

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Katedra polygrafie a fotofyziky

Tištěná chalkogenidová infračervená fotonika  
Bakalářská práce

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kamil Bečvář**  
Osobní číslo: **C19047**  
Studijní program: **B0531A130014 Polygrafie**  
Téma práce: **Tištěná chalkogenidová infračervená fotonika**  
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

## Zásady pro vypracování

1. Literární rešerše zaměřená na techniky materiálového tisku
2. Literární rešerše zaměřená na tištěnou fotoniku
3. Experimentální práce zaměřena na syntézu chalkogenidového skla a formulaci suspenze pro tisk
4. Charakterizace objemového vzorku chalkogenidového skla a suspenze
5. Závěrečná část práce zahrnující diskusi dosažených výsledků a perspektivu pro další studium

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Halenkovič, Ph.D.**  
Katedra polygrafie a fotofyziky  
Konzultant bakalářské práce: **doc. RNDr. Petr Janíček, Ph.D.**  
Ústav aplikované fyziky a matematiky  
Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2022**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

L.S.

---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

---

**prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Tištěná chalkogenidová infračervená fotonika jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

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

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

V Pardubicích dne

Kamil Bečvář v. r.

## **PODĚKOVÁNÍ**

Rád bych poděkoval vedoucímu své práce panu Ing. Tomáši Halenkovičovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a za čas, který mi během vypracování bakalářské práce věnoval. Dále bych rád poděkoval doc. RNDr. Petru Janíčkovi, Ph.D. za pomoc při měření. Děkuji i své rodině a přátelům za podporu během celého studia.

Bakalářská práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

  
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

## **ANOTACE**

Bakalářská práce se zabývá problematikou tištěné fotoniky. V teoretické části popisuje jednotlivé tiskové techniky pro materiálový tisk. Současně taky definuje fotoniku a chalkogenidy. V experimentální části se věnuje přípravě chalkogenidového skla GeSe<sub>4</sub> a přípravě potenciální tiskové suspenze. Oba připravené materiály vhodně charakterizuje.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

fotonika, materiálový tisk, chalkogenidová skla, funkční vrstvy, optické vlastnosti, suspenze

## **TITLE**

Printed chalcogenide infrared photonics

## **ANNOTATION**

The bachelor work deals with the issue of printed photonics. In the theoretical part it describes the individual printing techniques for material printing. It also defines photonics and chalcogenides. In the experimental part it deals with the preparation of GeSe<sub>4</sub> chalcogenide glass and the preparation of the potential printing suspension. Both prepared materials are characterized by suitable techniques.

## **KEYWORDS**

photonics, material printing, chalcogenide glasses, functional layers, optical properties, suspension

# OBSAH

Seznam obrázků .....	9
Seznam tabulek .....	9
Úvod.....	10
1 Teoretická část.....	11
1.1 Materiálový tisk .....	11
1.1.1 Využití materiálového tisku pro tisk funkčních vrstev .....	11
1.1.2 Hlubitisk.....	12
1.1.3 Nepřímý hlubitisk .....	13
1.1.4 Převrácený ofset.....	14
1.1.5 Mikrodávkování.....	14
1.1.6 Flexotisk.....	15
1.1.7 Sítotisk .....	16
1.1.8 Inkjet .....	19
1.1.9 Přehled tiskových technik .....	22
1.2 Fotonika.....	23
1.3 Chalkogenidy .....	25
1.4 Využití materiálového tisku pro tisk fotoniky .....	26
2 Experimentální část .....	28
2.1 Syntéza objemového skla GeSe <sub>4</sub> .....	28
2.2 Řezání, broušení a leštění.....	30
2.3 Hustota, stanovení teploty skelného přechodu $T_g$ a rentgenová difrakce.....	31
2.4 Optické vlastnosti.....	32
2.5 Mletí .....	34
2.6 Výsledky a diskuze .....	35
3 Závěr.....	37
Použitá literatura .....	38



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schéma procesu tisku nepřímým hlubotiskem.....	13
Obrázek 2: Tisková hlava s hrotem mikrodávkovače.....	14
Obrázek 3: Zkušební tisk s různými tónovými hodnotami a rozlišeními při použití aniloxového válce s objemem $16 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ . ....	15
Obrázek 4: Tiskové jednotky drop-on-demand inkjetu (vlevo termální a vpravo piezoelektrická).....	20
Obrázek 5: Luminiscence europia pod UV zářením.....	24
Obrázek 6: Struktura fotonických krystalů.....	26
Obrázek 7: Aparatura pro evakuování ampule pro syntézu chalkogenidového skla. ....	28
Obrázek 8: Program syntézy. Přerušovaná čára značí oblast, kdy bylo zastavené kývání a pec byla umístěna do vertikální polohy.....	29
Obrázek 9: Sklo $\text{GeSe}_4$ .....	29
Obrázek 10: Aparatura pro destilaci selenu .....	30
Obrázek 11: Vzorek skla před leštěním (vlevo) a po leštění (vpravo). ....	31
Obrázek 12: DSC křivka $\text{GeSe}_4$ .....	32
Obrázek 13: Difraktogram $\text{GeSe}_4$ .....	32
Obrázek 14: Spektrální závislost indexu lomu na vlnové délce záření .....	33
Obrázek 15: Absorpční spektrum $\text{GeSe}_4$ . ....	34
Obrázek 16: Mikroskopický snímek při 10násobném zvětšení bez polarizačního filtru (vlevo) a s polarizačním filtrem (vpravo).....	35

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Přehled tiskových technik používaných pro materiálový tisk a jejich základní parametry. ....	23
---	----

## ÚVOD

Význam a využití materiálového tisku čím dál tím víc roste. Dostává se do nových odvětví a rozšiřuje se použití v těch stávajících. I proto se vyvíjejí nové možnosti aplikace a použitelné materiály. Cílem není nahradit konvenční výrobní techniky, ale doplnit je a kombinovat oba přístupy. Umožňuje velkoobjemovou a levnou produkci nízkonákladových produktů. Svoje uplatnění nachází i v laboratorní praxi.

Pro materiálový tisk se využívají různé metody. Často se jedná o konvenční tiskové techniky. Místo barev se používají tisková média, která díky svému složení mohou šířit signál případně plnit nějakou jinou funkci. Tiskové stroje mají většinou stejnou konstrukci, případně jsou lehce upraveny pro danou aplikaci. Existují i některé techniky vyvinuté přímo pro materiálový tisk. Při volbě tiskové techniky je důležité zohledňovat požadavky na výsledný tisk, tedy jak přenést daný materiál na požadovaný substrát při zachování příznivých vlastností tiskového média.

Materiálový tisk může najít své uplatnění i ve fotonice. Ta se zabývá generováním, detekcí a šířením elektromagnetického záření. Tiskem mohou být realizovány různé fotonické součástky jako například absorbéry solárních článků, luminiscenční vrstvy nebo fotonické krystaly.

Spektrum použitelných materiálů je poměrně široké. Jejich volba zaleží na konkrétní aplikaci a požadovaných vlastnostech. Ve fotonice se často využívají materiály na bázi chalkogenidů, keramiky nebo různé polymerní materiály.

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi využití materiálového tisku pro potenciální tisk fotonických prvků na bázi chalkogenidů. V teoretické části jsou na základě literatury popsány techniky materiálového tisku. Experimentální část práce popisuje přípravu objemových vzorků chalkogenidového skla  $\text{GeSe}_4$  a přípravu suspenze chalkogenidového skla pomocí mletí v planetárním kulovém mlýnu.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Materiálový tisk

V dnešní době se nevyužívají tiskové techniky pouze k původním grafickým účelům, ale nacházejí své uplatnění i pro tisk funkčních vrstev. Materiálový tisk obecně zahrnuje nanášení tenkých vrstev specifického tištěného materiálu, který nahrazuje klasickou barvu. Výhodou použití tisku oproti jiným depozičním technikám, jako je například napařování nebo naprašování, je přesné umístění na dané místo. Zároveň je takový způsob výroby většinou levnější a rychlejší. Pro materiálový tisk lze použít prakticky všechny konvenční tiskové techniky. Tiskové stroje se pak můžou lišit jen drobnou úpravou v závislosti na použitých materiálech. Používají se i digitální techniky, především inkjet [1].

Ačkoliv princip je stejný jako u grafického tisku, ten materiálový se liší hned v několika ohledech. Je kladen větší důraz na bezpečnost práce, protože pracovníci přicházejí do styku s materiály, které můžou být životu nebezpečné, např. silná rozpouštědla. Obecně důležitá je přesnost. Substráty musí být dostatečně hladké. Vytiskované médium musí na sebe vždy navazovat, jinak by byla narušena funkčnost. Technologický postup je třeba řádně dodržovat, aby všechny výtisky byly stejné a nelišily se jejich vlastnosti. Tiskové médium musí být formulováno tak, aby nereagovalo s tiskovou formou, protože by se z ní mohly uvolnit některé látky, které by se dostaly do výtisku, což by opět mohlo narušit jeho fungování [2].

### 1.1.1 Využití materiálového tisku pro tisk funkčních vrstev

Tisk funkčních vrstev je čím dál tím víc populární, zrychluje se i jeho vývoj a přibývají další možnosti aplikace. Asi nejznámější využití je u tištěné elektroniky. Tiskem speciálních materiálů lze vyrobit elektrické obvody i různé součástky jako rezistory, tranzistory, kondenzátory, cívky, ale i třeba displeje. Oproti konvenčním způsobům nabízí tisk jednodušší a levnější výrobu. Výhodou je i možnost potisknout flexibilní materiály a snazší optimalizace výrobního procesu [3]. Tiskem je možné vytvářet i optické a fotonické součástky. Fotonické krystaly se vyrábí pomocí 3D tisku. Tímto způsobem je mnohem snazší definovat přesně potřebnou geometrii v makroměřítku. Opět lze snadno upravovat vlastnosti formulací tiskového média [4]. Čočky jsou tištěny polymerním materiálem, který je následně vytvrzen ultrafialovým (UV) zářením. Lze tak vyrobit mikro čočky, které by se procesy pro výrobu makro čoček těžko vytvářely. Pro jejich tisk se používá inkjet. Je možné tisknout jak konvexní, tak konkávní čočky

s různou ohniskovou vzdáleností [5]. Čím dál tím více jsou tiskem realizovány nejrůznější senzory, především kvůli jejich aplikovatelnosti na flexibilní substráty.

Velká část jich nachází uplatnění ve zdravotnictví. Slouží např. pro hmatové snímání, snímání potu, snímání EKG/EEG, pro měření cukru v krvi. Výhodou jsou jejich malé rozměry a ohebnost, pacienti je tak mohou nosit při běžné činnosti. Pro tyto účely jsou nejčastěji používány různé technologie 3D tisku [6].

V dalších podkapitolách jsou popsány techniky, které se pro materiálový tisk využívají nebo by se potenciálně využít mohly.

### 1.1.2 Hlubotisk

Hlubotisk je tisková technika, která se využívá především pro tisk časopisů, katalogů, etiket a flexibilních obalů vysoké kvality. Tisková jednotka se skládá z tlakového válce, formového válce, stěrače a barevnice. Tiskovými prvky jsou zahloubené jamky ve formovém válci. Formový válec se brodí v nízkoviskozní barvě, která vyplní jamky válce. Přebytná barva z netisknoucích míst je odstraněna stěračem. Potiskovaný materiál prochází mezi oběma válci, kde vlivem tlaku dochází k přenosu barvy.

Formový válec je vyroben z oceli a galvanickým pokovením se na něj nanáší další vrstvy kovů (nikl, měď, zinek, chrom), tak aby byl dostatečně odolný a měl požadované vlastnosti. Jamky je možné vyrobit třemi způsoby:

- rytí diamantovým rydlem,
- leptáním chloridem železnatým,
- přímé vypalování laserem.

Množství přenesené barvy ovlivňuje pouze velikost jamek, respektive jejich objem. Můžou se lišit i tvarem (kosočtvercové, kruhové, čtvercové, šestiboké), ten má vliv na zaplňování a vyprazdňování tiskové barvy [7].

