

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Příprava tenkých vrstev (oxy)chalkogenidů na bázi $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$
metodou rotačního nanášení

Autor: Tomáš Halík

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Střížik, Ph.D.

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš Halík**
Osobní číslo: **C15450**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Příprava tenkých vrstev (oxy)chalkogenidů na bázi
(GeS₂)₈₀(Ga₂S₃)_{20-x}(Sb₂S₃)_x metodou rotačního nanášení**
Zadávací katedra: **Katedra obecné a anorganické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši o přípravě chalkogenidových tenkých vrstev z roztoků organických aminů a hydrazinu rotačním nanášením se zaměřením na sulfidy obsahující Ge, Ga a/nebo Sb a s ohledem na jejich aplikační možnosti.
2. Připravte chalkogenidová skla (GeS₂)₈₀(Ga₂S₃)_{20-x}(Sb₂S₃)_x a z těchto skel se pokuste připravit jejich roztoky v monohydrátu hydrazinu.
3. Z připravených roztoků připravte tenké vrstvy rotačním nanášením, které následně charakterizujte, výsledky zhodnoťte a diskutujte s dostupnými literárními zdroji.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lukáš Střížík, Ph.D.

Katedra obecné a anorganické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Zdeněk Černošek, CSc.
vedoucí katedry

PROHLÁŠENÍ

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, 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.

Nesouhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 4. 7. 2018

Tomáš Halík

PODĚKOVÁNÍ

Poděkování bych chtěl věnovat především vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Lukáši Střížíkovi PhD. za přidělení zajímavého tématu, rozvíjení mých dovedností, odborný dohled a skvělý přístup, který mi věnoval v celém průběhu zpracovávání této práce. Také děkuji všem zaměstnancům Univerzity Pardubice, bez kterých by tato práce nevznikla. Konkrétně se jedná o doc. Ing. Ludvík Beneš, CSc. (XRD), Ing. Stanislav Šlang, PhD. (SEM/EDX), Ing. Zuzana Olmrová–Zmrhalová, PhD. (TG-MS), Ing. Vít Prokop (VASE). Dále děkuji Katedře obecné a anorganické chemie za možnost využití přístrojového vybavení. Na místě je také poděkovat celé mé rodině a přátelům za podporu. Děkuji také za finanční podporu z projektů CZ.1.05/4.1.00/11.0251 a LM2015082 v rámci nichž byla provedena SEM–EDX a TG měření v Centru materiálů a nanotechnologií.

ANOTACE

Bakalářská práce se zabývá studiem přípravy tenkých vrstev (oxy)chalkogenidů $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0-20$ mol. %, metodou rotačního nanášení z příslušných roztoků. Na začátku práce byla pozornost věnována přípravě a optimalizaci chalkogenidových roztoků s použitím rozpouštědla monohydrátu hydrazinu. Z těchto roztoků byly připraveny tenké vrstvy výše uvedených oxy(chalkogenidů) metodou rotačního nanášení. Tenké vrstvy byly stabilizovány temperací a charakterizovány různými technikami. Práce přináší nové poznatky o přípravě (oxy)chalkogenidových tenkých vrstev Ga-Ge-Sb-S(-O) z roztoků, což rozšiřuje jejich aplikační potenciál pro flexibilní a tištěnou fotoniku a optoelektroniku.

KLÍČOVÁ SLOVA

chalkogenidová skla; tenké vrstvy; rotační nanášení; hydrazin; Ga-Ge-Sb-S; Ge-Ga-S; Ge-Sb-S

TITLE

Preparation of the $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ -based (oxy)chalcogenide thin films by the spin-coating technique

ANNOTATION

Bachelor thesis deals with study and solution-based preparation of the $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, where $x = 0-20$ mol.%, (oxy)chalcogenide thin films by the spincoating technique. At the beginning of the work, the attention has been paid to preparation and optimization of chalcogenide solutions utilizing the hydrazine hydrate solvent. The solutions have been used for deposition of above mentioned (oxy)chalcogenide thin films by spincoating technique. Thin films were stabilized by annealing and characterized by variety of techniques. The present work brings new findings to solution-based preparation of Ga-Ge-Sb-S(-O) (oxy)chalcogenide thin films which broads their applicability in flexible and printed photonics and optoelectronics.

KEYWORDS

chalcogenide glasses; thin films; spincoating; hydrazine; Ga-Ge-Sb-S; Ge-Ga-S; Ge-Sb-S

OBSAH

1	ÚVOD.....	10
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	12
2.1	Vznik skelného stavu.....	12
2.2	Chalkogenidová skla.....	14
2.3	Depozice tenkých vrstev chalkogenidů.....	15
2.3.1	Sol-gel procesy.....	16
2.4	Tenké vrstvy chalkogenidů obsahující Ge, Ga, Sb připravené rotačním nanášením.....	19
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1	Použité chemikálie.....	22
3.2	Syntéza skel.....	22
3.3	Příprava substrátů.....	22
3.4	Příprava výchozích roztoků skel.....	22
3.5	Depozice tenkých vrstev rotačním nanášením.....	23
3.6	Metody charakterizace materiálů.....	25
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	26
4.1	Optimalizace přípravy výchozích roztoků.....	26
4.1.1	TG-MS analýza.....	28
4.2	Rentgenová strukturní analýza.....	32
4.3	Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza.....	32
4.4	Skenovací elektronová mikroskopie.....	33
4.5	Optická mikroskopie.....	36
4.6	UV-Vis-NIR spektroskopie.....	38
4.7	Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem.....	40
5	ZÁVĚR.....	45
6	CITOVANÁ LITERATURA.....	47

SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obr. 1 Entalpický diagram fázových přechodů mezi pevným a kapalným stavem sklotvorného systému.	12
Obr. 2 Ternární diagram sklotvornosti systému $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$	13
Obr. 3 Schéma procesu rotačního nanášení:	18
Obr. 4 Hydrazinové vodné roztoky vzorků A až E použité k rotačnímu nanášení.....	23
Obr. 5 Chalkogenidové tenké vrstvy připravené z roztoků skel.....	24
Obr. 6 Termogravimetrická křivka vzorku cysteaminu při neizotermních podmínkách.....	29
Obr. 7 Termogravimetrické křivky vzorků B a D při neizotermních podmínkách.	30
Obr. 8 Termogravimetrické křivky vzorků B a D za izotermních podmínek.....	31
Obr. 9 Difraktogramy deponovaných tenkých vrstev A–E.	32
Obr. 10 Snímky povrchu tenkých vrstev vzorků A a B pořízených SEM.....	34
Obr. 11 Snímky tenkých vrstev vzorků C a D pořízených SEM.....	35
Obr. 12 Snímky tenké vrstvy vzorku E pořízené SEM.....	36
Obr. 13 Snímky povrchu tenkých vrstev A–E pořízené optickou mikroskopií.....	37
Obr. 14 Spektra optické propustnosti tenkých vrstev vzorků A–E.....	39
Obr. 15 Spektra optické difuzní propustnosti tenkých vrstev vzorků A–E.	40
Obr. 16 Porovnání elipsometrických experimentálních dat s modelem	41
Obr. 17 Disperze indexu lomu objemových vzorků A–E získaná z dat spektroskopické elipsometrie.....	42
Obr. 18 Disperze efektivního indexu lomu vzorků tenkých vrstev A–E získaná z dat spektroskopické elipsometrie.....	44
Tab. 1 Složení připravených roztoků skel v monohydrátu hydrazinu.	23
Tab. 2 Parametry rotačního nanášení tenkých vrstev.	24
Tab. 3 Chemické složení připravených tenkých vrstev a výchozích objemových skel získané EDX analýzou porovnaná s teoretickým chemickým složením.....	33
Tab. 4 Cauchyho parametry A_C , B_C a hodnoty indexu lomu n při vlnové délce $\lambda \approx 2300$ nm získané analýzou dat spektroskopické elipsometrie objemových vzorků A–E.....	41
Tab. 5 Cauchyho parametry A_C , B_C , efektivní tloušťka tenkých vrstev t_{ef} a hodnoty efektivního indexu lomu n_{ef} při vlnové délce $\lambda \approx 2300$ nm získané analýzou dat spektroskopické elipsometrie objemových vzorků A–E.	43

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ChS	chalkogenidové sklo
T_m	teplota tání
T_g	teplota skelného přechodu
PA	propylamin
BA	butylamin
en	1,2-ethylendiamin
edt	1,2-etandithiol
TG-MS	termogravimetrie spřažená s hmotnostní spektrometrií
EDX	energieově disperzní rentgenová mikroanalýza
XRD	rentgenová difrakční analýza
OM	optická mikroskopie
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
VASE	spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem
n_{ef}	efektivní hodnota indexu lomu
MSE	model pro vyhodnocení spektroskopické elipsometrie
t_{ef}	efektivní tloušťka tenké vrstvy

1 ÚVOD

Amorfní tenké vrstvy chalkogenidů jsou v současné době hojně studovanými materiály, kvůli jejich široké škále aplikací, například optické zesilovače, vlnovody, paměti, senzory a detektory [1]. Chalkogenidové materiály mají řadu unikátních vlastností, mezi které patří vysoká hodnota lineárního a nelineárního indexu lomu, vysoká optická propustnost od viditelné po střední infračervenou oblast spektra, nízké fononové energie a fotocitlivost [2].

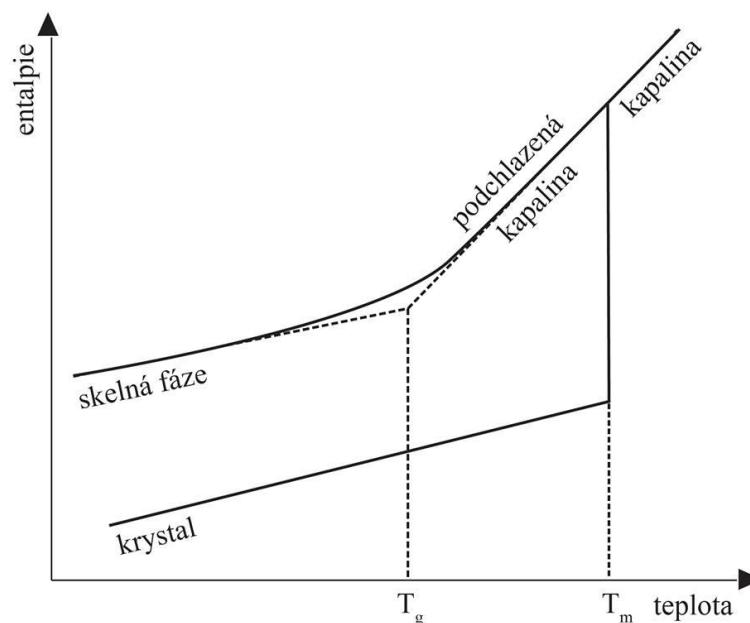
Tenké vrstvy amorfních chalkogenidů se běžně připravují fyzikální depozicí z parní fáze, například technikami vakuového napařování, naprašování či pulsní laserové depozice [3,4]. V některých případech lze použít také chemické depozice z parní fáze, kdy je používán prekurzor v plynné fázi, který reaguje s dalším plynem nebo se rozkládá za vzniku žádaného produktu [5]. Společným jmenovatelem výše uvedených technik je použití sofistikovaných zařízení, která jsou před depozičními procesy evakuována. Kromě toho je nutné dodat jistou energii, aby byl požadovaný materiál převeden do plynné fáze. Všechny tyto procesy jsou tedy energeticky, a tudíž i ekonomicky, náročné. Kromě toho neumožňují kontinuální depoziční procesy a v případě chemických technik bývají často používány toxické prekurzory. Další možností, jak připravovat tenké vrstvy chalkogenidů přináší jejich depozice z kapalných roztoků. V tomto případě jsou výchozí chalkogenidové materiály převedeny do roztoku vhodným rozpouštědlem, deponovány a následně je rozpouštědlo odstraněno tepelnými procesy [6]. Problém přípravy roztoků chalkogenidů však spočívá v tom, že se jedná o materiály s vysokým podílem kovalentních vazeb, a tudíž je nelze rozpouštět v běžných polárních rozpouštědlech [7]. V minulosti byly jako rozpouštědla používány organické aminy, někdy v kombinaci s organickými thioley, z jejichž roztoků byly připraveny chalkogenidové tenké vrstvy obsahující zejména prvky As, Ge, Sb, S a Se [8]. Je však známo, že díky výše jmenovaným vlastnostem chalkogenidů, jsou tyto materiály také vhodnými hostitelskými maticemi pro ionty vzácných zemin, tedy pro fotoluminiscenční aplikace. Rozpustnost těchto iontů je vyšší v chalkogenidech obsahující Ga [9]. Vhodnými hostitelskými maticemi pro ionty lanthanoidů jsou chalkogenidová skla systému $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ [10]. Avšak amorfní tenké chalkogenidové vrstvy těchto skel nebyly doposud připraveny depozicí z roztoků. Důvodem je nízká rozpustnost chalkogenidů obsahujících Ga [11]. Bylo však prezentováno, že použití hydrazinu jako rozpouštědla umožňuje připravit roztoky Ga-S(Se) a následně tenké vrstvy Cu-In-Ga-S(Se), které se aplikují v solárních článcích. Nevýhodou je, že bezvodý hydrazin je velmi toxický a výbušný [12].

Cílem této práce je příprava tenkých vrstev (oxy)chalkogenidů použitím roztoků připravených z objemových chalkogenidových skel $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0-20$ mol.% a stabilnější formy hydrazinu, tj. monohydrátu hydrazinu, jako rozpouštědla. V teoretické části práce jsou stručně shrnuty poznatky týkající se rozpouštění chalkogenidů obsahujících Ge, Ga, Sb, S. V rámci experimentální části práce byla připravena výchozí objemová chalkogenidová skla o chemickém složení uvedeném výše. Rozpustnost těchto skel byla zkoumána v monohydrátu hydrazinu za různých podmínek. V rámci řešení této práce se podařilo připravit roztoky ze všech skel, které jsou vysoce stabilní. Z těchto roztoků byly následně připraveny tenké vrstvy rotačním nanášením, které byly stabilizovány za vyšších teplot a zevrubně charakterizovány. Příprava tenkých vrstev chalkogenidů obsahujících Ga z kapalných roztoků otevírá nové možnosti aplikovatelnosti těchto materiálů, např. v oblastech tištěných optoelektronických a fotonických zařízení.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vznik skelného stavu

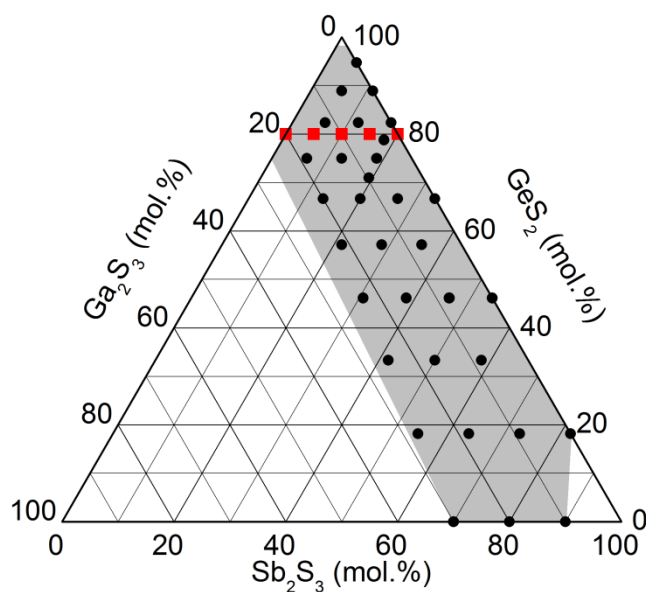
Skelnými materiály jsou amorfní tuhé látky, které při přechodu z pevné konzistence do kapalné podléhají transformačním přeměnám. Oproti krystalickým materiálům mají skla absenci uspořádání atomů na dlouhou vzdálenost, avšak uspořádání na krátkou vzdálenost je zachováno [13]. Vznik skelného stavu popisuje entalpický diagram na Obr. 1, v němž může být entalpie na ose y kvalitativně nahrazena molárním objemem.



Obr. 1 Entalpický diagram fázových přechodů mezi pevným a kapalným stavem sklotvorného systému [14].

