

**UNIVERZITA PARDUBICE**  
**FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ**  
**KATEDRA OBECNÉ A ANORGANICKÉ CHEMIE**

**Strukturování a úpravy optických parametrů chalkogenidových tenkých  
vrstev připravených metodou spin-coating**

Disertační práce

Autor: Ing. Michal Kurka

Školitel: prof. Ing. Miroslav Vlček CSc.

2024

Prohlašuji:

Práci s názvem Strukturování a úpravy optických parametrů chalkogenidových tenkých vrstev připravených metodou spin-coating 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

Ing. Michal Kurka

31.1.2024

Touto cestou bych rád poděkoval svému školiteli panu prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za vedení, trpělivý přístup, podnětné poznatky k danému tématu a za pracovní příležitost, kterou mi poskytl na oddělení CEMNAT Univerzity Pardubice.

Dále bych rád poděkoval svým kolegům Ing. Karlu Pálkovi, Ph.D., Ing. Stanislavu Šlangovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Jančálkovi, Ph.D. a Ing. Jiřímu Jemelkovi za vzájemnou spolupráci a konzultaci při interpretaci výsledků.

V neposlední řadě bych rád poděkoval své přítelkyni a své rodině za podporu a trpělivost během let mého studia.

Nakonec bych rád poděkoval výzkumnému ústavu CEMNAT Univerzity Pardubice a projektům „Senzory s vysokou citlivostí a materiály s nízkou hustotou na bázi polymerních nanokompositů“ (NANOMAT) CZ.02.1.01/0.0/0.0/17\_048/0007376) poskytnutý Evropským fondem pro regionální rozvoj a LM2023037 poskytnutým Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za umožnění měření a za finanční podporu mého výzkumu.

## **Anotace**

Tato práce se zabývá strukturováním a úpravou optických parametrů chalkogenidových tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. Metodou hot embossing byly připraveny difrakční mřížky v tenkých vrstvách systému As-S-Se. Optické vlastnosti byly upravovány záměnou síry selen směřováním výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v etylendiaminu a dopací tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$  stříbrnými ionty z roztoku dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu.

## **Klíčová slova**

Chalkogenidová skla, Tenké vrstvy, Spin-coating, Hot embossing, Optické vlastnosti

## **Title**

Patterning and optical parameters tailoring of spin-coated chalcogenide thin films

## **Annotation**

This dissertation thesis deals with pattern preparation and optical properties tailoring of chalcogenide thin films. Diffraction gratings were prepared onto As-S-Se thin films by hot embossing. The optical properties were tailored by two ways. The first method consists of replacing sulfur with selenium by mixing two base solutions ( $As_{33}S_{67}$  and  $As_{33}Se_{67}$  in ethylenediamine). The second method was doping silver ions into thin films from a solution of silver nitrate in dimethylsulfoxide.

## **Keywords**

Chalcogenide glasses, Thin films Spin-coating, Hot embossing, Optical properties

## Souhrn

V předkládané disertační práci byla studována možnost strukturování chalkogenidových tenkých vrstev systému As-S-Se metodou hot embossing. Tenké vrstvy systému As-S-Se byly připraveny směřováním výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v etylendiaminu. Druhým cílem této disertační práce byla úprava optických vlastností těchto chalkogenidových tenkých vrstev, a to substitucí síry selenem a dopací stříbrnými ionty. Poslední zmíněný postup umožňuje korekci těchto parametrů již zhotoveného optického prvku.

V první části této disertační práce byla studována možnost strukturování chalkogenidových tenkých vrstev složení  $As_{33}S_{67}$ . Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování a metodou spin-coating z různě těkavých rozpouštědel a to n-propylamin, n-butylamin, n-hexylamin a etylendiamin.

V případě tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním bylo zjištěno, že potřebná teplota strukturování je blízká teplotě  $1,2 T_g$ , tedy teplotě potřebné pro embossing dle empirického pravidla ( $175\text{ }^\circ\text{C}$ ). Čerstvě připravené tenké vrstvy připravené metodou spin-coating lze strukturovat dokonce při teplotě nižší, než je teplota  $T_g$  ( $145\text{ }^\circ\text{C}$ ). To je způsobeno přítomností termolabilních alkylamonium arse sulfidických solí a málo zesíťnou strukturou, jež také obsahuje organická residua. Tato residua nejsou plně odstraněna ani následnou temperací. Zároveň je možné konstatovat, že teplota strukturování roste s teplotou stabilizace čerstvě připravených tenkých vrstev. Teplota stabilizace roste s klesající těkavostí použitého rozpouštědla. Různé teploty strukturování byly vysvětleny na základě rozdílných struktur tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním a metodou spin-coating z různých primárních aminů. V případě tenkých vrstev připravených z roztoků primárních aminů temperovaných na  $140\text{ }^\circ\text{C}$  je teplota nutná pro strukturování téměř identická pro všechny strukturované tenké vrstvy, tedy nezáleží na použitém rozpouštědle.

V druhé části disertační práce byly upravovány optické vlastnosti nahrazováním síry selenem v tenkých vrstvách  $As_{33}S_{67}$ . Studované tenké vrstvy požadovaného složení byly připraveny smícháním dvou výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v etylendiaminu. Byly připraveny tenké vrstvy následujících složení  $As_{33}S_{67}$ ,  $As_{33}S_{50,25}Se_{16,75}$ ,  $As_{33}S_{33,5}Se_{33,5}$ ,  $As_{33}S_{16,75}Se_{50,25}$ ,  $As_{33}Se_{67}$ . Výsledné tenké vrstvy měly stejné vlastnosti jako tenké vrstvy připravené rozpuštěním výchozích objemových materiálů o požadovaných složeních.

Vlivem nahrazování síry selenem dochází ke snižování teploty potřebné pro strukturování metodou hot embossing. Čerstvě připravené tenké vrstvy ternárního systému bylo možno strukturovat při teplotě nižší, než je teplota skelného přechodu daného

chalkogenidového skla, což je ve shodě se závěry učiněnými v první části disertační práce. Teploty strukturování tenkých vrstev připravených smícháním výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v etylendiaminu jsou podobné teplotám strukturování tenkých vrstev připravených z roztoku objemového skla o požadovaném složení. To svědčí o tom, že již při smíšení výchozích roztoků ( $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v etylendiaminu) dochází k reakci fragmentů rozpuštěných skel přítomných v aminovém roztoku. Dále bylo zjištěno, že nahrazování síry selenem vede ke zvyšování indexu lomu a snižování optické šířky zakázaného pásu. Změny těchto optických parametrů vykazují takřka lineární závislost na složení tenké vrstvy.

Poslední část disertační práce se zabývala dopací tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$  stříbrnými ionty s cílem úpravy optických parametrů. Fotoasistovanou dopací z roztoku dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu byly připraveny tenké vrstvy s koncentrací stříbra až ~51 at% (vakuově napařené tenké vrstvy) a ~43 at% (tenké vrstvy připravené metodou spin-coating).

Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating vykazovaly rozdílnou kinetiku fotoasistované dopace stříbrnými ionty než vakuově napařené tenké vrstvy. Tyto rozdíly byly vysvětleny na základě rozdílné struktury, přičemž tenké vrstvy připravené metodou spin-coating ve své struktuře obsahují organické soli a zbytky organického rozpouštědla. Ramanovou spektroskopií bylo prokázáno, že dopace stříbrnými ionty vede k rozkladu alkylamonium arsen sulfidických solí, což vede k urychlení dopace stříbrnými ionty z roztoku.

Dalším pozorovaným jevem byl posun strmého nárůstu rychlosti dopace k pozdějším časům s rostoucí teplotou temperace tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. Za účelem vysvětlení tohoto jevu byla navržena hypotéza, že povrch tenké vrstvy připravené metodou spin-coating je ochuzen o organická residua a jeho struktura se blíží struktuře výchozího objemového materiálu či struktuře vakuově napařené tenké vrstvy. S rostoucí teplotou temperace roste tloušťka této vrstvy. Taktéž bylo pozorováno vyplavování arsenu z tenkých vrstev pomocí metod SEM/EDS a XRF. Bylo zjištěno, že toto vyplavování je spojeno s narůstající koncentrací stříbra v tenkých vrstvách a není závislé na metodice přípravy tenké vrstvy. Spojení postupů spin-coating a dopace stříbrnými ionty z roztoku umožňuje úpravu optických parametrů bez nutnosti drahé vakuové techniky.

Tato disertace prokázala výhodnost tenkých vrstev (systému As-S-Se) připravených metodou spin-coating pro strukturování metodou hot embossing vedoucí k přípravě optických prvků v materiálech s požadovanými optickými vlastnostmi (index lomu a optická šířka zakázaného pásu). V návaznosti na výsledky publikované v této disertační práci se zdá jako vhodné přenést získané poznatky na chalkogenidové tenké vrstvy na bázi germania.

## Summary

The presented dissertation thesis studied the possibility of structuring the As-S-Se chalcogenide thin films by the hot embossing method. Thin films of the As-S-Se were prepared by mixing the source solutions of  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  and  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$  in ethylenediamine. This dissertation thesis's second field of interest was to modify the optical properties of these chalcogenide thin films by substituting sulfur with selenium and doping with silver ions. The last-mentioned procedure enables tailoring these parameters of already manufactured optical elements.

In the first part of this dissertation thesis, the possibility of structuring chalcogenide thin films of the composition  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  was studied. Thin films were prepared by vacuum evaporation and spin-coating methods from various volatile solvents, namely n-propylamine, n-butylamine, n-hexylamine and ethylenediamine.

In the case of thin films prepared by vacuum evaporation, it was found that the required patterning temperature is close to the temperature of  $1.2T_g$ , which is close to the temperature required for embossing according to the empirical rule (175 °C). As-prepared thin films prepared by the spin-coating method can be patterned even at a temperature lower than the  $T_g$  temperature (145 °C). This is due to the presence of thermolabile alkylammonium arsenic sulfide salts and the no highly polymerized structure, which also contains organic residues. These residues are not fully removed even by subsequent annealing. The patterning temperature increases with the stabilization temperature of as-prepared thin films. The stabilization temperature increases with decreasing volatility of the used solvent. The different patterning temperatures were explained on the basis of the different structures of thin films prepared by vacuum evaporation and spin-coating from different primary amines. In the case of thin films prepared from primary amine solutions tempered at 140 °C, the required patterning temperatures are almost identical for all structured thin films.

In the second part of the dissertation thesis, optical properties were tailored by replacing sulfur with selenium in  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  thin films. The studied thin films were prepared by mixing two source solutions of  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  and  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$  in ethylenediamine. Thin films of the following compositions  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ ,  $\text{As}_{33}\text{S}_{50.25}\text{Se}_{16.75}$ ,  $\text{As}_{33}\text{S}_{33.5}\text{Se}_{33.5}$ ,  $\text{As}_{33}\text{S}_{16.75}\text{Se}_{50.25}$ ,  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$  were prepared. The obtained thin films had the same properties as the thin films prepared by dissolving the source bulk materials of the desired compositions.

Due to the replacement of sulfur with selenium, the temperature required for patterning by the hot embossing method is lower. As-prepared thin films of the ternary system could be patterned at a lower temperature than the  $T_g$  of the studied chalcogenide glass, which is in

agreement with the previous conclusions in the first part of the dissertation thesis. The patterning temperatures of thin films prepared by mixing the source solutions of  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  and  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$  in ethylenediamine are close to the patterning temperatures of thin films prepared from bulk glass solutions of the desired composition. This fact was explained by the reaction of the fragments of dissolved glasses in the amine solution after mixing the source solutions. Furthermore, it was found that replacing sulfur with selenium leads to an increase in the refractive index and a decrease in the optical band gap. Changes in these optical parameters show an almost linear dependence on the composition of the thin films.

The last part of the dissertation thesis studies the doping process of  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  thin films by silver ions, with the aim of tailoring the optical parameters. By photoassisted doping process from a solution of silver nitrate in dimethylsulfoxide, thin films with a silver content of up to ~51 at% (evaporated thin films) and ~43 at% (spin-coated thin films) were prepared.

Thin spin-coated thin films exhibited different kinetics of the photoassisted doping process by silver ions than evaporated thin films. These differences were explained by a different structure. Spin-coated thin films contain organic salts and organic solvent residues in their structure. Raman spectroscopy proves that doping with silver ions leads to the decomposition of alkylammonium arsenic sulfide salts, which leads to the acceleration of doping by silver ions from the solution.

Another observed phenomenon was the shift of the steep increase part of doping to later times with increasing annealing temperature of thin films prepared by the spin-coating. In order to explain this phenomenon, the following hypothesis was proposed. The surface of the spin-coated thin film is depleted by organic residues and its structure is close to the structure of the source bulk material or the structure of the evaporated thin film. As the annealing temperature increases, the thickness of this layer increases. SEM/EDS and XRF methods also observed arsenic leaching from thin films. It was found that this leaching is associated with the increasing content of silver in thin films and is not dependent on the deposition method of thin films. The combination of spin-coating procedures and doping with silver ions from the solution allows the optical parameters tailoring without the requirement of an expensive vacuum technique.

This dissertation thesis proved the advantage of spin-coated thin films (of the As-S-Se system) for patterning by the hot embossing method leading to the preparation of optical elements in materials with the required optical properties (refractive index and optical band gap). It seems interesting to transfer the results from this dissertation thesis to germanium-based chalcogenide thin films.



# Obsah

Úvod .....	13
1 Teoretická část .....	14
1.1. Amorfnní materiály a skla .....	14
1.1 Skla chalkogenidová .....	16
1.1.1 Systém As-S .....	17
1.1.2 Systémy As-Se .....	18
1.2 Příprava tenkých vrstev .....	18
1.2.1 Příprava tenkých vrstev z plynné fáze .....	18
1.2.2 Příprava tenkých vrstev z kapalné fáze .....	20
1.2.3 Rozpouštění chalkogenidových skel v mono-aminech .....	21
1.2.4 Rozpouštění chalkogenidových skel v di-aminech .....	22
1.2.5 Porovnání mono-aminů a di-aminů .....	23
1.3 Popis světla jako vlny .....	23
1.3.1 Index lomu .....	25
1.4 Polovodiče a zakázaný pás .....	26
1.4.1 Zakázaný pás v chalkogenidových sklech .....	28
1.5 Fotoindukované jevy .....	29
1.5.1 Fotoindukované jevy v amorfnních chalkogenidech .....	30
1.5.2 Reversibilní fotoindukované jevy .....	32
1.5.3 Ireversibilní fotoindukované jevy .....	33
1.6 Strukturování chalkogenidových tenkých vrstev .....	36
1.6.1 Optická litografie .....	36
1.6.2 Elektronová litografie .....	37
1.6.3 Přímý zápis struktury pomocí laserového svazku .....	38
1.6.4 Hot embossing .....	39

2	Experimentální část.....	41
2.1	Příprava objemových skel .....	41
2.2	Příprava podložních substrátů .....	41
2.3	Příprava tenkých vrstev .....	42
2.3.1	Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním.....	42
2.3.2	Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating.....	42
2.4	Temperace tenkých vrstev připravených metodou spin-coating .....	43
2.5	Studium složení tenkých vrstev .....	43
2.6	Studium struktury pomocí Ramanovy spektroskopie.....	44
2.7	Studium transmisních spekter.....	44
2.8	Studium topografie tenkých vrstev .....	44
2.9	Příprava struktur pomocí metody hot embossing.....	45
2.10	Dopování tenkých vrstev chalkogenidových skel stříbrnými ionty.....	46
2.11	Studium rentgenové difrakce .....	47
2.12	Studium roztoku $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$ pomocí rentgenové fluorescenční analýzy.....	48
3	Výsledky a diskuse .....	49
3.1	Strukturování tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ metodou hot embossing .....	50
3.1.1	Studium složení tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ .....	50
3.1.2	Studium závislosti hloubky připravené difrakční mřížky na teplotě strukturování a metodě přípravy tenké vrstvy .....	53
3.1.3	Studium struktury VTE a SC tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ .....	58
3.2	Míchání výchozích roztoků skel $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ a $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$ .....	63
3.2.1	Studium závislosti hloubky připravené difrakční mřížky na teplotě strukturování.....	64
3.2.2	Studium optických vlastností tenkých vrstev $(\text{As}_{33}\text{S}_{67})_{100-x}(\text{As}_{33}\text{Se}_{67})_x$ ... ..	68
3.3	Úprava optických parametrů tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ dopací stříbrnými ionty.....	71

3.3.1	Studium kinetiky dopace tenkých vrstev $As_{33}S_{67} Ag^+$ ionty .....	71
3.3.2	Studium vyplavování arsenu ze stříbrem dopovaných tenkých vrstev .....	76
3.3.3	Studium struktury stříbrem dopovaných tenkých vrstev .....	83
3.3.4	Studium optických parametrů stříbrem dopovaných tenkých vrstev .....	85
4	Závěr .....	90
5	Zdroje .....	95
	Přílohy .....	103
	Publikační činnost a Studijní pobyt .....	115
	Články v odborných impaktovaných časopisech týkající se prezentované práce ..	115
	Články v odborných impaktovaných časopisech .....	115
	Studijní pobyt .....	116

## **Seznam zkratek a značek**

KAH –Krátkovlnná absorpční hrana

DAH –Dlouhovlnná absorpční hrana

SC – Spin-coating

VTE – Vakuové napařování

PA – n-propylamin

BA – n-butylamin

HA – n-hexylamin

EDA – etylendiamin

DMSO – dimethylsulfoxid

PDMS –Polydimethylsiloxan

## Úvod

Chalkogenidová skla jsou dobře známé a široce studované materiály. Tyto materiály jsou založeny na bázi chalkogenů vyjma kyslíku, tedy na bázi síry selenu nebo teluru. Tyto chalkogeny jsou v mnoha případech doplňovány jinými prvky, mezi typické patří prvky ze 13.–15. skupiny periodické tabulky prvků.

Důvodem studia těchto materiálů jsou jejich zajímavé optické vlastnosti pro infračervenou optiku, jako je vysoký index lomu či dobrá optická propustnost v infračervené části spektra v porovnání s materiály na bázi oxidů. Další výhodou oproti materiálům na bázi oxidů je nižší teplota skelného přechodu potažmo teplota tváření. Tato skutečnost je velice významná v případě přípravy optických prvků metodou hot embossing či v případě tažení vláken.

Chalkogenidová skla často nachází své uplatnění ve formě tenké vrstvy. Tenké vrstvy se konvenčně deponují z parní fáze, a to jak vakuovým napařováním, tak laserovou pulzní depozicí. Takto připravené tenké vrstvy se často vyznačují vysokou mírou fotocitlivosti, což z nich dělá vhodné adepty na anorganické fotorezisty, u kterých se předpokládá vyšší citlivost a lepší rozlišení než u jejich organických protějšků.

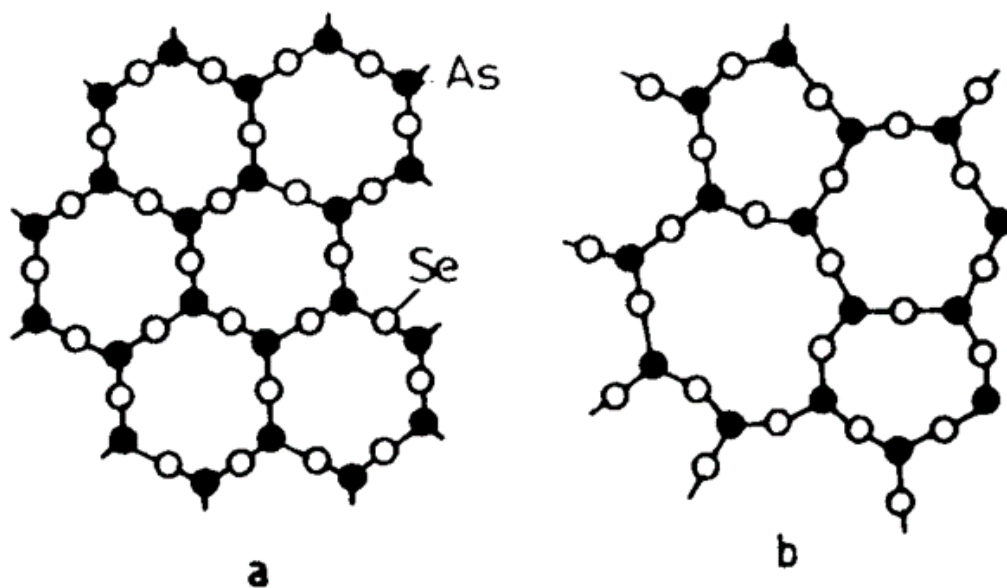
Alternativní možností depozice tenkých vrstev je nanášení z roztoku. Při této depozici se využívá rozpustnosti chalkogenidových skel v organických bázích a následné nanášení vrstev pomocí metod spin-coating či inkjet printing. Tento způsob depozice snižuje nákladnost přípravy tenkých vrstev, jelikož odpadá nutnost využívat nákladná vakuová zařízení. Taktéž se takto připravené tenké vrstvy často vyznačují nižší fotocitlivostí v porovnání s jejich protějšky připravenými z parní fáze. To zvyšuje jejich aplikovatelnost jakožto materiálů pro optické prvky, kde případné fotoindukované změny jsou nežádoucí.

Možnost přípravy struktur metodou hot embossing je dobře studována na objemových vzorcích či na tenkých vrstvách připravených z parní fáze. V případě tenkých vrstev připravených roztokovou cestou je však publikovaných prací na toto téma pomálu. Z tohoto důvodu se tento směr výzkumu jeví jakožto velice zajímavý z důvodu nízkonákladové možnosti přípravy optických prvků.

# 1 Teoretická část

## 1.1. Amorfní materiály a skla

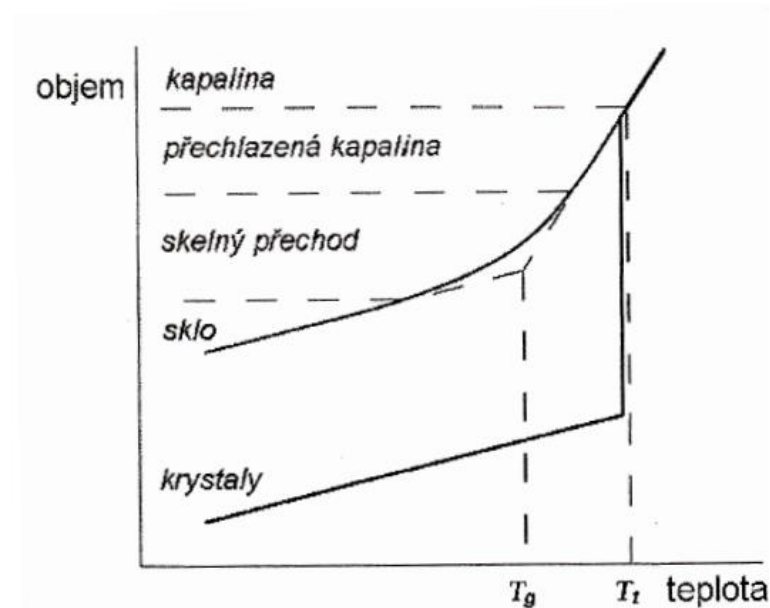
Látky dle jejich skupenství můžeme rozdělit do čtyř skupin (plazma, plyn, kapalina a pevná látka), přičemž amorfní materiály jsou podskupinou pevného skupenství. Tyto materiály se vyznačují absencí uspořádání na dlouhou vzdálenost [1, 2], které je typické pro krystalické pevné látky. Rozdíl mezi krystalickými a amorfními materiály je dobře patrný z Obr. 1.1, kde je názorně vidět absence uspořádání na dlouhou vzdálenost v případě amorfních látek. Dále je z Obr. 1.1 patrné, že i přes absenci uspořádání na dlouhou vzdálenost uspořádání na krátkou vzdálenost (10-15 Å) je zachováno [1]. Vlivem absence uspořádání na dlouhou vzdálenost jsou amorfní materiály svým vnitřním uspořádáním podobné kapalinám a plynům, a tedy jsou izotropní.



Obr. 1.1: Strukturální uspořádání krystalického (a) a amorfního (b) As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>; •-As, ◦-Se [3].

Podskupinou amorfních materiálů jsou skla, která se vyznačují tzv. skelnou transformací (náhlá změna termodynamických vlastností s teplotou) [1-3]. Historicky byla skla připravována z taveniny vhodným režimem chlazení tak, aby nedošlo k jejímu zakrytalizování viz Obr. 1.2. Ovšem tento postup nezahrnuje širokou škálu organických skel, která je možné připravit i jinými postupy [2]. Pomalým ochlazováním taveniny je umožněn vznik zárodečných krystalů a jejich následný růst až do plného zakrytalizování taveniny. To se ve většině případů projeví výrazným snížením objemu (Obr. 1.2). Vzniklá krystalická látka se vyznačuje

charakteristickou teplotu přechodu z kapalné na krystalickou fázi označovanou jako teplota tání  $T_t$ . Pokud ale bude rychlost chlazení taveniny zvolena tak, že nedojde k překročení kritické meze koncentrace zárodečných krystalů, dojde ke vzniku tzv. přechlazené kapaliny [4]. Vlivem dalšího poklesu teploty dojde k nárůstu viskozity taveniny, což brání v pohybu atomů taveniny a v přeuspořádání struktury. Pokud je rychlost chlazení dostatečná dochází tedy ke vzniku pevné látky bez krystalické struktury, tedy ke vzniku skla. Takto vzniklý skelný materiál se vyznačuje charakteristickou teplotou přechodu podchlazené kapaliny na sklo označovanou jako teplota skelného přechodu  $T_g$  [1-4]. Přičemž hodnota  $T_g$  není materiálovou konstantou, ale je závislá na rychlosti chlazení taveniny [4].



Obr. 1.2: Závislost objemu na teplotě chlazené taveniny [4].

Skla lze obecně rozdělit do několika základních skupin dle hlavního síťotvorného atomu nebo molekuly:

- Prvková (S, Se, C, kovová, ...)
- Oxidová (založená na  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , ...)
- Chalkogenidová (založena na sloučeninách S, Se, Te bez přítomnosti O či Po)
- Halogenidová skla (zejména skla fluoridová)
- Organická (například polymethylmetakrylát)

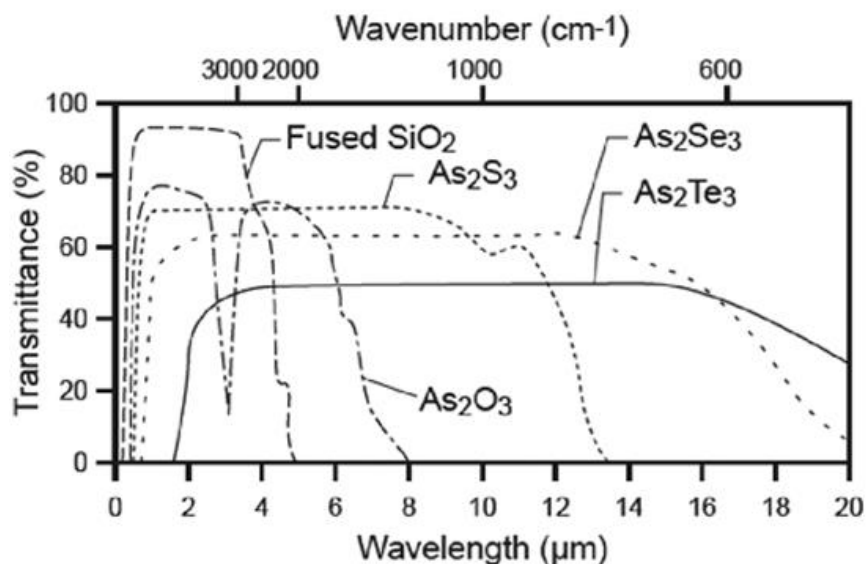
Největší průmyslový význam mají skla křemičitá, která bývají označována jako tzv. tradiční skla. Produkce neoxidových skel je sice daleko nižší, ale i tak nacházejí zajímavá uplatnění

v průmyslu jako příklad je možné zmínit optická vlákna. Samostatnou kapitolou je tzv. sklokeramika, kde polykrystalický materiál je zafixován ve zbytkové skelné fázi [4].

## 1.1 Skla chalkogenidová

Jako chalkogenidová skla jsou označovány amorfnní materiály obsahující sloučeniny S, Se nebo Te. Vazba v chalkogenidových sklech obvykle vykazuje slabě iontově-kovalentní až kovalentní charakter [1-3]. Vyznačují se zajímavými optickými vlastnostmi jako je vysoký index lomu a dobrá propustnost v infračervené oblasti spektra [3]. Taktéž mají nižší teplotu skelného přechodu  $T_g$  než oxidová skla, a tedy i nižší teplotu tváření, což může být využito při tvorbě optických prvků metodou ražení za horka (hot embossing) [5].

Optické vlastnosti chalkogenidových skel jako je index lomu  $n$ , poloha krátkovlnné absorpční hrany (KAH) a poloha dlouhovlnné absorpční hrany (DAH) jsou závislé na složení chalkogenidového skla a na protonovém čísle  $Z$  chalkogenidu obsaženém ve skle. S rostoucím protonovým číslem  $Z$  chalkogenidu dochází k nárůstu indexu lomu, což je způsobeno zvýšenou polarizovatelností materiálu [3]. KAH chalkogenidových skel bývá zpravidla v oblasti viditelného elektromagnetického záření, přičemž s nárůstem protonového čísla  $Z$  chalkogenu se KAH i DAH posouvají k vyšším vlnovým délkám a roste okno optické propustnosti chalkogenidových skel v IČ oblasti (Obr. 1.3):



Obr. 1.3: Porovnání transmisních spekter vybraných skelných materiálů [3].

Další významnou vlastností některých chalkogenidových skel je sensitivita vůči různým druhům expozice, jako je expozice elektromagnetickým zářením [6], elektronovým svazkem

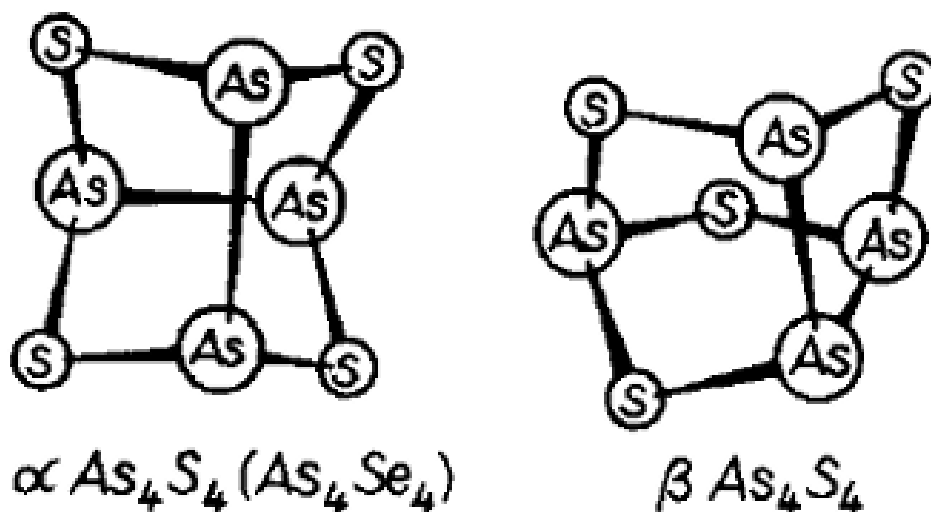


[7],  $\gamma$ -zářením [8], atd. Vlivem expozice dochází ke změně fyzikálně-chemických vlastností jako jsou chemická odolnost skla vůči danému rozpouštědлу [7] či jeho optické vlastnosti [9].

### 1.1.1 Systém As-S

Systém As-S je nejlépe prostudovaným systémem chalcogenidových skel. Prvním syntetizovaným a studovaným sklem bylo právě sklo z tohoto systému, a to sklo o stechiometrickém složení  $As_2S_3$ . Sklo tohoto složení se vyskytuje i v přírodě. Obecně se dá říci, že tato skla jsou odolná vůči krystalizaci, přičemž oblast sklotvornosti tohoto systému je v rozmezí přibližně 5 až 45 at. % As [1].

Hlavní strukturální jednotky tohoto složení vychází ze struktury dvou krystalů, a to auripigmentu  $As_2S_3$  a realgaru  $As_4S_4$ . Základní strukturální jednotkou auripigmentu jsou trigonální pyramidy  $AsS_{3/2}$ , které jsou mezi sebou provázané sírnými můstky [10]. Oproti tomu struktura realgaru je tvořena uzavřenými klecovými jednotkami (viz Obr. 1.4). Jednotlivé atomy jsou vzájemně koordinované do tvaru tetraedru, přičemž existují dvě možné modifikace lišící se uspořádáním As-As vazeb [2].



Obr. 1.4:  $\alpha$  a  $\beta$  modifikace monokrystalu realgaru [2].

S rostoucí koncentrací S uvnitř skla dochází ke změnám ve strukturálním uspořádání skla. Kdy vznikají mezipyramidální řetězce S-S. S nárůstem nadstechiometrie S se tyto řetězce mohou přetransformovat až do podoby kruhů  $S_8$ . Tyto změny ve struktuře mají za následek zvyšování viskózního toku při stejné teplotě [1]. To usnadňuje případné tváření skla za tepla.

### 1.1.2 Systémy As-Se

Skla systému As-Se se skládají ze stejných strukturálních jednotek (liší se pouze chalkogenem ve struktuře) jako skla systému As-S, a proto vykazují i podobné vlastnosti. Oblast sklotvornosti systému As-Se je široká začínající téměř na čistém selenu a končící při koncentraci přibližně 70 at. % arsenu [1]. Při porovnání se systémem As-S vykazuje systém As-Se nižší hodnoty viskozity, což usnadňuje jeho případné tváření za horka, kterým lze připravovat optické prvky, jako jsou mikročočková pole difrakční mřížky, či vlnovody [11].

Skla systému As-Se se vyznačují svojí vysokou odolností vůči zakrystalizování. Nejsnáze dochází k zakrystalizování stechiometrického složení  $As_2Se_3$  [1]. Dalším zajímavým faktem je možnost připravit ve skelné podobě skla o složení  $As_4Se_4$ , což je nemožné u stejného kompozičního složení systému As-S [12].

## 1.2 Příprava tenkých vrstev

Mnoho aplikačních odvětví vyžaduje chalkogenidová skla ve formě tenkých vrstev. Při přípravě tenkých vrstev je kladen důraz na přesnou tloušťku, složení a homogenitu vrstvy. Ve většině případů tenké vrstvy nebývají samonosné, z tohoto důvodu je důležité zvolit vhodný substrát pro konkrétní aplikaci tenké vrstvy. Metodiku přípravy tenkých vrstev lze dělit do dvou základních skupin, které budou v této práci rozebrány. Jedná se o přípravu tenkých vrstev z plynné fáze a o přípravu tenkých vrstev z kapalně fáze [5].

### 1.2.1 Příprava tenkých vrstev z plynné fáze

Metodu přípravy tenkých vrstev z plynné fáze jako takovou můžeme dále rozdělit na metody chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition CVD) a fyzikální depozici z plynné fáze (Physical Vapor Deposition PVD).

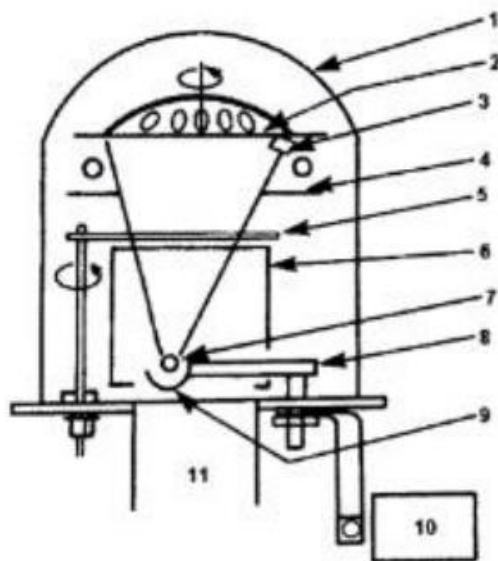
V případě depozice CVD je základním mechanismem přípravy tenké vrstvy reakce mezi prekurzory v plynné fázi [5]. Depozice požadované vrstvy na substrátu bývá dosaženo jeho zahřátím, čímž se docílí reakce či dekompozice prekurzorů na jeho povrchu. Výhodou této metody je možnost přípravy vysoce čisté a tloušťkově homogenní vrstvy. Vysoké tloušťkové homogenity je dosahováno i na tvarově složitějších substrátech. Co se týká nevýhod využívané prekurzory bývají často toxické či korozivní, stejně tak i mnohé vzniklé produkty opouštějící komoru přístroje.

V případě PVD metod nedochází k chemické reakci v plynné fázi a tenké vrstvy jsou tvořeny přenosem objemového materiálu či materiálů na substrát prostřednictvím fyzikálních

dějů. Mezi tyto metody můžeme zařadit například vakuové napařování, laserovou ablací či napařování [5]. Každá z těchto metod má své specifické podmínky a požadavky a vzhledem k zaměření této práce bude dále rozebíráno pouze vakuové napařování.

Při vakuovém napařování je objemový materiál odpařován a jeho páry kondenzují na stěnách komory a na substrátech (Obr. 1.5). Aby molekuly odpařovaného materiálu dosáhly povrchu substrátu a nedošlo k jejich srážce se zbylými molekulami vzduchu uvnitř komory, musí být dosaženo dostatečně velké střední volné dráhy, jež je ovlivněna hodnotou vakua [13].

Zdroj odpařovaného materiálu (7) je umístěn ve spodní části komory zařízení nad odtahem plynu z komory (11). Odpařovaný materiál může být ohříván různými způsoby, a to bombardováním elektrony, radiofrekvenčně, laserovým svazkem nebo odporovým ohřevem [14]. Po odpaření objemového materiálu dochází k přesunu jeho par skrze komoru až k substrátu, umístěném na držáku (2).



Obr. 1.5: Schéma napařovací aparatury: 1–vakuový zvon; 2–držák substrátu; 3–zařízení pro měření tloušťky; 4,6,9–stínění; 5–uzavíratelná clona; 7–zdroj napařovaného skla; 8–elektrody; 10–transformátor; 11–odtah vakuových pump [15].

V případě ohřevu materiálu odporovým ohřevem neboli tzv. Joulovým teplem, je objemový materiál umístěn v tzv. lodičce, která je vyrobena z materiálu s vysokou teplotou tání jako je molybden či wolfram. Tvar a velikost lodičky ovlivňuje tvar oblaku vypařovaného materiálu a tím pádem má i vliv na tloušťkovou homogenitu vytvářené tenké vrstvy. Tloušťková homogenita vznikající tenké vrstvy může být taktéž ovlivněna geometrií úchyty

substrátů, kdy nejhorsí tloušťkové homogenity je dosaženo při využití planárního držáku. Pro dosažení tloušťkové homogenity  $\pm 1\%$  se využívá planetárního držáku s rotací [16].

Nevýhodou vakuového napařování jsou vysoké vstupní náklady na pořízení vakuové techniky dosahující uspokojivé úrovně vakua a vysoká náročnost na elektrickou energii potřebnou k provozu zařízení. Dále může docházet k frakcionaci výchozího objemového materiálu, což vede k získání vrstvy o jiném než zamýšleném složení nebo k získání vrstvy, jež je ve své tloušťce nehomogenní složením.

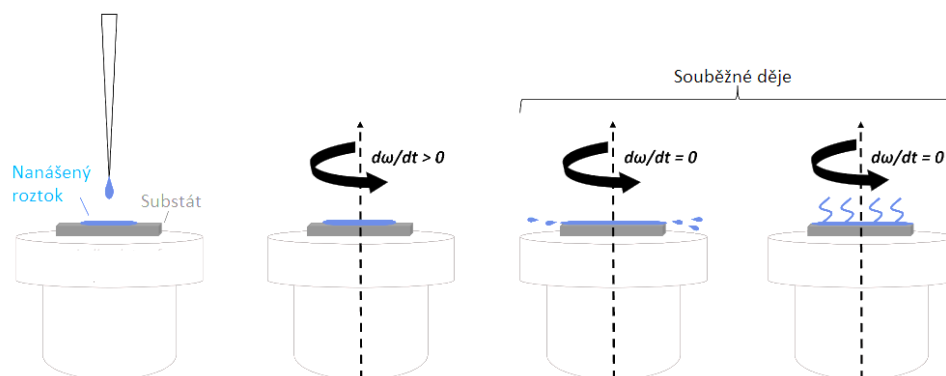
### 1.2.2 Příprava tenkých vrstev z kapalné fáze

Alternativní cestou k přípravě tenkých vrstev je příprava z kapalné fáze. V tomto případě se vychází z roztoku obsahujícího ionty či molekulární klastry potřebné pro vytvoření požadované tenké vrstvy. Jednou z nejrozšířenějších možností je příprava kovových vrstev z roztoků obsahujících potřebný iont [17].