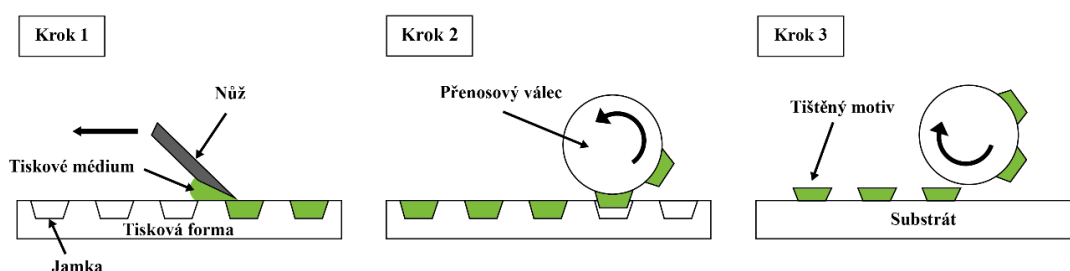
Hlubotisk dosahuje vysokých rychlostí tisku (až 1000 metrů za minutu). Proto je třeba používat barvy s rozpouštědly s nízkým bodem varu, které se rychle odpaří a dojde tak k zaschnutí barvy [8]. Rychlost přenosu barvy roste se zvyšující se povrchovou energií a kontaktním úhlem. Rozdíl mezi průměrem jamky a rozestupu mezi jamkami by neměl být větší než 1  $\mu\text{m}$ , protože pak by se jednotlivé vytištěné body nemusely dobře spojit a nevytvořily by dokonalou linii, která je potřebná pro správné fungování tištěných materiálů [9].

V materiálovém tisku se využívá především pro tisk flexibilní elektroniky. Tomu je uzpůsobeno i tištěné médium. Základní podmínkou je jejich dobrá elektrická vodivost. Bylo vyvíjeno několik typů, především obsahující stříbro a měď. Ani jeden kov však není ideální. Stříbro je drahé a docházelo u něj k migraci do potištěného substrátu a měď snadno podléhá oxidaci. Negativní byl i vliv na životní prostředí. Svými mechanickými, tepelnými a elektrickými vlastnostmi je vhodným kandidátem grafen – dvourozměrná uhlíková mřížka. Zatím však chybí proces, kterým by ho bylo možné vyrábět průmyslově. Problémy způsobuje i jeho horší disperzibilita v běžných organických rozpouštědlech [10]. Obecná formulace barev vychází z technologických požadavků samotné hlubotiskové techniky. Viskozita  $\eta$  se pohybuje v rozmezí 10–200 mPa·s [11]. Jako pojiva se používají akryly, alkydy, celulóza a její deriváty. Další složkou jsou rozpouštědla, která zajišťují tekutost inkoustu. V hlubotisku se používají tekavá rozpouštědla, která se po tisku rychle odpaří, aby nedocházelo ke slepování. Konkrétní vlastnosti se pak upravují aditivami [12].

Odolnost tiskové formy zaručuje její výdrž, stálost a neměnnost. Hlubotisk je tedy vhodný pro velké a opakované zakázky. Další výhodou je nanášení velmi tenkých vrstev. Výsledná tloušťka se může pohybovat v okolo 7  $\mu\text{m}$  [11]. Nevýhodou je výroba formových válců, která je technologicky, ale hlavně finančně náročná. Tisk probíhá za velkého tlaku, aby došlo k přenosu inkoustu. To však může způsobit na povrchu potiskovaného materiálu nechtěné rýhy [10].

### 1.1.3 Nepřímý hlubotisk

Oproti klasickému hlubotisku je tento doplněn o přenosový válec. Nejprve dojde k zaplnění jamek formy tiskovým médiem a setření nožem. V druhém kroku dojde k přenosu média na přenosový válec. Forma vůbec nepřichází do kontaktu se substrátem, proto je tento způsob označován jako nepřímý. Tištěný motiv je pak z přenosového válce pomocí tlaku přenesen na potiskovaný materiál. Výhodou je přesnost tisku a velmi tenká vytištěná vrstva. Její tloušťka může být jen 0,1  $\mu\text{m}$  [13]. Schéma procesu je znázorněno na obrázku 1.



Obrázek 1: Schéma procesu tisku nepřímým hlubotiskem (upravené z [13]).

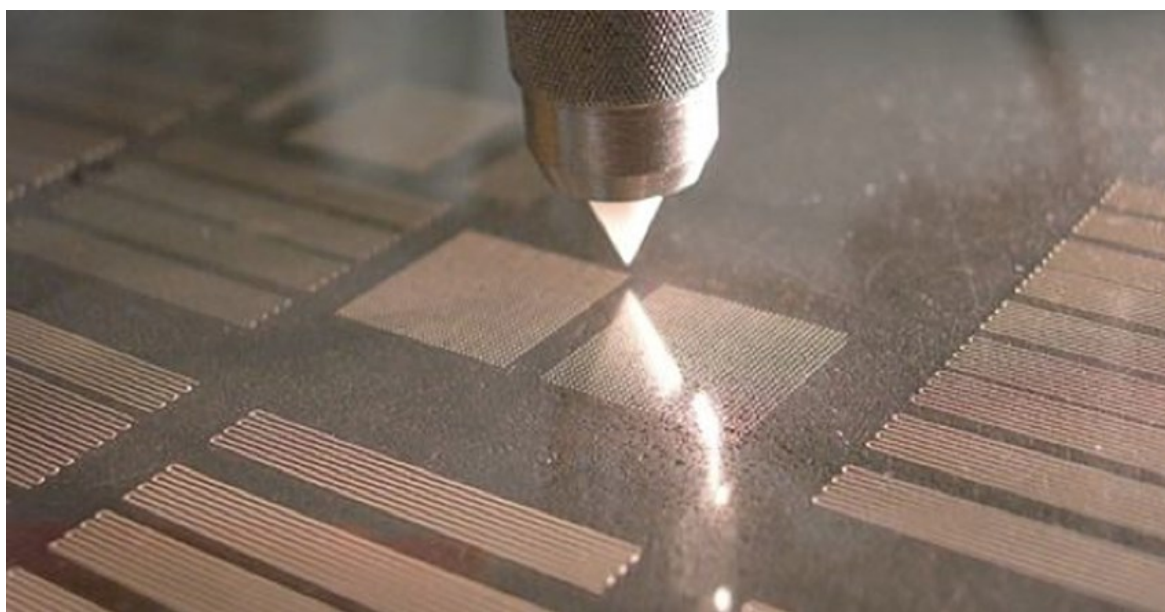
### 1.1.4 Převrácený ofset

Na PDMS (polydimethylsiloxan) potah je nanese na vrstvu inkoustu. Tento potah přichází do kontaktu s klišé. Na jeho vyvýšených místech dochází k přenosu tiskového média. Zbylé médium na PDMS tvoří tiskový motiv. Při kontaktu se substrátem dojde k výtisku. Díky nízkému povrchovému napětí PDMS probíhá přenos z něj velmi snadno. Tato technika využívá tisková média o viskozitě  $\eta$  250–400 mPa·s. Převráceným ofsetem je možné reprodukovat velmi tenké linky, ale je omezen na ploché substráty (rigidní i flexibilní). Byly jím vyrobeny velmi jemné vzory pro tenkovrstvé tranzistory a senzory dotykových obrazovek [14].

### 1.1.5 Mikrodávkování

Mikrodávkování je technika materiálového tisku, která používá k přímému tisku dávkovací hlavu zakončenou hrotem s otvorem. Tento otvor se může zmenšovat či zvětšovat. Velikostí otvoru se ovlivňuje dávkování tiskového média, může tak vytvářet i 3D struktury. Dávkování je částečně řízeno i tlakem. Použitý hrot ovlivňuje maximální šířku tištěné linky. Tisková hlava řízená počítačovým programem se pohybuje nad substrátem, čím se vytváří požadovaný motiv, jak je vidět na obrázku 2.

Použitá tisková média mají vliv na průběh tisku i samotný výsledek. Viskozita ovlivňuje přesnost a přilnavost k substrátu, velikost částic inkoustu ovlivňuje rovnoměrné rozložení tloušťky čar. Výhodou mikrodávkování je neomezený rozsah tiskových médií. Jelikož hrot nepřichází do kontaktu se substrátem, je použitelné spektrum substrátů velmi široké. Jejich volba se řídí podle použitého média [13].

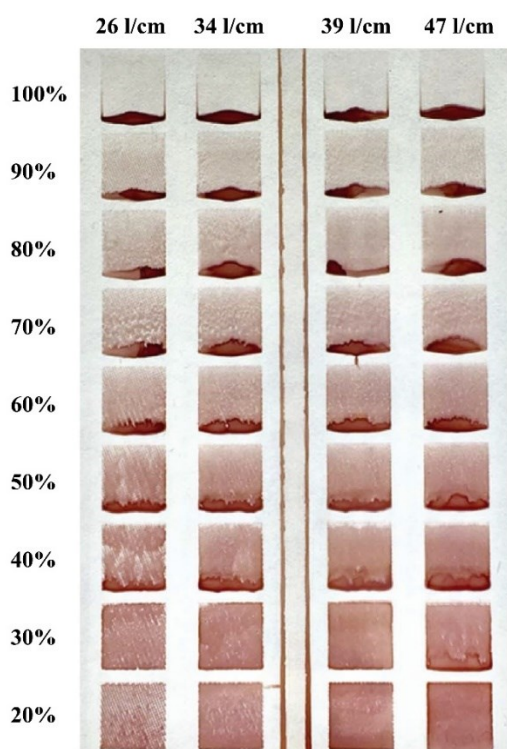


Obrázek 2: Tisková hlava s hrotem mikrodávkače [13].

### 1.1.6 Flexotisk

Jedná se o techniku přímého tisku z výšky. Své využití nachází při tisku flexibilních obalů, fólií, novin, kartonů a lepenek. Většina flexotiskových strojů jsou rotační, ale existují i archové.

Přebytečná barva na aniloxovém válci, který se brodí v zásobníku s barvou, je stírána komorovým stěračem. Ve válci jsou zahlubené jamky, které se zaplní barvou a mohou jí tak přenášet na formový válec. Množství nanesené barvy je možné regulovat pouze objemem a frekvencí jamek. Na formový válec je přidělaná tisková forma. Ty jsou vyráběny buď z pryže nebo fotopolymeru. Její vystouplé části jsou tiskovými elementy. Díky tomu, že jsou vyšší než zbytek formy, přenesou se barva právě jen na ně. Po nanesení barvy se dostává formový válec do kontaktu s potiskovaným materiálem. Proti němu působí tlakový válec, který usnadňuje přenos barvy. Na obrázku 3 je vidět různá tónová hodnota při čtyřech různých rozlišení.



Obrázek 3: Zkušební tisk s různými tónovými hodnotami a rozlišeními při použití aniloxového válce s objemem jamek  $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2}$  [15].

Flexotiskem je možné nanášet tenké vzorované filmy (tloušťka mokrého filmu se pohybuje okolo  $3 \text{ } \mu\text{m}$  [11]) na flexibilní substráty. Jako vodivé pigmenty se do tištěného média přidávají např. nanočástice stříbra. Viskozita  $\eta$  tištěného média se pohybuje v rozmezí od 50 do 500 mPa·s [11]. Rychlost tisku dosahuje až 500 metrů za minutu, což je stále vysoká

rychlost, při které je nutné použít rozpouštědla s nízkým bodem varu. Díky rychlému odpaření rozpouštědla dojde k včasnému zaschnutí a zamezí se slepení a obtahování.

Obecnou výhodou této techniky je potiskování nejrůznějších materiálů. Na rozdíl od grafického použití, klade tisk funkčních vrstev vyšší požadavky na jednotnost tisku, ten je tak základním ukazatelem kvality. Špatná jednotnost tisku omezuje vodivost, tedy i funkčnost dané vrstvy. Častým důvodem nejednotnosti je tzv. viskózní prstoklad, k němuž dochází při vytlačování viskóznější kapaliny méně viskózní kapalinou. Ve flexotisku k němu dochází při štěpení barvy mezi formou a substrátem. V tomto okamžiku nastává nerovnoměrná konkurence mezi viskózními silami a povrchovým napětím [16].

Jelikož k přenosu tištěného média dochází na vyvýšených místech formy, není k přenosu třeba tak velký tlak jako u hlubotisku, čímž se rozšiřuje výběr potiskovaných materiálů. Další výhodou je levná výroba forem.

Byl využit například k výrobě tranzistorů, vodivých mřížek, biosenzorů, senzorů plynů, fotovoltaických součástek nebo RFID štítků [17].

### 1.1.7 Sítotisk

Sítotisk je nejstarší tiskovou technikou. Za dobu své existence došlo k automatizaci a vylepšení používaných materiálů, jinak si zachoval svoji jednoduchost.

Základ tiskové formy tvoří rám, který je většinou vyroben z hliníku nebo oceli [18]. Na rám se napíná síťovina – síť na sebe kolmých jemných vláken, která mají mezi sebou mezery (oka). Průměr vláken a velikost ok jsou dva základní parametry geometrie síťoviny (její vlastnosti). Každé oko je jeden tiskový bod. Menší oka znamenají menší tiskové body, jimiž je možné tisknout jemné předlohy s vyšším rozlišením. Vzdálenost mezi jednotlivými oky je rovna průměru vlákna. Ten ovlivňuje i nános barvy. Síťovina s tlustějšími vlákny umožňuje přenést větší množství barvy. Pro sítotisk je charakteristická velká tloušťka tištěné vrstvy v rozsahu 8–30  $\mu\text{m}$  [11].