Zahříváním výchozího tuhého materiálu na vysoké teploty vzniká tavenina, která má větší molární objem. Dostatečně rychlým ochlazením taveniny pod teplotu tání T_m dochází nejprve ke vzniku tzv. podchlazené kapaliny. Další snižování teploty vede k menšímu stupni přeuspořádání atomů kvůli vysoké viskozitě kapaliny, a tím už nedochází k prudkému snižování molárního objemu [14]. Rychlé ochlazení taveniny pod oblast podchlazené kapaliny tedy způsobí pouze malé snížení entalpie, čímž je získán výsledný skelný stav, který je termodynamicky metastabilní [15]. V případě, že by ochlazení taveniny bylo pomalejší než rychlost krystalizace, dojde ke vzniku krystalického stavu, který má nízkou hodnotu entalpie

(malý molární objem) a je tedy stavem termodynamicky stabilním. Krystalický stav vzniká také v případě, že je již připravený skelný materiál zahříván nad teplotu krystalizace. Jak již bylo zmíněno výše, sklo při přechodu z pevné do kapalné konzistence podléhá transformačním přeměnám, a tento teplotní interval se nazývá teplota skelného přechodu. Teplota skelného přechodu T_g . Teplota skelného přechodu není materiálová konstanta, protože závisí na teplotní historii připravovaného skla [16]. Pokud má připravované sklo vysokou hodnotu koeficientu teplotní roztažnosti, pak často nastává případ, že po prudkém ochlazení taveniny dochází u skla ke vzniku značného vnitřního pnutí a sklo praská. Vnitřní pnutí skel lze odstranit tak, že po ochlazení taveniny je surové sklo popouštěno blízko teploty T_g s následným velmi pomalým ochlazováním na pokojovou teplotu [17].



Obr. 2 Ternární diagram sklotvornosti systému $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ odhadnutý podle [21] (šedá oblast). Černé kruhy reprezentují chemická složení připravená ve skelném stavu. Červené čtverce jsou chemická složení skel studovaná v předkládané práci.

Míru schopnosti vytvořit skelný stav udává tzv. sklotvornost. Předpověď sklotvornosti není zcela prozkoumána a opírá se především o kinetické, termodynamické a strukturně-chemické hypotézy [18,19]. Sklotvornost je závislá na řadě faktorů, jakými jsou například chemické složení a struktura, celková hmotnost taveniny, čistota používaných materiálů a rychlost chlazení taveniny [20]. Obecně platí, že sklotvornost se zvyšuje spolu se stoupající

rychlostí ochlazování taveniny. Rychlost ochlazení taveniny musí být větší, než je rychlost krystalizace. Oblast sklotvornosti se často popisuje na základě tzv. binárních a ternárních diagramů, což jsou grafické závislosti chemické složení versus sklotvornost. Příkladem takového diagramu je ternární diagram systému $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ uvedený na Obr. 2. Šedě vyznačená oblast na Obr. 2 je předpokládaná oblast sklotvornosti na základě práce [21]. Červené čtverce jsou pak chemická složení výchozích skel používaných v této práci a odpovídají tedy chemickému složení $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0, 5, 10, 15$ a 20 mol.%.

2.2 Chalkogenidová skla

Jak již z názvu vyplývá, chalkogenidová skla, dále jen ChS, jsou amorfnní tuhé látky obsahující ve své struktuře chalkogeny, tj. prvky 16. skupiny periodické soustavy prvků (S, Se, Te), kromě kyslíku a polonia. Skla obsahující kyslík jsou zařazována do samostatné kategorie oxidových skel. Polonium není k přípravě ChS používáno z důvodu jeho radioaktivity. Chalkogenidová skla často obsahují prvky 1.–2. a 11.–15. skupiny periodické soustavy prvků, např. kovy (Li, Cs, Ca, Ba, Cu, Ag, Cd, Ga, In, Sn, Pb, Bi), či polokovy (Ge, As, Sb).

Chemické vazby v ChS jsou převážně kovalentního charakteru, což je dáno malými rozdíly elektronegativit prvků tvořících sklo. Kovalentní povaha vazeb je pravděpodobně také důvodem, proč lze připravit, na rozdíl od skel oxidových, ChS nestechiometrických složení. V chalkogenidových sklech je proto také typická přítomnost tzv. homopolárních vazeb v závislosti na chemickém složení, např. přítomnost vazeb As–As či S–S v systému As–S [22]. Kovalentní charakter vazeb ChS má za následek řadu jejich unikátních vlastností, které je činí výbornými materiály pro velké množství praktického uplatnění.

Obecně se ChS řadí mezi polovodiče s optickou šířkou zakázaného pásu $\approx 1\text{--}3$ eV mající vysokou optickou propustnost od viditelné po střední infračervenou spektrální oblast, nízké fononové energie, vysoké hodnoty lineárního i nelineárního indexu lomu. Řada chalkogenidových materiálů je fotocitlivá při expozici elektromagnetickým zářením o určité vlnové délce a energii [23]. Uvedené vlastnosti je předurčují pro velké množství aplikací v elektronice a fotonice [24,25]. Další výhodou chalkogenidových materiálů je jejich relativně snadná příprava ve formě tenkých vrstev, což je vyžadováno v širokém spektru aplikací, kterými jsou fotovoltaické články [26], paměťová média založená na fázové změně krystalický-amorfnní stav [27], tenkovrstvé tranzistory [28], termoelektrické součástky [29], nelineární optická zařízení [30] a nanotechnologie [31].

Chalkogenidová skla mohou obsahovat různé druhy příměsí, čímž získávají nové fyzikálně-chemické vlastnosti. Příkladem mohou být amorfni chalkogenidové elektrolyty obsahující Ag^+ ionty vhodné pro elektrické paměti [32]. ChS dopovaná ionty přechodných kovů či vzácných zemin jsou vhodnými kandidáty pro fotoluminiscenční aplikace [11]. Skla na bázi systému $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ zaujala pozornost pro potenciální využití v mikroelektronice [24]. Vysoké iontové vodivosti skel $\text{GeS}_2\text{:Ag}^+$ nebo $\text{GeS}_2\text{:Li}^+$ předurčují ChS jako možné pevné elektrolyty v bateriích [33].

Dříve než se budeme věnovat tenkým vrstvám chalkogenidových skel, je na místě zmínit některé vlastnosti systémů příbuzného složení, kterým je tato práce věnována. Následující odstavec tedy shrnuje systémy $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ a jejich důležité vlastnosti.

Jak již bylo výše zmíněno, vlastnosti skelných materiálů úzce souvisí s jejich chemickým složením. Co se týče obsahu Sb_2S_3 v $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3$ sklech a jeho vlivu na fyzikální a chemické vlastnosti, lze konstatovat, že vzrůst obsahu antimonu v objemovém materiálu způsobuje zvýšení hustoty, indexu lomu a koeficientu teplotní roztažnosti, zatímco T_g klesá a krátkovlnná absorpční hrana se posouvá k delším vlnovým délkám. Tyto změny jsou připisovány zabudování těžkého prvku Sb s vysokou polarizací do struktury skel Ge-Ga-S. Jestliže zvyšujeme obsah Ga_2S_3 na úkor GeS_2 , pak také dochází ke zvýšení indexu lomu, hustoty a posunu absorpční hrany směrem k delším vlnovým délkám. Pro tento druhý případ je však vysvětlení nalezeno ve vzrůstajícím počtu homopolárních vazeb kov–kov. Zvýšený obsah Ga_2S_3 podporuje rozpustnost iontů vzácných zemin a zvyšuje tak kvantové výtěžky fotoluminiscence z těchto iontů [21,34,35]. Systémy Ga-Ge-Sb-S proto disponují vysokou rozpustností iontů vzácných zemin [36–38].

2.3 Depozice tenkých vrstev chalkogenidů

Nejčastější metody přípravy chalkogenidových tenkých vrstev jsou fyzikální depozice z parní fáze, které jsou založeny na transportu hmoty deponovaného materiálu po dodání určitého množství energie a následnou kondenzací na substrát. Do této kategorie depozic lze zařadit vakuové napařování [3,39], katodové napařování [5] a pulsní laserovou depozici [40]. Uvedené metody se od sebe liší především druhem a velikostí použité energie indukující vznik plynné/plasmatické fáze deponovaného materiálu. V případě vakuového napařování je chalkogenidový materiál převeden na plyn odporovým záhřevem, nebo elektronovým svazkem. Katodové napařování používá doutnavý výboj indukující vznik plasmy, jež dopadá s poměrně

vysokou kinetickou energií na terčik deponovaného materiálu a odprašuje jej na substrát. U pulsní laserové depozice je energie dodávána laserovými pulsy o vysoké energii, která u deponovaného materiálu indukují vznik plazmatu – proces ablace [41]. Při správném provedení a použití příslušné depoziční techniky, lze připravit opticky i chemicky vysoce kvalitní tenké vrstvy chalkogenidů. Avšak každá z výše uvedených metod má své nevýhody, kterými jsou v případě vakuového napařování nemožnost připravit tenké vrstvy z materiálů o nízké tenzi par, případně se mohou během procesu zahřívání uvolňovat plyny jiného chemického složení, než je použitý vstupní deponovaný materiál. Jisté omezení nastává rovněž v případě použití DC katodového napařování, jelikož je pro vznik tenké vrstvy žádoucí dostatečná elektrická vodivost, což znesnadňuje depozici dielektrických materiálů [42]. Proces ablace, při pulsní laserové depozici, může být doprovázen tzv. termálními efekty (napařování), nadto je distribuce jednotlivých druhů iontů v plazmatu často nehomogenní, což se projevuje nestejnorodostí tloušťky i chemického složení tenkých vrstev. Společným jmenovatelem všech výše uvedených technik je podmínka použití nízkého tlaku ($\sim 10^0$ až $\sim 10^4$ Pa), tudíž je zapotřebí vysoce sofistikovaných zařízení s velkými provozními náklady. Další možnosti přípravy tenkých vrstev chalkogenidů nabízí sol-gel procesy, při kterých je chalkogenidový materiál deponován ze svého roztoku, a následně stabilizován záhřevem při vyšší teplotě – teplotě. Přípravě tenkých vrstev z roztoků, konkrétně metodou rotačního nanášení, je věnována předkládaná bakalářská práce, a proto je tato metoda podrobněji popsána v samostatné kapitole 2.4.

2.3.1 Sol-gel procesy

Sol-gel procesy se souhrnně označují procesy, při nichž je deponovaný materiál ve formě koloidního roztoku (solu), který je následně převeden na gel kondenzačními reakcemi a dosušením na pevnou látku [43]. Tyto procesy velmi často probíhají při nízkých teplotách a za atmosférického tlaku buď v inertním prostředí, nebo na vzduchu. Relativní jednoduchost experimentálního provedení je do jisté míry komplikována složitými pochody probíhajícími v roztoku. Sol-gel procesem je nazývána „mokrý“ chemická metoda a vícekroková technika, zahrnující chemické i fyzikální děje. Sol-gel technika se sestává z několika kroků zahrnujících: hydrolýzu, polymeraci, tvorbu gelu, sušení, dehydrataci a zahuštění [44]. Tyto procesy umožňují deponovat vrstvy kontinuálně a na velké plochy substrátů, na rozdíl od metod založených na fyzikální depozici z parní fáze. Sol-gel procesy je možné deponovat jednu či více vrstev z jedné či obou stran substrátu, který může být flexibilní [6, 24] a pro jejich depozice je také možné použít tiskových metod.

Možnost přípravy nových materiálů krystalických, nekystalických, metastabilních či dokonce materiály nemožné připravit jinou depoziční technikou, řadí tyto procesy mezi velmi často používané [45–47].

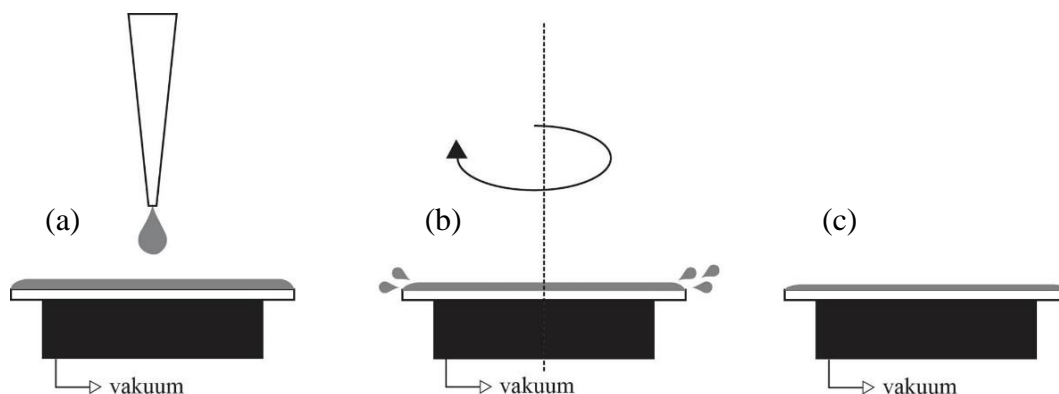
Základní úlohou podmiňující provedení chemické depozice je příprava roztoku dané látky v rozpouštědle. Připravený roztok by měl být stabilní s vhodnými reologickými vlastnostmi pro konkrétní typ depozice. Kromě toho by rozpouštědlo mělo být voleno tak, aby jej bylo možné z připravené vrstvy kvantitativně odpařit. V případě omezené rozpustnosti daného materiálu ve zvoleném rozpouštědle je možné s výhodou použít komplexotvorného činidla či jiných prekurzorů, které po rozkladu vedou na žádaný materiál [48, 49]. Často používanými rozpouštědly jsou voda a organická rozpouštědla, např.: aceton, toluen atd. [50, 51]. V některých případech je nevýhodou vody jakožto rozpouštědla to, že může podněcovat hydrolyzu, při které vznikají nerozpustné sraženiny, které již nelze převést na žádaný produkt. Existují však případy, za kterých je depozice roztoku se sraženinou žádoucí [52]. Nevýhoda organických rozpouštědel tkví v tom, že je často nelze zcela odstranit z připravených vrstev, čímž může docházet ke zhoršení požadovaných vlastností daného materiálu, např.: snižování chemické a mechanické odolnosti, vytváření příměsových stavů v pásové struktuře vedoucí k odlišným elektrickým a optickým vlastnostem. Navzdory těmto nedostatkům jsou organická rozpouštědla z řady důvodů stále používána [53].

V případě přípravy chalkogenidových skel je jejich převedení do roztoků běžnými rozpouštědly obtížné. Bylo zjištěno, že vhodnými rozpouštědly pro tyto materiály jsou organické aminy (butylamin, propylamin, ethylendiamin, často v kombinaci s thioley) [8, 54–56]. Nevýhodou těchto rozpouštědel je právě to, že často zůstávají ve formě reziduí v připravených tenkých vrstvách i po jejich temperaci [57]. Mitzi a kol. prezentovali, že vhodným rozpouštědlem pro přípravu chalkogenidových tenkých vrstev je hydrazin N_2H_4 , který neobsahuje uhlík [58–60]. Přípravě roztoků chalkogenidů obsahujících Ge, Sb, Ga je věnována kapitola 2.4.

Jednou z nejběžnějších depozičních technik na bázi sol-gel procesů je rotační nanášení. Vzhledem k tomu, že tato technika byla použita v předkládané práci, je jí věnována samostatná kapitola 2.3.1.1.

2.3.1.1 Rotační nanášení

Jednou z experimentálně nejjednodušších příprav tenkých vrstev z roztoků je tzv. rotační nanášení, při němž je roztok daného materiálu nanášen na rotující substrát [43]. Celý proces depozice je schematicky znázorněn na Obr. 3.



Obr. 3 Schéma procesu rotačního nanášení: (a) nakápnutí roztoku na substrát, (b) rotace substrátu vedoucí ke vzniku tenké vrstvy za současného odpařování rozpouštědla, (c) výsledná deponovaná tenká vrstva.

V prvním kroku rotačního nanášení na Obr. 3(a) se nakápně roztok žádaného materiálu na substrát, který nejprve rotuje pomalou rychlostí otáčení. Vlivem menší rychlosti otáčení substrátu je roztok rozprostřen po celém jeho povrchu. Následné zvýšení rychlosti rotace, Obr. 3(b), vede k odpařování rozpouštědla a tvorby tenké vrstvy žádaného materiálu. Přebytná kapalina je odstraněna vlivem odstředivé síly přes hrany rotujícího substrátu. V některých případech je připojen další krok Obr. 3(c), při němž dochází ke snížení rychlosti otáčení a dosušení tenké vrstvy. Tímto způsobem připravené tenké vrstvy často obsahují poměrně velké množství rozpouštědla, z tohoto důvodu je nutná jejich následná temperace při zvýšené teplotě a nízkém tlaku, nebo v inertní atmosféře [61]. Procesem rotačního nanášení lze připravovat tenké vrstvy mikrometrových až nanometrových tloušťek [62]. Vyšší rychlost otáčení substrátu, delší čas depozice a nižší koncentrace výchozích roztoků vedou k nižším tloušťkám tenkých vrstev. Kvalita rotačně nanášených vrstev může být srovnatelná s metodami přípravy tenkých vrstev založených na fyzikální depozici z par [63].

2.4 Tenké vrstvy chalkogenidů obsahující Ge, Ga, Sb připravené rotačním nanášením

Předkládaná bakalářská práce se zabývá přípravou tenkých vrstev (oxy)chalkogenidů z kapalných roztoků skel $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0, 5, 10, 15$ a 20 mol.% rotačním nanášením. Z tohoto důvodu budou stručně shrnuty dosavadní poznatky v přípravě chalkogenidových tenkých vrstev obsahujících Ge, Ga a/nebo Sb připravených z kapalných roztoků.

