu a skládá se z nanoklastrů. Roztok použitý k depozici tenkých vrstev obsahuje aminové rozpouštědlo ve dvou formách: chemicky nevázané a vázané na povrch nanoklastrů. Během tvorby tenké vrstvy a temperace se většina volného rozpouštědla odpaří, zatímco molekuly vázané na povrchu nanoklastrů zůstávají. Při ražbě za horka tak dochází

k vzájemnému pohybu nanoklastrů ve skelném materiálu, proto je možné provádět ražbu za horka při teplotách nižších, než je hodnota teploty skelné transformace, neboť ke strukturování povrchu není potřeba přetrhávat a opětovně spojovat vazby v materiálu.

3.6. Povrchová drsnost (RMS)

Pomocí mikroskopu atomárních sil byla v semikontaktním režimu změřena povrchová drsnost jednotlivých tenkých vrstev a určen parametr RMS podle normy ISO 4287/1. Vždy bylo změřeno několik míst na vzorku a hodnoty zprůměrovány.

Povrchová drsnost připravených tenkých vrstev byla ve všech případech velice nízká, což svědčí o vysoké optické kvalitě tenkých vrstev. (Tabulka 6)

Tabulka 6 Tabulka naměřených hodnot RMS pro jednotlivé vzorky

Vakuově napařené		Spin-coating	
Vzorek	RMS (nm)	Vzorek	RMS (nm)
Čerstvě napařené	0,71 ± 0,23	Čerstvě připravený	0,43 ± 0,02
Temp. 160°C	2,43 ± 0,11	Temp. 160°C	0,59 ± 0,04
Exponovaný halogenkou	0,50 ± 0,14	Temp. 160°C + Exp. halogenkou	1,32 ± 0,09
Exponovaný UV	1,09 ± 0,24	Temp. 160°C + Exp. UV	1,43 ± 0,03

4. Závěr

Tato bakalářská práce se zabývala studiem vlastností tenkých vrstev chalkogenidového skla složení $\text{As}_{35}\text{Se}_{65}$, které byly připraveny dvěma různými metodami, vakuovým napařováním a metodou spin-coating. Byla studována změna optických vlastností, struktury a chemické odolnosti vlivem teploty tenké vrstvy a expozice UV a VIS zářením. Mimo studia vlastností byla také sledována možnost strukturování tenkých vrstev pomocí metody hot embossing.

Pomocí UV-VIS-NIR spektrometrie byla změřena transmisní spektra jednotlivých tenkých vrstev. Z naměřených spekter byla vyhodnocena tloušťka tenkých vrstev, index lomu a optická šířka zakázaného pásu. Teplotami a expozicemi (halogenová lampa a UV záření) dochází k úbytku tloušťky vrstev a nárůstu indexu lomu. U vrstev připravených metodou spin-coating je to způsobeno převážně odpařením zbytkového rozpouštědla při teplotě. Optická šířka zakázaného pásu zůstává prakticky konstantní.

Chemické složení tenkých vrstev a obsah organických reziduí ve vrstvách připravených metodou spin-coating byly studovány pomocí EDX analýzy. U vrstev připravených vakuovým napařováním bylo složení v souladu s výchozím objemovým sklem. U vrstev připravených metodou spin-coating byl pozorován pokles obsahu dusíku po teplotě, který potvrzuje odpaření zbytkového rozpouštědla z materiálu.

Struktura tenkých vrstev byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Vakuovým napařováním dochází k narušení původní struktury objemového skla, kdy dochází k úbytku -Se-Se-Se- řetězců a tvorbě méně uspořádaných amorfních struktur, které obsahují selenové kruhy Se_8 a -Se-Se- můstky mezi pyramidálními jednotkami $\text{AsSe}_{3/2}$. Teplotami při $160\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k přeuspořádání struktury, kdy dochází k začlenění selenových řetězců mezi pyramidální jednotky a poklesu obsahu Se_8 kruhů. Struktura temperovaných vrstev se tak více podobá výchozímu objemovému sklu. U vrstev exponovaných halogenovou lampou bylo pozorováno podobné přeuspořádání jako po teplotě, což svědčí o fotocitlivosti těchto vrstev. Expozice UV zářením způsobuje rovněž změny ve struktuře, avšak méně výrazné, protože ke změně dochází pouze v blízkosti povrchu materiálu. U vrstev připravených metodou spin-coating dochází k výraznému nárůstu obsahu selenových kruhů Se_8 a můstků -Se-Se-, současně také dochází k poklesu obsahu selenových řetězců. Vznikají také nové struktury bohaté na arsen (klece As_4Se_4) vzniklé při rozpouštění skla a vytěsňování selenu. Teplotami těchto vrstev při $160\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k úbytku selenových kruhů, selenových můstků i As_4Se_4 klecí a současněmu nárůstu pyramidálních jednotek a selenových řetězců, což značí přechod ke stabilnější a více

polymerované struktury. Expozice UV a VIS zářením způsobuje opětovný nárůst Se_8 kruhů a selenových můstků, doprovázený poklesem selenových řetězců, což potvrzuje výraznou fotocitlivost těchto vrstev. Změny ve struktuře způsobené teplotou a expozicí zářením mají přímý vliv na optické a chemické vlastnosti vrstev.

