

**Oponentský posudek na disertační práci Ing. Jiřího Jančálka
„Depozice a charakterizace amorfních chalkogenidových vrstev připravených z
roztoků**

Předložená práce Ing. Jiřího Jančálka je věnována přípravě tenkých chalkogenidových vrstev připravených pomocí metody spin-coating z roztoků. V práci byly studovány tři skelné systémy – binární systém As_xS_{100-x} ($x = 5-40$) a z něj vycházející ternární a kvaternární systémy $(As_{33}S_{67})_y(As_{33}Se_{67})_{100-y}$ ($y = 0, 25, 50, 75$ a 100) a $(As_{40}S_{60})_z(Ge_{20}Sb_5S_{75})_{100-z}$ ($z = 0, 25, 50, 75$ a 100).

Práce je zaměřena zejména na zkoumání vlivu výchozího roztoku na složení, strukturu, optické vlastnosti a chemickou odolnost připravených tenkých vrstev. Nejpodrobněji byly zkoumány vrstvy systému As-S, u nichž byla studována možnost úpravy složení výsledné vrstvy rozpouštěním objemového skla spolu s přidavkem síry. Byl studován také vliv délky řetězce alifatického primárního aminu použitého pro rozpouštění skla na vlastnosti připravených tenkých vrstev. Pro ternární a kvaternární systémy byla studována možnost přípravy tenkých vrstev ze směsí roztoků samostatně rozpouštěných binárních a ternárních skel.

Práce byla vypracována na katedře Obecné a anorganické chemie Fakulty chemicko-technologické, Univerzity Pardubice, má rozsah 105 stran, obsahuje 74 obrázků, 10 tabulek a cituje 116 prací. Je uspořádána v obvyklém členění – vedle úvodní a závěrečné části je rozdělena do tří kapitol. Na konci jsou ještě dvě části, které obsahují citovanou literaturu (část 5.) a seznam publikovaných prací autora (část 6.). Práce obsahuje, kromě výše uvedeného, českou a anglickou anotaci a je zpracována pečlivě v pěkné grafické úpravě. Problematika studovaná v disertační práci Ing. J. Jančálka je aktuální a oceňuji skutečnost, že podstatné výsledky již byly publikovány ve čtyřech pracích v mezinárodním časopise a disertant je prvním autorem třech z těchto prací.

V *úvodní části* je představena motivace pro přípravu tenkých vrstev depozicí z roztoků příslušných objemových chalkogenidových skel a studium jejich fyzikálně-chemických vlastností. Stručně jsou popsány cíle práce s výhledem na možné aplikační využití studovaných materiálů. V *Teoretické části (kapitola 1.)* jsou stručně shrnuty podstatné vlastnosti chalkogenidových skel s důrazem na systém As-S. Jsou uvedeny důležité optické vlastnosti skel a tenkých vrstev a je ukázáno, že hodnoty důležitých parametrů tenkých vrstev (tloušťka, index lomu a optická šířka zakázaného pásu) lze získat z měřených transmisních spekter. Dále jsou srovnány depozice tenkých vrstev z plynné fáze a z roztoku a je zdůrazněna možnost úpravy vlastností tenkých vrstev pomocí modifikace výchozího roztoku. *Experimentální část (kapitola 2.)* shrnuje syntézu objemových skel, přípravu substrátů pro depozici, přípravu roztoků chalkogenidových skel, depozici vrstev metodou spin-coating z připravených roztoků a temperaci deponovaných vrstev. Dále jsou uvedeny metodiky využití pro optickou, strukturní a další fyzikálně-chemickou charakterizaci připravených tenkých vrstev. Jádrem práce je v *kapitole 3. (Výsledky a diskuze)*. Příprava objemových skel, roztoků a tenkých vrstev v systému As_xS_{100-x} ($x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40$) a jejich charakterizace je uvedena v části 3.1. V části 3.2 je zkoumán vliv čtyř primárních aminů s různou délkou alifatického řetězce (n-propylamin až n-hexylamin) na vlastnosti $As_{33}S_{67}$ vrstev. Bylo ukázáno, že struktura, optické vlastnosti, obsah organických residuí a chemická odolnost nejsou významně ovlivněny použitým aminem. V části 3.3 byly srovnávány výše uvedené vlastnosti tenkých vrstev $As_{30}S_{70}$, deponovaných ze dvou typů roztoků. Roztok připravený rozpouštěním

objemového skla $As_{30}S_{70}$ a roztok připravený rozpouštěním objemového skla $As_{40}S_{60}$ s přidavkem elementární síry. Bylo ukázáno, že vrstvy $As_{30}S_{70}$ připravené z roztoku obohaceného sírou a temperované na $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ vykazují stejnou strukturu, optické vlastnosti a obsah organických residuí jako vrstvy připravené z roztoku $As_{30}S_{70}$ objemového skla. V části 3.4 byla zkoumána příprava ternárních vrstev. Z měřených Ramanových spekter příslušných roztoků bylo ukázáno, že chemické reakce mezi rozpuštěnými skly $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$ probíhají již v kapalně fázi. Dále bylo ukázáno, že optické vlastnosti vrstev $As_{33}S_{67-x}Se_x$ vykazují téměř lineární kombinaci příslušných vlastností pozorovaných na vrstvách $As_{33}S_{67}$ a $As_{33}Se_{67}$. V části 3.5 byla studována možnost připravit kvaternární vrstvy v optické kvalitě smícháním roztoků skel $As_{40}S_{60}$ a $Ge_{20}Sb_5S_{75}$.