V případě chalkogenidových skel je běžně využíváno rozpustnosti těchto materiálů v těkavých organických bázích, přičemž tenká vrstva je následně deponována z roztoku různými způsoby. Roztokové metody obecně přináší možnost přesně řídit složení deponované tenké vrstvy, což může být značná výhoda v případech, kdy u fyzikální depozice z plynné fáze dochází k frakcionaci výchozího materiálu. Další výhodou tohoto procesu je možnost úpravy výchozího roztoku přidávkem komponent modifikujících vlastnosti připravované tenké vrstvy. Mezi takové můžeme řadit roztoky plastů, které modifikují fyzikálně chemické vlastnosti tenké vrstvy [18], či přídavky nanočástic, které mohou sloužit jako luminofory [19].

Mezi běžně využívané metody přípravy vrstev z roztoků chalkogenidových skel se řadí spin-coating [10], dip-coating [20], bar-coating [21] či elektrosprej [22]. Pro všechny tyto metody je společné, že je připravena tenká vrstva, z níž se odpařuje přebytečné těkavé rozpouštědlo. Je nezbytné zvolit správný teplotní režim bez něhož zůstává uvnitř vrstvy značné množství organických residuí, která mají vliv na fyzikálně chemické vlastnosti připravované vrstvy [10]. V této práci se podrobněji rozebere pouze metoda spin-coating, která byla použita pro přípravu studovaných vzorků.

Spin-coating je depoziční metoda založená na principu nanesení roztoku na vhodný substrát před započítím nebo během jeho rotace. Vlivem rotace je nanesený roztok rozprostřen po povrchu substrátu za vzniku homogenní vrstvy, z které se odpařuje volné těkavé rozpouštědlo [23]. Postupný proces depozice je znázorněn na Obr. 1.6.



Obr. 1.6: Znáornění průběhu procesu spin-coating [23].

Na samotnou tloušťku připravených tenkých vrstev má vliv mnoho faktorů. Zjednodušeně si můžeme uvést následující faktory:

- a) Těkavost použitého rozpouštědla.
- b) Viskozita a povrchové napětím připraveného roztoku.
- c) Koncentrace roztoku.
- d) Zvolená metodika spin-coatingu.
- e) Rychlost rotace.
- f) Doba rotace.
- g) Teplota substrátu a okolí.
- h) Nasycení atmosféry depoziční komory parami rozpouštědla.

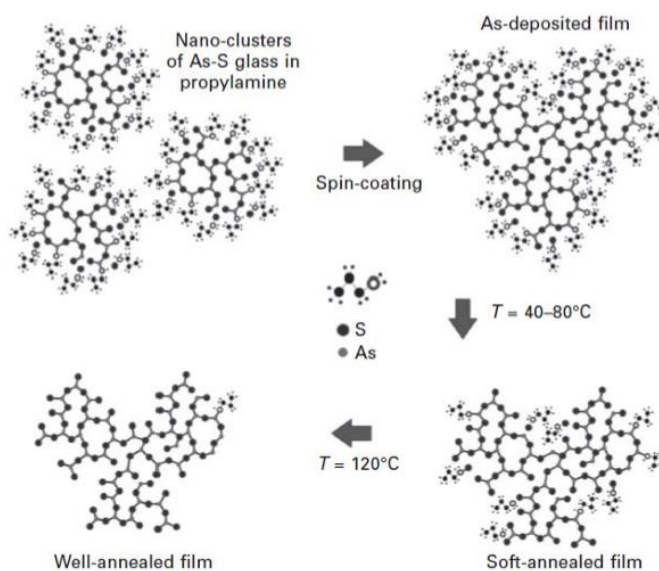
Úpravou jednotlivých faktorů a jejich vhodnou kombinací lze precizně řídit tloušťku připravené tenké vrstvy.

Jako výchozí rozpouštědla pro chalkogenidová skla jsou často využity mono-aminy a di-aminy, přičemž zvolený amin ovlivňuje mechanismus rozpouštění objemového chalkogenidového skla. Mechanismy rozpouštění budou nastíněny v dalších odstavcích.

### 1.2.3 Rozpouštění chalkogenidových skel v mono-aminech

Pro rozpouštění chalkogenidových skel mono-aminy se často volí alifatické mono-aminy jako jsou n-propylamin (PA) nebo n-butylamin (BA) [24]. Právě na těchto aminech studovali rozpouštěcí mechanismus stechiometrického chalkogenidového skla  $As_2S_3$  Chern a

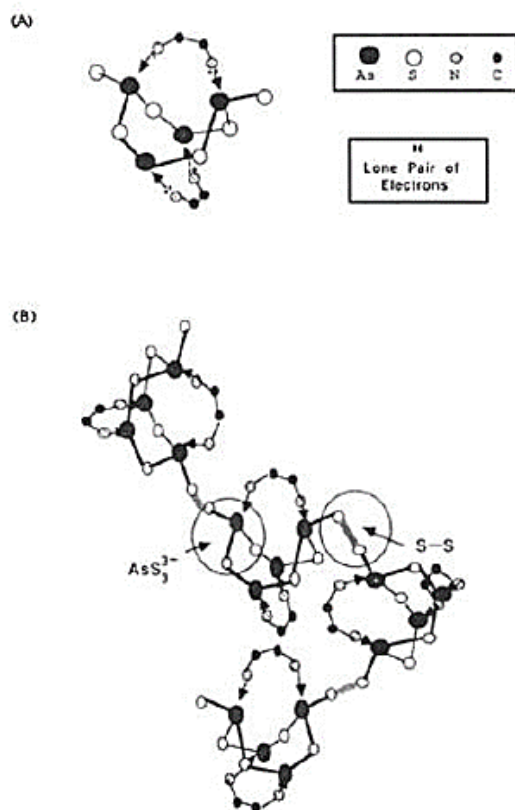
Lauks [25]. Dle jejich teorie dochází k rozrušování struktury rozpouštěného chalkogenidového skla v jeho defektních centrech. Nukleofilní substitucí tedy dochází k napadání vazby arsen síra za vzniku nanočástic původního skla tzv. klastrů, které si uchovávají strukturu původního skla [5]. Vzniklé klastry skla jsou s největší pravděpodobností zakončeny nabitými molekulami síry, jejichž náboj je kompenzován amino skupinou alifatického aminu za vzniku alkylamonium arsen sulfidických solí (AAAS). Tyto termolabilní soli se při následné temperaci tenké vrstvy rozkládají a dochází ke spojování jednotlivých výchozích klastrů za současné polymerizace chalkogenidové tenké vrstvy a odchodu residuální organiky [5]. Vlivem teploty se struktura tenké vrstvy připravené metodou spin-coating přibližuje struktuře výchozího objemového materiálu (Obr. 1.7) [5].



Obr. 1.7: Vliv teploty na klastry skla systému As-S rozpouštěného v mono-aminu [5].

#### 1.2.4 Rozpouštění chalkogenidových skel v di-aminech

Běžně používaným rozpouštědlem pro chalkogenidová skla ze skupiny di-aminů je etylendiamin (EDA). Mechanismus rozrušování výchozího objemového materiálu je v případě EDA podobný jako v případě PA či BA, ale navíc dochází k uplatnění chelátujícího efektu za vzniku molekulárních klastrů [26]. Díky přítomnosti volných elektronových párů na atomech dusíku dochází ke vzniku donor akceptorové vazby s prázdnými d-orbitaly arsenu a tím pádem se EDA chová jako Lewisova báze, což je zobrazeno na Obr. 1.8.



Obr. 1.8: Schéma vzniku donor akceptorové vazby (a); mechanismus rozpouštění skla systému As-S v EDA (b) [26].

### 1.2.5 Porovnání mono-aminů a di-aminů

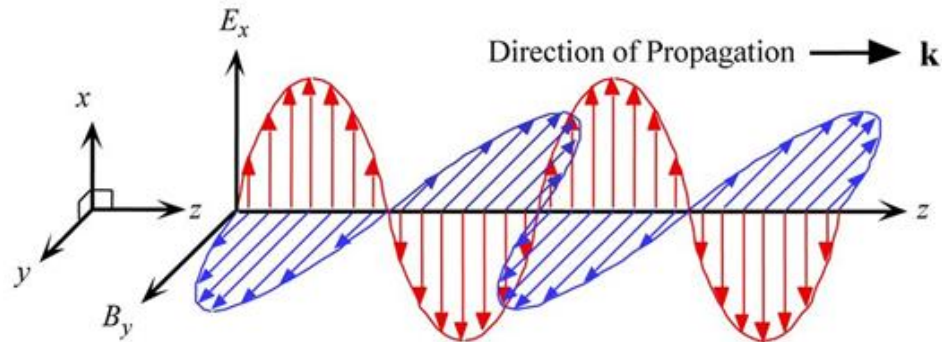
Pravděpodobně vlivem vyšší „kovovosti“ a elektronegativity selenu a teluru nejsou alifatické mono-aminy schopné rozpustit chalkogenidová skla na bázi těchto prvků. Oproti tomu za využití di-aminu jakým je EDA bylo možné rozpustit stechiometrické chalkogenidové sklo  $As_2Se_3$  a následně z něj připravit vrstvu metodou spin-coating [27].

Omezení v rozpustnosti chalkogenidových skel v mono-aminech lze ale částečně posunout využitím roztoku složeným z PA či BA a metanolu. Popsaná směs byla úspěšně využita k rozpouštění a následně k přípravě tenkých vrstev metodou spin-coating chalkogenidových skel na bázi selenu [28].

## 1.3 Popis světla jako vlny

Světlo jako takové vykazuje vlnově-korpuskulární charakter. Tedy je popisováno jako proud částic (fotonů), což jako první předpokládal Isaac Newton, které nesou elementární kvantum energie a zároveň se chová jako příčné vlnění, které jako první popisoval Christiaan Huygens. Úkazy jako jsou interference světla či jeho difrakce jsou jasnými důkazy vlnové

povahy světla. Na světlo můžeme nahlížet jako na elektromagnetické vlnění, přičemž elektrická složka  $E_x$  a magnetická složka  $B_y$  se v čase mění, a jsou na sebe kolmé stejně tak jako ke směru šíření  $z$  (Obr. 1.9) [29].

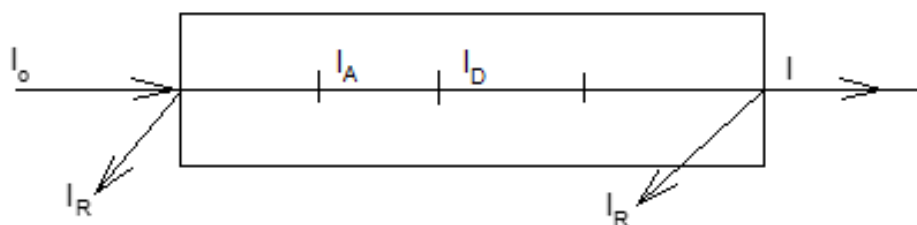


Obr. 1.9: Elektromagnetická vlna šířící se volným prostorem [29].

K matematickému popisu elektromagnetické vlny a k její interakci s okolím lze využít jak její elektrickou složku  $E_x$ , tak její magnetickou složku  $B_y$ . Obecně se ale pro popis interakce elektromagnetické vlny s nevodivým materiálem, volí elektrická komponenta  $E_x$  spíše než magnetická komponenta  $B_y$  elektromagnetické vlny. Tento fakt je způsoben tím, že spíše elektrická složka vlny interaguje s elektrony v molekulách a ionty v krystalech a tím dochází k polarizaci hmoty. Nicméně tyto dvě komponenty elektromagnetického pole jsou v těsném propojení.

Během interakce elektromagnetické vlny s chalkogenidovým sklem může dojít k několika jevům, jak je ukázáno na Obr. 1.10. Tyto jevy jsou odraz ( $I_R$ ), absorpce ( $I_A$ ) a disperze ( $I_D$ ). Závislost mezi intenzitou původního světelného paprsku ( $I_0$ ) a prošlého světelného paprsku ( $I$ ) se dá vyjádřit jako:

$$I = I_0 - (I_A + I_D + I_R) \quad (1),$$



Obr. 1.10: Zobrazení interakce světelného paprsku s chalkogenidovým sklem [30].



### 1.3.1 Index lomu

Při šíření elektromagnetické vlny skrz dielektrické medium oscilující elektrické pole způsobuje polarizaci molekul media, kterým se vlna šíří. Elektrické pole vlny a indukované dipóly molekul, vzniklé šířením vlny jsou navzájem provázané. Toto provázání, tento polarizační mechanismus způsobuje zpoždování šíření elektromagnetické vlny v dielektrickém mediu. Zpoždění, respektive snížení rychlosti šíření elektromagnetické vlny je vztahováno k rychlosti šíření elektromagnetické vlny ve vakuu, kde neexistují žádné dipóly, s kterými by mohla elektrická složka elektromagnetické vlny reagovat, a tedy v tomto prostředí elektromagnetická vlna dosahuje nejvyšší rychlosti šíření. Čím silnější je interakce mezi elektrickou složkou vlny a dipóly, tím pomaleji se elektromagnetická vlna šíří médiem. Míra polarizovatelnosti média, respektive snadnost, s jakou lze médium polarizovat, a tedy i míru interakce mezi elektromagnetickou vlnou a indukovanými dipóly nám udává relativní permitivita  $\epsilon_r$ . Fázová rychlost v elektromagnetické vlny šířící se nemagnetickým dielektrickým médiem o relativní permitivitě  $\epsilon_r$  je dána vztahem:

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0}} \quad (2),$$

kde  $\epsilon_0$  představuje permitivitu vakua a  $\mu_0$  permeabilitu vakua. Pokud se elektromagnetická vlna šíří ve vakuu, relativní permitivita  $\epsilon_r$  nabývá hodnoty 1 a tedy fázovou rychlost šíření elektromagnetické vlny ve vakuu lze vyjádřit jako:

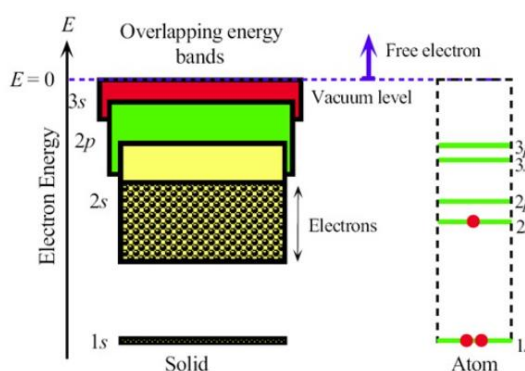
$$v_{vakua} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \quad (3),$$

tento vztah nabývá konstantní hodnoty a je označován písmenem  $c$ , které vyjadřuje rychlost šíření světla ve vakuu ( $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Poměr rychlosti světla ve vakuu vůči rychlosti šíření ve studovaném médiu je spektrálně závislý a je nazýván index lomu daného média.

Ne vždy je index lomu daného materiálu stejný ve všech směrech. V případě krystalických látek, kde atomární uspořádání a meziatomární vazby jsou různé podél různých směrů můžeme pozorovat takzvané anisotropické chování. V závislosti na krystalické struktuře v těchto případech pozorujeme změnu relativní permitivity  $\epsilon_r$  a tedy i indexu lomu podél různých směrů uvnitř krystalického materiálu. Změny indexu lomu v závislosti na směru šíření závisí zejména na struktuře krystalu. Vyjma krystalů rostoucí dle kubické modifikace, všechny krystaly vykazují anisotropické chování, které může vést k významným aplikacím v oblasti optiky. V případě látek s nekrystalickou strukturou jako jsou chalkogenidová skla index lomu není závislý na směru šíření vlny, a tedy index lomu vykazuje izotropické chování.

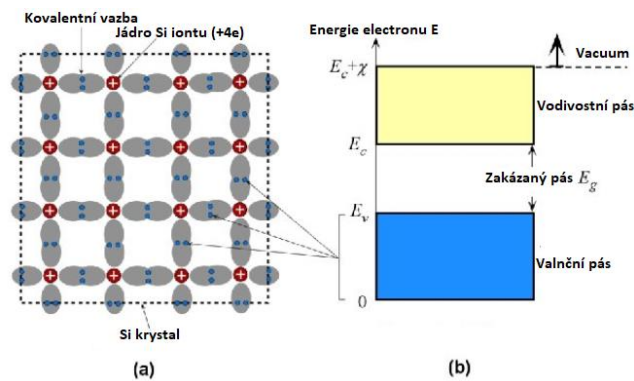
## 1.4 Polovodiče a zakázaný pás

Z moderní fyziky víme, že elektrony v atomu mohou zaujímat jen určité diskrétní hodnoty energií, jak je ukázáno na Obr. 1.11 na atomu lithia. Atom lithia obsahuje tři elektrony, dva na hladině 1s a jeden na hladině 2s. Stejně tak by tomu bylo i v případě molekul o několika atomech. Pokud ale vezmeme skupinu  $\sim 10^{23}$  atomů lithia, dojde ke vzniku kovového krystalu, u kterého bude docházet k meziatomární interakci. Tato meziatomární interakce má za následek vznik elektronových energetických pásů. Energetická hladina odpovídající orbitalu 2s se vlivem meziatomárních interakcí rozdělí do  $10^{23}$  blízkých energetických hladin, které vytvoří energetický pás, ten se nazývá 2s pás. Stejně tak vytváří energetické pásy i vyšší orbitály tak, jak je ukázáno na Obr. 1.11. Vlivem překryvu jednotlivých energetických pásů dochází ke vzniku jednoho společného pásu, který je v případě atomů lithia zaplněn z půlky.



Obr. 1.11: U kovů dochází k překryvu diskrétních energetických pásů za vzniku jednoho pásu, který je z půlky zaplněn. V případě, že dojde k dosažení úrovně energie odpovídající vakuu, elektron se uvolní z pásu [29].

V případě polovodivých materiálů je ovšem situace výrazně odlišná než v případě kovů. Na Obr. 1.12 (a) je dvourozměrné zobrazení krystalu křemíků, kde jednotlivé atomy Si jsou vázány ke svým čtyřem sousedům. Všechny čtyři valenční elektrony odpovídající atomu Si jsou využity pro vazbu s okolními atomy. Interakce mezi atomy křemíku a jejich valenčními elektrony ústí do vzniku dvou diskrétních energetických pásů nazývaných valenční pás a vodivostní pás. Tyto dva pásy jsou u polovodičů a izolantů odděleny zakázaným pásem, jak je ukázáno na Obr. 1.12 (b).



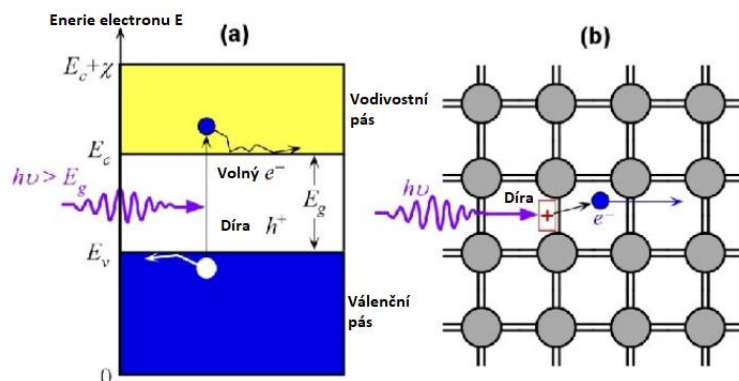
Obr. 1.12: (a) Jednoduché dvou dimenzionální zobrazení krystalu Si. (b) Pásový diagram elektronů v krystalu Si, při teplotě absolutní nuly [29].

Při teplotě absolutní nuly jsou všechny vazby obsazeny valenčními elektrony, tedy všechny energetické hladiny uvnitř valenčního pásu jsou obsazeny elektrony. Oproti tomu vodivostní pás při této teplotě je zcela prázdný. Nejvyšší energetická hladina valenčního pásu je označena jako  $E_v$  a nejnižší energetická hladina vodivostního pásu jako  $E_c$ , a tedy šířka zakázaného pásu  $E_g$  se dá popsat vzorcem:

$$E_g = E_c - E_v \quad (4).$$

Elektron z valenčního pásu může být do vodivostního pásu excitován dodáním energie větší, než je šířka zakázaného pásu. Tato energie může být dodána například fotonem, jak je ukázáno na Obr. 1.13, kde dopadající foton o energii  $h\nu > E_g$  způsobí excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního. Následkem přesunu elektronu do vodivostního pásu vzniká ve valenčním pásu díra. Volný elektron se ve vodivostním pásu může pohybovat a přispívat k elektrické vodivosti. Stejně tak tomu je i u díry ve valenčním pásu, která nese kladný náboj, jelikož vznikla vytržením elektronu z elektroneutrálního prostředí krystalu. Tato díra označovaná  $h^+$  se pohybuje přeskoky, kdy její původní pozice je zaplněna valenčním elektronem a samotná díra se přesune na původní pozici daného elektronu. Tedy můžeme říci, že vodivost v polovodičích materiálech je zprostředkována jak elektrony, tak dírami.

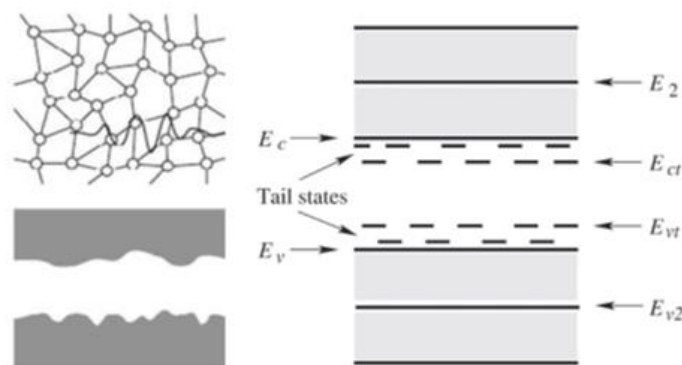
Pokud se putující elektron ve vodivostním pásu přiblíží k díře ve valenčním pásu, dojde k pádu elektronu zpět do valenčního pásu. Rekombinace páru elektron-díra má za následek uvolnění energie elektronu, která odpovídá rozdílu energetických hladin, na kterých byl umístěn pár elektron-díra. Energie takto uvolněná se ve většině případů ztrácí ve formě vibrace mřížky krystalu, tedy ve formě tepla. Jinou možností je, že se uvolněná energie vyzáří ve formě fotonu, k tomuto procesu dochází například u polovodičů GaAs nebo InP.



Obr. 1.13: (a) Foton o energii  $h\nu$  způsobuje excitaci elektronu. (b) Každá čára představuje vazbu Si-Si, dodání energie způsobí vznik páru elektron díra [29].

#### 1.4.1 Zakázaný pás v chalkogenidových sklech

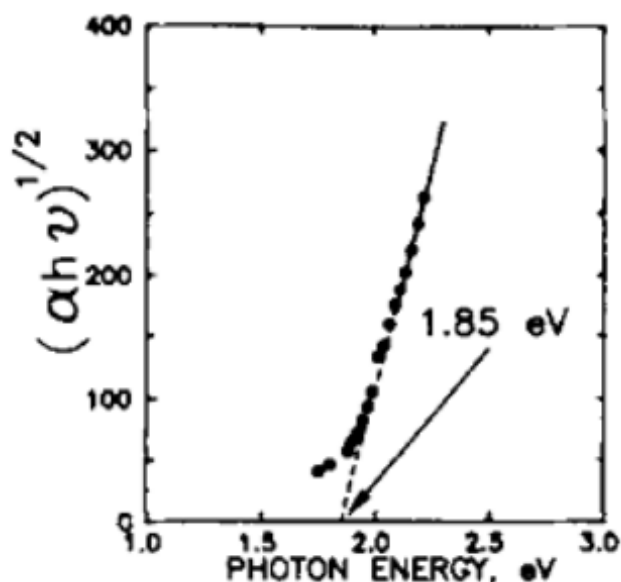
Zakázaný pás se stejně jako u krystalických polovodičů vyskytuje i u chalkogenidových skel. V tomto případě ale vlivem ztráty uspořádání na dlouhou vzdálenost a existenci chyb v uspořádání na krátkou vzdálenost (homopolární vazby, vakance či neukončené vazby [29]) dochází k rozmývání okrajů vodivostního a valenčního pásu (Obr.1.14). Kombinace těchto faktorů má za následek vznik prostorově závislých oblastí s různými energetickými hladinami, které zasahují do oblasti zakázaných energií. Tyto hladiny jsou označovány jako tzv. tail states [29].



Obr. 1.14: Rozložení vodivostního a valenčního pásu v případě amorfního polovodiče [29].

Hodnota šířky zakázaného pásu se stanovuje různými metodami, přičemž číselné hodnoty se mezi sebou liší dle použité experimentální metody. Pro chalkogenidová skla, obzvláště ve formě tenkých vrstev, se často využívá metoda popsána J. Taucem [31]. Při této metodě je hodnota šířky zakázaného pásu označována jako tzv. optická šířka zakázaného pásu  $E_g^{\text{opt}}$ . Hodnota  $E_g^{\text{opt}}$  je vyhodnocena ze závislosti optické transmise v oblasti KAH, ze které je

vypočítána hodnota absorpčního koeficientu  $\alpha$ . Podmínkou využití této metody je znalost přesné tloušťky tenké vrstvy. Přičemž hodnota  $\alpha$  je vynášena ve formě  $\sqrt{\alpha h\nu}$  v závislosti na energii elektromagnetického záření  $h\nu$ . Tato forma je využívána kvůli linearizaci závislosti. Lineární závislost je poté extrapolována na nulovou hodnotu výrazu  $\sqrt{\alpha h\nu}$ , čímž je získána hodnota  $E_g^{\text{opt}}$ , jak je ukázáno na Obr. 1.15.



Obr. 1.15: Závislost výrazu  $\sqrt{\alpha h\nu}$  na energii elektromagnetického záření a extrapolace pro získání hodnoty  $E_g^{\text{opt}}$  [32].

## 1.5 Fotoindukované jevy

Pevné látky můžeme rozdělit do dvou skupin krystalické a amorfní, přičemž fotoindukované jevy můžeme pozorovat jak u krystalických, tak i u amorfních materiálů. V případě krystalických materiálů se předpokládá, že strukturální změny indukované světlem mohou nastat u dvou typů krystalů. A to u krystalů typu alkalických halidů a u nízko dimenzionálních organických krystalů [3].

Při porovnání krystalických a amorfních materiálů jsou fotoindukované strukturální změny výraznější u amorfních látek. To je způsobeno absencí uspořádání na dlouhou vzdálenost. Díky tomu je excitovaný pár elektron díra vysoce lokalizovaný na rozdíl od ideálního monokrystalického materiálu, u kterého vlnová funkce excitovaného elektronu dosahuje přes celý objem krystalu [3].

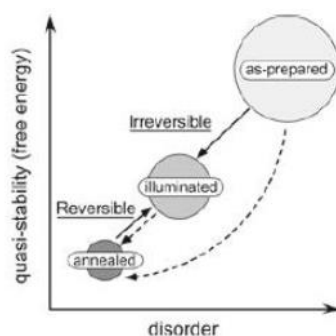
Rozdíly můžeme pozorovat i mezi amorfními chalcogenidy a oxidy. Amorfní chalcogenidy mají šířku zakázaného pásu 1–3 eV, zatímco u oxidů je šířka zakázaného pásu

větší než 5 eV [3]. Taktéž struktura amorfních chalcogenidů je mnohem více flexibilní a citlivější vůči ozáření viditelným elektromagnetickým zářením. U chalcogenidů je možné iniciovat změnu struktury i jinými stimuly (např. teplotou [33], expozicí elektronovým svazkem [9], expozicí neutrony [34]). Jak již bylo řečeno, velikost změn závisí na míře neuspořádanosti struktury materiálu. Míra neuspořádanosti je ovlivněna složením, podmínkami přípravy a historií (různé typy expozice) materiálu. Dá se tedy předpokládat, že například čerstvě napařené tenké vrstvy s vyšší mírou neuspořádanosti budou vykazovat vyšší míru fotoindukovaných změn než objemové materiály.

### 1.5.1 Fotoindukované jevy v amorfních chalcogenidech

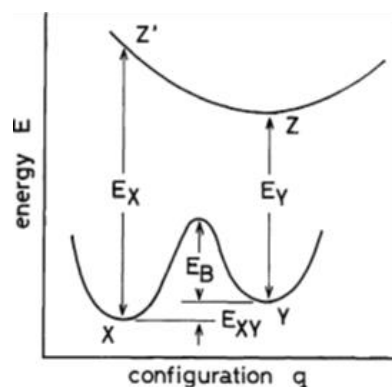
Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, v případě amorfních chalcogenidů lze fotoindukované jevy často indukovat viditelným elektromagnetickým zářením. Přičemž fotoindukované změny se dělí na trvalé a přechodné. V prvním případě dochází k zachování dané změny i po ukončení ozařování (např. fototmavnutí [35], fotodopace [36], fotooxidace [37], fotopolymerizace [38]). V druhém případě změny vzniklé ozářením vymizí po ukončení ozařování daného vzorku (např. fotoměkknutí [39], fotovodivost [40], fotoindukovaná samodifuze [41]).

V případě trvalých změn můžeme dále změny rozdělit na reversibilní (kapitola 1.5.2) a ireverzibilní (kapitola 1.5.3) viz Obr. 1.16. V případě reversibilních změn lze změny způsobené ozářením vymazat teplotou na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu. Tedy struktura materiálu po ozáření se nachází v nerovnovážném stavu, který je teplotou převeden na stabilnější stav. Ten je z pohledu struktury více uspořádaný. Oproti tomu v případě ireverzibilních změn je struktura ve stabilním stavu již po ozáření a následná teplota nezpůsobuje přeuspořádání struktury.



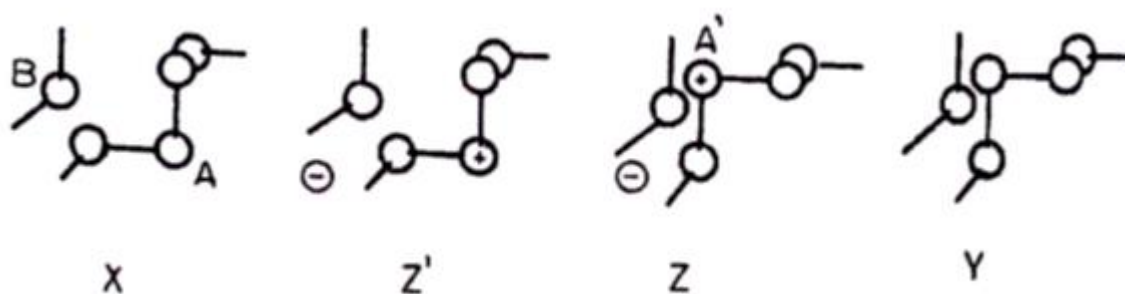
Obr. 1.16: Schéma reverzibilních a ireverzibilních změn [3].

K popisu reverzibilních změn navrhl Tanaka model, který předpokládá existenci lokalizovaných defektů. Koncentrace těchto lokalizovaných defektů je odhadována přibližně na 1 % chalkogenidových atomů ve struktuře daného materiálu. Tento model předpokládá existenci různých energetických stavů. Stabilního stavu s nejnižší energií (X), metastabilního stavu (Y) a excitovaného stavu (Z). Stabilní stav a metastabilní stav se od sebe liší v řádech desetin eV a jsou od sebe odděleny energetickou bariérou  $E_B$ , viz Obr. 1.17.:



Obr. 1.17: Konfigurační diagram fotoindukovaných změn [3].

Podle tohoto modelu dochází po ozáření vzorku k excitaci elektronu, a tedy ke vzniku iontového páru. Vlivem toho přechází lokalizovaný defekt ze stabilního stavu X do excitovaného stavu Z'. Následně dochází k rekonfiguraci uspořádání iontového páru, čímž dochází k poklesu energie ze stavu Z' do stavu Z, který odpovídá minimu potenciálové jámy (viz Obr. 1.17). Následnou deexcitací elektronu dochází k výraznému poklesu energie systému ze stavu Z do stavu Y. Výše popsaný proces přeuspořádávání (otáčení) vazeb je znázorněn na Obr. 1.18.



Obr. 1.18: Model mechanismu otáčení vazeb dle Tanaky [3].

Jak již bylo řečeno výše, stav X a stav Y jsou od sebe odděleny energetickou bariérou  $E_B$ , jež brání samovolnému přeuspořádání struktury. Aby došlo k přechodu struktury ze stavu

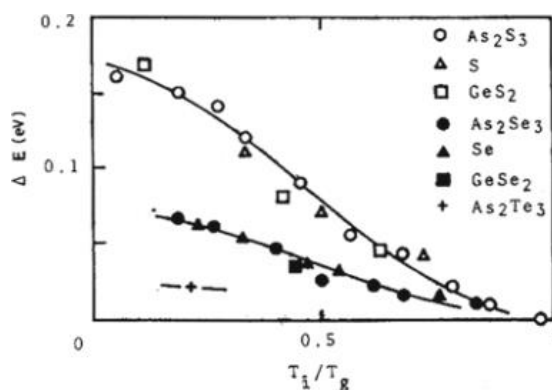
Y do stavu X, je třeba systému dodat energii například ve formě tepla. Tím následně dochází k vymazání fotoindukovaných změn, vyvolaných předchozí expozicí.

### 1.5.2 Reversibilní fotoindukované jevy

Z Obr. 1.16 je patrné, že reverzibilní fotoindukované jevy jsou typické pro temperované vzorky. Přičemž změny, vyvolané expozicí vzorku elektromagnetickým zářením, lze následně eliminovat temperací na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu.

Fototmavnutí je fotoindukovaná změna, při které dochází k posunu KAH k vyšším vlnovým délkám (tzv. červený posun), které odpovídají nižším energiím (Obr. 1.19). Spolu s posunem KAH dochází k nárůstu hodnoty indexu lomu. Přičemž tento cyklus fotoindukované změny a jejího následného vymazání může být mnohokrát opakován.

Míru fototmavnutí lze ovlivnit mnoha faktory. Mezi tyto faktory patří např. teplota vzorku při samotné expozici, přičemž s rostoucí teplotou klesá míra posunu krátkovlnné absorpční hrany (Obr. 1.19). Dalším významným faktorem je složení exponovaného chalkogenidového skla. Významnou roli zde hraje chalkogen obsažený v ozařovaném materiálu. Z Obr. 1.19 můžeme pozorovat, že velikost fotoindukovaného tmavnutí klesá s rostoucím protonovým číslem chalkogenu.

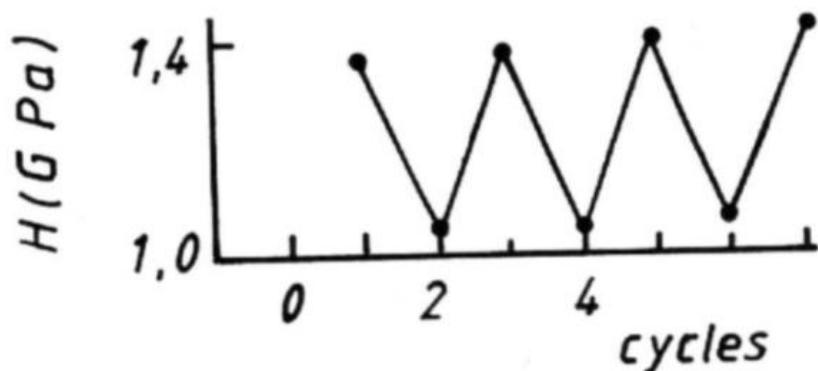


Obr. 1.19: Velikost červeného posunu v závislosti na složení a teplotě ozařovaného materiálu [3].

Fotosvětlení je opačným fotoindukovaným jevem k fototmavnutí. Jedná se tedy o posun KAH ke kratším vlnovým délkám (tzv. modrý posun), což odpovídá nárůstu  $E_g^{opt}$ . Fotosvětlení můžeme pozorovat například na čerstvě připravených tenkých vrstvách  $GeS_2$  [3]. Stejně jako fototmavnutí i fotosvětlení je závislé na teplotě [12] a v případě některých chalkogenidových skel (např.  $As_3Se_2$ ) nenastává při teplotách nižších, než je teplota odpovídající tzv. prahu fotosvětlení [12].



Fotoindukovaná změna tvrdosti je jev, při kterém dochází vlivem expozice vzorku elektromagnetickým zářením ke změně tvrdosti exponovaného chalkogenidového skla. Tato změna tvrdosti může být vymazána následnou temperací při teplotě blízké teplotě skelného přechodu. Tento jev byl pozorován u mnoha chalkogenidových skel, mezi typická patří  $\text{As}_2\text{S}_3$ . U tohoto skla dochází vlivem expozice elektromagnetickým zářením ke snížení tvrdosti a následnou temperací ke zvýšení tvrdosti (Obr. 1.20). Oproti tomu u skla  $\text{As}_2\text{Se}_3$  dochází vlivem expozice elektromagnetickým zářením ke zvýšení tvrdosti [12].



Obr. 1.20: Závislost změny mikrotvrdosti objemového vzorku  $\text{As}_2\text{S}_3$ . 1,3,5,7- po temperaci; 2,4,6- po expozici elektromagnetickým zářením [12].

Podle [12] je velikost fotoindukované změny tvrdosti daného vzorku významně závislá na použitém substrátu.

U některých chalkogenidových skel může vlivem expozice elektromagnetickým zářením docházet k fotoindukované změně objemu. V případě, že dochází k nárůstu objemu, lze tento jev označovat za fotoexpanzi, ta byla pozorována například u skel Se či  $\text{As}_2\text{S}_3$ . V případě poklesu objemu materiálu se jedná o fotokompresi, která byla pozorována u skel  $\text{Ge}_1\text{As}_4\text{Se}_5$  nebo  $\text{SiO}_2$ . Tanaka [3], předpokládá, že k fotoexpanzi dochází u amorfních materiálů s relativně vysokou kompaktností, přičemž vlivem expozice nastává nárůst neuspořádanosti struktury, a tedy dochází ke zvýšení objemu materiálu. Naopak u materiálů s relativně otevřenou strukturou (např.  $\text{SiO}_2$ ) dochází vlivem expozice ke kompresi objemu.

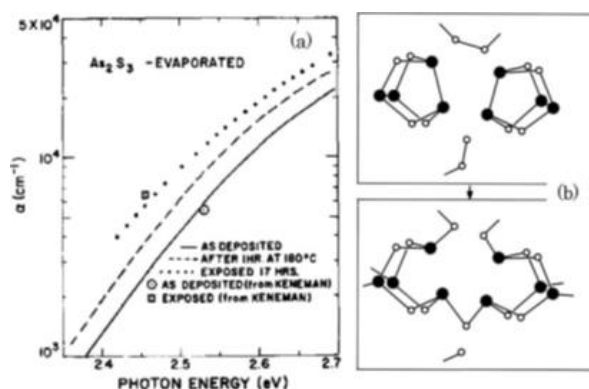
### 1.5.3 Ireverzibilní fotoindukované jevy

Jak již bylo řečeno dříve, ireverzibilní změny jako takové nelze vymazat následnou temperací na teplotu blízkou teplotě skelného přechodu. To lze vysvětlit tím, že expozicí elektromagnetickým zářením materiál dosáhne rovnovážného stavu.

Mezi dobře známé ireversibilní fotoindukované změny spadá fotourychlená krystalizace. Tento jev byl studován na napařených vrstvách selenu [42]. Bylo zjištěno, že ke krystalizaci dochází pouze při zvýšené teplotě, zatímco při nižších teplotách krystalizace není pozorována. Proto [3] označuje tuto krystalizaci jako fotourychlenou a ne jako fotoindukovanou. V [42] se předpokládá, že děj nastává díky vzniku páru elektron-díra, přičemž rychlost růstu krystalu je řízena skrze tok volných děr k fázovému rozhraní.

