

UNIVERZITA PARDUBICE  
Fakulta chemicko-technologická

Tenké vrstvy chalkogenidových skel deponované z roztoku

Ing. Karel Pálka, Ph.D.

Habilitační práce

2022

Prohlašuji:

Práci s názvem „Tenké vrstvy chalkogenidových skel deponované z roztoku“ jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 24.8.2022

Ing. Karel Pálka, Ph.D.

Název práce: Tenké vrstvy chalkogenidových skel deponované z roztoku

#### Anotace

Předkládaná práce se zabývá studiem tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z roztoků výchozích objemových skel v těkavých organických zásadách. Práce je cílena na možné aplikace těchto vrstev v optice, a proto je kladen zřetel na dobrou optickou kvalitu studovaných materiálů. V první části práce je shrnut současný stav studované problematiky v publikované literatuře. Ve druhé části je pak rozebráno mých 16 publikací věnujících se této problematice a shrnut jejich přínos.

Má práce se zaměřuje jednak na přípravu tenkých vrstev nových složení, která doposud roztokovou cestou nebyla připravena, nebo u nich nebyly studovány optické parametry. Druhým směrem výzkumu je využívání výhod, které přináší roztoková cesta depozice tenkých vrstev a to modifikace složení a struktury vrstev modifikací složení výchozího roztoku.

Klíčová slova: chalkogenidová skla, tenké vrstvy, spin-coating, optické parametry

Title: Solution processed chalcogenide glass thin films

#### Annotation

Presented work deals with the study of chalcogenide glass thin films prepared from solutions of source bulk glasses in volatile organic bases. The aim of this work is the application of studied materials in optics, hence the emphasis is on specular optical quality of studied materials. In the first part of this work the overview of current knowledge of solution processed chalcogenide thin films in published papers is provided. Second part of this work contains short description of my 16 papers focused on studied topic and their contribution to the issue.

My work is focused on the preparation of solution processed thin films of compositions which haven't been prepared before or on which the optical parameters haven't been studied. Second direction of my research is the exploitation of the advantages of solution based deposition methods allowing modification of the composition and the structure of the thin films by the source solution composition modification.

Keywords: chalcogenide glasses, thin films, spin-coating, optical parameters

# Obsah

1	Úvod .....	5
2	Teoretická část .....	6
2.1	Chalkogenidová skla .....	6
2.2	Tenké vrstvy.....	6
2.3	Příprava tenkých vrstev roztokovou cestou .....	8
2.3.1	Rozpuštění výchozího objemového skla.....	8
2.3.1.1	Kompoziční systému As-S.....	9
2.3.1.2	Kompoziční systém Ge-Sb-S .....	12
2.3.2	Depozice tenké vrstvy .....	13
2.3.3	Temperace.....	15
2.4	Úprava složení a struktury materiálu vrstvy ve výchozím roztoku.....	17
2.5	Strukturování.....	18
2.5.1	Litografie.....	18
2.5.2	Hot embossing.....	19
2.5.3	Přímý zápis laserovým svazkem .....	19
2.5.4	Strukturování z roztoku .....	20
3	Publikační část .....	22
3.1	Publikace č. 1 .....	24
3.2	Publikace č. 2 .....	26
3.3	Publikace č. 3 .....	29
3.4	Publikace č. 4 .....	31
3.5	Publikace č. 5 – 10 .....	33
3.6	Publikace č. 11 .....	36
3.7	Publikace č. 12 .....	38
3.8	Publikace č. 13 .....	39
3.9	Publikace č. 14 .....	41
3.10	Publikace č. 15 .....	43
3.11	Publikace č. 16.....	44
4	Závěr .....	46
5	Budoucí výzkum.....	47
6	Literatura .....	48

# 1 Úvod

Ve své vědecké práci se již od studia na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice věnuji výzkumu tenkých vrstev chalkogenidových skel. Tyto materiály jsou často vyhledávané pro své zajímavé optické vlastnosti, jako je např. vysoký index lomu či široká oblast propustnosti v IČ. Řada aplikací využívá pouze tenké vrstvy chalkogenidových skel (např. planární vlnovody, difrakční prvky, mikročočková pole, apod.). V začátcích svého výzkumu jsem se věnoval studiu vlastností tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených vakuovým napařováním, což je nejčastěji používaná depoziční metoda, a možností jejich strukturování pomocí fotolitografie a elektronové litografie. Později se postupně zaměření mého výzkumu přeneslo na tenké vrstvy připravené z roztoků chalkogenidových skel v organických rozpouštědlech. Těmto depozičním metodám není v současné době v celosvětovém výzkumu věnováno mnoho pozornosti, byť nabízí řadu unikátních možností, které klasické depoziční metody nemohou dorovnat.

Svůj výzkum v této oblasti jsem cílil jednak na studium možností přípravy tenkých vrstev s dobrou optickou kvalitou ve složeních, které touto cestou prozatím nebyly připraveny, případně jejich optická kvalita nebyla doposud studována. Pozornost byla věnována zejména vlivu podmínek depozice a post-depoziční úpravy vlastností tenkých vrstev vlivem teploty a expozice zářením různých charakterů a porovnání vlastností deponovaných vrstev s vlastnostmi vrstev připravených klasickým vakuovým napařováním. Dále pak se značná část mé práce zaměřila na studium využití unikátních výhod, které cesta depozice tenké vrstvy z roztoku nabízí – jedná se zejména o modifikaci složení tenké vrstvy změnou složení výchozího roztoku (např. dopace materiálu dalšími prvky či nanočásticemi, míchání roztoků skel různých složení, atd.). V neposlední řadě jsem se taktéž věnoval výzkumu možností strukturování připravených tenkých vrstev a to zejména metodami fotolitografie a hot-embossing (vtlačování za horka).

Předkládaná práce je koncipována v první části jako obecný popis přípravy a strukturování tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených roztokovou cestou. Ve druhé části je pak shrnuto mých 16 recenzovaných publikací věnujících se tématu tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z roztoku a jejich přínos studované problematice.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Chalkogenidová skla

Chalkogenidová skla jsou neoxidová skla založená na bázi chalkogenů, tedy síry, selenu či teluru (případně jejich směsí), které jsou kovalentně vázány se síťotvornými prvky, nejčastěji arsenem nebo germaniem [1,2]. Díky amorfnímu charakteru těchto materiálů mohou být chalkogenidová skla připravena v širokém rozmezí složení zahrnujících celou řadu dalších prvků [3]. Často jsou studována skla s obsahem galia, antimonu, india, křemíku, fosforu a mnohých dalších prvků. Tyto materiály jsou intenzivně studovány jednak pro své výjimečné optické vlastnosti (vysoký index lomu, široká oblast propustnosti v IČ, nízká hodnota šířky zakázaného pásu) s potenciálními aplikacemi v optice s rozsahem od viditelné do střední IČ oblasti spektra (např. difrakční prvky, planární vlnovody, optická vlákna, atd.) [4,5] a dále z hlediska fázové přeměny (krystalizace/amorfizace) s aplikacemi v oblasti netěkavých pamětí [6]. Jejich výzkum probíhá přibližně již od poloviny 20. století.

Chalkogenidová skla lze připravit v obrovském množství různých složení díky jejich amorfnímu charakteru, kdy tedy není nutné dodržovat přísnou stechiometrii připravených materiálů. Díky tomu je možné připravovat skla o přesně definovaných vlastnostech změnou složení. Tyto materiály jsou tedy ideální pro tzv. tailoring vlastností dle cílené aplikace. Komerčně dostupných je nicméně jen několik málo složení, a to zejména selenidových skel.

Chalkogenidová skla se při výzkumu a aplikacích nejčastěji používají ve dvou formách – jako objemová skla či tenké vrstvy. Objemová skla se obvykle připravují přímou syntézou z prvků vysoké čistoty v evakuované křemenné ampuli. Po dlouhodobé temperaci ampule při teplotách potřebných k syntéze materiálu (nejlépe přesahujících teplotu tání nejdříve tajícího prvku v syntetizovaném materiálu) dojde k jejímu rychlému zchlazení ve vodě či jiných chladících roztocích, čímž při vhodném složení dojde k zasklení materiálu. Kromě syntézy chalkogenidového skla v zatavené ampuli byly taktéž popsány další možnosti syntézy jako například syntéza v otevřeném kelímku [7] či mechanosyntéza s následnou sintrací [8].

### 2.2 Tenké vrstvy

Vzhledem k vysoké ceně čistých prvků užívaných při syntéze chalkogenidových skel je snaha pro aplikace využívat pouze tenké vrstvy skel nanesené na vhodné substráty. Jako nosné substráty jsou často využívány křemíkové wafery, křemičitá skla či složitější multivrstevnaté struktury složené dle

cílené aplikace. Depoziční metody používané pro přípravu tenkých vrstev chalkogenidových skel z výchozích objemových skel lze obecně rozdělit do dvou základních skupin dle principu depozice vrstvy.

První skupinu tvoří metody využívající přechod materiálu skla přes plynnou fázi s následnou depozicí (kondenzací) na nosných substrátech. Mezi tyto metody se řadí nejčastěji používané vakuové napařování, napařování či laserová ablace [1]. Výhodou těchto metod je absence výrazné kontaminace materiálu během depozičního procesu. V závislosti na principu rotace nosných substrátů během depozice pak i dobrá tloušťková homogenita připravených vrstev. Vzhledem k přechodu materiálu přes plynnou fázi je často struktura deponovaných vrstev značně odlišná od struktury výchozího objemového skla, což u skel mnoha složení vede k fotocitlivosti připravených tenkých vrstev – expozice vrstvy vhodným zářením vyvolá strukturní změny v tenké vrstvě, což vede k lokální změně vlastností materiálu v místě expozice [9,10].

Nevýhodou zmíněných metod je vysoká pořizovací cena zařízení. V případě depozice skel komplexnějších složení pomocí nejčastěji používaného vakuového napařování může docházet k frakcionaci složení materiálu během depozice [11]. Připravená tenká vrstva pak není homogenní ve složení v celé své tloušťce, přičemž na začátku depozice je složení tenké vrstvy obohaceno o těkavější složku výchozího materiálu. V průběhu depozice se tedy postupně mění složení odpařovaného materiálu a tím i složení a tedy i vlastnosti deponované vrstvy.

Druhá skupina depozičních metod tenkých vrstev chalkogenidových skel využívá rozpustnosti chalkogenidových skel ve vhodných alkalických rozpouštědlech za tvorby roztoku z výchozího objemového skla [12-14]. Tento roztok je následně vhodnou metodou deponován na nosný substrát a použité rozpouštědlo je odstraněno temperací za vzniku pevné tenké vrstvy samotného skla. Nevýhodou tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z jejich roztoku je obvykle zbytkový obsah rozpouštědla uzavřený ve vlastní tenké vrstvě, který ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti vrstvy. Na druhou stranu roztoková cesta přípravy tenkých vrstev nabízí možnosti změny složení a struktury výchozího roztoku a tím i připravených tenkých vrstev, které nejsou při klasickém napařování možné. V neposlední řadě je značnou výhodou přípravy vrstev roztokovou cestou i nízká pořizovací cena a provozní náklady užívaných zařízení vzhledem k jednoduchosti těchto metod. V odborné literatuře jsou výchozí roztoky chalkogenidových skel často přirovnávány k inkoustu, který lze využít pro depozici tenkých vrstev řadou běžných nátěrových či tiskových technik.

Nejintenzivněji studovaným složením z hlediska přípravy tenkých vrstev roztokovou cestou jsou skla kompozičního systému As-S, zejména pak složení  $As_2S_3$  [15-18]. Je to dáno zejména značným množstvím publikací obecně studujících vlastnosti  $As_2S_3$  z mnoha různých hledisek a v nemalé míře také snadností přípravy tenkých vrstev tohoto složení jednoduše na vzduchu, bez potřeby ochranné inertní atmosféry. Výchozí objemové sklo složení  $As_2S_3$  je taktéž jedno z mála složení, které je snadno komerčně dostupné pod celou řadou obchodních názvů – např. AMTIR 6, IRG 27 či Irradiance Classic 1.

Z aplikačního hlediska není  $As_2S_3$  ideální materiál pro toxicitu arsenu a s ní spojenými komplikacemi. Z tohoto důvodu je snaha zaměřit výzkum na skla na bázi germania [19, 20], kde je problém toxicity prakticky eliminován. Pro aplikace tenkých vrstev v oblasti optiky jsou často výhodnější selenidové vrstvy namísto sulfidových kvůli výrazně vyššímu indexu lomu [21-23].

## 2.3 Příprava tenkých vrstev roztokovou cestou

Vlastní příprava tenkých vrstev chalkogenidového skla z jeho roztoku se sestává ze tří základních kroků:

- 1) Rozpuštění výchozího objemového skla
- 2) Depozice tenké vrstvy
- 3) Post-depoziční temperace

### 2.3.1 Rozpuštění výchozího objemového skla

Kyselý charakter chalkogenů umožňuje rozpuštění chalkogenidových skel v alkalických rozpouštědlech a roztocích. Při použití vodných roztoků anorganických zásad (např. NaOH,  $NH_4OH$ ,  $K_2CO_3$  atd.) dochází obvykle k hydrolyze materiálu skla a jeho částečné či plné chemické přeměně do oxidové formy [24]. Tyto roztoky jsou tedy nevhodné pro přípravu tenkých vrstev stejného složení jako výchozí objemové sklo. Na druhou stranu organické zásady, nejčastěji používané alifatické aminy, tvoří s materiálem chalkogenidového skla anorganicko-organické sole, které lze reverzibilně rozložit pomocí temperace či expozice vhodným zářením. Rozkladem těchto solí dochází ke zpětné polymerizaci skla za vzniku materiálu se strukturou podobnou struktuře výchozího objemového skla [25,26]. Byly publikovány i práce, ve kterých je pro urychlení rozpouštění výchozího chalkogenidového skla použita směs vody a aminu, nicméně elementární ani strukturální analýza připravených tenkých vrstev pak obvykle nebývá součástí publikace.