Velmi častým rozpouštědlem ChS je propylamin (PA) nebo butylamin (BA). Tato rozpouštědla se ukázala být vhodná pro rozpouštění chalkogenidových skel systému As-S [64], As-Se [63], ale také skel Ge-S [65], As-Ge-S [66] a Ge-Sb-S [30]. V případě systémů As-S a As-Se byly nejvíce studovány tenké vrstvy tvořené As_2S_3 [64], As_2Se_3 [63] a As_3S_7 [11]. Bylo zjištěno, že rezidua rozpouštědel organických aminů jsou ve vrstvách přítomna i po působení poměrně vysokých teplot temperace (>200 °C) [8]. Příkladem mohou být amorfni vrstvy složení $\text{Ge}_{25}\text{S}_{75}$ (= GeS_3), která byla dobře rozpustná v BA [58]. Současně však dochází k úniku síry, čímž je posunuto výsledné chemické složení na $\text{Ge}_{28}\text{S}_{72}$. Vysoká rozpustnost skel GeS_3 napovídá vzniku dobře rozpustné sloučeniny $\text{Ge}_2\text{S}_6^{4-}$, jak bylo pozorováno v případě rozpouštění SnS_2 chalkogenidů s nadbytkem síry v hydrazinu [67]. Ze systému As-Ge-S byly studovány vrstvy vzniklé rozpouštěním $\text{As}_{20}\text{Ge}_{12,5}\text{S}_{67,5}$ v BA, což odpovídá chemickému složení $(\text{As}_2\text{S}_3)_{44,44}(\text{GeS}_3)_{55,56}$. Z těchto roztoků byly připraveny tenké vrstvy o tloušťce ≈ 400 nm a bylo zjištěno, že až temperace při cca 200 °C vede k absenci BA v těchto vrstvách a současně ke ztenčení tloušťky vrstvy o 48 %. [66]. V případě chalkogenidových systémů Ge-Sb-S byly studovány tenké vrstvy $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ [54] a $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ [68]. Rozpustnost skel $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ byla studována v roztoku hydroxidu draselného, amoniaku, PA a BA. Avšak rozpouštění tohoto skla v roztoku KOH vedlo ke vzniku vysokého podílu kyslíku v tenkých vrstvách (≈ 30 at. %), evidentně vlivem přítomnosti $-\text{OH}$ skupin. Nedokonalé rozpouštění v roztoku amoniaku vedlo ke vzniku tenkých vrstev o složení $\text{Ge}_{16}\text{Sb}_{10}\text{S}_{74}$, což v rámci chyby měření odpovídá chemickému složení $(\text{GeS}_3)_{64}(\text{SbS}_3)_{36}$. Naopak rozpouštění v roztoku propylaminu poskytovalo chemické složení tenkých vrstev totožné s objemovým vzorkem [54]. Skla o složení $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_5\text{S}_{75}$ jsou dobře rozpustné v BA a jako v předchozím případě, odpovídají chemickému složení systému GeS_3 - SbS_3 , tj. $(\text{GeS}_3)_{80}(\text{SbS}_3)_{20}$ [68]. Zdá se tedy, že dobrá rozpustnost Ge i Sb vyžaduje přítomnost dostatečného množství síry, čemuž nasvědčuje velmi dobrá rozpustnost GeS_3 [65]. Z hlediska rozpouštění chalkogenidů antimonu v organických aminech se zdá, že vhodným složením je SbS_3 , což může indikovat přítomnost sloučenin typu

$M^{III}SbS_3$ [69]. Avšak v práci [70] byla studována příprava vrstev Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 a $Sb_2(S_{1-x}Se_x)_3$ z roztoků vzniklých rozpouštěním elementárního Sb, S a Se v hydrazinu. Rozpouštěcí mechanismus Sb v hydrazinu byl objasněn reakcí mezi Sb a S/Se a vznikem stabilních rozpustných komplexních iontů $[Sb_4S_7]^{2-}/[Sb_4Se_7]^{2-}$ v alkalickém vodném prostředí. Z toho lze tedy usuzovat, že při rozpouštění Sb a S v hydrazinu vzniká sloučenina $(N_2H_5)_2Sb_4S_7$ [70].

Ačkoliv Sb_2S_3 tvoří homogenní roztoky velmi neochotně [50, 71, 72], bylo zjištěno, že směs rozpouštědel 1,2-ethylendiaminu (en) s 1,2-ethandithiolem (edt) [69] mohou tento nedostatek překonat nejen u chalkogenidů Sb, ale také u dalších chalkogenidů. Nejvhodnější objemový poměr těchto rozpouštědel byl nalezen $edt:en = 1:10$ [8]. Sb_2S_3 lze také při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku rozpouštět za účinku obdobné směsi rozpouštědel, která je tvořena 1,2-ethylendiaminem a merkaptoethanolem [55]. Tenké vrstvy s obsahem Sb_2S_3 mohou být připraveny z roztoku, který je připraven srážením $SbCl_3$ v ethanolu thiomočovinou $CS(NH_2)_2$ [73]. Nevýhodou zmíněných roztoků je obsah toxických thiolů použití bezvodého hydrazinu, který je vysoce explozivní [74].

Amorfni chalkogenidové tenké vrstvy obsahující Ga nebyly doposud prezentovány. Důvodem je zřejmě nízká rozpustnost chalkogenidů obsahujících Ga. Avšak Mitzi a kol. [12, 75, 76] připravili vrstvy Cu-In-Ga-S-Se (CIGS) o tloušťce řádově $\sim 1 \mu m$ s použitím bezvodého hydrazinu jako rozpouštědla. Celkem byly připraveny roztoky Cu_2S , In_2Se_3 , Ga + Se a Se/S, které byly před depozicí smíchány v požadovaných stechiometrických poměrech. Uvedené vrstvy je nutné temperovat až na teploty $>400 \text{ }^\circ C$, aby došlo ke vzniku žádoucího krystalického stavu. Kromě toho bylo prezentováno, že CIGS vrstvy je možné připravit také použitím směsi rozpouštědel $edt-en$ [77].

Důležitým parametrem pro přípravu výchozích roztoků chalkogenidů tenkých vrstev je výběr vhodného rozpouštědla, které dokáže rozpustit daný materiál, má vhodné reologické vlastnosti a je možné jej kvantitativně rozložit za relativně mírných podmínek. Zároveň by mělo být co nejméně toxické a nevytvářet výbušné směsi se vzduchem, což je, jak bylo již nastíněno výše, v případě chalkogenidů velmi obtížný požadavek.

Předkládaná práce studuje možnost depozice chalkogenidových vrstev $(GeS_2)_{80}(Ga_2S_3)_{80-x}(Sb_2S_3)_x$, kde $x = 0, 5, 10, 15$ a $20 \text{ mol.}\%$ z roztoků monohydrátu hydrazinu, $N_2H_2 \cdot H_2O$. Výhodou použití hydrazinu jako rozpouštědla, je nepřítomnost zbytkových nečistot uhlíku. Termický rozklad hydrazinu totiž vede ke vzniku plyných těkavých produktů H_2 , NH_3 a N_2 [74].

Kromě toho jsou molekuly hydrazinu v porovnání s molekulami BA a PA podstatně menší a umožňují tudíž proniknout do mezivrstevnatých rovin chalkogenidů. Toho se s výhodou používá např. při exfoliačních procesech. Proces rozpouštění chalkogenidů v hydrazinu je často označován jako „dimenzionální redukce“, jejímž principem je narušení rozsáhlé trojrozměrné dimenzionální (3D) struktury chalkogenidů kovů iontovým činidlem, za vzniku nové komplexní sloučeniny tvořené kationtem rozpouštědla a chalkogenidem kovu. Kation rozpouštědla je elektro pozitivnější než kov a netvoří pevnou kovalentní vazbu s chalkogenidovým aniontem. Z tohoto důvodu je chování tohoto kationtu podobné situaci, kdy kation leží mimo strukturní síť chalkogenidu. Anionty chalkogenidů (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) tvoří spojení mezi jednotlivými, kovem koordinovanými, jednotkami. Vmezeření kationtu rozpouštědla ($N_2H_5^+$), mezi jednotlivé strukturní jednotky chalkogenidů způsobuje destabilizaci, respektive rozpad této 3D sítě až na 0D struktury jednotlivých polyedrů. Vzniklé jednotky si zachovávají charakteristickou kovem koordinovanou vaznost uvnitř mnohostěnu, která je podobná původní strukturní síti objemového materiálu. Nejvýznamnějším krokem tohoto děje je interkalace chalkogenidových iontů a/nebo iontů rozpouštědla do strukturní sítě objemového materiálu. Tím dojde k rozbití rozsáhlé struktury málo rozpustných chalkogenidů a následnému vzniku oddělených snadno rozpustných jednotek chalkogenidů [78].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Ge (99,999 %), Ga (99,999 %), Sb (99,999 %), S (99,995 %), $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (98 %), NaOH (p.a.), cysteamin (95 %), isopropanol (p.a.), HCl (36 % p.a.), HNO_3 (65 % p.a.)

3.2 Syntéza skel

Skla stechiometrického složení $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0, 5, 10, 15$ a 20 mol.% byla připravena chlazením taveniny v ampulích z křemenného skla. Ampule byly čištěny jejich ponořením do lučavky královské (směs $\text{HCl}:\text{HNO}_3 = 3:1$) po dobu 2 hodin a následně byly opláchnuty destilovanou vodou a sušeny v sušárně při teplotě 130 °C. Do těchto ampulí byly naváženy vysoce čisté prvky Ge, Ga, Sb a S s přesností vážení na ~1 mg.

Ampule s naváženými prvky o celkové hmotnosti 5 g byly zataveny při sníženém tlaku ($\sim 10^{-3}$ Pa) a vloženy do kývané elektrické odporové pece. Syntéza skel probíhala zahříváním ampule na teplotu 1050 °C, při níž byla ponechána po dobu 12 hodin. Po této době byla teplota pece snížena na 950 °C a ampule s taveninou byly ochlazeny jejich vhozením do vody. Následně byly ampule vysušeny a po jejich rozbití byla vyjmuta výsledná skla.

3.3 Příprava substrátů

Substrátem pro depozici tenkých vrstev byla mikroskopická sklíčka o rozměrech $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ firmy Menzel-Gläser, která byla čištěna důkladným omytím v roztoku saponátu a dvakrát opláchnuta isopropanolem a destilovanou vodou. Sklíčka byla sušena odstředováním. Takto očištěná skla byla řezána diamantovým hrotem na rozměry $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ a ofouknuta stlačeným inertním plynem, pro odstranění úlomků vzniklých při řezání. Dalším použitým substrátem byly monokrystalické křemíkové desky (ON Semiconductor Česká republika, s.r.o.), které byly rovněž řezány na rozměry o ploše $25 \times 25 \text{ mm}^2$ a opět ofouknuty stlačeným inertním plynem.

3.4 Příprava výchozích roztoků skel

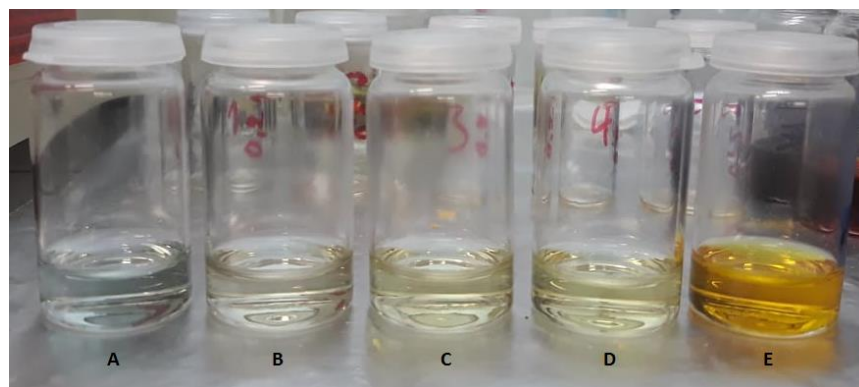
Syntetizovaná skla byla rozdrčena v achátové třecí misce a 0,4 g od každého skla bylo naváženo do skleněné lékovky o objemu 10 ml. Do každé lékovky bylo naváženo také příslušné množství elementární síry a cysteaminu podle Tab. 1. Důvod přidavku cysteaminu, síry i hydrazinu je objasněn dále v kapitole 4.2. V Tab. 1 je uvedeno označení vzorků „A“, „B“,

„C“, „D“ a „E“, které bude dále používáno v textu. Následně bylo do každé lékovky přidáno 6 ml monohydrátu hydrazinu.

Tab. 1 Složení připravených roztoků skel v monohydrátu hydrazinu.

vzorek	chemické složení skla [mol.%]	sklo [mg]	cysteamin [mg]	síra [mg]	N ₂ H ₄ ·H ₂ O [ml]
A	(GeS ₂) ₈₀ (Ga ₂ S ₃) ₂₀	400	125	0	6
B	(GeS ₂) ₈₀ (Ga ₂ S ₃) ₁₅ (Sb ₂ S ₃) ₅	400	90	2	6
C	(GeS ₂) ₈₀ (Ga ₂ S ₃) ₁₀ (Sb ₂ S ₃) ₁₀	400	58	4	6
D	(GeS ₂) ₈₀ (Ga ₂ S ₃) ₅ (Sb ₂ S ₃) ₁₅	400	28	6	6
E	(GeS ₂) ₈₀ (Sb ₂ S ₃) ₂₀	400	146	8	6

Po 24 hodinách vznikly požadované roztoky skel. Tyto roztoky byly následně filtrovány pomocí stříkačkového PET-20/25 filtru CHROMAFIL o pórovitosti 0,2 µm. Výsledné roztoky použité k depozici rotačním nanášením na připravené substráty jsou uvedeny na Obr. 4.



Obr. 4 Hydrazinové vodné roztoky vzorků A až E použité k rotačnímu nanášení.

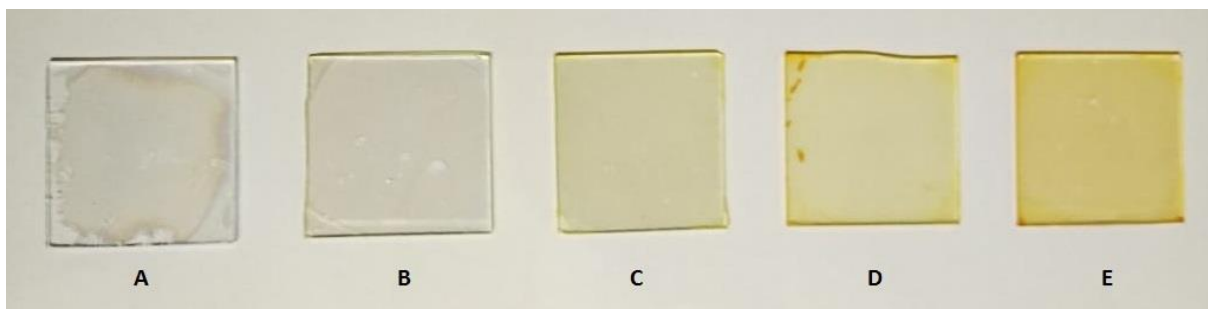
3.5 Depozice tenkých vrstev rotačním nanášením

Výchozí roztoky skel byly naneseny na celou plochu substrátu pomocí mikropipety o dávkovém objemu $\approx 700 \mu\text{l}$. Pro rotační nanášení byl zvolen program skládající se ze tří kroků, jehož parametry jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2 Parametry rotačního nanášení tenkých vrstev.

krok	rychlost otáčení [rpm]	čas [s]	zrychlení [rpm s ⁻¹]
1	300	2	8000
2	3000	20	8000
3	750	5	8000

V prvním kroku byla zvolená rychlost otáčení nejnižší, 300 rpm, aby byl roztok rovnoměrně rozprostřen po celém povrchu substrátu. Ve druhém kroku probíhala vlastní depozice a tvorba tenké vrstvy, tudíž byla rychlost otáčení zvýšena na 3000 rpm po dobu 20 s, aby se přebytečný roztok vlivem působení odstředivé síly odstranil. Poslední krok sloužil k dosažení výsledné vrstvy, zvolené otáčky byly nastaveny na hodnotu 750 rpm. Celý proces probíhal na vzduchu, bez použití inertní atmosféry a za atmosférického tlaku. Po nanesení roztoků na substráty byly připravené tenké vrstvy temperovány při teplotě 130 °C po dobu 12 hodin a následně při teplotě 150 °C po dobu 30 minut. Temperace vrstev probíhala ve vakuové sušárně při zbytkovém tlaku ~10 Pa. Snímky výsledných tenkých vrstev jsou prezentovány na Obr. 5. Jejich zbarvení se měnilo od bezbarvé transparentní vrstvy A až po mírně opalescentní a žlutě zbarvenou vrstvu E. Zvyšování intenzity žlutého zbarvení je způsobeno zvyšujícím se obsahem Sb a klesajícím obsahem Ga v systémech $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$ pro $x = 0-20$ mol.%.