Pro studium kinetiky leptání byly připravené tenké vrstvy odleptány v leptací lázni o složení 5 obj.% EDA v DMSO. Na základě leptacích křivek byl určen čas potřebný pro odleptání a střední rychlost leptání tenkých vrstev. Vrstvy připravené vakuovým napařováním vykazovaly vyšší chemickou odolnost než vrstvy připravené metodou spin-coating. Teplota i expozice vedly k výraznému nárůstu chemické odolnosti, což je spojeno se strukturálními změnami, kdy vlivem teploty a expozice dochází k polymeraci ve struktuře a dochází ke vzniku stabilnější struktury. U vrstev připravených metodou spin-coating hraje výraznou roli v chemické odolnosti také přítomnost zbytkového rozpouštědla.

Dále byla studována možnost strukturování tenkých vrstev metodou hot embossing. Raženo bylo do vrstev čerstvě napařených a do vrstev připravených metodou spin-coating teplotovanými. Ražba probíhala pomocí PDMS raznice se sinusoidní strukturou, pevně stanovenými parametry byla doba ražení a tlak. Pomocí mikroskopie atomárních sil byla sledována závislost hloubky otisknutých mřížek na teplotě ražení. Vrstvy připravené vakuovým napařováním vyžadovaly k vytvoření kvalitního otisku výrazně vyšší teploty, než je teplota skelné transformace materiálu (T_g). Ke vzniku otisku je potřeba narušení pevných chemických vazeb a jejich následné přeuspořádání, což vyžaduje vyšší tepelné zatížení. Naopak vrstvy připravené metodou spin-coating vykazovaly schopnost strukturování při teplotách výrazně nižších než T_g . To je způsobeno jejich odlišnou strukturou, kde dochází k vzájemnému pohybu nanoklastrů ve skelném materiálu, a tím dochází k tvorbě struktury bez nutnosti narušování chemických vazeb.

Citovaná literatura

- [1] KRATOCHVÍL, B.; ŠVORČÍK, V. a VOJTĚCH, D. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [2] BORISOVA, Z. U. *Glassy Semiconductors*. Online. Boston, MA: Springer US, 1981. ISBN 978-1-4757-0853-0. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0851-6>.
- [3] ČIČMANEC, P.; HÁJEK, M.; DROBNÁ, H. a FROLICH, K. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.
- [4] ADAM, Jean-Luc a ZHANG, Xianghua (ed.). *Chalcogenide glasses: preparation, properties and applications*. Woodhead Publishing series in electronic and optical materials. Oxford: Woodhead, c2014. ISBN 978-0-85709-345-5.
- [5] KOVANDA, V.; VLČEK, M. a JAIN, H. Structure of As–Se and As–P–Se glasses studied by Raman spectroscopy. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, roč. 326-327, s. 88-92. ISSN 00223093. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00383-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00383-1).
- [6] DUTTA, N. S. a ARNOLD, C. B. Scalable solution processing of amorphous and crystalline chalcogenide films. Online. *Trends in Chemistry*. 2021, roč. 3, č. 7, s. 535-546. ISSN 25895974. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2021.03.010>.
- [7] ZHA, Y.; WALDMANN, M. a ARNOLD, C. B. A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components. Online. *Optical Materials Express*. 2013, roč. 3, č. 9. ISSN 2159-3930. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/OME.3.001259>.
- [8] ZOU, Yi; LIN, Hongtao; OGBUU, Okechukwu; LI, Lan; DANTO, Sylvain et al. Effect of annealing conditions on the physio-chemical properties of spin-coated As₂Se₃ chalcogenide glass films. Online. *Optical Materials Express*. 2012, roč. 2, č. 12. ISSN 2159-3930. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/OME.2.001723>.
- [9] GUITON, Theresa A. a PANTANO, Carlo G. Solution/gelation of arsenic trisulfide in amine solvents. Online. *Chemistry of Materials*. 1989, roč. 1, č. 5, s. 558-563. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm00005a018>.
- [10] SURABHI MISHRA; SINGH, Pravin Kumar; LOHIA, Pooja a DWIVEDI, D. K. Thin Film Preparation and Optical Properties of Se–Te Based Chalcogenide Glasses for Optoelectronic Applications. Online. *Glass Physics and Chemistry*. 2020, roč. 46, č. 4, s. 341-349. ISSN 1087-6596. Dostupné z: <https://doi.org/10.1134/S1087659620040094>.

