

**Posudek disertační práce Ing. V. Parchanski „Chalkogenidová skla a tenké vrstvy systému As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SnTe“**

Hodnocená disertační práce je věnována aktuální problematice chalkogenidových skel a amorfních tenkých vrstev konkrétně zejména studiu optických vlastností a struktury některých skel a tenkých vrstev systému As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-SnTe.

Práce má rozumný rozsah - 125 stran, z toho to podstatné - výsledky a diskuze – je shrnuto na str. 54-119, kapitola 6. Přehled literárních údajů relevantních ke studovaným materiálům a stručná rekapitulace základních informací o amorfních chalkogenidech a jejich optických vlastnostech jsou shrnuty v kapitole 3. Kapitoly 4 a 5 jsou věnovány základním informacím o použitých diagnostikách a jsou zde popsány experimentální metodiky užití ke studiu připravených materiálů.

Autor připravil celkem 7 objemových skel, z nichž zejména skla (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>80-x</sub>(As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(SnTe)<sub>20</sub> a z nich připravené amorfní vrstvy metodou pulzní laserové depozice (PLD) i termickým napařením byly studovány Ramanovou spektroskopií a měřením optických vlastností včetně elipsometrie. U objemových skel autor též studoval jejich některé termické vlastnosti pomocí DTA a/nebo DSC.

K práci mám některé připomínky a dotazy:

1. Není mi jasné proč u objemových skel, tloušťka kolem 0.5 mm, pro odhad hodnot E<sub>g</sub> byla užitá hodnota energie (E) pro absorpční koeficient ( $\alpha$  [cm<sup>-1</sup>])  $\alpha = 50$ . Obvykle se používá hodnota E pro  $\alpha = 100$  nebo extrapolovaná hodnota E pro  $\alpha = 1000$ .

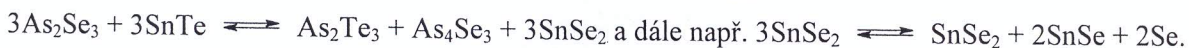
2. Proč byla zvolena doba expozice 15 minut, str. 49 a byl použit nějaký IR filtr?

3. Je Xe- lampa ideální? Lze např. vyloučit, že dlouhovlnná část spektra Xe lampy, v intervalu 770-1000 nm jsou oblasti s poměrně značnou intenzitou fotonového toku, maže částečně případné změny? Je známa řada případů kdy „podgapové“ záření maže změny způsobené „gapovým“ zářením.

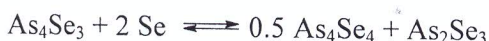
4. V práci navrhnuté přiřazení původu Ramanových pásů ve spektrech je možné, těžko se ale pokoušet o kvantifikaci spekter, která v případě Ramanových spekter není rozhodně jednoduchá, pokud spektra byla normována na nějakou „jednotkovou“ intenzitu.

5. Trochu jako zjevení se v práci objevuje systém (As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>50</sub>(SnSe)<sub>50</sub>, viz str.62. Nikde v práci jsem nenalezl explicitní důvod proč byl tento systém studován Ramanovou spektroskopií.

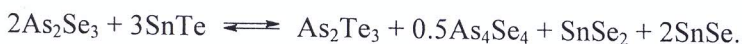
S přihlédnutím k rtg výsledkům na str. 66 a k diskuzi na str. 98 se zdá, že důvodem může například být představa, že v procesu přípravy skel třeba probíhá reakce typu:



Otázkou pak je, jestli také neběží reakce:



a tedy např.:



V tomto směru měl autor lépe informovat, čtenář je totiž dosti na rozpacích jak ze str. 62 tak i z diskuze na str. 98.

6. Ke str. 98 „2. případ“ ještě poznámka ke konstatování: „Při vyšší koncentraci  $\text{As}_2\text{Te}_3$  je větší podíl  $\text{As}_2\text{Te}_3$  transformován při tvorbě skla na  $\text{As}_2\text{Se}_3$  a vznikají struktury typu  $\text{A}_2(\text{SeTe})_3$ .“

a- směsné struktury typu  $\text{A}_2(\text{Se,Te})_3$  ve sklech  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80-x}(\text{As}_2\text{Te}_3)_x(\text{SnTe})_{20}$  mohou existovat aniž by  $\text{As}_2\text{Te}_3$  byl transformován na  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

b- Transformace  $\text{As}_2\text{Te}_3$  na  $\text{As}_2\text{Se}_3$  je míněna např. v této formě?



nebo je spíše míněna transformace na nějaké As-Se-Te jednotky?