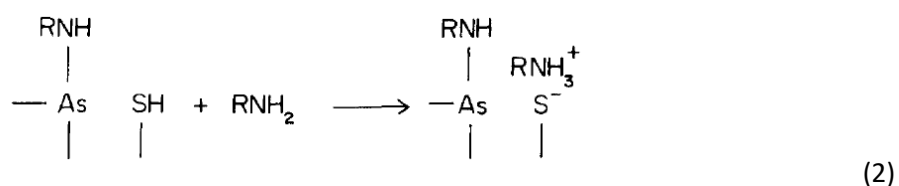
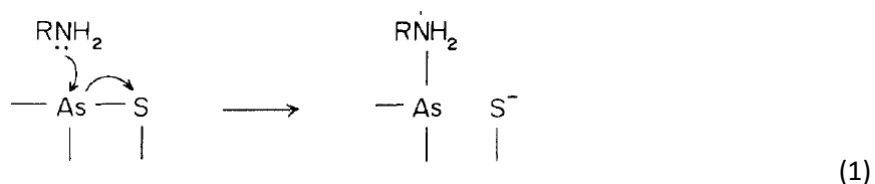


Nejčastěji bývá jako rozpouštědlo volena těkavá organická zásada (obvykle se využívá alifatických aminů či diaminů), která je schopna kvantitativně rozpustit všechny složky objemového skla. Při rozpouštění tedy nedochází k vydělení některé nerozpustné složky objemového skla, naopak veškerý materiál je zcela rozpuštěn za tvorby homogenního čirého roztoku. U některých složení chalcogenidových skel je případně volena směs rozpouštědel umožňující či pouze urychlující vlastní rozpouštěcí proces. Nicméně jsou publikovány i práce, kdy nedošlo ke kvantitativnímu rozpuštění skla, či se v průběhu rozpouštění vytvořila sraženina. Pevný podíl ve vzniklé suspenzi byl následně zfiltrován a pro depozici tenké vrstvy byl použit pouze čirý roztok. Elementární a strukturální analýza připravených tenkých vrstev či odfiltrované pevné části pak opět obvykle nebývá součástí publikace.

Použité organické rozpouštědlo, případně jejich směs, musí být dostatečně těkavé, aby jej bylo možno odpařit z připravené vrstvy při teplotách nižších než je teplota skelného přechodu deponovaného skla a tedy bez tepelné destrukce vrstvy. Molekuly rozpouštědla musí být stericky dostatečně malé, aby mohly snadno difundovat materiálem vrstvy a nedocházelo k jejich záchytu v materiálu.

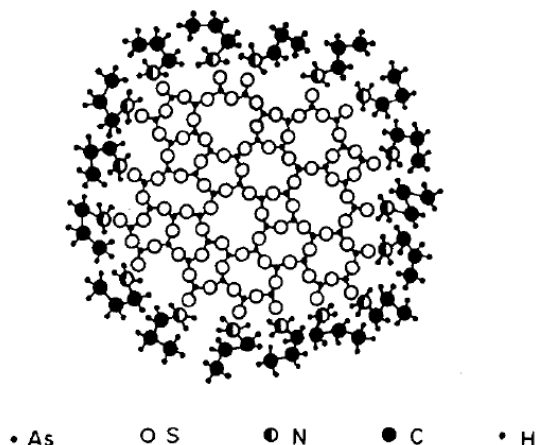
### 2.3.1.1 Kompoziční systému As-S

Pro chalcogenidová skla kompozičního systému As-S byl navržen popis mechanismu rozpouštění v alifatických aminech, konkrétně n-propylaminu a n-butylaminu [27]. Polymerní struktura skla As-S je fragmentována molekulami aminu dle reakčního schématu uvedeného v rovnicích (1) a (2).



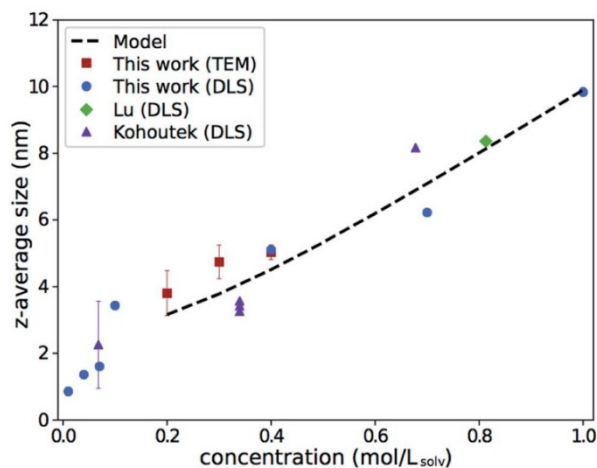
Díky opakované nukleofilní substituci na atomech As dochází k jejich vydělování z polymerní struktury skla za vzniku (RNH)<sub>3</sub>As. Objemové sklo není vlivem chemických reakcí s molekulami aminu rozpuštěno kvantitativně, nýbrž jeho struktura je fragmentována na nanoklastry (Obr. 1). Jádro nanoklastrů zachovává složení a vazebné uspořádání jako původní objemové sklo. Konce polymerní struktury skelného materiálu jsou terminovány sulfidovými anionty, jejichž náboj je kompenzován alkyl

amoniiovými kationty (viz rovnice (2)). Polární charakter terminace nanoklastrů původního skla zvyšuje jejich rozpustnost v polárních rozpouštědlech.



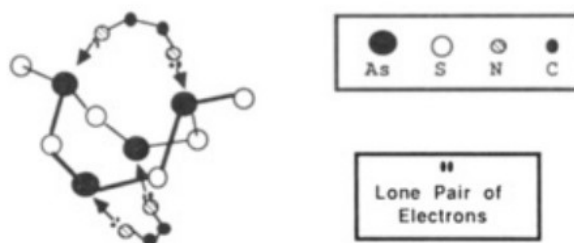
Obr. 1 Schéma struktury nanoklastru vzniklého rozpuštěním  $As_2S_3$  v n-propylaminu [27].

Velikost vzniklých nanoklastrů skla o složení  $As_2S_3$  po rozpuštění v propylaminu byla studována v několika pracích pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) a kryo-elektronové transmisní mikroskopie [17,28]. Bylo zjištěno, že velikost nanoklastrů vzniklých při rozpouštění objemového skla je závislá na jeho koncentraci v rozpouštědle. S rostoucí koncentrací skla v roztoku roste průměrná velikost nanoklastrů (Obr. 2). U roztoků běžně užívaných koncentrací dosahuje velikost klastrů  $\sim 5$  nm.



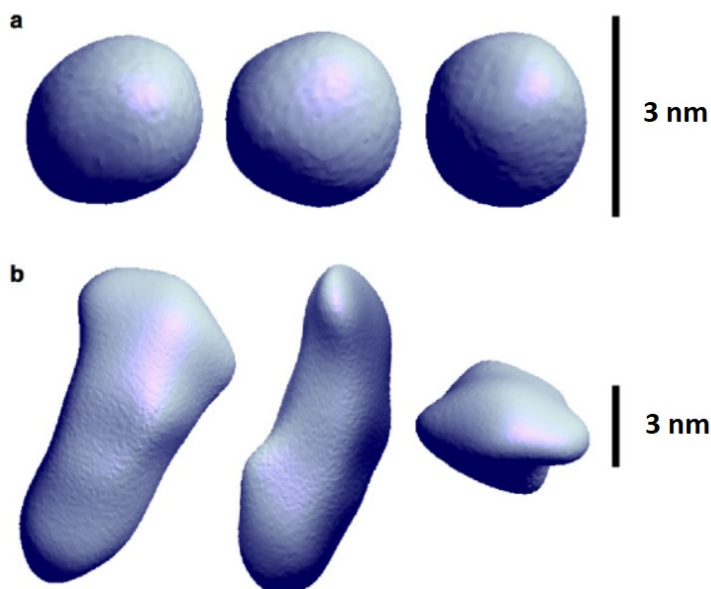
Obr. 2 Závislost velikosti nanoklastrů skla složení  $As_2S_3$  na jeho koncentraci v připraveném roztoku [28].

Kromě alifatických aminů byl navržen mechanismus rozpouštění  $As_2S_3$  i v etylendiaminu. Guiton a Pantano popsali mechanismus jeho rozpouštění v [29]. Na rozdíl od mechanismu rozpouštění skel v alifatických aminech nedochází v etylendiaminu pouze ke štěpení vazby As-S, ale následně se etylendiamin chelátově váže na atomy arsenu (Obr. 3) za vzniku polymerních řetězců  $As_4S_6$  rozpustných v etylendiaminu.



Obr. 3 Schéma vazby molekuly etylendiaminu na strukturní jednotku řetězce  $As_4S_6$  [29].

V závislosti na použitém rozpouštědle se liší velikost i tvar částic skla rozpuštěného ve formě nanoklastrů. Jejich morfologii studoval Dutta et al. pomocí kryo-elektronové transmisní mikroskopie [30] s následnou analýzou samostatné částice (single particle analysis [31]). Zatímco při použití n-propylaminu jako rozpouštědla vznikají klastry přibližně kulovitěho typu, při použití etylendiaminu vznikají částice zcela odlišné morfologie a výrazně větší velikosti (Obr. 4).



Obr. 4 3D rekonstrukce tvarů nanoklastrů skla  $As_2S_3$  v roztoku n-propylaminu (a) a etylendiaminu (b) [30].

Mimo nejčastěji používaných alifatických aminů a etylendiaminu se také k rozpouštění chalkogenidových skel v některých publikovaných pracích využívá etanolamin [32,33]. Jeho hlavní nevýhodou je jeho vysoký bod varu (~170°C), který komplikuje odchod molekul rozpouštědla z deponovaných tenkých vrstev. Teploty skelného přechodu celé řady skel jsou výrazně nižší než je teplota varu etanolaminu, což komplikuje či znemožňuje přípravu jejich tenkých vrstev v optické kvalitě z tohoto rozpouštědla.

Dalším, méně často užívaným rozpouštědlem, je hydrazin. Jeho výhodou je možnost rozpouštění i krystalických chalkogenidů a možnost přípravy tenkých vrstev bez reziduí rozpouštědla [12,34]. Na druhou stranu jeho značná toxicita a těkavost výrazně limituje jeho praktické použití.

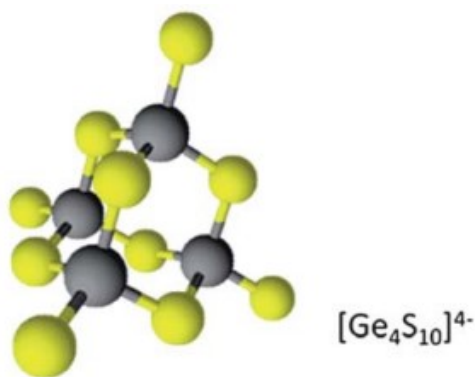
Pro rozpouštění celé řady dalších chalkogenidových sloučenin, nejen amorfních, ale i krystalických, se osvědčila směs rozpouštědel amin-thiol (nejčastěji směs etylendiaminu s etylendithiolem) [12, 35]. Nevýhodou tohoto postupu je kontaminace připraveného materiálu sírou z použitého thiolu [36].

#### 2.3.1.2 Kompoziční systém Ge-Sb-S

Kromě tenkých vrstev chalkogenidových skel kompozičního systému As-S je z hlediska možností depozice tenkých vrstev roztokovou cestou intenzivně studován i systém Ge-Sb-S [19,20,33]. Ačkoli rozsah publikací věnující se tenkým vrstvám tohoto systému je nepoměrně menší než v případě systému As-S, jeho potenciál tkví v absenci toxického arsenu ve složení a tedy v jednodušším možném praktickém uplatnění připravených tenkých vrstev.

Vzhledem k tomu, že se jedná o ternární systém, je struktura skel systému Ge-Sb-S komplikovanější v porovnání se skly systému As-S. Polymerní síť je tvořena tetraedrickými jednotkami  $\text{GeS}_{4/2}$ , pyramidálními jednotkami  $\text{SbS}_{3/2}$  a, vzhledem k nadstechiometrii síry ve skelech složení používaných při depozici roztokovou cestou, i řetězci či kruhy síry  $\text{S}_n$  a  $\text{S}_8$ . Při rozpouštění pravděpodobně dochází k preferenčnímu rozpouštění strukturálních jednotek  $\text{GeS}_{4/2}$  a řetězců a kruhů síry. Pyramidální strukturální jednotky  $\text{SbS}_{3/2}$  se do roztoku dostávají až následně [20].

Dle [19] při rozpouštění skel systému Ge-Sb-S v n-propylaminu vytvoří čtyři strukturální jednotky  $\text{GeS}_{4/2}$  strukturální klastr  $\text{Ge}_4\text{S}_{10}^{4-}$  (Obr. 5) kompenzovaný n-propylamoniovým kationtem  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ .

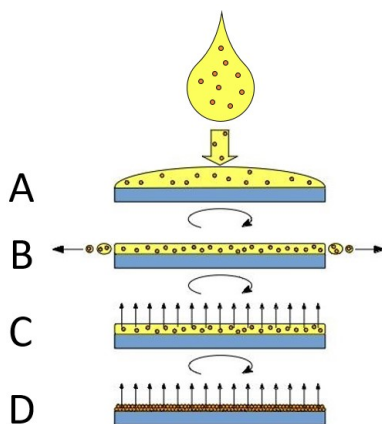


Obr. 5 Struktura aniontu Ge<sub>4</sub>S<sub>10</sub><sup>4-</sup> [19].

Antimon obsažený ve struktuře skla přechází do klastru Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup>, kde nabývá oxidačního stavu +V, ale také do klastrů Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>, kde má směsný oxidační stav +III a +V. Po depozici tenké vrstvy a jejím vysušení si materiál zachovává molekulární strukturu obdobnou spíše roztoku skla než výchozímu objemovému materiálu. Při kvantitativním rozpuštění výchozího objemového skla odpovídá složení deponovaných vrstev složení výchozího skla.

### 2.3.2 Depozice tenké vrstvy

Pro depozici tenkých vrstev chalkogenidových skel z jejich roztoků v organických zásadách lze využít celou řadu metod. Jednoznačně nejrozšířenější metodou v laboratorním měřítku je spin-coating – tvorba tenké vrstvy na rotujícím substrátu [1,16]. Při nakápnutí roztoku skla na rotující substrát (Obr. 6A) dojde vlivem odstředivých sil k přirozené tvorbě tenké vrstvy roztoku (Obr. 6B). V průběhu rotace zároveň dochází k odparu použitého rozpouštědla (Obr. 6C), což má za následek tvorbu gelovité až pevné tenké vrstvy z výchozího roztoku (Obr. 6D). Díky možnosti volby celé řady parametrů jako je zrychlení, rychlost a délka rotace, teplota substrátu, koncentrace připraveného deponovaného roztoku či těkavost použitého rozpouštědla je často možné řídit tloušťku připravených tenkých vrstev od desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů.



Obr. 6 Schéma depozice tenké vrstvy z roztoku pomocí metody spin-coating.

Metoda spin-coating je konstrukčně jednoduchá, pořizovací a provozní náklady jsou tedy nízké. Její nevýhodou je obtížný převod do průmyslového měřítka. Dále pak fakt, že velká část nakápnutého roztoku skla vlivem odstředivých sil odletí ze substrátu a na tvorbě vrstvy se tedy nepodílí, což vede ke ztrátě materiálu bez užitku. Aplikačně důležitou nevýhodou metody spin-coating je i nemožnost deponování tloušťkově homogenních vrstev na zakřivené povrchy.