Nejrozšířenější využití chalkogenidových skel je založeno na efektech fotoindukované krystalizace a fotoindukované amorfizace, kterých je využito u zařízení DVD (digital versatile disc). Tato zařízení jsou založena na chalkogenidových sklech systému Ge-Sb-Te. Zařízení DVD obsahuje tenkou vrstvu chalkogenidového skla, při zápisu dat je tato tenká vrstva lokálně exponována laserem, který způsobuje ohřev v místě zápisu a následně dochází ke krystalizaci tenké vrstvy v místě zápisu. Při vymazávání zapsaných dat dochází k opětovné expozici zakrystalizovaného místa, přičemž ohřevem tenké vrstvy a jejím prudkým ochlazením po ukončení expozice dochází k amorfizaci daného bodu na DVD. K čtení zapsaných dat se používá stejný laser jako k zapisování a vymazávání dat.

Tenké vrstvy deponované vakuovými technikami jsou z části tvořeny malými uzavřenými strukturálními jednotkami tzv. klastry [5]. Při expozici polychromatickým zářením dochází ke spojování těchto jednotek, a tedy nastává fotopolymerizace (Obr. 1.21). Vlivem fotopolymerizace dochází např. k nevratnému posunu krátkovlnné absorpční hrany k delším vlnovým délkám a ke změně chemické odolnosti vůči leptací lázni [10].



Obr. 1.21: a) ireversibilní posun krátkovlnné absorpční hrany b) atomární model čerstvě připravené vrstvy  $\text{As}_2\text{S}_3$  a následné polymerizace [3].

Pokud jsou čerstvě připravené tenké vrstvy  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  nebo na As bohaté tenké vrstvy systému As-S exponované elektromagnetickým zářením o vyšší energii, než je šířka zakázaného pásu v atmosféře obsahující kyslík, dochází k *fotooxidaci*. V případě fotooxidace dochází na povrchu tenké vrstvy ke tvorbě krystalů  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Fotooxidaci lze chápat jako určitý druh fotochemické reakce, přičemž aby k ní došlo, musí dojít k přerušení původní vazby vlivem dodání energie fotonem. Podle [3] dochází k rozpadu homopolárních vazeb As-As. V případě čerstvě připravených tenkých vrstev germaniových skel, které obsahují velké množství homopolárních vazeb Ge-Ge [3], byla taktéž pozorována fotooxidace. Na rozdíl od vrstev obsahující As však nebyl pozorován růst oxidických krystalů na povrch tenké vrstvy [3].

Obdobně jako elektromagnetické záření iniciuje oxidaci tenkých vrstev, může též iniciovat rozpouštění některých kovů, zejména Ag, Zn či Cu [43]. Tomuto jevu se říká *fotorozpouštění* nebo *fotodopace*. Jednou z možností, jak provádět fotodopaci, je připravit tenkou polopropustnou vrstvu daného kovu na vrstvě chalkogenidového skla. Následnou expozicí elektromagnetickým zářením dochází k fotorozpouštění daného kovu ve skle [43]. Druhou možností je provádět fotodopaci z kapalně fáze, která je v kontaktu s povrchem chalkogenidového skla [44]. V případě stříbra se předpokládá, že k fotorozpouštění dochází ve formě stříbrných iontů [3]. Přičemž se předpokládá, že hnací silou migrace stříbrných iontů je tok děr indukovaných excitací elektronů elektromagnetickým zářením v tenké vrstvě chalkogenidového skla v opačném směru, než je tok stříbrných iontů. Zabudováním kovu do struktury tenké vrstvy dochází k ovlivnění jejích fyzikálně chemických vlastností jako je například index lomu [45], šířka zakázaného pásu [36] či chemická odolnost, která může být studována jak mokřím [46], tak suchým [47] leptáním.

## 1.6 Strukturování chalkogenidových tenkých vrstev

Pro mnohé aplikace je třeba strukturovat povrch chalkogenidového skla, čímž se vytvoří specifická struktura pro danou aplikaci (difrakční mřížky, vlnovody, mikročočková pole) [3, 5]. Pro strukturování povrchu chalkogenidových skel jak ve formě objemového materiálu, tak ve formě tenkých vrstev existuje mnoho metod. Metody strukturování chalkogenidových skel lze obecně rozdělit na přímé a nepřímé. V případě přímých metod dochází k přímému vytváření struktur vnějším působením. V případě nepřímých metod dochází k využití fotocitlivosti chalkogenidových skel, kdy dodáváním energie materiálu dochází k lokální změně jeho chemické odolnosti a následně je provedeno jeho leptání.

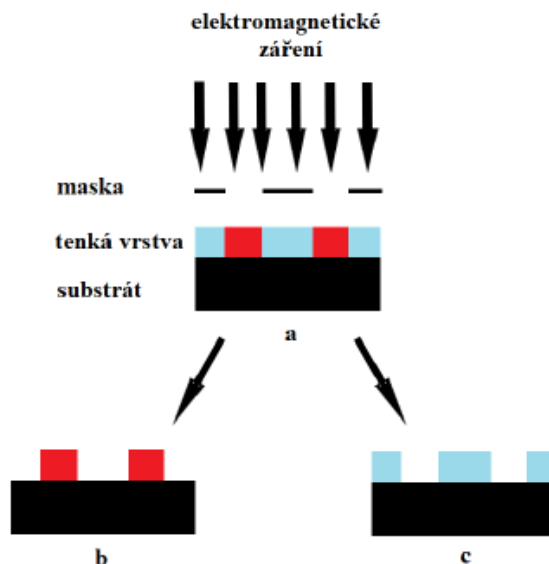
### 1.6.1 Optická litografie

Optická litografie je jedna z nejvíce rozšířených metod pro zápis struktur do fotocitlivých chalkogenidových skel. Tato metoda využívá interakce mezi elektromagnetickým zářením a fotocitlivým materiálem ke změně jeho chemické odolnosti. Aby změna chemické odolnosti byla lokální dochází k expozici materiálu přes masku, čímž je lokálně změněna chemická odolnost materiálu.

Podle změny chemické odolnosti exponovaného materiálu můžeme rozlišit, zda dochází k pozitivnímu či negativnímu leptání viz Obr. 1.22. Pokud vlivem expozice dojde ke zvýšení chemické odolnosti exponované oblasti, dojde dříve k odleptání neexponované části a výslednou strukturu lze označit jako negativ výchozího obrazce. Tedy proces označujeme jako negativní leptání (Obr. 1.22 b). V druhém případě, kdy expozice snižuje chemickou odolnost materiálu v daném rozpouštědle, dochází k rychlejšímu leptání exponované části. Výsledný obraz tedy odpovídá použité masce a jedná se o jeho kopii, leptání je označováno jako pozitivní (Obr. 1.22 c). Materiály, které lze strukturovat výše popsáním způsobem, jsou označovány jako rezisty a jsou využívány například v polovodičovém průmyslu pro strukturování monokrystalického křemíku. V této aplikaci se obecně využívají rezisty na bázi organických látek, předpokládá se ale, že rezisty na bázi chalkogenidových skel by měly dosahovat vyššího rozlišení [48], a proto jsou zvažovány jako alternativa.

Výhodou anorganických rezistů by měla být velikost jejich základní strukturální jednotky. V případě organických rezistů, které fungují na změně stupně jejich polymerizace, je velikost základní strukturální jednotky dána délkou molekulárního řetězce. Tato délka se pohybuje v rozmezí 4–9 nm [49]. Oproti tomu základní strukturální jednotka chalkogenidového skla je menší než 1 nm. Další možnou výhodou chalkogenidových skel jako rezistů je možnost

změny jejich složení, což může výrazně zvýšit selektivitu leptání. Při využití fotorozpouštění, jež bylo popsáno v kapitole 1.5.3 je možné tenkou vrstvou lokálně dopovat kovem jako je třeba stříbro, a tím značně zvýšit jeho chemickou odolnost [48].



Obr. 1.22: Strukturování tenké vrstvy pomocí optické litografie.

### 1.6.2 Elektronová litografie

Jak vyplývá z názvu elektronová litografie využívá k lokální změně chemické odolnosti rezistu elektronový svazek. Výhodou této metody je možnost zápisu malých struktur v řádu jednotek nanometrů. Jedná se ale o časově a technicky náročnou metodu, a proto je převážně využívána k vytváření prototypů či v malovýrobě a výzkumu.

V případě elektronové litografie stejně jako u optické litografie existují organické i anorganické rezisty. V případě organických rezistů je ale rozlišovací schopnost litografie opět omezena velikostí základní strukturální jednotky polymeru. Dalším problémem, který je nutné brát v zřetel, je pohyb rozptýlených elektronů. Během interakce elektron hmoty dochází k rozptylu elektronového svazku, čímž může dojít k expozici větší než zamýšlené oblasti [50]. V případě organických polymerů, které jsou tvořeny lehčími atomy a slabšími vazbami než anorganické rezisty, by tento rozptyl měl být větší, stejně jako rozšíření zapisované struktury.

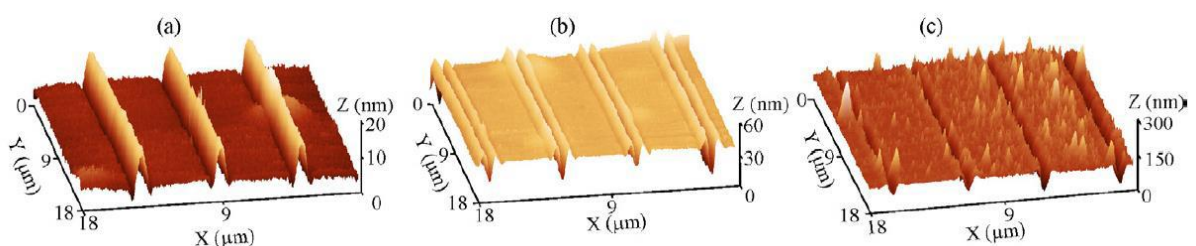
V případě některých anorganických materiálů lze pomocí elektronového zápisu připravovat struktury bez následného leptání. Příkladem mohou být například skla systému Ge-As-Se, kde expozicí elektronovým svazkem v závislosti na dávce je možné vytvářet jak struktury vystouplé z povrchu, tak prohlubně [51]. Kuzma a spol [51], vysvětlují strukturování

povrchu tenkých vrstev vznikem nábojové dvojvrstvy během expozice nevodivého materiálu elektronovým svazkem. Vzniklá dvojvrstva se skládá z vrstvy s negativním nábojem v objemu materiálu a její náboj je určen množstvím zachycených primárních elektronů, zatímco povrchová vrstva s pozitivním nábojem vzniká emisí sekundárních elektronů z povrchu vrstvy. Následná interakce této dvojvrstvy s primárním elektronovým svazkem způsobuje deformaci vrstvy. Elektrostatická repulze vede k tvorbě vystouplých útvarů, zatímco elektrostatická komprese způsobuje vznik prohlubní.

### 1.6.3 Přímý zápis struktury pomocí laserového svazku

Při využití fokusovaného laserového svazku lze provádět strukturování tenké chalkogenidové vrstvy bez použití masky. Je důležité správně zvolit laser, aby jeho energie byla rovna nebo větší než  $E_g^{\text{opt}}$  strukturovaného materiálu. V závislosti na velikosti expoziční dávky (velikost exponovaného místa, délka expozice, výkon laseru...) můžeme přímý zápis laserovým svazkem rozdělit do tří skupin [52]:

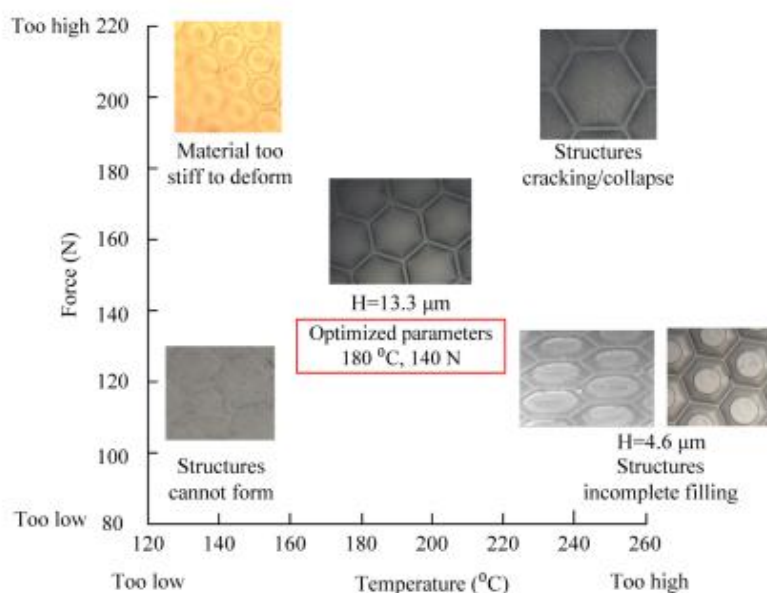
1. Expozice způsobuje změnu chemické odolnosti vlivem změny struktury materiálu. Nedochází k topologickým změnám. Pro získání zapisované struktury je třeba provést leptání (Obr. 1.23 a)
2. Vlivem expozice dochází k lokálnímu ohřevu materiálu a ke snížení jeho viskozity. Vlivem snížení viskozity materiálu dochází k přesunu hmoty tenké vrstvy proudem fotonů, což je označováno jako tzv. fotoplastický efekt. Vlivem této interakce dochází k vytvoření prolákliny se zvýšenými kraji, jak je zobrazeno na Obr. 1.23 b.
3. Expoziční dávka je natolik vysoká, že dochází k lokálnímu odpaření materiálu. Vlivem odpaření materiálu dochází ke vzniku prohlubně viditelné na Obr. 1.23 c.



Obr. 1.23: Zobrazení různých druhů struktur připravených přímým zápisem laserovým paprskem a)  $2,2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ ; b)  $3,3 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ ; c)  $5,0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$  do tenké vrstvy o složení  $\text{As}_{40}\text{S}_{50}\text{Se}_{10}$  [52].

#### 1.6.4 Hot embossing

Při této metodě dochází k strukturování materiálu přímo vhodnou raznicí. Výsledkem tohoto procesu je vznik struktury, která je negativem použité raznice. Tato metoda je vhodná pro strukturování jak objemových materiálů, tak tenkých vrstev. Aby došlo ke vzniku kvalitní struktury je potřeba strukturovaný materiál zahřát minimálně na teplotu měknutí a následně přitlačit raznici. Použitá teplota a tlak výrazně ovlivňují kvalitu vzniklé struktury, jak je ukázáno na Obr. 1.24 v případě hot embossingu za využití měkké raznice.



Obr. 1.24: Porovnání kvality struktury připravené metodou hot embossing při různých teplotách a tlacích [53].

Raznice využívané pro strukturování mohou být rozděleny do dvou základních skupin. První skupinu tvoří raznice tvrdé vyrobené například z křemíku či niklu. Tyto raznice je možné využívat při vysokých teplotách a během hot embossingu nedochází k jejich výraznému opotřebenosti. Jejich nevýhodou jsou podmínky kladené na jejich použití, kdy je třeba pracovat v bezprašném prostředí, a vyšší pořizovací cena, stejně jako horší možnost jejich kopírování. Druhou skupinu tvoří raznice tzv. měkké, často tvořené z polydimethylsiloxanu (PDMS). Tyto raznice nejsou odolné vůči vysokým teplotám a během hot embossingu jsou opotřebované. Na druhou stranu jejich replikování je snadné, a proto jich lze vytvořit velké množství. Příprava PDMS raznice spočívá v přelití směsi oligomeru a tvrdidla přes tzv. master mold, což je raznice připravená například z křemíku a nedochází k jejímu poškození během replikace. Následně dochází k vytvrzení směsi na pevnou pružnou raznici.

Výhodou chalkogenidových skel v porovnání se skly křemennými je nízká teplota skelného přechodu, potažmo teplota měknutí. Díky tomu mohou být ve většině případů pro hot embossing chalkogenidových skel použity měkké PDMS raznice. Je publikováno, že teplotu potřebnou pro hot embossing je možné dále snížit přípravou tenkých chalkogenidových vrstev roztokovou cestou [54].



## 2 Experimentální část

### 2.1 Příprava objemových skel

Syntéza objemového skla probíhala uvnitř evakuované křemenné ampule ( $10^{-3}$  Pa), která byla před naplněním loužena v lučavce královské. Objemová skla byla syntetizována z požadovaných prvků o čistotě 99,999%. Pro zamezení nežádoucí oxidace byly výchozí prvky před navažováním do samotných ampulí skladovány v atmosféře suchého dusíku uvnitř rukavicového boxu.

Samotná přímá syntéza z prvků uvnitř křemenné ampule probíhala v odporově vyhřívané kyvné peci S-03 (VEZAS). Evakuované ampule uvnitř pece byly postupně zahřívány až do teploty vyšší, než byla teplota tání nejhůře tavitelného prvku. Tímto prvkem ve studovaných chalkogenidových sklech byl arsen. Skla byla zahřívána na  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu 32 hodin. Kývání pece bylo vždy aktivováno až po dosažení teploty vyšší, než je teplota tání chalkogenidu obsaženého uvnitř syntetizovaného materiálu. Po ukončení syntézy bylo zastaveno kývání pece a ampule byla vhozena do studené vody. Následně proběhlo otevření ampule a uložení objemového skla do zásobní lahvičky. Lahvičky s objemovými chalkogenidovými skly byly skladovány v atmosféře suchého dusíku uvnitř rukavicového boxu jakožto prevence před degradací připravených materiálů.

### 2.2 Příprava podložních substrátů

Jakožto substráty pro připravované tenké vrstvy byly zvoleny mikroskopická skla. Tato skla byla čištěna dvěma různými postupy v závislosti na metodice přípravy tenké vrstvy.

V případě přípravy tenkých vrstev metodou vakuového napařování byla mikroskopická skla mechanicky očištěna ve vodě obsahující saponát. Následně došlo k oplachu v demineralizované vodě a dvou lázních izopropylalkoholu a sušení skel bylo provedeno odstředěním izopropylalkoholu v odstředivce.

V případě přípravy tenkých vrstev metodou spin-coating byly substráty nařezány na čtverce o hraně 2,54 cm a poté očištěny od částic v ultrazvukové lázni. Následně došlo k naložení do lázně lučavky královské a poté k očištění skel od jejich zbytků v demineralizované vodě. Podložní skla byla nakonec vložena do izopropylalkoholu a osušena stlačeným vzduchem.

## 2.3 Příprava tenkých vrstev

V této práci byly studovány tenké vrstvy připravené dvěma odlišnými postupy. Tyto postupy budou popsány v následujících dvou podkapitolách.

### 2.3.1 Příprava tenkých vrstev vakuovým napařováním

V tomto případě bylo k přípravě tenkých vrstev využito napařovací zařízení UP-858 (TESLA). Toto zařízení je vybaveno planetární rotací držáků substrátů, plazmovým čištěním substrátů a přístrojem pro měření tloušťky vrstvy během napařování STM-2 (INFICON) metodou dynamického vážení. Čisté substráty byly uchyceny na držáky a objemové chalkogenidové sklo do molybdenové lodičky, která byla uchycena mezi dvě vodou chlazené měděné elektrody. Po uzavření byla komora nejprve evakuována rotační olejovou pumpou na tlak zhruba 30 Pa. Následně došlo k čištění substrátů plazmou tvořenou molekulami zbytkového plynu uvnitř komory po dobu 5 minut. Po ukončení plazmového čištění byla komora vyčerpána na tlak 10 Pa a následně došlo k otevření ventilu k difúzní vakuové pumpě. Za pomoci difúzní vakuové pumpy bylo dosaženo tlaku  $\sim 10^{-3}$  Pa a došlo k ohřevu molybdenové lodičky Joulovým teplem. Rychlost napařování byla zhruba 1,8 nm/s. Tloušťka připravených tenkých vrstev byla 420 nm.

### 2.3.2 Příprava tenkých vrstev metodou spin-coating

V případě depozice chalkogenidových tenkých vrstev metodou spin-coating bylo nutné výchozí objemový materiál nadrtit. Objemové chalkogenidové sklo bylo nadrceno v achátové třecí misce na jemný prášek. Následně byl prášek převeden do skleněných lahvíček, které byly poté naplněny požadovaným množstvím příslušného aminu (amin a koncentrace vzniklých roztoků jsou uvedeny v příloze A *Koncentrace roztoků chalkogenidových skel pro přípravu tenkých vrstev*). V případě tenkých vrstev o složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  určených pro studium procesu hot embossing a dopace stříbrnými ionty byl prášek chalkogenidového skla zalit na vzduchu. Lahvička byla následně uzavřena víčkem a utěsněna parafilmem. K míchání vzniklé směsi byl využit přístroj WIZARD IR Infrared Vortex Mixer (VELP). Připravené roztoky byly číré bez známek přítomnosti nerozpuštěných částic.

Ostatní lahvičky s nadrceným materiálem byly přesunuty do rukavicového boxu naplněného suchým dusíkem, kde došlo k jejich zalití příslušným rozpouštědlem. Následně byly lahvičky uzavřeny víčkem a parafilmem a míchány na magnetickém míchadle (VELP). Připravené roztoky byly číré bez známek přítomnosti nerozpuštěných částic.

Roztoky připravené na vzduchu byly následně taktéž na vzduchu deponovány. K depozici byl použit spin-coater Standard SC110 Spin-coater (BEST TOOLS). Doba procesu byla 120 s a rychlost rotace pro příslušné roztoky je uvedena v příloze B *Rychlost rotace během procesu spin-coating*. Po ukončení rotace byla čerstvá tenká vrstva umístěna na vyhřátý temperační stolek WiseTherm 20D (WITEG). Temperační stolek byl nastaven na teplotu ~15 °C pod teplotou varu použitého aminu [55]. Doba temperace byla 20 minut a takto připravené vrstvy budou dále označovány jako čerstvě připravené tenké vrstvy.

Roztoky připravené uvnitř rukavicového boxu byly uvnitř taktéž deponovány. K depozici bylo využito zařízení WS-650Mz-23NPPB Spin-coater (LAURELL). Doba rotace byla 60 s a rychlost rotace se lišila v závislosti na nanášeném roztoku. Rychlosti rotace jsou uvedeny v příloze B *Rychlost rotace během procesu spin-coating*. Čerstvě připravené tenké vrstvy byly přichystány stejným způsobem jako tenké vrstvy připravované na vzduchu.

## **2.4 Temperace tenkých vrstev připravených metodou spin-coating**

Část čerstvě připravených tenkých vrstev byla následně temperována. V případě vrstev připravených na vzduchu došlo k temperaci uvnitř temperačních cel plněných argonem, aby došlo k zamezení případné oxidace. V případě tenkých vrstev připravených uvnitř rukavicového boxu byla jejich temperace provedena taktéž uvnitř rukavicového boxu. V obou případech byla temperace provedena na temperačních stolcích WiseTherm 20D (WITEG) předehřátých na požadovanou teplotu po dobu 60 minut. Maximální teplota temperace byla vždy volena s ohledem na zachování optické kvality tenkých vrstev.

## **2.5 Studium složení tenkých vrstev**

U všech připravených tenkých vrstev stejně jako u výchozích objemových materiálů bylo studováno složení. A to jak za účelem kontroly zachování požadovaného složení, tak za účelem studia změny složení vlivem temperace i dopace. Složení vzorků bylo studováno energiově disperzní rentgenovou analýzou za využití analyzátoru Aztec X-Max 20 (OXFORD) umístěném v elektronovém mikroskopu LYRA 3 (TESCAN). Analýza jako taková byla provedena při urychlovacím napětí 5 kV (tenké vrstvy) a 20 kV (objemová skla) na ploše vzorku 400x400 μm. Složení, jež jsou uvedena v další práci, jsou průměrné hodnoty vypočtené minimálně ze 3 měření. Směrodatná odchylka pro každou průměrnou hodnotu je udávána taktéž.

## 2.6 Studium struktury pomocí Ramanovy spektroskopie

Objemové materiály, některé roztoky skel a tenké vrstvy připravené jak vakuovým napařováním, tak metodou spin-coating byly analyzovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Tenké vrstvy byly studovány ve formě práškového materiálu, který byl získán seškrábáním tenké vrstvy do hliníkového držáku. Následně bylo provedeno měření Ramanova spektra na FT spektrometru MultiRAM (BRUKER) za využití budícího záření s vlnovou délkou 1064 nm získaného Nd-YAG laserem. Jako detektor byla využita germaniová dioda chlazená kapalným dusíkem. Obdržená spektra byla normalizována dle nejintenzivnějšího pásu v případě tenkých vrstev a objemových materiálů a u roztoků skel dle pásu rozpouštědla ve studované oblasti spektra. Je nutno dodat, že tenké vrstvy obsahující síru temperované na vyšší teplotu nebylo možno měřit z důvodu silné luminiscence. Stejně tak vrstvy s vyšší koncentrací stříbra nebylo možno měřit z důvodu hřátí vzorků. Oba tyto jevy měly za následek překrytí Ramanova spektra pozadím.

## 2.7 Studium transmisních spekter

Pro studium optických parametrů, tloušťky a optické kvality tenkých vrstev byla měřena transmisní spektra tenkých vrstev. Tato spektra byla měřena na spektrometru Shimadzu UV-3600 (SHIMADZU) v rozsahu 190-2000 nm. Za opticky kvalitní vrstvy jsou v této práci považovány všechny vrstvy, jejichž hodnoty transmise v interferenčních maximech dosáhly hodnot transmise substrátu.

Optické parametry a tloušťka studovaných tenkých vrstev byly vyhodnoceny z transmisních spekter na základě jejich prokládání. Získaná transmisní spektra jsou prokládána dle postupu, jenž je popsán v [56] založeném na rovnici Wemple-DiDomenica [57] a modelu tenké vrstvy na konečném substrátu prezentovaném R. Swaenpoelem [58]. Na základě tohoto postupu je z proložení transmisních spekter vyhodnocen index lomu a tloušťka tenkých vrstev. Optická šířka zakázaného pásu byla vyhodnocována dle Taucze [31] z oblasti krátkovlnné absorpční hrany.

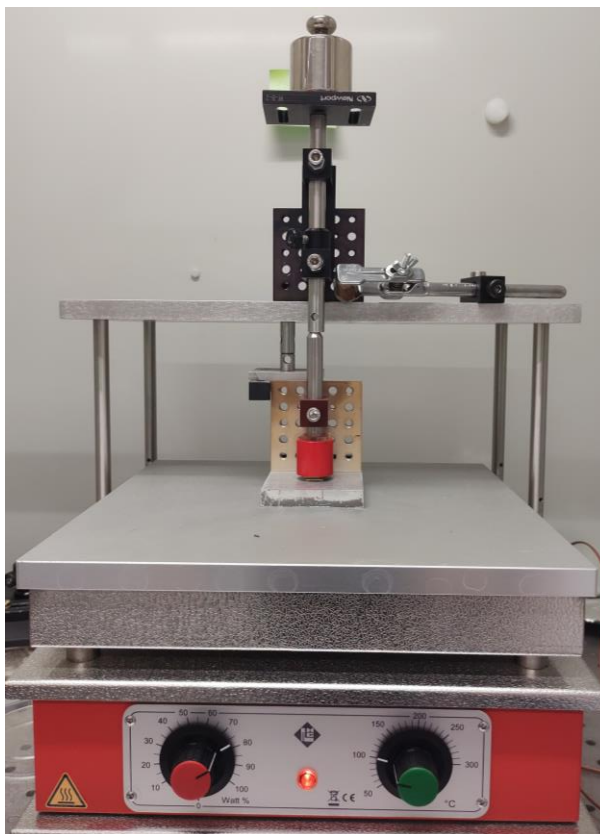
## 2.8 Studium topografie tenkých vrstev

Topografie připravených tenkých vrstev byla studována pomocí dvou metod. První metodou byla skenovací elektronová mikroskopie (SEM) za využití mikroskopu LYRA 3 (TESCAN). Druhá užitá metoda byla mikroskopie atomárních sil (AFM), za použití mikroskopů Solver NEXT a NTEGRA (NT-MDT). AFM mikroskopie byla prováděna v semikontaktním neboli poklepovém režimu za využití hrotů NSG 10 (NT-MDT a

APPNANO). Stejně jako topografie struktur (hloubka a perioda připravených difrakčních mřížek) byla pomocí AFM mikroskopie studována i hrubost (RMS) připravených tenkých vrstev. Hodnoty RMS byly spočteny dle normy ISO 4287/1. Výsledkem měření RMS je střední hodnota a směrodatná odchylka spočtena ze třech vzorků stejného složení a teplotního režimu.

## 2.9 Příprava struktur pomocí metody hot embossing

Jak již bylo popsáno v kapitole 1.6.4 metoda hot embossing využívá vtláčování raznice s požadovanou strukturou do povrchu tenké vrstvy za zvýšené teploty. Za tímto účelem byla využita aparatura vlastní výroby viz Obr. 2.1. Tato aparatura využívá pro ohřev vzorku temperační stolec HT 02 (HARRY GESTIGKEIT GMBH) s analogovým ovládním nastavení teploty.

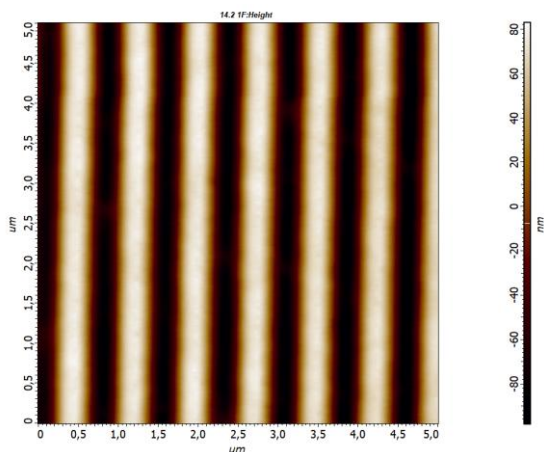


Obr. 2.1: Aparatura pro hot embossing na vzduchu.

Režim využitý pro přípravu struktur se lišil v závislosti na strukturované tenké vrstvě, a proto budou přesné podmínky popsány v odpovídající kapitole věnující se danému složení tenkých vrstev.

Pro přípravu difrakčních mřížek byly používány měkké polydimethylsiloxanové (PDMS) raznice. Tyto raznice byly připravovány smícháním základního oligomeru

s vytvrzovacím agentem v poměru 10:1. Vzniklá směs byla míchána po dobu 30 minut a následně byla přelita přes hliníkovou holografickou mřížku označovanou jako master. Po přelití bylo provedeno odplynění směsi ve vakuové sušárně VacuCell 22 ECO (VACUCELL) a k vytvrzení na topné desce HT 02 (HARRY GESTIGKEIT GMBH) při teplotě 110 °C po dobu 1 hodiny. Poté bylo připravené PDMS sejmuto z masteru a temperováno na teplotu 200 °C po dobu 3 hodin. Vzniklá PDMS raznice měla periodu  $790 \pm 10$  nm a hloubku  $160 \pm 10$  nm viz Obr. 2.2.



Obr. 2.2: AFM sken PDMS raznice používané pro strukturování tenkých vrstev metodou hot embossing.

## 2.10 Dopování tenkých vrstev chalkogenidových skel stříbrnými ionty

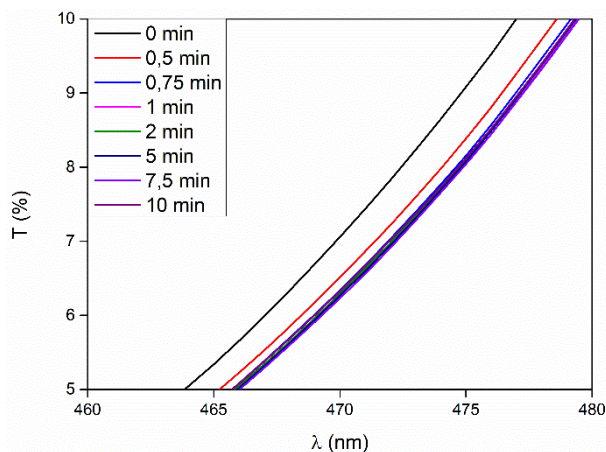
Pro dopování chalkogenidových tenkých vrstev o složení  $As_{33}S_{67}$  byl připraven roztok  $AgNO_3$  v DMSO o koncentraci 0,1 g na 1 ml. Připravený roztok stříbrné soli byl nakápnut na dno Petriho misky opatřené dvěma pruhy kaptonové pásky pro vytvoření mezery mezi dnem misky a tenkou vrstvou. Následně byla na kapku roztoku stříbrné soli položena tenká vrstva. Po ukončení dopace byly tenké vrstvy opláchnuty čistým DMSO a izopropylalkoholem a osušeny stlačeným vzduchem. Kinetika dopace byla studována pomocí změny polohy krátkovlnné absorpční hrany (KAH). Změna polohy KAH byla studována při vlnové délce 470 nm dle rovnice pro změnu absorpčního koeficientu [59]:

$$\Delta\alpha = \frac{\ln \frac{T_0}{T_t}}{d} \quad (5),$$

Kde  $T_0$  je transmitance při vlnové délce 470 nm v čase 0,  $T_t$  je transmitance při vlnové délce 470 nm v čase t a d je tloušťka studované tenké vrstvy. Studium kinetiky dopace stříbrnými

ionty lze rozdělit na dvě části. Dopace za tmy, kdy posun KAH byl studován ex-situ, a dopace urychlená světlem, která byla studována in-situ.

Dopace za tmy byla studována za pomoci UV-VIS-NIR spektrometru UV-3600 (SHIMADZU). Příklad posunu KAH během dopace za tmy měřené ex-situ je ukázán na Obr. 2.3.



Obr. 2.3: Posun KAH vlivem dopace vakuově napařené tenké vrstvy  $As_{33}S_{67}$  stříbrnými ionty.

V případě dopace urychlené světlem byla jako světelný zdroj využita halogenová lampa o výkonu  $1200W/m^2$ , mezi níž a dopovaný vzorek byl umístěn IČ filtr pro zabránění ovlivnění dopace IČ (tepelným) zářením. Studium kinetiky dopace in-situ bylo provedeno za pomoci vláknového spektrometru EPP2000 (STELLARNET).

Vrstvy dopované stříbrnou solí byly připravovány po diskretní čas dopace viz příloha E *Časy dopace stříbrnou solí a časy homogenizace světelnou expozicí vrstev  $As_{33}S_{67}$* . Po ukončení dopace byly vrstvy osušeny výše popsáním postupem a následně bylo stříbro uvnitř vrstvy homogenizováno pomocí expozice halogenovou lampou. Následně byly všechny vrstvy temperovány na  $140\text{ }^{\circ}C$  v hliníkové cele naplněné argonem. Konečná temperace byla provedena za účelem odstranění organických zbytků z povrchu tenké vrstvy.

## 2.11 Studium rentgenové difrakce

Rentgenová difrakce (XRD) byla studována u vzorků, u nichž vlivem vysoké dopace stříbrem hrozil vznik krystalické struktury nebo zakrystalizování chalkogenidové tenké vrstvy. XRD bylo měřeno na přístroji EMPYREAN (MALVERN PANALYTICAL) vybaveném měděnou anodou pro buzení rentgenového záření. Rozsah měření byl od  $5$  do  $90^{\circ}$  s krokem měření  $0,0065651^{\circ}$ .

## 2.12 Studium roztoku $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$ pomocí rentgenové fluorescenční analýzy

Roztok využitý pro dopaci tenkých vrstev stříbrnými ionty byl studován pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (XRF). XRF měření bylo provedeno jak před dopací, tak po dopaci. Stejně tak bylo studováno samotné rozpouštědlo DMSO. Tyto analýzy byly provedeny na zařízení ATLAS X (IXRF SYSTEMS), které je vybaveno rhodiovou anodou. K měření bylo separováno 10  $\mu\text{l}$  roztoku. Podmínky měření byly nastaveny na urychlovací napětí 50 kV, proud 500  $\mu\text{A}$  a dobu měření 100 s. Získána spektra obsahující charakteristické fluorescenční linie jednotlivých prvků S  $\text{K}\alpha$  (2,308 keV), Ar  $\text{K}\alpha$  (2,957 keV), Ar  $\text{K}\beta$  (3,191 keV), Ag  $\text{L}\alpha$  (2,984 keV), Ag  $\text{L}\beta$  (3,151 keV), As  $\text{K}\alpha$  (10,53 keV), As  $\text{K}\beta$  (11,73 keV), Ag  $\text{K}\alpha$  (22,10 keV) a Ag  $\text{K}\beta$  (24,99 keV). Nepopsané linie v rozmezí energií 18-22 keV jsou Comptonovi a Rayleighovy linie způsobeny rozptylem primárního rentgenového záření rhodiové anody. V případě Obr. 3. 23 jsou výsledky prezentovány ve formě intenzit As  $\text{K}\alpha$  linie. Nebyl proveden přepočít intenzity As  $\text{K}\alpha$  linie na koncentraci arsenu z důvodu absence vhodného standardu iontů arsenu v roztoku DMSO.



### 3 Výsledky a diskuse

Následující kapitola shrnující výsledky této disertační práce je rozdělena do tří subkapitol. Subkapitoly byly zvoleny s ohledem na přehlednější dělení sekce výsledky a diskuse.

První subkapitola se zabývá strukturováním tenkých vrstev složení  $As_{33}S_{67}$  připravených metodou spin-coating postupem hot embossing. Toto složení bylo vybráno k prvotním testům strukturování pomocí metody hot embossing, jelikož skla systému As-S jsou dobře prostudována z ohledu přípravy tenkých vrstev metodou spin-coating [10, 24, 60]. Dále sklo složení  $As_{33}S_{67}$  má relativně nízkou teplotu skelného přechodu ( $T_g = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [1] a tedy je vhodné pro strukturování pomocí metody hot embossing. Tak též díky nižší teplotě a nižší náchylnosti k povrchové oxidaci byly tyto tenké vrstvy vhodné k přípravě a strukturování na vzduchu [5]. Za účelem porovnání teplotního intervalu, v němž dochází ke vzniku struktury, byly připraveny taktéž vakuově napařené tenké vrstvy stejného složení.

Zatímco první kapitola se více věnuje pochopení principu hot embossingu na tenkých vrstvách připravených metodou spin-coating, práce na dalších dvou subkapitolách se více soustředí na aplikační potenciál studovaných materiálů. Druhá a třetí subkapitola se zabývá snahou o zvýšení indexu lomu tenkých vrstev složení  $As_{33}S_{67}$  tak, aby se zvýšila jejich aplikovatelnost jako materiálů pro optické prvky infračervené optiky.

Důležitými optickými parametry tenkých vrstev potažmo optických prvků jsou index lomu a optická šířka zakázaného pásu. Přesné řízení a úprava optických parametrů ovlivňuje aplikovatelnost tenkých vrstev a optických prvků. Příkladem mohou být vlnovody, u kterých rozdíl v indexu lomu mezi vlnovodným jádrem a opláštěním je zásadní parametr. Stejně tak optická šířka zakázaného pásu určuje, jaké záření může vlnovod vést. V případě difrakčních mřížek odrazivost povrchu roste s indexem lomu, a tedy roste i difrakční účinnost dané mřížky.

V druhé subkapitole bylo složení výchozích tenkých vrstev přímo upravováno v roztoku, a to mícháním dvou výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v etylendiaminu (EDA). Tyto výchozí roztoky byly zvoleny tak, aby zůstala zachována koncentrace arsenu v připravených tenkých vrstvách. Záměna selenu za síru vedla ke zvýšení indexu lomu, což je dáno větší polarizovatelností selenu. Tento způsob úpravy indexu lomu umožňuje vyhnout se nákladným vakuovým technikám. Připravené tenké byly následně strukturovány metodou hot embossing.

V třetí subkapitole byly tenké vrstvy složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  dopovány  $\text{Ag}^+$  ionty z roztoku  $\text{AgNO}_3$  v dimethylsulfoxidu (DMSO). Byl popsán mechanismus dopace a jeho rozdíly v závislosti na metodice přípravy tenkých vrstev. Kombinace přípravy tenkých vrstev z roztoku a dopace  $\text{Ag}^+$  ionty z roztoku je původní a dosud nepopsaná metoda. Kombinací těchto postupů bylo možné zvyšovat index lomu tenkých vrstev čistě roztokovou cestou bez nutnosti využití vakuové techniky, čímž došlo ke snížení nákladnosti postupu upravujícího optické parametry tenkých vrstev. Další výhodou námi navrženého nového postupu je možnost úpravy optických parametrů již připravených optických prvků.