Přenos tiskového motivu na formu se nejčastěji provádí pomocí světlocitlivého roztoku vytvrzovaného UV zářením. Nejprve je síťovina očištěna odmašťovacím roztokem, aby jí světlocitlivá emulze lépe smáčela. Ta je ovrstvovacím korýtkem rovnoměrně nanášena po celé ploše síťoviny a následně sušena ve vodorovné tiskové poloze. Takto ovrstvená forma je přes pozitivní filmovou předlohu exponována UV zářením. Dojde k vytvrzení ozářených bodů.



Nevytvrzená místa jsou vymyta proudem vody, čímž vznikne tiskový motiv na formě. Nezaslepená oka jsou tiskovými body.

Existuje i digitální způsob přípravy tiskové formy (computer to screen). Ovrstvení světlocitlivou emulzí probíhá stejně jako analogového způsobu. Tiskový motiv na sítovině se vytvoří přímým osvitem UV zářením. Jsou ozářeny jen konkrétní body, které budou tvořit netisknouce místa. Druhým digitálním způsobem je osvit přes krycí vrstvu. Inkjetem se natiskne na ovrstvenou sítovinu tiskový motiv. Následně dojde k celoplošnému osvitu. Na body pod potiskem záření nedopadne a bude možné je vymýt. Odkrytá místa se zářením vytvrdí a budou tak tvořit tiskovou šablonu.

Na rám se nanese barva a položí se na potiskovaný předmět. Těrkou se přejezdí po sítovině od shora dolů, čímž dojde k protlačení barvy na substrát. Proto je sítotisk (jedinou) průtlačnou technikou. Těrka je gumový hranol (může být i různě zkosen nebo zaoblen) upevněn do držáku. Při ručním sítotisku je to většinou samostatný díl. V automatických strojích je přidělán na pevno a pohybuje se automaticky.

Tiskové stroje jsou konstruovány buď jako archové nebo kotoučové zařízení. Forma pro rotační verzi má tvar válce, který se otáčí. Uvnitř je umístěna statická těrka a tištěné médium. Jako pro ostatní techniky zde platí, že kotoučový tisk je rychlejší než archový. Jeho nevýhodou je vyšší cena a náročnější čištění formy [9].

I přes jednoduchý princip tisku, ovlivňuje jeho kvalitu řada faktorů, jako je viskozita roztoku, rychlost tisku, úhel a geometrie těrky, velikost ok, vzdálenost šablony od potiskovaného materiálu, průměr a materiál vláken. Hodnota viskozity tištěného média se pohybuje v rozpětí 1,5–2 Pa·s [11]. Jedná se spíše o viskóznější směsi z toho důvodu, aby se samovolně nedostávaly skrze síto a prošly pouze po působení tlaku těrky. Vyšší viskozita také zabraňuje roztékání po povrchu, ke kterému může při vyšších nánosech dojít [9]. Syntetická vlákna (polyester, polyamid) jsou velmi pevná v tahu a mají dobrou rozměrovou stálost. Ocelová vlákna nemají skoro žádnou pružnost, ale jsou rozměrově stabilní, mají delší životnost [19] a umožňují díky své pevnosti přesnější tisk [18]. Na rozdíl od syntetických materiálů se po přivedení elektrického proudu zahřejí a můžou se použít pro termoplastické hmoty [18]. Polyamid je pružnější než polyester, proto se hodí pro potisk tvarovaných povrchů [11]. Velikost ok by měla být volena i podle velikosti částic v tištěném médiu. Oka by měla být 2,5- až 3krát větší než velikost částic [20].

Právě velikost ok brání reprodukci tenkých linek. Konvenční síťoviny poskytují oka o minimální velikosti 70  $\mu\text{m}$  a většinou se šířka vytištěné linky pohybuje nad 40  $\mu\text{m}$ . Úpravou povrchu síťoviny bylo dosaženo větší adheze barvy k síťovině, což způsobilo průchod menšího množství barvy a vytištění užší linky o šířce 30–40  $\mu\text{m}$  [21]. Woo Jin Hyun a kol. nahradil klasickou síťovinu křemíkovou destičkou. Ta byla nejprve ztenčena, aby splňovala funkční podmínky síťotisku. Výsledná tloušťka destičky byla  $90 \pm 5 \mu\text{m}$ . Při takovýchto rozměrech je dostatečně pružná i pevná, aby mohla být použita pro síťotisk. Pomocí fotolitografie byly do destičky vytvořeny úzké otvory. Vytvořené otvory jsou rovné a odpovídají předloze. Podařilo se dosáhnout nejmenší šířky 5  $\mu\text{m}$  [22].

Pro složení tiskových barev jsou důležitou složkou rozpouštědla, protože upravují viskozitu a rozpouští pojiva. Často se používají organická rozpouštědla, např. toluen, tetrahydrofuran, propylenglykol, glykol, 2-propanol nebo ethanol. Tato rozpouštědla jsou těkavá, jedovatá a nešetrná k životnímu prostředí. Cyrene (dihydrolevoglukosenon) je potenciální rozpouštědlo, které je mnohem méně škodlivé než výše zmíněná organická rozpouštědla. Poskytuje lepší disperzi pro koncentrovaná grafenová média. Dalším zástupcem „zelených rozpouštědel“ je *N,N'*-dimethylpropylenmočoviny (DMPU), který vyniká chemickou stabilitou a výbornou rozpustností organických a anorganických sloučenin, dokonce i některých polymerů. Vhodným kandidátem je i destilovaná voda, která je velmi šetrná [23].

Volba pojiva závisí hlavně na potiskovaném materiálu, protože určuje adhezi barvy k němu. Používají se pojiva na organické a vodní bázi. Mezi typické zástupce se řadí polymery jako styren-isopren-styren (SIS), polykarbonát (PC), termoplastický polyuretanový polymer (TPU), polyvinylidenfluorid (PVDF) nebo polytetrafluorethylen (PTFE). Další složkou jsou vodivé částice. Běžně se používají saze, acetylenová čerň, grafit a grafen [23]. Grafenové pasty vytištěné síťotiskem vykazují velmi vysokou vodivost. Huyn a kol. použili pastu s koncentrací  $80 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  a viskozitu v rozmezí 1–10 Pa·s při smykové rychlosti  $D 10 \text{ s}^{-1}$ , kterou vytiskli čáru o šířce 40  $\mu\text{m}$ . Její vodivost  $G$  dosáhla hodnoty  $1,86 \cdot 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  [10].

Síťotisk je typickým představitelem materiálového tisku, především pak tištěné elektroniky jako jsou nejrůznější senzory (např. teplotní, tlakové, vlhkostní), flexibilní elektronika, elektrické obvody, TFT (thin film transistor) [9], platební karty [8], solární články [10], či tenké nabíjecí baterie [24].

Díky jeho všestrannosti (možnost flexibility procesu výroby) a jednoduchosti se hodí pro nejrůznější aplikace. Je velmi používaný díky cenové dostupnosti a rychlosti. Výhodou je vysoká přesnost při vytváření vícevrstvých struktur [9]. Oproti jiným technikám dokáže potisknout i nerovné materiály [1] a nanášet tlusté vrstvy.

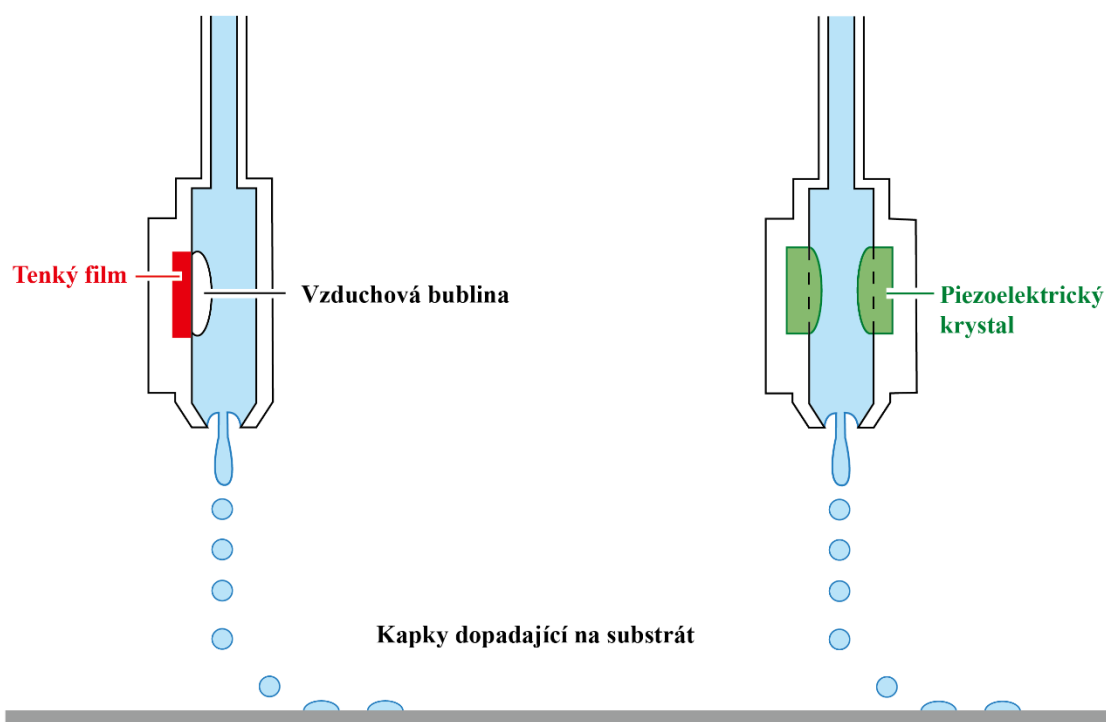
### 1.1.8 Inkjet

Inkjet je velmi rozšířená přímá digitální technika, která nachází své uplatnění jak v grafickém, tak i v materiálovém tisku. Největší výhodou digitálního tisku je absence tiskových forem, což zrychluje a zlevňuje celý proces. Díky tomu je také možné tisknout proměnlivá data.

Inkjetové tiskové stroje vystřikují jednotlivé kapky barvy, které dopadají na potiskovaný substrát. Barva přitéká do tiskové hlavy, odkud je tryskou ve formě kapek vystřikována. Při tisku většího formátu se hlava pohybuje a tiskne po řádcích. Dělí se podle řízení tvorby proudu kapek na kontinuální a drop-on-demand.

Při kontinuální konstrukci je vystřikován souvislý proud kapek. Ty nejprve procházejí mezi dvěma nabíjecími elektrodami a následně mezi dvojicí vychylovacích elektrod. Dva páry elektrod zajistí, aby na substrát prošly jen kapky, které mají a vytvoří tak požadovaný obraz. Kapky, které nemají dopadnout na potiskovaný materiál, jsou nabitý a pomocí vychylovacích elektrod odvedeny zpět do zásobníku. Nenabité kapky pokračují beze změny směru dál. Tento způsob kontinuálního tisku se nazývá binární. Existuje ještě vícenásobný, kdy vychylovací elektrody dokážou směřovat kapku do různých poloh na potiskovaném materiálu. Nemusí se tedy pohybovat celá hlava [11].

Řízení proudu kapek při technologii drop-on-demand probíhá už v tiskové hlavě. Jsou tak vystřelovány pouze ty kapky, které mají tvořit výsledný obraz. Za jednu sekundu dokáže hlava vystřelit 5–20 tis. kapek. Generování kapek je možné více způsoby, termální a piezoelektrické jsou nejvíce rozšířené. Termální konstrukce obsahuje topné tělísko vedle trysky. Zvýšením teploty nad 300 °C se zvýší i tlak, který vytlačí kapku inkoustu. Pro správné fungování je důležitá formulace inkoustu. Používají se zásadně vodou ředitelné. I přesto že jednotlivé trysky mohou být uspořádány blízko sebe, jedná se o pomalejší způsob. Piezoelektrický způsob využívá krystaly, které se po přivedení elektrického proudu deformují. Inkoust je umístěn mezi jednotlivými krystaly a v důsledku zvětšení jejich objemu je vytlačen. Může být použit pro většinu formulací inkoustu, protože vytlačení kapky je mechanické. Jako tiskové médium lze použít laky, lepidla a suspenze. Nevýhodou je vyšší pořizovací cena [11]. Na obrázku 4 jsou znázorněna schémata drop-on-demand tiskových jednotek.



Obrázek 4: Tiskové jednotky drop-on-demand inkjetu (vlevo termální a vpravo piezoelektrická)(upraveno z [25]).