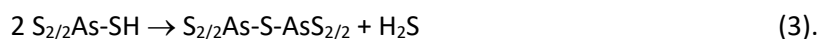
Kromě nejčastěji používaného spin-coatingu byly publikovány i výsledky úspěšně připravených tenkých vrstev deponovaných jinými metodami. Jedná se např. o dip-coating – vytahování substrátu z roztoku skla [15,37] či elektrosprej – rozstřikování roztoku v elektrickém poli [33,38]. Specifickou depoziční metodou roztoku chalkogenidového skla je inkoustový tisk (ink jet printing) [39]. Při jeho použití ovšem nebyla připravena kompaktní tenká vrstva, ale jednotlivé mikro-kapky roztoku byly deponované odděleně za tvorby mikročoček. Dle parametrů depozice pak bylo možné řídit průměr a výšku kapek a tím následně i ohniskovou vzdálenost jednotlivých mikročoček.

Připravené tenké vrstvy obvykle mívají tři úrovně. První, na povrchu tenké vrstvy, může být částečně zaoxidovaná byla-li depozice či temperace prováděna v atmosféře obsahující vlhkost či kyslík. Druhá úroveň, v blízkosti povrchu tenké vrstvy, je po temperaci výrazně či zcela zbavena molekul rozpouštědla. Díky malé penetrační hloubce (v blízkosti povrchu tenké vrstvy) molekuly rozpouštědla odtékaly z tenké vrstvy. Materiál skla je zpolymerizovaný a tvoří „krustu“ na povrchu vrstvy. Třetí úroveň tvoří materiál s vyšším obsahem organických látek. Jejich obsah lze snížit temperací materiálu, nicméně jejich odstranění je zpomalené vyšší penetrační dráhou k povrchu tenké vrstvy a tvorbou vysoce zpolymerizovaného materiálu na povrchu tenké vrstvy (druhá úroveň vrstvy).

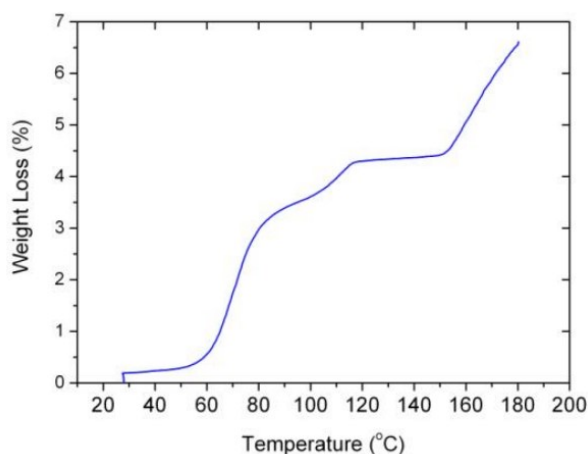
### 2.3.3 Temperace

Nedílnou součástí depozice tenkých vrstev z roztoku chalkogenidového skla je post-depoziční temperace připravené tenké vrstvy, která obvykle probíhá ve dvou krocích [14]. Nejdříve je čerstvě připravená vrstva temperována ihned po depozici při teplotách nižších, než je teplota varu použitého rozpouštědla. Tím dojde k odpaření velké části chemicky nevázaného rozpouštědla ve vrstvě, což má za následek zvýšení pevnosti tenké vrstvy a zamezí její deformaci vlivem povrchového napětí materiálu. Čerstvě deponované tenké vrstvy jsou značně náchylné na povrchovou oxidaci, veškeré temperace se tedy obvykle provádí ve vakuu či inertní atmosféře, aby se zabránilo chemické modifikaci povrchu tenké vrstvy. V druhém kroku je vrstva temperována při vyšších teplotách, kdy dochází k odpaření zbytku rozpouštědla, rozkladu anorganicko-organických solí a tím i k polymerizaci materiálu skla [26].

U skel systému složení As-S jsou sole rozkládány při teplotách  $\sim 100^\circ\text{C}$  [25]. Po rozkladu solí zůstávají atomy síry na povrchu nanoklastrů skla terminovány atomy vodíku. Při temperaci při teplotách nad  $150^\circ\text{C}$  pak dochází k reakci stéricky blízkých  $-\text{SH}$  skupin za uvolnění sulfanu a propojení jednotlivých klastrů skla sírovým můstkem [14,25] dle rovnice:



Jednotlivé procesy probíhající v tenké vrstvě během temperace byly v [26] studovány gravimetricky, kde jednotlivé kroky jsou zaznamenány jako váhové úbytky vzorku (Obr. 7).



Obr. 7 Termogravimetrická analýza tenké vrstvy  $\text{As}_2\text{S}_3$  připravené z roztoku n-propylaminu [26].

Maximální teplota temperace je obvykle limitována teplotou skelného přechodu deponovaného materiálu. Při temperaci nad tuto teplotu může dojít k degradaci kvality deponované vrstvy snížením její viskozity za současného úniku par rozpouštědla z objemu tenké vrstvy [40].

Změna složení (odchod organických reziduí) a struktury materiálu (polymerizace) během temperace má za následek výrazné snížení tloušťky tenké vrstvy a nárůst její hustoty, čímž zpravidla dochází i k výrazné změně jejich elektrických a optických parametrů [32]. U vrstev systému As-S dochází temperací k výraznému poklesu optické šířky zakázaného pásu a zároveň k nárůstu hodnot indexu lomu. Velikost změn je daná především poklesem obsahu organických látek a je tedy úměrná době a teplotě temperace – nejvýraznějších a nejrychlejších změn je dosaženo při temperaci při teplotách blízko teplotě skelného přechodu daného materiálu. Plně vytemperované tenké vrstvy se svými optickými parametry blíží tenkým vrstvám připraveným klasickými depozičními technikami vyživajících přechodu materiálu přes plynnou fázi (např. vakuové napařování, laserová ablace, PECVD, a další) [26].

Během temperace z roztoku deponované tenké vrstvy je materiál na povrchu rychle zbaven organických reziduí a tím dojde k jeho polymerizaci vytvářející obtížně propustnou difúzní bariéru pro molekuly unikající z větších hloubek vlastní vrstvy. V případě tenkých vrstev o tloušťkách v řádech jednotek mikrometrů tím nastává problém nerovnoměrného rozložení organických reziduí v tloušťce tenké vrstvy, což vede ke gradientu optických vlastností vrstvy a tím celkově ke snížení optické kvality vrstvy [40]. Tento problém nebyl pozorován u vrstev o tloušťkách v řádech stovek nanometrů. Nabízeným řešením problému gradientu optických parametrů tenkých vrstev připravených z roztoku je tedy opakovaná depozice tenkých vrstev na tentýž substrát – skládání vrstev na sebe.

Přímá depozice tenké vrstvy chalkogenidového skla na již existující tenkou vrstvu téhož složení není obvykle možná díky nízké chemické odolnosti podložní vrstvy – během depozice dojde k rozpuštění a odmytí podložní vrstvy a k depozici nové vrstvy. Celková tloušťka vrstvy se tedy prakticky nemění.

Do současné doby bylo popsáno několik komplikovanějších postupů úspěšné depozice vrstvy na již existující vrstvu. Santiago et al. [41] připravil multivrstvy  $As_2S_3$  depozicí z roztoku v N, N-dimetylacetamidu, který jen minimálně rozpouští samotný sulfid arsenitý. Pro přípravu výchozího roztoku pro depozici vrstev nejdříve výchozí objemové sklo rozpustil v n-butylaminu a následně vzniklé alkylamoniové sole separoval odpařením ve vakuové sušárně. Tyto sole následně rozpustil v N, N-dimetylacetamidu a z něj deponoval samotné multivrstvy. Vzhledem k dobré chemické odolnosti  $As_2S_3$  k tomuto rozpouštědлу nedocházelo k rozpouštění podložní vrstvy.

Další popsanou technikou úspěšné přípravy multivrstev chalkogenidového skla z jeho roztoku je odplavování deponovaných vrstev z nosných substrátů a jejich následné skládání do finální vrstvy.



Zha a Arnold [42] připravili kombinované multivrstvy  $As_2S_3$  a  $As_2Se_3$  o tloušťkách  $>10 \mu m$ , kdy jednotlivé vrstvy deponovali na substrát NaCl, který následně rozpustili ve vodě a uvolněné tenké vrstvy skládali do multivrstvy.

## 2.4 Úprava složení a struktury materiálu vrstvy ve výchozím roztoku

Jednou z hlavních výhod tenkých vrstev připravených pomocí rozpuštění výchozího objemového skla a následné depozice jeho roztoku je možnost úpravy složení deponovaných vrstev pomocí změny složení použitého roztoku. Tato cesta umožňuje především dopování roztoků skel samostatně strukturovanými materiály zcela odlišných složení a struktury – v publikovaných pracích se nejčastěji jedná o jednoduché či core/shell nanočástice. Touto cestou lze výrazně upravovat charakteristiky tenkých vrstev či implementovat zcela nové vlastnosti, které nedopované vrstvy postrádají.

Intenzivně studované jsou možnosti implementace nanočástic s fotoluminiscenčními vlastnostmi do tenkých vrstev amorfních chalkogenidů. Obzvláště výhodná je kombinace emise inkorporovaných nanočástic v IČ oblasti spektra spolu s vysokou transparentností chalkogenidových vrstev v této spektrální oblasti. Kovalenko et al. [43] ukázal dopaci tenkých vrstev  $As_2S_3$  core-shell nanočásticemi PbS/CdS bez použití organických látek jako stabilizátorů připravených nanočástic.

Odlišný přístup k zavedení fotoluminiscence do tenkých vrstev amorfních chalkogenidů zvolil Střížík et al. [40] – do roztoku skla o složení  $As_{30}S_{70}$  v n-propylaminu přimíchal prekurzor pro zavedení  $Er^{3+}$  komplex tris(8-hydroxyquinolino)erbio(III). Touto cestou navíc dosáhl vyšší koncentrace erbia ve skle než kolik je jeho běžná rozpustnost v objemových sklech při přípravě skla obvyklou metodou chlazení taveniny.

Vzhledem k toxicitě chalkogenidových skel na bázi arzenu se výzkum přesouvá k dopování skel dalších kompozičních systémů. Intenzivně jsou studovány tenké vrstvy skla o složení  $Ge_{23}Sb_7S_{70}$  z hlediska možnosti jejich dopace core-shell nanočásticemi CdSe/ZnS či PbS [44,45].

Druhou atraktivní oblastí dopace tenkých vrstev chalkogenidových skel je obohacování výchozího skla o stříbro [46,47]. Stříbrem dopovaná chalkogenidová skla a jejich tenké vrstvy vykazují výrazně vyšší hodnoty indexu lomu a nižší hodnoty optické šířky zakázaného pásu [48]. Dále pak také výrazně vyšší chemickou odolnost v porovnání s nedopovanými vrstvami [49].

Jednoduchou cestu dopace chalkogenidového skla o složení  $As_{33}S_{67}$  stříbrem roztokovou cestou publikoval Wágner et al. [50,51], kdy do roztoku skla v butylaminu přimíchal roztok stříbrné soli rozpuštěné taktéž v butylaminu. Změnou poměru objemů míchaných roztoků lze kontinuálně měnit obsah stříbra v připravené tenké vrstvě. Obdobně Almeida et al. [52] připravila nanočástice  $As_2S$  dispergované v matrici  $As_2S_3$  prostým smícháním roztoků výchozího skla  $As_2S_3$  a  $AgCl$  v n-propylaminu.

Výrazně odlišný přístup dopace roztoku skla  $As_2S_3$  v n-propylaminu stříbrem ukázal Lu [53], který do roztoku skla ponořil kus elementárního stříbra, jenž byl následně exponovaný pulzním Nd:YAG laserem. Vlivem laserové ablace došlo ke tvorbě nanočástic elementárního  $Ag$  v roztoku skla, které zůstaly homogenně distribuovány v roztoku a následně i v deponované tenké vrstvě. S rostoucí dobou expozice rostl i obsah stříbra v roztoku.

Řada dalších publikací popisuje implementaci dalších nanomateriálů do tenkých vrstev chalkogenidových skel za účelem řízeného ovlivňování jejich vlastností. Jedná se například o zlaté nanočástice [44], uhlíkové nanotrubičky [54] a další materiály.

Implementace nanomateriálů do tenkých vrstev chalkogenidových skel dopováním výchozího roztoku před samotnou depozicí tenké vrstvy nabízí unikátní možnost úpravy vlastností připravených tenkých vrstev či zavedení zcela nových vlastností do těchto materiálů tvorbou kompozitních systémů, kde chalkogenidové sklo slouží jako hostitelská matrice. Tato možnost je unikátní právě pro vrstvy připravené roztokovou cestou.

## 2.5 Strukturování

Řada aplikací tenkých vrstev chalkogenidových skel vyžaduje laterální strukturování jejich povrchu. Pro přípravu potřebných struktur se nejčastěji využívá litografických technik a to UV/VIS fotolitografie, případně elektronová litografie pro vyšší rozlišení zapsaných struktur. Z mechanických strukturovacích metod je hojně studována metoda hot-embossing (vtlačování za horka) díky nízké teplotě skelného přechodu mnoha chalkogenidových skel a konstrukční jednoduchosti metody.

### 2.5.1 Litografie

Litografické techniky jsou založené na expozici požadovaného vzoru do tenké vrstvy materiálu citlivého na použité záření (tzv. rezistu) – materiál při expozici lokálně mění chemickou odolnost vůči následně použité leptací lázni (leptá se rychleji či pomaleji než neexponovaná oblast) [55]. Zápis obvykle probíhá plošně přes masku nesoucí požadovaný vzor, nebo jsou struktury zapsané

fokusovaným svazkem bod po bodu skenování po povrchu rezistu (např. laserový zápis, elektronová litografie). Nedílnou součástí litografických technik je leptání (mokrý či suchý), které po expozici rezistu odstraní exponovanou či neexponovanou oblast rezistu, dle jeho selektivity. Tím dojde k obnažení oblastí substrátu nesoucího rezist a v dalším kroku je možné jeho strukturování leptáním na obnažených plochách. Tato technika je hojně využívána zejména v polovodičovém průmyslu.

Celá řada studií, ve kterých byly pomocí fotolitografie připravené struktury na povrchu tenkých vrstev chalkogenidových skel, využívá pro vlastní strukturování komerční organické fotorezisty. Druhou alternativou je využití vlastní fotocitlivosti tenkých vrstev chalkogenidových skel. Mnohé tenké vrstvy chalkogenidových skel vykazují změnu struktury materiálu při expozici vhodným zářením (VIS, UV, elektronový svazek) [22,56,57]. Strukturální rozdíly mezi exponovanou a neexponovanou částí tenké vrstvy mohou ve vhodné leptací lázni vést k selektivnímu leptání tenké vrstvy [57-59]. Selektivita leptání tenkých vrstev chalkogenidových skel může být pozitivní (exponovaná část se rozpouští rychleji v porovnání s neexponovanou částí) či negativní (exponovaná část se rozpouští pomaleji v porovnání s neexponovanou částí) v závislosti na složení skla, metodě depozice, teplotní a expoziční historii vzorku a složení použité leptací lázně. Selektivita leptání téhož materiálu může být kompletně obrácena změnou složení leptací lázně, jak bylo demonstrováno v [57]. Vrstva sama o sobě může být fotorezistem pro její vlastní strukturování či může být využita pro strukturování nosného substrátu, na němž je tenká vrstva nanášena.