Opět by čtenář uvítal o trochu více než konstatování uvedené na str. 98, „2. případ“.

7. U PLD vrstev klesá index lomu pro  $x = 5,10$  po expozici, zatímco u vrstev pro  $x = 15,20$  roste. Zajímá mne autorův názor na možný původ tohoto chování. Byla odhadnuta tloušťka vrstev před a po expozici a nebo teplotě? Byly pozorovány nějaké změny?

8. U termicky napařených vrstev se zdá, že index lomu vždy roste po expozici. Chybí mi alespoň trochu srovnání chování obou typů vrstev a pokus, byť spekulativní, o vysvětlení pozorovaných rozdílů.

9. V obou případech vrstev připravených PLD i termickým napařením vliv teploty není rozhodně zanedbatelný a index lomu roste, alespoň soudě z obr. 65-69 i tab. 10-14 a obr. 82-86. Opět mi tu chybí pokus o srovnání a vysvětlení, kde by se patrně hodila znalost případných změn tloušťek vrstev.

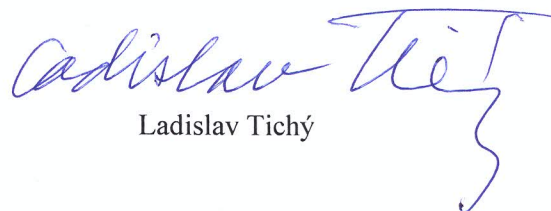
10. Na str. 119 je vidět, že expozicí se výrazně mění struktura Ramanových spekter termicky připravených vrstev, zatímco u PLD vrstev změny jsou o dosti menší. Srovnání změn a pokus o jejich vysvětlení jsem nenašel.

11. Na str. 121 autor konstatuje, že vrstvy ...“díky své odolnosti vůči fotoindukovaným jevům i v prostředí s vysokou intenzitou záření“. Jak vysoké intenzity a jaké vlnové délky má autor na mysli?

Závěr

Práce obsahuje řadu nových výsledků, které jsou i zajímavé. Autor prokázal schopnost samostatné badatelské práce. Práce asi byla sepsána zřejmě ve chvatu a bohužel zejména diskuze nemá ambice jít hlouběji jak by bylo možné. To je ale asi i důsledek časového limitu na odevzdání práce a také asi faktu, že systém, alespoň soudě podle prezentovaných experimentů, nepatří mezi ty příjemné z hlediska odezvy na zvolený způsob jeho excitace. Přeji autorovi, aby příště měl více času na zhodnocení výsledků a i na zpětnou vazbu..

**Práce je dizertabilní a lze ji přijmout k obhajobě.**

  
Ladislav Tichý



Hodnocení dizertační práce

„Chalkogenidová skla a chalkogenidové tenké vrstvy systému  
 $As_2Se_3-As_2Te_3-SnTe$ “

Autor práce: Ing. Václav Parchanski

Posudek vypracoval: Prof. RNDr. Zdeněk Cimpl, CSc.

Datum vypracování: 20. 1. 2012

Rozsáhlé možnosti využití chalkogenidových materiálů – ať už skel či amorfních tenkých vrstev – vedou k tomu, že jsou studovány i relativně složité systémy. Cílem studia je v první fázi obvykle vymezení oblasti sklotvornosti a dále studium fyzikálních, zejména optických, vlastností. Jednou z oblastí, ve kterých se chalkogenidové amorfní polovodiče staly předmětem zájmu, je možnost záznamu informace v tenkých vrstvách. Další využití těchto látek je např. v oblasti vytváření mikročočkových polí a vlnovodů. S ohledem na stále vzrůstající hustotu integrace v souvislosti s požadovaným zvyšováním kapacity záznamových médií a miniaturizací součástí sílí tlak na vývoj nových technologií i hledání nových materiálů. Pokud jde o využití skelných materiálů, získaly si nezastupitelné postavení především v infračervené optice, ale jsou využívány i jinde – např. ke konstrukci iontově selektivních elektrod. Při přípravě tenkých vrstev ze skel známého složení je vždy nebezpečí odchýlného složení vrstvy či dokonce nehomogenity vrstvy. Toto hrozí zejména při práci s komplikovanějšími systémy, k nimž autorem studovaný  $As_2Se_3-As_2Te_3-SnTe$  rozhodně patří.