Inkjet patří mezi velmi využívané techniky materiálového tisku, především pro velké formáty [26]. Pro tisk funkčních vrstev se většinou používá drop-on-demand technologie, protože elektrody používané v kontinuálním tisku mohou ovlivnit použitý inkoust. Proces tisku se dá rozdělit do několika fází. Nejprve dojde k vystřelení kapky. Kinetická energie přenášená tlakovou vlnou musí být dostatečná k překonání povrchového napětí, které drží kapku v trysce. Jejich objem a tvar jsou ovlivněny průměrem trysky, viskozitou a povrchovým napětím kapaliny. Vyšší viskozita snižuje rychlost tisku, protože barva teče do zásobníku pomaleji. Těkavé složky inkoustů se při nečinnosti můžou v tryskách odpařovat, což má za následek zvýšení viskozity, respektive ucpání trysek nebo změnu vlastností. Tento jev se označuje jako problém první kapky (first drop problem). Kapky by měly mít kulovitý tvar. Někdy se protáhnou a mají ocas, který se může oddělit a rozdělit na satelitní kapičky. Tyto malé částice nemusí dopadnout přesně na místo určení a snižují tak výslednou kvalitu. Trysky s menším průměrem dokáží produkovat kapky s menším objemem. Ten se v současnosti pohybuje v rozmezí 1 až 5 pl. Následuje let. Kapka by se měla pohybovat rychlostí  $1\text{--}30\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Při nižší rychlosti by jí výrazně zpomalil odpor vzduchu a při vyšší by se při dopadu mohla rozstříknout. Dalšími dvěma fázemi je dopad (kratší než  $1\text{ }\mu\text{s}$ ) a šíření kapek (v rozmezí  $0,1\text{--}1\text{ ms}$ ) vlivem kinetické energie. Poslední fáze je tuhnutí inkoustu. To může být provedeno dvěma způsoby (odpaření rozpouštědla nebo polymerace), záleží na typu tištěného média [27].

Pro vodivé inkousty je možné použít více materiálů. Kovové nanočástice vynikají dobrou vodivostí, ale jsou finančně nákladné. Vodivé polymery jsou vhodné pro tisk na flexibilní substráty, ale mají nižší vodivost. Výhody obou zmíněných materiálů kombinují materiály na bázi uhlíku jako je grafen a ploché monovrstvy uhlíkových částic [28]. Používají se i organokovové inkousty [27].

Nanočásticové inkousty představují suspenzi kovových částic ve vodě nebo organickém rozpouštědle jako je toluen, ethylenglykol nebo cyklohexanon. Zvolené rozpouštědlo se musí po nanesení snadno odpařit, ale ne tak rychle, aby inkoust zaschnul v trysce. Jelikož se nanočástice dají vyrábět ve velkém množství, nabízí tyto inkousty široké použití. Velikost částic by měla být 100násobně menší než průměr trysky, aby byl zajištěn bezproblémový průchod. Důležitou roli také hraje homogenní suspenze, protože kovové nanočástice mají tendenci ke shlukování. Díky vysoké koncentraci je možné slinování při teplotách nižších, než je teplota tání daného kovu. Pořád se jedná o teploty vyšší než 300 °C, tudíž nejsou tyto inkousty vhodné pro flexibilní materiály. Použitím fotonového (osvit elektromagnetickým zářením) nebo mikrovlnného slinování, lze tuto teplotu snížit [27].

Organokovové inkousty jsou ve formě roztoku, proto u nich odpadá problém s aglomerací a následně ucpáním trysky. Tyto inkousty jsou redukovány na samotné kovy. Pro jejich slinování stačí teploty od 150 °C. Dosahují vyšší vodivosti než nanočásticové inkousty. Běžně používaným kovem je stříbro, které tvoří širokou škálu sloučenin rozpustných v organických rozpouštědlech. Dále se využívá platina, zlato, nikl a hliník [27].

Polymery využívané v inkoustech pro tisk funkčních vrstev mají ve své struktuře přítomný konjugovaný systém  $\pi$ -elektronů, který jim dává vodivé vlastnosti. Takovéto inkousty mají nižší vodivost, kterou ovlivňuje drsnost povrchu substrátu. Mohou vyžadovat použití inertní atmosféry kvůli jejich vysoké náchylnosti k okolní vlhkosti a jejich reaktivitě s kyslíkem. Použité polymery mohou vykazovat newtonské chování. Kapce takového inkoustu trvá déle, než se odpojí od trysky. Proto se na jejím konci vytváří ocas. Ten se buď v letu spojí se zbytkem kapky, nebo se v letu rozpadne na satelitní kapičky. Typicky používanými polymery jsou PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), polypyrrol a polyanilin [27].

Oxid grafenu je dobře dispergovatelný ve vodě a jeho redukcí na grafen získá inkoust vysokou elektrickou vodivost. Tepelná redukce je účinnější než chemická, ale kvůli vysoké

teplotě (550 °C) není vhodná pro flexibilní materiály. Používá se k výrobě transparentních vodičů, fotovoltaiky, chemických a biologických senzorů [27].

Viskozita inkoustu musí být dostatečně nízká, aby umožnila doplnění zásobníku inkoustu za přibližně 100 ms a vytlačení kapky z trysky tlakovým pulzem. Povrchové napětí musí být dostatečně vysoké, aby se zabránilo nechtěnému odkapávání z trysky, ale dostatečně nízké, aby se vystřikovaná kapka mohla odtrhnout od trysky. Konkrétní hodnoty závisí na použité tiskárně, ale obecně by viskozita pro inkjet měla být v rozmezí 1–25 mPa·s a povrchové napětí  $\sigma$  by mělo být mezi 25 a 50 mN·m<sup>-1</sup> [27].

Vytvrzení kapky inkoustu je často doprovázeno zmenšením jejího objemu, obzvláště pokud se tak děje odpařením rozpouštědla. Pokud použitý inkoust obsahuje dispergované částice, může se při odpaření stát, že po obvodu se jejich koncentrace zvýší a naopak uprostřed sníží, někdy až na nulu. Vznikne tak kroužek částic, který se označuje jako efekt kávové skvrny (coffee stain effect). Rychlost odpařování se zvyšuje se vzdáleností od středu kapky. Po odvodu tedy dochází k rychlejšímu vysychání, což způsobuje vnitřní tok, který posouvá částice k okraji [27]. Dochází tak k nerovnoměrné distribuci částic, což může narušit funkčnost tištěné vrstvy. Proti tomuto efektu se dá bojovat různými způsoby. Cílem jednoho z nich je dosáhnout ztuhnutí změnou fáze, nikoliv opařováním. To umožňuje rovnoměrné tuhnutí a brání tak migraci částic. V tomto případě se používají inkousty na bázi vosku, které se nanášejí na studený substrát. Jiný přístup využívá Marangoniho efekt. Tento efekt je založen na gradientu povrchového napětí, který způsobuje tok do středu kapky a tím kompenzuje efekt kávových skvrn. K dosažení tohoto efektu se využívají směsi dvou a více kapalin s rozdílným tlakem par a povrchovým napětím. Rozpouštědlo s vyšší rychlostí odpařování musí mít vyšší povrchové napětí [29].

Reprodukce inkjetem umožňuje tisk kontrolovaného množství tištěného média [26]. Výtisky provedené inkjetem vykazují nižší stabilitu, protože se všechny letící kapky nechovají stejně [9]. Protože tisková hlava se pohybuje a reprodukuje bod po bodu, není proces tisku tak rychlý, obvykle 10 metrů za minutu [8]. Významnou výhodou je absence tiskové formy, která zkracuje a zlevňuje celý proces tisku. Díky tomu není třeba k přenosu žádný tlak, takže nedojede tiskem k poničení substrátu.

### 1.1.9 Přehled tiskových technik

V tabulce 1 jsou vypsány jednotlivé tiskové techniky používané pro materiálový tisk. Ke každé technice je uvedena viskozita používaných tiskových médií, substráty, které je možné potiskovat a výhody a nevýhody.

Tabulka 1: Přehled tiskových technik používaných pro materiálový tisk a jejich základní parametry.

Tisková technika	Viskozita $\eta$ [mPa·s]	Výhody	Nevýhody	Substrát
Hlubitisk	10–200	Výdrž a stálost formy, vysoká rychlost tisku	Drahá výroba forem, velký tlak	Flexibilní, kotoučový
Nepřímý hlubitisk	–	Tenká vrstva filmu (0,1 $\mu\text{m}$ ), nižší tlak než u klasického hlubitisku	Drahá výroba forem	Flexibilní, kotoučový
Převrácený ofset	250–400	Tenké linky	–	Ploché flexibilní i rigidní
Mikrodávkování	1–20	Neomezený rozsah tiskových médií, bezkontaktní	–	Flexibilní, rigidní, ploché i nerovné
Flexotisk	50–500	Levná výroba forem, tenké vrstvy filmu (3 $\mu\text{m}$ )	Nejednotnost výtisku (viskózní prstoklad)	Flexibilní i rigidní, široká škála potiskovatelných substrátů
Sítotisk	1500–2000	Jednoduchost, cenová dostupnost	Široké linky	Flexibilní, rigidní, ploché i nerovné
Inkjet	1–25	Kontrolovatelné množství tištěného média, absence formy, bezkontaktní	Nižší stabilita výtisku, nízká rychlost, efekt kávové skvrny	Flexibilní, rigidní, ploché i nerovné

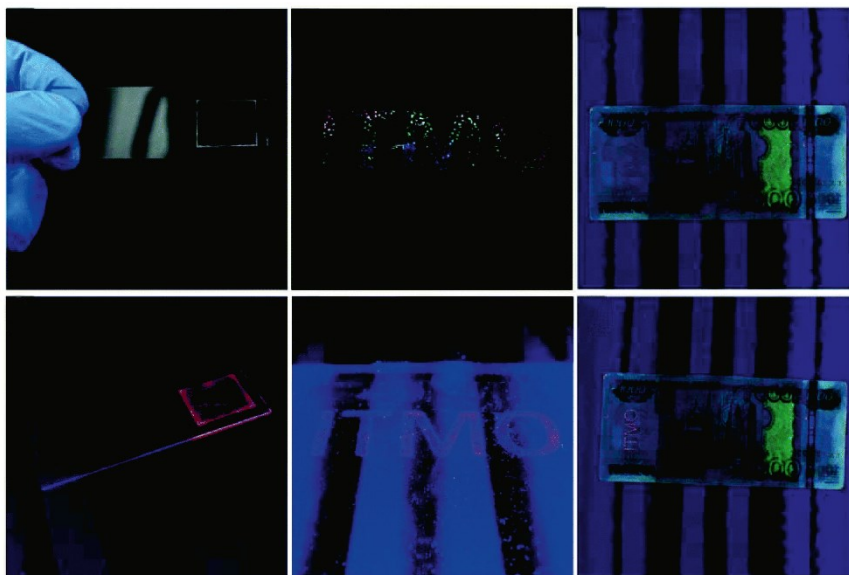
## 1.2 Fotonika

Světlo hraje významnou roli v našem životě. Díky němu se řídí a probíhají některé procesy v přírodě. Cíleně jej využíváme v mnoha odvětvích. Své uplatnění nachází v lékařství, komunikačních technologiích, spektroskopii, bojových strojích, výtvarném umění, zemědělství, robotice, digitální fotografii, elektrofotografii, průmyslu a dalších. Světlo vykazuje duální charakter. Je možné ho charakterizovat jako vlnění i jako částice. Tyto světelné částice se nazývají fotony. Vědní obor fotonika se tedy zabývá jejich generováním, detekcí a manipulací prostřednictvím přenosu, emise, zpracování signálu, modulace, přepínání, zesílení a snímání.

Příklady aplikací fotoniky v jednotlivých oblastech:

- Lékařské aplikace: laserová chirurgie, korekce očních vad, odstraňování tetování a chirurgická endoskopie.
- Výrobní procesy v průmyslu: zahrnuje použití laseru při svařování, řezání, vrtání a mnoha technikách úpravy povrchu.
- Stavebnictví a konstrukce: laserové vyhledávání vzdáleností.
- Výzkum vesmíru a letectví: astronomické dalekohledy.
- Vojenské operace: velení a řízení, infračervené senzory, navigace, kladení min.
- Metrologie: vyhledávání vzdáleností, měření frekvence a času.
- Fotonická výpočetní technika: desky s plošnými spoji a kvantová výpočetní technika [30].

Na obrázku 5 jsou ukázány konkrétní aplikace. Jedná se o nanostruktury  $ZrO_2$  dotované europiem. Luminiscence iontu  $Eu^{3+}$  může být využita jako ochranný prvek na bankovkách [31].



Obrázek 5: Luminiscence europa pod UV zářením [31].

Typickým představitelem fotoniky jsou optická vlákna, která mají výrazně vyšší přenosovou rychlost než běžné elektrické vodiče. Optická vlákna jsou tvořena několika vrstvami. Uprostřed je jádro ze skleněných vláken, kterým se světlo přenáší. Světelné paprsky dopadají na rozhraní pod úhlem větším, než je kritický úhel, a proto dochází k totálnímu odrazu.