### 2.5.2 Hot embossing

Ke strukturování chalkogenidových skel jak ve formě tenké vrstvy, tak i objemového materiálu, je intenzivně studována možnost využití techniky hot embossing (vtlačování za horka) [60-62]. Při této proceduře je na povrch vzorku přiložena matrice nesoucí negativ požadovaného vzoru (tzv. stamp) a plošně přitlačena definovaným tlakem. Celý systém je následně zahřátý na teplotu dostatečnou k vyvolání viskózního toku materiálu do dutin matrice. Po určeném časovém úseku vtlačování matrice do vzorku je systém ochlazen, čímž dojde k zatuhnutí materiálu vzorku. Matrice je následně sejmuta z povrchu vzorku. Výhodou metody je její jednoduchost, možnost převedení do velkokapacitního měřítka či provedení v kontinuální podobě (roll-to-roll proces).

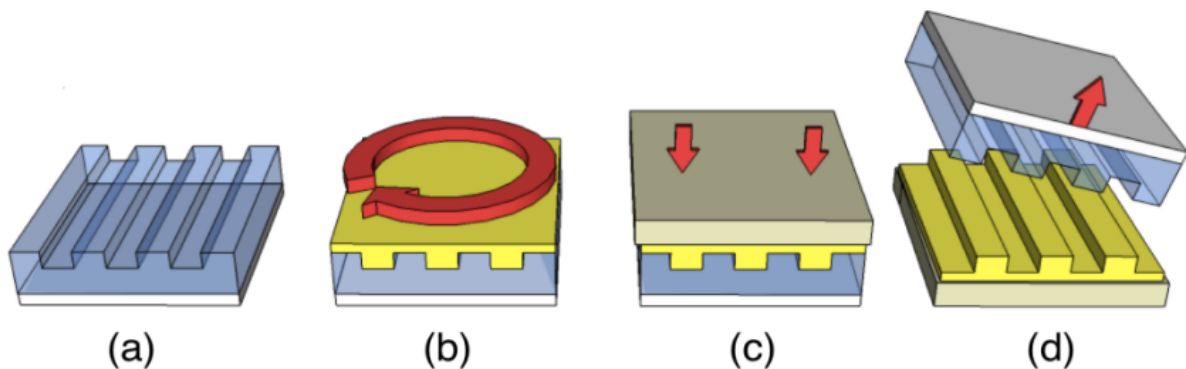
### 2.5.3 Přímý zápis laserovým svazkem

Další strukturovací metodou využívanou na objemové vzorky i tenké vrstvy chalkogenidových skel je přímý zápis laserovým svazkem [63,64]. Na rozdíl od litografických technik dojde k tvorbě 3D

struktury v tenké vrstvě přímo během expozice a není tedy nutné následné leptání. Tato metoda je intenzivně studována díky její relativní jednoduchosti, vysoké přesnosti, rychlosti a flexibilitě zápisu. V současné době je využívána pro tvorbu 2D i 3D struktur se submikronovým rozlišením.

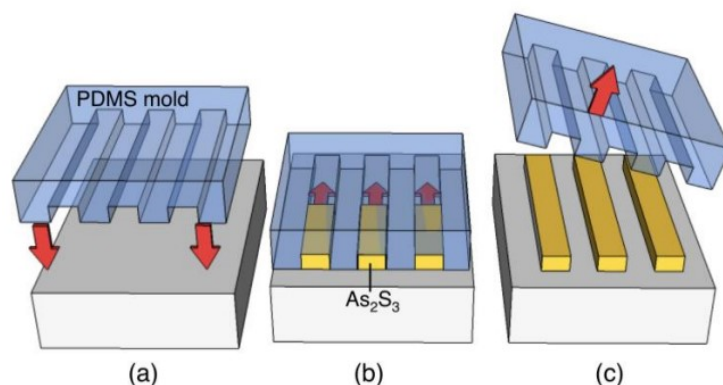
#### 2.5.4 Strukturování z roztoku

Specifickou cestou strukturování tenkých vrstev připravených roztokovou cestou je možnost depozice výchozího roztoku skla do již strukturovaného materiálu (matrice nesoucí inverzní obraz požadované struktury) s následným přenosem (otiskem) strukturované vrstvy na cílový substrát (Obr. 8) [65].



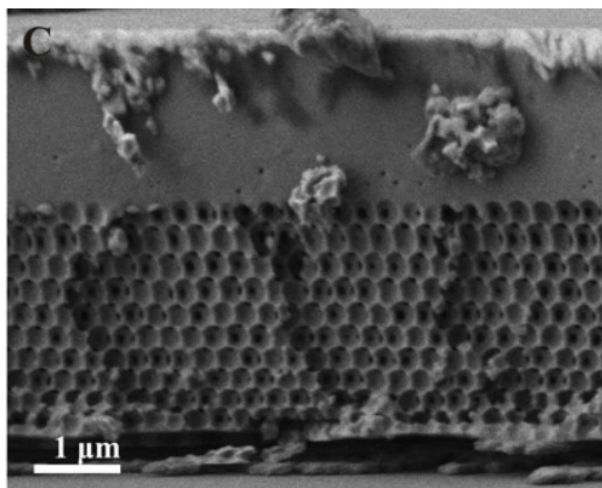
Obr. 8 Schéma přípravy strukturované tenké vrstvy přenosem z matrice na substrát [65].

Obdobným způsobem lze připravit jednodušší struktury (např. difrakční mřížky, vlnovody) s využitím kapilárních sil roztoku skla v mikro/nano kanálcích matrice (Obr. 9) [66]. Externí matrice s požadovaným vzorem je přiložena k cílovému substrátu a na otevřené konce struktury je nanesen roztok skla. Vlivem kapilárních sil dojde ke vztlínání roztoku skla do kavit matrice. Po následné temperaci a odstranění matrice zůstane na nosném substrátu požadovaná struktura.



Obr. 9 Schéma příprava struktur za využití kapilárních sil roztoku skla [66].

Na principu vztlínání roztoku skla vlivem kapilárních sil byly připraveny i složitější struktury v tenkých vrstvách chalkogenidových skel. Kohoutek et al. [67] připravil inverzní opálovou strukturu depozicí tenké vrstvy skla o složení  $As_{30}S_{70}$  na samouspořádanou multivrstvu křemenných kuliček. Při depozici tenké vrstvy roztok skla vztlínal do kavit mezi jednotlivými kuličkami. Následným odleptáním křemenných kuliček v kyselině fluorovodíkové bylo dosaženo inverzní opálové struktury (Obr. 10).



Obr. 10 Snímek inverzní opálové struktury připravené v tenké vrstvě složení  $As_{30}S_{70}$  [67].

### 3 Publikační část

V rámci své vědecké práce se intenzivně zabývám studiem tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených roztokovou cestou. V následující části bude stručně rozebráno 16 publikací, na kterých jsem spoluautorem, a které se věnují tomuto tématu. Souhrn jednotlivých článků pouze sumarizuje jejich obsah a zdůrazňuje přínos hlavních zjištění pro studium tenkých vrstev připravených roztokovou cestou. Plné texty jednotlivých publikací jsou přílohou této práce.

První čtyři přiložené publikace se věnují podrobnému studiu základních procesů přípravy tenkých vrstev chalkogenidových skel systému As-S. Jedná se o studium mechanismu rozpouštění chalkogenidových skel v n-butylaminu (publikace č. 1), vlivu podmínek teploty čerstvě připravených tenkých vrstev na jejich vlastnosti (publikace č. 2), studium vlivu délky alifatické řetězce aminu na vlastnosti připravených vrstev (publikace č. 3) a srovnání vlastností tenkých vrstev připravených roztokovou cestou a vrstev vakuově napařených (publikace č. 4).

Ve své práci se snažím zaměřit do dvou hlavních oblastí studia tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z roztoku. První je příprava tenkých vrstev v optické kvalitě složení, která buďto roztokovou cestou zatím připravena nebyla, nebo případně optická kvalita vrstev v publikovaných článcích nebyla studována (publikace č. 5 - 10). V publikacích je studován jak vliv parametrů depozice, tak i post-depoziciční úpravy vzorků na vlastnosti připravených tenkých vrstev. Vzhledem k toxicitě arsenu v nejčastěji studovaných sklech systému As-S je snaha přejít ve výzkumu na skla na bázi germania (publikace č. 8 - 10). Vzhledem k cílené aplikaci připravených skel v oblasti optiky je v publikacích kladen důraz na dobrou optickou kvalitu připravených vrstev a jejich důkladnou charakterizaci.

Druhým směrem mé práce je studium unikátních výhod depozičních technik tenkých vrstev připravených roztokovou cestou oproti jejich analogům standardních depozičních procesů přes plynnou fázi (nejčastěji vakuové napařování). Ve své práci se snažím zdůraznit výhody, které poskytují roztokové depoziční procesy, jako například možnost úpravy složení a struktury tenkých vrstev ve stádiu roztoku před samotnou depozicí tenké vrstvy (publikace č. 11 - 14), či možnost přípravy tenkých vrstev pomocí nových depozičních technik (publikace č. 15).

Řada aplikací tenkých vrstev chalkogenidových skel vyžaduje přípravu funkčních struktur v těchto vrstvách (např. planární vlnovody, difrakční prvky, apod.). Z tohoto důvodu se nemalá část mých publikací taktéž zaměřuje na možnosti strukturování tenkých vrstev připravených z roztoku

výchozího objemového skla pomocí různých technik, zejména fotolitografie, litografie elektronovým svazkem a metodou hot embossing (publikace č. 16).

### 3.1 Publikace č. 1

Mechanism of the dissolution of As-S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers

S. Slang, **K. Palka**, L. Loghina, A. Kovalskiy, H. Jain, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **426** (2015) 125–131

V rámci výzkumu mechanismu rozpouštění chalkogenidových skel systému As-S v n-butylaminu, jehož závěry jsou shrnuty v příložené publikaci č. 1, byla studována chalkogenidová skla kompozičního systému As-S s obsahem arsenu 30, 33, 35, 38 a 40 at. %. Všechna skla byla rozpuštěna v n-butylaminu za vzniku čirých homogenních roztoků bez jakéhokoli zákalu či nerozpuštěných zbytků skla.

Bylo zjištěno, že rychlost rozpouštění jednotlivých skel je závislá na jejich složení. S rostoucí nadstechiometrií síry ve výchozím objemovém skle výrazně roste rychlost rozpouštění a pro kompletní rozpouštění stejné výchozí navážky je tedy potřeba kratší čas. Stejná závislost byla pozorována jak u roztoků, které byly v průběhu rozpouštění míchány pomocí magnetického míchadla, tak i u roztoků, které byly ponechány bez míchání. Souběžně se zánikem vazeb -As-S- v chalkogenidových sklech vlivem reakce s n-butylaminem, jak je popsáno v kap. 2.3.1.1, dochází i k otevírání vazeb -S-S- ve struktuře skel. Tato reakce je výrazně rychlejší a tedy určuje rychlost rozpouštění chalkogenidového skla. Vzhledem v rostoucí četnosti výskytu vazeb -S-S- ve struktuře skla s rostoucím obsahem síry v jeho složení, se chalkogenidová skla rozpouští v n-butylaminu tím rychleji, čím vyšší je obsah síry.

V průběhu rozpouštění objemových skel v n-butylaminu byla měřena Ramanova spektra roztoků skel (čirá část bez částic nerozpuštěného skla). Na základě analýzy získaných spekter byly popsány tři pásy odpovídající strukturálním jednotkám rozpouštějícího se objemového skla respektive jeho solí s molekulami n-butylaminu. Relativní intenzity jednotlivých pásů nebyly konstantní pro skla všech studovaných složení, naopak se jejich intenzity měnily s měnícím se obsahem As v objemovém skle. Na základě těchto pozorování bylo vyvozeno, že složení výchozího objemového skla ovlivňuje složení produktů vzniklých při rozpouštění. Opakovaným měřením získaných roztoků po třech týdnech bylo zjištěno, že produkty rozpouštění jsou stabilní a tedy při rozpouštění nedochází k tvorbě meziproductů, které by v čase dále podléhaly následným reakcím.



Ze studovaných roztoků byly připraveny tenké vrstvy pomocí metody spin-coating. Při studiu jejich struktury pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že jejich struktura je obdobná jako struktura výchozích objemových skel. Oproti nim ovšem ve vyšší míře obsahují strukturální klastry  $As_4S_4$ , kruhy síry  $S_8$  a řetězce síry  $S_n$ . Nové pásy v Ramanových spektrech studovaných tenkých vrstev se objevily při vysokých vlnočtech, jejichž přítomnost je způsobena obsahem organických reziduí ve vrstvě. Posledním novým pozorovaným pásem je pás, jehož původ byl přiřazen přítomnosti alkylamoniových solí vytvořených při rozpouštění skla. Jako potvrzení správného přiřazení tohoto pásu posloužilo i zjištění, že jeho intenzita klesá s rostoucí teplotou temperace vrstvy. Pro další výzkum bylo správné přiřazení tohoto pásu v Ramanově spektru velmi přínosné, protože dle jeho intenzity lze usuzovat na změnu obsahu alkylamoniových solí ve studovaných tenkých vrstvách kompozičního systému As-S.

### 3.2 Publikace č. 2

#### Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of $As_{30}S_{70}$ spin-coated thin films

S. Slang, K. Palka, H. Jain, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **457** (2017) 135–140

Jedním z největších nevýhod tenkých vrstev chalkogenidových skel deponovaných z roztoku je přítomnost reziduí organických rozpouštědel použitých k rozpuštění výchozího objemového skla, což zásadně ovlivňuje vlastnosti těchto vrstev. Molekuly organických rozpouštědel se ve vrstvách vyskytují ve dvou formách, jednak jako chemicky nevázané molekuly zachycené v polymerní struktuře skla a dále jako alkyl amoniové sole na povrchu klastrů skla vzniklých při rozpouštění objemového skla. Obsah organických reziduí lze zásadně snížit temperací tenkých vrstev po jejich depozici. V přiložené publikaci č. 2 byl studován vliv teploty temperace a tlaku, při kterém byly temperace prováděny, na obsah organických reziduí v tenkých vrstvách skla složení  $As_{30}S_{70}$  připravených z roztoku skla v n-butylaminu.