Obr. 5 Chalkogenidové tenké vrstvy připravené z roztoků skel $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde A: $x = 0$, B: $x = 5$, C: $x = 10$, D: $x = 15$ a E: $x = 20$ mol.%.

3.6 Metody charakterizace materiálů

Pro stanovení rozkladné teploty cysteaminu a vzorků B a D bylo využito termogravimetrie doplněné hmotnostní spektroskopií (TG-MS). Použitým přístrojem byla trojkombinace Pyris 1 TGA HT, GC Clarus 680, MS Clarus SQ 8T-Perkin Elmer. Měření probíhalo v otevřeném platinovém kelímku s korundovou vložkou v dynamické atmosféře N₂ (Linde) v módu TG-MS. TG byl propojen vyhřívanou kapilárou na 280 °C s MS. MS byl vybaven elektronovou ionizací (EI, 70 eV).

Rentgenová strukturní analýza (XRD) byla měřena na přístroji Bruker AXE D8 – Advance, kde zdrojem záření byla Cu K α rentgenová trubice se sekundárním grafitovým monochromátorem.

Chemické složení bylo ověřeno EDX mikroanalyzátozem AZtec X-Max 20 (Oxford Instruments), který je instalovaný ve skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) LYRA 3 (Tescan). Urychlovací napětí bylo 50 kV. Chyba EDX měření objemového skla je ± 1 at.%, tenkých vrstev ± 2 at.%. Vzorky tenkých vrstev pro měření na SEM byly z důvodu vodivosti pokryty vrstvičkou uhlíku. Urychlovací napětí bylo 5 kV.

Optická mikroskopie byla provedena mikroskopem Olympus model BX51TF. Snímky byly pořízeny pro 5 různých zvětšení (5 \times , 10 \times , 20 \times , 50 \times , 100 \times).

Spektra optické propustnosti byla měřena spektrofotometrem SHIMADZU 3600 Plus UV-Vis-NIR, ve spektrální oblasti 220–1000 nm s krokem měření 2 nm. Měření probíhala v klasickém režimu měření propustnosti, ale také s použitím integrační koule k potlačení rozptylu záření a získání difuzních spekter optické propustnosti.

Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem (VASE) byla měřena na přístroji J.A.Woollam, Co., Inc. Měření probíhalo ve spektrálním rozsahu 1.24 – 0,54 eV s krokem měření 0,05 eV. Úhly dopadu světla byly 65°, 70°, 75°. Pro vyhodnocení byl vybrán model „substrát|chalkogenidová vrstva“. Index lomu chalkogenidové vrstvy byl modelován pomocí Cauchyho vztahu: $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$, kde n je index lomu, koeficienty A , B jsou Cauchyho koeficienty.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Optimalizace přípravy výchozích roztoků

V první fázi práce byla zkoušena rozpustnost objemových skel $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0-20$ mol.%, v monohydrátu hydrazinu. Bylo však zjištěno, že nedocházelo ke kompletnímu rozpuštění výchozích skel. V případě vzorků B–E, tj. obsahujících Sb, docházelo ke vzniku hnědé vrstvy na povrchu nerozpuštěného skla. V případě vzorků A–D, tj. obsahujících Ga, docházelo navíc ke vzniku bílé sraženiny. K objasnění původu této sraženiny byla bílá sraženina zfiltrována a čirý filtrát byl nakápnut na povrch mikroskopického skla a vysušen za sníženého tlaku a teplotě 120 °C po dobu 12 hodin. Takto připravené vzorky byly studovány EDX mikroanalýzou, z níž bylo zjištěno, že vzorky obsahují pouze prvky Ge, Sb a S v odpovídajících stechiometrických poměrech jako u objemových vzorků. Nepřítomnost Ga tedy indikuje, že pozorovanou bílou sraženinou bude produkt hydrolyzy Ga_2S_3 , tedy např. $\text{Ga}(\text{OH})_3$, v alkalickém prostředí vodného roztoku hydrazinu. K potvrzení této hypotézy byl do výchozích roztoků obsahujících tuto sraženinu navíc přidán 40% roztok NaOH, který vedl k celkovému rozpuštění sraženiny. Vlivem zvýšení hodnoty pH tímto přídatkem došlo velmi pravděpodobně k přeměně nerozpustného $\text{Ga}(\text{OH})_3$ na rozpustný komplex $[\text{Ga}(\text{OH})_4]^-$ [79]. Pokud byly použity roztoky s obsahem NaOH k depozicím tenkých vrstev, pak tyto roztoky obsahovaly nejen značné množství kyslíku (>15 at. %), ale také odpovídající množství Na. Z tohoto důvodu byla zvolena další alternativa podle Mitziho a kol. [80], jejíž přístup spočíval v přidavku elementární síry, který má zlepšit rozpustnost výchozích chalkogenidů. Mitzi a kol. prezentoval, že v případě SnS_2 v roztoku hydrazinu dochází ke zvýšení rozpustnosti materiálu přidavkem elementární síry, čímž vzniká sloučenina $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{SnS}_6$. Dále prezentoval Yang a kol. [70], že v případě rozpouštění Sb a S v hydrazinu vzniká sloučenina $(\text{N}_2\text{H}_5)_4\text{SnS}_7$. V případě rozpouštění Ga_2S_3 nebyl nalezen žádný literární pramen řešící tuto problematiku. Bylo ovšem zjištěno, že lze v prostředí monohydrátu hydrazinu připravit sloučeniny typu $\text{M}^{\text{II}}\text{Ga}_2\text{S}_4$ [81]. Proto bylo navrženo reakční schéma rozpouštění ve smyslu tvorby sloučenin $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Ga}_2\text{S}_4$.

Reakční schémata rozpouštění sloučenin GeS_2 , Sb_2S_3 a Ga_2S_3 v hydrazinu, z nichž jsou vystavěna výchozí skla znázorňují chemické rovnice (1)–(3):



Při rozpouštění skel $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0, 5, 10, 15$ a 20 mol.%, byl skutečně pozorován vývin bezbarvého plynu, kterým mohl být právě dusík uvedený v chemických rovnicích (1)–(3). Použití nadbytečného množství síry vedlo k úplnému rozpuštění skla E, avšak v případě skel A–D vznikala opět bílá sraženina $\text{Ga}(\text{OH})_3$. Avšak i po úplném rozpuštění vzorku E došlo po určitém čase také ke vzniku bílé sraženiny, jejíž původ ještě není zcela objasněn a pravděpodobně se jedná o produkty hydrolyzy kationtů germania a/nebo antimonu. Příčinu tohoto chování lze hledat v obsahu vody v monohydrátu hydrazinu, který pravděpodobně podněcuje hydrolytické reakce těch kationtů, které mají vysokou hodnotu rovnovážné konstanty hydrolytické reakce, což je pro případ skel GeS_2 - Ga_2S_3 - Sb_2S_3 kation Ga^{3+} . Z výše uvedených důvodů bylo zkoušeno rozpustit skla použitím přídatku cysteaminu. Cysteamin, $\text{HS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, je malá bifunkční molekula, mimo jiné používaná pro své chelatační vlastnosti jako ligand v oblasti koordinační chemie. Chelatační schopnosti cysteaminu byly již dříve použity a ověřeny řadou experimentů, kdy docházelo ke vzniku homoleptických komplexních sloučenin iontů Zn^{2+} , Cd^{2+} a Hg^{2+} [82]. Jako příklad ve vodě rozpustných komplexů, kdy je ligandem cysteamin, lze uvést komplex nitrosylu železa [83]. Chelatační účinky jsou vysvětlovány zprostředkováním pevné, termodynamicky výhodné vazby mezi kovem a sírou thiolové skupiny cysteaminu [84]. Jestliže je navíc $-\text{NH}_2$ skupina cysteaminu solvatovaná ionty rozpouštědla, vytváří tím spojení mezi kovem a prostředím rozpouštědla [85] [86]. Předpokladem použití cysteaminu pro rozpouštění skel Ga-Ge-Sb-S jsou tedy nejen jeho chelatační účinky, které mohou vytvořit komplexy odolávající hydrolyze. Kromě toho obsahuje současně $-\text{NH}_2$ i $-\text{SH}$ skupiny, jejichž přítomnost, jak bylo řečeno výše, usnadňuje rozpouštění chalkogenidových skel. Další jeho výhodou je také to, že zlepšuje přilnavost k povrchu hydrofilních substrátů, jak bylo pozorováno experimentálně v rámci řešení této práce. Avšak nevýhodou použití cysteaminu je přítomnost uhlíku. Z tohoto důvodu byla v rámci této práce použita kombinace přídatku cysteaminu a elementární síry za účelem zlepšení rozpustnosti

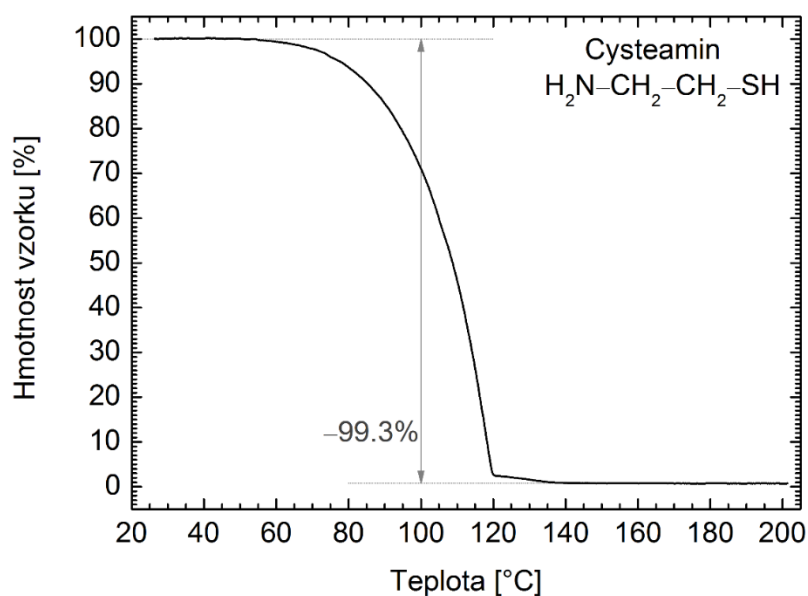
studovaných skel v hydrátu hydrazinu. Pro rozpouštění skel vzorků A–D byl použit přídavek elementární síry podle molárního poměru daného rovnicí (3), tj. $S : Sb_2S_3 = 1:2$, a cysteaminu podle rovnice (2), tj. molární poměr cysteamin:Ga₂S₃ = 1:1. V případě vzorku E bylo použito množství elementární síry podle rovnice (3) a cysteaminu podle rovnice (1), tj. cysteamin : GeS₂ = 1 : 1. U vzorku E byl přídavek cysteaminu nutný také na obsah GeS₂, jinak docházelo po 24 hodinách k tvorbě hydrolytických produktů ve formě bílé sraženiny. Roztoky připravené výše uvedeným způsobem jsou i po době několika měsíců stále stabilní.

Tvorba rozpustných sloučenin chalkogenidových skel ve vodném prostředí monohydrátu hydrazinu, který má redukční účinky, navíc za přístupu vzduchu, je celkově složitým procesem. Složení roztoků je podmíněno mnoha faktory, které mohou mít na rozpustnost kovových chalkogenidů odlišný vliv. Reakce probíhající v těchto vícesložkových systémech jsou ovlivňovány hodnotou pH, iontovou silou roztoků, redoxními ději, koncentrací komplexotvorného činidla atd. [87]. Pochopení těchto procesů je velmi komplexní a vyžaduje provedení řady experimentů, které jsou však nad rámec předkládané práce.

4.1.1 TG-MS analýza

Jak bylo zmíněno výše, je z aplikačního hlediska žádoucí minimalizovat obsah uhlíku v tenkých vrstvách chalkogenidů pocházejícího z cysteaminu na co nejnižší úroveň teplot deponovaných vrstev. Za tímto účelem bylo použito termogravimetrie (TG) v kombinaci s hmotnostní spektrometrií (MS) jak čistého cysteaminu, tak i vysušených roztoků B a D. Rozpouštědlo z B a D roztoků bylo odpařeno při teplotě 50 °C a za sníženého tlaku ~10 Pa po dobu 12 hodin.

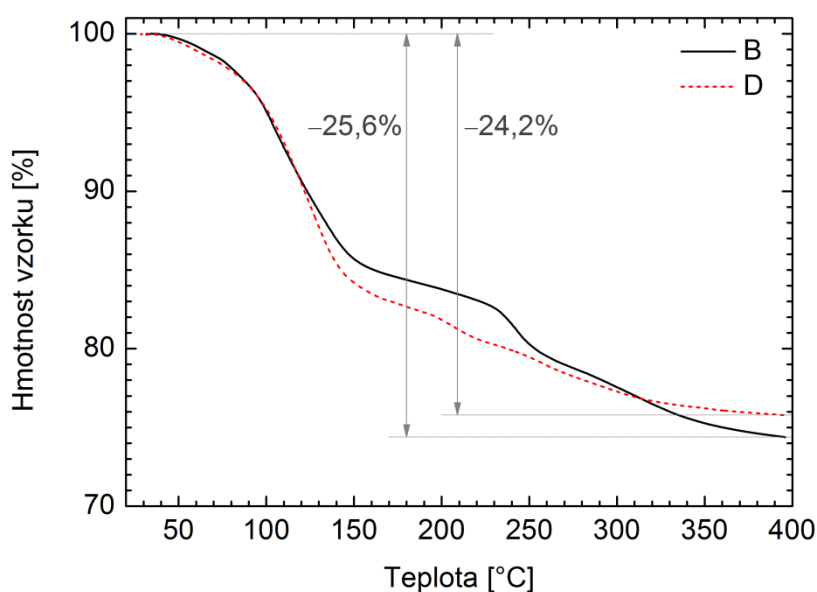
Na Obr. 6 je uveden záznam termogramu cysteaminu v teplotním intervalu od laboratorní teploty do 200 °C. Cysteaminový vzorek o hmotnosti 15,934 mg byl měřen v korundovém kelímku v průtokové atmosféře dusíku s rychlostí průtoku 20 ml min⁻¹ a rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹. Termogravimetrická křivka na Obr. 6 dokumentuje, že k prvním úbytkům hmotnosti cysteaminu dochází při teplotě 55 °C. Křivka obsahuje pravděpodobně dvě oblasti, přičemž k největšímu úbytku hmotnosti o ≈97,6 % dochází v teplotním intervalu 55–120 °C. V teplotním intervalu 120–138 °C hmotnost klesne pouze o ≈1,7 % z původní hmotnosti vzorku. Celkem dochází k úbytku hmotnosti o ≈99,3 %, tedy téměř k celkovému rozkladu. Z výsledků měření tedy vyplývá, že teplota rozkladu cysteaminu v deponovaných tenkých vrstvách chalkogenidů při 120 °C za izotermních podmínek může být postačující. Cysteamin se tedy jeví jako vhodný ligand k přípravě roztoků chalkogenidových skel, aniž by po temperaci ve vrstvě zanechával větší množství uhlíku.



Obr. 6 Termogravimetrická křivka vzorku cysteaminu při neizotermních podmínkách s rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹.

Jak bylo ukázáno výše, cysteamin může být kvantitativně termicky rozložen. Avšak v případě, že je již vázán jako ligand v určité sloučenině, mohou se tyto termické vlastnosti měnit. Z tohoto důvodu byla měřena analyzována TG-MS prášků připravených z roztoků B a D metodou uvedenou výše. Měření vzorků B a D bylo provedeno při neizotermních a izotermních

podmínkách. Neizotermní měření zahrnovalo ohřev vzorku rychlostí 10 °C min^{-1} od laboratorní teploty až do 400 °C . MS analýza uvolněných plynů byla prováděna během celého průběhu ohřevu. Z pořízené termogravimetrické křivky na Obr. 7 je patrné, že během zahřívání docházelo u obou vzorků k úbytku hmotnosti již od teploty cca 40 °C , což podle hmotnostní spektrometrie odpovídalo úbytku vody. Při vyšších teplotách, přibližně od 110 °C , docházelo k uvolňování cysteaminu, v jehož hmotnostním spektru byl pozorován intenzivní pík při poměru $m/Z = 30$, který odpovídá nejintenzivnějšímu píku hmotnostního spektra cysteaminu. Pozn. m je hmotnost uvolněného fragmentu a Z je jeho náboj. Kromě toho byl také detekován ion s poměrem $m/Z = 16$, což odpovídá fragmentu odstupující aminové skupiny —NH_2 . Při teplotách vyšších než $\approx 210\text{ °C}$ docházelo k uvolňování fragmentů s poměrem $m/Z = 34$, které odpovídají odpařování plynného sulfanu H_2S . Je tedy zřejmé, že pro temperaci tenkých vrstev je nutné použít teplotu v rozmezí $110\text{–}210\text{ °C}$, aby docházelo k úniku cysteaminu, avšak nedocházelo k nežádoucímu ochuzování tenkých vrstev o síru vlivem úniku plynného H_2S .