Jádro obklopuje plášť, který má nižší index lomu. Navrchu jsou ještě další ochranné vrstvy. Křemenná vlákna mohou přenášet infračervené záření, ale pro vlnové délky  $\lambda$  větší než 2  $\mu\text{m}$  jsou silně absorbující. Vhodnějšími materiály jsou chalkogenidová skla [30], která vynikají svými optickými vlastnostmi jako je propustnost v infračervené oblasti, vysoký index lomu a vysoké optické nelinearity [32].

### 1.3 Chalkogenidy

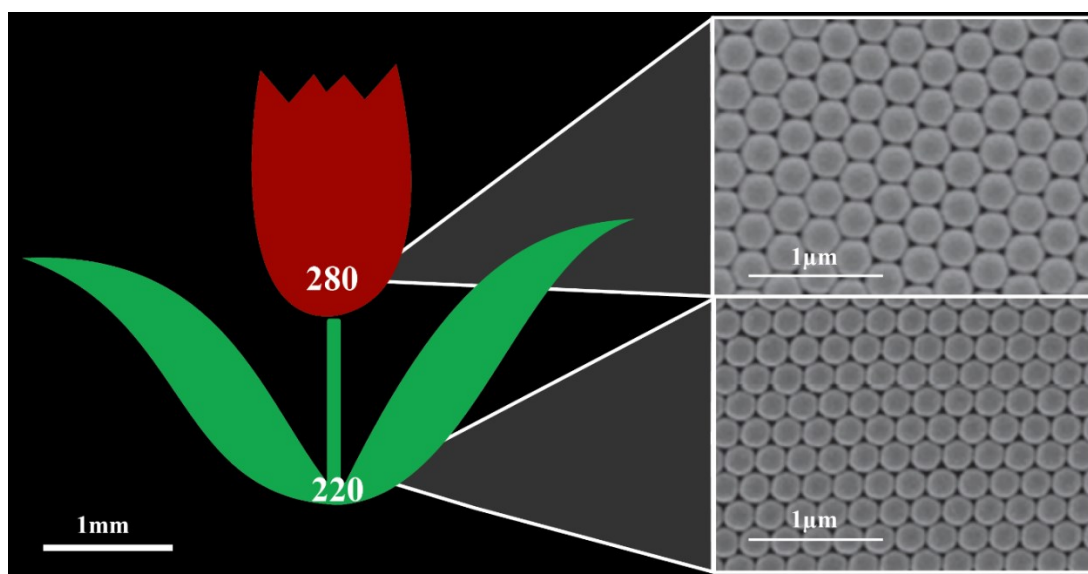
Mezi chalkogeny se řadí prvky 16. skupiny periodické tabulky – konkrétně síra, selen a tellur. Chalkogenidy jsou pak binární a víceprvkové sloučeniny chalkogenu a elektropozitivnějšího prvku (nejčastěji arsen, germanium, fosfor, antimon, gallium, indium). Chalkogenidová skla jsou propustná pro záření od viditelného světla až po vlnové délky 12–20  $\mu\text{m}$  v závislosti na složení [33]. Jako příměsi ještě obsahují velké polarizovatelné atomy, které dodávají sklům nelineární vlastnosti [34]. Mají nízké optické ztráty, jsou chemicky stabilní a nabízí možnost výroby dlouhých vláken [35].

Jejich výroba je možná syntézou v křemenných trubicích ve vakuu. Uzavřené trubice jsou následně zahřívány přibližně na teplotu 900  $^{\circ}\text{C}$  po dobu 12 hodin. Po uplynutí této doby jsou prudce ochlazeny ve vodě a žíhány typicky při teplotě o 10  $^{\circ}\text{C}$  nižší, než je teplota skelného přechodu. Trubice jsou jednorázové, což zvyšuje náklady. Nová metoda syntézy spočívá v získání amorfního prášku výchozích prvků pomocí mechanického mletí v kulovém mlýně při pokojové teplotě a následné zahuštění prášku. Pomocí jiskrového plazmového spékání při teplotě skelného přechodu dojde k vytvoření skla během několika minut. Výhodou této metody jsou rychlost a nízká teplota procesu [34].

Transmisní spektrum chalkogenidových skel na bázi síry a selenu je omezeno na 12  $\mu\text{m}$ , respektive 15  $\mu\text{m}$ . Naopak skla na bázi telluru jsou schopná přenášet vlny delší než 20  $\mu\text{m}$ , ale mají úzkou oblast sklotvornosti. Například chalkogenid  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$  může tvořit objemová skla pouze v rozsahu  $15 < x < 20$ , takže upravitelnost složení pro zlepšení optických vlastností je omezená [36]. Obecně lze říci, že s rostoucí atomovou hmotností klesá sklotvorná schopnost [37]. Optické vlastnosti jako je především propustnost a index lomu se mění složením skla. Tyto vlastnosti lze ovlivňovat zavedením dalších prvků do systému jako jsou Ge, As, Sb, In, Cd, Pb, Bi [38]. Skla použitá pro výrobu fotoniky by měly mít vysokou optickou homogenitu, nízký obsah nečistot, široký spektrální rozsah propustnosti, stabilitu proti krystalizaci, a vysokou mechanickou pevnost [35].

## 1.4 Využití materiálového tisku pro tisk fotoniky

Jak již bylo zmíněno v úvodu, fotoniku je možné vyrábět i tiskovými technikami. Mikročochky jsou realizovány pomocí inkjetu a využívají se např. pro výrobu OLED displejů. Výhodou je přímé nanášení na OLED vrstvu, což zjednodušuje a zlevňuje proces výroby. Pro tyto účely se využívají čočky z kapalných krystalů. Jejich ohnisková vzdálenost je elektricky laditelná [39]. Tisk solárních článků je čím dál tím běžnější. Výhodou je opět flexibilita. Pro tisk se využívají média založená na směsích polymerních donorů a fulleréních akceptorů [40]. Fullereny jsou molekuly tvořené pěti- a šestiúhelníky uhlíku [41]. Kromě inkjetu se pro výrobu používá hlubotisk a sítotisk [40]. I optická vlákna mohou být vytištěna. Nejčastěji se k tomu využívá FDM technologie 3D tisku, která umožňuje tisknout z více materiálů. 3D tiskem je možné napodobit přírodní struktury, které mají vhodné optické vlastnosti, jako je rozptyl, odraz, polarizace nebo difrakce. Výsledkem jsou reflektory, rozptylové struktury, difrakční mřížky a fotonické krystaly [42]. Jejich struktura je ukázána na obrázku 6. Pro tento případ byl použit inkjet a latexové suspenze s velikostí částic 280, respektive 200 nm [43].



Obrázek 6: Struktura fotonických krystalů (upraveno z [43]).

Další využití tisku pro tištěnou fotoniku: fotodetektory, emitory světla, modulátory, senzory, fotovoltaické články a optické vlnovody [44].

3D tisk byl vyzkoušen pro vytvoření preformy pro výrobu chalkogenidových vláken, které by se mohly použít pro fotonické účely. Tato forma byla tištěna z chalkogenidu na upravené komerční tiskárně vhodné pro tisk měkkých skel. Výsledkem byl dutý válec s šesti kapilárami pro tažení chalkogenidových vláken [45]. Byl testován i tisk samotného

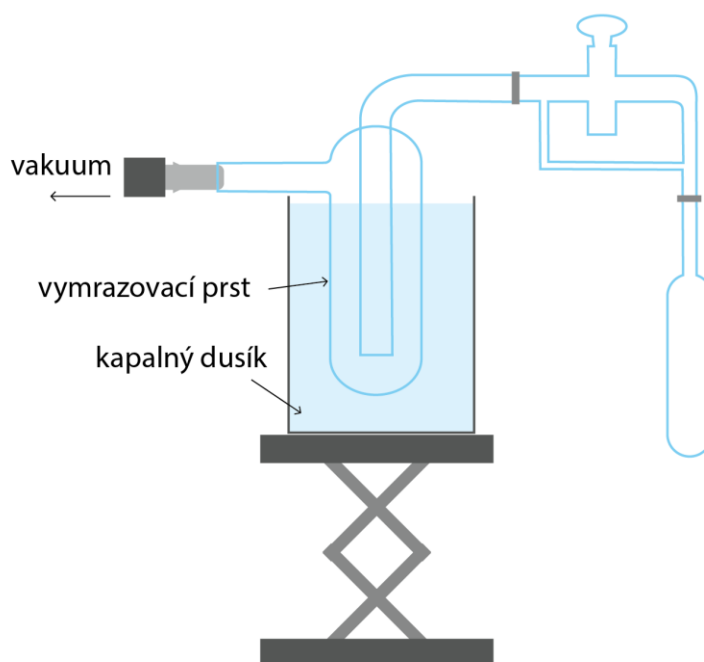
chalkogenidového skla. Pro tento experiment byla použita upravená FDM tiskárna se dvěma extrudery za sebou. Jako substrát bylo použito také chalkogenidové sklo, který bylo vyhříváné pro lepší přilnavost. Výsledné výtisky byly žíhány [46].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této části práce bylo připravit chalkogenidové sklo, které by mohlo být použito pro potenciální materiálový tisk. Konkrétně byl zvolen materiál  $\text{GeSe}_4$ , kvůli jeho příznivým vlastnostem (propustnost v IČ, vysoký index lomu a snadná příprava). Ty byly ověřovány vhodnými charakterizačními metodami (infračervená spektroskopie, elipsometrie, rentgenová difrakce). Pro další zpracování bylo zvoleno mletí pomocí planetárního kulového mlýnu, protože tato technika by mohla umožnit přípravu suspenze vhodné pro tisk bez přídavku přebytečných organických látek (např. rozpouštědel) [47].

### 2.1 Syntéza objemového skla $\text{GeSe}_4$

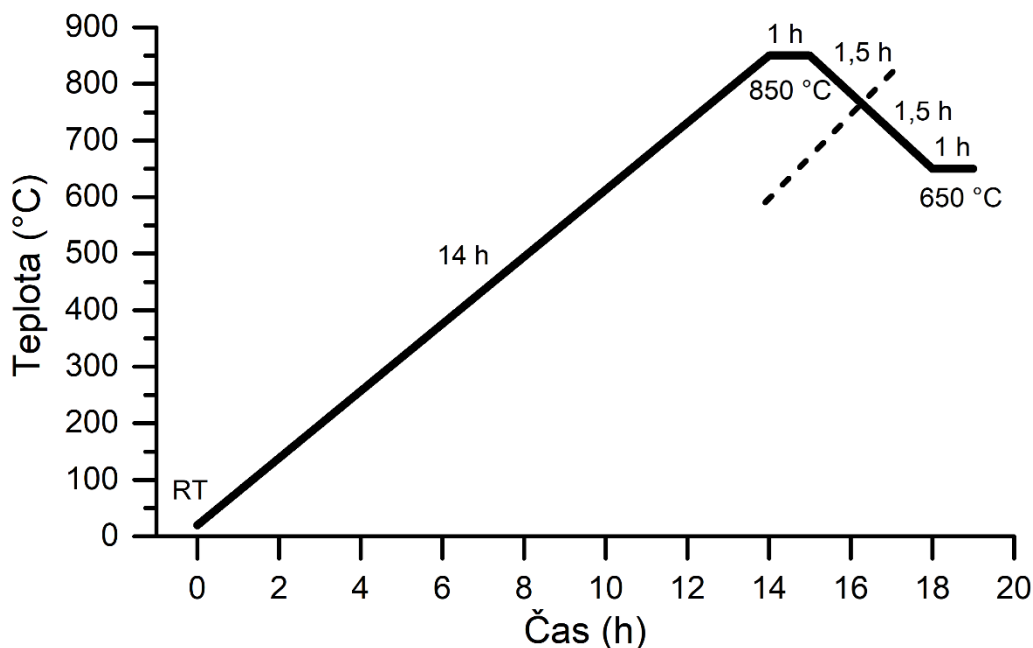
Prvním krokem byla syntéza chalkogenidového skla. Pro tento experiment bylo vybráno sklo  $\text{GeSe}_4$ . Syntéza probíhala v křemenné ampuli, kterou bylo třeba nejprve vyčistit pomocí 48% HF (kyselina fluorovodíková) a vody, nejdříve kohoutkové, poté destilované. Vymytá ampule byla umístěna na vakuový stojan s vymrazovacím prstem, který je chlazen kapalným dusíkem ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ). Použitá aparatura je na obrázku 7.



Obrázek 7: Aparatura pro evakuování ampule pro syntézu chalkogenidového skla.