Základní známé vlastnosti chalkogenidových materiálů i s ohledem na aplikační možnosti shrnul autor ve 3. kapitole. Ve 4. kapitole pak popsal použité experimentální metody. Těžiště práce leží v nejrozsáhlejší 6. kapitole, obsahující výsledky měření a jejich diskuzi. RTG analýza potvrdila nepřítomnost krystalické fáze ve skelných vzorcích všech studovaných systémů. Teprve dodatečná temperance k teplotě  $T_C$  může vést k vydělování krystalické fáze  $SnSe_2$ , resp.  $SnSe$  jak je doloženo difraktogramy. Problematiky strukturních jednotek se týká rozsáhlejší diskuze výsledků Ramanovy spektroskopie. Vzhledem ke složitosti systému a tím i značnému počtu možných strukturních jednotek je však jednoznačné přiřazení některých vibračních pásů obtížné.

Značná část experimentální práce byla vykonána na tenkých vrstvách, připravených jednak pulzní laserovou depozicí a jednak klasickým vakuovým napařováním. Problémy spojené s přípravou tenkých vrstev studovaného systému jsou hlavním důvodem malého počtu prací, které se tohoto systému týkají. První metoda zaručuje vyšší homogenitu vrstev, což je žádoucí zejména u komplikovanějších systémů a nahrazuje tak dříve používanou „flash“ metodu, při které byla zrnka odpařovaného materiálu přisypávána na temperovanou lodičku. S využitím EDX analýzy autor prokázal, že metoda klasického vakuového napaření není použitelná k vytváření vrstev obsahujících Sn. Jeho koncentrace byla v takto připravených vrstvách výrazně nižší proti požadovanému složení. Stejná situace se vyskytuje i jinde – např. byla dříve pozorována při vytváření chalkogenidových tenkých vrstev obsahujících Cu. Je zřejmé, že ochuzení napařovaných vrstev o Sn vede i k rozdílům ve studovaných optických parametrech. V případě fotocitlivosti se Sn jeví jako stabilizující prvek a fotocitlivost vrstev připravených PLD metodou je pak nižší než u vakuově napařovaných vrstev  $As_2Se_3 - As_2Te_3$ . Za velmi zajímavé lze rovněž považovat výsledky studia indexu lomu u temperovaných a exponovaných vrstev připravených PLD metodou

z hlediska závislosti na složení (viz pořadí křivek v závislostech  $n(\lambda)$  podle historie vzorku). V této souvislosti oceňuji využití elipsometrie jakožto metody umožňující optická měření mimo obor propustnosti.

Otázky a připomínky:

1) Při přípravě tenkých vrstev PLD metodou pozoroval autor kapkovité útvary (obr. 46) vznikající při kondenzaci vrstev na chladné podložce. Lze vznik těchto útvarů vysvětlit vlivem mezipovrchového napětí a snadnou pohyblivostí odpařovaného materiálu po podložce? Je tloušťka deponovaného materiálu v okolí kapek menší než v ostatní ploše? Bylo by možné zkontrolovat složení kapek, zda se neliší od předpokládaného?

2) Zajímaly by mě podrobnější údaje o použitém laseru, použitém při přípravě vrstev (energii vyzářenou v rámci jednoho pulzu, průměr svazku dopadajícího na terčík, opakovací frekvenci apod.).

3) Při prezentaci výsledků získaných na vakuově napařených vrstvách užívá autor teoretické složení, tj. složení předpokládané, které, jak sám autor potvrdil, se výrazně liší od skutečného složení vrstvy (viz Tab.16 str. 100). Na autorovi ponechávám, zda by nebylo vhodnější takto připravené vzorky očíslovat a teoretické složení u popisu obrázků neuvádět.

4) Na str. 21 je uvedeno "n<sub>2</sub> souvisí s nelineární polarizovatelností elektronů". Toto spojení je nevhodné i při použití množného čísla. Na str. 22 ve vztahu je (3-18) chyba ve jmenovateli.

Závěr:

Souhrnně lze konstatovat, že se autorovi podařilo získat zajímavé experimentální výsledky, které rozšiřují poznatky o studovaném systému. Řada z výsledků byla autorem již publikována a jistě mohou sloužit jako východisko pro další experimentální práci v tomto oboru, případně být i aplikačně využity. Vytčený cíl práce autor splnil. K formální stránce zpracování disertační nemám vážnější výhrady. Vzhledem k výsledkům předloženým v disertační práci

**doporučuji přijmout práci k obhajobě.**

Prof. RNDr. Zdeněk Cimpl, CSc



Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.