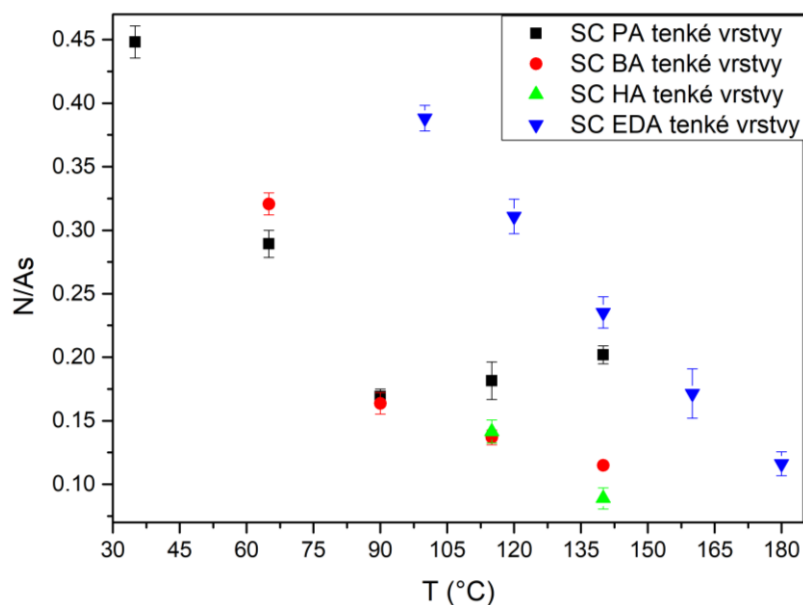
### **3.1 Strukturování tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ metodou hot embossing**

Metoda hot embossing je běžně užívaná pro strukturování chalkogenidových skel [61, 62]. V případě tenkých vrstev připravených metodou SC tato metoda strukturování je studována jen v několika publikacích [54, 63], přičemž publikace [54] je publikací skupiny prof. Vlčka a data v ní prezentována jsou prezentována i v této disertační práci. V první části této práce byla věnována pozornost procesu strukturování tenkých vrstev chalkogenidového skla  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  připravených metodami SC a VTE. Sklo složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  bylo zvoleno, jelikož v rámci naší výzkumné skupiny jsou bohaté zkušenosti s jeho rozpouštěním v organických aminech a s následnou depozicí metodou SC [10, 24]. Proto se jedná o vhodný výchozí materiál pro studium a popis parametrů strukturování metodou hot embossing tenkých vrstev na bázi arsenu. V případě tenkých vrstev připravených metodou SC byla využita různá rozpouštědla na bázi organických aminů. Konkrétně byly zvoleny PA, BA, HA a EDA (viz seznam zkratk). BA je v literatuře často používán jako organické rozpouštědlo pro chalkogenidová skla [10, 19, 60]. PA a HA jsou primární aminy s velkým rozdílem v teplotách varu [55]. Tento rozdíl je způsoben rozdílnou délkou alifatického řetězce aminu. Delší alifatický řetězec znamená větší molekulu organického residua uvnitř tenké vrstvy po rozpuštění objemového skla, což potenciálně může ovlivnit mechanické vlastnosti výsledné tenké vrstvy, a tedy i parametry samotného hot embossingu. EDA byl vybrán jakožto představitel diaminů s rozdílným mechanismem rozpouštění výchozího objemového skla (viz kapitola 1.2.3 a 1.2.4). Existuje zde potenciální šance, že visko-elastických vlastností výsledné tenké vrstvy budou jiné.

#### **3.1.1 Studium složení tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$**

Tenké vrstvy připravené metodou SC a VTE byly strukturovány metodou hot embossing. SC tenké vrstvy byly strukturovány jako čerstvě připravené tenké vrstvy (kapitola 2.3.2) a jako temperované tenké vrstvy. Teplota temperace byla zvolena tak, aby došlo ke

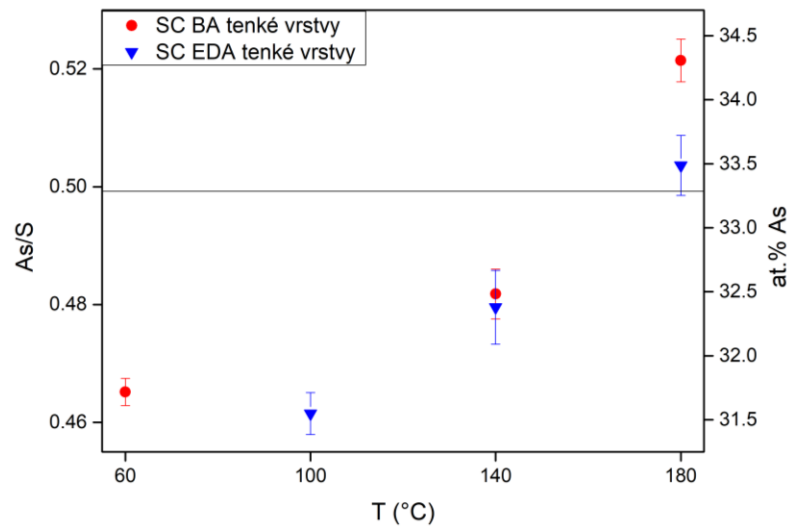
snížení obsahu organických residuí uvnitř tenkých vrstev (Obr.3.1). To vede ke zvýšení jejich chemické odolnosti vůči možné oxidaci vlivem vzdušného kyslíku a vzdušné vlhkosti [5]. V případě primárních aminů byla teplota na 140 °C dostatečná k tomu, aby vrstvy obsahovaly již jen minimální množství organických residuí (viz Obr. 3.1), kde množství organických residuí je vynášeno v závislosti poměru atomárních procent N/As na teplotě teplotě tenké vrstvy). Oproti tomu tenké vrstvy připravené z roztoků EDA bylo nutné temperovat na teplotu 180 °C, aby bylo dosaženo srovnatelně nízkého obsahu organických residuí jako v případě tenkých vrstev připravených z primárních aminů. Vyšší potřebná teplota teploty je nejspíše nutná kvůli vyšší provázanosti EDA ve struktuře skla, ke které dochází vlivem jiného mechanismu rozpouštění objemového výchozího materiálu, jak bylo diskutováno v kapitolách 1.2.3 a 1.2.4.



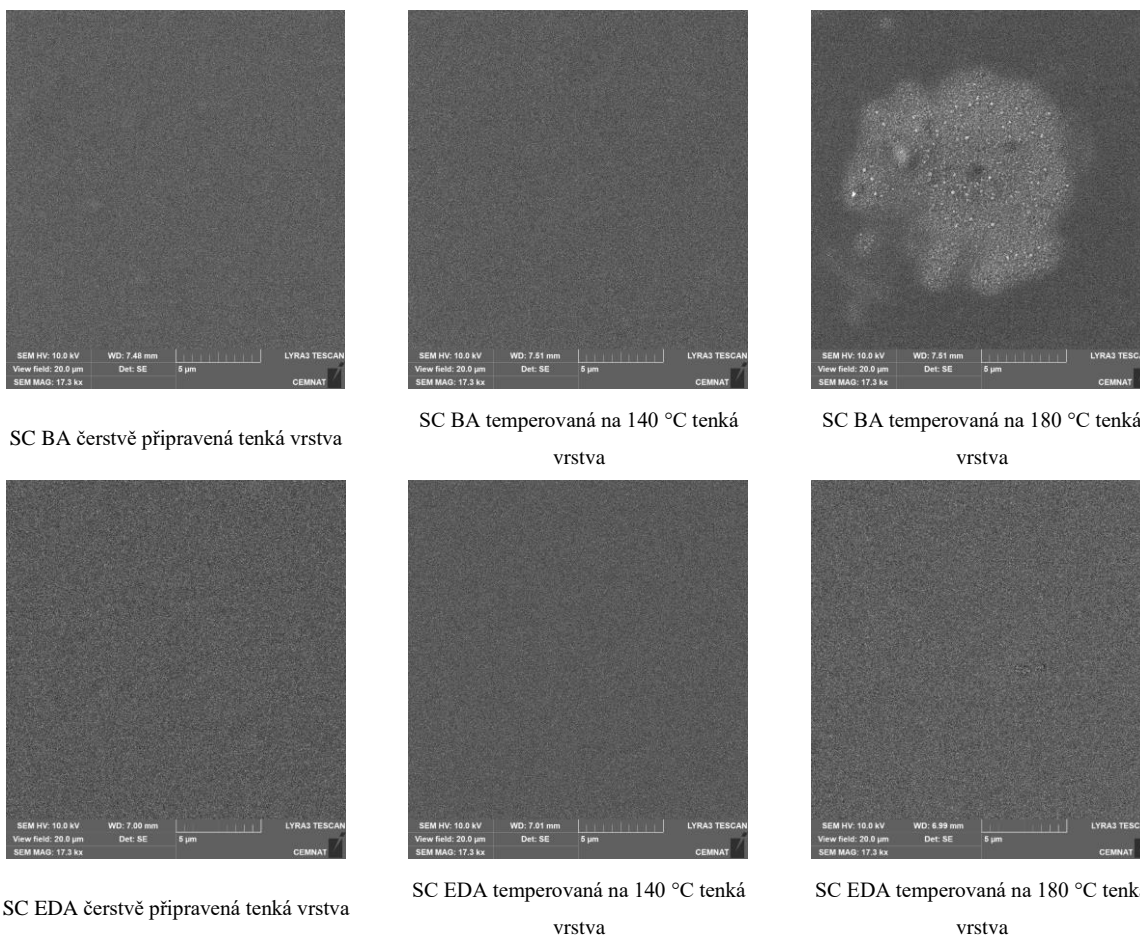
Obr. 3.1: Závislost množství organických residuí (poměr atomárních procent N/As) obsažených v tenkých vrstvách připravených z roztoků z různých aminů (viz legenda) na teplotě teploty. Doba teploty tenkých vrstev - 1 hodina.

Při snaze o temperování tenkých vrstev připravených z roztoků primárních aminů na teplotu 180 °C bylo zjištěno, že dochází k ochuzování tenké vrstvy o síru (Obr. 3.2 data prezentovaná ve formě závislosti poměru atomárních procent As/S na teplotě teploty). Vlivem teploty tenkých vrstev z roztoku BA na 180 °C dochází k degradaci tenkých vrstev (Obr. 3.3), k čemuž u tenkých vrstev připravených z roztoku EDA při stejné teplotě nedochází. Na základě prezentovaných výsledků bylo rozhodnuto, že v experimentech studujících možnost strukturování tenkých vrstev metodou hot embossing budou porovnávány s vrstvami

připravenými metodou VTE tenké vrstvy z primárních aminů temperované na 140 °C a z EDA na 180 °C.



Obr. 3.2: Závislost poměru atomárních procent As/S na teplotě temperace tenkých vrstev (doba temperace 1 hodina) připravených z BA a EDA. Černá linie představuje teoretickou hodnotu poměru atomárních procent As/S v chalkogenidovém skle složení  $As_{33}S_{67}$ .



SC BA čerstvě připravená tenká vrstva

SC BA temperovaná na 140 °C tenká  
vrstva

SC BA temperovaná na 180 °C tenká  
vrstva

SC EDA čerstvě připravená tenká vrstva

SC EDA temperovaná na 140 °C tenká  
vrstva

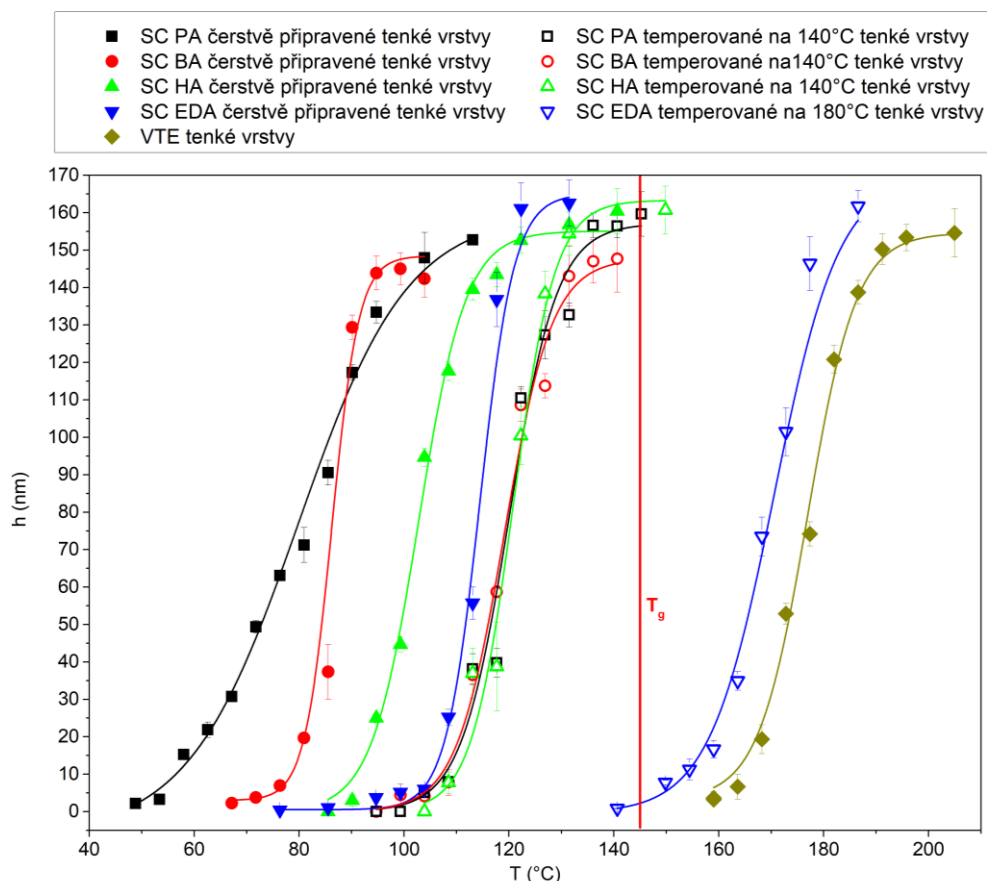
SC EDA temperovaná na 180 °C tenká  
vrstva

Obr. 3.3: SEM snímky tenkých vrstev připravených metodou SC z roztoků BA a EDA a temperované na různé teploty viz legenda.

### 3.1.2 Studium závislosti hloubky připravené difrakční mřížky na teplotě strukturování a metodě přípravy tenké vrstvy

Hot embossing ovlivňují tři základní parametry a to teplota, přítlak a doba přítlaku za dané teploty [53]. K omezení množství experimentů potřebných pro studium vlivu všech zmíněných parametrů byly přítlak a doba strukturování zvoleny jako fixní parametry. Jejich hodnoty byly zvoleny na základě předchozích experimentů (čas 15 minut přítlak 182 kPa). Studována tedy byla jen závislost hloubky připravené struktury na teplotě hot embossingu a na metodě přípravy tenké vrstvy.

Výsledky studia závislost hloubky připravené struktury na teplotě strukturování a na metodě přípravy tenké vrstvy jsou shrnuty na Obr. 3.4.



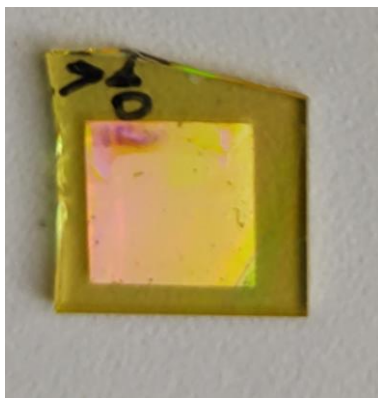
Obr. 3.4: Závislost hloubky připravené difrakční mřížky na teplotě strukturování tenkých vrstev připravených různými technikami viz legenda. Červená linie odpovídá hodnotě  $T_g$  skla  $As_{33}S_{67}$ .

Z Obr. 3.4 je zřejmé, že závislost nárůstu hloubky připravené struktury na teplotě vykazuje sigmoidální charakter. Pro možnost lepšího popisu rozdílů jednotlivých sad dat byly závislosti proloženy upravenou Boltzmanovou funkcí:

$$h = h_{MAX} + \frac{h_{MAX}}{1 + e^{T - T_0 / \Delta T}} \quad (6),$$

kde  $h$  je hloubka mřížky připravené při teplotě  $T$ ,  $h_{MAX}$  je maximální hloubka vytlačené mřížky, které je při daných podmínkách strukturování metodou hot embossing možné dosáhnout,  $T_0$  je teplota kdy sigmoidální závislost dosáhne inflexního bodu, respektive se jedná o teplotu, při níž připravená difrakční mřížka dosáhne poloviny maximální dosažitelné hloubky a  $\Delta T$  je konstantní periodická změna nezávislé proměnné (tedy teploty), která určuje postupný nárůst hodnoty  $h$  mezi hodnotami 0 až  $h_{MAX}$ . Z uvedeného vyplývá, že  $\Delta T$  vyjadřuje sklon sigmoidální závislosti a tedy i velikosti teplotního intervalu, v němž dochází ke strukturování tenké vrstvy.

Proložení jednotlivých datových řad je znázorněno nepřerušovanou čarou stejné barvy jako má odpovídající datová řada. Jak je z Obr. 3.4 zjevné, maximální dosažená hloubka připravené mřížky je pro všechny studované tenké vrstvy podobná a to  $\sim 155$  nm. Jak již bylo řečeno v experimentální části, hloubka použité raznice byla  $160 \pm 10$  nm. Maximální možná hloubka připravených mřížek tedy téměř odpovídá hloubce raznice. Příklad tenké vrstvy s připravenou holografickou difrakční mřížkou s hloubkou  $h_{MAX}$  je uvedena na Obr. 3.5.



Obr. 3.5: Holografická difrakční mřížka připravená v SC tenké vrstvě o složení  $As_{33}S_{67}$  z roztoku BA.

Z Obr. 3.4 je taktéž zjevné, že tenké vrstvy připravené různými metodami, respektive z různých organických aminů, mají svoji oblast strukturování metodou hot embossing v různých teplotních intervalech. Pro popis poloh těchto teplotních intervalů je vhodný parametr  $T_0$ , což je, jak již bylo řečeno, teplota, při níž je připravena mřížka s poloviční hloubkou, než je maximální hloubka mřížky připravené za daných podmínek hot embossingu.

Bylo zjištěno, že nejvyšší teplotu pro strukturování metodou hot embossing vyžadují VTE tenké vrstvy. Hodnota  $T_0$  pro VTE vrstvy je  $\sim 175$  °C. Tato hodnota vyžadovaná pro strukturování přibližně odpovídá hodnotě vycházející z empirického pravidla pro hot embossing, podle něhož je potřebná teplota pro strukturování rovna 1,2 násobku teploty  $T_g$  [64]. Pro  $As_{33}S_{67}$ , jehož hodnota  $T_g$  je  $\sim 145$  °C [1], je teoretická hodnota pro hot embossing 174 °C.

U SC tenkých vrstev připravených z různých aminů jsou hodnoty parametru  $T_0$  výrazně nižší než hodnota parametru  $T_0$  VTE vrstev, a tedy dochází k jejich strukturování za teplot nižších, než by odpovídalo dle pravidla  $1,2T_g$ . Pouze tenké vrstvy připravené z roztoku EDA a temperované na 180 °C mají parametr  $T_0$  podobný jako VTE tenké vrstvy viz Obr. 3.6 vlevo. V případě stabilizovaných vrstev připravených z roztoků primárních aminů narůstá hodnota  $T_0$

s délkou řetězce primárního aminu, respektive s teplotou temperace (stabilizace) čerstvě připravených tenkých vrstev. Teploty stabilizace jsou uvedeny v tabulce Tab.3.1:

Tab. 3.1: Teplota stabilizace čerstvě připravených SC vrstev.

	PA	BA	HA	EDA
Teplota stabilizace (°C)	35	65	115	100

V případě čerstvě připravených tenkých vrstev z roztoku EDA je hodnota  $T_0$  nejvyšší ( $T_0 \sim 115$  °C) v porovnání s čerstvě připravenými tenkými vrstvami z roztoků primárních aminů, přesto že teplota, při níž byly připraveny, byla nižší než v případě vrstev připravených z HA, u nichž je hodnota  $T_0 \sim 105$  °C. Tento rozdíl je pravděpodobně možné vysvětlit rozdíly ve struktuře, jež jsou způsobeny různými mechanismy rozpouštění výchozího objemového materiálu viz kapitoly 1.2.3 a 1.2.4 v Teoretické části. Teploty  $T_0$  jsou uvedeny na Obr. 3.6 vlevo.

V případě tenkých vrstev připravených z primárních aminů a temperovaných na teplotu 140 °C můžeme pozorovat, že jsou hodnoty  $T_0$  podobné (viz Obr. 3.6 vlevo). To je dáno obdobnou strukturou SC tenkých vrstev připravených z primárních aminů po temperaci na 140 °C (jak bude diskutováno v kapitole 3.1.3) a tedy i podmínky nutné pro strukturování metodou hot embossing jsou podobné. Ačkoli temperované tenké vrstvy připravené z primárních aminů obsahují již jen minimální množství organických residuí (viz Obr. 3.1), jejich teplota  $T_0$  (viz Obr. 3.4 a 3.6) je stále nižší než teoretická teplota nutná pro hot embossing dle pravidla  $1,2T_g$  dokonce i nižší, než je samotná hodnota  $T_g$ . Toto chování lze vysvětlit na základě specifické struktury SC tenkých vrstev. Struktura SC tenkých vrstev a vliv temperace na strukturu tenkých vrstev bude diskutována v kapitole 3.1.3.

Dalším studovaným parametrem závislostí hloubky difrakční mřížky na teplotě strukturování je parametr  $s$ , který představuje sklon pomyslné přímky proložené inflexním bodem Boltzmanovi závislosti, který lze vypočítat dle následující rovnice:

$$s = \frac{h_{MAX}}{4 \Delta T} \quad (7).$$

Čím vyšší je hodnota  $s$ , tím k většímu nárůstu hloubky dojde při zvýšení teploty strukturování o jeden stupeň. Předpokládáme-li, že ke tvorbě struktury v případě VTE vrstev dochází vlivem

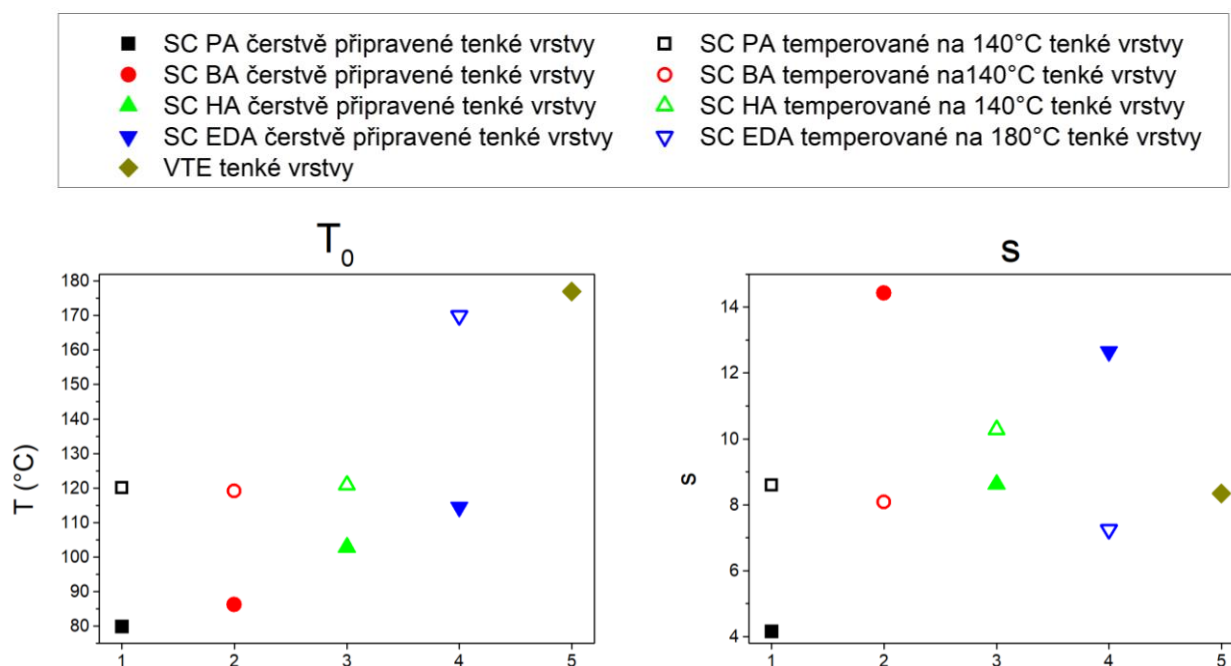


viskózního toku (během něhož dochází k přeuspořádání vazeb), musí hodnota  $s$  vyjadřovat míru, s jakou k tomuto přeuspořádání dochází. Tedy všechny studované systémy s podobnou hodnotou konstanty  $s$  musí během strukturování vykazovat podobné hodnoty viskózního toku. Mezi tyto systémy náleží VTE tenké vrstvy, SC tenké vrstvy připravené z primárních aminů temperovaných nad teplotu 100 °C (vliv změny struktury, jenž bude diskutován v kapitole 3.1.3) a SC tenké vrstvy připravené z roztoku EDA temperované na 180°C. Studované systémy s podobnou hodnotou  $s$  jsou tenké vrstvy připravené metodou SC s malým množstvím organických residuí uvnitř své struktury (viz Obr. 3.1). Tyto vrstvy obsahují minimální množství organických residuí vzniklých reakcí aminu s objemovým materiálem skla během rozpouštění. Pro vysvětlení vzniku struktury během procesu hot embossing na SC tenkých vrstvách byly námi navrženy dva modely.

První možný hypotetický model, který vysvětluje tvorbu struktury u čerstvě připravených SC vrstev během hot embossingu za teplot nižších, než je teplota  $T_g$  je následující. Struktura čerstvě připravených tenkých vrstev je převážně tvořena málo zesíťnými uzavřenými strukturálními jednotkami původního skla, jež jsou zakončeny AAAS solemi [24, 25]. Je pravděpodobné, že tyto uzavřené strukturální jednotky po sobě během hot embossingu mohou „klouzat“. Tento model uspokojivě vysvětluje důvod nízkých teplot strukturování čerstvě připravených tenkých vrstev získaných z roztoku primárních aminů, které tyto izolované strukturální jednotky obsahují. Na druhou stranu nevysvětluje chování temperovaných tenkých vrstev. A z tohoto důvodu byl námi navržen druhý hypotetický model.

Druhý hypotetický model je navržen na základě změny struktury během temperace SC tenkých vrstev. V případě čerstvě připravených tenkých vrstev z roztoku PA, které byly stabilizovány při teplotě 35 °C, je hodnota  $s$  výrazně nižší než u VTE tenkých vrstev. Dá se předpokládat, že je to důsledek nízké teploty potřebné ke strukturování (střed strukturované oblasti při 80 °C), která ze začátku nestačí k rozkladu alkylamonium arsen sulfidických (AAAS) solí (jejich rozklad nastává při teplotě ~80 °C [25]), ani k přeuspořádání struktury skelné části tenké vrstvy. Oproti tomu v případě strukturování metodou hot embossing čerstvě připravených SC tenkých vrstev z roztoků BA a EDA (BA:  $T_0 \sim 90$  °C; EDA:  $T_0 \sim 115$  °C) můžeme pozorovat výrazně vyšší hodnoty konstanty  $s$ . V případě SC BA čerstvě připravených tenkých vrstev dochází k nárůstu hloubky připravené struktury v úzkém teplotním intervalu, jehož střed náleží hodnotě ~86 °C. Tento teplotní interval je podobný jako teplotní interval, v kterém dochází k rozkladu AAAS solí [25]. Z uvedeného lze usoudit, že velikost hodnoty viskózního toku potřebného k tvorbě difrakční mřížky během hot embossingu je zde způsobem

rozpadem AAAS solí, jenž přispívá k nárstu hodnot viskózního toku. Stejně tak v případě SC čerstvě připravených tenkých vrstev z roztoku EDA je popsáno, že postupný rozklad AAAS solí nastává okolo teploty  $\sim 120$  °C (viz kapitola 3.1.3), přičemž střed teplotního intervalu, v kterém dochází k strukturování EDA čerstvě připravených tenkých vrstev, je  $\sim 115$  °C. Dá se tedy říci, že i u tohoto systému rozklad AAAS solí a následné přeuspořádávání struktury vede k navýšení hodnot viskózního toku, a tedy ke snazšímu vzniku struktury během procesu hot embossing. I po temperaci a rozkladu AAAS solí si SC tenké vrstvy stále zachovávají malé množství organických residuů (Obr. 3.1) a specifickou strukturu (viz kapitola 3.1.3), a proto je možné i tyto tenké vrstvy vrstev strukturovat metodou hot embossing při nižších teplotách než u VTE tenkých vrstev.



Obr. 3.6: Závislost parametrů  $T_0$  (vlevo) a  $s$  (vpravo) rovnic 6 a 7 pro studované tenké vrstvy viz legenda.

### 3.1.3 Studium struktury VTE a SC tenkých vrstev složení $As_{33}S_{67}$

S cílem pochopení změn struktury vyvolaných temperací tenkých vrstev připravených metodou SC, byla studována struktura tenkých vrstev pomocí Ramanovy spektroskopie. Taktéž byla studována struktura VTE tenkých vrstev a objemového skla. Pochopení změn vyvolaných

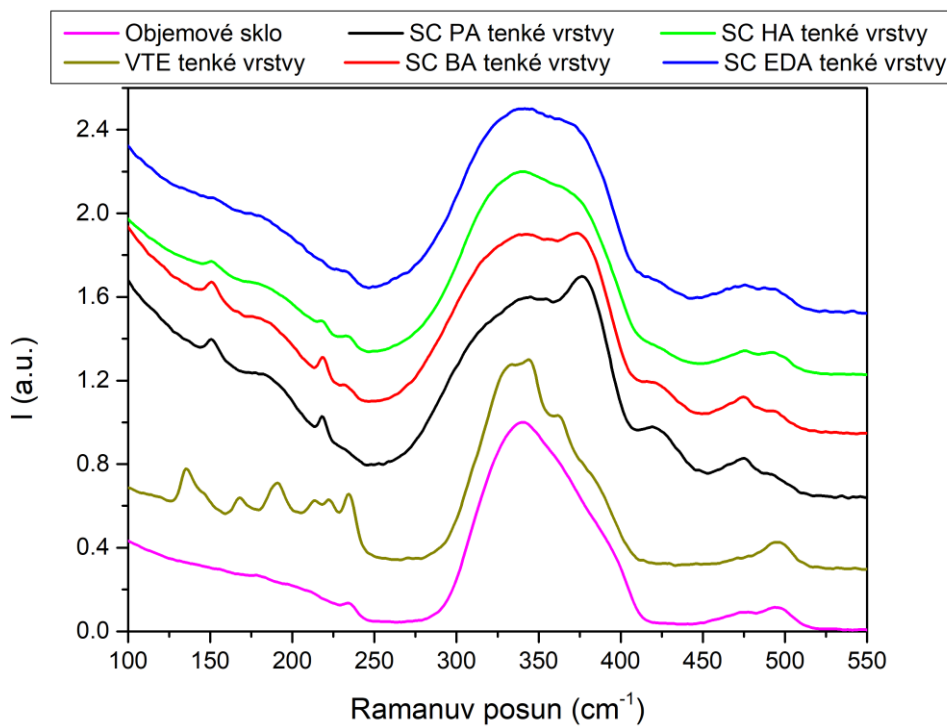
temperací taktéž umožňuje vysvětlení mechanismu vzniku difrakční mřížky během procesu hot embossing.

Ramanova spektra objemového chalkogenidového skla  $As_{33}S_{67}$ , VTE tenkých vrstev a čerstvě připravených tenkých vrstev získaných metodou SC jsou uvedena na Obr. 3.7. Nejvíce intenzivní pás Ramanova spektra objemového skla  $As_{33}S_{67}$  se nachází při  $344\text{ cm}^{-1}$  [10, 24, 35], což značí, že hlavní strukturální jednotkou tohoto materiálu jsou trigonální pyramidy  $AsS_{3/2}$ . Nejintenzivnější pás při  $344\text{ cm}^{-1}$  je směrem k vyšším vlnočtům rozšířen, což indukuje přítomnost dalšího pásu. Tím je pás při  $369\text{ cm}^{-1}$ , který značí přítomnost klecovitých strukturálních jednotek  $As_4S_4$  [10, 24, 35]. Při vlnočtech  $475\text{ cm}^{-1}$  a  $495\text{ cm}^{-1}$  jsou pozorovatelné pásy značící přítomnost strukturálních jednotek volné síry, a to kruhů  $S_8$  ( $475\text{ cm}^{-1}$ ) [65-67] a řetězců síry  $-S-S-$  ( $495\text{ cm}^{-1}$ ) [68-70].

Z literatury je známo, že vlivem vakuového napařování dochází k fragmentaci struktury [56], což je i patrné z Ramanova spektra VTE tenké vrstvy (Obr. 3.7). V rozmezí vlnočtů  $100-200\text{ cm}^{-1}$  je jasně patrné větší množství pásů. Tyto pásy odpovídají homopolárním vazbám  $As-As$  a  $S-S$  [71-73]. Dalším patrným rozdílem mezi Ramanovy spektry objemového skla a VTE tenké vrstvy je pokles intenzity pásu při  $475\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá valenčním vibračním kruhů  $S_8$ .

V případě stabilizovaných tenkých vrstev připravených z PA (stabilizace  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ) můžeme pozorovat, že pás s nejvyšší intenzitou neleží při  $344\text{ cm}^{-1}$ , ale při  $369\text{ cm}^{-1}$ . Tento pás odpovídá vibračním klecovitých strukturálních jednotek  $As_4S_4$ . Taktéž se ve spektru objevuje nový pás při  $415\text{ cm}^{-1}$ , který lze přiřadit organickým alkylamonium arsen sulfidickým (AAAS) solím vzniklým rozpouštěním objemového skla v použitém aminu [68, 69, 74]. S rostoucí délkou řetězce primárního aminu (tedy i s rostoucí potřebnou teplotou stabilizace viz Tab. 3.1) je znatelný pokles intenzit pásů při  $369\text{ cm}^{-1}$  a  $415\text{ cm}^{-1}$  při normalizaci spekter na intenzitu pásu při  $344\text{ cm}^{-1}$  (viz Obr.3.7). Tento pokles intenzit je způsobem rozkladem AAAS solí a rostoucí polymerizaci struktury tenké vrstvy. To je zapříčiněno rostoucí teplotou, která je potřebná pro stabilizaci SC tenkých vrstev z primárních aminů s delším řetězcem. V případě čerstvě připravených tenkých vrstev z roztoku EDA je patrná podobnost Ramanova spektra se spektrem čerstvě připravené tenké vrstvy z roztoku HA. Tedy pás při  $415\text{ cm}^{-1}$  odpovídající AAAS solím je sice patrný, ale slabý a nejvýraznější pás náleží vlnočtu  $344\text{ cm}^{-1}$  (pyramidální strukturální jednotky  $AsS_{3/2}$ ). Z Ramanových spekter je tedy patrné, že vlivem stabilizace na teplotu vyšší, než je teplota rozkladu AAAS solí (rozmezí teplot  $80-100\text{ }^\circ\text{C}$  [25]), dochází

k rozpadu AAAS solí a polymerizaci čerstvě připravené tenké vrstvy již během úvodní teploty po nanesení tenké vrstvy, tedy již při stabilizaci tenké vrstvy.



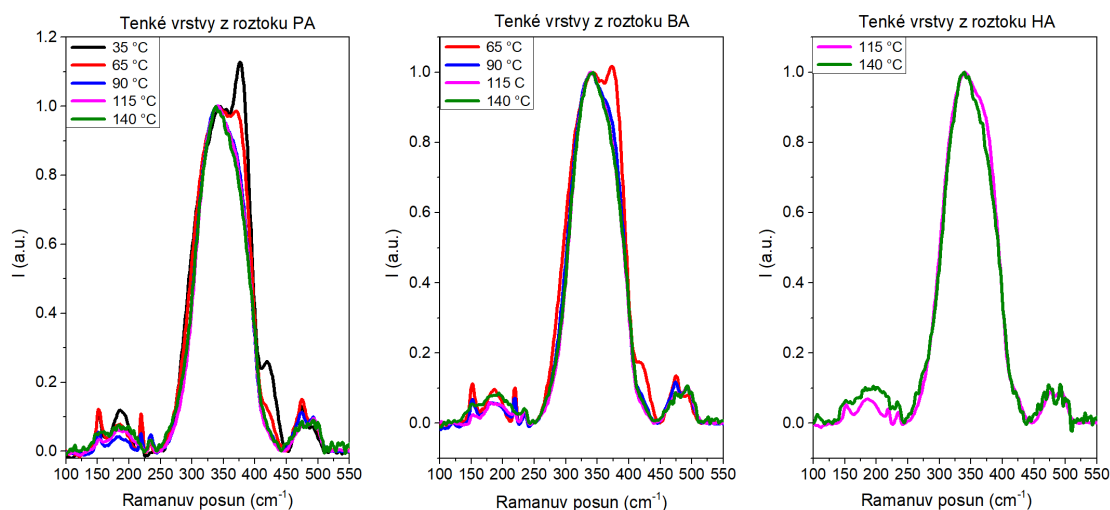
Obr. 3.7: Ramanova spektra objemového skla, VTE tenké vrstvy a čerstvě připravených tenkých vrstev získaných metodou SC složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  z roztoků různých aminů (viz legenda).

K pochopení dějů, k nimž dochází během strukturování metodou hot embossing je třeba studovat změnu struktury v závislosti na teplotě teplotě tenkých vrstev připravených metodou SC. Proto byly všechny studované tenké vrstvy připravené metodou SC temperovány na různé teploty. Maximální teplota teplotě tenkých vrstev primárních aminů byla 140 °C a z roztoku EDA 180 °C.

Z Obr. 3.8 je patrné, že k nejvýraznějším změnám dochází u vrstev připravených z roztoků PA a BA. To je zapříčiněné nízkou teplotou, na níž byly temperovány čerstvě připravené tenké vrstvy z jednotlivých roztoků s cílem jejich stabilizace (viz Tab. 3.1). Taktéž je patrné, že teplotní rozsahy, při nichž dochází k nejvýraznějším změnám jsou podobné jako ty, při nichž dochází ke strukturování čerstvě připravených tenkých vrstev z roztoků PA a BA (viz Obr 3.4). To podporuje hypotézu, že přeuspořádávání struktury tenké vrstvy vede k nárůstu

viskózního toku, jenž je hnací silou vzniku difrakční mřížky během procesu hot embossing viz strana 57.