K formální stránce práce a textu mám následující poznámky.

Práce je přehledná a má pěknou grafickou úpravu. Jsou však přítomny i drobné formální nedostatky. Např. opravené vložené stránky (str. 21 a 23) nahrazují příslušné formule, ale není již zajištěna kontinuita textu s předchozí či následující stránkou.

Poznámky k textu.

1) V práci je opakovaně používán termín "parní fáze", při srovnávání depozice tenkých vrstev z roztoků a např. naprašováním či laserovou ablací. Doporučuji používat "plynná fáze".

2) Index lomu je materiálová veličina (stejně jako relativní permitivita (ϵ_r) a relativní permeabilita (μ_r)) a je matoucí napsat, že index lomu „je Maxwellovými vztahy definován vztahem (1)". Index lomu je definován jako poměr rychlosti šíření světla (elektromagnetického vlnění) ve vakuu k rychlosti šíření světla v příslušném prostředí (charakterizovaném pomocí ϵ_r a μ_r). S využitím Maxwellových rovnic lze ukázat, že platí vztah (1).

3) Text pod obrázkem 17 nevystihuje uvedenou závislost.

4) Všechny zkratky použité v práci by měly být vysvětleny před jejich prvním použitím. Není tomu tak vždy – jako například v případě charakterizačních metodik EDS, FTIR, AFM apod.

K prezentovaným výsledkům mám následující náměty k diskusi při obhajobě.

A) U některých objemových vzorků (str. 44, vzorek As_5S_{95}) i deponovaných vrstev (str. 54) je uvedeno, že Ramanova spektra nebylo možno měřit s ohledem na silnou fotoluminiscenci (FL). Máte představu, co způsobuje tuto luminiscenci při excitaci vlnovou délkou 1064 nm ? Soudě podle obrázku 29 objemový vzorek As_5S_{95} patrně vykazuje silný optický rozptyl, který by mohl být odpovědný za těžkosti s odfiltrováním FL signálu. Totéž lze očekávat u vrstev temperovaných na $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

B) Experimentální postup i postup zpracování dat mají být popsány tak, aby byly reprodukovatelné a ověřitelné. Vzhledem k významu optické charakterizace připravených vrstev mělo být více prostoru věnováno metodice určení (odhadnutí) parametrů připravených vrstev (tloušťka (d), index lomu (n) a optická šířka zakázaného pásu (E_g)) z naměřených transmisních spekter. Stručná informace na str. 39, že k tomu existuje výpočetní postup, není dostatečná. Minimálně měl být na str. 39 odkaz na práci [36], která je citovaná v *Teoretické části* na str. 23.

C) Analýza Ramanových spekter As_xS_{100-x} . Na obrázku 40 je pás při 418 cm^{-1} připisován vibracím AAAS (alkyl ammonium arsen sulfidických) solí, což jsou organická residua ve vrstvách deponovaných z roztoků. Srovnání obrázků 30 (spektra objemových skel), 35 (spektra deponovaných stabilizovaných vrstev) a 40 (spektra stabilizovaných a temperovaných vrstev $As_{33}S_{67}$ deponovaných z různých aminů) to poněkud zpochybňuje, protože výše uvedený pás je pozorovatelný i v syntetizovaných objemových sklech.


D) V *Teoretické části* práce jsou využity snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) pro dokumentaci kvality vrstev deponovaných z roztoků. (obrázek 23). Při charakterizaci studovaných vrstev však již SEM nebyl pro charakterizaci využíván s výjimkou EDS analýzy. Pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) byla ověřena „hladkost“ připravených vrstev, nicméně jejich obraz z optického a případně i elektronového mikroskopu chybí. Jak kvalitní byly připravené vrstvy?

E) Důležité vlastnosti deponovaných vrstev (d , n , E_g) byly určovány z měřených transmisních spekter. Příslušná spektra jsou uváděna pouze v kapitole věnované vrstvám As-S a pro kvaternární systémy. Pro ternární systémy transmisní spektra uváděna nejsou. Proč?

Předložená práce dokumentuje autorův přínos k přípravě tenkých chalkogenidových vrstev z roztoků a k možnostem modifikovat vlastnosti těchto vrstev úpravou složení výchozích roztoků. Práce svědčí o autorově přehledu, dobré orientaci v problematice a o jeho širokém teoretickém i experimentálním záběru. Poměrně rozsáhlá a detailní charakterizace strukturních, optických a dalších vlastností připravených vrstev je umožněna velmi dobrým experimentálním vybavením a kumulovanou zkušeností na pracovišti disertanta. Získané poznatky jsou využitelné pro přípravu tenkých vrstev chalkogenidových skel, které mají značný aplikační potenciál v oblasti fotoniky a optoelektroniky.

Předložená disertace prokazuje rozsáhlé odborné znalosti Ing. Jiřího Jančálka a jeho schopnost samostatné vědecké práce. Obsahuje původní výsledky a splňuje předepsané náležitosti, proto **doporučuji, aby práce byla přijata k obhajobě.**

V Praze dne 20. 10. 2023


RNDr. Jiří Zavadil CSc.