Odchod molekul rozpouštědla z tenké vrstvy složení  $As_{30}S_{70}$  má za následek snížení její tloušťky. K prvnímu výraznému poklesu tloušťky dochází při teplotách 60-70 °C, tedy při teplotách blízkých teplotě varu n-butylaminu (78 °C). Tento pokles lze vysvětlit odchodem chemicky nevázaných molekul rozpouštědla. S rostoucí teplotou temperace dále klesá obsah organických reziduí, což lze vysvětlit pozvolným rozkladem alkyl amoniových solí na povrchu klastrů skla. Uvolněné molekuly rozpouštědla pak difundují k povrchu tenké vrstvy a následně se odpaří, což dále vede k poklesu tloušťky tenké vrstvy. U vzorků temperovaných při běžném tlaku je pokles tloušťky ukončen při temperaci na 100 °C, při temperaci na vyšší teploty již nedochází k výrazné změně tloušťky vrstvy ani obsahu organických reziduí. Při temperaci za sníženého tlaku vykazují vzorky obdobné změny v tloušťce jako v případě temperace za atmosférického tlaku. Odlišné chování bylo ovšem pozorováno při teplotách nad 100 °C, kdy u vrstev temperovaných za sníženého tlaku dochází k dalšímu poklesu obsahu organických reziduí a tedy i tloušťky vrstvy. Dalším možným procesem, který může souběžně přispívat ke snižování tloušťky vrstvy, je odpar nízkomolekulárních klastrů materiálu skla z povrchu tenké vrstvy.

S klesající tloušťkou tenkých vrstev vlivem odchodu molekul rozpouštědla při temperaci dochází zároveň k výrazným změnám optických vlastností – zejména k nárůstu indexu lomu a poklesu optické šířky zakázaného pásu. Hodnoty indexu lomu jsou nezávislé na tlaku při temperaci. Hodnoty optické šířky zakázaného pásu taktéž nevykazují výraznou závislost na tlaku při temperaci vyjma teplot

90-100°C, kde snížený tlak pravděpodobně urychluje rozpad alkyl amoniových solí, což má za následek výraznější pokles šířky zakázaného pásu.

Struktura připravených tenkých vrstev byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Bylo zjištěno, že u výchozího objemového skla je struktura založena na polymerní strukturní jednotce  $AsS_{3/2}$ , kruzích a řetězcích síry. U čerstvě připravených tenkých vrstev je taktéž základní strukturní jednotkou polymerní síť  $AsS_{3/2}$ , ale oproti výchozímu sklu je výrazně vyšší obsah kruhů síry  $S_8$  a byla zjištěna taktéž přítomnost klastrů  $As_4S_4$  a alkyl amoniových solí. Temperací připravených tenkých vrstev dochází k polymerizaci struktury za reakce kruhů  $S_8$  s klastry  $As_4S_4$  za vzniku  $AsS_{3/2}$ . Zároveň dochází k rozkladu alkyl amoniových solí. Celkově se temperací struktura vrstev přibližuje struktuře výchozího objemového skla. Stejně strukturní změny byly pozorovány na tenkých vrstvách temperovaných jak za atmosférické tlaku, tak i za sníženého tlaku.

V rámci předkládané publikace byla dále studována fotocitlivost připravených vrstev vůči UV záření v závislosti na teplotě temperace. Expozicí dochází k mírnému zvýšení indexu lomu studovaných tenkých vrstev. V tloušťce tenkých vrstev ani optické šířce zakázaného pásu nebyly nalezeny žádné měřitelné změny vyvolané expoziční. Změny struktury čerstvě připravených tenkých vrstev vyvolaných expoziční UV zářením jsou obdobně jako v případě temperace tenkých vrstev, tedy zánik  $As_4S_4$  klastrů a  $S_8$  kruhů za tvorby polymerní struktury  $AsS_{3/2}$ . Předtemperované exponované vrstvy nevykazují změny struktury měřitelné pomocí Ramanovy spektroskopie.

Temperované a UV exponované tenké vrstvy byly leptány v leptací lázni na bázi n-butylaminu. Změřené leptací rychlosti ukázaly prudký nárůst chemické odolnosti tenkých vrstev s rostoucí teplotou temperace, což je způsobeno polymerizací struktury skla vlivem temperace.

Temperované tenké vrstvy vykazují nízké leptací rychlosti na začátku leptacího procesu. Po odleptání zhruba jedné pětiny tloušťky tenké vrstvy pak dochází k výraznému nárůstu leptací rychlosti. Tento trend je výraznější u vrstev temperovaných na vyšší teploty. Ze získaných výsledků lze usuzovat, že připravené vrstvy jsou u povrchu výrazněji ochuzeny o zbytky organického rozpouštědla díky nižší penetrační hloubce nutné pro odchod molekul z materiálu, což vede k vyšší polymerizaci struktury a činí ji více podobnou struktuře výchozího objemového skla. S rostoucí vzdáleností od povrchu tenké vrstvy pravděpodobně roste obsah organických reziduí, což snižuje chemickou odolnost tenkých vrstev.

Měření kinetiky leptání tenkých vrstev poskytuje tedy nejen informaci o změně chemické odolnosti tenkých vrstev v závislosti na podstoupené temperaci či expoziční, ale zároveň může ukázat

nehomogenity struktury či složení v tloušťce tenkých vrstev, které se projeví změnou leptací rychlosti. Tato informace je velmi užitečná, protože při tloušťkách vrstev v řádech stovek nanometrů jsou tato měření samostatnými metodami netriviální vzhledem k množství materiálu vrstvy a penetračním hloubkám běžně užívaných metod.

Dále bylo prokázáno, že i přes minimální změny v optických vlastnostech tenkých vrstev a prakticky neměřitelné odlišnosti struktury (pomocí Ramanovy spektroskopie) jsou vlivem UV expozice vyvolané strukturní změny dostatečně velké, aby výrazně ovlivnili leptací rychlosti tenkých vrstev.

Homogenita složení temperovaných tenkých vrstev byla studována pomocí HS-LEIS kombinované s odprašováním Ar svazkem. Bylo zjištěno, že povrch vrstev je mírně ochuzen o As, což lze přisoudit přirozené oxidaci As s následným odtěkáním  $As_2O_3$  v ultravysokovakuové komoře přístroje. Složení tenké vrstvy v její tloušťce bylo jinak homogenní a odpovídalo složení výchozího objemového skla.

### 3.3 Publikace č. 3

#### Comparison of solution processed $As_{33}S_{67}$ thin films deposited using primary amines of various aliphatic chain length

J. Jancalek, **K. Palka**, M. Kurka, S. Slang, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **550** (2020) 120382

V současné době se pro rozpouštění výchozích objemových skel nejčastěji užívají primární aminy (n-propylamin, n-butylamin) či etylendiamin. V příložené publikaci č. 3 byl studován vliv délky alifatického řetězce primárních aminů využitých jako rozpouštědla výchozího objemového skla o složení  $As_{33}S_{67}$  na strukturu a vlastnosti tenkých vrstev deponovaných metodou spin-coating. Konkrétně byly jako rozpouštědla studovány n-propylamin, n-butylamin, n-pentylamin a n-hexylamin. Díky klesající bazicitě primárních aminů s rostoucí délkou alifatického řetězce se výrazně prodlužuje doba nutná ke kompletnímu rozpuštění výchozího objemového skla. Všechny aminy vykazovaly dostatečnou rozpustnost studovaného skla pro přípravu tenkých vrstev v běžně připravovaných tloušťkách – řádově stovky nanometrů. Po kompletním rozpuštění výchozího skla byly všechny roztoky čiré a bez zákalu.

Jednotlivé aminy se od sebe dále značně liší v parametrech, které ovlivňují tloušťku a kvalitu připravené tenké vrstvy - teplotě varu a tenzi par. S rostoucí délkou alifatického řetězce roste teplota varu rozpouštědla a strmě klesá tenze par, což vyžaduje úpravy v depozičním procesu. Zejména se jedná o teplotu stabilizace čerstvě deponovaných tenkých vrstev (teplota stabilizace se obvykle volí 10 – 15°C pod teplotou varu užitého rozpouštědla) a rychlost rotace pro přípravu tenkých vrstev o stejné tloušťce. S klesající těkavostí primárních aminů s rostoucí délkou alifatické řetězce jsou při stejných rychlostech rotace připravovány tenčí vrstvy.

Z roztoků všech studovaných primárních aminů byly připraveny opticky kvalitní tenké vrstvy o stejné tloušťce čerstvě deponovaných vrstev. Vrstvy vykazovaly homogenní pokles obsahu arsenu o přibližně ~2 at. % oproti výchozímu objemovému sklu. Bylo zjištěno, že hodnoty indexu lomu temperovaných tenkých vrstev jsou nezávislé na délce alifatického řetězce použitého aminu, ale závisí pouze na teplotě temperace tenké vrstvy. Naopak optická šířka zakázaného pásu  $E_g^{opt}$  se zvyšovala s délkou alifatického řetězce použitého rozpouštědla.

Vlivem temperace došlo k výraznému snížení tloušťky tenké vrstvy vlivem odchodu molekul organického rozpouštědla. Bylo zjištěno, že u všech studovaných tenkých vrstev došlo

k nejvýraznějšímu poklesu tloušťky při první temperaci čerstvě připravených tenkých vrstev (nad teplotu varu použitého rozpouštědla) kdy došlo k odparu chemicky nevázaného rozpouštědla. Následné temperace při vyšších teplotách způsobovaly výrazně nižší pokles tloušťky. Nejvýraznější pokles tloušťky vrstvy byl zaznamenán u n-propylaminu, nejmenší smrštění naopak vykazovala vrstva připravená z n-hexylaminu. I přes výrazné rozdíly ve smrštění tenkých vrstev připravených za pomoci různých rozpouštědel byly srovnatelné obsahy dusíku, který odpovídá obsahu zbytkového obsahu aminů uzavřených v deponované vrstvě, při stejných teplotách nezávisle na druhu použitého rozpouštědla. Stejně tak nedocházelo ani k výrazným rozdílům v povrchové drsnosti připravených vrstev.

Struktura připravených vrstev byla taktéž nezávislá na délce alifatického řetězce použitého rozpouštědla, ale pouze na teplotě temperace připravených vrstev. Při měření rychlosti leptání tenkých vrstev bylo zjištěno, že vrstvy temperované nad teplotu varu použitého rozpouštědla vykazují stejnou chemickou odolnost – leptají se stejnou rychlostí.

Diskutovaná publikace přinesla důležité poznatky ohledně vlivu délky alifatického řetězce použitého aminu na vlastnosti připravených tenkých vrstev. Fakt, že studované vlastnosti závisí především na teplotě temperace vzorků a ne na samotném rozpouštědle je důležitý především z hlediska samotného procesu přípravy vrstev. V publikovaných pracích je často používán n-propylamin jako rozpouštědlo výchozího objemového skla. Jeho velkou nevýhodou je ovšem značná těkavost a hygroskopičnost, což může mít zásadní vliv na kvalitu připravených vrstev, jsou-li připravovány v běžné laboratoři tzv. „na vzduchu“ (ne v kontrolovaném prostředí např. v rukavicovém boxu). Okolní podmínky depozice jako je teplota a vlhkost v laboratoři pak můžou zásadně měnit kvalitu připravených vrstev. Možnost volby jiného rozpouštědla při zachování vlastností připravených vrstev značně usnadňuje volbu podmínek depozice vrstev.

### 3.4 Publikace č. 4

Comparison of optical and chemical properties of thermally evaporated and spin-coated chalcogenide As-S thin films targeting electron beam lithography applications

**K. Palka**, J. Jancalek, S. Slang, M. Grinco, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **508** (2019) 7–14

Přiložená publikace č. 4 se zabývá porovnáním vlastností tenkých vrstev kompozičního systému As-S, konkrétně  $As_{30}S_{70}$ ,  $As_{35}S_{65}$  a  $As_{40}S_{60}$  připravených pomocí dvou depozičních metod – prvně pomocí tradičně používaného vakuového napařování a dále pak z roztoku skel v n-butylaminu metodou spin-coating, u nichž pak byla sledována i teplotní závislost studovaných vlastností. Analýza složení výchozích objemových skel a připravených tenkých vrstev ukázala mírně snížený obsah As u tenkých vrstev připravených z jejich roztoku u všech studovaných složení. Předpokládaná příčina tohoto jevu byla nalezena v částečné oxidaci povrchu vrstev připravených z roztoku v průběhu jejich skladování a přepravy. Vzhledem k nestabilitě  $As_2O_3$  a jeho snadné sublimaci je možné předpokládat, že vzniklé krystaly oxidu odsublikovaly při evakuaci pracovní komory před vlastním provedením analýzy složení pomocí energiově disperzní rentgenové mikroanalýzy (EDS). Teplota temperace tenkých vrstev neměla vliv na obsah As v tenké vrstvě.

Obsah organických reziduí byl silně závislý na složení tenké vrstvy – jejich obsah rostl s obsahem As ve složení tenkých vrstev. S rostoucí teplotou temperace pak monotónně klesal, přičemž k nejvýraznějšímu poklesu došlo při teplotě blízké teplotě varu n-butylaminu, při které došlo k odparu chemicky nevázaného rozpouštědla.

Studium struktury připravených tenkých vrstev ukázalo výrazné odlišnosti ve struktuře napařených tenkých vrstev a vrstev připravených roztokovou cestou. Zatím co u napařených tenkých vrstev došlo k výrazné fragmentaci struktury vlivem depozičního procesu, tenké vrstvy připravené z roztoku vykazovaly strukturu podobnou výchozímu objemovému sklu s vyšším obsahem strukturních klastrů  $As_4S_4$  a kruhů a řetězců síry. S rostoucí teplotou temperace docházelo k reakci těchto strukturních jednotek za vzniku polymerní sítě  $AsS_{3/2}$ . Ramanova spektroskopie taktéž potvrdila přítomnost alkyl amoniových solí ve struktuře tenkých vrstev připravených z roztoku. Vlivem temperace pak docházelo k rozkladu těchto solí.

Všechny připravené tenké vrstvy byly opticky kvalitní. Vyhodnocením změřených transmisních spekter bylo zjištěno, že hodnoty indexu lomu rostou s rostoucím obsahem arsenu ve složení tenkých

vrstev. Tenké vrstvy všech studovaných složení připravené roztokovou cestou vykazují nižší hodnoty indexu lomu v porovnání s jejich napařenými protějšky. Tento jev je způsobený obsahem organických reziduí ve struktuře tenkých vrstev. S rostoucí teplotou temperace pak dochází k nárůstu indexu lomu, který je spojen s odparem molekul organického rozpouštědla, což má taktéž za následek výrazný pokles tloušťky připravených vrstev. Pokles tloušťky tenkých vrstev je ukončen při teplotách  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ , kdy dochází k rozkladu alkyl amoniových solí. Temperace při vyšších teplotách již nemá vliv na tloušťku tenkých vrstev.

Chemická odolnost vakuově napařených tenkých vrstev a vrstev připravených z roztoku byla studována v leptacích lázních na bázi n-butylaminu a etylendiaminu. Vzhledem k výrazně odlišným strukturám vakuově napařených a roztokových tenkých vrstev a taktéž rozdílných interakcí jednotlivých rozpouštědel se strukturou chalkogenidových skel systému As-S (kap. 2.3.1.1) byla pozorována zcela opačná závislost rychlosti rozpouštění tenkých vrstev v jednotlivých lázních v závislosti na složení vrstev pro jednotlivé leptací lázně.