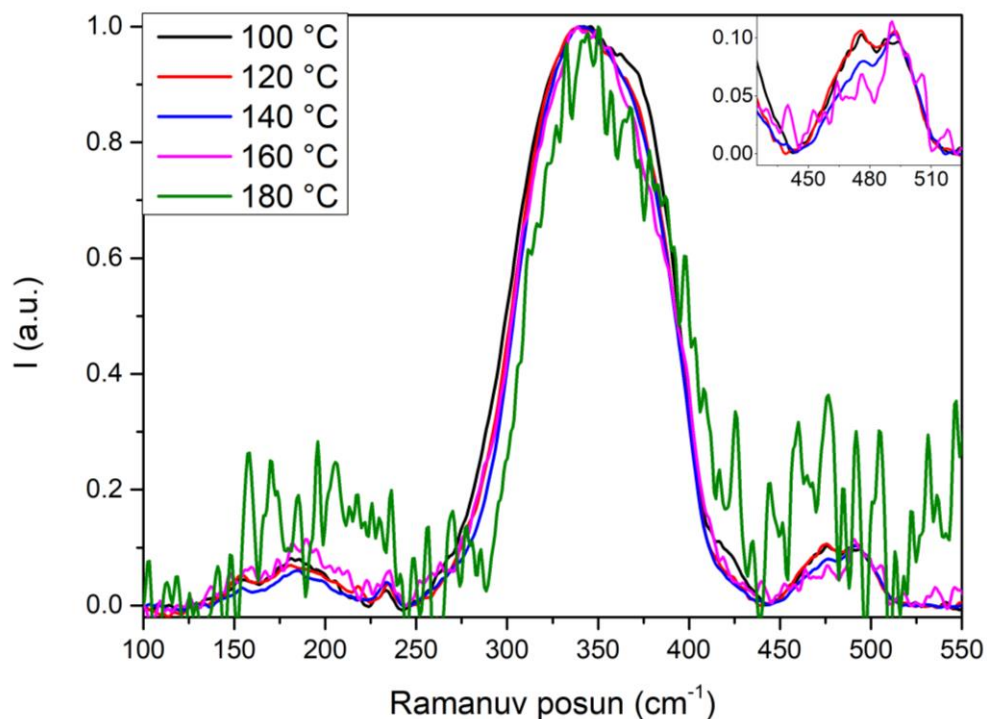
V případě tenkých vrstev připravených z roztoku PA lze pozorovat, že nejzásadnější změnou způsobenou temperací je rozklad AAAS solí (pokles intenzity Ramanovského pásu při  $420\text{ cm}^{-1}$ ) a polymerizace struktury. O tom, že dochází k polymerizaci tenké vrstvy lze usuzovat z poklesu intenzit pásů při  $369\text{ cm}^{-1}$  a  $475\text{ cm}^{-1}$ , jenž odpovídají strukturálním jednotkám  $\text{As}_4\text{S}_4$  a  $\text{S}_8$ . Z poklesu intenzit těchto pásů lze usoudit, že během temperace dochází k rozkladu diskutovaných strukturálních jednotek, které se následně spojují do polymerních řetězců  $\text{AsS}_{3/2}$ . K zásadním změnám ve struktuře nejspíše dochází do teploty  $115\text{ °C}$ . Ramanova spektra tenkých vrstev připravených z roztoku PA temperovaných při  $115\text{ °C}$  a  $140\text{ °C}$  se již výrazně neliší. Stejně jako u tenkých vrstev připravených z roztoku PA (Obr. 3.8 vlevo) je i u tenkých vrstev připravených z roztoku BA (Obr. 3.8 uprostřed) patrné, že vlivem temperace dochází k polymerizaci tenké vrstvy. V případě tenkých vrstev připravených z roztoku HA (Obr. 3.8 vpravo) je vliv temperace na strukturu téměř zanedbatelný. Je patrný jen mírný pokles pásu při  $369\text{ cm}^{-1}$ . Malé strukturální změny způsobené temperací podporují výše uvedenou interpretaci konstanty  $s$  (rovnice 7), respektive její podobné hodnoty v případě stabilizovaných a temperovaných tenkých vrstev připravených z roztoku HA (viz Obr. 3.6 vpravo).



Obr. 3.8: Ramanova spektra tenkých vrstev připravených metodou SC z primárních aminů a temperovaných na různé teploty.

V případě tenkých vrstev připravených metodou SC z roztoku EDA dochází k největším změnám struktury v rozmezí teplot  $100$  až  $120\text{ °C}$ . Dle naměřených dat je patrné, že v tomto rozmezí teplot nastává rozklad AAAS solí,  $\text{As}_4\text{S}_4$  a  $\text{S}_8$  strukturálních jednotek a ten je

následován polymerizací struktury. Svědčí o tom pokles intenzit pásů  $369$  a  $420\text{ cm}^{-1}$  (Obr. 3.9), jež odpovídají diskutovaným strukturálním jednotkám. Ve stejném rozmezí teplot dochází i k nárůstu hloubky připravené difrakční mřížky (viz Obr. 3.4). Získaná data z Ramanovy spektroskopie podporují výše zmíněnou hypotézu, že proces hot embossing je v případě tenkých vrstev připravených metodou SC spojený s výraznou změnou struktury (viz strana 57).



Obr. 3.9: Ramanova spektra tenkých vrstev připravených metodou SC z roztoku EDA a temperovaných na různé teploty. Vložený graf prezentuje změny Ramanových spekter v rozmezí vlnočtů  $420\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2 Míchání výchozích roztoků skel $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$

V této kapitole byla studována možnost úpravy složení SC tenké vrstvy  $As_{33}S_{67}$  směřováním výchozích roztoků skla. Tedy je možné v složení tenké vrstvy  $As_{33}S_{67}$  nahrazovat síru selenem. Toto nahrazování vedlo ke zvyšování indexu lomu SC tenkých vrstev. Tím bylo možno dosáhnout požadovaných optických parametrů, jak bude uvedeno v následující kapitole 3.2.2.

Za účelem úpravy složení tenkých vrstev byla zvolena jedinečná vlastnost roztokové cesty jejich přípravy, a to možnost úpravy složení výchozího roztoku [19, 69, 75]. Směřováním dvou výchozích roztoků je možné precizně řídit složení vzniklé tenké vrstvy, a tedy i její optické parametry. Jako výchozí roztoky byly zvoleny roztoky  $As_{33}S_{67}$  v EDA a  $As_{33}Se_{67}$  v EDA. První výchozí roztok byl zvolen, protože na něm již byla studována možnost přípravy difrakčních mřížek v tenkých vrstvách (kapitola 3.1.2.), a tedy se jedná o dobrý výchozí referenční bod. Druhý roztok byl zvolen z důvodu zachování koncentrace arsenu ve výsledné tenké vrstvě při libovolném poměru smíchání výchozích roztoků. Tedy nedochází ke změně poměru arsenu ku chalkogenidu, což by mohlo ovlivnit samotný proces přípravy difrakční mřížky metodou hot embossing a změnu optických parametrů.

Vlivem nahrazování síry selenem dochází nejen k nárůstu hodnoty indexu lomu, ale též dochází i ke snižování hodnoty teploty skelného přechodu  $T_g$  (Tab. 3.2). Pokud se budeme řídit pravidlem 1,2 násobku  $T_g$ , [64] jakožto teploty potřebné pro strukturování metodou hot embossing, jenž bylo experimentálně stanoveno, můžeme říci, že nahrazováním selenu za síru se bude snižovat energetická náročnost procesu přípravy optických prvku metodou hot embossing.

Tab. 3.2: Hodnoty  $T_g$  některých studovaných chalkogenidových skel. Data převzata z [76].

	$As_{33}S_{67}$	$As_{33}S_{33}Se_{67}$	$As_{33}Se_{67}$
$T_g$	145 °C	140 °C	135 °C

V rámci této práce bylo studováno strukturování jak SC tenkých vrstev připravených smícháním výchozích roztoků, tak byly strukturovány SC tenké vrstvy připravené z roztoku získaného rozpuštěním objemových skel o požadovaných složení. Tento postup byl zvolen za

účelem studia případných odlišností vlastností SC tenkých vrstev připravených smíšením dvou výchozích roztoků. Byly studovány tenké vrstvy pěti složení. Studovaná složení a zavedená terminologie pro popis obou typů tenkých vrstev je uvedena v Tab. 3.3.

Tab.3.3: Složení studovaných tenkých vrstev a použité označení.

	$As_{33}S_{67}$	$As_{33}S_{50,25}Se_{16,75}$	$As_{33}S_{33}Se_{33}$	$As_{33}S_{16,75}Se_{50,25}$	$As_{33}Se_{67}$
Tenké vrstvy připravené z objemového materiálu	$As_{33}S_{67}$	25% $As_{33}S_{67}$ (reg)	50% $As_{33}S_{67}$ (reg)	75% $As_{33}S_{67}$ (reg)	$As_{33}Se_{67}$
Tenké vrstvy připravené smícháním roztoků	$As_{33}S_{67}$	25% $As_{33}S_{67}$ (mix)	50% $As_{33}S_{67}$ (mix)	75% $As_{33}S_{67}$ (mix)	$As_{33}Se_{67}$

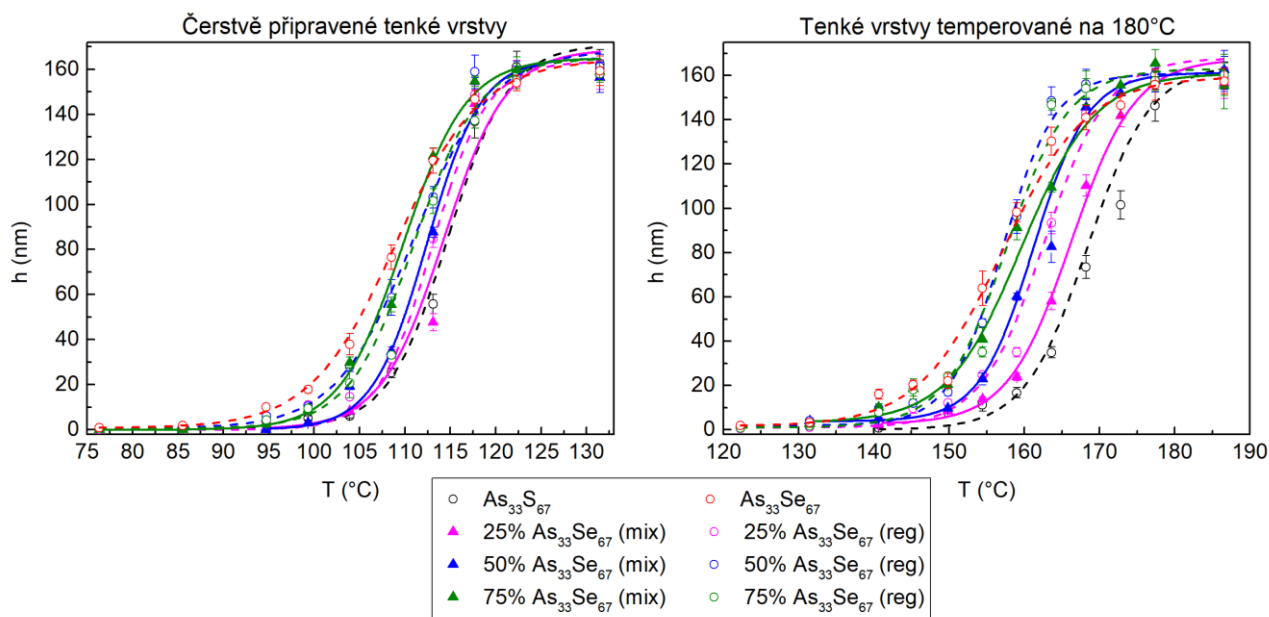
Metodou směšování výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v EDA byly připraveny SC tenké vrstvy, jejíž složení bylo blízké složení SC tenkých vrstev připravených z roztoku objemového materiálu o požadovaném složení. Výsledky EDS analýzy SC tenkých vrstev jsou uvedeny v příloze C *Složení chalkogenidových tenkých vrstev systému  $As_{33}S_{67-x}Se_x$* .

### 3.2.1 Studium závislosti hloubky připravené difrakční mřížky na teplotě strukturování

Na základě dat prezentovaných v kapitole 3.1.2 byly pro strukturování metodou hot embossing zvoleny čerstvě připravené tenké vrstvy a tenké vrstvy temperované na 180 °C. Toto rozhodnutí bylo učiněno na základě výsledků studia uvedených v kapitole 3.1, z nichž vyplývá, že množství organických residuů v SC tenké vrstvě ovlivňuje vznik struktury připravené procesem hot embossing.

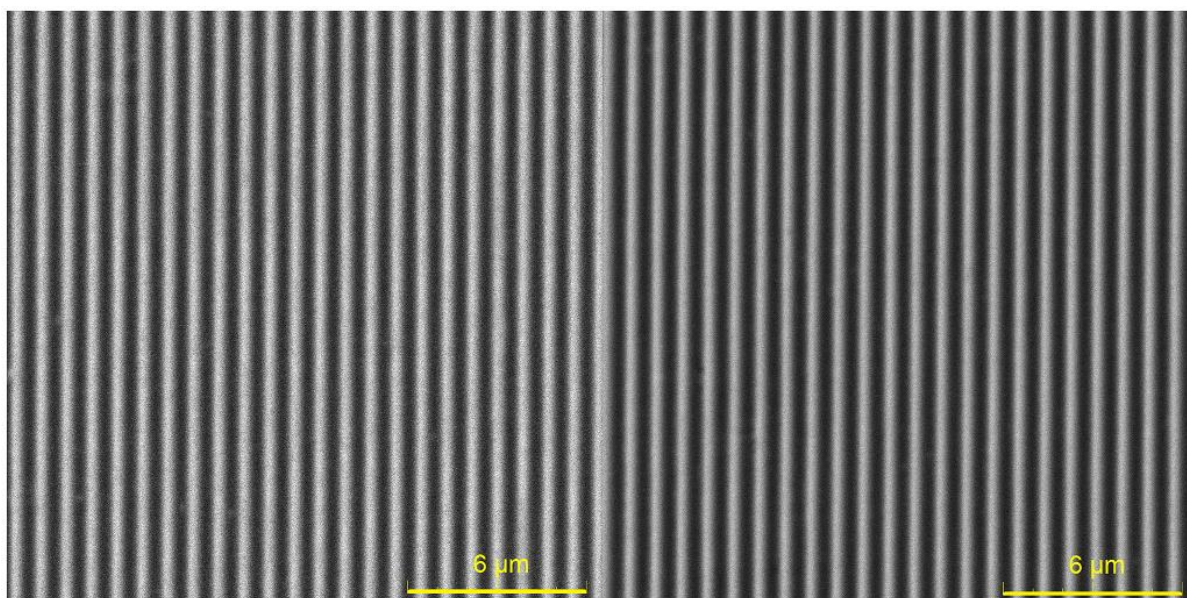
Výsledné závislosti získané strukturováním metodou hot embossing za konstantního tlaku (182 kPa) a konstantního času (15 minut) jsou prezentovány v Obr. 3.10. Obdržená data byla opět proložena rovnicí 6 (kapitola 3.1.2 strana 54). Přerušovanou čarou jsou proloženy datové řady vzorků, které byly připraveny rozpouštěním objemového materiálu o požadovaném složení. Datové řady vzorků připravených směšováním výchozích roztoků  $As_{33}S_{67}$  a  $As_{33}Se_{67}$  v EDA jsou proloženy plnou čarou.





Obr. 3.10: Závislosti hloubky difrakční mřížky připravené metodou hot embossing na teplotě strukturování. Studované tenké vrstvy jsou popsány v legendě.

Z Obr. 3.10 respektive z proložených závislostí je možné určit, že  $h_{MAX}$  je průměrně  $165 \pm 3,4$  nm, což přibližně odpovídá hloubce použité raznice. Příklad připravených difrakčních mřížek je uveden na Obr. 3.11. SEM snímky prezentují difrakční mřížky připravené v tenkých vrstvách o složení 50 %  $As_{33}Se_{67}$ , a to jak ve vrstvě mix, tak reg.

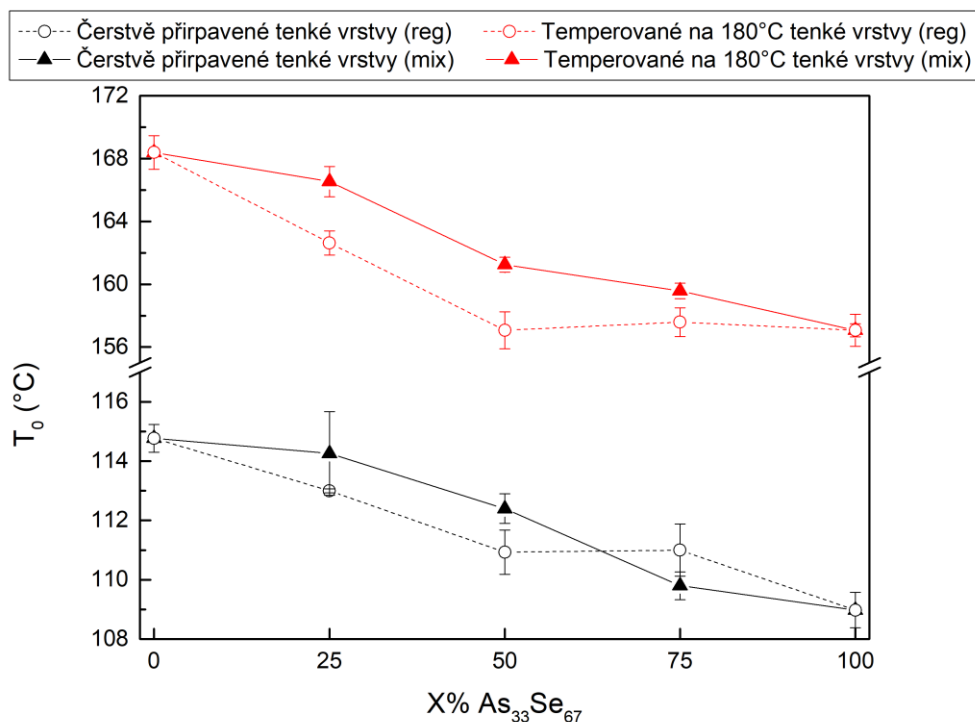


Obr. 3.11: SEM snímky difrakčních mřížek v tenkých vrstvách temperovaných na 180 °C 50%  $As_{33}Se_{67}$  (mix) vlevo, (reg) vpravo.

Pro popis polohy teplotních intervalů, v nichž dochází ke strukturování tenkých vrstev metodou hot embossing, byla opět využita hodnota  $T_0$  (viz rovnice 6 strana 54). Jak již bylo řečeno v kapitole 3.1.2, hodnota  $T_0$  odpovídá teplotě, kdy je připravena mřížka s poloviční hloubkou, než je maximální hloubka difrakční mřížky za daných podmínek hot-embossingu. Hodnoty  $T_0$  jak pro čerstvě připravené tenké vrstvy, tak pro tenké vrstvy temperované na 180 °C jsou vyneseny v Obr. 3.12. Je patrné, že hodnota  $T_0$  klesá s rostoucím obsahem selenu v tenké vrstvě. Tento fakt je v souladu s poklesem hodnot  $T_g$  (Tab. 3.2), ke kterému dochází s nárůstem koncentrace selenu v tenké vrstvě. Stejně jako v případě kapitoly 3.1.2 (Obr. 3.4) vlivem temperace tenkých vrstev dochází i zde k výraznému nárůstu hodnot  $T_0$ . Tento nárůst je způsoben rozpadem organických solí, odchodem organických residuí a polymerizací tenké vrstvy. Tyto změny způsobené temperací jsou dobře popsány v kapitole 3.1.3 a například v článku [56].

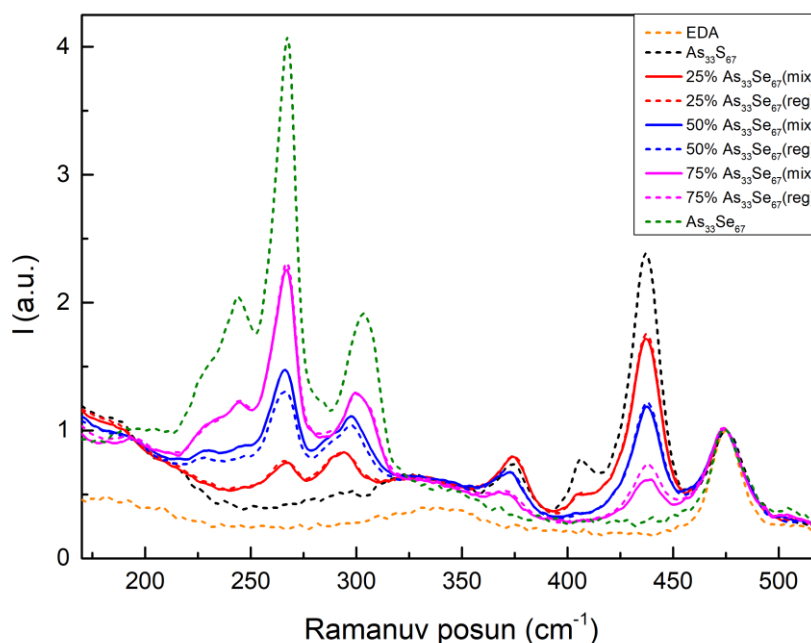
Dalším zajímavým zjištěním, které lze provést na základě pozorování hodnot  $T_0$  je fakt, že hodnoty  $T_0$  tenkých vrstev mix a reg o stejném složení jsou podobné. Tedy hodnota  $T_0$  není ovlivněna způsobem přípravy tenké vrstvy. Na základě chování studovaných vzorků lze soudit, že struktura tenké vrstvy připravené z objemového materiálu o požadovaném složení a tenké vrstvy připravené směřováním výchozích roztoků je stejná. Tato hypotéza bude dále studována na straně 67.

Jak bylo popsáno v kapitolách 1.2.3 a 1.2.4 během rozpouštění výchozího objemového materiálu dochází ke vzniku nanočástic původního skla. Dá se tedy předpokládat, že struktura tenkých vrstev připravených rozpouštěním objemového skla požadovaného složení bude jiná než struktura tenkých vrstev připravených smícháním dvou výchozích roztoků. Tento předpoklad je však v rozporu s pozorovanými stejnými hodnotami  $T_0$  v případě čerstvě připravených tenkých vrstev mix a reg o stejném složení. V případě tenkých vrstev temperovaných na 180 °C po dobu 1 hodiny dochází k rozpadu organických solí, odchodu organických residuí a k přeuspořádání struktury [77], proto není překvapivá podobná hodnota  $T_0$  temperovaných tenkých vrstev mix a reg o stejném složení.



Obr. 3.12: Závislost hodnot  $T_0$  na složení strukturovaných tenkých vrstev  $(As_{33}S_{67})_{100-x}(As_{33}Se_{67})_x$ . Studované tenké vrstvy viz legenda.

Na základě pozorování podobnosti hodnot  $T_0$  u čerstvě připravených tenkých vrstev byly studovány roztoky chalkogenidových skel mix a reg. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v Obr. 3.13. Všechna studovaná Ramanova spektra byla normalizována dle nejintenzivnějšího pásu použitého rozpouštědla v rozmezí vlnočtů  $150-500\text{ cm}^{-1}$ , kterým je pás rozpouštědla EDA při  $475\text{ cm}^{-1}$ . Vzhledem k výrazné podobnosti Ramanových spekter roztoků mix a reg se dá předpokládat, že k vzájemné interakci výchozích roztoků dochází již po smíchání. Toto pozorování vysvětluje podobné hodnoty  $T_0$  (Obr.3.12) čerstvě připravených tenkých vrstev mix a reg o stejném složení.

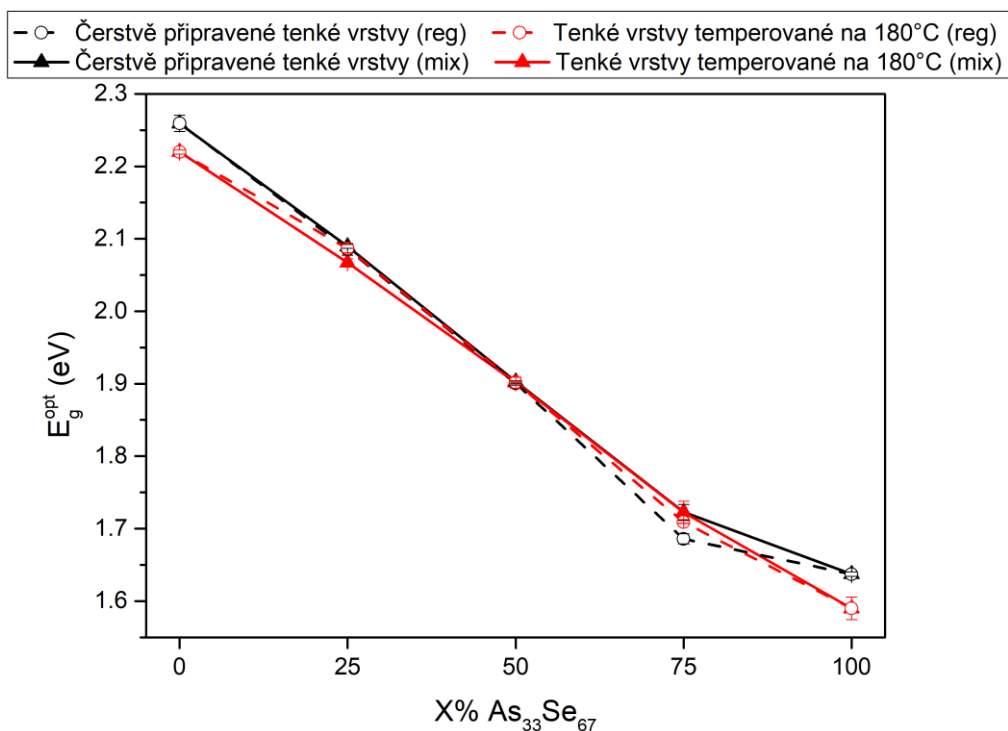


Obr. 3.13: Ramanova spektra výchozích roztoků chalkogenidových skel v EDA. Studované roztoky jsou popsány v legendě.

### 3.2.2 Studium optických vlastností tenkých vrstev $(As_{33}S_{67})_{100-x}(As_{33}Se_{67})_x$

Záměna síry selenem ve složení tenkých vrstev ovlivňuje výsledné optické vlastnosti, které jsou diskutovány v této kapitole. Optické parametry byly studovány z transmisních spekter tenkých vrstev, která jsou uvedena v příloze D *Transmisní spektra tenkých vrstev systému As-S-Se*. Studovanými optickými parametry byly index lomu při aplikačně významné vlnové délce 1550 nm  $n_{1550nm}$  a optická šířky zakázaného pásu  $E_g^{opt}$ . Výsledné změny  $n_{1550nm}$  a  $E_g^{opt}$  v závislosti na složení tenké vrstvy byly studovány jak u čerstvě připravených tenkých vrstev, tak i u tenkých vrstev temperovaných na 180 °C (Obr. 3.14 a 3.15).

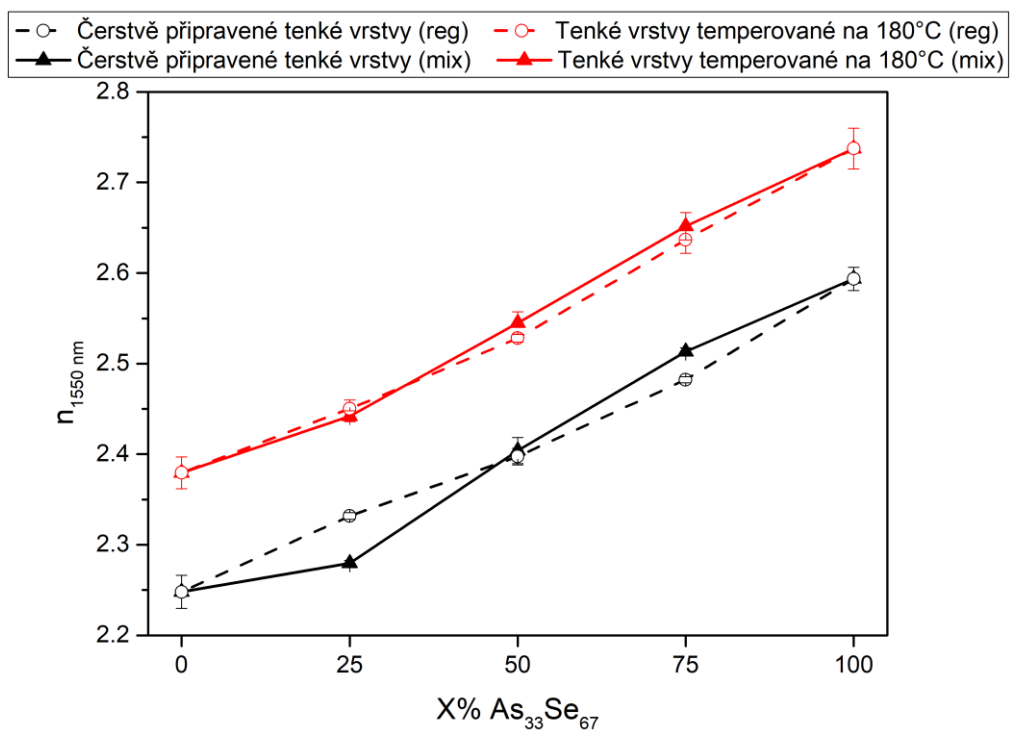
V případě závislosti  $E_g^{opt}$  na složení tenké vrstvy (viz Obr. 3.14) je patrné, že s rostoucím zastoupením selenu ve struktuře dochází k poklesu hodnot  $E_g^{opt}$ . Je zřejmé, že hodnota  $E_g^{opt}$  nezávisí na způsobu přípravy tenké vrstvy (mix a reg mají podobné hodnoty) ani na teplotě temperace. To je z hlediska případné aplikovatelnosti pozitivní závěr, jelikož směřováním výchozích roztoků získáváme levnou a jednoduchou metodu přípravy tenkých vrstev s požadovanou hodnotou  $E_g^{opt}$ . V širokém intervalu 1,59-2,22 eV.



Obr. 3.14: Závislost hodnoty  $E_g^{\text{opt}}$  na složení tenké vrstvy  $(\text{As}_{33}\text{S}_{67})_{100-x}(\text{As}_{33}\text{Se}_{67})_x$ .

Studované tenké vrstvy jsou popsány v legendě.

V případě indexu lomu při aplikačně významné vlnové délce 1550 nm ( $n_{1550\text{nm}}$ ) můžeme pozorovat výrazný nárůst hodnot  $n_{1550\text{nm}}$  s rostoucím obsahem selenu v tenké vrstvě. Opět je pozorovatelné, že nezáleží na tom, zda byl roztok chalkogenidového skla připraven z objemového materiálu o žádoucím složení nebo smícháním výchozích roztoků  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  a  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$  v EDA v potřebném poměru. Na Obr. 3.15 je pozorovatelné, že vlivem teploty dochází k nárůstu hodnot indexu lomu, to je v dobré shodě s předchozími publikovanými výsledky [77] a i v této práci prezentovanými výsledky, kdy bylo pozorováno, že teplota vede ke snížení množství organických residuí v tenké vrstvě (kapitola 3.1.1) a ke změně struktury tenkých vrstev (kapitola 3.1.3). Změny popsané v kapitolách 3.1.1 a 3.1.3 vedou k úbytků málo polarizovatelných atomů, jimiž jsou dusík a uhlík (atomy rozpouštědla) a tím dochází k celkovému zvyšování indexu lomu.



Obr. 3.15: Závislost hodnoty indexu lomu při 1550 nm na složení tenké vrstvy  $(As_{33}S_{67})_{100-x}(As_{33}Se_{67})_x$ . Studované tenké vrstvy jsou popsány v legendě.

### 3.3 Úprava optických parametrů tenkých vrstev složení $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ dopací stříbrnými ionty

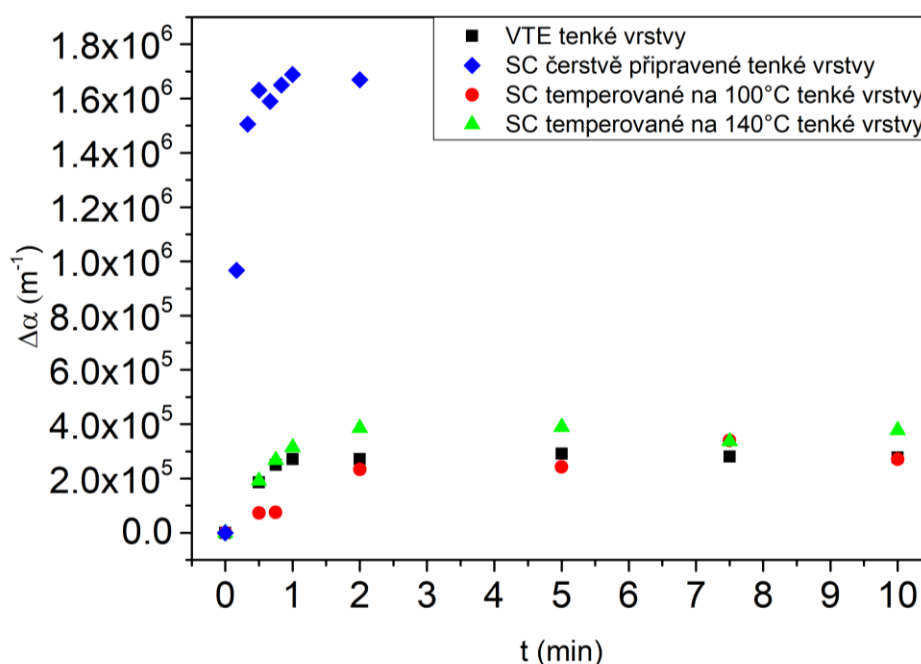
Dalším studovaným postupem úpravy optických parametrů byla implementace  $\text{Ag}^+$  iontů do tenkých vrstev. Tenké vrstvy složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  byly dopovány  $\text{Ag}^+$  ionty z roztoku  $\text{AgNO}_3$  v DMSO. Je obecně známo, že vlivem dopace  $\text{Ag}^+$  ionty dochází ke zvyšování indexu lomu chalkogenidových tenkých vrstev [45]. Dosavadní výzkumný směr využíval dopaci chalkogenidových tenkých vrstev z napařené tenké vrstvy stříbra, která byla následně fotoindukovaně rozdifundována do objemu chalkogenidové tenké vrstvy [78, 79]. Tento způsob dopace vyžaduje nákladnou vakuovou techniku a precizní řízení tloušťky připravené tenké stříbrné vrstvy. Pro lepší možnost rozdifundování stříbrné vrstvy bylo často využíváno cyklického napařování a rozdifundování stříbrné vrstvy [78]. Dopace  $\text{Ag}^+$  ionty z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  umožňuje vyhnout se nákladnému vakuovému napařování tenké stříbrné vrstvy a umožňuje provedení kontinuální dopace  $\text{Ag}^+$  ionty. Použitím DMSO jako rozpouštědla pro  $\text{AgNO}_3$  se zabránilo nežádoucí hydrolyze chalkogenidové tenké vrstvy [5], protože se jedná o bezvodé rozpouštědlo. Další výhodou výše popsaného postupu úpravy optických parametrů je možnost dopace stříbrnými ionty až po přípravě optického prvku například metodou hot embossing, a tedy není třeba studovat vliv dopace  $\text{Ag}^+$  ionty na samotný proces strukturování touto metodou.

#### 3.3.1 Studium kinetiky dopace tenkých vrstev $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ $\text{Ag}^+$ ionty

V první fázi byla studována kinetika dopace  $\text{Ag}^+$  ionty za účelem pochopení samotného procesu. Dopace stříbrnými ionty z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  byla studována jak na chalkogenidových tenkých vrstvách připravených metodou SC, tak na VTE tenkých vrstvách. Důvodem je fakt, že dopace chalkogenidových VTE tenkých vrstev je dobře popsána v literatuře [45, 80] a slouží jako dobrý výchozí referenční bod. V případě SC tenkých vrstev byly studovány tenké vrstvy připravené z roztoku BA. Tenké vrstvy  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  připravené z roztoku BA byly již dříve dopovány stříbrem z napařené tenké vrstvy stříbra autory M. Krbal a spol [78]. V této práci byly SC tenké vrstvy temperovány na teploty 65 °C, 100 a 140 °C. SC tenké vrstvy temperované na teplotu 65 °C budou dále nazývány jako SC čerstvě připravené tenké vrstvy. Tenké vrstvy temperované na vyšší teplotu budou označovány jako SC temperované na 100 °C a 140 °C tenké vrstvy. Teplotní řada byla zvolena tak, aby bylo možné studovat vliv struktury (případná přítomnost AAAS solí a stupně polymerizace tenké vrstvy) a koncentrace organických residuí na proces dopace  $\text{Ag}^+$  iontů z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$ . Dopace

byla prováděna jak fotoindukovaná, tak byla studována i případná samovolná dopace ve tmě za laboratorních podmínek.

Míra interakce roztoku  $\text{Ag}^+$  iontů s tenkou vrstvou byla studována jako změna absorpčního koeficientu  $\Delta\alpha$  (rovnice 5 strana 46) ex-situ. Výsledky samovolné dopace ve tmě jsou uvedeny na Obr. 3.16. Je patrný nárůst hodnoty  $\Delta\alpha$  u všech dopovaných tenkých vrstev následovaný saturací jejich hodnot. Lze předpokládat, že důvod nárůstu hodnoty  $\Delta\alpha$  je reakce  $\text{Ag}^+$  iontů s volnou sírou na povrchu tenké vrstvy. Tato reakce je v [80] brána jako první krok dopace chalkogenidových tenkých vrstev stříbrem. Jelikož vzniklá povrchová vrstva bohatá na stříbro nemůže být rozdifundována bez vnějšího dodání energie například ve formě světla či tepla, dochází k saturaci hodnot  $\Delta\alpha$ . Na Obr. 3.16 je patrné, že v případě VTE tenkých vrstev a temperovaných tenkých vrstev (100 a 140 °C) připravených metodou SC je hodnota  $\Delta\alpha$  v saturaci podobná. V případě čerstvě připravených SC tenkých vrstev je hodnota  $\Delta\alpha$  v saturaci výrazně vyšší.



Obr. 3.16: Závislost změny  $\Delta\alpha$  na době samovolné dopace tenkých vrstev složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  ionty  $\text{Ag}^+$  z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  ve tmě. Dopované tenké vrstvy jsou uvedeny v legendě. Čas nula odpovídá hodnotě  $\Delta\alpha$  před začátkem samovolné dopace.

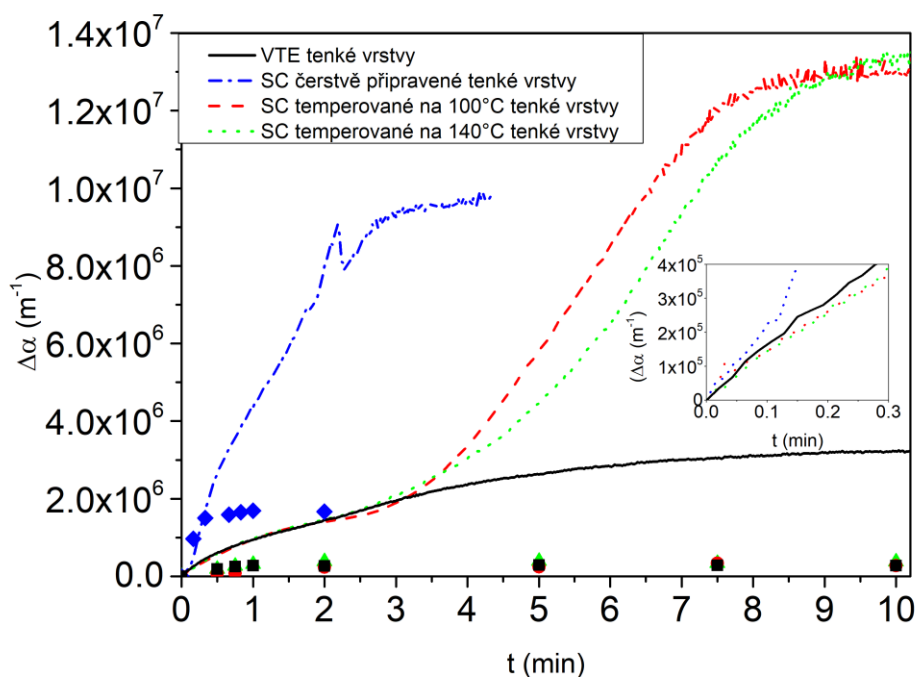
Rozdílné chování čerstvě připravené SC tenké vrstvy oproti ostatním studovaným tenkým vrstvám (VTE tenké vrstvy a SC temperované tenké vrstvy na 100 °C a 140 °C) vychází z podstaty vzniku této vrstvy. Během rozpouštění objemového skla dochází ke vzniku klastrů,



kteře si zachovávají strukturu rozpuštěného objemového skla a vznikají AAAS soli reakcí aminu s rozpouštěným objemovým sklem (viz kapitola 1.2.3). Během temperace na 65 °C po nanesení roztoku skla v BA na substrát dochází k částečné polymerizaci struktury a odpaření části zachyceného rozpouštědla (Obr. 3.1). Teplota 65 °C však není dostatečně vysoká, aby k těmto dějům došlo ve velké míře. A právě následná temperace má za následek výraznou polymerizaci a též dekompozici AAAS solí, stejně tak jako snížení množství organických residuí (viz výsledky EDS analýzy Obr. 3.1 a studia struktury Obr. 3.8). Tedy SC čerstvě připravená tenká vrstva z roztoku BA obsahuje velké množství organických residuí a AAAS solí a tedy se dá předpokládat, že Ag<sup>+</sup> ionty mohou proniknout hlouběji do jejího povrchu. Vlivem toho dochází k větším změnám  $\Delta\alpha$  (Obr. 3.16).