- [11] TANAKA, K. a SHIMAKAWA, K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. Online. Cham: Springer International Publishing, 2021. ISBN 978-3-030-69597-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-69598-9>.
- [12] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-8155-2037-5. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-physical-vapor-deposition-pvd-processing/mattox/978-0-8155-2037-5>.
- [13] KISTLER, Stephan F. a SCHWEIZER, Peter M. (ed.). *Liquid Film Coating*. Online. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. ISBN 978-94-010-6246-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-94-011-5342-3>.
- [14] FANDERLÍK, I. *Optické vlastnosti skel*. Hutní sklářská příručka. Praha: Stát. nakl. techn. lit., 1979.
- [15] FOX, Mark. *Optical properties of solids*. 2nd ed. Oxford master series in condensed matter physics. Oxford: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-957337-0.
- [16] DRAŠAR, Č. *Fyzika 1*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2021. ISBN 978-80-7560-354-8.
- [17] SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. Online. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 1983, roč. 16, č. 12, s. 1214-1222. ISSN 0022-3735. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0022-3735/16/12/023>.
- [18] TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. Online. *Materials Research Bulletin*. 1968, roč. 3, č. 1, s. 37-46. ISSN 00255408. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- [19] ZAKERY, A. a ELLIOT, S.R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, č. 330, s. 1-12. ISSN 0022-3039. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>.
- [20] SATI, D. Ch.; DAHSHAN, A. a SHARMA, P. Photoinduced Effects for Amorphous Chalcogenide Semiconductors. Online. *Applied Materials Today*. 2019, roč. 17, s. 142-158. ISSN 23529407. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.08.004>.
- [21] KURKA, M.; PALKA, K.; JANCALEK, J.; SLANG, S. a VLCEK, M. Structuring of solution processed and thermally evaporated As₃₃S₆₇ thin films by soft

- stamp hot embossing method. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2021, č. 559. ISSN 0022-3093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120674>.
- [22] WORGULL, Matthias. *Hot Embossing: Theory and Technology of Microreplication*. William Andrew, 2009. ISBN 978-0-8155-1579-1.
- [23] ELABBAR, A.A.; JORAID, A.A. a ABU-SEHLY, A.A. Compositional trend of the glass transition temperature in As_xSe_{1-x} network glasses. Online. 2018, roč. 15, č. 3, s. 165-172. Dostupné z: https://chalcogen.ro/165_ElabbarA.pdf.
- [24] PALKA, K.; SLANG, S.; BUZEK, J. a VLCEK, M. Selective etching of spin-coated and thermally evaporated $As_{30}S_{45}Se_{25}$ thin films. Online. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2016, č. 447, s. 104-109. ISSN 0022-3093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.042>.
- [25] NUDELMAN, Norma Sbarbati a ALVARO, Cecilia E. Silvana. Inter- and intramolecular hydrogen bonds in polyamines 1 H-NMR studies: variable-concentration 1 H-NMR studies. Online. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2011, roč. 24, č. 11, s. 1067-1071. ISSN 0894-3230. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/poc.1832>.
- [26] KUT'IN, A. M.; SHIRYAEV, V. S.; PLEKHOVICH, A. D. a PLEKHOVICH, S. D. Calorimetric and volumetric functions of As_xSe_{1-x} ($x = 0.3-0.5$) glasses and their model representation. Online. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2020, roč. 139, č. 2, s. 1443-1452. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08491-3>.
- [27] GOLOVCHAK, R; SHPOTYUK, O; KOZDRAS, A; VLČEK, M; BUREAU, B et al. Long-term physical ageing in As–Se glasses with short chalcogen chains. Online. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008, roč. 20, č. 24. ISSN 0953-8984. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/24/245101>.
- [28] SLANG, S; PALKA, K; JANICEK, P; GRINCO, M a VLCEK, M. Solution processed $As_{30}Se_{70}$ chalcogenide glass thin films with specular optical quality: multi-component solvent approach. Online. *Optical Materials Express*. 2018, roč. 8, č. 4. ISSN 2159-3930. Dostupné z: <https://doi.org/10.1364/OME.8.000948>.