Na tenkých vrstvách všech studovaných složení byla studována možnost jejich využití jako rezist pro elektronovou litografii. Bylo zjištěno, že všechny tenké vrstvy jsou citlivé vůči expozici elektronovému svazku. Zásadní odlišností vakuově napařených tenkých vrstev a vrstev připravených z roztoku objemového skla byla opačná selektivita jednotlivých vrstev. Zatímco vakuově napařené tenké vrstvy se chovaly jako negativní rezist (exponované oblasti se leptaly pomaleji v porovnání s neexponovanými oblastmi), tenké vrstvy připravené z roztoku se chovaly jako pozitivní rezist (exponované části tenké vrstvy se rozpouštěly rychleji).

Diskutovaná publikace poskytla důležité porovnání odlišného chování tenkých vrstev připravených pomocí klasicky používané depoziční metody (vakuové napařování) a pomocí roztokové depoziční metody – spin-coating. Byly pozorovány výrazné odlišnosti v optických a chemických vlastnostech, jejichž původ lze vysledovat v rozdílném složení a struktuře připravených vrstev daných použitou depoziční metodou. Byly zjištěny rozdíly v charakteristikách tenkých vrstev nejen v závislosti na použité metodě depozice vrstev, ale taktéž na jejich složení v rámci kompozičního systému As-S. Změna rychlosti rozpouštění po expozici elektronovým svazkem ukazuje, že jak vakuově napařované, tak i tenké vrstvy připravené roztokovou cestou lze využít jako rezisty pro elektronovou litografii, ale s opačnou selektivitou.



### 3.5 Publikace č. 5 – 10

- (5) Selective etching of spin-coated and thermally evaporated  $As_{30}S_{45}Se_{25}$  thin films  
K. Palka, S. Slang, J. Buzek, M. Vlcek  
Journal of Non-Crystalline Solids **447** (2016) 104–109
- (6) Solution processed  $As_{30}Se_{70}$  chalcogenide glass thin films with specular optical quality: multi-component solvent approach  
S. Slang, K. Palka, P. Janicek, M. Grinco, M. Vlcek  
Optical Materials Express **8** (4) (2018) 948 - 959
- (7) Thermal dependence of photo-induced effects in spin-coated  $As_{20}Ge_{12.5}S_{67.5}$  thin films  
S. Slang, K. Palka, M. Vlcek  
Journal of Non-Crystalline Solids **471** (2017) 415–420
- (8) Structure and properties of spin-coated  $Ge_{25}S_{75}$  chalcogenide thin films  
S. Slang, P. Janicek, K. Palka, M. Vlcek  
Optical Materials Express **6** (6) (2016) 1973 - 1985
- (9) Deposition and characterization of solution processed Se-rich Ge-Se thin films with specular optical quality using multi-component solvent approach  
S. Slang, K. Palka, J. Jancalek, M. Kurka, M. Vlcek  
Optical Materials Express **10** (11) (2020) 2973 – 2986
- (10) Optical properties and surface structuring of  $Ge_{20}Sb_5S_{75}$  amorphous chalcogenide thin films deposited by spin-coating and vacuum thermal evaporation  
S. Slang, P. Janicek, K. Palka, L. Loghina, M. Vlcek  
Materials Chemistry and Physics **203** (2018) 310 - 318

Příprava tenkých vrstev nových složení roztokovou cestou v optické kvalitě není často jednoduchá díky nízké rozpustnosti mnoha skel v běžně užívaných primárních aminech. Někteří autoři volí cestu přípravy výchozího roztoku skla, kdy nadrcené výchozí objemové sklo nechají rozpustit do nasyceného roztoku a nerozpuštěnou část před vlastní deposicí zfiltrují. Další užívanou cestou přípravy

je využití směsi rozpouštědel, která napomáhají zvýšení rozpustnosti daného skla. V mnoha publikacích zabývajících se přípravou tenkých vrstev netypických složení bohužel často chybí analýzy složení a struktury připravených skel. Zůstává tedy otázkou, jak částečné rozpuštění výchozího skla či přísady různých látek napomáhajících rozpuštění výchozího objemového skla ovlivňují složení připravených tenkých vrstev.

Velká část publikovaných prací zabývajících se přípravou tenkých vrstev chalkogenidových skel složení mimo kompoziční systém As-S se nezabývá optickou kvalitou připravených vrstev, případně poskytnutá data (např. transmisní spektra) naznačují, že optická kvalita vrstev bude nevalná – to se obvykle týká vrstev o tloušťkách několika mikrometrů. Pro optické aplikace je samozřejmě kvalita připravených vrstev stěžejní.

V rámci mé vědecké práce se nemalá část mého výzkumu zaměřila na možnosti přípravy tenkých vrstev nových složení roztokovou cestou, konkrétně systému As-S-Se (publikace č. 5), As-Se (publikace č. 6), As-Ge-S (publikace č. 7), Ge-S (publikace č. 8), Ge-Se (publikace č. 9), Ge-Sb-S (publikace č. 10). V postupech příprav tenkých vrstev diskutovaných v uvedených publikacích je vždy kladen důraz na kvantitativní rozpuštění výchozího objemového materiálu za tvorby čirého roztoku bez jakýchkoli částic, které by znemožňovaly přípravu opticky kvalitních tenkých vrstev. V některých případech je nutno pro dosažení takové koncentrace skla, která již je postačující pro přípravu vrstev o tloušťkách v řádu stovek nanometrů, použít směs několika rozpouštědel. V literatuře se často volí směs aminu s thiolem. V přiložených publikacích 6 a 9 je použita směs aminu s metanolem pro rozpouštění selenidových skel (As-Se (č. 6) a Ge-Se (č. 9)). Nutno podotknout, že tato kombinace rozpouštědel předtím nebyla v literatuře popsána pro rozpouštění chalkogenidových skel. Výhodou použití metanolu (oproti běžně používanému thiolu) je nižší toxicita a nedochází k zanášení atomů síry do výchozího roztoku skla použitého pro depozici tenké vrstvy.

Tenké vrstvy všech studovaných složení byly připraveny v dobré optické kvalitě. U připravených vrstev byl studován vliv teploty čerstvě deponovaných vrstev při různých teplotách jak na optické parametry (index lomu  $n$ , optická šířka zakázaného pásu  $E_g^{opt}$ , povrchová drsnost), tak i na jejich strukturu, obsah organických reziduí a chemickou odolnost. U všech studovaných složení lze pozorovat obdobné trendy. S rostoucí teplotou teploty dochází k poklesu organických reziduí v tenkých vrstvách, což má za následek pokles tloušťky tenkých vrstev a nárůst jejich povrchové drsnosti. Struktura připravených vrstev se teplotou polymerizuje a blíží se struktuře výchozího objemového skla. S rostoucím stupněm polymerizace struktury materiálu výrazně roste jeho index lomu a chemická odolnost leptacím lázním na bázi aminů.

Studium možností přípravy tenkých vrstev nových složení v optické kvalitě roztokovou cestou je důležitým krokem pro praktické aplikace těchto materiálů. Náhrada toxického arsenu germaniem a přechod k selenidovým sklům, které vykazují vyšší hodnoty indexu lomu v porovnání se sulfidovými, naskýtají nové možnosti aplikací těchto materiálů. V neposlední řadě se s rozšiřujícím množstvím skel různých kompozičních systému zlepšuje možnost přípravy materiálů s přesnými optickými vlastnosti dle požadované aplikace (tzv. „tailoring“ vlastností).

### 3.6 Publikace č. 11

#### Modification of solution processed thin chalcogenide films composition by source solution doping

**K. Palka**, S. Slang, J. Jancalek, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **517** (2019) 76–82

V rámci přiložené publikace č. 11 byla studována možnost změny složení deponovaného materiálu změnou složení výchozího roztoku. K výchozímu objemovému sklu byl přidán čistý prvek při vlastní přípravě výchozího roztoku. Jako výchozí objemové sklo bylo zvoleno složení  $As_{40}S_{60}$ , které je i komerčně dostupné. K jeho pořízení tedy není nutné mít k dispozici syntézní pec a další potřebné zázemí pro syntézu objemových chalcogenidových skel. Cílené složení deponované tenké vrstvy  $As_{30}S_{70}$  bylo dosaženo přidáním potřebného množství čisté síry k nadržnému sklu složení  $As_{40}S_{60}$  a následným společným rozpuštěním obou látek v n-butylaminu. Pro porovnání byly studovány i tenké vrstvy stejného složení ( $As_{30}S_{70}$ ) připravené klasickou cestou z objemového skla o tomtéž složení.

Při zalití směsi čisté síry a drceného skla o složení  $As_{40}S_{60}$  n-butylaminem byly pozorovány výrazné barevné změny roztoku značící probíhající chemické reakce směsi. Kinetika těchto změn byla studována spektrofotometricky dle polohy krátkovlnné absorpční hrany roztoku a bylo zjištěno, že tyto reakce probíhají po dobu přibližně čtyř hodin. Po přidavku n-butylaminu docházelo nejprve k tmavnutí roztoku vlivem rychlého rozpouštění síry. S postupným rozpouštěním objemového skla docházelo k chemické reakci již rozpouštěné síry s rozpouštějícími se fragmenty objemového skla, což mělo za následek výrazný posun krátkovlnné absorpční hrany směrem k UV. Po zreagování rozpouštěné síry docházelo už pouze k mírnému tmavnutí roztoku vlivem rozpouštění zbylého objemového skla.

Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo zjištěno, že distribuce obsahu strukturních fragmentů v roztoku dopovaném sírou je velmi blízká roztoku připraveného z objemového skla  $As_{30}S_{70}$  namísto původního roztoku skla složení  $As_{40}S_{60}$ .

Depozicí všech zkoumaných roztoků byly připraveny opticky kvalitní tenké vrstvy. Analýzou temperovaných tenkých vrstev bylo zjištěno, že struktura i optické vlastnosti tenkých vrstev připravených z roztoku  $As_{40}S_{60}$  dopovaného sírou se blíží vlastnostem tenkých vrstev složení  $As_{30}S_{70}$  připravených standardní cestou z objemového skla stejného složení s rostoucí teplotou temperace tenkých vrstev.

Tento experiment prokázal možnost úpravy složení deponovaných tenkých vrstev systému As-S změnou složení původního roztoku přidáním elementární síry k výchozímu objemovému sklu při rozpouštění. Pro přípravu tenkých vrstev o různém složení v systému As-S (s nadstechiometrií síry) tedy není nutno syntetizovat objemová skla jednotlivých složení, ale lze využít komerčně dostupného složení  $As_{40}S_{60}$  s následnou dopací elementární sírou do cíleného složení.

Tato cesta změny složení deponovaného roztoku značně zjednodušuje možnosti přípravy tenkých vrstev systému As-S deponovaných roztokovou cestou a tím otevírá možnost studia či použití těchto materiálů i pracovištím bez vybavení pro přípravu objemových chalkogenidových skel. V neposlední řadě tento postup přípravy tenkých vrstev značně zjednodušuje možnosti přípravy tenkých vrstev s cílenými optickými vlastnostmi („tailoring“ vlastností).

### 3.7 Publikace č. 12

Preparation of quaternary solution processed chalcogenide thin films using mixtures of separate  $As_{40}S_{60}$  and  $Ge_{20}Sb_5S_{75}$  glass solutions

J. Jancalek, S. Slang, M. Kurka, **K. Palka**, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **564** (2021) 120833

Další možností modifikace složení deponované tenké vrstvy ve fázi výchozího roztoku je míchání roztoků skel různých složení za tvorby složitějších, ternárních, kvaternárních či komplexnějších složení. V příložené publikaci č. 12 byla studována možnost přípravy tenkých vrstev systému As-Ge-Sb-S mícháním výchozích roztoků odděleně rozpuštěných skel složení  $As_{40}S_{60}$  a  $Ge_{20}Sb_5S_{75}$ . Složení jednotlivých roztoků kompoziční řady  $(As_{40}S_{60})_x(Ge_{20}Sb_5S_{75})_{100-x}$ , kde ( $x = 0, 25, 50, 75$  a  $100$ ), bylo řízeno poměrem objemů, ve kterém byly oba roztoky smíchány. Ze všech připravených míchaných roztoků byly připraveny opticky kvalitní tenké vrstvy.

Bylo zjištěno, že obsah organických reziduí klesá s rostoucí koncentrací skla  $As_{40}S_{60}$ . Tento jev lze vysvětlit tím, že skla systému Ge-Sb-S se rozpouští na menší strukturní jednotky, v porovnání se skly systému As-S (viz kap. 2.3.1), a tím ke kompenzaci náboje vyžadují vyšší koncentraci organických reziduí. Celkově obsah organických reziduí klesal s rostoucí teplotou temperace vrstev. Dalším důsledkem vyššího obsahu organických reziduí ve skle Ge-Sb-S byla vyšší tloušťka čerstvě připravených tenkých vrstev a větší tloušťková kontrakce vlivem temperace. Všechny vrstvy si po temperaci zachovaly optickou kvalitu a nízkou povrchovou drsnost. Hodnoty optických parametrů vrstev jednotlivých složení byly lineární kombinací hodnot parametrů vrstev krajních složení –  $Ge_{20}Sb_5S_{75}$  a  $As_{40}S_{60}$ .

Prezentovaná práce ukázala unikátní možnost přípravy tenkých vrstev komplexních složení mícháním roztoků skel jednodušších složení, kde výsledné složení vrstvy lze řídit objemovým poměrem, ve kterém jsou výchozí roztoky smíchány. Touto cestou lze výrazně zjednodušit proces přípravy tenkých vrstev ternárních, kvarternárních či složitějších systémů. Taktéž tento postup výrazně zjednodušuje možnosti přípravy tenkých vrstev s požadovanými vlastnostmi („tailoring“ vlastností).

### 3.8 Publikace č. 13

#### Exposure enhanced photoluminescence of CdS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub> quantum dots embedded in spin-coated Ge<sub>25</sub>S<sub>75</sub> thin films

S. Slang, L. Loghina, **K. Palka**, M. Vlcek

RSC Advances **7** (2017) 53830

Kvantové tečky na bázi sulfidu či selenidu kadmnatého jsou známým a široce používaným materiálem pro své fotoluminiscenční vlastnosti. Charakteristika emitovaného záření po excitaci UV/VIS je dána nejen složením a velikostí samotných kvantových teček, ale taktéž složením a strukturou hostitelského materiálu. V předkládané práci byla studována možnost implementace kvantových teček o složení CdS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub> a velikosti ~4 nm do roztoku chalkogenidového skla o složení Ge<sub>25</sub>S<sub>75</sub> a následné depozice tenké vrstvy metodou spin-coating. Díky vysokým hodnotám optické šířky zakázaného pásu tenkých vrstev skla složení Ge<sub>25</sub>S<sub>75</sub> připravených roztokovou cestou je tento materiál vhodný coby hostitelská matrice pro kvantové tečky díky dobré propustnosti UV/VIS záření potřebného pro excitaci luminescence v materiálu. Dopace byla provedena smícháním roztoku výchozího skla v n-butylaminu s roztokem kvantových teček v chloroformu.