V další fázi byla studována fotoasistovaná kinetika dopace tenkých vrstev Ag<sup>+</sup> ionty. V tomto případě byla měřena změna  $\Delta\alpha$  in-situ za pomoci optického vlákna umístěného za expoziční celou a napojeného do vláknového spektrometru. Výsledky fotoasistované dopace Ag<sup>+</sup> ionty jsou uvedeny na Obr. 3.17. Pro porovnání jsou zde uvedena i data ze samovolné dopace Ag<sup>+</sup> ionty provedené ve tmě. Je patrné, že iluminace dopovaných vzorků značně urychluje dopaci Ag<sup>+</sup> ionty, což je v dobré shodě s výsledky uvedenými v literatuře v případě dopace chalkogenidových tenkých vrstev z vakuově napařené tenké vrstvy stříbra [79]. V případě VTE tenkých vrstev As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> je dopace z roztoku Ag<sup>+</sup> iontů z roztoku stejná jako v případě dopace z vakuově napařené tenké vrstvy stříbra, která byla studována například v [80]. Časovou závislost dopace lze rozdělit do dvou částí. V první, exponenciální, části je dopace řízena reakcí volné síry s Ag<sup>+</sup> ionty. V druhé, lineární, části dochází k zpomalení dopace. V této části je dopace řízena malými rozdíly v chemických potenciálech dopované a nedopované části tenké vrstvy [80].

V případě všech studovaných SC tenkých vrstev je zřejmé, že v první fázi je kinetika dopace podobná jako v případě VTE tenkých vrstev. Poté dochází k rapidnímu nárůstu hodnot  $\Delta\alpha$ , jenž je následován jejich saturací. S rostoucí teplotou temperace se doba, po kterou se SC tenké vrstvy chovají podobně jako VTE tenké vrstvy, prodlužuje.



Obr. 3.17: Závislost změny  $\Delta\alpha$  na době fotoasistované dopace tenkých vrstev složení  $\text{Ag}_{33}\text{S}_{67}$  ionty  $\text{Ag}^+$  z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$ . Dopované tenké vrstvy jsou uvedeny v legendě. Čas nula odpovídá hodnotě  $\Delta\alpha$  před začátkem samovolné dopace. Vložený graf prezentuje fotoasistovanou dopaci během počátečních 20 vteřin dopace.

Je pravděpodobné, že během temperace se na povrchu tenké vrstvy připravené metodou SC tvoří vrstva, která je ochuzena o organická residua a její stupeň polymerizace je vyšší [81]. Vlivem tohoto ochuzení a vyššího stupně polymerizace se tato povrchová vrstva svojí strukturou a složením přibližuje VTE tenkým vrstvám, a tedy i kinetika dopace je v první fázi podobná. Tuto hypotézu podporuje fakt, že se zvyšující se teplotou temperace se posouvá okamžik, kdy dochází k prudkému nárůstu  $\Delta\alpha$  k pozdějším časům dopace  $\text{Ag}^+$  ionty z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  (Obr. 3.17).

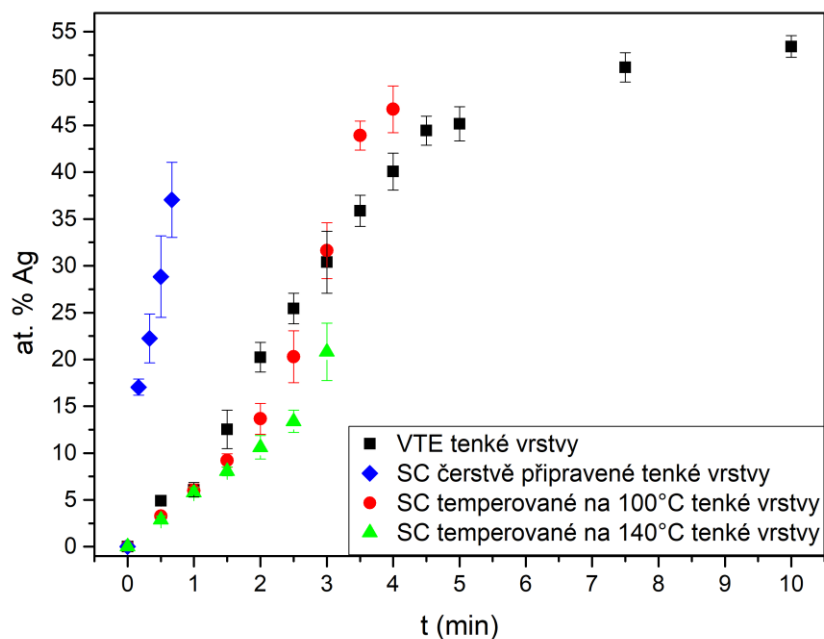
Poté, co je povrchová vrstva nasycena  $\text{Ag}^+$  ionty, dochází k reakci  $\text{Ag}^+$  iontů se zbytkem SC tenké vrstvy. Tato část tenké vrstvy je bohatší na organická residua, její stupeň polymerizace je menší, nalézají se v ní oblasti bohaté na síru a zbylé nerozložené AAAS soli [60, 82]. Oblasti bohaté na síru se skládají z kruhů síry  $\text{S}_8$  a řetězců síry terminující skelné klastry vzniklé rozpouštěním objemového skla a nacházejícími se mezi těmito klastry objemového skla. Tato specifika ve struktuře SC tenké vrstvy nejspíše zapříčiňují větší rychlost dopace stříbrnými ionty, než je tomu v případě VTE tenkých vrstev.

Bylo zjištěno, že některé tenké vrstvy (vrstvy s vyšší koncentrací stříbra) mají špatnou adhezi na substrát a během sušení docházelo k jejich odlupování ze substrátu. Na základě těchto poznatků byly pro další experimenty zvoleny jako maximální doby fotoasistované dopace doby uvedené v Tab. 3.4. Množství stříbra obsaženého v připravených tenkých vrstvách bylo studováno EDS analýzou.

Tab. 3.4: Maximální doby fotoasistované dopace tenkých vrstev.

	VTE tenké vrstvy	SC čerstvě připravené tenké vrstvy	SC temperované na 100 °C tenké vrstvy	SC temperované na 140 °C tenké vrstvy
Doba dopace	10 minut	40 sekund	4 minuty	3 minuty

Závislosti koncentrace stříbra obsaženého v tenkých vrstvách  $As_{33}S_{67}$  na době fotoasistované dopace  $Ag^+$  ionty z roztoku  $AgNO_3/DMSO$ , které byly stanoveny pomocí EDS analýzy, jsou uvedena na Obr. 3.18. Obdržené závislosti potvrzují, že změna  $\Delta\alpha$  je závislá na množství stříbra obsaženého v tenké vrstvě. Je zřejmé, že přechod mezi exponenciální a lineární částí závislosti dopace  $Ag^+$  iontů v případě VTE tenkých vrstev nastává po ~4,5 minutě, což odpovídá koncentraci stříbra ~45 at. %. Stejně tak je možné pozorovat, že strmý nárůst rychlosti dopace se v závislosti na teplotě temperace SC tenkých vrstev posouvá k vyšším dobám fotoasistované dopace. Tento fakt je ve shodě s dříve navrženou hypotézou vysvětlující kinetiku fotoasistované dopace SC tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$   $Ag^+$  ionty z roztoku  $AgNO_3/DMSO$  (viz strana 74).



Obr. 3.18: Závislost koncentrace stříbra obsaženého v tenkých vrstvách  $As_{33}S_{67}$  na době dopace  $Ag^+$  ionty z roztoku  $AgNO_3/DMSO$ . Popis studovaných tenkých vrstev viz legenda.

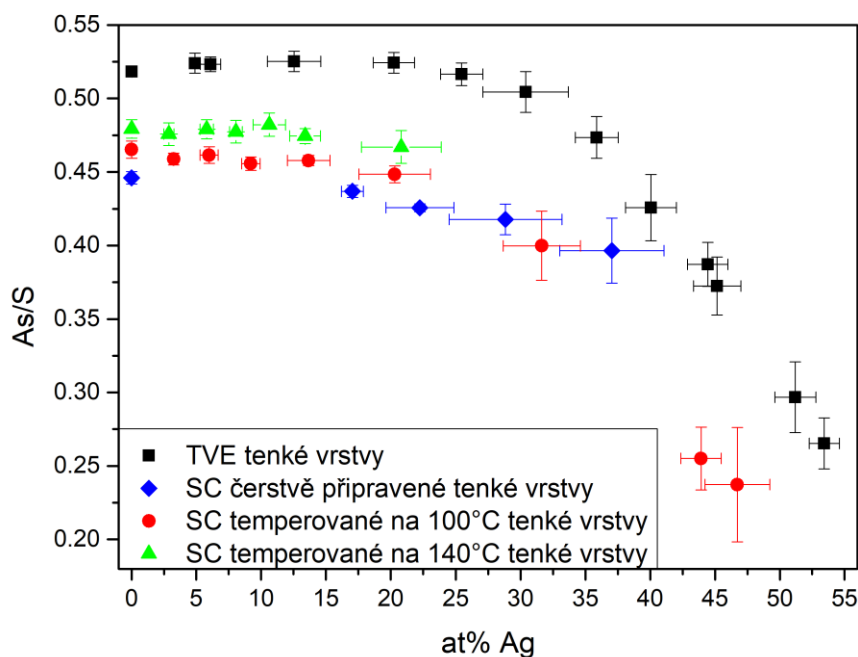
### 3.3.2 Studium vyplavování arsenu ze stříbrem dopovaných tenkých vrstev

Pomocí EDS analýzy byl taktéž studován poměr atomárních procent  $As/S$  v závislosti na koncentraci stříbra obsaženého v tenké vrstvě viz Obr. 3.19. Tento poměr v případě složení  $As_{33}S_{67}$  by měl odpovídat hodnotě 0,493 (33/67).

V prvé řadě byl poměr  $As/S$  studován na objemovém výchozím skle, v jehož případě odpovídá hodnotě **0,495**. Přesné hodnoty složení výchozího objemového materiálu a všech připravených tenkých vrstev jsou uvedeny v příloze F *Složení objemového skla a připravených tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$  dopovaných stříbrem*. V případě VTE tenkých vrstev je poměr  $As/S$  posunut k vyšší hodnotě (Obr. 3.19), což odpovídá lehkému ochuzení složení tenké vrstvy o síru. V případě SC tenkých vrstev je patrný posun poměru  $As/S$  k menším hodnotám, což odpovídá ochuzení složení tenkých vrstev o arsen. S rostoucí teplotou temperace se hodnota poměru  $As/S$  blíží k hodnotě odpovídající poměru  $As/S$  v případě objemového výchozího skla. Toto chování bylo již dříve pozorováno a je vysvětleno v [74].

Na Obr. 3.19 je patrný pokles hodnot  $As/S$  s rostoucím obsahem stříbra ve struktuře tenké vrstvy. Tento pokles je pozorovatelný jak u VTE tenkých vrstev, tak i u všech

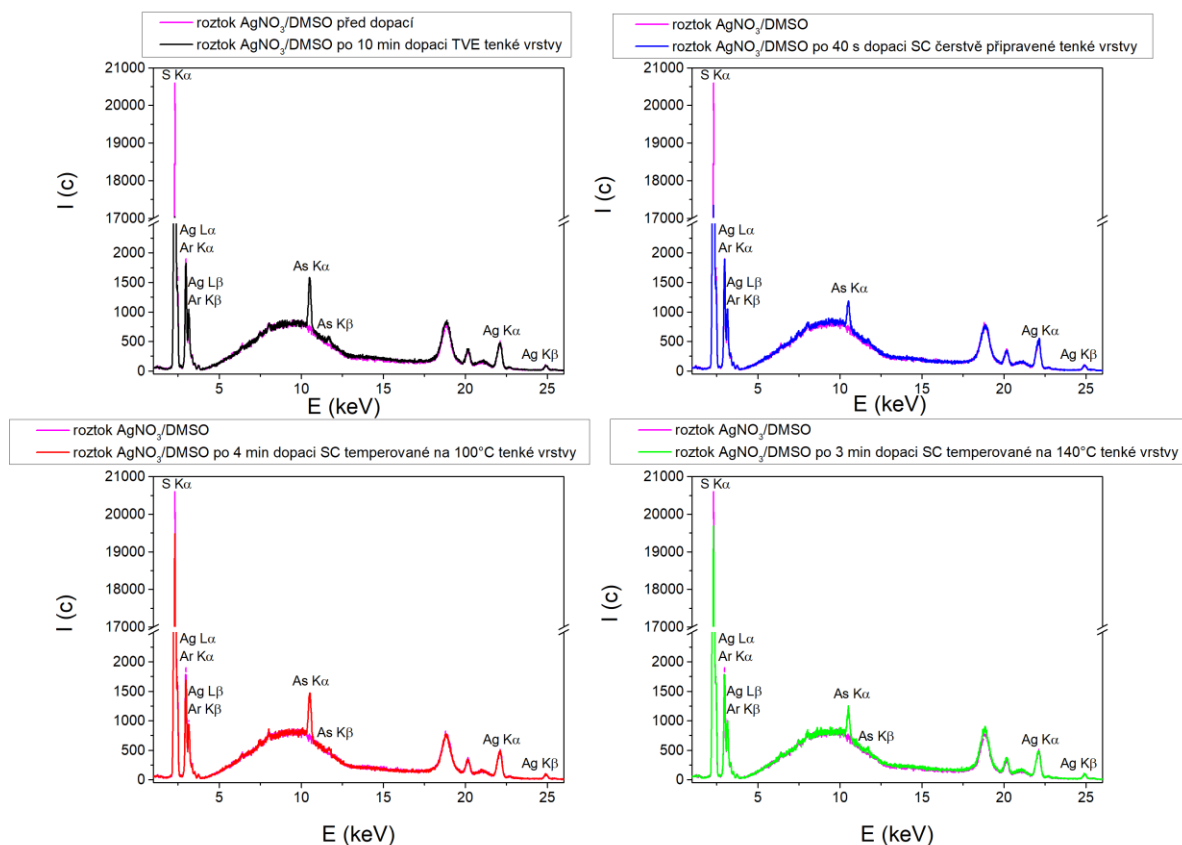
studovaných SC tenkých vrstev. Dá se tedy vyvodit, že změna hodnoty As/S není závislá na způsobu přípravy tenké vrstvy. Taktéž je z Obr. 3.19 možné pozorovat, že pokles poměru As/S začíná u všech studovaných tenkých vrstev při podobné hodnotě koncentrace stříbra, a to ~20 at%. Tedy se dá předpokládat, že změna poměru As/S je závislá na koncentraci stříbra v tenké vrstvě. Jak bude dále diskutováno, k vyplavování arsenu z tenké vrstvy dochází již při nízkých koncentracích stříbra. Tato změna koncentrace arsenu v tenké vrstvě je nejspíše tak malá, že je pod detekčním limitem EDS analýzy.



Obr. 3.19: Závislost poměru As/S na koncentraci stříbra ve studovaných tenkých vrstvách. Studované tenké vrstvy jsou uvedeny v legendě.

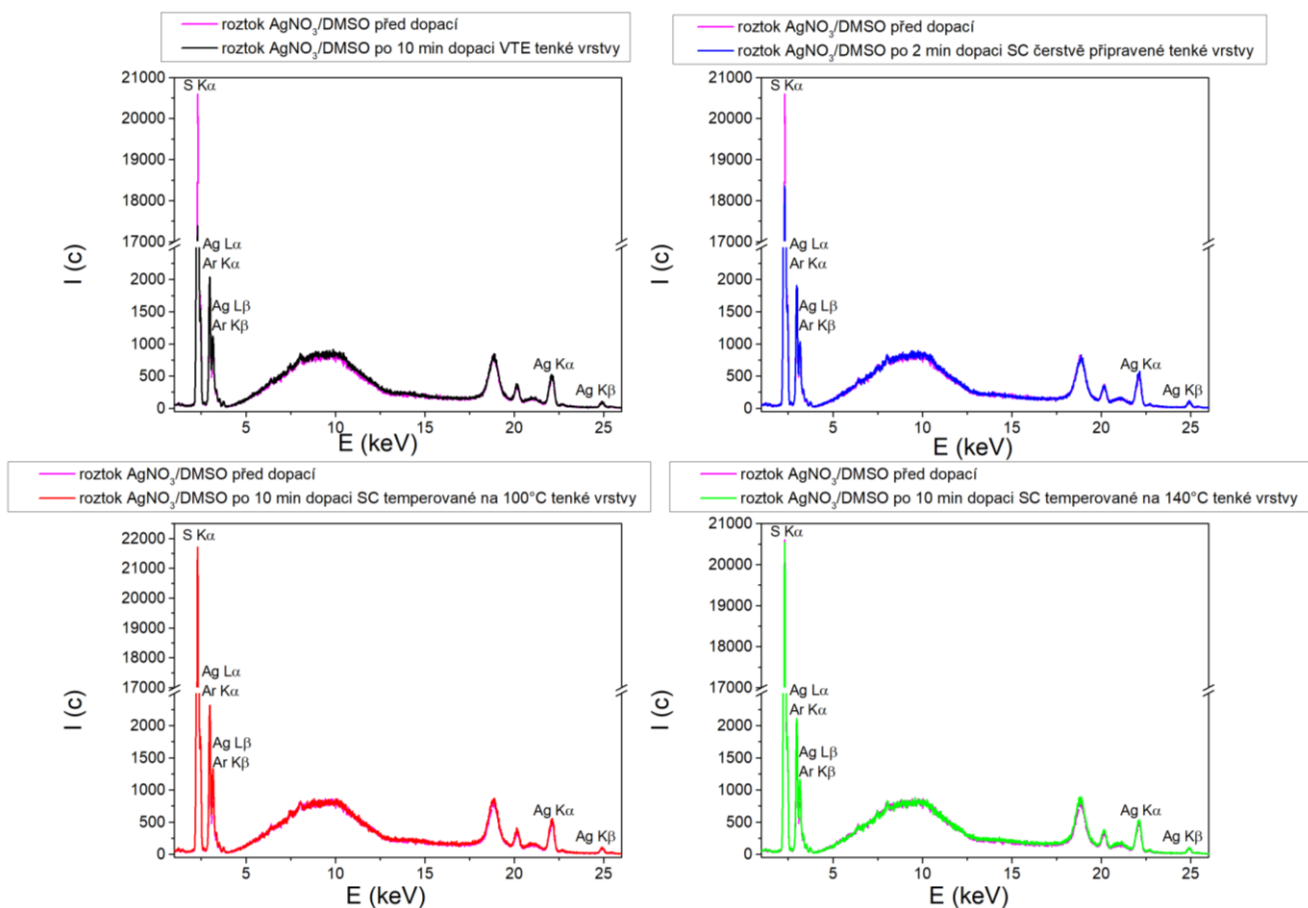
Jelikož dopace tenkých vrstev byla prováděna z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$ , dá se předpokládat, že případně vyplavený arsen, o který byly ochuzeny tenké vrstvy, se nachází v dopačném roztoku. Z tohoto důvodu byly studovány roztoky využitě pro dopaci tenkých vrstev pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF). V Obr. 3.20 jsou zobrazeny XRF spektra roztoků  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  po dopaci tenkých vrstev po nejdelší studované dobu (viz Tab. 3.4), tedy při nejvyšší studované koncentraci stříbra v tenkých vrstvách. Tato spektra jsou vždy vztažena ke spektru roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  před dopací. Na všech spektrech roztoků  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  po dopaci tenkých vrstev můžeme pozorovat dobře vyvinutou As  $K\alpha$  linii. Dalším zajímavým faktem pozorovatelným z Obr. 3.20 je, že intenzita Ag  $K\alpha$  linie roztoků

AgNO<sub>3</sub>/DMSO před a po dopaci tenkých vrstev As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> se téměř nemění. Dá se tedy předpokládat, že nebude docházet k ovlivnění kinetiky dopace ochuzováním roztoku o Ag<sup>+</sup> ionty na rozhraní roztok/tenká vrstva.



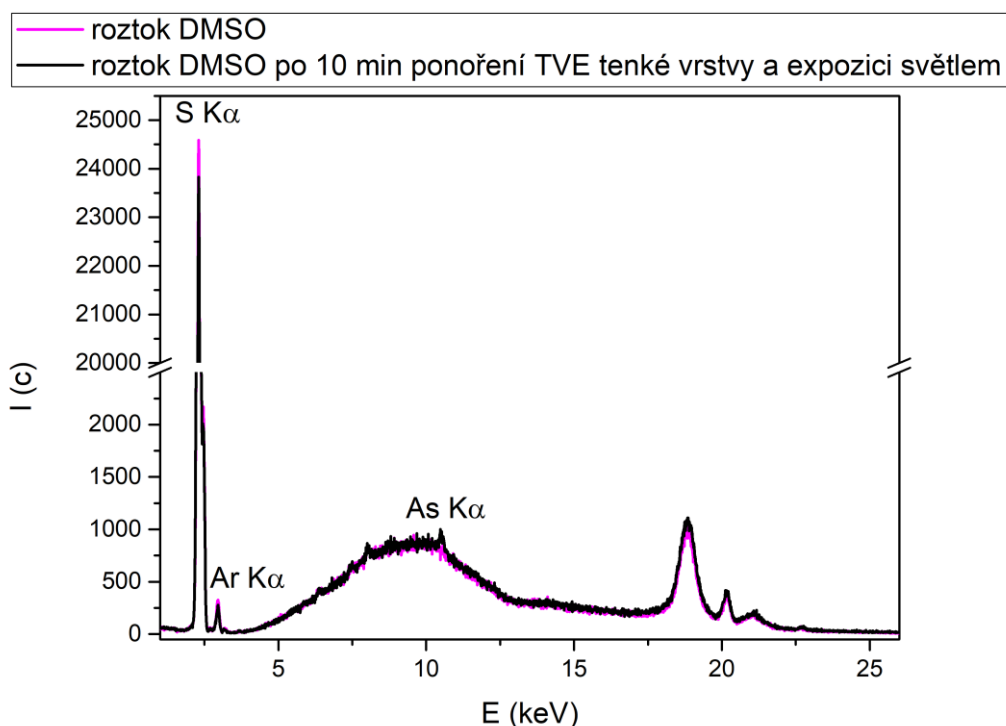
Obr. 3.20: XRF spektra roztoků AgNO<sub>3</sub>/DMSO po fotoasistované dopaci tenkých vrstev As<sub>33</sub>S<sub>67</sub>. Dopované tenké vrstvy jsou popsány v legendě.

Pro potvrzení hypotézy, že změna poměru As/S je způsobená fotoasistovaným nárůstem koncentrace stříbra v tenkých vrstvách, byly provedeny další dva experimenty. První experiment, jenž měl prokázat, že změna poměru As/S není způsobena samovolným vyplavováním arsenu do roztoku AgNO<sub>3</sub>/DMSO, byl proveden na všech studovaných tenkých vrstvách. V rámci tohoto experimentu byly studovány dopační roztoky AgNO<sub>3</sub>/DMSO po samovolné dopaci ve tmě viz Obr. 3.21. Na uvedených spektrech nejsou patrné As K $\alpha$  linie. Můžeme tedy tvrdit, že změna poměru As/S není závislá na době ponoření tenké vrstvy do roztoku AgNO<sub>3</sub>/DMSO.



Obr. 3.21: XRF spektra roztoků  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  po samovolné dopaci tenkých vrstev  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  ve tmě. Studované tenké vrstvy jsou popsány v legendě.

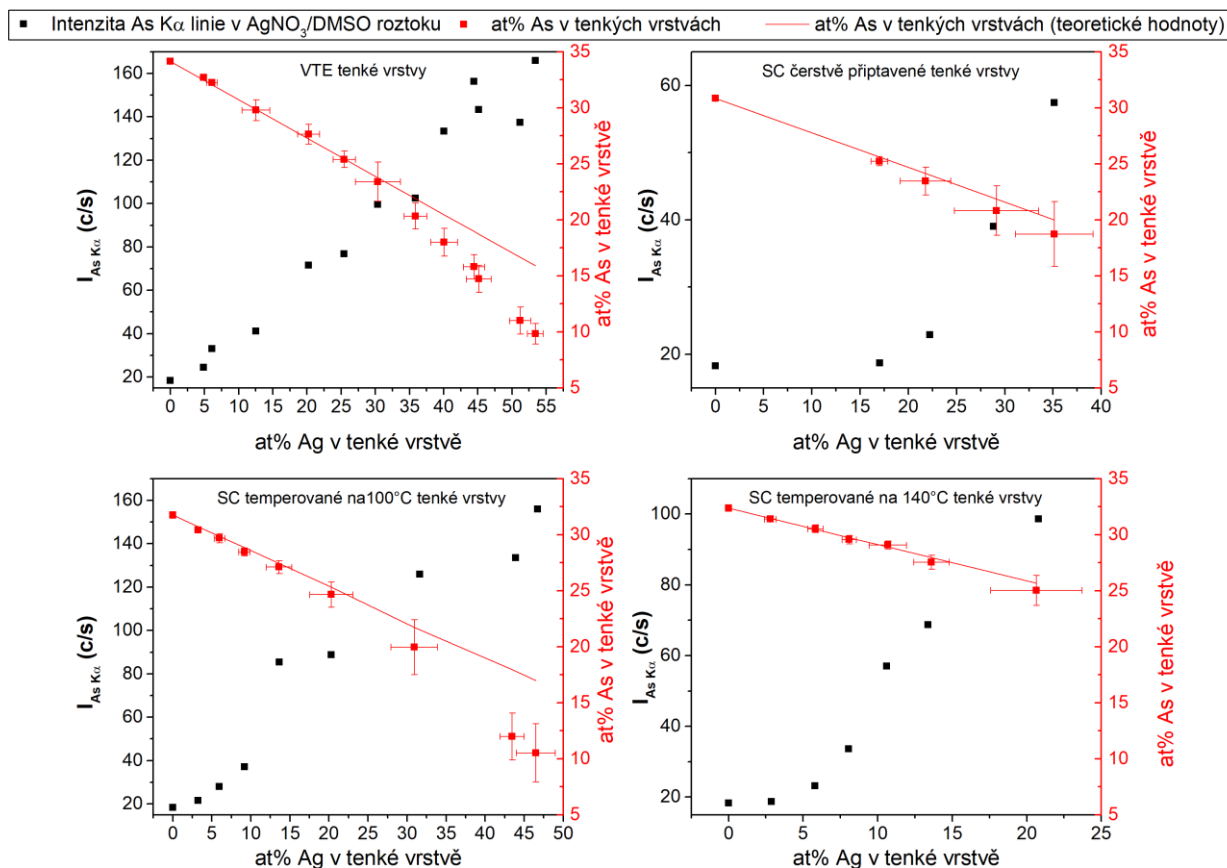
Druhý experiment byl proveden za účelem studia vlivu iluminace během procesu dopace na vyplavování arsenu z dopovaných tenkých vrstev v použitém rozpouštědle (DMSO). Během tohoto experimentu byla VTE tenká vrstva  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  ponořena do čistého DMSO a následně exponována po dobu 10 minut. XRF spektrum roztoku DMSO po tomto procesu je zobrazeno na Obr. 3.22. Můžeme zde pozorovat slabý pás odpovídající  $\text{As } K\alpha$  linii. Dá se tedy předpokládat, že světelná expozice má za následek vyplavení arsenu do DMSO. Porovnáme-li však intenzitu tohoto pásu s intenzitami, kterých dosahujeme v případě dopace  $\text{Ag}^+$  ionty z roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$ , můžeme říci, že vliv světelné expozice je téměř zanedbatelný.



Obr. 3.22: XRF spektrum roztoku DMSO po 10 minutovém ponoření VTE tenké vrstvy a expozici světlem a referenční XRF spektrum čistého DMSO.

Na základě výše uvedených experimentů dokazujících, že změna poměru As/S je závislá na obsahu stříbra v dopovaných tenkých vrstvách  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ , byly dále studovány všechny roztoky  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  po fotoasistované dopaci. Na Obr. 3.23 jsou uvedeny závislosti intenzity píku As K $\alpha$  v roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  po fotoasistované dopaci na koncentraci stříbra v dopovaných tenkých vrstvách  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ . Na pravé ose grafů uvedených v Obr. 3.23 je vynesena závislost koncentrace arsenu na koncentraci stříbra v dopovaných tenkých vrstvách. Čarou je zde vynesena teoretická koncentrace arsenu na stříbre v tenkých vrstvách dle vzorce  $\text{Ag}_x\text{As}_{33*(1-x/100)}\text{S}_{67*(1-x/100)}$ . Je patrné, že zatímco v případě arsenu v tenkých vrstvách se jeho koncentrace snižuje až od koncentrace stříbra ~20 at%, tak v případě roztoku  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  je intenzita As K $\alpha$  linie měřitelná téměř již od začátku dopace a roste s rostoucí koncentrací stříbra v tenkých vrstvách. Tyto rozdíly mohou být částečně způsobeny vyšší citlivostí XRF analýzy, která je schopná analyzovat již ppm jednotky těžkých kovů na rozdíl od SEM/EDS, analýzy jejíž detekční limity jsou desetiny atomárního procenta.



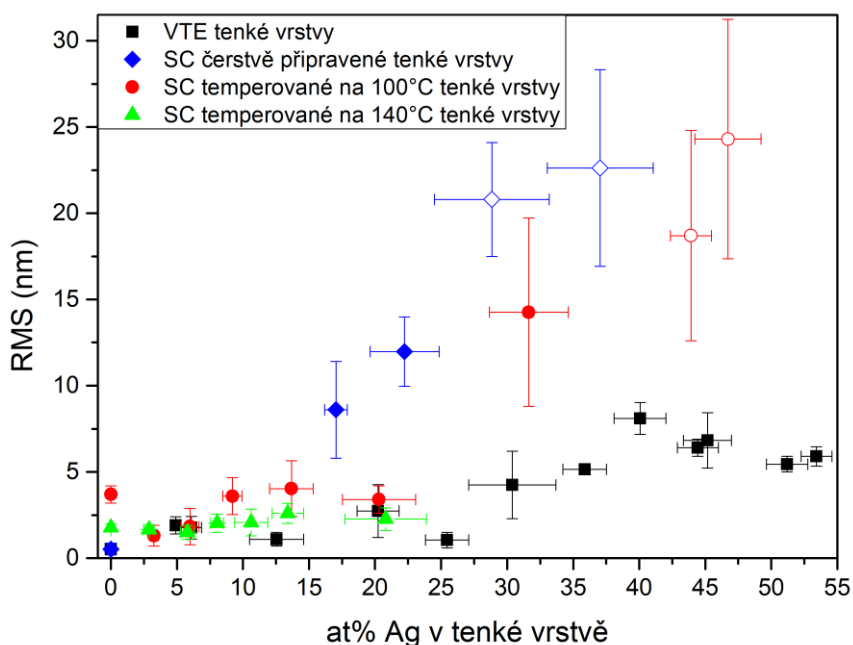


Obr. 3.23: Závislost intenzity As K $\alpha$  linie v roztoku AgNO<sub>3</sub>/DMSO levá osa. A koncentrace arsenu v tenkých vrstvách na koncentraci stříbra v tenkých vrstvách pravá osa. Označení studovaných tenkých vrstev je uvedeno v záhlaví jednotlivých grafů.

Naměřená data potvrzují správnost výše uvedené hypotézy o spojitosti fotoasistovaného nárůstu koncentrace stříbra v tenkých vrstvách s ochuzováním složení tenkých vrstev o arsen. Dá se předpokládat, že během dopace Ag<sup>+</sup> ionty dochází k vyplavování na arsen bohatých strukturálních jednotek. Toto vyplavování je nejspíše spojeno se strukturálními změnami, ke kterým dochází během procesu zabudovávání stříbra do struktury tenké vrstvy. Podle článků [83, 84] dochází vlivem dopace stříbrem k tvorbě klecovitých strukturálních jednotek As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. Jelikož tyto strukturální jednotky nejsou přímo spojeny s polymerní matricí chalkogenidové tenké vrstvy, dá se předpokládat, že může dojít k jejich fotoasistovanému vyplavení z tenké vrstvy do roztoku AgNO<sub>3</sub>/DMSO. Tato hypotéza by taktéž vysvětlovala slabou As K $\alpha$  linii přítomnou ve spektru DMSO po ponoření VTE tenké vrstvy a následné expozici halogenovou lampou. Jak je zjevné z Obr. 3.7 ve struktuře VTE tenké vrstvy je klecovitá strukturální jednotka As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> přítomná. Taktéž na to, že proces vyplavování je fotoasistovaný, se dá soudit

z absence As  $K\alpha$  linie ve spektrech roztoků  $\text{AgNO}_3/\text{DMSO}$  po samovolné dopaci tenkých vrstev ve tmě (Obr. 3.21).

Správnost navržené hypotézy o vyplavování na arsen bohatých strukturálních jednotek byla taktéž potvrzena SEM (příloha G) a AFM analýzami. Výsledky AFM analýzy jsou uvedeny na Obr. 3.24 ve formě závislosti hodnot hrubosti tenké vrstvy (RMS) na koncentraci stříbra v tenkých vrstvách. K nejvyššímu nárůstu hrubosti dochází u SC tenkých vrstev temperovaných na 65 a 100 °C. Tato skutečnost může být spojena se specifickou strukturou SC tenkých vrstev, jež byla studována v kapitole 3.1.3. K nárůstu hrubosti dochází i v případě VTE tenkých vrstev, avšak pozorovaný nárůst není tak dramatický. Toto rozdílné chování VTE tenkých vrstev a SC tenkých vrstev se dá vysvětlit následovně. Dle Obr. 3.17 se prudký nárůst hrubosti nalézá v koncentračním rozsahu, kdy u tenkých vrstev připravených metodou SC dochází k prudké změně hodnoty  $\Delta\alpha$ . K této prudké změně hodnot  $\Delta\alpha$  však v případě vakuově napařených tenkých vrstev nedochází. A proto je možné, že výraznější nárůst hrubosti v případě SC tenkých vrstev je spojen s jiným mechanismem dopace v daném koncentračním rozsahu stříbra obsaženého v tenkých vrstvách. Stejně tak může být vyšší nárůst hrubosti způsoben vyšším množstvím strukturálních jednotek  $\text{As}_4\text{S}_4$  (Obr. 3.7). Nárůst hrubosti je taktéž dobře pozorovatelný na SEM snímcích v příloze G *SEM snímky (20x20  $\mu\text{m}$ ) tenkých vrstev před dopací a po maximální dopaci stříbrem.*



Obr. 3.24: Závislost hrubosti studovaných tenkých vrstev  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  dopovaných stříbrem na koncentraci stříbra ve vrstvách. Prázdné body odpovídají složením tenkých vrstev, které nedosahují optické kvality.

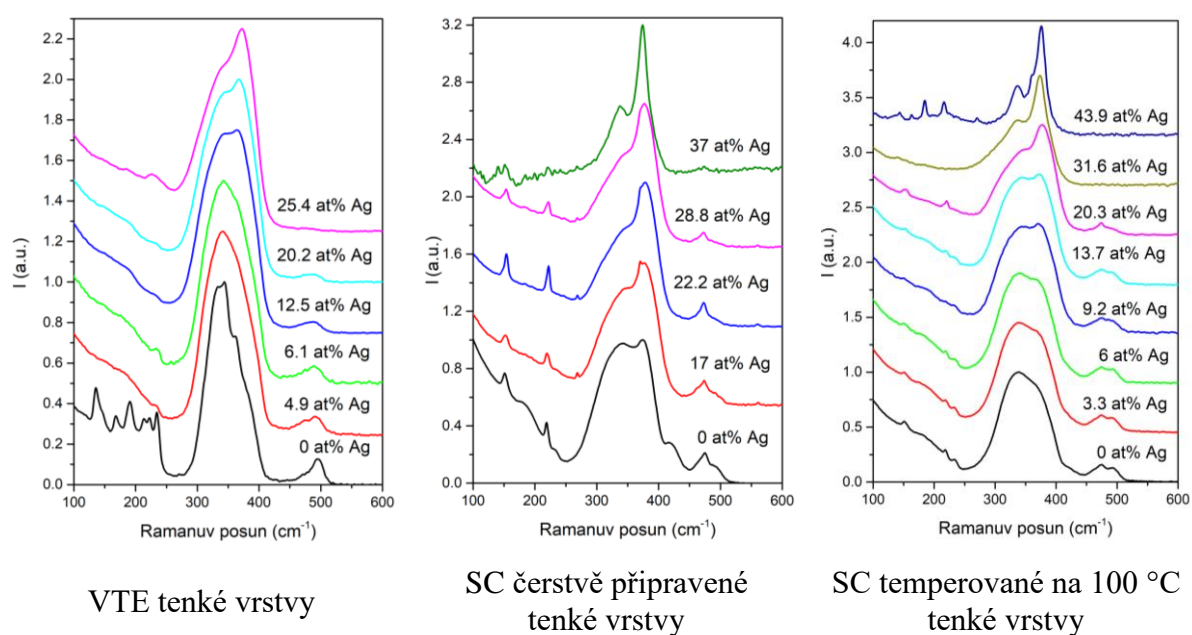
### 3.3.3 Studium struktury stříbrem dopovaných tenkých vrstev

Změna struktury v závislosti na koncentraci stříbra v tenkých vrstvách byla studována za pomoci Ramanovy spektroskopie. Struktura výchozích tenkých vrstev, tedy SC čerstvě připravených tenkých vrstev, SC temperovaných tenkých vrstev a VTE tenkých vrstev, byla studována v kapitole 3.1.3, a proto zde budou uvedeny jenom výsledky studia změny struktury vyvolané zabudováváním stříbra tenké do vrstvy viz Obr 3.25. SC tenké vrstvy temperované na 140 °C nebyly Ramanovou spektroskopií studovány vlivem přítomnosti vysokého luminiscenčního pozadí. Z důvodu hřátí vzorků během měření nebyly studovány ani VTE vzorky s koncentrací stříbra vyšší než 25,4 at% stříbra a SC tenké vrstvy temperované na 100 °C s koncentrací stříbra vyšší než 43,9 at% stříbra. Hřátí bylo způsobeno vysokým obsahem kovu v tenkých vrstvách.

S nárůstem koncentrace stříbra v tenkých vrstvách můžeme pozorovat růst intenzity pásu při  $369\text{ cm}^{-1}$ , který je spjatý s můstkovým stříbrem -S-Ag-S-, které spojuje strukturální jednotky  $\text{AsS}_{3/2}$  a se strukturálními jednotkami  $\text{AgS}_3$  [78, 83, 85]. V kapitole 3.1.3 je tento pás taktéž přiřazen strukturálním jednotkám  $\text{As}_4\text{S}_4$ . Jelikož formování uzavřených strukturálních

jednotek  $\text{As}_4\text{S}_4$  ve vrstvách dopovaných stříbrem bylo pozorováno v [83, 84], dá se předpokládat, že nárůst intenzity pásu  $369\text{ cm}^{-1}$  je spjat s tvorbou všech zmíněných strukturálních jednotek a vazeb. V případě všech studovaných tenkých vrstev můžeme pozorovat pokles intenzity pásu  $475\text{ cm}^{-1}$  (kruhy  $\text{S}_8$ ) a  $495\text{ cm}^{-1}$  (řetězce S-S) viz Obr. 3.25. Tento pokles lze vysvětlit reakcí stříbrných iontů s volnou sírou, ke které dochází v první fázi dopace tenkých vrstev  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ . Je dobře pozorovatelné z Obr. 3.25, že nejdříve dochází k poklesu pásu při  $495\text{ cm}^{-1}$  a teprve poté k poklesu pásu při  $475\text{ cm}^{-1}$ . Dá se tedy předpokládat, že pro reakci stříbra se sírou je preferenčně využita síra vázaná ve formě řetězců.