Odčerpáním na primární vakuum (cca 300 Pa) došlo k vysušení ampule. Do ní bylo v rukavicovém boxu (Jacomex, Francie) pod atmosférou argonu naváženo 121,955 g selenu

(čistota 5N, HiChem, Česká republika) a 28,041 g germania (čistota 5N, HiChem, Česká republika). Ampule s naváženými prvky byla opět umístěna na vakuový stojan a znovu došlo k odčerpání na primární vakuum. Následovalo spuštění turbomolekulární pumpy, která čerpala přes noc. Díky ní bylo dosaženo hodnoty sekundárního vakua řádově  $10^{-4}$  Pa, (tlak v ampuli maximálně  $10^{-3}$  Pa). Takto připravená ampule byla zatavena a umístěna do ocelové tkaniny. Poté byla ampule vložena do trubkové pece s kýváním, kde proběhla samotná syntéza. Ta probíhala podle programu znázorněném na obrázku 8.



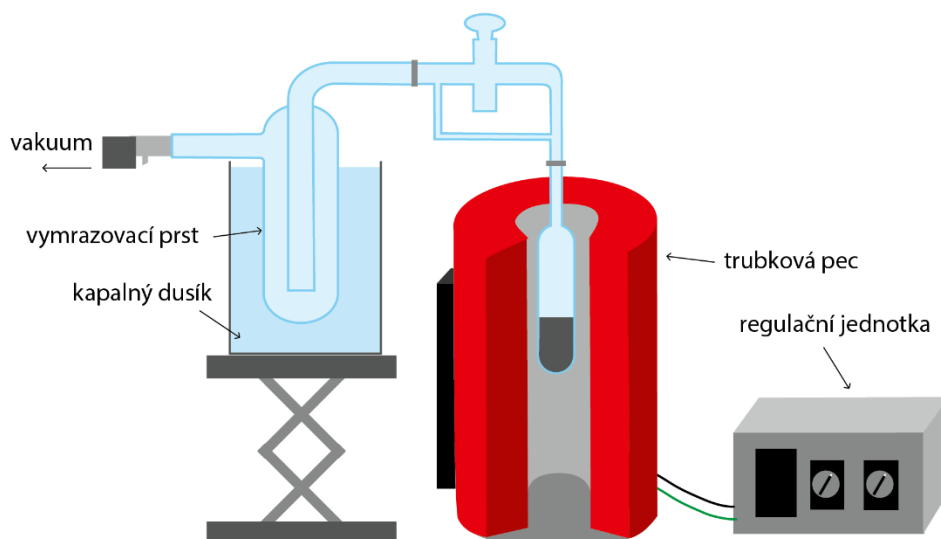
Obrázek 8: Program syntézy. Přerušovaná čára značí oblast, kdy bylo zastavené kývání a pec byla umístěna do vertikální polohy.

Přerušovaná čára značí oblast, kdy bylo zastavené kývání a pec byla umístěna do vertikální polohy. Po skončení programu byla ampule prudce schlazena ve studené vodě. Na závěr byla v muflové peci (Nabertherm, Německo) temperována při teplotě 161 °C po dobu 6 hodin. Ampule byla opatrně rozbita a oddělena od výsledného skla, které je na obrázku 9.



Obrázek 9: Sklo  $GeSe_4$

Byly provedeny dvě syntézy, protože jedné předcházelo čištění selenu. Nejprve byla vyčištěna křemenná ampule pomocí 48% HF a vody, nejdřív kohoutkové, poté destilované. Vymytá ampule byla umístěna na vakuový stojan s vymrazovacím prstem. Odčerpáním na primární vakuum (cca 300 Pa) došlo k vysušení ampule. Do ní bylo v rukavicovém boxu pod atmosférou argonu naváženo přibližně 150 g selenu (čistota 5N, HiChem, Česká republika). Ampule s naváženými prvky byla opět umístěna na vakuový stojan a znovu došlo k odčerpání na primární vakuum. Následovalo spuštění turbomolekulární pumpy, která čerpala přes noc. Díky ní bylo dosaženo hodnoty sekundárního vakua řádově  $10^{-4}$  Pa (tlak v ampuli maximálně  $10^{-3}$  Pa). Poté byla ampule vložena do trubkové pece, ve které při teplotě 300 °C po dobu 8 hodin probíhala destilace selenu. Použitá aparatura je na obrázku 10. Poté byla ampule prudce schlazena vodou a zatavena. Další postup byl totožný jako u předchozí syntézy.



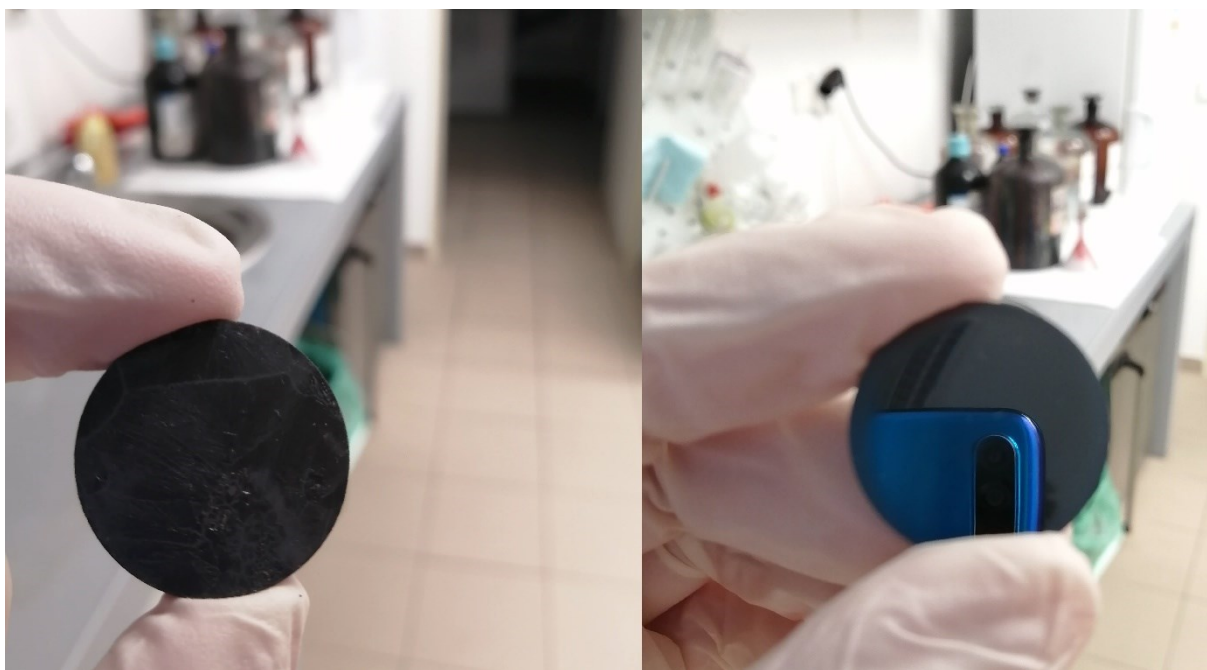
Obrázek 10: Aparatura pro destilaci selenu

## 2.2 Řezání, broušení a leštění

Syntetizované objemové sklo bylo třeba zpracovat a připravit na charakterizaci. Nejprve došlo k odříznutí vzorků. Sklo bylo připevněno na korundovou podložku pomocí fenyl salicylátu. Ten je při pokojové teplotě krystalický, ale při teplotě okolo 42 °C taje [48]. V kádince na ohříváči byl zahřát na tuto teplotu, čímž zkapalněl. Byl nanesen na podložku, která byla následně přiložena k chalkogenidovému sklu. Pro lepší pevnost byla přidána další vrstva kolem podložky. Zchladnutím přešel fenyl salicylát zpět do pevného stavu a sklo tak drželo pevně na podložce. Takto připravený vzorek byl upevněn do držáku diamantové pilky (Well Diamond Wire Saws Model 3500, Švýcarsko). Do zásobníku byla nalita voda a řezací disperze. V této směsi se máčel diamantový drát. Převíjením drátu na pohyblivém jezdcí došlo

k řezání. Vlastní vahou jezdce byla vyvinuta optimální síla, která stačila k řezání a zároveň nebyl vyvíjen příliš vysoký tlak na drát. Z každého skla (s čištěním a bez čištění selenu) byl odříznut váleček o výšce přibližně 5 mm.

Tyto válečky bylo nutné dále opracovat na leštičce (Presi Minitex 233). Vzorky byly postupně připevněny na kovový držák pomocí fenyl salicylátu a následně byly broušeny tak, aby bylo dosaženo planoparalelních povrchů. K broušení byly použity abrazivní papíry o zrnitosti 320, 800 a 1200. Stejným způsobem byl upraven i referenční vzorek chalkogenidového skla připraveného v ISCR ve Francii. Pro měření optických vlastností vzorků musely být všechny vyleštěny tak, aby měly zrcadlově lesklý povrch. Rozdíl před a po leštění je vidět na obrázku 11. K tomu byly použity dva leštící kotouče. Jeden používaný s diamantovou suspenzí s částicemi o velikosti 3  $\mu\text{m}$  a druhý s částicemi o velikosti 1  $\mu\text{m}$ . Výsledkem byly oboustranně lesklé válečky s tloušťkou přibližně 4,5 mm, respektive 4 mm (referenční).

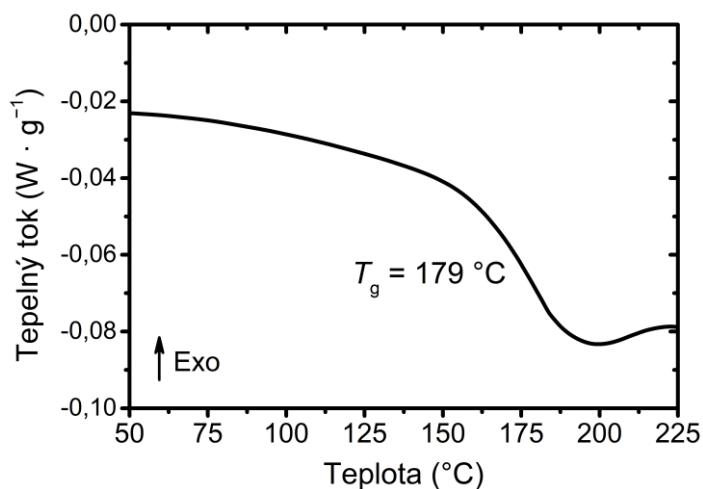


Obrázek 11: Vzorek skla před leštěním (vlevo) a po leštění (vpravo).

### 2.3 Hustota, stanovení teploty skelného přechodu $T_g$ a rentgenová difrakce

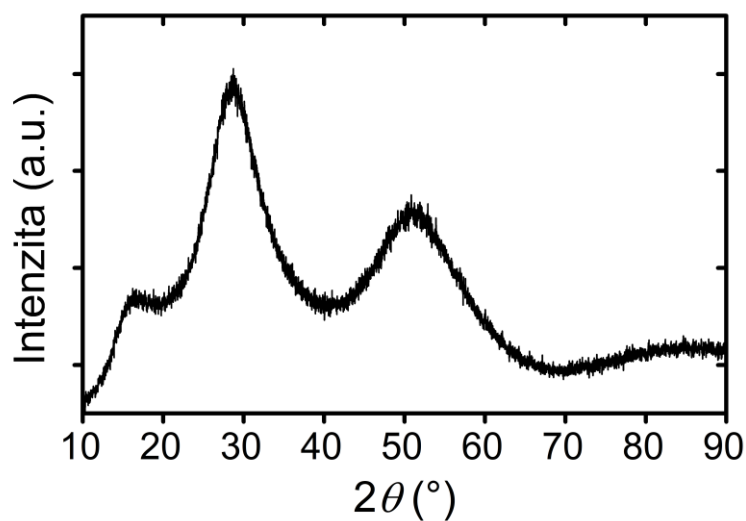
Hustota skla byla stanovena gravimetrickou vztlakovou technikou využívající Archimédův zákon. Změřená hodnota hustoty je  $4,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Ke stanovení teploty skelného přechodu  $T_g$  byla využita diferenční skenovací kalorimetrie (DSC Q2000). Rychlost ohřevu byla nastavena na  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  a rozsah měření od pokojové teploty do  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ . Závislost

tepelného toku na teplotě je znázorněna DSC křivkou na obrázku 12. Stanovená hodnota při dané rychlosti ohřevu je  $T_g = 179\text{ °C}$ .



Obrázek 12: DSC křivka GeSe<sub>4</sub>.

Vzorek skla byl také podroben rentgenové difrakční analýze. Z difraktogramu na obrázku 13 nejsou vidět žádné ostré píky, což indikuje, že v objemovém vzorku není přítomná žádná krystalická fáze.