Připravené tenké vrstvy byly dobré optické kvality. Optické parametry (index lomu  $n$  a optická šířka zakázaného pásu  $E_g^{opt}$ ), tloušťka a složení (v rámci přesnosti měření) dopovaných a nedopovaných tenkých vrstev byly takřka identické. Implementací kvantových teček tedy nedochází ke změně optických vlastností hostitelské matrice skla. Čerstvě připravené tenké vrstvy vykazovaly fotoluminiscenční vlastnosti díky obohacení o kvantové tečky CdS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>. S rostoucí teplotou temperace tenkých vrstev klesala intenzita luminescenčního záření vlivem změny struktury materiálu (polymerizace struktury). Dále byl pozorován mírný pokles obsahu síry v připravených vrstvách s rostoucí teplotou temperace.

Studované tenké vrstvy, temperované při jednotlivých teplotách, byly dále exponované UV zářením. Expozice čerstvě připravených vrstev a vrstev temperovaných při nižších teplotách vedla ke snížení indexu lomu. Expozice vrstev temperovaných při vyšších teplotách již optické vlastnosti neměnila. Intenzita fotoluminiscenčního záření expoziční UV zářením vzrostla, nejvyšší nárůst byl zaznamenán u vrstev temperovaných na nižší teploty.

Předkládaná publikace ukázala jednoduchou možnost implementace materiálů rozdílného složení a struktury do tenkých vrstev chalkogenidových skel pouhým mícháním roztoků. Důležité

zjištění bylo, že v rámci použitých materiálů a postupu nedocházelo dopadů ke změně optických vlastností použitého chalkogenidového skla. Velice přínosné bylo i zjištění, že následná expozice tenké vrstvy dopované nanočásticemi UV zářením může výrazně zvýšit intenzitu emitovaného luminiscenčního záření.



### 3.9 Publikace č. 14

#### Solution processed Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>75</sub> thin films: the effect of solution concentration and multiple layers stacking

S. Slang, P. Janicek, **K. Palka**, M. Vlcek  
Optical Materials Express **9** (11) (2019) 4360 - 4369

V rámci přiložené publikace č. 14 byl studován vliv koncentrace roztoku skla o složení Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>75</sub> v n-butylaminu na vlastnosti deponovaných tenkých vrstev. Roztoky všech studovaných koncentrací (0,015 – 0,09 g skla na 1 ml n-butylaminu) byly deponovány pomocí metody spin-coating za stejných podmínek depozice. Všechny vrstvy byly opticky kvalitní. Tloušťky připravených vrstev se zvyšovaly s rostoucí koncentrací výchozího roztoku. Temperací čerstvě deponovaných tenkých vrstev docházelo k odparu rozpouštědla a polymerizaci struktury skla, což mělo za následek výrazný pokles tloušťek vrstev a s tím související nárůst jejich povrchové drsnosti.

Pomocí optické elipsometrie bylo zjištěno, že v tloušťce studovaných tenkých vrstev nevzniká gradient optických vlastností ani u čerstvě deponovaných tenkých vrstev, ani u temperovaných. Hodnoty indexu lomu nejsou závislé na koncentraci výchozího roztoku, pouze na teplotě temperace vrstev. Stejně tak obsah organických reziduí není závislý na koncentraci výchozího roztoku, pouze na teplotě temperace.

Při studiu možnosti depozice tenkých vrstev chalkogenidového skla složení Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>75</sub> pomocí metody spin-coating (přiložená publikace č. 10) bylo zjištěno, že tyto tenké vrstvy temperované na 210 °C vykazují extrémní chemickou odolnost roztoku n-butylaminu. Tohoto jevu bylo využito pro přípravu multivrstev přímo pomocí metody spin-coating depozicí nové vrstvy z roztoku skla v n-butylaminu na vytemperovanou vrstvu téhož složení deponovanou z téhož výchozího roztoku. Díky dobré chemické odolnosti vytemperovaných vrstev nedocházelo k odmývání podložní vrstvy, naopak nová vrstva byla deponována na stávající. Tímto postupem byla připravena pětinasobná multivrstva. Tloušťka deponované tenké vrstvy rostla proporcionálně s počtem depozičních cyklů. Povrchová drsnost s rostoucím počtem vrstev klesá. Index lomu multivrstvy se s přibývajícemi vrstvami prakticky neměnil a jeho hodnota byla identická jako u jednotlivých vrstev studovaných v první části publikace.

Měřené kinetiky leptání nevykazovaly žádné změny leptací rychlosti na rozhraní jednotlivých vrstev. Taktéž SEM snímky lomu multivrstvy nevykazovaly žádná patrná rozhraní mezi vrstvami. Analýza složení ukázala mírný pokles obsahu síry v multivrstvách, který se zvyšuje s počtem depozičních cyklů. Pravděpodobná příčina je vymývání síry ze struktury skla při depozici další vrstvy.

Vzhledem k nadstechiometrii síry ve složení použitého skla  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$  lze důvodně předpokládat přítomnost S-S vazeb, které jsou velice dobře rozpustné v n-butylaminu.

V předkládané publikaci byl ukázán postup přípravy multivrstev skla složení  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ . Velkou výhodou tohoto postupu je jeho jednoduchost, kdy pro přípravu multivrstvy nejsou zapotřebí žádné další speciální postupy, jako u metod přípravy multivrstev dříve publikovaných (kap. 2.3.3). Nevýhodou je, že jej lze aplikovat pouze na tenké vrstvy chalkogenidových skel, které jsou po temperaci značně odolné roztoku výchozího depozičního roztoku.

### 3.10 Publikace č. 15

#### Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating

**K. Palka**, T. Syrový, S. Schröter, S. Brückner, M. Rothhardt, M. Vlcek

Optical Materials Express 4 (2) (2014) 384 - 395

Jednou ze zásadních limitací aplikace tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z jejich roztoku ve větším měřítku je problematika převodu laboratorních metod přípravy, což je nejčastěji spin-coating, do většího měřítku (up-scaling). V publikaci č. 15 jsme se proto zabývali studiem využitelnosti metody spiral bar coating pro přípravu tenkých vrstev chalkogenidového skla o složení  $As_{35}S_{65}$  na polymerním substrátu polyethyltereftalát (PET). Oproti klasickým skleněným substrátům je PET substrát pružný, což je často nutná podmínka pro aplikaci ve velkoobjemovém měřítku (pro roll-to-roll procesy – R2R). Pro porovnání byly připraveny i tenké vrstvy stejného složení pomocí klasického vakuového napařování. Všechny připravené tenké vrstvy vykazovaly dobrou adhezi k PET substrátu, která je nutná pro potenciální R2R zpracování. Struktura tenkých vrstev  $As_{35}S_{65}$  připravených pomocí metody spiral bar coating byla obdobná jako u jejich analogů připravených metodou spin-coating.

Do připravených tenkých vrstev byly zapsány difrakční mřížky pomocí přímého zápisu laserovou interferenční litografií pulzním KrF laserem. Jejich topografie byla následně studována pomocí AFM. Bylo zjištěno, že charakteristika zapsaných mřížek silně závisí na metodě depozice tenké vrstvy. Mřížka zapsaná jedním laserovým pulzem v tenké vrstvě chalkogenidového skla připravené pomocí spiral bar coatingu je v porovnání s mřížkou v tenké vrstvě připravené pomocí vakuového napařování výrazně hlubší a připravené vrypy jsou širší. Pravděpodobným vysvětlením je snížená rigidita struktury materiálu vlivem inkorporovaných molekul rozpouštědla. Mřížky připravené v tenké vrstvě deponované roztokovou cestou vykazují dvojnásobně vyšší nepravidelnost okrajů v porovnání mřížkami ve vakuově napařených tenkých vrstvách.

Diskutovaná publikace ukázala především využitelnost depoziční metody spiral bar coating pro velkoplošnou depozici tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z roztoku, což je důležitý krok pro potenciální praktickou aplikaci těchto vrstev. I když použití této metody není v laboratorním měřítku triviální, ukazuje tato publikace možnou cestu pro velkoplošnou přípravu tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených roztokovou cestou.

### 3.11 Publikace č. 16

#### Structuring of solution processed and thermally evaporated $As_{33}S_{67}$ thin films by soft stamp hot embossing method

M. Kurka, **K. Palka**, J. Jancalek, S. Slang, M. Vlcek

Journal of Non-Crystalline Solids **559** (2021) 120674

V přiložené publikaci č. 16 byla studována možnost strukturování povrchu tenkých vrstev skla o složení  $As_{33}S_{67}$  připravených z roztoků v různých rozpouštědlech, konkrétně n-propylamin a n-hexylamin. Pro srovnání byly strukturovány i tenké vrstvy stejného složení připravené vakuovým napařováním. Strukturování bylo provedeno pomocí metody hot-embossing (vtlačování za horka), kdy na povrch tenké vrstvy je přiložena a přitlačena raznice nesoucí negativ požadované struktury a vrstva i s raznicí je následně zahřáta na definovanou teplotu po určitý čas. Snížení viskozity skla vlivem zvýšené teploty v kombinaci s přitlakem raznice má za následek zanoření matrice do povrchu tenké vrstvy a tím dojde k vytvoření požadované struktury. V rámci této práce byly použity tzv. měkké raznice (soft stamps) připravené z PDMS (polydimethylsiloxanu) běžně používané díky nízké ceně pro strukturování materiálů za nižších teplot.

Bylo zjištěno, že u tenkých vrstev připravených roztokovou cestou stačí k tvorbě struktury výrazně nižší teploty než v případě vrstev vakuově napařených. Použité teploty byly výrazně nižší i než teplota skelného přechodu samotného chalkogenidového skla. Důležitou roli taktéž hraje délka alifatického řetězce použitého aminu. Pro strukturování vrstev připravených z n-propylaminu stačila výrazně nižší teplota než pro strukturování vrstev připravených z roztoku n-hexylaminu.

Vysvětlení tohoto jevu lze nalézt v rozdílné struktuře těchto materiálů v porovnání se strukturou tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním. Struktura vakuově napařených tenkých vrstev se sestává z kontinuální polymerní struktury. Oproti tomu struktura tenkých vrstev připravených z roztoku je tvořena klastry výchozího objemového skla terminovanými alkyl amoniiovými solemi (rozklad solí probíhá pozvolna při teplotách  $\sim 100$  °C). Vzhledem k absenci vyššího stupně polymerizace struktury se tyto klastry mohou vůči sobě snáze pohybovat i za nižší teploty. U vzorků čerstvě připravených z n-propylaminu, které se stabilizují při teplotě 35 °C je obsah těchto solí vysoký a polymerizace struktury nízká. K plastifikaci materiálu tedy dostačují i nízké teploty. U tenkých vrstev připravených z roztoku n-hexylaminu, které byly kvůli vyšší teplotě varu rozpouštědla stabilizované při

teplotě 115 °C, je obsah solí nižší (část solí byla rozložena během stabilizace tenké vrstvy), polymerizace struktury tedy vyšší a je potřeba vyšších teplot pro tvorbu struktur v povrchu materiálu.

Po důkladném vytemperování tenkých vrstev připravených z roztoku jak n-propylaminu, tak i n-hexylaminu, na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu skla dojde k téměř kvantitativnímu rozkladu alkyl amoniových solí, výrazně se zvýší stupeň polymerizace materiálu a struktura se stává rigidnější pro strukturování jak u vrstev připravených z n-propylaminu, tak i z n-hexylaminu. Pro vytvoření povrchové struktury metodou hot-embossing je tedy nutná vyšší teplota. Vlivem defektů a zbytků organických látek ve struktuře materiálu je potřebná teplota stále výrazně nižší než teplota nutná pro strukturování tenkých vrstev připravených pomocí vakuového napařování, které je nutné zahřát nad teplotu skelného přechodu daného skla.

Tato publikace přinesla důležité zjištění, že pro strukturování tenkých vrstev připravených roztokovou cestou pomocí metody hot embossing za využití PDMS raznic stačí výrazně nižší teploty než je teplota skelného přechodu daného chalkogenidového skla. Tento fakt výrazně sníží energetickou i časovou náročnost strukturování těchto vrstev v praktických aplikacích, umožní strukturování skel složení, jejichž teplota skelného přechodu již běžně nedovoluje využití PDMS raznic a v neposlední řadě umožní použití nosných substrátů s nižší teplotní odolností (např. organické polymery).

## 4 Závěr

V rámci své vědecké práce v oblasti tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených roztokovou cestou se snažím v publikacích zaměřit na unikátní výhody, které sebou přináší depozice tenkých vrstev z roztoku výchozího objemového skla. Jedná se především o možnosti dopace připravených tenkých vrstev dalšími složkami, ať už čistými prvky, které umožňují měnit složení deponovaného skla přímo ve výchozím roztoku, či dalšími komponenty odlišného složení, případně i struktury (např. kvantové tečky), které umožňují zavést do připravených vrstev zcela nové vlastnosti (např. luminiscence). Tradiční depoziční techniky jako např. vakuové napařování či napařování tyto možnosti v základu nabídnout nemohou.

Důležitou součástí mé práce je rozšiřování souboru složení chalkogenidových skel, které lze připravit v optické kvalitě roztokovou cestou. Vzhledem k tomu, že valná většina publikací v tomto oboru je stále publikována na sklech systému As-S, která budou praktické uplatnění hledat obtížně díky toxicitě arsenu, je průzkum možností depozice vrstev nových netoxických složení stěžejní pro možnost reálných aplikací těchto tenkých vrstev. Velmi zajímavou cestou přípravy tenkých vrstev nových složení se taktéž ukazuje postup míchání výchozích roztoků skel, kdy lze touto cestou připravit tenké vrstvy komplexnějších složení. Značnou výhodou zde je také možnost připravit vrstvy celé kompoziční řady pouze ze dvou výchozích roztoků (resp. objemových skel) bez nutnosti přípravy objemových skel každého konkrétního složení. Konkrétní složení se pak připraví jednoduše dle poměru, ve kterém jsou smíchány roztoky skel krajních složení.

Většina praktických aplikací vyžaduje připravené tenké vrstvy strukturované pro jejich řádné využití. Z tohoto důvodu se taktéž věnuji výzkumu možností přípravy mikro a nanostruktur v připravených tenkých vrstvách. Tenké vrstvy chalkogenidové skel se díky své fotocitlivosti tradičně dají strukturovat pomocí fotolitografie i bez použití přídavné vrstvy fotorezistu. Této cesty lze využít i u tenkých vrstev připravených z roztoku, nicméně vzhledem k menší selektivitě leptání v porovnání s vrstvami připravenými pomocí vakuového napařování není tento postup ideální. Naopak velmi slibná se jeví technika hot-embossing (vtlačování za horka), která u tenkých vrstev připravených z roztoku vyžaduje nižší teplotu díky značně odlišné struktuře v porovnání s vrstvami vakuově napařenými, což celý proces zjednodušuje, zrychluje, zlevňuje a umožňuje použití nosných substrátů s nižší tepelnou odolností.