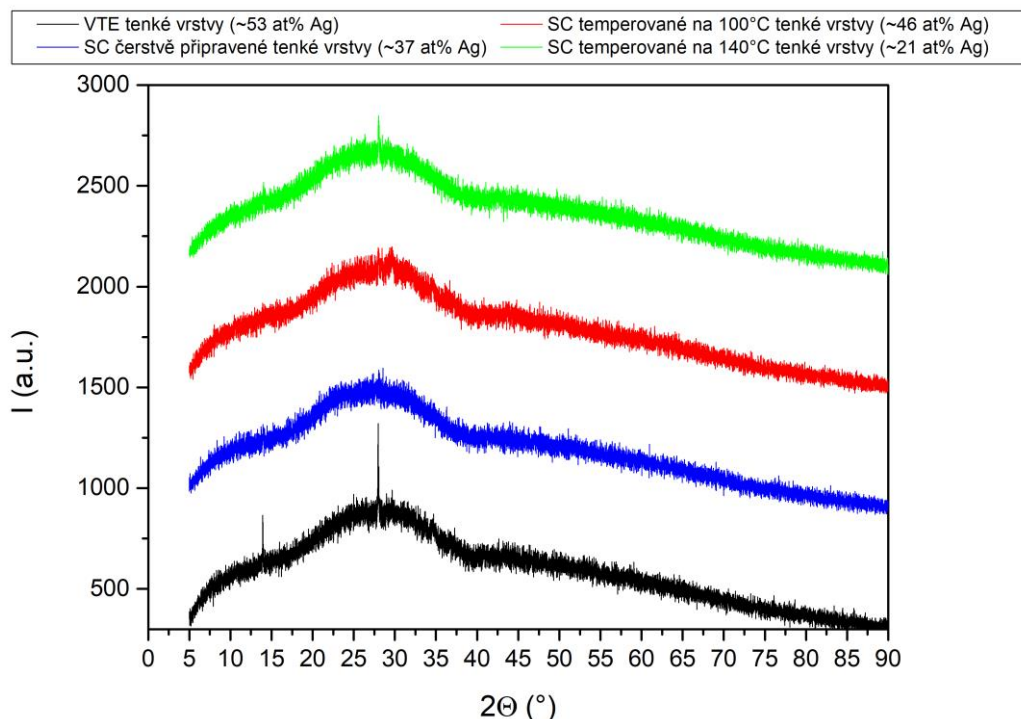
V případě SC tenkých vrstev je jasně patrný prudký pokles intenzity pásu při  $415\text{ cm}^{-1}$ , který náleží AAAS solím. Dá se tedy předpokládat, že dopace  $\text{Ag}^+$  ionty má za následek jejich dekompozici a vznik Ag-S vazby. Pokud je tento předpoklad pravdivý, jedná se o důkaz podporující dříve uvedenou hypotézu na straně 74. Tato hypotéza tvrdí, že organické sloučeniny přítomné v SC tenkých vrstvách urychlují kinetiku fotoasistované dopace  $\text{Ag}^+$  ionty, jak je patrné na Obr 3.17.



Obr. 3.25: Ramanova spektra tenkých vrstev  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  připravených různými způsoby dopovaných stříbrem. Složení tenkých vrstev viz legenda.

Pro potvrzení amorfni struktury i u tenkých vrstev s nejvyšším obsahem stříbra byla studována struktura pomocí metody rentgenové difrakce (XRD). Z Obr. 3.26 je patrné, že i tenké vrstvy s nejvyšší koncentrací stříbra si zachovávají amorfni charakter. Pozorované píky na studovaných spektrech ležící při  $13,852^\circ$  a  $27,912^\circ$  je možné přiřadit kubické modifikaci

oxidu arsenitého  $\text{As}_4\text{O}_6$  [86]. Přítomnost  $\text{As}_4\text{O}_6$  je možné vysvětlit parciální oxidací tenkých vrstev. V případě VTE tenkých vrstev je parciální oxidace nejspíše způsobena prodlevou mezi přípravou tenkých vrstev a měřením XRD. V případě SC tenkých vrstev temperovaných na  $140^\circ\text{C}$  mohlo dojít k parciální oxidaci během temperace tenkých vrstev. Je pravděpodobné, že v temperanční cele zůstalo malé množství kyslíku, a tedy došlo k parciální oxidaci tenkých vrstev, jež jsou přirozeně citlivé na povrchovou oxidaci [5]. Nízká koncentrace kyslíku v tenkých vrstvách byla pozorována i metodou EDS, jejíž výsledky jsou uvedeny v příloze F.



Obr. 3.26: XRD spektra tenkých vrstev  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  dopovaných stříbrem.

Obsah stříbra v tenkých vrstvách je uveden v legendě.

### 3.3.4 Studium optických parametrů stříbrem dopovaných tenkých vrstev

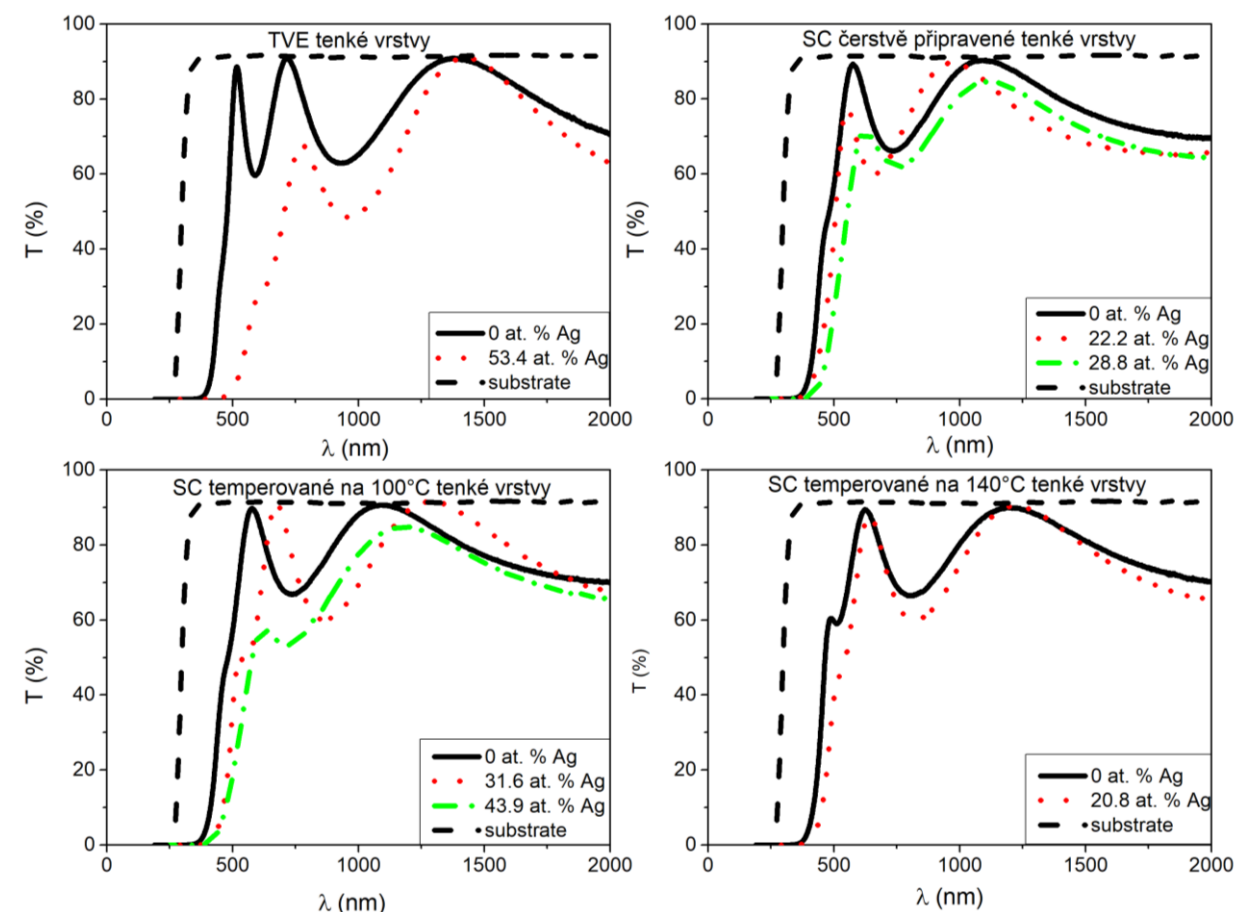
Jak již bylo uvedeno v úvodu kapitoly Výsledky a diskuze, chalkogenidové tenké vrstvy složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  byly dopovány stříbrem za účelem úpravy optických parametrů. Mezi námi studované optické parametry patřily index lomu při aplikačně významné vlnové délce  $1550\text{ nm}$  ( $n_{1550\text{nm}}$ ) a optická šířka zakázaného pásu ( $E_g^{\text{opt}}$ ). Tyto optické parametry byly vyhodnoceny z transmisních spekter postupem uvedeným v kapitole 2.7. Transmisní spektra tenkých vrstev jsou uvedena v příloze H *Transmisní spektra stříbrem dopovaných tenkých vrstev*. Tyto parametry byly studovány pouze na tenkých vrstvách s optickou kvalitou. Přičemž jako opticky kvalitní tenké vrstvy byly brány ty, jejichž hodnoty transmise v interferenčních maximech

dosahovaly hodnot transmise substrátu (Obr. 3.27). Koncentrační rozsahy, v nichž byla zachována optická kvalita jsou uvedeny v Tab. 3.5. Jak bylo uvedeno v kapitole 2.10 všechny vrstvy byly po dopaci  $\text{Ag}^+$  ionty temperovány na  $140\text{ }^\circ\text{C}$  za účelem odstranění zbytkových organických residuí, které mohly ulpět na povrchu po dopaci.

Tab. 3.5: Koncentrační rozsahy opticky kvalitních tenkých vrstev.

	VTE tenké vrstvy	SC čerstvě připravené tenké vrstvy	SC temperované na $100\text{ }^\circ\text{C}$ tenké vrstvy	SC temperované na $140\text{ }^\circ\text{C}$ tenké vrstvy
at% Ag	0-53,4	0-22,2	0-31,6	0-20,8

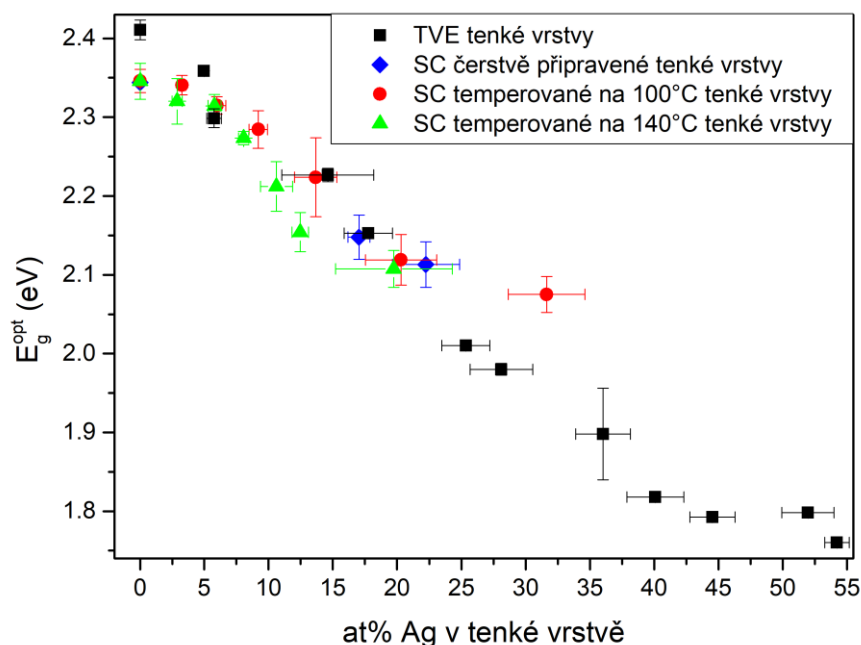
V případě VTE tenkých vrstev a SC tenkých vrstev temperovaných na  $140\text{ }^\circ\text{C}$  byla optická kvalita zachována v celém koncentračním rozsahu připravených dopovaných tenkých vrstev. V případě SC čerstvě připravených tenkých vrstev a SC tenkých vrstev temperovaných na  $100\text{ }^\circ\text{C}$  došlo ke ztrátě optické kvality při vyšších koncentracích stříbra ve vrstvě. Na Obr. 3.27 jsou zobrazeny výchozí tenké vrstvy, tenké vrstvy s maximální koncentrací stříbra, aniž by došlo ke ztrátě optické kvality a první tenké vrstvy v koncentrační řadě, které optickou kvalitu ztratily.



Obr. 3.27: Transmisní spektra tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$  dopovaných stříbrem. SC tenké vrstvy byly připraveny z roztoků skla v BA. Studované tenké vrstvy jsou popsány v záhlavích grafů.

Dá se předpokládat, že ztráta optické kvality je spojena s nárůstem povrchové hrubosti, ke které dochází u SC čerstvě připravených tenkých vrstev a u SC tenkých vrstev temperovaných na  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Hypotéza vysvětlující nárůst hrubosti je diskutována v kapitole 3.3.2 a je založena na vyplavování strukturálních jednotek  $As_4S_4$  a specifické struktúře tenkých vrstev připravených metodou spin-coating.

Optické šířky zakázaných pásů studovaných tenkých vrstev  $E_g^{opt}$  byly vypočteny z průběhu transmisních spekter v oblasti náběhu krátkovlnné absorpční hrany a jejich hodnoty jsou vyneseny v Obr. 3.28. Je patrné, že s rostoucí koncentrací stříbra dochází k výraznému poklesu hodnot  $E_g^{opt}$ , což je v souladu s dříve publikovanými výsledky [85, 87]. Pokles  $E_g^{opt}$  je možné vysvětlit nahrazováním vazeb S-S ( $280\text{ kJ/mol}$ ) a As-S ( $260\text{ kJ/mol}$ ), vazbami energeticky nižšími Ag-S ( $217\text{ kJ/mol}$ ) a As-As ( $200\text{ kJ/mol}$ ) [87]. Nárůst jejich koncentrace byl pozorován při studiu struktury tenkých vrstev v kapitole 3.3.3.



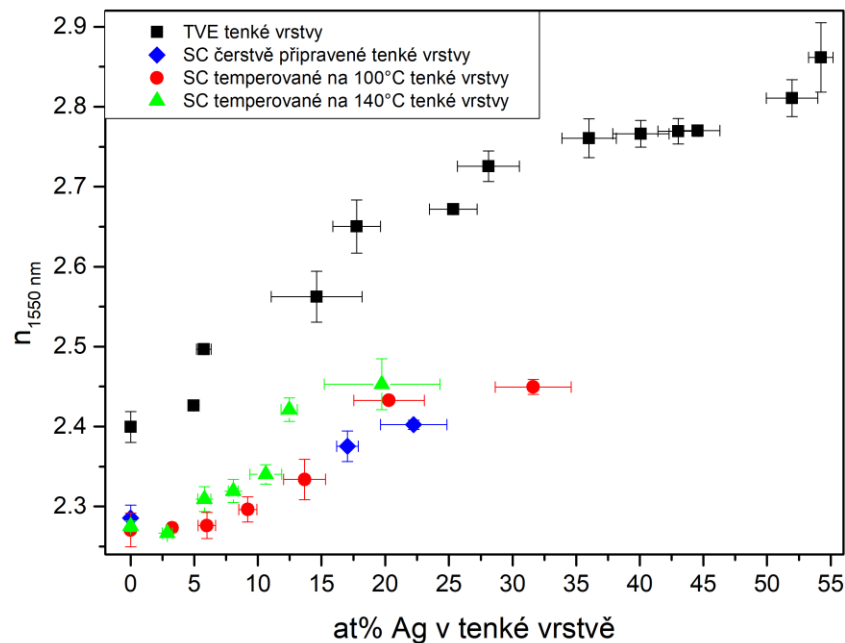
Obr. 3.28: Závislosti optických šířek zakázaného pásu studovaných tenkých vrstev na obsahu stříbra. Studované tenké vrstvy jsou popsány v legendě.

Změny indexu lomu jsou uvedeny na Obr. 3.29. V případě tenkých vrstev před dopací  $\text{Ag}^+$  ionty můžeme pozorovat, že VTE tenké vrstvy mají vyšší index lomu než SC tenké vrstvy. Tento fakt je známý a komentovaný v mnoha publikacích např. [88, 89]. Nižší index lomu SC tenkých vrstev je způsoben přítomností zbytkových organických residuí v tenké vrstvě a rozdíly ve struktuře způsobenými rozdílnou metodou přípravy tenkých vrstev, jak je uvedeno v [88] tento jev byl také pozorován v kapitole 3.2.2 této disertační práce. V případě SC tenkých vrstev je zřejmé, že jsou hodnoty indexu lomu před dopací téměř totožné. To je ovlivněno tím, že před měřeními optických vlastností byly všechny tenké vrstvy temperovány na 140 °C, (kapitole 2.10). Tím u SC tenkých vrstev došlo k sjednocení množství organických residuí uvnitř tenké vrstvy a ke stejným strukturálním změnám.

S rostoucí koncentrací stříbra v tenkých vrstvách roste i index lomu (Obr. 3.29). Nárůst indexu lomu je způsoben zaváděním těžšího atomu do matrice tenké vrstvy, čímž roste polarizovatelnost a optická hustota materiálu [87]. K nárůstu indexu lomu dochází jak v případě VTE tenkých vrstev, tak i v případě SC tenkých vrstev. Vzhledem k teplotě na 140 °C (viz úvod kapitoly) lze předpokládat, že výsledný index lomu SC tenkých vrstev při stejné koncentraci stříbra bude stejný. Jak je ale viditelné na Obr 3.29 toto očekávání nebylo



naplněno. Index lomu SC tenkých vrstev (při stejné koncentraci stříbra) roste s teplotou temperace tenkých vrstev před dopací. Možným vysvětlením tohoto faktu je, že během dopace dochází k zachycení části organických residuů uvnitř vrstvy. Během následné temperace tato zachycená organická residua není možné odstranit z vrstvy a následkem toho dochází k rozdílu v indexu lomu po dopaci SC tenkých vrstev temperovaných na různé teploty. Vyšší provázanost struktury je pozorovatelná z Ramanových spekter (viz Obr. 3.25), kde s rostoucí koncentrací stříbra je patrná rostoucí intenzita pásu odpovídajícího můstkovému stříbru.



Obr. 3.29: Závislost indexu lomu tenkých vrstev (viz legenda) při 1550 nm na obsahu stříbra.

Jelikož se jedná o úpravu optických parametrů pomocí dopace stříbrnými ionty z roztoku, tak ve spojitosti s metodou spin-coating získáváme metodu pro úpravu optických parametrů bez nutnosti nákladné vakuové techniky. Navíc je možné tuto metodiku dopace využít pro úpravu optických parametrů již zhotovených optických prvků.

## 4 Závěr

V předkládané disertační práci byla studována možnost strukturování chalkogenidových tenkých vrstev složení  $As_{33}S_{67}$  metodou hot embossing. Druhým cílem této disertační práce byla úprava optických vlastností těchto chalkogenidových tenkých vrstev, a to substitucí síry selenem a dopací stříbrnými ionty.

Složení  $As_{33}S_{67}$  bylo zvoleno jakožto dobře rozpustné chalkogenidové sklo v různých organických aminech a vzhledem k dobře popsanému mechanismu rozpouštění v literatuře. Taktéž na tenkých vrstvách tohoto složení byla již dříve rozsáhle studována možnost dopace stříbrem. Znalost mechanismu rozpouštění a tedy i struktury vzniklých tenkých vrstev byla důležitým faktorem při vysvětlování studovaných mechanismů, a to jak mechanismu strukturování za pomoci metody hot embossing, tak mechanismu dopace stříbrnými ionty z roztoku.

V první části této disertační práce byla studována možnost strukturování chalkogenidových tenkých vrstev složení  $As_{33}S_{67}$ . Tenké vrstvy byly připraveny metodou vakuového napařování a metodou spin-coating. V případě metody spin-coating byla zvolena různě těkavá rozpouštědla, a to n-propylamin, n-butylamin, n-hexylamin a etylendiamin.

V případě tenkých vrstev připravených vakuovým napařováním bylo zjištěno, že teplota strukturování je blízká teplotě  $1,2T_g$ , tedy teplotě potřebné pro embossing dle empirického pravidla známého z literatury. U chalkogenidových tenkých vrstev složení  $As_{33}S_{67}$  připravených metodou spin-coating bylo zjištěno, že teplota strukturování je nižší než v případě vakuově napařených tenkých vrstev. Čerstvě připravené tenké vrstvy metodou spin-coating lze strukturovat dokonce při teplotě nižší, než je teplota  $T_g$ . Zároveň je možné konstatovat, že teplota strukturování roste s teplotou stabilizace čerstvě připravených tenkých vrstev. Výjimku z této řady představují tenké vrstvy připravené z roztoku etylendiaminu. Ty na rozdíl od tenkých vrstev připravených z primárních aminů vyžadují nejvyšší teplotu strukturování metodou hot embossing. V případě tenkých vrstev připravených z roztoků primárních aminů temperovaných na  $140\text{ °C}$  je teplota nutná pro strukturování téměř identická. Z čehož vyplývá, že vlivem temperace došlo k sjednocení struktury tenkých vrstev připravených z primárních aminů a tedy teplota strukturování nezávisí u vzorků s touto teplotní historií na volbě použitého primárního aminu. V případě tenkých vrstev připravených z roztoku etylendiaminu, jež byly temperovány na teplotu  $180\text{ °C}$  (teplota nutná pro minimalizaci množství organických residuí),

je teplota strukturování ze všech vrstev připravených metodou spin-coating nejvyšší. I přesto je teplota strukturování stále nižší než teplota strukturování vakuově napařených tenkých vrstev.

Rozdílné teploty strukturování metodou hot embossing byly vysvětleny rozdíly ve struktuře tenkých vrstev připravených metodou spin-coating a metodou vakuového napařování. V případě vakuově napařených tenkých vrstev je struktura tvořena převážně polymerními řetězci na bázi strukturální jednotky  $\text{AsS}_{3/2}$  a minoritně klecovitými strukturálními jednotky  $\text{As}_4\text{S}_4$  a řetězci síry. Oproti tomu struktura čerstvě připravených tenkých vrstev připravených metodou spin-coating se skládá z organických alkylamonium arsen sulfidických solí, které uzavírají nanočástice původního objemového skla a velkého množství strukturálních jednotek  $\text{As}_4\text{S}_4$  a  $\text{S}_8$ . Během ohřevu tenkých vrstev dochází k rozkladu zmíněných solí a  $\text{As}_4\text{S}_4$  a  $\text{S}_8$  strukturálních jednotek. Tyto změny jsou záhy následovány polymerizací tenké vrstvy za vzniku polymerní struktury tvořené strukturálními jednotkami  $\text{AsS}_{3/2}$ . Složení se tedy blíží struktuře původního objemového skla, a tedy i roste teplota strukturování metodou hot embossing.

Pro přípravu struktury metodou hot embossing je třeba nárůst hodnot viskózního toku. Tento nárůst je spojen s přeuspořádáním struktury tenké vrstvy. V případě vakuově napařených tenkých vrstev je toto přeuspořádání spojeno s rozpadem klecovitých struktur  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{S}_8$  a  $\text{S}_n$  řetězců a jejich polymerizací a s přeuspořádáním polymerních řetězců. Přičemž vlivem toho, že klecovité struktury jsou minoritními složkami struktury vakuově napařené tenké vrstvy, je hodnota viskózního toku primárně závislá na přeuspořádání polymerních řetězců, což je energeticky náročné. Oproti tomu více fragmentovaná struktura tenkých vrstev připravených metodou spin-coating umožňuje nárůst viskózního toku během procesu polymerizace tenké vrstvy. To je nejspíše důvodem, proč lze strukturovat čerstvě připravené tenké vrstvy i pod teplotou  $T_g$ . Jelikož teplota stabilizace byla vždy zvolena o  $\sim 15$  °C nižší, než je teplota varu použitého aminu, roste teplota potřebná pro stabilizaci s délkou řetězce primárního aminu. S rostoucí teplotou stabilizace klesá množství alkylamonium arsen sulfidických solí ve struktuře tenké vrstvy. Stejně tak klesá množství uzavřených strukturálních jednotek  $\text{As}_4\text{S}_4$  a  $\text{S}_8$ . Je tedy logické, že s rostoucí teplotou stabilizace a tedy i s rostoucím stupněm polymerizace roste teplota nutná pro strukturování metodou hot embossing. Výjimku z této řady tvoří tenké vrstvy připravené z roztoku etylendiaminu, tento rozdíl se dá nejspíše vysvětlit rozdílným mechanismem rozpouštění výchozího objemového materiálu, a tedy i strukturou připravených tenkých vrstev.

V druhé části disertační práce byl studován vliv nahrazování síry selenem v tenkých vrstvách  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  na změnu vlastností připravených tenkých vrstev, a to konkrétně vliv na teplotu strukturování metodou hot embossing a na změnu optických parametrů. Byly studovány tenké vrstvy následujících složení  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$ ,  $\text{As}_{33}\text{S}_{50,25}\text{Se}_{16,75}$ ,  $\text{As}_{33}\text{S}_{33,5}\text{Se}_{33,5}$ ,  $\text{As}_{33}\text{S}_{16,75}\text{Se}_{50,25}$ ,  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$ . Bylo zjištěno, že je možné připravovat tenké vrstvy požadovaného složení smícháním dvou výchozích roztoků  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  a  $\text{As}_{33}\text{Se}_{67}$  v etylendiaminu a výsledné tenké vrstvy mají stejné vlastnosti jako tenké vrstvy připravené rozpuštěním výchozího objemového materiálu o požadovaném složení.

Vlivem nahrazování síry selenem dochází ke snižování teploty potřebné pro strukturování tenkých vrstev metodou hot embossing. Opět bylo pozorováno, že čerstvě připravené tenké vrstvy je možno strukturovat při teplotě nižší, než je  $T_g$  chalkogenidového skla daného složení. Bylo pozorováno, že teploty strukturování tenkých vrstev připravených smícháním výchozích roztoků a rozpuštěním objemového skla o stejném složení jsou podobné. Ramanova spektroskopie prokázala, že dochází k reakci výchozích roztoků již po smíchání. Vlivem toho bylo možné strukturovat čerstvě připravené tenké vrstvy o stejném složení při podobné teplotě. Rozdíly v hodnotách teplot nutných pro přípravu mřížky o poloviční hloubce, než je maximálně dosažitelná hloubka nebyly větší než  $\sim 6$  °C.

Dále bylo prokázáno, že nahrazováním síry selenem ve struktuře tenké vrstvy je možné řídit optické parametry tenkých vrstev v následujících intervalech. V případě šířky zakázaného pásu v intervalu  $1,59(\text{As}_{33}\text{Se}_{67}) - 2,22(\text{As}_{33}\text{S}_{67})\text{eV}$  a v případě indexu lomu při 1550 nm v intervalu  $2,38(\text{As}_{33}\text{S}_{67}) - 2,74(\text{As}_{33}\text{Se}_{67})$ .

Poslední část disertační práce se zabývala dopací stříbrnými ionty. Dopace byla prováděna z roztoku dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu. Tato metodika umožňuje úpravu optických parametrů již připravených optických prvků. Pomocí fotoasistované dopace z roztoku, jenž obsahoval stříbrné ionty byly připraveny tenké vrstvy o maximální koncentraci stříbra  $\sim 51$  at% (vakuově napařené tenké vrstvy) a  $\sim 43$  at% (tenké vrstvy připravené metodou spin-coating).

V případě úpravy optických vlastností pomocí dopace stříbrnými ionty z roztoku dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu byly studovány následující vzorky. Vakuově napařené tenké vrstvy  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  a tenké vrstvy připravené metodou spin-coating z roztoku  $\text{As}_{33}\text{S}_{67}$  v n-butylaminu. Vrstvy připravené metodou spin-coating byly temperované na 60, 100 a 140 °C. V případě vakuově napařených tenkých vrstev byla pozorována stejná kinetika

dopace jako v případě rozpouštění termicky napařené vrstvy stříbra. Tedy nejdříve byla pozorována exponenciální část, při které dochází k reakci volné síry se stříbrnými ionty. Poté byla pozorována pomalejší část, která je popisována jako lineární, při které byla kinetika dopace řízena rozdíly v chemických potenciálech dopované a nedopované části tenké vrstvy. V případě tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byl pozorován rozdílný průběh. Během dopace stříbrnými ionty byla u vrstev připravených metodou spin-coating pozorován strmý nárůst rychlosti dopace v průběhu samotného procesu dopace. Tento rozdíl v průběhu dopace vakuově napařených tenkých vrstev a tenkých vrstev připravených metodou spin-coating byl vysvětlen na základě rozdílné struktury.

Na základě studia struktury pomocí Ramanovy spektroskopie bylo pozorováno, že při dopaci stříbrnými ionty dochází k rozkladu alkylamonium arsenických solí, což podporuje hypotézu, že organické soli ve struktuře tenkých vrstev připravených metodou spin-coating urychlují dopaci stříbrnými ionty. Dalším pozorovaným jevem je posun strmého nárůstu rychlosti dopace k pozdějším časům s teplotou temperace tenkých vrstev připravených metodou spin-coating. Pro vysvětlení tohoto posunu byla navržena následující hypotéza. Během temperace tenké vrstvy připravené metodou spin-coating dochází k rozkladu organických solí a odchodu organických residuí, přičemž k tomuto ději dochází výrazněji na povrchu tenké vrstvy. Vlivem toho je povrch více ochuzen o tato residua a taktéž je více tvořen polymerizovanou strukturou se základní strukturální jednotkou  $AsS_{3/2}$ . Tato ochuzená povrchová vrstva se svojí strukturou nejspíše více blíží struktuře vakuově napařené tenké vrstvy a s rostoucí teplotou temperace roste její tloušťka. Navržená hypotéza byla potvrzena experimenty, při nichž byly tenké vrstvy samovolně dopovány ve tmě. Při těchto experimentech se vakuově napařené tenké vrstvy a temperované tenké vrstvy připravené metodou spin-coating chovaly podobně. Oproti tomu čerstvě připravené tenké vrstvy metodou spin-coating vykázaly výraznější změny absorpčního koeficientu. Tato pozorování podporují výše uvedenou hypotézu o vlivu organických residuí a specifické struktury tenké vrstvy připravené metodou spin-coating na kinetiku dopace stříbrnými ionty z roztoku dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu.

EDS analýzou stříbrem dopovaných tenkých vrstev bylo zjištěno, že dochází k úbytku arsenu během procesu dopace stříbrnými ionty z roztoku. Za účelem popisu a vysvětlení tohoto děje byly studovány dopační roztoky XRF analýzou. Tato studie dokázala přítomnost arsenu v roztocích dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu po fotoasistované dopaci tenkých vrstev. V případě studia dopačních roztoků využitých pro dopaci ve tmě přítomnost arsenu nebyla pozorována. Jelikož je v literatuře popsáno, že během dopace stříbrnými ionty dochází ke

vzniku klecovitých strukturálních jednotek  $As_4S_4$ , byla pro vysvětlení ochuzování tenkých vrstev o arsen navržena následující hypotéza. Jelikož klecovité strukturální jednotky  $As_4S_4$  nejsou pevně vázány v tenké vrstvě, je pravděpodobné, že během dopace dochází k jejich vyplavování do dopačního roztoku.

Na základě studia optických parametrů dopovaných tenkých vrstev bylo zjištěno, že je možná jejich úprava v následujících intervalech. V případě vakuově napařených tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$  je možné pomocí dopace stříbrnými ionty upravovat optickou šířku zakázaného pásu v rozmezí  $1,76(As_{33}S_{67})-2,41(Ag_x(As_{33}S_{67})_{100-x})$  eV a hodnotu indexu lomu při 1550 nm v rozmezí hodnot  $2,40(As_{33}S_{67})-2,86(Ag_x(As_{33}S_{67})_{100-x})$ . V případě tenkých vrstev připravených metodou spin coating je možno upravovat optickou šířku zakázaného pásu v rozmezí hodnot  $2,34(As_{33}S_{67})-2,08(Ag_x(As_{33}S_{67})_{100-x})$  eV a taktéž je možno řídit hodnotu indexu lomu při 1550 nm v rozsahu hodnot  $2,28(As_{33}S_{67})-2,45(Ag_x(As_{33}S_{67})_{100-x})$ . Jelikož se jedná o úpravu optických parametrů pomocí dopace stříbrnými ionty z roztoku, tak ve spojitosti s metodou spin-coating získáváme metodu pro úpravu optických parametrů bez nutnosti nákladné vakuové techniky. Navíc je možné tuto metodiku dopace využít pro úpravu optických parametrů již zhotovených optických prvků připravených metodou hot embossing.

V této práci bylo dokázáno, že je možné strukturovat tenké vrstvy připravené metodou spin-coating při nižších teplotách, než odpovídá empirickému pravidlu  $1,2T_g$ . V případě čerstvě připravených tenkých vrstev je tato teplota dokonce nižší, než je teplota  $T_g$ . To přináší možnost přípravy optických prvků se značnou energetickou úsporou. V případě úpravy optických parametrů byly demonstrovány dvě plně roztokové metody, a to směšování dvou roztoků výchozích skel a dopace stříbrnými ionty z roztoku dusičnanu stříbrného v dimethylsulfoxidu. Metoda dopace stříbrnými ionty z roztoku navíc přináší možnost úpravy optických parametrů již hotových optických prvků připravených metodou hot embossing.

V návaznosti na výsledky publikované v této disertační práci se zdá jako vhodné přenést získané poznatky na chalkogenidové tenké vrstvy na bázi germania. Germaniové tenké vrstvy jakožto netoxické materiály vykazují vyšší aplikační potenciál než arsenové tenké vrstvy, a tedy úprava jejich optických parametrů a možnost jejich strukturování je žádoucí.

## 5 Zdroje

1. Borisova Z. *Glassy Semiconductors*. New York : Springer-Verlag, **1981**.
2. Feltz, A.,. *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. New York : VCH Publishers, **1993**.
3. Tanaka, K.; Shimakawa, K., *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*, Springer, New York, **2011**.
4. Mošner, P. *Přednášky předmětu Skelné materiály*. Pardubice : Univerzita Pradubice, **2018**.
5. Adam, J. L.; Zhang, X., *Chalcogenide glasses-preparation, properties and application*, Woodhead Publishing, Padstow, **2014**.
6. Khan, P.; Adarsh, K. V., *Light-Induced Effects in Amorphous Chalcogenide Glasses: Femtosecond to Second*, *Physics*, 3, **2021**, 255-274.
7. Vlcek, M.; Jain, H., *Nanostructuring of chalcogenide glasses using electron beam lithography*, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 6, **2006**, 2108-2111.
8. El-Hagary, M.; Emam-Ismail, M.; Shaaban, E. R.; El-Taher, A., *Effect of g-irradiation exposure on optical properties of chalcogenide glasses  $Se_{70}S_{30-x}Sb_x$  thin films*, *Radiat. Phys. Chem.*, 81, **2012**, 1572-1577.
9. Janicek, P.; Funke, S.; Thiesen, P. H.; Slang, S.; Palka, K.; Mistrik, J.; Grinco, M.; Vlcek, M., *Electron beam induced changes in optical properties of glassy  $As_{35}S_{65}$  chalcogenide thin films studied by imaging ellipsometry*, *Thin Solid Films*, 660, **2018**, 759-765.
10. Slang, S.; Palka, K.; Loghina, L.; Kovalskiy, A.; Jain, H.; Vlcek, M., *Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers*, *J. Non-Cryst. Solids*, 426, **2015**, 125-131.
11. Seddon A. B.; Pan, W. J.; Furniss, D.; Miller, C. A.; Rowe, H.; Zhang, D.; Breaty, E. M.; Zhang, Y.; Loni, A.; Sewell, P.; Benson, T. M., *Fine embossing of chalcogenide glasses – a new fabrication route for photonic integrated circuits*, *J. Non-Cryst. Solids.*, 352, **2006**, 2515-2520.

12. Popescu, M. A., *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, **2000**.
13. Hájek, M. *Přednášky předmětu fyzikální chemie II*. Pardubice : Univerzita Pardubice, **2017**.
14. Koudelka, L. *Přednášky předmětu Speciální technologie zpracování materiálů*. Pardubice : Univerzita Pardubice, **2018**.
15. Glocker, D. A.; Shah, S. I.; Westwood, W. D., *Handbook of thin film process technology*, Institute, Bristol, **1995**.
16. Mattox, D. M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*, Elsevier, Oxford, **2010**.
17. Mallory, G. O.; Hajdu, J. B., *Electroless plating: fundamentals and applications*, William Andrew, New York, **1990**.
18. Andriesh, A., Iovu, M., *Diffraction and luminescent structures based on chalcogenide glasses and polymers*, Phys. Status Solidi B., **2009**, 246, 1862-1865.
19. Slang, S.; Loghina, L.; Palka, K.; Vlcek, M., *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*, RSC Adv., 7, **2017**, 53830-53838.
20. Matejec, V.; Pedlikova, J.; Barton, I.; Zavadil, J.; Kostka, P., *Optical properties of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> layers deposited from solutions*, J. Non-Cryst. Solids, 431, **2016**, 47-51.
21. Palka, K.; Syrovy, T.; Schroter, S.; Bruckner, S.; Rothhardt, M.; Vlcek, M., *Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating*, Opt. Mater. Express, 4, **2014**, 384-395.
22. Novak, S.; Lin, P.; Li, Ch.; Borodinov, N.; Han, Z.; Monmeyran, C.; Patel, N.; Du, Q.; Malinowski, M.; Fathpour, S.; Lumdee, Ch.; Xu, Ch., *Electrospray deposition of uniform thickness Ge<sub>23</sub>Sb<sub>7</sub>S<sub>70</sub> and As<sub>40</sub>S<sub>60</sub> chalcogenide glass films*, J. Vis. Exp., 114, **2018**, e54379.
23. Karttunen, A. a Hatakka, S. Spin coating. *Solid state chemistry*. [Online] **2017**.
24. Jancalek, J.; Palka, K.; Kurka, M.; Slang, S.; Vlcek, M., *Comparison of solution processed As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> thin films deposited using primary amines of various aliphatic chain length*, J. Non-Cryst. Solids, 550, **2020**, 120382.



25. Chern, G. C.; Lauks, I., *Spin-coated amorphous chalcogenide films*, J. Appl. Phys., 53, **1982**, 6979-6982.
26. Guiton, T. A.; Pantano, C. G., *Sol-to-gel and gel-to-glass transitions in the  $As_2S_3$  - amine system*, MRS Online Proceedings Library, 121, **1989**, 509-514.
27. Zou, Y.; Lin, H.; Ogbuu, O.; Li, L.; Danto, S.; Novak, S.; Novak, J.; Musgraves, J. D.; Richardson, K.; Hu, J., *Effect of annealing conditions on the physio-chemical properties of spin-coated  $As_2Se_3$  chalcogenide glass films*, Opt. Mater. Express, 12, **2012**, 1723-1732.
28. Slang, S.; Palka, K.; Janicek, P.; Grinco, M.; Vlcek, M., *Solution processed  $As_{30}Se_{70}$  chalcogenide glass thin films with specular optical quality: multi-component solvent approach*, Opt. Mater. Express, 4, **2018**, 948-959.
29. Kasap, S. O., *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices*, Prentice Hall, Upper Saddle River, **2001**.
30. Macko, P., *Nekryštalické polovodiče, Edicia matematicko-fyzikálnej literatury*, SVK, **1988**.
31. Tauc, J., *Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors*, Mat. Res. Bull., 5, **1970**, 721-730.
32. Ramirez-Malo, J. B.; Corrales, C.; Marquez, E.; Reyes, J.; Fernandez Pena, J.; Villares, P.; Jimenez-Garay, R., *Optical properties of  $As_{50}Se_{50}$  semiconducting glass films of non-uniform thickness deposited by thermal evaporation*, Mater. Chem. Phys., 40, **1995**, 30-36.
33. Ticha, H.; Tichy, L.; Nagels, P.; Sleenckx, E.; Callaerts, R., *Temperature dependence of the optical gap in thin amorphous films of  $As_2S_3$ ,  $As_2Se_3$  and other basic non-crystalline chalcogenides*, J. Phys. Chem. Solids, 61, **2000**, 545-550.
34. Lukasik, D.; Macko, P., *Vickers hardness number of neutron irradiated chalcogenide Ge - S glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 44, **1981**, 397-399.
35. Tikhomirov, V. K.; Barj, M.; Turrell, S.; Kobelke, J.; Idrissi, N.; Bouazaoui, M.; Capoen, B.; Seddon, A. B., *Non-linear Raman effects and photodarkening in chalcogenide glass  $As_2S_3$* , Europhys. Lett., 76, **2006**, 312-317.
36. Frumar, M.; Wagner, T., *Ag doped chalcogenide glasses and their applications*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 7, **2003**, 117-126.