Katedra chemie

Technická univerzita v Liberci

Studentská 2

461 17 Liberec

**Oponentní posudek**  
**na disertační práci Ing. Václava Parchanskiho**  
**„Chalkogenidová skla a chalkogenidové tenké vrstvy systému  $As_2Se_3-As_2Te_3-SnTe$ “**

Předložená disertační práce se zabývá přípravou a vlastnostmi skel a tenkých vrstev uvedeného systému. Skla byla připravena v masivní formě tavením a tenké vrstvy vakuovým napařením a pulzní laserovou depozicí. Pro charakterizaci připravených vzorků, hlavně jejich struktury, byla použita řada experimentálních technik jako UV/VIS spektroskopie, DTA, DSC, TMA, rtg. difrakce, Ramanova spektroskopie, elipsometrie a EDX mikroanalýza.

Cíle práce jsou samostatně definovány. Celá práce je přehledně uspořádána tak, aby dosažení těchto cílů bylo postupně dokladováno.

Teoretická část je dobře a přehledně zpracována a je napsána věcně. V experimentální části jsou dobře popsány postupy přípravy vzorků i postupy měření. Hlavní pozornost v kapitole Výsledky a diskuze je věnována zjišťování vlastností připravených vzorků. Získané výsledky jsou přehledně uspořádány a v návazné diskusi logicky prezentovány a interpretovány. Závěry jsou logické, věcně správné a vycházejí z doložených výsledků. Několik nepřesností je uvedeno dále. V kapitole Závěr jsou stručněji opakovány diskutované výsledky a z nich vyplývající závěry.

Po formální a jazykové stránce je práce jako celek dobrá, obsahuje však poměrně značné množství drobných chyb a nepřesností. Hlavní připomínkou je nekorektní vyjadřování číselných hodnot s jednotkami (často bez mezery mezi číslem a jednotkou, dále často číslo a jednotka na různých řádcích). K této problematice je stále platná norma ČSN 01 6910 Úprava písemností zpracovaných textovými editory (poslední verze duben 2007, která je v oblasti psaní jednotek navázána na mezinárodní ISO normu jako ČSN ISO 31-0). V literatuře je také řada nepřesností až chyb, chybí například stránky u časopiseckých odkazů a odkazy nejsou jednotně zpracovány.

Konkrétní připomínky k předložené disertační práci:

1. s. 45 ř. 6 Je použita jednotka angström zakázaná v SI soustavě jednotek.
2. s. 33 Oficiálním českým názvem pro látku (minerál)  $\text{As}_2\text{S}_3$  je auripigment. Orpiment je anglický název, v českém textu by měl být český název (jako pro tetradymit).
3. s. 55 Jak je možné potvrdit nepřítomnost krystalické fáze optickými transmisními spektry?
4. s. 57 Lineární koeficient délkové teplotní roztažnosti musí být vždy udán pro konkrétní teplotní rozsah, rozsah není uveden. Dále není přesná formulace „kdy se vzorek začal bortit vlastní vahou“. Vzorek byl zatěžován konstantním tlakem 10 mN.
5. s. 66 obr. 42 Pro  $x = 15$  a 20 není přítomnost  $\text{SnSe}_2$  průkazná. Mimo jednoho pásu ostatní (i stejně intenzivní) chybí.
6. s. 73 obr. 48 a další obdobné. V oblasti absorpčního pásu nastává anomální disperze a index lomu má komplexní vyjádření. Nelze tedy vypočítané hodnoty podle Maxwellových rovnic v oblasti vysoké absorpce interpretovat jako jednoduchý index lomu a prudký pokles indexu lomu v oblasti 300 až 500 nm podle obr. 48 není fyzikálně reálný.

#### **Dotaz**

1. Byla ověřována reprodukovatelnost optických změn po opakovaném temperování a expozici XE lampou?

#### **Závěr**

Ing. Václav Parchanski prokázal schopnost systematicky vědecky pracovat, orientovat se v odborné problematice, provádět experimenty a jejich výsledky správně interpretovat. Předložená práce obsahuje řadu nových vědeckých poznatků, které mohou být zajímavé i z praktického hlediska. Proto jeho práci doporučuji přijmout k obhajobě.

V Liberci 1.2.2012



Doc. Ing. Petr Exnar, CSc.