## 5 Budoucí výzkum

V nadcházejících letech svého vědeckého působení se hodlám nadále věnovat studiu tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených roztokovou cestou. Můj výzkum se bude ubírat dvěma hlavními směry. Prvním bude pokračování ve studiu možností dopace tenkých vrstev dalšími látkami, nevlastními pro samotnou matici chalkogenidového skla, za účelem cílené úpravy vlastností připravených vrstev („tailoring“ vlastností). Slibnou cestou v tomto ohledu se jeví přidavky jednoduchých anorganických sloučenin či organokovových sloučenin do výchozího roztoku chalkogenidového skla. Druhým směrem mého výzkumu bude studium mechanických vlastností tenkých vrstev chalkogenidových skel připravených z roztoku. V tomto ohledu je publikováno jen několik málo prací, přestože se jedná o charakteristiky zásadní pro aplikace těchto materiálů. Z hlediska mého dosavadního výzkumu se jedná především o vztah struktury materiálu a jeho viskozity, která je důležitým parametrem při strukturování tenkých vrstev metodou hot-embossing.

## 6 Literatura

- [1] Adam J-L., Zhang X., Chalcogenide Glasses - Preparation, properties and applications, Woodhead Publishing Limited (2014).
- [2] Tanaka K., Shimakawa K., Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials, Springer (2011).
- [3] Borisova Z.U., Glassy Semiconductors, Plenum Press (1981).
- [4] Zakery A., Elliott S.R., Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review, *J. Non-Cryst. Solids* 330 (2003) 1–12.
- [5] Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K., Chalcogenide photonics, *Nat. Photonics* 5 (2011) 141 – 148.
- [6] Sousa V., Chalcogenide materials and their application to non-volatile memories, *Microelectron. Eng.* 88(5) (2011) 807-813.
- [7] Guillevic E., Zhang X., Adam J. L., Ma H., Lucas J., Tariel, H., Fabrication of highly homogeneous  $As_2Se_3$  glass under argon flow, *J. Non-Cryst. Solids* 357(15) (2011) 2897-2902.
- [8] Hubert M., Delaizir G., Monnier J., Godart C., Ma H-L., Zhang X-H., Calvez L., An innovative approach to develop highly performant chalcogenide glasses and glass-ceramics transparent in the infrared range, *Opt. Express* 19 (23) (2011) 23513-23522
- [9] Su X., Wang R., Luther-Davies B., Wang L., The dependence of photosensitivity on composition for thin films of  $Ge_x As_y Se_{1-x-y}$  chalcogenide glasses, *Appl. Phys. A* 113 (2013) 575–581.
- [10] Vlcek M., Stronski A.V., Sklenar A., Wagner T., Kasap S.O., Structure and imaging properties of  $As_{40}S_{60-x}Se_x$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 266-269 (2000) 964-968.
- [11] Bulla D.A.P., Wang R.P., Prasad A., Rode A.V., Madden S.J., Luther-Davies B., On the properties and stability of thermally evaporated Ge–As–Se thin films, *Appl. Phys. A* 96 (2009) 615–625.
- [12] Dutta N.S., Arnold C.B., Scalable solution processing of amorphous and crystalline chalcogenide films, *Trends Chem.* 3 (7) (2021) 535-546.
- [13] Khan H., Dwivedy K., Islam S., Husain M., Zulfequar M., Solution processing of chalcogenide glasses: A facile path towards functional integration, *Opt. Mater.* 119 (2021) 111332.
- [14] Zha Y., Waldmann M., Arnold C.B., A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components, *Opt. Mater. Express* 3 (9) (2013) 1259-1272.
- [15] Matejec V., Pedlikova J., Barton I., Zavadil J., Kostka P., Optical properties of  $As_2S_3$  layers deposited from solutions, *J. Non-Cryst. Solids* 431 (2016) 47-51.
- [16] Chern G.C., Lauks I., Spin-coated amorphous chalcogenide films, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 6979.
- [17] 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, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 063511.



- [18] Marquez E., Diaz J.M., Garcia-Vazquez C., Blanco E., Ruiz-Perez J.J., Minkov D.A., Angelov G.V., Gavrilov G.M., Optical characterization of amine-solution-processed amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide thin films by the use of transmission spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 721 (2017) 363-373.
- [19] Waldmann M., Musgraves J.D., Richardson K., Arnold C.B., Structural properties of solution processed Ge<sub>23</sub>Sb<sub>7</sub>S<sub>70</sub> glass materials, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17848-17852.
- [20] Song S., Carlie N., Boudies J., Petit L., Richardson K., Arnold C.B., Spin-coating of Ge<sub>23</sub>Sb<sub>7</sub>S<sub>70</sub> chalcogenide glass thin films, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 2272–2278.
- [21] Ferris N.S., Lelental M., A vibrational spectroscopic study of metal chalcogenide spin-on-glasses, *Mater. Res. Bull.* 23 (5) (1988) 653-661.
- [22] Shtutina S., Klebanov M., Lyubin V., Rosenwaks S., Volterra V., Photoinduced phenomena in spin-coated vitreous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and AsSe films, *Thin Solid Films* 261 (1995) 263-265.
- [23] Kohoutek T., Wagner T., Vlcek Mir., Vlcek Mil., Frumar M., Spin-coated As<sub>33</sub>S<sub>67-x</sub>Se<sub>x</sub> thin films: the effect of annealing on structure and optical properties, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 1563–1566.
- [24] Vlcek M., Frumar M., Kubovy M., Nevsimalova V., The influence of the composition of the layers and of the inorganic solvents on photoinduced dissolution of As-S amorphous thin films, *J. Non-Cryst. Solids* 137-138 (1991) 1035-1038.
- [25] Chern C.G., Lauks I., McGhie A.R., Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 4596.
- [26] Song S., Dua J., Arnold C.B., Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass thin films, *Opt. Express* 18 (6) (2010) 5472-5480.
- [27] Chern C.G., Lauks I., Spin coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 2701.
- [28] Dutta N.S., Arnold C.B., Concentration dependence of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass cluster size in amine solution, *RSC Adv.* 8 (2018) 35819-35823.
- [29] Guiton T.A., Pantano C.G., Solution/gelation of arsenic trisulfide in amine solvents, *Chem. Mater.* 1 (5) (1989) 558–563.
- [30] Dutta N.S., Shao P., Gong K., White C.E., Yao N., Arnold C.B., Understanding solution processing of inorganic materials using cryo-EM, *Opt. Mater. Express* 10 (1) (2020) 119-128.
- [31] Scheres S.H.W., RELION: Implementation of a Bayesian approach to cryo-EM structure determination, *J. Struct. Biol.* 180 (3) (2012) 519-530.
- [32] Prince, Singh R., Zulfequar M., Kumar A., Dwivedi P.K., Electrical and optical properties of solution phase deposited As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> chalcogenide thin films: A comparative study with thermally deposited films, *J. Non-Cryst. Solids* 476 (2017) 46-51.
- [33] Novak S., Johnston D.E., Li C., Deng W., Richardson K., Deposition of Ge<sub>23</sub>Sb<sub>7</sub>S<sub>70</sub> chalcogenide glass films by electrospray, *Thin Solid Films* 588 (2015) 56-60.

- [34] Milliron D., Raoux S., Shelby R., Jordan-Sweet J., Solution-phase deposition and nanopatterning of GeSbSe phase-change materials. *Nature Mater* 6 (2007) 352–356.
- [35] Webber D.H., Brutchey R.L., Alkahest for  $V_2VI_3$  Chalcogenides: Dissolution of Nine Bulk Semiconductors in a Diamine-Dithiol Solvent Mixture, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (42) (2013) 15722–15725
- [36] 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.* 5 (2014) 2498-2502.
- [37] Matejec V., Pedlikova J., Barton I., Optical properties of  $As_2S_3$  layers deposited from solutions obtained by chemical reaction, *J. Solgel Sci. Technol.* 87 (2018) 696–703.
- [38] Novak S., Lin P.T., Li C., Lumdee C., Hu J., Agarwal A., Kik P.G., Deng W., Richardson K., Direct Electro spray Printing of Gradient Refractive Index Chalcogenide Glass Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (32) (2017) 26990–26995.
- [39] Sanchez E.A., Waldmann M., Arnold C.B., Chalcogenide glass microlenses by inkjet printing, *Appl. Opt.* 50 (2011) 1974-1978.
- [40] Strizik L., Wagner T., Weissova V., Oswald J., Palka K., Benes L., Krbal M., Jambor R., Koughia C., Kasap S.O., Solution-processed  $Er^{3+}$ -doped  $As_3S_7$  chalcogenide films: optical properties and 1.5  $\mu m$  photoluminescence activated by thermal treatment, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 8489-8497.
- [41] Santiago J.J., Sano M., Hamman M., Chen N., Growth and optical characterization of spin-coated  $As_2S_3$  multilayer thin films, *Thin Solid films* 147 (1987) 275-284.
- [42] Zha Y., Arnold C.B., Solution-processing of thick chalcogenide-chalcogenide and metal-chalcogenide structures by spin-coating and multilayer lamination, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 309-317.
- [43] Kovalenko M.V., Schaller R.D., Jarzab D., Loi M.A., Talapin D.V., Inorganically Functionalized PbS–CdS Colloidal Nanocrystals: Integration into Amorphous Chalcogenide Glass and Luminescent Properties, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 2457–2460.
- [44] Li C., Novak S., Denisov S.A., McClenaghan N.D., Patel N., Agarwal A., Richardson K., Deng W., Electro spray deposition of quantum dot-doped  $Ge_{23}Sb_7S_{70}$  chalcogenide glass films, *Thin Solid Films* 626 (2017) 194-199.
- [45] Novak S., Scarpantonio L., Novak J., Dai Pre 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, *Opt. Mater. Express* 3 (2013) 729-738.
- [46] Wagner T., Mackova A., Perina V., Rauhala E., Seppala A., Kasap S.O., Frumar M., Vlcek Mir., Vlcek Mil, The study of photo- and thermally-induced diffusion and dissolution of Ag in  $As_{30}S_{70}$  amorphous films and its reaction products, *J. Non-Cryst. Solids* 299–302 (2002) 1028–1032.
- [47] Kovalskiy A., Jain H., Mitkova M., Evolution of chemical structure during silver photodiffusion into chalcogenide glass thin films, *J. Non-Cryst. Solids* 355 (2009) 1924–1929.

- [48] Wagner T., Kasap S.O., Vlcek Mir., Frumar M., Nesladek P., Vlcek Mil., The preparation of the  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}$  amorphous films by optically-induced solid state reaction and the films properties, *Appl. Surf. Sci.* 175-176 (2001) 117-122.
- [49] Orava J., Wagner T., Krbal M., Kohoutek T., Vlcek M., Frumar M., Selective wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions, *J. Non-Cryst. Solids* 352 (2006) 1637–1640.
- [50] Wagner T., Kohoutek T., Vlcek Mir., Vlcek Mil. Munzar M., Frumar M., Spin-coated  $\text{Ag}_x(\text{As}_{0.33}\text{S}_{0.67})_{100-x}$  films: preparation and structure, *J. Non-Cryst. Solids* 326-327 (2003) 165–169.
- [51] Kohoutek T., Wagner T., Orava J., Frumar M., Perina V., Mackova A., Hnatowitz V., Vlcek M., Kasap S., Amorphous films of Ag–As–S system prepared by spin-coating technique, preparation techniques and films physico-chemical properties, *Vacuum* 76 (2004) 191–194.
- [52] Almeida J.M.P., Lu C., Mendonca C.R., Arnold C.B., Single-step synthesis of silver sulfide nanocrystals in arsenic trisulfide, *Opt. Mater. Express* 5 (2015) 1815-1821.
- [53] Lu C., Almeida J.M.P., Yao N., Arnold C.B., Fabrication of uniformly dispersed nanoparticle-doped chalcogenide glass, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 261906.
- [54] Khan H., Dwivedi P.K., Husain M. Zulfequar M., Enhanced electrical conductivity in solution processed carbon nanotubes incorporated  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 29 (2018) 12993–13004.
- [55] Seisyan R.P., Nanolithography in Microelectronics: A Review, *Tech. Phys.* 56 (2011) 1061-1073.
- [56] Olivier M., Nemeč P., Boudebs G., Boidin R., Focsa C., Nazabal V., Photosensitivity of pulsed laser deposited Ge-Sb-Se thin films, *Opt. Mater. Express* 5 (2015) 781-793.
- [57] Kovalsky A., Cech J., Vlcek M., Waits C.M., Dubey M., Heffner W.R., Jain H., Chalcogenide glass e-beam and photoresists for ultrathin grayscale patterning, *J. Micro. Nanolithogr. MEMS MOEMS* 8 (2009) 043012.
- [58] Kumaresan Y., Rammohan A., Dwivedi P.K., Sharma A., Large Area IR Microlens Arrays of Chalcogenide Glass Photoresists by Grayscale Maskless Lithography, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (15) (2013) 7094–7100.
- [59] Vlcek M., Schroeter S., Cech J., Wagner T., Glaser T., Selective etching of chalcogenides and its application for fabrication of diffractive optical elements, *J. Non-Cryst. Solids* 326-327 (2003) 515–518.
- [60] Lian Z.G., Pan W., Furniss D., Benson T.M., Seddon A.B., Kohoutek T., Orava J, Wagner T., Embossing of chalcogenide glasses: monomode rib optical waveguides in evaporated thin films, *Opt. Lett.* 34 (2009) 1234-1236.
- [61] Xiong H., Wang L., Wang Z., Chalcogenide microlens arrays fabricated using hot embossing with soft PDMS stamps, *J. Non-Cryst. Solids* 521 (2019) 119542.
- [62] Tzadka S., Ostrovsky N., Toledo E., Le Saux G., Kassis E., Joseph S., Schwartzman M., Surface plasticizing of chalcogenide glasses: a route for direct nanoimprint with multifunctional antireflective and highly hydrophobic structures, *Opt. Express* 28 (2020) 28352-28365.

- [63] Voynarovych I., Schroeter S., Poehlmann R., Vlcek M., Surface corrugating direct laser writing of microstructures in ternary chalcogenide films using a continuous-wave super-bandgap laser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 265106.
- [64] Kohoutek T., Hughes M.A., Orava J., Mastumoto M., Misumi T., Kawashima H., Suzuki T., Ohishi Y., Direct laser writing of relief diffraction gratings into a bulk chalcogenide glass, *J. Opt. Soc. Am. B* 29 (2012) 2779-2786.
- [65] Tsay C., Zha Y., Arnold C.B., Solution-processed chalcogenide glass for integrated single-mode mid-infrared waveguides, *Opt. Express* 18 (25) (2010) 26744-26753.
- [66] Tsay C., Mujagic E., Madsen C.K., Gmachl C.F., Arnold C.B., Mid-infrared characterization of solution-processed  $As_2S_3$  chalcogenide glass waveguides, *Opt. Express* 18 (15) (2010) 15523-15530.
- [67] Kohoutek T., Orava J., Sawada T., Fudouzi H., Inverse opal photonic crystal of chalcogenide glass by solution processing, *J. Colloid Interface Sci.* 353 (2011) 454-458.