37. Ogusu, K.; Hosokawa, Y.; Maeda, S.; Minakata, M.; Li, H., *Photo-oxidation of  $As_2Se_3$ ,  $Ag-As_2Se_3$ , and  $Cu-As_2Se_3$  chalcogenide films*, J. Non-Cryst. Solids, 351, **2005**, 3132-3128.
38. Kyriazis, F.; Yannopoulos, S. N., *Colossal photostructural changes in chalcogenide glasses: Athermal photoinduced polymerization in  $As_x S_{100-x}$  bulk glasses revealed by near-bandgap Raman scattering*, Appl. Phys. Lett., 94, **2009**, 101901.
39. Trunov, M. L.; Bilanich, V. S., *Polarization - dependent photoplastic effect in  $As_{50} Se_{50}$  chalcogenide glasses*, J. Optoelectron. Adv. Mater., 1, **2004**, 157-162.
40. Shimakawa, K.; Inami, S., *Reversible photoinduced change of photoconductivity in amorphous chalcogenide films*, Phys. Rev. B, 18, **1990**, 11857.
41. Kaganovskii, Y.; Beke, D. L.; Freilikher, V.; Kokenyesi, S.; Korsunsky, A. M., *Photo induced self-diffusion and viscosity in amorphous chalcogenide films*, Mater. Res. Expres, 7, **2020**, 016204.
42. Dresner, J.; Stringfellow, G. B., *Electronic processes in the photo-crystallization of vitreous selenium*, J. Phys. Chem. Solids, 29, **1968**, 303-311.
43. Kolobov, A. V.; Elliot, S. R., *Photodoping of amorphous chalcogenides by metals*, Adv. Phys., 40, **1991**, 625-684.
44. Dilegros-Goddines, C. J.; Cruz, J. S.; Mathews, N. R.; Pal, M., *Effect of Ag doping on structural, optical and electrical properties of antimony sulfide thin films*, J. Mater. Sci., 53, **2018**, 11562-11573.
45. Kosa, T. I.; Wagner, T.; Ewen, P. J. S.; Owen, A. E., *Index of refraction of Ag-doped  $As_{33}S_{67}$  films: measurement and analysis of dispersion*, PHILOSOPHICAL MAGAZINE B, 3, **1995**, 311-318.
46. 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.
47. Kovalskiy, A.; Vlcek, M.; Jain, H.; Fiserova, A.; Waits, C. M.; Dubey, M., *Development of chalcogenide glass photoresists for gray scale lithography*, J. Non-Cryst. Solids, 352, **2006**, 589-594.

48. Jain, H.; Vlcek, M., *Glasses for lithography*, J. Non-Cryst. Solids, 354, **2008**, 1401-1406.
49. Tseng, A. A.; Chen, K.; Chen, Ch. D.; Ma, K. J., *Electron Beam Lithography in Nanoscale Fabrication: Recent Development*, IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol., 2, **2003**, 141-149.
50. Goldstein, J., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, Plenum Press, New York, **1992**.
51. Kuzma, V.; Bilanych, V.; Kozejova, M.; Hlozna, D.; Feher, A.; Rizak, V.; Komanicky, V., *Study of dependence of electron beam induced surface relief formation on Ge-As-Se thin films on the film elemental composition*, J. Non-Cryst. Solids, 456, **2017**, 7-11.
52. 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.
53. Jianwei, Ch.; Chenglin, G.; Hui, L.; Shih-Chi, Ch., *Soft mold-based hot embossing process for precision imprinting of optical components on non-planar surfaces*, OPTICS EXPRESS, 16, **2015**. 20977.
54. Kurka, M.; Palka, K.; Jancalek, J.; Slang, S.; Vlcek, M., *Structuring of solution processed and thermally evaporated  $As_{33}S_{67}$  thin films by soft stamp hot embossing method*, J. Non-Cryst. Solids, 559, **2021**, 120674.
55. *GESTIS Substance database* <http://gestis-en.itrust.de>.
56. Palka K., Slang S., Buzek J., Vlcek M., *Selective etching of spin-coated and thermally evaporated  $As_{30}S_{45}Se_{25}$  thin films*, J. Non-Cryst. Solids, 447, **2016**, 104-109.
57. Wemple, S.H.; DiDomenico, M., *Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials*, Phys. Rev. B, 3, **1971**, 1338 - 1351.
58. Swanepoel, R., *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, J. Phys. E:Sci. Instrum., 16, **1983**, 1214.
59. Shimakawa, K.; Nakagawa, N.; Itoh, T., *The origin of stretched exponential function in dynamic response of photodarkening in amorphous chalcogenides*, Appl. Phys. Lett., 95, **2009**, 051908.

60. 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 .
61. Madden, S.; Han, T.; Bulla, D.; Davies, B. L., *Low Loss Chalcogenide Glass Waveguides Fabricated By Thermal Nanoimprint Lithography*, Opt. Express, 18, **2010**, 19286-19291.
62. Petersen, Ch. R.; Lotz, M. B.; Markos, Ch.; G., Woyessa; Furniss, D.; Seddon, A.B.; Taboryski, R. J.; Bang, O., *Thermo-mechanical Dynamics of Nanoimprinting Anti-Reflective Structures onto Small-core Mid-IR Chalcogenide Fibers*, CLEO/Europe-EQEC, **2021**.
63. Tzadka, S.; Ostrovsky, N.; Toledo, E.; Saux, G. L.; Kassis, E.; Joseph, S.; Schwartzman, M., *Surface plasticizing of chalcogenide glasses: a route for direct nanoimprint with multifunctional antireflective and highly hydrophobic structures*, 28, **2020**, 28352.
64. Xiaong, H.; Wang, L.; Wang, Z., *Chalcogenide microlens arrays fabricated using hot embossing with soft PDMS stamps*, J. Non-Cryst. Solids, 521, **2019**, 119542.
65. Pisarcik M.; Koudelka L., *Raman spectra and structure of Ge-As-S glasses in the S-rich region*, Mater. Chem., 7, **1982**, 499-508.
66. Musgraves J. D.; Wachtel P.; Gleason B.; Richardson K., *Raman spectroscopic analysis of the Ge-As-S chalcogenide glass-forming system*, J. Non-Cryst. Solids, 386, **2014**, 61-66.
67. Revutska L. O.; Shportko K. V.; Stronski A. V.; Baran J., *Raman spectroscopy studies of Ge-As-S chalcogenide glasses*, 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP) **2017**, 02NTF31-1-02NTF31-4.
68. Slang S.; Palka K.; Vlcek M., *Thermal dependence of photo-induced effects in spin-coated  $As_{(20)}Ge_{(12.5)}S_{(67.5)}$  thin films*, J. Non-Cryst. Solids, 471, **2017**, 415-420.
69. Jancalek J.; Slang S.; Kurka M.; Palka K.; Vlcek M., *Preparation of quaternary solution processed chalcogenide thin films using mixtures of separate  $As_{40}S_{60}$  and  $Ge_{20}Sb_{5}S_{75}$  glass solutions*, J. Non-Cryst. Solids **2021**, 564, 120833.
70. Lin F.; Gulbiten O.; Yang Z.; Calvez L.; Lucas P., *Mechanism of photostructural changes in mixed-chalcogen As-S-Se glasses investigated by Raman spectroscopy*, J. Phys. D. Appl. Phys., 44, **2011**, 045404.

71. Wagner T., Kasap O. S., Vlcek M., Sklenar A., Stronski A., *The structure of  $As_xS_{100-x}$  glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, 227-230, **1998**, 752-756.
72. Andrikopoulos K. S., Kalampounias A. G., Yannopoulos S. N., *Rounding effect on doped sulfur's living polymerization: The case of As and Se*, Physical Review B, 72, **2005**, 014203.
73. Kovanda V., Vlcek Mir., Jain H., *Structure of As-Se and As-P-Se glasses studied by Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, 326-327, **2003**, 88-92.
74. Cook J.; Slang S.; Golovchak R.; H. Jain; Vlcek M.; Kovalskiy A., *Structural features of spin-coated thin films of binary  $As_xS_{100-x}$  chalcogenide glass system*, Thin Solid Films, 589, **2015**, 642-648.
75. Palka K., Slang S., Jancalek J., Vlcek M., *Modification of solution processed thin chalcogenide films composition by source solution doping*, J. Non-Cryst. Solids, 517, **2019**, 76-82.
76. Kohoutek T., Wagner T., Orava J., Krbal M., Fejfar A., Mates T., Kasap S. O., Frumar M., *Surface morphology of spin-coated As-S-Se chalcogenide thin films*, J. Non-Cryst. Solids, 353, **2007**, 1437-1440.
77. Song S., Dua J., Arnold C. B., *Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated  $As_2S_3$  chalcogenide glass thin films*, Opt. Express, 18, **2010**, 5472-5480.
78. Krbal M.; Wagner T.; Kohoutek T.; Vlcek Mir.; Vlcek Mil.; Frumar M., *Optical properties and structure of amorphous  $Ag_x(As_{0.33}S_{0.67})_{100-x}$  Films prepared by optically- induced diffusion and dissolution of silver into spin-coated amorphous  $As_{33}S_{67}$  films*, J. Optoelectron. Adv. Mater., 5, **2003**, 147-1153.
79. Wagner T.; Krbal M.; Kohoutek T.; Perina V.; Vlcek Mir.; Vlcek Mil.; Frumar M., *Kinetics of optically and thermally-induced diffusion and dissolution of silver in spin-coated  $As_{33}S_{67}$  amorphous films; their properties and structure*, J. Non-Cryst. Solids., 326&327, **2003**, 233-237.

80. Wagner T., Vlcek M., Smrcka V., Ewen P. J. S., Owen A. E., *Kinetics and reaction products of the photo-induced solid state chemical reaction between silver and amorphous As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> layers*, J. Non-Cryst. Solids, 164-166, **1993**, 1255-1258.

81. Slang S.; Palka K.; Jain H.; Vlcek M., *Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of As<sub>30</sub>S<sub>70</sub> spin-coated thin films*, J. Non-Cryst. Solids, 457, **2017**, 135-140.

82. Dutta N. S.; Arnold C. B., *Scalable solution processing of amorphous and crystalline chalcogenide films*, Trends Chem., 3, **2021**, 535-546.

83. Messaddeq S. H.; Boily O.; Santagneli S. H.; El-Amraoui M.; Messaddeq Y., *As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> role on the photoinduced birefringence of silver-doped chalcogenide thin films*, Opt. Mater. Express, 6, **2016**, 1451-1463.

84. Stronski A.; Revutska L.; Meshalkin A.; Paiuk O.; Achimova E.; Korchovyi A.; Shportko K.; Gudymenko O.; Prisacar A.; Gubanov A.; Triduh G., *Structural properties of Ag–As–S chalcogenide glasses in phase separation region and their application in holographic grating recording*, Opt. Mater., 94, **2019**, 393-397.

85. Wagner T.; Kohoutek T.; Vlcek Mir.; Vlcek Mil.; Munzar M.; Frumar M., *Spin-coated Ag<sub>x</sub>(As<sub>0.33</sub>S<sub>0.67</sub>)<sub>100-x</sub> films: Preparation and structure*, J. Non-Cryst. Solids, 326&327, **2003**, 165-169.

86. Gunka P. A.; Dziubek K. F.; Gladysiak A.; Dranka M.; Piechota J.; Hanfland M., Katrusiak A., Zachara J., *Compressed Arsenolite As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> and Its Helium Clathrate As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·2He*, Cryst. Growth Des., 15, **2015**, 3740–3745.

87. Krbal M.; Wagner T.; Kohoutek T.; Nemeč P.; Orava J.; Frumar M., *The comparison of Ag–As<sub>33</sub>S<sub>67</sub> films prepared by thermal evaporation (TE), spin-coating (SC) and a pulsed laser deposition (PLD)*, J. Phys. Chem. Solids, 68, **2007**, 953-957.

88. Slang S.; Janicek P.; Palka K.; Loghina L.; Vlcek M., *Optical properties and surface structuring of Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>75</sub> amorphous chalcogenide thin films deposited by spin-coating and vacuum thermal evaporation*, Mater. Chem. Phys., 203, **2018**, 310-318.

89. Palka K., Jancalek J., Slang S., Grinco M., Vlcek M., *Comparison of optical and chemical properties of thermally evaporated and spin-coated chalcogenide As single bond S thin films targeting electron beam lithography applications*, J. Non-Cryst. Solids, 508, **2019**, 7-14.

## **Přílohy**

Příloha A <i>Koncentrace roztoků chalkogenidových skel pro přípravu tenkých vrstev</i> .....	104
Příloha B <i>Rychlost rotace během procesu spin-coating</i> .....	105
Příloha C <i>Složení chalkogenidových tenkých vrstev systému <math>As_{33}S_{67-x}Se_x</math></i> .....	106
Příloha D <i>Transmisní spektra tenkých vrstev systému <math>As-S-Se</math></i> .....	108
Příloha E <i>Časy dopace stříbrnou solí a časy homogenizace světelnou expozicí vrstev <math>As_{33}S_{67}</math></i> .....	109
Příloha F <i>Složení objemového skla a připravených tenkých vrstev <math>As_{33}S_{67}</math> dopovaných stříbrem</i> .....	110
Příloha G <i>SEM snímky (<math>20 \times 20 \mu m</math>) tenkých vrstev před dopací a po maximální dopaci stříbrem</i> .....	112
Příloha H <i>Transmisní spektra stříbrem dopovaných tenkých vrstev</i> .....	113

Příloha A *Koncentrace roztoků chalkogenidových skel pro přípravu tenkých vrstev*

Experiment	Složení roztoku	Koncentrace skla (g/ml)
Příprava struktur metodou hot embossing	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-propylamin	0,075
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-bytylamin	0,1
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-hexylamin	0,1
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /etylendiamin	0,1
Dopace tenkých vrstev stříbrnými ionty	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-bytylamin	0,1
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /etylendiamin	0,1
Míchání roztoků As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> a As <sub>33</sub> Se <sub>67</sub> v etylendiaminu	As <sub>33</sub> S <sub>50,25</sub> Se <sub>16,25</sub> /etylendiamin	0,15
	As <sub>33</sub> S <sub>33,5</sub> Se <sub>33,5</sub> /etylendiamin	0,15
	As <sub>33</sub> S <sub>16,75</sub> Se <sub>50,25</sub> /etylendiamin	0,2
	As <sub>33</sub> Se <sub>67</sub> /etylendiamin	0,2



Příloha B *Rychlost rotace během procesu spin-coating*

Experiment	Složení roztoku a teplota temperatury tenké vrstvy	Rychlost rotace (RPM)	
		Čerstvě připravené tenké vrstvy	Temperované tenké vrstvy
Příprava struktur metodou hot embossing	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-propylamin	5000	5000
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-butylamin	2750	2750
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-hexylamin	1700	1700
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /etylendiamin	1600	1600
Dopace tenkých vrstev stříbrnými ionty	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /n-butylamin	3000	2750
	As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> /etylendiamin	2750	2750
Míchání roztoků As <sub>33</sub> S <sub>67</sub> a As <sub>33</sub> Se <sub>67</sub> v etylendiaminu	As <sub>33</sub> S <sub>50,25</sub> Se <sub>16,25</sub> /etylendiamin	2800	2800
	As <sub>33</sub> S <sub>50,25</sub> Se <sub>16,25</sub> (mix)/etylendiamin	1600	1600
	As <sub>33</sub> S <sub>33,5</sub> Se <sub>33,5</sub> /etylendiamin	1800	1800
	As <sub>33</sub> S <sub>33,5</sub> Se <sub>33,5</sub> (mix)/etylendiamin	1600	1600
	As <sub>33</sub> S <sub>16,75</sub> Se <sub>50,25</sub> /etylendiamin	3200	3200
	As <sub>33</sub> S <sub>16,75</sub> Se <sub>50,25</sub> (mix)/etylendiamin	1700	1700
	As <sub>33</sub> Se <sub>67</sub> /etylendiamin	2200	2200

Příloha C Složení chalkogenidových tenkých vrstev systému  $As_{33}S_{67-x}Se_x$

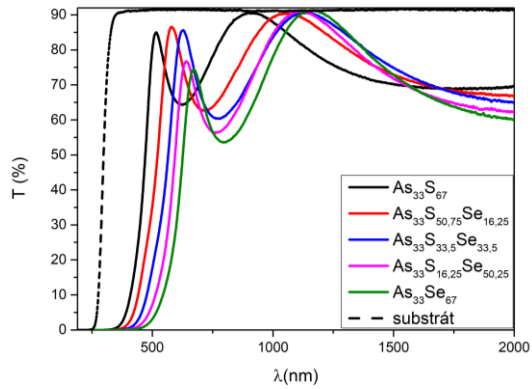
		at%		
		As	S	Se
$As_{33}S_{67}$	Teoretické složení	33,0	67,0	
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	$31,6 \pm 0,2$	$68,4 \pm 0,2$	
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	$33,5 \pm 0,2$	$66,5 \pm 0,2$	
$As_{33}S_{50,75}Se_{16,25}$	Teoretické složení	33,0	50,25	16,75
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	$31,4 \pm 0,2$	$51,7 \pm 0,3$	$16,9 \pm 0,2$
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	$33,1 \pm 0,0$	$49,0 \pm 0,2$	$18,0 \pm 0,2$
$As_{33}S_{50,75}Se_{16,25}(\text{mix})$	Teoretické složení	33,0	50,25	16,75
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	$31,4 \pm 0,2$	$52,0 \pm 0,3$	$16,6 \pm 0,1$
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	$32,6 \pm 0,1$	$50,1 \pm 0,2$	$17,3 \pm 0,1$
$As_{33}S_{33,5}Se_{33,5}$	Teoretické složení	33,0	33,5	33,5
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	$31,7 \pm 0,2$	$34,2 \pm 0,2$	$34,1 \pm 0,2$
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	$32,5 \pm 0,1$	$32,3 \pm 0,2$	$35,2 \pm 0,2$

As <sub>33</sub> S <sub>33,5</sub> Se <sub>33,5</sub> (mix)	Teoretické složení	33,0	33,5	33,5
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	31,4 ± 0,2	34,2 ± 0,2	34,4 ± 0,1
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	32,3 ± 0,1	32,3 ± 0,2	35,5 ± 0,2
S <sub>33</sub> S <sub>16,75</sub> Se <sub>50,25</sub>	Teoretické složení	33,0	16,75	50,25
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	32,4 ± 0,1	15,8 ± 0,4	51,7 ± 0,3
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	31,0 ± 0,7	18,4 ± 1,6	50,6 ± 0,9
As <sub>33</sub> S <sub>16,75</sub> Se <sub>50,25</sub> (mix)	Teoretické složení	33,0	16,75	50,25
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	31,8 ± 0,1	15,3 ± 0,2	52,8 ± 0,2
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	32,3 ± 0,1	13,9 ± 0,2	50,8 ± 0,1
As <sub>33</sub> Se <sub>67</sub>	Teoretické složení	33,0		67,0
	Čerstvě připravené tenké vrstvy	32,0 ± 0,1		68,0 ± 0,1
	Tenké vrstvy temperované na 180 °C	32,4 ± 0,1		67,6 ± 0,1

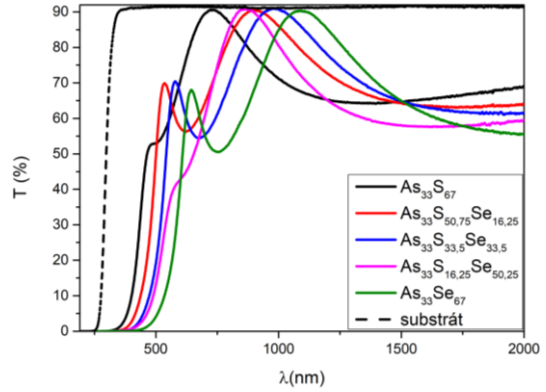
Příloha D *Transmisní spektra tenkých vrstev systému As-S-Se*

Čerstvě připravené

tenké vrstvy z roztoku připraveného  
rozpuštěním objemového skla o daném  
složení

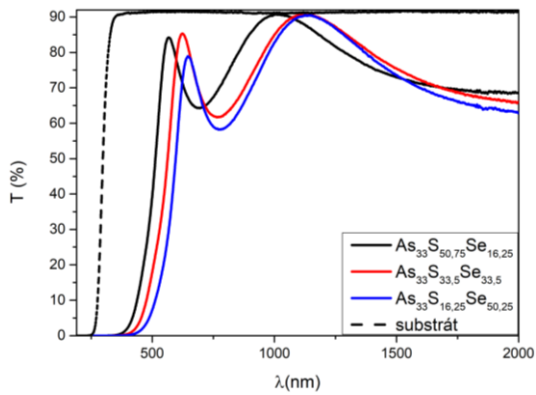


Tenké vrstvy temperované na 180 °C  
připravené z roztoku získaného rozpuštěním  
objemového skla o daném složení

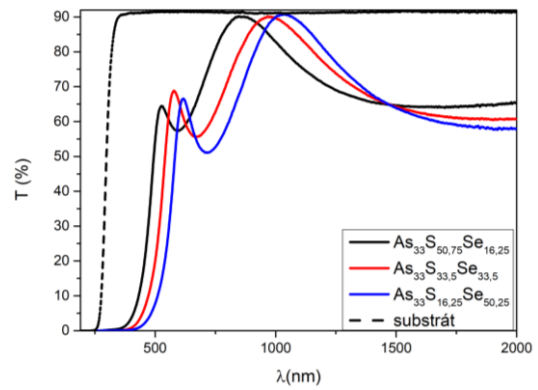


Čerstvě připravené

tenké vrstvy z roztoku připraveného  
smícháním výchozích roztoků  
v požadovaném poměru



Tenké vrstvy temperované na 180 °C  
připravené z roztoku získaného smícháním  
výchozích roztoků v požadovaném poměru



Příloha E Časy dopace stříbrnou solí a časy homogenizace světelnou expozicí vrstev  $As_{33}S_{67}$

Čas dopace (min)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	7,5	10
Vakuově napařené tenké vrstvy	20	20	6	4	4	4	4	4	4	2	2	2
Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 100 °C	60	50	40	40	30	30	30	30				
Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 140 °C	60	60	50	50	40	40						
Čas dopace (s)	10	20	30	40								
Čerstvě připravené tenké vrstvy	40	40	20	20								

Příloha F Složení objemového skla a připravených tenkých vrstev  $As_{33}S_{67}$  dopovaných stříbrem

Objemové sklo

	at%
As	33,1±0,1
S	66,9±0,1

VTE tenké vrstvy

Čas dopace (min)	at%			
	As	S	O	Ag
0	33,4±0,2	64,6±0,2	2±0,2	
0,5	31,8±0,3	60,7±0,4	2,7±0,3	4,8±0,3
1	31,4±0,2	60,1±0,7	2,6±0,3	5,9±0,8
1,5	28,9±0,9	54,9±2,0	2,9±0,3	13,3±2,8
2	26,8±0,9	51,0±1,2	3,1±0,5	19,1±2,0
2,5	24,6±0,8	47,5±1,1	3,3±0,7	24,6±1,5
3	22,5±1,7	44,5±1,9	3,9±0,6	29,1±3,6
3,5	19,6±1,1	41,8±0,7	3,7±0,3	35,0±1,9
4	17,3±1,2	40,3±0,9	4,2±0,4	38,2±1,8
4,5	15,1±1,0	38,5±0,8	4,2±0,4	42,1±1,9
5	14,1±1,1	38,1±0,8	4,3±0,5	43,5±2,1
7,5	10,5±1,2	35,9±0,7	4,4±0,4	49,2±1,7
10	9,4±0,8	35,1±0,6	4,5±0,5	51,0±1,5

SC čerstvě připravené tenké vrstvy

Čas dopace (s)	at%			
	As	S	O	Ag
0	28,3±0,6	63,4±1,2	8,3±1,2	
10	23,5±0,5	53,9±1,3	6,8±0,9	15,7±1,1
20	22,2±1,0	51,7±2,1	7,4±0,5	18,7±3,2
30	19,2±1,6	46,2±3,1	6,6±1,1	28,0±6,4
40	18,1±2,4	44,7±4,5	8,0±1,5	29,2±7,4

SC tenké vrstvy temperované na 100 °C

Čas dopace (min)	at%			
	As	S	O	Ag
0	30,4±0,3	65,4±0,5	4,1±0,3	
0,5	29,3±0,2	63,8±0,4	3,7±0,2	3,1±0,3
1	28,5±0,4	61,6±0,6	4,1±0,3	5,7±0,6
1,5	27,4±0,4	59,7±0,7	4,2±0,5	8,7±0,7
2	26,0±0,5	56,7±1,1	4,6±0,4	12,7±1,7
2,5	23,5±1,2	52,6±2,4	4,5±0,8	19,4±2,8
3	19,2±2,2	47,2±2,7	6,0±0,6	27,6±4,7
3,5	11,2±1,8	41,9±0,8	7,0±0,6	39,9±2,8
4	9,9±2,3	40,5±1,0	6,3±0,3	43,3±3,1

SC tenké vrstvy temperované na 140 °C

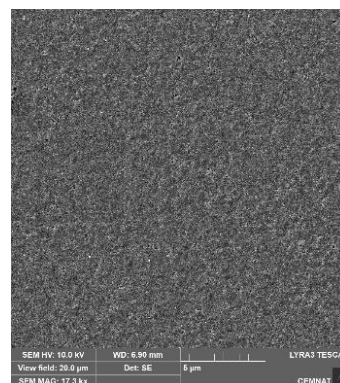
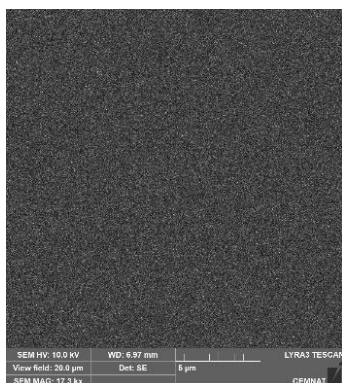
Čas dopace (min)	at%			
	As	S	O	Ag
0	31,1±0,3	65,0±1,2	3,8±0,8	
0,5	30,0±0,5	63,1±1,7	4,3±0,9	2,7±0,3
1	29,3±0,5	61,1±1,2	4,0±0,8	5,6±0,5
1,5	28,5±0,5	60,1±1,0	3,6±0,3	7,8±0,4
2	28,0±0,4	58,0±1,3	3,7±0,3	10,3±1,1
2,5	26,5±0,6	56,6±1,0	3,8±0,4	13,1±1,4
3	24,0±1,2	52,1±2,0	4,1±0,4	19,8±3,0

Příloha G SEM snímky (20x20  $\mu\text{m}$ ) tenkých vrstev před dopací a po maximální dopaci stříbrem

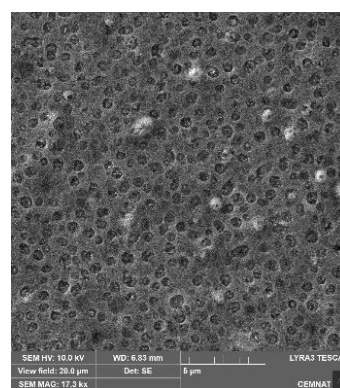
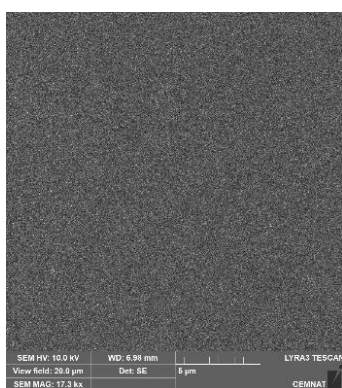
před dopací

po dopaci

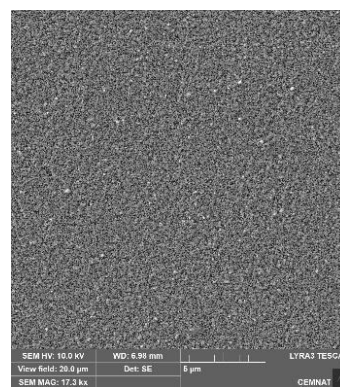
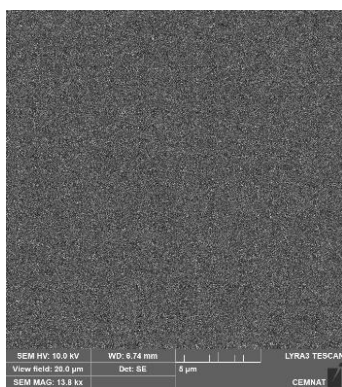
Vakuově napařené  
tenké vrstvy



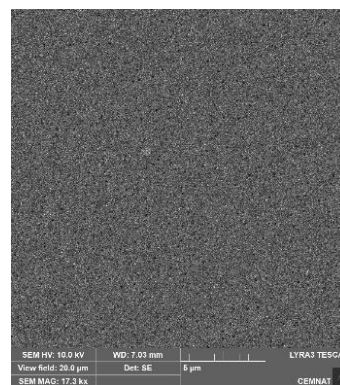
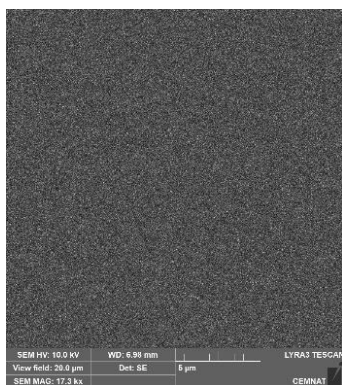
Čerstvě připravené  
tenké vrstvy



Tenké vrstvy  
připravené  
metodou spin-  
coating  
temperované na  
100 °C



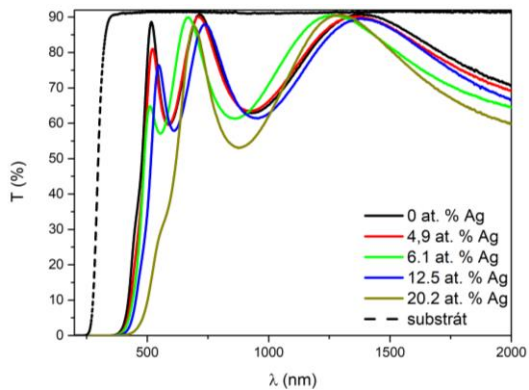
Tenké vrstvy  
připravené  
metodou spin-  
coating  
temperované na  
140 °C



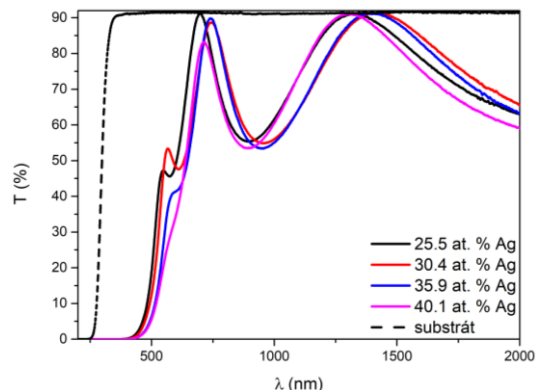


Příloha H *Transmisní spektra stříbrem dopovaných tenkých vrstev*

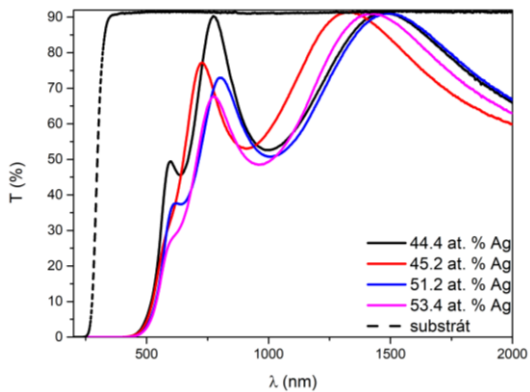
Vakuově napařené tenké vrstvy



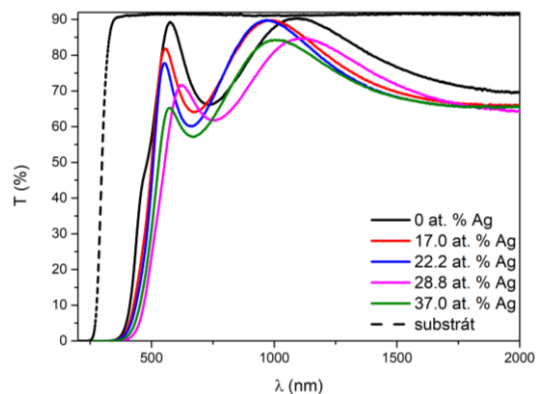
Vakuově napařené tenké vrstvy



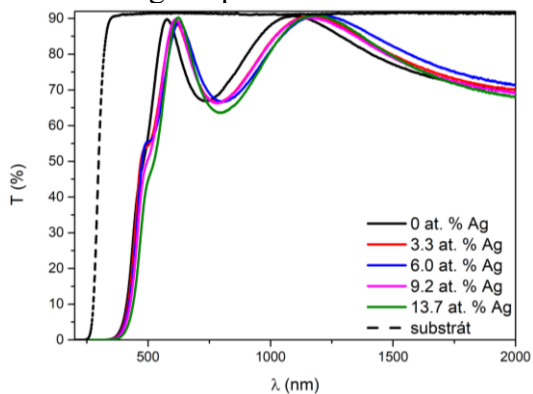
Vakuově napařené tenké vrstvy



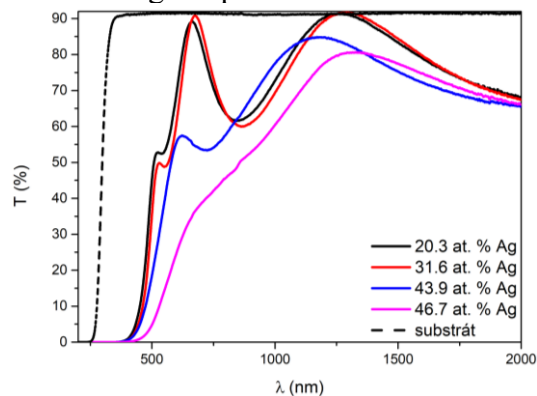
Čerstvě připravené tenké vrstvy



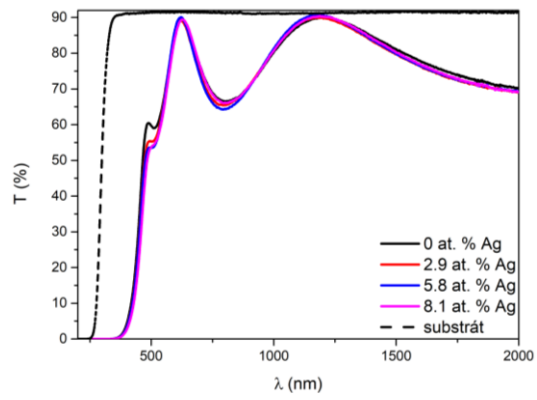
Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 100 °C



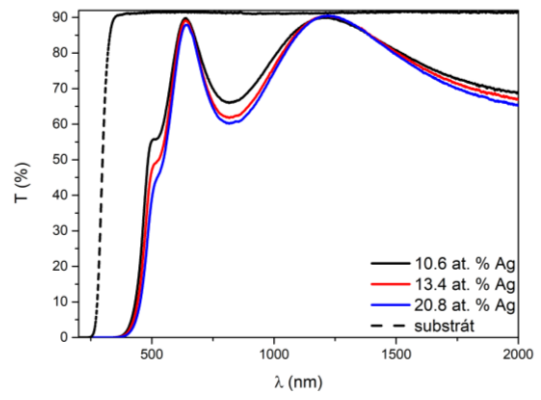
Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 100 °C



Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 140 °C



Tenké vrstvy připravené metodou spin-coating temperované na 140 °C



## Publikační činnost a Studijní pobyt

### Články v odborných impaktovaných časopisech týkající se prezentované práce

- Jancalek J., Palka K., Kurka M., Slang S., Vlcek M., Comparison of solution processed  $As_{33}S_{67}$  thin films deposited using primary amines of various aliphatic chain length, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 550, 120382, 2020, 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120382.
- Kurka M., Palka K., Jancalek J., Slang S., Vlcek M., Structuring of solution processed and thermally evaporated  $As_{33}S_{67}$  thin films by soft stamp hot embossing method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 559, 120674, 2021, 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120674.
- Jancalek J., Slang S., Jemelka J., Kurka M., Palka K., Vlcek M., Preparation of ternary spin-coated thin films by mixing binary As-S and As-Se glass solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, 17, 100142, 2023, 10.1016/j.nocx.2022.100142.
- Kurka M., Palka K., Jancalek J., Slang S., Houdek J., Vlcek M., All wet preparation of Ag- $As_{33}S_{67}$  thin films by silver ions photodiffusion from silver nitrate solution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 622, 122652, 2023, 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122652.

### Články v odborných impaktovaných časopisech

- Slang S., Palka K., Jancalek J., Kurka M., Vlcek M., Deposition and characterization of solution processed Se-rich Ge-Se thin films with specular optical quality using multi-component solvent approach, *Optical Materials Express*, 10, 2973-2986, 2020, 10.1364/OME.408327.
- Palka K., Kurka M., Slang S., Vlcek M., Utilization of  $As_{50}Se_{50}$  thin films in electron beam lithography, *Materials Chemistry and Physics*, 259, 124052, 2021, 10.1016/j.matchemphys.2020.124052
- Jancalek K., Slang S., Kurka M., Palka K., Vlcek M., Preparation of quaternary solution processed chalcogenide thin films using mixtures of separate  $As_{40}S_{60}$  and  $Ge_{20}Sb_5S_{75}$  glass solutions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 564, 120833, 2021, 10.1016/j.jnoncrysol.2021.120833.
- Jemelka J., Palka K., Jancalek J., Kurka M., Slang S., Vlcek M., Preparation of solution-processed thin films of As-S-Se system from  $As_{40}S_{60}$  solution modified by amorphous selenium. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 605, 122159, 2023, 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122159.

- Zazpe R., Pereira J. R., Thalluri S. M., Hromadko L., Pavlinak D., Kolibalova E., Kurka M., Sopha H., Macak J., 2D FeS<sub>x</sub> Nanosheets by Atomic Layer Deposition: Electrocatalytic Properties for the Hydrogen Evolution Reaction. *ChemSusChem*, 16, 202300668, 2023, 10.1002/cssc.202300668.
- Jancalkova P., Kopecna M., Kurka M., Kovacik A., Opalka L., Sagrafena I., Vavrovka, Skin Barrier Fine-Tuning through Low-Temperature Lipid Chain Transition, *Journal of Investigative Dermatology*, 2023, 10.1016/j.jid.2023.06.193.
- Jemelka J., Palka K., Janicek P., Slang S., Jancalek J., Kurka M., Vlcek M., Solution processed multi-layered thin films of Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>S<sub>75</sub> and Ge<sub>20</sub>Sb<sub>5</sub>Se<sub>75</sub> chalcogenide glasses, *Scientific Reports*, 13, 16609, 2023, 10.1038/s41598-023-43772-w.
- Jancalek J., Slang S., Jemelka J., Simpson P. D., Kurka M., Houdek J., Palka K., Vlcek M., The advantages of methanol-amine solvent mixtures in solution processing of Ge-Sb-S chalcogenide glass thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 313, 128792, 2024, 10.1016/j.matchemphys.2023.128792.
- Jemelka J., Kurka M., Slang S., Jancalek J., Palka K., Vlcek M., Optical and chemical properties of As–Se and As–S–Se solution processed thin films prepared via As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> source solution modification, *Materials Advances*, 2024, 10.1039/D3MA00614J.

## **Studijní pobyt**

12.11.2022-13.12.2022, Lehigh University, Bethlehem, Pennsylvania, USA