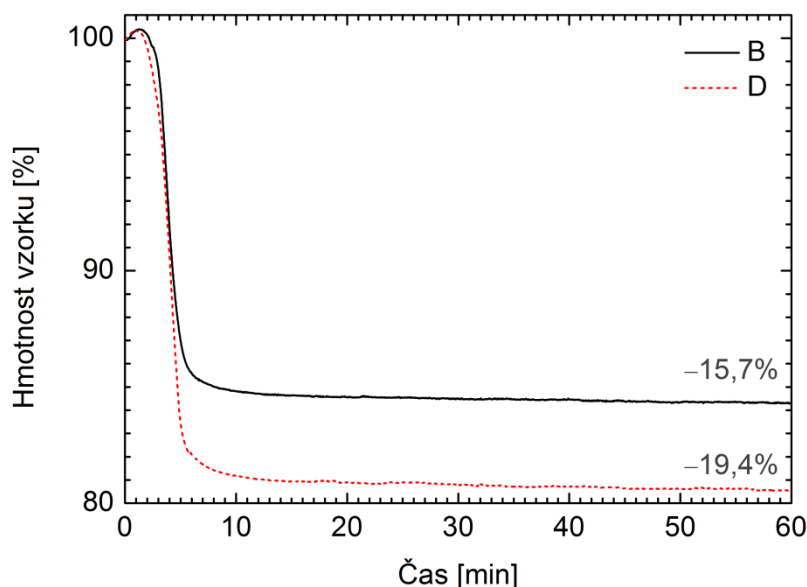


Obr. 7 Termogravimetrické křivky vzorků B a D při neizotermních podmínkách s rychlostí ohřevu 10 °C min^{-1} .

U obou měřených vzorků B a D byly pozorovány vždy tři teplotní změny. V případě vzorku B byl pozorován úbytek hmotnosti o $16,5\%$ v teplotním intervalu $209\text{–}283\text{ °C}$, o $5,1\%$ v teplotním intervalu $209\text{–}283\text{ °C}$ a o $4,0\%$ v teplotním intervalu $283\text{–}296\text{ °C}$. Celkový úbytek hmotnosti činil $25,6\%$. V případě vzorku D byl pozorován úbytek hmotnosti o $17,5\%$ v teplotním intervalu $40\text{–}185\text{ °C}$, o $2,2\%$ v teplotním intervalu $185\text{–}229\text{ °C}$ a o $4,5\%$ v teplotním intervalu $229\text{–}396\text{ °C}$. Celkový úbytek hmotnosti činil $24,2\%$. Je nutno

podotknout, že během termogravimetrického měření nedošlo k ustálení výsledné hmotnosti ani při 400 °C u obou měřených vzorků.

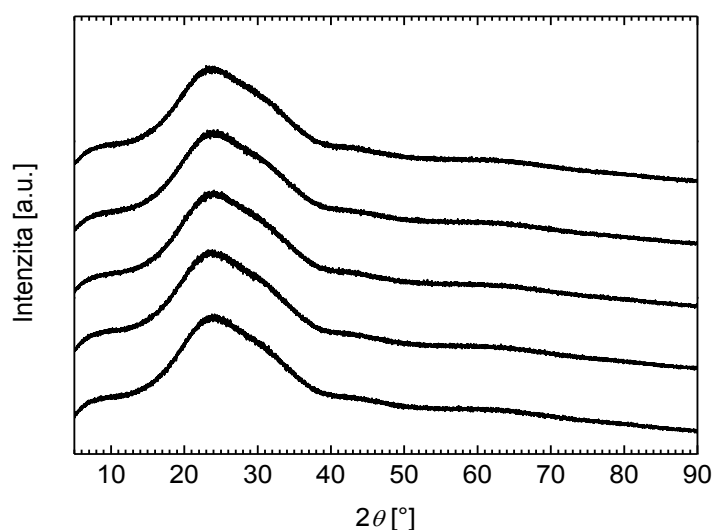
Vzorky B a D byly podrobeny měření termogravimetrie za izotermních podmínek při teplotě 150 °C po dobu 60 minut. Výsledné termogravimetrické křivky jsou prezentovány na Obr. 8. Rychlost ohřevu na teplotu 150 °C byla zvolena 50 °C min⁻¹ přičemž je nutno podotknout, že vlivem nedokonalé regulace došlo k překmitnutí této hodnoty o 10 °C a k jejímu ustálení po několika minutách. Na Obr. 8 je možné pozorovat nejdříve nárůst hmotnosti, což je způsobeno Buoyancyho efektem [88], a poté úbytek hmotnosti do konstantní hodnoty do přibližně 15 minut od počátku měření. V případě vzorku B činil tento úbytek 15,7 % a v případě vzorku D byl úbytek hmotnosti 19,4 %. Tyto úbytky hmotnosti odpovídají případu neizotermního měření do teploty přibližně 209 až 229 °C na Obr. 7. Na základě analýzy hmotnostní spektrometrie byl pozorován únik mnoha plynů, mezi nimiž měly největší zastoupení C₂H₄NH₂ a H₂S, které odpovídají rozkladu cysteaminu. Vlivem přítomnosti vody však nebylo možné kvantitativně určit, zda byl uvolněn všechen cysteamin. Přesto z výsledků vyplývá, že vhodnou teplotou temperace tenkých vrstev může být teplota 120 °C, která byla použita po dobu 12 hodin s následnou temperací při teplotě 150 °C po dobu 30 minut.



Obr. 8 Termogravimetrické křivky vzorků B a D za izotermních podmínek při teplotě 150 °C.

4.2 Rentgenová strukturní analýza

Rentgenová difrakční (XRD) analýza byla použita za účelem získání informace krystalinity vzorků tenkých vrstev. Difraktogramy jednotlivých tenkých vrstev jsou uvedeny na Obr. 9., na kterých je vidět absence ostrých difrakčních píků typických pro krystalické látky. Z difraktogramů tedy vyplývá, že připravené tenké vrstvy jsou amorfního charakteru.



Obr. 9 Difraktogramy deponovaných tenkých vrstev A–E.

4.3 Energiově disperzní rentgenová mikroanalýza

Chemické složení objemových vzorků chalkogenidových skel $(\text{GeS}_2)_{20}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0\text{--}20$ mol.%, a příslušných tenkých vrstev bylo ověřeno energiově disperzním rentgenovým (EDX) mikroanalyzátozem. V případě vzorků tenkých vrstev byl detekován také křemík, který pocházel od substrátu, a proto nebyl tento prvek při analýze zahrnut. Výsledky EDX měření prokázaly obsah kyslíku průměrně ≈ 3 at.%, obsah dusíku průměrně ≈ 11 at.%. To nasvědčuje přítomnosti reziduí rozpouštědla monohydrátu hydrazinu. Navíc vrstvy mohou obsahovat také rezidua cysteaminu, o čemuž nasvědčuje poměrně vysoká koncentrace dusíku, avšak na povrch tenkých vrstev byl kvůli jejich vodivosti nanesen uhlík, a proto nebylo možné EDX analýzou stanovit jeho obsah. Složení tenkých vrstev, při zanedbání přítomnosti dusíku a kyslíku, bylo porovnáno s teoretickým a skutečným chemickým složením objemových vzorků a je uvedeno v Tab. 3, v níž je chemické složení uvedeno v at.%. Chyba stanovení prvků je v případě objemového skla ± 1 at.%, v případě

tenkých vrstev přibližně ± 2 at.%. Z tabulky Tab. 3 vyplývá, že se vzorky tenkých vrstev ani objemové vzorky výrazně neliší od teoretického chemického složení, což poukazuje na vhodnost použité techniky přípravy výchozích roztoků. Lze si ale povšimnout, že v případě tenkých vrstev vzorků A a E byl stanoven vyšší obsah síry, než odpovídá teoretickému složení. Roztoky použité pro přípravu tenkých vrstev obsahovaly největší množství cysteaminu, a proto je pravděpodobné, že i temperaci vrstev při 150 °C zůstávají v tenkých vrstvách rezidua cysteaminu.

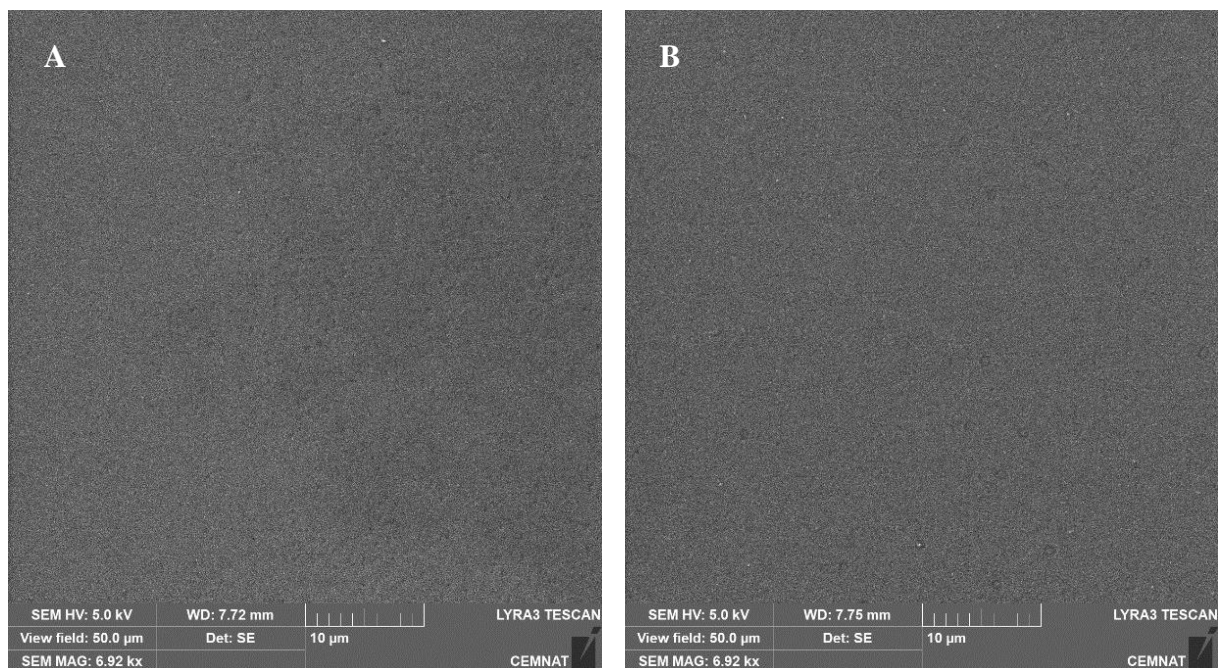
Tab. 3 Chemické složení připravených tenkých vrstev a výchozích objemových skel získané EDX analýzou porovnaná s teoretickým chemickým složením.

vzorek		Ge [at.%]	Ga [at.%]	Sb [at.%]	S [at.%]
A	Teorie	23.5	11.8	0.0	64.7
	Objemové sklo	23.2	12.1	0.0	64.7
	Tenká vrstva	20.4	10.0	0.0	69.5
B	Teorie	23.5	8.8	2.9	64.7
	Objemové sklo	23.6	9.1	2.9	64.3
	Tenká vrstva	23.6	8.5	2.8	65.1
C	Teorie	23.5	5.9	5.9	64.7
	Objemové sklo	23.0	5.9	5.9	65.1
	Tenká vrstva	22.8	5.8	5.7	65.7
D	Teorie	23.5	2.9	8.8	64.7
	Objemové sklo	22.5	2.7	9.1	65.7
	Tenká vrstva	24.3	3.1	8.5	64.1
E	Teorie	23.5	0.0	11.8	64.7
	Objemové sklo	23.7	0.0	12.2	64.1
	Tenká vrstvy	19.9	0.0	10.2	69.9

4.4 Skenovací elektronová mikroskopie

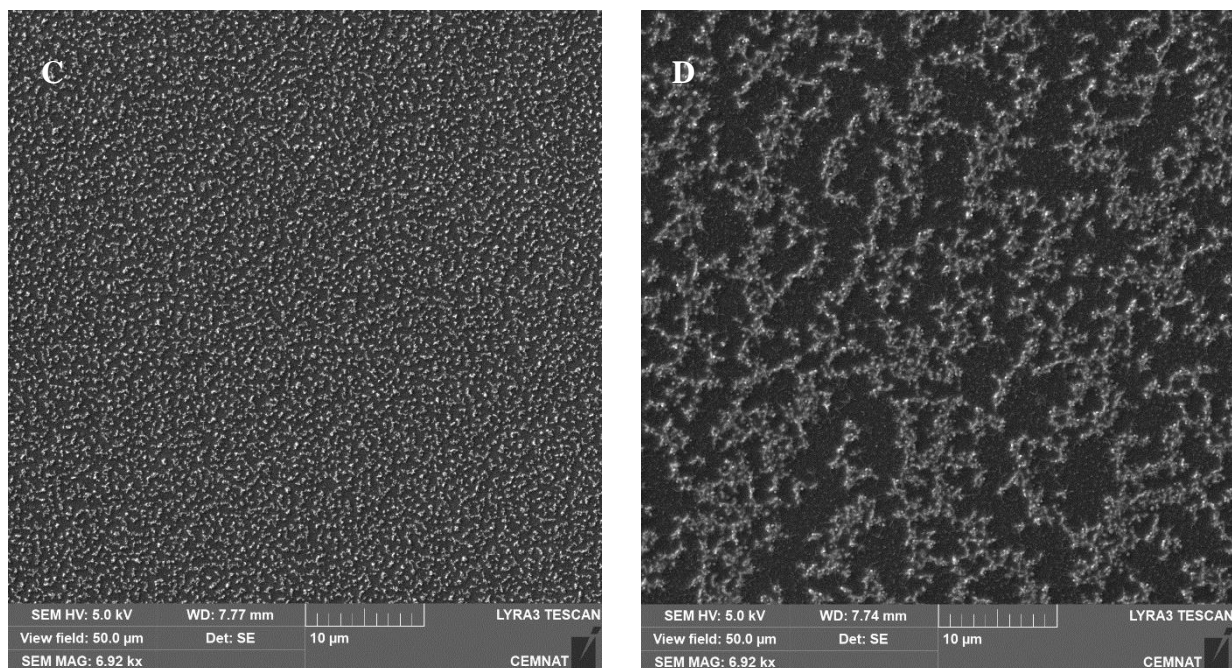
Morfologie povrchu byla analyzována skenovací elektronovou mikroskopií (SEM). Snímky byly pořízeny z tenkých vrstev, které byly, z důvodu zvýšení vodivosti, pokryty uhlíkem. Snímky povrchu připravených tenkých jsou ilustrovány na Obr. 10–12.

Snímky povrchu tenkých vrstev A a B na Obr. 10 demonstrují, že tenké vrstvy jsou kompaktní a mikroskopicky homogenní bez přítomnosti defektů. To potvrzuje také UV-Vis-NIR spektrofotometrie, jejíž výsledky budou prezentovány dále.



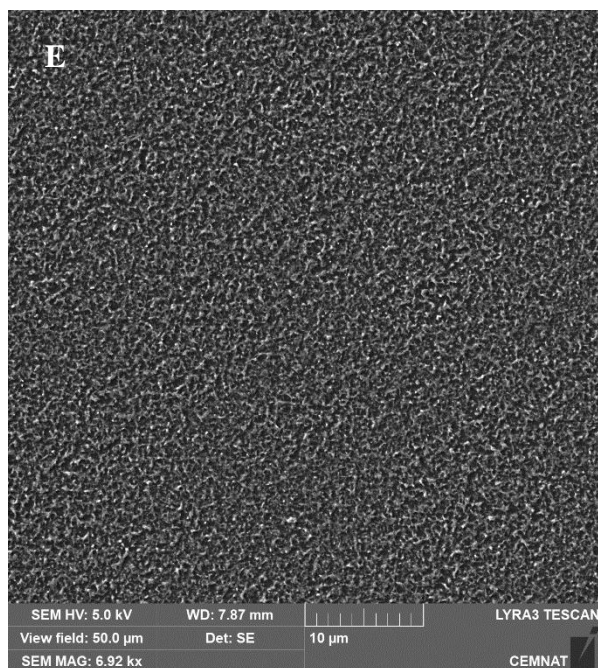
Obr. 10 Snímky povrchu tenkých vrstev vzorků A (vlevo) a B (vpravo) pořízených SEM.

Na Obr. 11 jsou prezentovány snímky povrchu tenkých vrstev pro vzorky C a D. U těchto vzorků si lze povšimnout jemné až ostrůvkovité struktury, která s ohledem na XRD analýzu nepochází od krystalické fáze. Uvedené vrstvy mají tedy výraznější členitost povrchu. Oproti předchozím tenkým vrstvám na Obr. 10, připravených z roztoků A a B, obsahovaly roztoky C a D nižší koncentraci cysteaminu. Je tedy pravděpodobné, že přítomnost cysteaminu v tenkých vrstvách A a B zlepšuje jejich homogenitu, avšak z aplikačního hlediska je nežádoucí.



Obr. 11 Snímky tenkých vrstev vzorků C (vlevo) a D (vpravo) pořízených SEM.