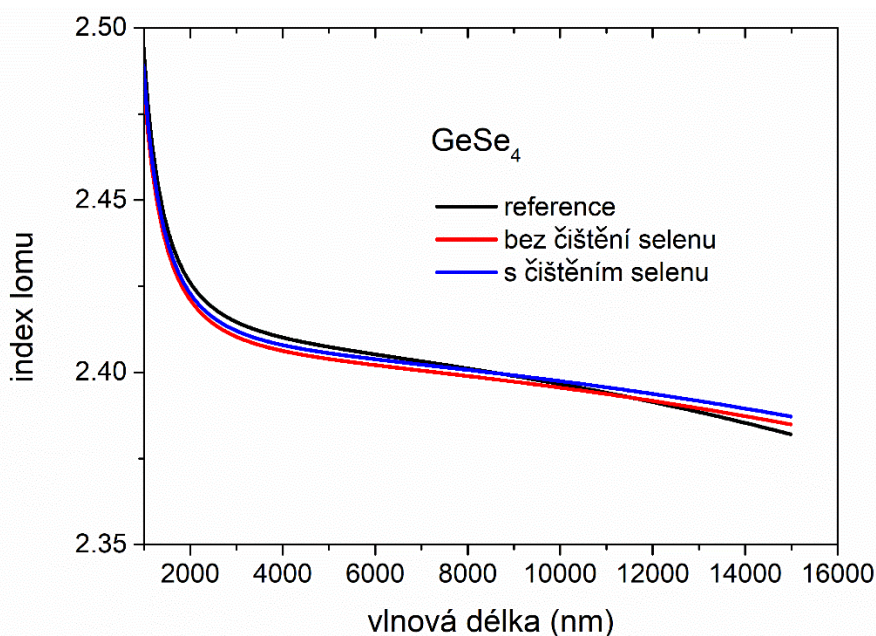
Obrázek 13: Difraktogram GeSe<sub>4</sub>

## 2.4 Optické vlastnosti

Optické vlastnosti chalkogenidového skla jsou důležitým ukazatelem toho, jak se bude materiál chovat při interakci se zářením. Bylo provedeno elipsometrické měření a infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).



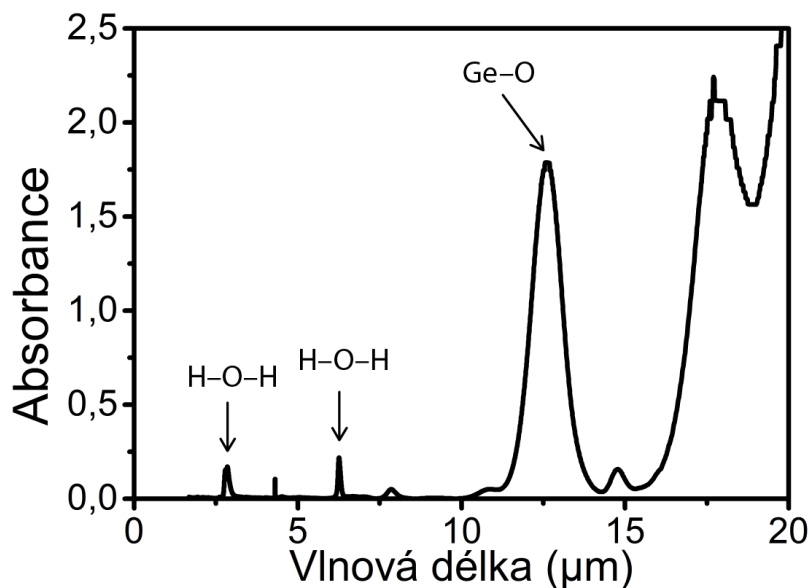
Elipsometrie je založená na vyhodnocení změny polarizace světla odraženého od vzorku. Byly použity dva elipsometry – VASE a IR-VASE (oba od J.A. Woollam Co. Inc.). Elipsometr VASE měřil ve spektrálním oboru 0,3–2,3  $\mu\text{m}$  a elipsometr IR-VASE ve spektrálním oboru 1,7–15  $\mu\text{m}$ . Měření bylo provedeno pro tři úhly dopadu – 65°, 70° a 75°. Zrcadlově lesklý povrch poskytl dokonalý odraz dopadajícího záření. Z naměřených dat byl pomocí softwaru WVASE32 určen index lomu  $n$ , respektive spektrální závislosti indexu lomu  $n(\lambda)$  (závislost indexu lomu na vlnové délce záření), která je znázorněna na obrázku 14. Tato spektra jsou pro vzorky velmi podobná, vzorky tak mají velmi podobné optické vlastnosti. Při telekomunikační vlnové délce 1550 nm je hodnota indexu lomu pro vzorek bez čištění selenu 2,43, pro vzorek s čištěním selenu 2,44 a pro referenční vzorek 2,44.



Obrázek 14: Spektrální závislost indexu lomu na vlnové délce záření

Pro měření na spektrometru (FTIR spectrometer Bruker Vertex 70V) bylo nastaveno rozlišení 1  $\text{cm}^{-1}$ , 128 snímků (počet snímků určuje počet nasnímaných interferogramů, z nichž je pak spočítán průměrný interferogram, který se Fourierovou transformací převede na výsledné spektrum) a rozsah 6000–400  $\text{cm}^{-1}$  (1,66–25  $\mu\text{m}$ ). Byla měřena transmitance skla, která byla následně převedena na absorpenci (obr. 15). Vibrace nečistot vykazují ve srovnání s chalkogenidovým sklem absorpci v IČ oblasti, projevující se přítomností píků v grafu. Na základě vlnových délek a dostupné literatury bylo určeno, o jaké nečistoty se jedná. Absorpce  $\text{H}_2\text{O}$  se projevuje při vlnových délkách 2,84 a 6,26  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Se-H}$  4,31 a 7,86  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Ge-O}$  7,86 a 12,62  $\mu\text{m}$ ,  $\text{CO}_2$  4,31  $\mu\text{m}$ ,  $\text{C-Se}_2$  7,86  $\mu\text{m}$ ,  $\text{Se-O}$  10,72  $\mu\text{m}$  [49]. Na obrázku 15 jsou popsány

jednoznačné píky, ostatní nelze určit zcela jednoznačně. Spektra pro sklo s čištěním a bez čištění selenu byla téměř totožná. Oproti referenčnímu sklu však obsahují více nečistot.



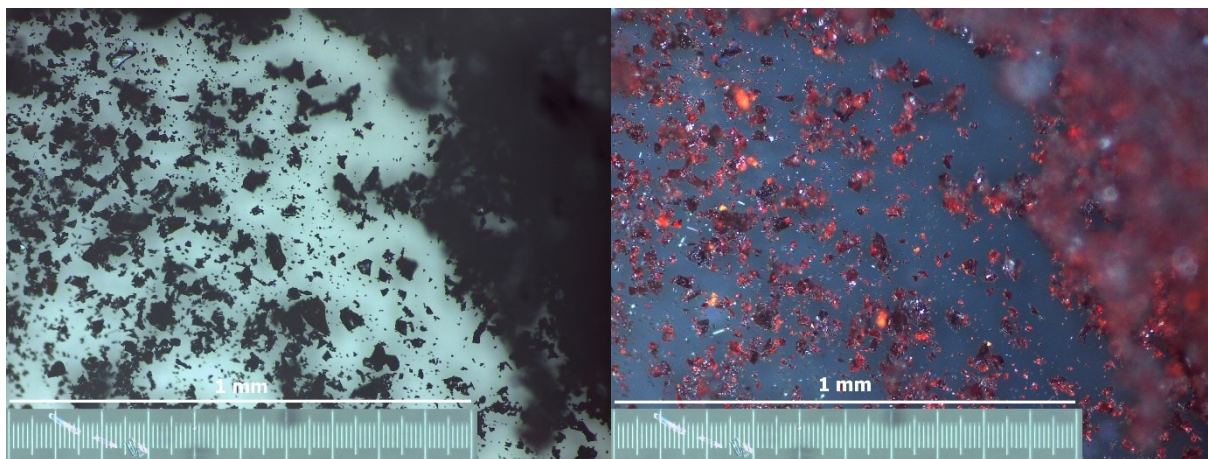
Obrázek 15: Absorpční spektrum GeSe<sub>4</sub>.

## 2.5 Mletí

Pro přípravu tiskové suspenze bylo potřeba objemové sklo namlít na malé částice. Nejprve bylo sklo rozdrveno v achátové misce, aby byla vstupní velikost částic pro mletí menší než velikost mlecích těles. Z rozdrčeného skla byly připraveny dva vzorky s různou koncentrací. Jeden obsahoval 20 a druhý 30 obj. % GeSe<sub>4</sub>. Potřebná hmotnost skla byla vypočítána pomocí hustoty, která byla před tím stanovena gravimetrickou vztlakovou technikou využívající Archimédův zákon. Sklo bylo zváženo na analytických vahách. Poté následovalo mletí v planetárním kulovém mlýnu (Pulverisette 5 od společnosti Fritsch) přímo v prostředí polyethylenglykolu (PEG 200), aby se zabránilo výraznému zvýšení teploty během mletí. Jako mlecí tělesa byly zvoleny kuličky ze ZrO<sub>2</sub> o průměru cca 1 mm. Mletí probíhalo v achátových miskách s teflonovým těsněním. Rychlost mletí byla nastavena na 200 ot·min<sup>-1</sup>. PEG 200 má oproti např. etanolu vyšší bod varu, cca 100 °C. Tato kapalina byla zvolena i pro svojí nízkou hodnotu povrchového napětí (45,50 mN·m<sup>-1</sup>), která je důležitá pro účely smáčení substrátu pro potenciální využití pro materiálový tisk. Mletí probíhalo po celkovou dobu 60 minut, během níž byly postupně po 10, 20, 30, 45 a 60 minutách odebírány vzorky. Teplota nádob byla měřena na povrchu mlecích nádob pomocí teplotního senzoru. Při zahájení mletí bylo v laboratoři 25,7 °C a po 60 minutách měly misky teplotu 30,3 °C. Výsledné suspenze nebyly stabilní,

protože docházelo k sedimentaci částic. Celkově bylo připraveno deset vzorků, pět pro obě koncentrace.

Pro mikroskopické snímání byl vzorek suspenze umístěn na mikroskopické sklo, které bylo položeno na ohřívač, aby došlo k odpaření polyethylenglykolu. Z těchto vzorků byly pomocí mikroskopu Leica ICC50 HD vytvořeny mikroskopické snímky. Pro snímání byly použity tři objektivy s 10-, 40- a 63násobným zvětšením. Pro každý snímání vzorek byly vytvořeny snímky bez i s polarizačním filtrem. Na obrázku 16 je vidět rozdíl při použití filtru.



*Obrázek 16: Mikroskopický snímek při 10násobném zvětšení bez polarizačního filtru (vlevo) a s polarizačním filtrem (vpravo)*

## 2.6 Výsledky a diskuze

Samotné chalkogenidové sklo bylo předmětem několika měření, aby byly zjištěny jeho vlastnosti. Hustota byla stanovena gravimetrickou vztlakovou technikou využívající Archimédův zákon. Její hodnota je  $4,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Teplota skelného přechodu byla určena difrakční skenovací kalorimetrií na hodnotu  $T_g = 179 \text{ }^\circ\text{C}$ . Obě hodnoty se téměř shodují s referencí [50], která uvádí hustotu  $4,28 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a teplotu skelného přechodu  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  (při stejné rychlosti ohřevu).

Z elipsometrického měření byl určen index lomu. Ten je závislý na vlnové délce záření. Při telekomunikační vlnové délce  $1550 \text{ nm}$  je jeho hodnota  $2,43$  (bez čištění selenu) a  $2,44$  (s čištěním selenu). Pro referenční vzorek byla změřena hodnota  $2,44$ . Halenkovič a kol. [51] uvádí hodnotu indexu lomu pro amorfni vrstvu  $\text{GeSe}_4$  připravenou pomocí magnetronového naprašování shodně  $2,44$ . S rostoucí vlnovou délkou klesá index lomu. Díky vyšší hodnotě indexu lomu vykazuje materiál dobré optické vlastnosti a z tohoto hlediska je vhodný pro další zpracování.

Z absorpčního spektra  $\text{GeSe}_4$  získaného infračervenou spektroskopií je vidět, že materiál obsahuje nečistoty. Ty se ve spektru projevují píky. Způsobují tedy vyšší absorpci záření, což je nežádoucí, protože se část záření absorbuje v materiálu, který pak vykazuje menší propustnost. Referenční vzorek vykazoval menší množství nečistot. Nečistoty se dostaly do materiálu patrně během syntézy. Dva identifikovatelné píky odpovídají vodě, která se do skla dostala patrně ve formě vzdušné vlhkosti při zatahování ampule. Vazba  $\text{Ge-O}$  vznikla nejspíš oxidací vzdušným kyslíkem. Mezi absorpčními spektry vzorků s čištěním a bez čištění selenu není rozdíl. Z tohoto pohledu nevykazuje připravené chalkogenidové sklo ideální optické vlastnosti, ale i přes to bylo v další části práce využito.