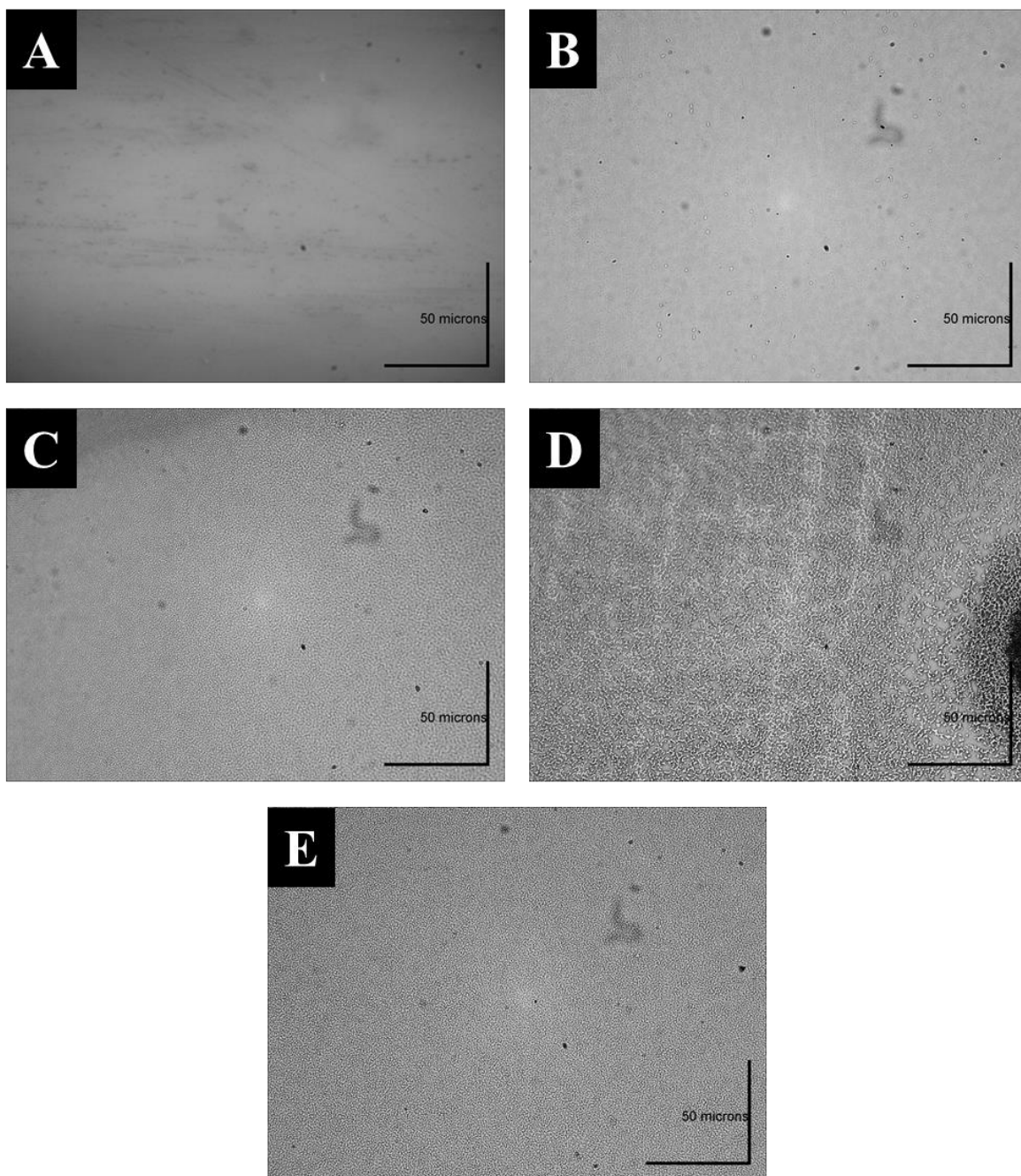
V případě SEM snímku tenkých vrstev E na Obr. 12, je podobně jako u tenkých vrstev C a D, pozorována jemná porézní struktura, avšak její povrch je jemnější. To lze vysvětlit tím, že roztoky použité pro přípravu tenkých vrstev A a E obsahovaly nejvyšší koncentraci cysteaminu, který zůstává patrně zabudován i ve výsledných tenkých vrstvách a zlepšuje jejich mikroskopickou homogenitu. Tomu nasvědčují také výsledky EDX analýzy v Tab. 3, kde je možné si povšimnout, že právě chemické složení vzorků tenkých vrstev A a E obsahuje nejvyšší koncentraci síry, která zřejmě pochází z cysteaminu.



Obr. 12 Snímky tenké vrstvy vzorku E pořízené SEM.

4.5 Optická mikroskopie

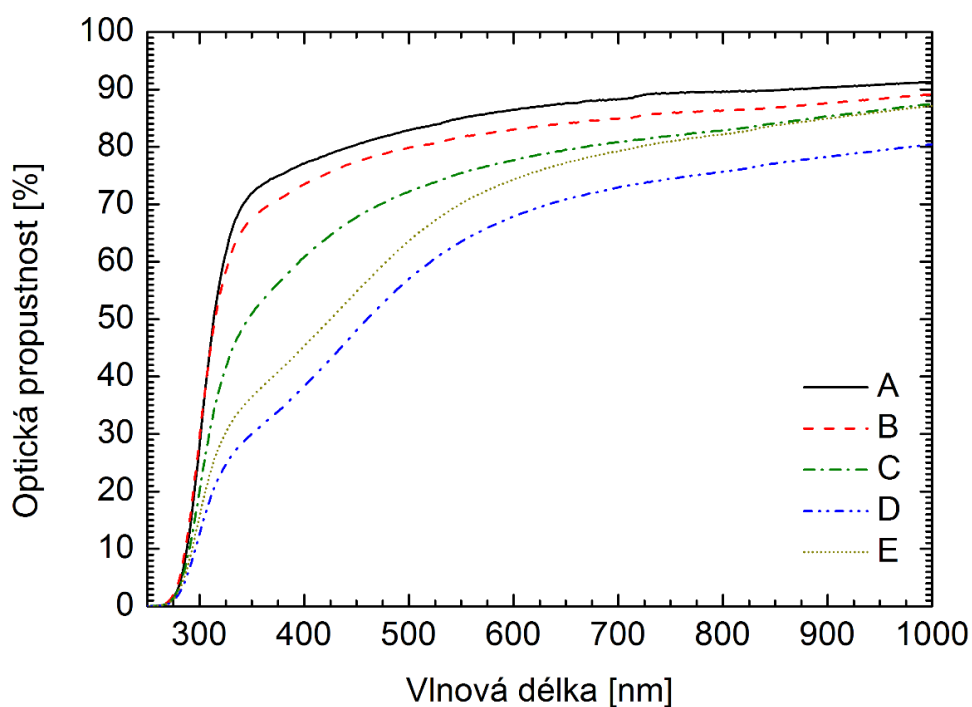
Ke studiu morfologie povrchu větší plochy, než v případě SEM bylo použito optické mikroskopie. Na Obr. 13 jsou prezentovány snímky povrchu tenkých vrstev A–E při zvětšení 100×. Ze snímků je patrné, že povrch deponovaných vrstev A a B je homogenní, avšak lze pozorovat malé částicové útvary, které zřejmě vznikly při odpařování rozkladných plynných produktů rozpouštědla. Povrch tenkých vrstev C a D je porézní až ostrůvkovitý, což je v souladu s pozorováním SEM mikroskopií. Povrch tenké vrstvy E je kvalitativně srovnatelný s povrchem vrstvy C a více homogenní než povrch tenké vrstvy D. Kvalitnější povrch tenkých vrstev A, B a E lze, jak bylo diskutováno výše, dát do souvislosti s vysokým obsahem cysteaminu, jak potvrdila EDX mikroanalýza.



Obr. 13 Snímky povrchu tenkých vrstev A–E pořízené optickou mikroskopií. Měřítka v pravém dolním rohu odpovídá velikosti 250 μm .

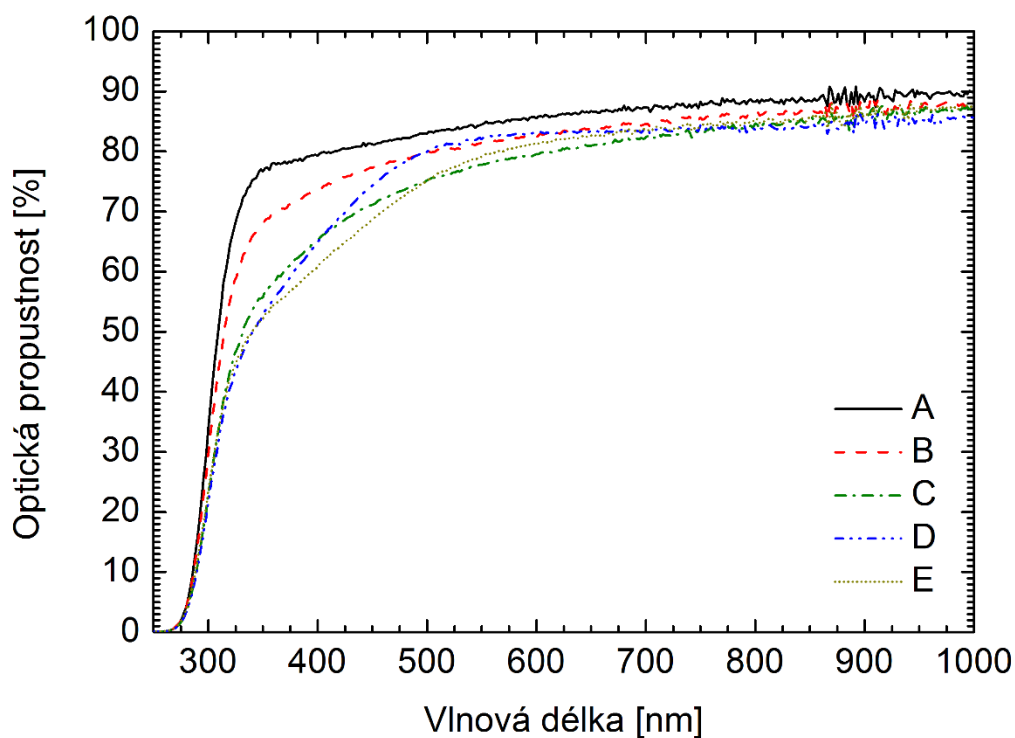
4.6 UV-Vis-NIR spektroskopie

Optická propustnost připravených tenkých vrstev A–E byla měřena UV-Vis-NIR spektrofotometrií v normálním módu a s použitím integrační koule k měření difúzní propustnosti. Obr. 14 prezentuje optickou propustnost vzorků A–E měřených v normálním módu a ve spektrálním rozsahu 220–1000 nm. Ze spekter je zřejmé, že vysoká absorpce nastává v oblasti při ≈ 300 nm, což odpovídá absorpční hraně použitého substrátu mikroskopického skla. Absorpční hrana sulfidů tenkých vrstev by se měla vyskytovat přibližně v oblasti vlnových délek přibližně od 380 nm. Z toho je tedy zřejmé, že tloušťka připravených tenkých vrstev je velmi nízká, řádově okolo ~ 10 nm, jak demonstrují výsledky spektroskopické elipsometrie prezentované v následující kapitole. Ve spektrech lze navíc pozorovat mírný posun absorpční hrany k delším vlnovým délkám v sérii vzorků $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, z čehož by se zdálo, že důvodem posunu této absorpční hrany je zvyšující se koncentrace Sb a klesající koncentrace Ga. Avšak je nutno si povšimnout, že vzorek E má odlišné chování od ostatních vzorků. To pravděpodobně souvisí s přítomností obsahu cysteaminu, který jak bylo zmíněno výše, klesá v řadě $E \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, a také s morfologií povrchu tenkých vrstev diskutované v kapitole 4.4. Se snižujícím se obsahem cysteaminu totiž dochází ke zvyšování pórovitosti až ke vzniku ostrůvků na povrchu tenkých vrstev, které očividně fungují jako rozptylová centra elektromagnetického záření. O tom svědčí pozvolný nárůst absorpční hrany na Obr. 14 vzorků obsahujících nejnižší koncentrace cysteaminu a současně mající největší povrchovou drsnost. K potlačení rozptylových efektů byla u tenkých vrstev měřena také difúzní optická propustnost.



Obr. 14 Spektra optické propustnosti tenkých vrstev vzorků A–E.

Spektra difúzní optické propustnosti vzorků tenkých vrstev A–E jsou prezentována na Obr. 15. Ve spektrech je možné pozorovat, že dochází ke vzniku absorpčního pásu v oblasti při vlnové délce přibližně ≈ 380 nm. Tento posun již však není přisuzován rozptylovým jevům, ale vlastní absorpci chalkogenidových tenkých vrstev. Je patrné pozorovat, že se absorpce v oblasti při ≈ 380 nm zvyšuje v sérii tenkých vrstev A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E, což lze vysvětlit zvyšující se koncentrací Sb a snižující se koncentrací Ga, která vede ke snižování optické šířky zakázaného pásu [21]. Je možné si také povšimnout, že optická propustnost při $\lambda \approx 1000$ nm, tedy v transparentní oblasti studovaných materiálů, klesá v sérii vzorků A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D, což může nasvědčovat zvyšování indexu lomu tenkých vrstev ze zvyšující se koncentrací Sb a klesající koncentrací Ga. Ovšem v uvedených závislostech optické propustnosti se v oblasti krátkých vlnových délek budou také silně projevovat efekty tloušťky tenkých vrstev. Podle Lambert-Beerova zákona [89] dochází se zvyšující se tloušťkou optického prostředí ke zvyšování optické absorpce absorbujícího média.



Obr. 15 Spektra optické difuzní propustnosti tenkých vrstev vzorků A–E.

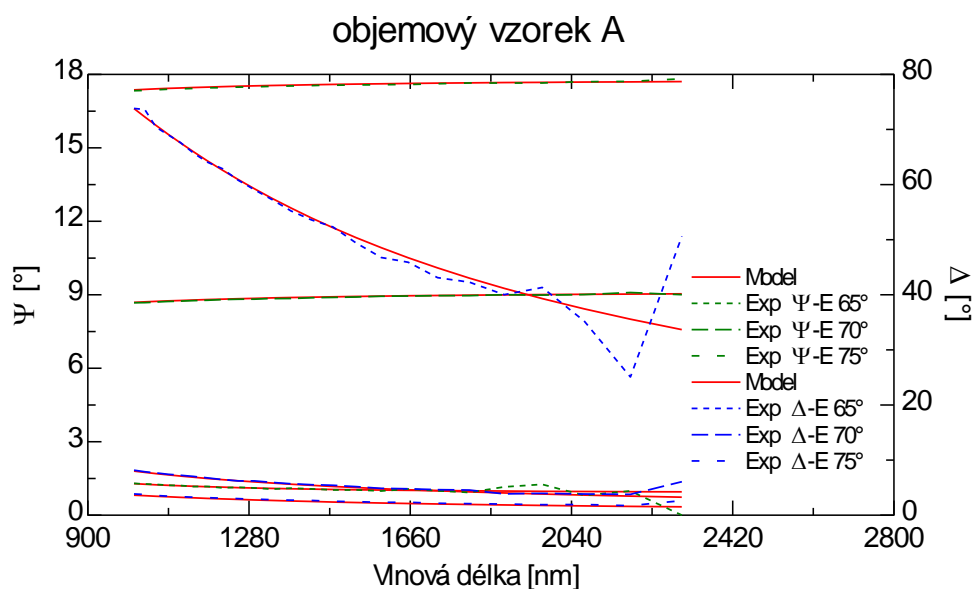
4.7 Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem

Spektroskopická elipsometrie s proměnným úhlem byla použita ke stanovení indexu lomu objemových vzorků a tenkých vrstev ve spektrální oblasti 1000–2300 nm. V uvedené spektrální oblasti jsou studována chalkogenidová skla transparentní, a proto byl pro popis jejich disperze indexu lomu použit Cauchyho model [90]:

$$n(\lambda) = A_c + \frac{B_c}{\lambda^2} \quad (4)$$

kde A_c , B_c jsou Cauchyho koeficienty, n je reálná složka komplexního indexu lomu a λ je vlnová délka elektromagnetického záření. V případě objemových vzorků byl použit model „Chalkogenidové sklo|drsno“, v němž jsou optické konstanty chalkogenidového skla reprezentovány Cauchyho modelem podle rovnice (4) a vrstva drsnosti představuje efektivní médium složené z 50 obj.% vzduchu a 50 obj.% chalkogenidová skla. Ukázka proložení tohoto

modelu do elipsometrických experimentálních dat je prezentována na Obr. 16 pro vzorek A. Přesnost fitu je stanovena na základě *MSE* parametru, jehož hodnota blízko ≈ 1 reprezentuje výborné proložení experimentálních dat.



Obr. 16 Porovnání elipsometrických experimentálních dat s modelem

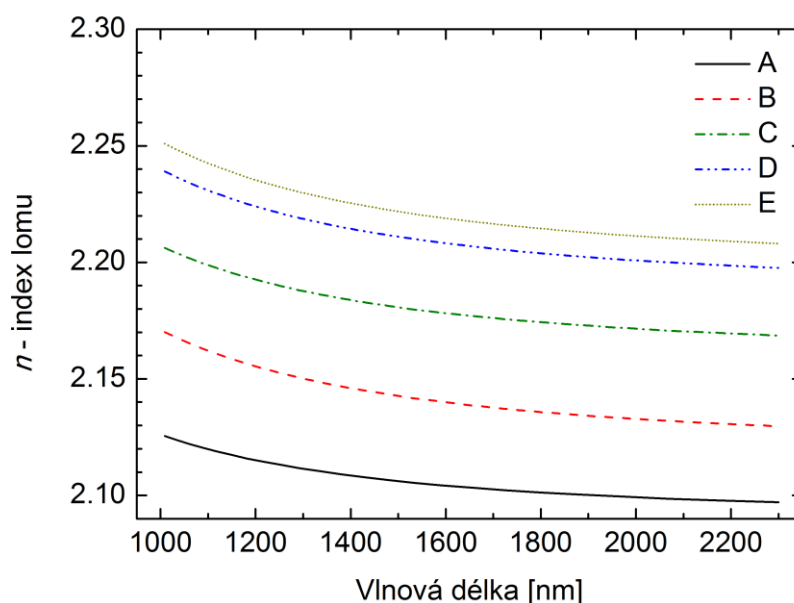
Získané Cauchyho parametry a drsnosti objemových vzorků jsou uvedeny v Tab. 4. Ve všech případech bylo $MSE < 1$, což značí o vhodnosti použitého modelu.

Tab. 4 Cauchyho parametry A_C , B_C a hodnoty indexu lomu n při vlnové délce $\lambda \approx 2300$ nm získané analýzou dat spektroskopické elipsometrie objemových vzorků A–E.

Vzorek	A_C	B_C [μm^2]	n (2300 nm)	MSE
A	$2,0903 \pm 0,0008$	$0,036 \pm 0,001$	$2,10 \pm 0,01$	0,5902
B	$2,120 \pm 0,001$	$0,051 \pm 0,002$	$2,13 \pm 0,01$	0,8435
C	$2,160 \pm 0,001$	$0,047 \pm 0,001$	$2,17 \pm 0,01$	0,7169
D	$2,188 \pm 0,002$	$0,052 \pm 0,002$	$2,20 \pm 0,01$	0,8112
E	$2,198 \pm 0,001$	$0,054 \pm 0,002$	$2,21 \pm 0,01$	0,6405

Ze získaných Cauchyho parametrů byla vynesena závislost indexu lomu objemových skel A–E na vlnové délce elektromagnetického záření, která je prezentována na Obr. 17. Index lomu se v chalcogenidových sklech $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0-20$ mol.%, zvyšuje

se zvyšující se koncentrací Sb_2S_3 a klesající koncentrací Ga_2S_3 . Zvýšení hodnoty indexu lomu bylo pozorováno od $n = 2,10$ pro případ objemového vzorku A až do hodnoty $n = 2,21$ pro vzorek E. Důvodem zvyšování indexu lomu je substituce lehkých atomů Ga těžšími atomy Sb o vyšší polarizaci.



Obr. 17 Disperze indexu lomu objemových vzorků A–E získaná z dat spektroskopické elipsometrie.

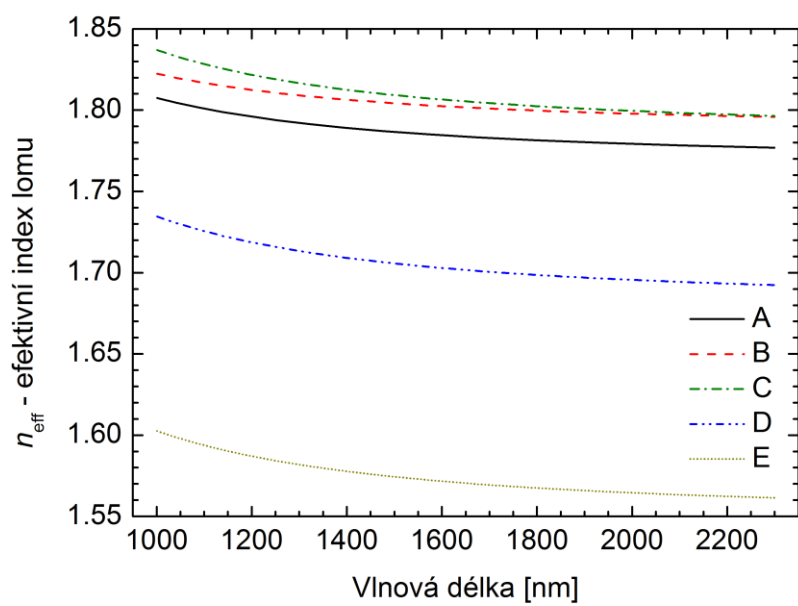
V případě analýzy dat spektroskopické elipsometrie vzorků tenkých vrstev byl použit model skládající se ze substrátu a chalkogenidové tenké vrstvy. Optické konstanty substrátu byly změřeny již dříve. Chalkogenidová vrstva byla jako v předchozím případě reprezentována Cauchyho modelem podle rovnice (4). Hodnoty získaných Cauchyho koeficientů, tloušťky tenkých vrstev a indexu lomu při vlnové délce $\lambda = 2300$ nm jsou uvedeny v Tab. 5. Je možné si povšimnout, že stanovené hodnoty indexu lomu tenkých vrstev jsou podstatně nižší než v případě objemových vzorků. Rozdíly indexu lomu mezi objemovými vzorky a tenkých vrstvami se nachází v rozmezí hodnot $\Delta n = 0,32–0,65$ a tento rozdíl se zvyšuje v sérii vzorků $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$. V této sérii vzorků se rovněž zvyšuje tloušťka tenkých vrstev od 44 nm do 108 nm. Jak již bylo zmíněno výše, je nutno podotknout, že tenké vrstvy jsou porézní až ostrůvkovitě (viz Obr. 13) a obsahují cysteamin a rezidua rozpouštědla (viz kap.4.3). Pórovitost až ostrůvkovitost tenkých vrstev neumožňuje přesné stanovení hodnot indexu lomu a tloušťky

tenkých vrstev kvůli rozptylovým procesům na povrchu vzorků, a proto je nutné získané hodnoty tloušťek a indexů lomu uvažovat jako hodnoty efektivní, tzn. jako efektivní průměr indexu lomu chalkogenidu a vzduchu zastoupené v určitých objemových poměrech.

Tab. 5 Cauchyho parametry A_C , B_C , efektivní tloušťka tenkých vrstev t_{ef} a hodnoty efektivního indexu lomu n_{ef} při vlnové délce $\lambda \approx 2300$ nm získané analýzou dat spektroskopické elipsometrie objemových vzorků A–E.

Vzorek	t_{ef} [nm]	A_C	B_C [μm^2]	n_{ef} (2300 nm)	MSE
A	44±1	1,770±0,003	0,038±0,004	1,78±0,01	0,8390
B	60±1	1,790±0,002	0,033±0,002	1,80±0,01	0,6135
C	61±1	1,787±0,002	0,050±0,002	1,80±0,01	0,6657
D	91±1	1,683±0,004	0,052±0,005	1,69±0,01	1,8470
E	108±1	1,552±0,001	0,051±0,002	1,56±0,01	0,7151

Disperze efektivního indexu lomu tenkých vrstev A–E je prezentována na Obr. 18. Přes výše uvedené skutečnosti je nutno podotknout, že efektivní hodnoty indexu lomu tenkých vrstev jsou přesto vyšší než hodnota indexu lomu použitého substrátu mikroskopického skla ($n = 1,55$). Avšak pro aplikovatelnost těchto materiálů je nutné dosáhnout nejen větších tloušťek tenkých vrstev zvýšením adheze připravených roztoků k povrchu substrátů, ale také docílit odstranění reziduí rozpouštědla a cysteaminu.



Obr. 18 Disperze efektivního indexu lomu vzorků tenkých vrstev A–E získaná z dat spektroskopické elipsometrie.

5 ZÁVĚR

Předkládaná bakalářská práce se zabývala přípravou tenkých vrstev (oxy)chalkogenidů z kapalných roztoků skel $(\text{GeS}_2)_{80}(\text{Ga}_2\text{S}_3)_{20-x}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_x$, kde $x = 0-20$ mol.%, rotačním nanášením. Výchozí objemová skla byla připravena syntézou z prvků v evakuovaných ampulích z křemenného skla při vysoké teplotě a následným ochlazením taveniny. Objemová skla byla použita jako vstupní materiál pro přípravu kapalných roztoků použitím rozpouštědla monohydrátu hydrazinu. Čistý monohydrát hydrazinu však neumožňoval kompletní rozpuštění studovaných materiálů nebo docházelo ke vzniku nežádoucích produktů hydrolyzy ve formě sraženin, a proto byla příprava roztoků optimalizována. Bylo nalezeno, že přidavek cysteaminu a elementární síry zvyšuje rozpustnost těchto materiálů a připravené roztoky jsou stabilní po dobu delší než několik měsíců. Cysteamin tedy zřejmě funguje jako chelatační činidlo, které zabraňuje hydrolyze. V rámci této práce byly také navrženy reakce rozpouštěcích procesů, které mohou být aplikovány i pro další chalkogenidové materiály.

Z připravených roztoků byly deponovány tenké vrstvy metodou rotačního nanášení, které byly stabilizovány jejich teplotou při 120 °C po dobu 12 hodin a následně 150 °C po dobu 30 minut. Uvedené teploty teploty byly zvoleny na základě výsledků termogravimetrie s hmotnostní spektrometrií, aby byl výsledný obsah rozpouštědla a cysteaminu v tenkých vrstvách minimalizován. Avšak analýzou chemického složení energiově disperzní rentgenovou mikroanalýzou bylo zjištěno, že temperované vrstvy přesto obsahují rezidua rozpouštědla a cysteaminu. Rentgenová difrakční analýza potvrdila amorfní stav připravených tenkých vrstev. Analýza topografie povrchu tenkých vrstev zkoumána optickou a elektronovou mikroskopií odhalila, že tenké vrstvy jsou porézní až ostrůvkovité, přičemž nehomogenita vrstev byla vyšší v případě roztoků obsahujících nižší koncentrace cysteaminu. Lze se tedy domnívat, že ačkoliv zůstává cysteamin zabudován ve vrstvách i po temperaci, zlepšuje adhezní vlastnosti roztoků k povrchu hydrofilních substrátů. Pórovitost tenkých vrstev vedla k rozptylu světla při měření spekter optické propustnosti UV-Vis-NIR spektrofotometrií a při měření elipsometrických spekter. Analýza dat spektroskopické elipsometrie odhalila, že připravené tenké vrstvy mají efektivní tloušťku ~50–100 nm a efektivní index lomu v rozmezí $n = 1,80-1,56$. Nízké hodnoty indexu lomu jsou způsobeny pórovitým až ostrůvkovitým charakterem připravených tenkých vrstev. Přesto jsou efektivní hodnoty indexu lomu $n = 1,80$ vyšší než u řady jiných materiálů.

S ohledem do budoucna by bylo žádoucí eliminovat obsah reziduí cysteaminu v tenkých vrstvách, například nahrazením cysteaminu jinou, těkavější látkou podobných vlastností nebo optimalizovat proces tepelné stabilizace tenkých vrstev. Z aplikačního hlediska by bylo žádoucí připravit tenké vrstvy i větších tloušťek, tedy optimalizovat proces depozice rotačním nanášením. Přesto práce otevírá novou cestu, jak připravovat chalkogenidové tenké vrstvy obsahující Ga, což je žádoucí v široké škále aplikací, např. při dopování těchto chalkogenidů ionty lanthanoidů pro fotoluminiscenční aplikace. Metoda přípravy tenkých vrstev z roztoků může být s výhodou aplikována pro přípravu fotonických a optoelektronických zařízení technikami tisku v kontinuálním provozu.

6 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] EGGLETON, B.J., B. LUTHER-DAVIES a K. RICHARDSON. Chalcogenide photonics. *Nature Photonics*. 2011, **5**(3), 141-148.
- [2] ZAKERY, A. a S.R. ELLIOTT. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003, **330**(1-3), 1-12.
- [3] KOHOUTEK, T., J. ORAVA, M. HRDLICKA, T. WAGNER, Mil. VLCEK a M. FRUMAR. Planar quarter wave stacks prepared from chalcogenide Ge–Se and polymer polystyrene thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, **68**(12), 2376-2380. DOI: 10.1016/j.jpcs.2007.07.001. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022369707003630>
- [4] Electrical conduction in coevaporated antimony trisulphide films. *Solid State Communications*. 1980, **33**(9), 987-989.
- [5] CHOY, K.L. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003, **48**(2), 57-170.
- [6] KISTLER, S.F. a P.M. SCHWEIZER. Coating science and technology: An overview. KISTLER, S.F., ed. a P.M. SCHWEIZER, ed., S.F. KISTLER, P.M. SCHWEIZER. *Liquid Film Coating: scientific principles and their technological implications* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, s. 3-15 [cit. 2018-07-08]. ISBN 978-94-011-5342-3.
- [7] MITZI, D.B. Synthesis, Structure, and Thermal Properties of Soluble Hydrazinium Germanium(IV) and Tin(IV) Selenide Salts. *Inorganic Chemistry*. 2005, **44**(10), 3755–3761.
- [8] WEBBER, D.H. a R.L. BRUTCHEY. Alkahest for V2VI3 Chalcogenides: Dissolution of Nine Bulk Semiconductors in a Diamine-Dithiol Solvent Mixture. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, **135**(42), 15722–15725.
- [9] LEE, T.H., S.I. SIMDYANKIN, J. HEGEDUS, J. HEO a S.R. ELLIOTT. Spatial distribution of rare-earth ions and GaS4 tetrahedra in chalcogenide glasses studied via laser spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulation. *PHYSICAL REVIEW B*. 2010, **81**(10), 1042041-6.

- [10] STRIZIK, L., J. ZHANG, T. WAGNER et al. Green, red and near-infrared photon up-conversion in Ga–Ge–Sb–S:Er³⁺ amorphous chalcogenides. *Journal of Luminiscence*. 2014, **147**, 209-215.
- [11] STRIZIK, L., T. WAGNER, V. WEISSOVA et al. Solution-processed Er³⁺-doped As₃S₇ chalcogenide films: optical properties and 1.5 μm photoluminescence activated by thermal treatment. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017, **2017**(33), 8489-8497. DOI: 10.1039/c7tc02609a. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7TC02609A>
- [12] MITZI, D.B., M. YUAN, W. LIU, A.J. KELLOCK, S.J. CHEY, V. DELINE a A.G. SCHROTT. A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device. *Advanced Materials* [online]. 2008, **20**(19), 3657-3662 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1002/adma.200800555. ISSN 09359648. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200800555>
- [13] ZACHARIASEN, W. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1932, **54**(10), 3841-3851 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1021/ja01349a006. ISSN 0002-7863. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006>
- [14] SHELBY, J.E. *Introduction to Glass Science and Technology*. 1st. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, 2005, xvi, 291p. 2nd Edition. ISBN 0-85404-639-9.
- [15] Chapter 3 The Glass transition phenomenon. RAO, K.J. *Structural chemistry of glasses*. 1st edition. New York: Elsevier, 2002, s. 77-135. ISBN 0080439586.
- [16] ZANOTTO, E.D. a J MAURO. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2017, **471**, 490-495 [cit. 2018-05-06]. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019. ISSN 00223093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309317302685>
- [17] ANAND, L. a C. SU. A constitutive theory for metallic glasses at high homologous temperatures. *Acta Materialia*. 2007, **55**(11), 3735-3747. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.02.020. ISSN 13596454. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645407001589>
- [18] HRUBÝ, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. *Czechoslovak Journal of Physics B*. 1972, **22**(11), 1187–1193.

- [19] DEBENEDETTI, P. a F. STILLINGER. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*. 2001, **410**(6825), 259-267. DOI: 10.1038/35065704. Dostupné také z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35065704>
- [20] ZHU, E., C. LIN, Q. JIAO, B. SONG, X. LIU a S. DAI. Effect of gallium addition on physical and structural properties of Ge–S chalcogenide glasses. *Ceramics International*. 2017, **43**(15), 12205-12208.
- [21] ICHIKAWA, M., T. WAKASUGI a K. KADONO. Glass formation, physico-chemical properties, and structure of glasses based on Ga₂S₃–GeS₂–Sb₂S₃ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010, **356**(43), 2235-2240. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.029. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309310006265>
- [22] KASSEM, M., S. KHAOULANI, A. CUISSET, D. LE COQ, P. MASSELIN a E. BYCHKOV. Mercury thioarsenate glasses: a hybrid chain/pyramidal network. *RSC Adv*. 2014, **4**, 49236-49246. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA07811J>
- [23] HASSANIEN, A.S. a A.A. AKL. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2016, **89**, 153-169.
- [24] BANGE, K., H. JAIN a C. PANTANO, K. BANGE, ed., A. DURÁN, ed., J. PARKER, ed. CYAN, PROYECTOS EDITORIALES, S.A. *MAKING GLASS BETTER: Special edition Functional Glasses: Properties and Applications for Energy and Information*. 2nd. Madrid: Internation Commission on Glass, 2015, 94 s. ISBN 978-84-8198-922-9.
- [25] WANG, Q., Z. ZHAO a H. LI. One-step RF magnetron sputtering method for preparing Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018, **29**(14), 11755–11762. DOI: /10.1007/s10854-018-9274-y.
- [26] YU, X., J. ZHU, Y. ZHANG, J. WENG, L. HU a S. DAI. SnSe₂ quantum dot sensitized solar cells prepared employing molecular metal chalcogenide as precursors. *Chemical Communications*. 2012, **48**(27), 3324-3326. DOI: 10.1039/c2cc17081g. Dostupné také z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cc17081g>
- [27] CIOCCHINI, N., M. LAUDATO, M. BONIARDI, E. VARESI, P. FANTINI, A.L. LACAITA a D. IELMINI. Bipolar switching in chalcogenide phase change memory. *Scientific Reports*. 2016, **6**(29162), 1-9.
- [28] SALAS-VILLASENOR, A., I. MEJIA, J. HOVARTH, H. ALSHAREEF, D.K. CHA, R. RAMIREZ-BON, B.E. GNADE a M.A. QUEVEDO-LOPEZ.

Impact of Gate Dielectric in Carrier Mobility in Low Temperature Chalcogenide Thin Film Transistors for Flexible Electronics. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2010, **13**(9), 313-613.

- [29] WANG, R.Y., J.P. FESER, X. GU, K.M. YU, R.A. SEGALMAN, A. MAJUMDAR, D.J. MILLIRON a J.J. URBAN. Universal and Solution-Processable Precursor to Bismuth Chalcogenide Thermoelectrics. *Chemistry of Materials*. 2010, **22**, 1943-1945. DOI: 10.1021/cm903769q. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm903769q>
- [30] OLIVIER, M., J.C. TCHAHAME, P. NĚMEC et al. Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe₂)_{100-x}(Sb₂Se₃)_x glasses. *Optical Materials Express*. 2014, **4**(3), 525-540.
- [31] ZHONG, X., H. ZHAO, H. YANG, Y. LIU, G. YAN a R. CHEN. Tunable surface wettability and water adhesion of Sb₂S₃ micro-/nanorod films. *Applied Surface Science*. 2014, **289**, 425–429.
- [32] ZHANG, B., M. FRAENKL, J.M. MACAK a T. WAGNER. Ag filament and surface particle formation in Ag doped As₂S₃ thin film. *Materials Letters*. 2016, **163**, 4-7.
- [33] SUTHERLAND, J., S. POLING, R. BELIN a S. MARTIN. Exploration of the Hydrogen Sulfide-Germanium Sulfide System. *Chemistry of materials* [online]. 2004, **16**(7), 1226–1231 [cit. 2018-04-12]. DOI: 10.1021/cm034990+. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm034990%2B>
- [34] PRUDENZANO, F., L. MESCIA, L. ALLEGRETTI et al. Simulation of mid-IR amplification in Er³⁺-doped chalcogenide microstructured optical fiber. *Optical Materials*. 2009, **31**(9), 1292-1295.
- [35] MOIZAN, V., V. NAZABAL, J. TROLES et al. Er³⁺-doped GeGaSbS glasses for mid-IR fibre laser application: Synthesis and rare earth spectroscopy. *Optical Materials*. 2008, **31**(1), 39-46.
- [36] HEO, J. a Y.B. SHIN. Absorption and mid-infrared emission spectroscopy of Dy³⁺ in Ge-As(or Ga) -S glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996, **196**, 162-167.
- [37] FRUMAROVÁ, B., P. NEMEC, M. FRUMAR, J. OSWALD a M. VLCEK. Synthesis and optical properties of the Ge-Sb-S:PrCl₃ glass system. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999, **256**, 266-270.

- [38] ABE, K., H. TAKEBE a K. MORINAGA. Preparation and properties of Ge-Ga-S glasses for laser hosts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1997, **212**(2-3), 143-150.
- [39] GEORGE, J. a M.K. RADHAKRISHNAN. Electrical conduction in coevaporated antimony trisulphide films. *Solid State Communications*. 1980, **33**(9), 987-989.
- [40] SCHOU, J. Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film. *Applied Surface Science*. 2009, **255**(10), 5191-5198. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.10.101. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433208022617>
- [41] YUAN, M., D.B. MITZI, W. LIU, A.J. KELLOCK, S.J. CHEY a V.R. DELINE. Optimization of CIGS-Based PV Device through Antimony Doping. *Chemistry of Materials: Communication*. 2010, **22**(2), 285–287.
- [42] SIGMUND, P. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1987, **27**(1), 1-20.
- [43] LIVAGE, J. Sol-gel processes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997, **2**(2), 132-138.
- [44] SAKKA, S. SOMIYA, S. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties*. 2nd edition. b.r.
- [45] RAO, C. a Kanishka BISWAS. *Essentials of inorganic materials synthesis* [online]. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2014 [cit. 2018-05-10]. ISBN 978-1-118-83254-7. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9781118892671>
- [46] LIND, C., S. GATES, N. PEDOUSSAUT a T. BAIZ. Novel Materials through Non-Hydrolytic Sol-Gel Processing: Negative Thermal Expansion Oxides and Beyond. *Materials*. 2010, **3**(4), 2567-2587. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1944/3/4/2567>
- [47] BUYONG, W., C. HU, Y. XI, J. XU a X. HE. Room-temperature synthesis and seebeck effect of lead chalcogenide nanocubes. *Solid State Sciences*. 2009, **12**(2010), 123-127.

- [48] GACOIN, T., L. MALIER a J.P. BOILOT. New Transparent Chalcogenide Materials Using a Sol–Gel Process. *Chemistry of materials*. 1997, **9**(7), 1502–1504.
- [49] GADAKH, S.R. a C.H. BHOSALE. Effect of concentration of complexing agent (tartaric acid) on the properties of spray deposited Sb₂S₃ thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, **78**(2002), 367–371.
- [50] MAYON, Y.O., T.P. WHITE, R. WANG, Z. YANG a K.R. CATCHPOLE. Evaporated and solution deposited planar Sb₂S₃ solar cells: A comparison and its significance. *Physica Status Solidi A*. 2016, **213**(1), 108-113.
- [51] SCHUBERT, U., N. HÜSING a A. LORENZ. Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides. *Chemistry of Materials*. 1995, **1995**(7), 2010-2027.
- [52] LIU, X.Q., S.W. TAO a Y.S. SHEN. Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a sol-gel process. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1997, **40**(2-3), 161-165.
- [53] LIU, R., M. TAN, X. ZHANG, J. CHEN, S. SONG a W. ZHANG. Impact of sol–gel precursor treatment with preheating temperature on properties of Cu₂ZnSnS₄ thin film and its photovoltaic solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, **655**, 124-129.
- [54] SONG, S., N. CARLIE, J. BOUDIES, L. PETIT, K. RICHARDSON a C.B. ARNOLD. Spin-coating of Ge₂₃Sb₇S₇₀ chalcogenide glass thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009, **355**, 2272–2278.
- [55] BUCKLEY, J.J., M.J. GREANEY a R.L. BRUTCHEY. Ligand Exchange of Colloidal CdSe Nanocrystals with Stibanates Derived from Sb₂S₃ Dissolved in a Thiol-Amine Mixture. *Chemistry of Materials*. 2014, **26**(21), 6311-6317.
- [56] ZHANG, R., S. CHO, D.G. LIM, X. HU, E.A. STACH, C.A. HANDWERKER a R. AGRAWAL. Metal–metal chalcogenide molecular precursors to binary, ternary, and quaternary metal chalcogenide thin films for electronic devices. *Chemical Communications*. 2016, (28), 5007-5010.
- [57] SONG, S., J. DUA a C.B. ARNOLD. Influence of annealing conditions on the optical and structural properties of spin-coated As₂S₃ chalcogenide glass thin films. *Optics Express*. 2010, **18**(6), 5472-5480.
- [58] YANG, B., L. WANG, J. HAN et al. CuSbS₂ as a Promising Earth-Abundant Photovoltaic Absorber Material: A Combined Theoretical and Experimental

- Study. *Chemistry of Materials* [online]. 2014, **26**(10), 3135-3143 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm500516v>
- [59] MITZI, D.B., M. COPEL a J.S. CHEY. Low-Voltage Transistor Employing a High-Mobility Spin-Coated Chalcogenide Semiconductor. *Advanced Materials*. 2005, **17**, 1285-1289. DOI: 10.1002/adma.200401646.
- [60] WEI, L., D.B. MITZI, S.J. CHEY a A. KELLOCK. *CuIn(Se,S)₂ Absorbers Processed using a Hydrazine-Based Solution Approach*. b.r.
- [61] SAHU, N., B. PARIJA a S. PANIGRAHI. Fundamental understanding and modeling of spin coating: A review. *Indian Journal of Physics*. 2009, **83**(4), 493-502.
- [62] KOHOUTEK, T., T. WAGNER, M. FRUMAR, A. CHRISSANTHOPOULOS, O. KOSTADINOVA a S. YANNOPOULOS. Effect of cluster size of chalcogenide glass nanocolloidal solutions on the surface morphology of spin-coated amorphous films. *Journal of Applied Physics*. 2008, **103**(6). DOI: 10.1063/1.2895005. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2895005>
- [63] SHTUTINA, S., M. KLEBANOV, V. LYUBIN, S. ROSENWAKS a V. VOLTERRA. Photoinduced phenomena in spin-coated vitreous As₂S₃ and AsSe films. *Thin Solid Films*. 1995, **261**(1-2), 263-265.
- [64] SLANG, S., K. PALKA, L. LOGHINA, A. KOVALSKIY, H. JAIN a M. VLCEK. Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spincoated layers. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2015, **426**, 125-131.
- [65] SLANG, S., P. JANICEK, K. PÁLKA a M. VLČEK. Structure and properties of spin-coated Ge₂S₅S₇₅ chalcogenide thin films. *Optical Materials Express*. 2016, **6**(6), 1973-1985.
- [66] SLANG, S., K. PALKA a M. VLCEK. Thermal dependence of photo-induced effects in spin-coated As₂₀Ge_{12.5}S_{67.5}. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, **471**, 415–420.
- [67] MITZI, D.B., L.L. KOSBAR, C.E. MURRAY, M. COPEL a A. AFZALL. High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin-coating. *Nature*. 2004, **428**, 299-303.
- [68] SLANG, S., P. JANICEK, K. PALKA, L. LOGHINA a M. VLCEK. Optical properties and surface structuring of Ge₂₀Sb₅S₇₅ amorphous chalcogenide thin

- films deposited by spin-coating and vacuum thermal evaporation. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2018, (203), 310-318 [cit. 2018-04-26]. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.025. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058417308076>
- [69] HUIYUN, G., W. HOU, J. YANG, L. YU, B. LIANG a H. ZHANG. A Novel Chemical Sensor Based on Sb₂S₃ Film for Highly Sensitive Detection of Hydrazine. *Electroanalysis*. 2017, **29**, 2737–2743.
- [70] YANG, B., D. XUE, M. LENG, J. ZHONG, L. WANG, H. SONG, Y. ZHOU a J. TANG. Hydrazine solution processed Sb₂S₃, Sb₂Se₃ and Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃ film: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning. *Scientific Reports* [online]. 2015, **5**(10978), 1-11 [cit. 2018-03-22]. DOI: 10.1038/srep10978. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/srep10978>
- [71] GONZÁLES, J.O., S. SHAJI, D. AVELLANEDA, A.G. CASTILLO, T.K. DAS ROY a B. KRISHNAN. AgSb(S_xSe_{1-x})₂ thin films for solar cell applications. *Materials Research Bulletin*. 2013, **48**, 1939–1945.
- [72] RAJPURE, K.Y. a C.H. BHOSALE. Effect of composition on the structural, optical and electrical properties of sprayed Sb₂S₃ thin films prepared from non-aqueous medium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2000, **61**, 561-568.
- [73] CHEN, H., C. ZHU a F. GAN. Preparation and Optical Properties of Sb₂S₃ Microcrystallite Doped Silica Glasses by the Sol-Gel Process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1998, **12**(1998), 181-184.
- [74] YUAN, M. a D.B. MITZI. Solvent properties of hydrazine in the preparation of metal chalcogenide bulk materials and films. *Dalton Transaction*. 2009, (31), 6078–6088.
- [75] ARMSTRONG, J.C. a J. CUI. Optimization of solution-processed Cu(In,Ga)S₂ by tuning series and shunt resistance. *Journal of Materials Research*. 2014, **29**(11), 1309-1316.
- [76] MITZI, D.B., M. YUAN, W. LIU, A.J. KELLOCK, S.J. CHEY, L. GIGNAC a A.G. SCHROTT. Hydrazine-based deposition route for device-quality CIGS films. *Thin Solid Films*. 2008, **517**(2009), 2158–2162.
- [77] ZHAO, D., Q. TIAN, Z. ZHOU et al. Solution-deposited pure selenide CIGSe solar cells from elemental Cu, In, Ga, and Se. *Journal of Materials Chemistry A*. 2015, **3**(38), 19263-19267.

- [78] MITZI, D.B. Solution Processing of Chalcogenide Semiconductors via Dimensional Reduction. *Advanced Materials*. P.O. Box 218, Yorktown Heights, New York 10598 (USA): WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, b.r., **2009**(21), 3141–3158. DOI: 10.1002/adma.200802027.
- [79] ZHOU, Q., C. HENOUMONT, L. VANDER ELST, S. LAURENT a R.N. MULLER. NMR Determination of Free Gallium(III) Ions in Aqueous Solutions of Ga-complexes, "Cold" Analogs of PET/SPECT Tracers. *Contrast Media and Molecular Imaging*. 2011, **6**(3), 165.
- [80] MITZI, D.B. Solution-processed inorganic semiconductors. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2004, **14**(15), 2355- [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1039/b403482a. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b403482a>
- [81] MARSH, P.J., D.A. DAVIES, J. SILVER, D.W. SMITH, R. WITHNALL a A. VECHT. A Method for the Clean Syntheses of Sulfides/Selenides. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001, **148**(7), 89-93.
- [82] FLEISCHER, H., Y. DIENES, B. MATHIASCH, V. SCHMITT a D. SCHOLLMEYER. Cysteamine and Its Homoleptic Complexes with Group 12 Metal Ions. Differences in the Coordination Chemistry of ZnII, CdII, and HgII with a Small N,S-Donor Ligand. *Inorganic Chemistry*. 2005, **44**(22), 8087–8096.
- [83] RUDNEVA, T. N., N. A. SANINA, K. A. LYSSSENKO, S. M. ALDOSHIN, M. Y. ANTIPIN a N. S. OVANESYAN. Synthesis and structure of a water-soluble nitrosyl iron complex with cysteamine ligand. *Mendeleev Communications*. 2009, **19**(5), 253–255.
- [84] ANDRESSON, L.O. Study of some silver-thiol complexes and polymers: Stoichiometry and optical effects. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry banner*. 1972, **10**(7), 1963-1973.
- [85] RIAUBA, L., G. NIAURA, O. EICHER-LORKA a E. BUTKUS. A study of Cysteamine Ionization in Solution by Raman Spectroscopy and Theoretical Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2006, **110**(50), 13394–13404.
- [86] BHARARA, M.S., S. PARKIN a D.A. ATWOOD. Solution and Solid-State Study of Heteroleptic Hg(II)-Thiolates: Crystal Structures of [Hg₄I₄(SCH₂CH₂NH₂)₄] and [Hg₄I₈(SCH₂CH₂NH₃)₂]_n·nH₂O. *Inorganic Chemistry*. 2006, **45**(5), 2112–2118.

- [87] CHAPARRO, A.M. Thermodynamic Analysis of the Deposition of Zinc Oxide and Chalcogenides from Aqueous Solutions. *Chemistry of Materials*. 2005, **17**(16), 4118-4124.
- [88] GEBHART, B. a L. PERA. The nature of vertical natural convection flows resulting from the combined buoyancy effects of thermal and mass diffusion. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1971, **14**(12), 2025-2050.
- [89] CALLOWAY, Dean. Beer–Lambert Law. *Journal of Chemical Education*. 1997, **74**(7), 744.
- [90] TOMPKINS, H.G. a E.A. IRENE. *Handbook of ellipsometry* [online]. 1. USA: William Andrew publishing, Springer, 2005 [cit. 2018-07-15]. Dostupné z: [http://optics.sgu.ru/~ulianov/Students/Books/Applied_Optics/Handbook%20of%20ellipsometry%20\(2005\).pdf](http://optics.sgu.ru/~ulianov/Students/Books/Applied_Optics/Handbook%20of%20ellipsometry%20(2005).pdf)