Výsledkem mletí  $\text{GeSe}_4$  v prostředí PEG 200 bylo 10 vzorků suspenzí. Lišily se dobou mletí (10, 20, 30, 45 a 60 min) a koncentrací skla (20 a 30 obj. %). Všechny vzorky byly nestabilní, protože docházelo k sedimentaci částic. Při pohledu na mikroskopické snímky je vidět, že distribuce velikosti částic je široká. Suspenze tedy není dostatečně homogenní, což by mohlo způsobovat problémy při tisku, obzvlášť pak při tisku fotoniky, ve které je homogenita ukazatelem kvality tiskového média. Některé částice byly příliš velké a těžké, a proto docházelo k sedimentaci. Z tohoto důvodu nebyly použity další charakterizační techniky pro stanovení distribuce velikosti částic. Při nejmenším použitím zvětšení mikroskopu byly samotné částice, a tím i velikostní rozdíly mezi nimi, nejlépe viditelné.

Použitý kulový mlýn umožňuje zvýšit rychlost na  $400 \text{ ot.} \cdot \text{min}^{-1}$ . Ani taková rychlost by patrně nebyla dostačující k potřebnému zúžení distribuce velikosti částic. Použitím mlýnu s rychlostí přes  $1000 \text{ ot.} \cdot \text{min}^{-1}$  by mohlo dojít k potřebnému efektu, ale obecně mletí není ideálním způsobem přípravy suspenze, protože může dojít ke kontaminaci vzorku, což může mít vliv na funkčnost.

### 3 ZÁVĚR

Teoretická část této práce popisuje jednotlivé tiskové techniky použitelné pro materiálový tisk. Vysvětluje jejich princip, využití a případná omezení. Zabývá se i formulacemi tiskových médií a použitelnými substráty. Vysvětluje, co jsou chalkogenidy, fotonika a jak se dá použít tisk pro její výrobu.

Experimentální část se zabývá přípravu objemových vzorků chalkogenidového skla GeSe<sub>4</sub> a přípravou suspenze chalkogenidového skla pomocí mletí v planetárním kulovém mlýnu. Index lomu pro vlnovou délku 1550 nm určený pomocí elipsometrie (2,44) a nulový extinkční koeficient ukazuje možné využití tohoto materiálu použití ve fotonice (např. pro optická vlákna na telekomunikační frekvenci). Obsahuje některé nečistoty, které zvyšují jeho absorpci záření, ale i přesto je dále použitelný. Rentgenová difrakční analýza potvrdila, že neobsahuje krystalickou fázi. Byla určena hustota materiálu (4,33 g·cm<sup>-3</sup>) a teplota skelného přechodu (179 °C), které se shodují s hodnotami pro GeSe<sub>4</sub> z odborné literatury. Byla provedena příprava suspenze GeSe<sub>4</sub> pro možné využití v oblasti materiálového tisku. Suspenze připravené mletím chalkogenidového skla v prostředí PEG 200 nebyly stabilní, protože docházelo k sedimentaci částic. Distribuce jejich velikosti byla příliš široká. Takto připravená suspenze není vhodná pro materiálový tisk. Z výsledků této práce vyplývá, že mletí není ideální metodou přípravy suspenze GeSe<sub>4</sub> v PEG 200 pro oblast materiálového tisku.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KABELKOVÁ, Markéta. *Materiálový tisk světelných dozimetrů* [online]. Brno, 2019 [cit. 2022-06-23]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/xmlui/bitstream/handle/11012/177477/final-thesis.pdf?sequence=6&isAllowed=y>. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [2] SYROVÝ, Tomáš. *Pokročilé technologie v polygrafii: Prezentace 5 - Tisk funkčních vrstev a senzorů pro současné i budoucí aplikace*. Pardubice, 2022.
- [3] WANG, Xuelin. Recent Advancements in Liquid Metal Flexible Printed Electronics: Properties, Technologies, and Applications. *Micromachines* [online]. 2016, **7**(12) [cit. 2022-06-16]. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi7120206
- [4] LIAO, Junlong, Changqing YE, Jie GUO et al. 3D-printable colloidal photonic crystals. *Materials Today* [online]. 2022 [cit. 2022-06-16]. ISSN 13697021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mattod.2022.02.014
- [5] BLATTMANN, M., M. OCKER, H. ZAPPE a A. SEIFERT. Jet printing of convex and concave polymer micro-lenses. *Optics Express* [online]. 2015, **23**(19) [cit. 2022-06-16]. ISSN 1094-4087. Dostupné z: doi:10.1364/OE.23.024525
- [6] KALKAL, Ashish, Sumit KUMAR, Pramod KUMAR, Rangadhar PRADHAN, Magnus WILLANDER, Gopinath PACKIRISAMY, Saurabh KUMAR a Bansi Dhar MALHOTRA. Recent advances in 3D printing technologies for wearable (bio)sensors. *Additive Manufacturing* [online]. 2021, **46** [cit. 2022-06-16]. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2021.102088
- [7] HEJDUK, Jiří. *Technologie flexotisku a hlubotisku: Prezentace 7 – Zhotovení tiskové formy*. Pardubice, 2021.
- [8] HU, Guohua. *Printable 2d Material Optoelectronics and Photonics*. Cambridge, 2017. Disertace. University of Cambridge.
- [9] KHAN, Saleem, Leandro LORENZELLI a Ravinder S. DAHIYA. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2015, **15**(6), 3164-3185 [cit. 2022-06-16]. ISSN 1530-437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2014.2375203
- [10] TRAN, Tuan Sang, Naba Kumar DUTTA a Namita Roy CHOUDHURY. Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications. *Advances in Colloid and Interface Science* [online]. 2018, **261**, 41-61 [cit. 2022-06-16]. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2018.09.003
- [11] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. 3. vyd. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2012. ISBN 978-802-5442-302.
- [12] HOLICKÁ, Hana. *Polygrafické materiály: Prezentace 11 – Tiskové barvy*. Pardubice, 2021.

- [13] HOFFMAN, Jessica, Seyeon HWANG, Ada ORTEGA, Nam-Soo KIM a Kyoung-sik MOON. The Standardization of Printable Materials and Direct Writing Systems. *Journal of Electronic Packaging* [online]. 2013, **135**(1) [cit. 2022-06-16]. ISSN 1043-7398. Dostupné z: doi:10.1115/1.4023809
- [14] CHOI, Young-Man, Eonseok LEE a Taik-Min LEE. Mechanism of reverse-offset printing. *Journal of Micromechanics and Microengineering* [online]. 2015, **25**(7) [cit. 2022-06-16]. ISSN 0960-1317. Dostupné z: doi:10.1088/0960-1317/25/7/075019
- [15] ALEM, Salima, Neil GRADDAGE, Jianping LU, Terho KOLOLUOMA, Raluca MOVILEANU a Ye TAO. Flexographic printing of polycarbazole-based inverted solar cells. *Organic Electronics* [online]. 2018, **52**, 146-152 [cit. 2022-06-23]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2017.10.016
- [16] MORGAN, Miles L., Dan J. CURTIS a Davide DEGANELLO. Control of morphological and electrical properties of flexographic printed electronics through tailored ink rheology. *Organic Electronics* [online]. 2019, **73**, 212-218 [cit. 2022-06-16]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2019.05.027
- [17] MORGAN, Miles L., Alexander HOLDER, Dan J. CURTIS a Davide DEGANELLO. Formulation, characterisation and flexographic printing of novel Boger fluids to assess the effects of ink elasticity on print uniformity. *Rheologica Acta* [online]. 2018, **57**(2), 105-112 [cit. 2022-06-16]. ISSN 0035-4511. Dostupné z: doi:10.1007/s00397-017-1061-9
- [18] HOLICKÁ, Hana. *Technologie sítotisku a tamponového tisku: Prezentace 2 – Tisková forma*. Pardubice, 2021.
- [19] LEŠIKAR, Adam. *Sítotisk: úvod do technologie sítotisku*. Praha: Nakladatelství grafické školy, 2010. ISBN 978-80-86824-09-3.
- [20] MACH, Pavel, Jan URBÁNEK a Vlastimil SKOČIL. *Montáž v elektronice: pouzdření aktivních součástek, plošné spoje*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2001. ISBN 80-010-2392-3.
- [21] HYUN, Woo Jin, Sooman LIM, Bok Yeop AHN, Jennifer A. LEWIS, C. Daniel FRISBIE a Lorraine F. FRANCIS. Screen Printing of Highly Loaded Silver Inks on Plastic Substrates Using Silicon Stencils. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2015, **7**(23), 12619-12624 [cit. 2022-06-23]. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.5b02487
- [22] HYUN, Woo Jin, Ethan B. SECOR, Mark C. HERSAM, C. Daniel FRISBIE a Lorraine F. FRANCIS. High-Resolution Patterning of Graphene by Screen Printing with a Silicon Stencil for Highly Flexible Printed Electronics. *Advanced Materials* [online]. 2015, **27**(1), 109-115 [cit. 2022-06-23]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201404133
- [23] ZHANG, Ying, Yuanyuan ZHU, Shuanghao ZHENG, Liangzhu ZHANG, Xiaoyu SHI, Jian HE, Xiujian CHOU a Zhong-Shuai WU. Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics. *Journal of Energy Chemistry* [online]. 2021, **63**, 498-513 [cit. 2022-06-23]. ISSN 20954956. Dostupné z: doi:10.1016/j.jechem.2021.08.011

- [24] TEHRANI, Z., T. KOROSHKINA, S. GOVINDARAJAN, D.J. THOMAS, J. O'MAHONY, J. KETTLE, T.C. CLAYPOLE a D.T. GETHIN. Ultra-thin flexible screen printed rechargeable polymer battery for wearable electronic applications. *Organic Electronics* [online]. 2015, **26**, 386-394 [cit. 2022-06-23]. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2015.08.007
- [25] DERBY, Brian. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annual Review of Materials Research* [online]. 2010, **40**(1), 395-414 [cit. 2022-06-23]. ISSN 1531-7331. Dostupné z: doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104502
- [26] TORRISI, Felice, Tawfique HASAN, Weiping WU et al. Inkjet-Printed Graphene Electronics. *ACS Nano* [online]. 2012, **6**(4), 2992-3006 [cit. 2022-06-23]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/nn2044609
- [27] CUMMINS, Gerard a Marc P.Y. DESMULLIEZ. Inkjet printing of conductive materials: a review. *Circuit World* [online]. 2012, **38**(4), 193-213 [cit. 2022-06-23]. ISSN 0305-6120. Dostupné z: doi:10.1108/03056121211280413
- [28] SHIN, Keun-Young, Jin-Yong HONG a Jyongsik JANG. Micropatterning of Graphene Sheets by Inkjet Printing and Its Wideband Dipole-Antenna Application. *Advanced Materials* [online]. 2011, **23**(18), 2113-2118 [cit. 2022-06-23]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201100345
- [29] FRIEDERICH, A., J. R. BINDER, W. BAUER a B. DERBY. Rheological Control of the Coffee Stain Effect for Inkjet Printing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2013, **96**(7), 2093-2099 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00027820. Dostupné z: doi:10.1111/jace.12385
- [30] AMIRI, Iraj, Saaidal AZZUHRI, Muhammad JALIL, Haryana HAIRI, Jalil ALI, Montree BUNRUANGSES a Preecha YUPAPIN. Introduction to Photonics: Principles and the Most Recent Applications of Microstructures. *Micromachines* [online]. 2018, **9**(9) [cit. 2022-06-23]. ISSN 2072-666X. Dostupné z: doi:10.3390/mi9090452
- [31] FURASOVA, Alexandra D., Vladimir IVANOVSKI, Alexandr V. YAKOVLEV, Valentine A. MILICHKO, Vladimir V. VINOGRADOV a Alexandr V. VINOGRADOV. Inkjet fabrication of highly efficient luminescent Eu-doped ZrO<sub>2</sub> nanostructures. *Nanoscale* [online]. 2017, **9**(35), 13069-13078 [cit. 2022-06-23]. ISSN 2040-3364. Dostupné z: doi:10.1039/C7NR03175K
- [32] ZHA, Yunlai, Maiké WALDMANN a Craig B. ARNOLD. A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components. *Optical Materials Express* [online]. 2013, **3**(9) [cit. 2022-06-23]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.3.001259
- [33] SAVAGE, J.A. a S. NIELSEN. Chalcogenide glasses transmitting in the infrared between 1 and 20  $\mu$  — a state of the art review. *Infrared Physics* [online]. 1965, **5**(4), 195-204 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00200891. Dostupné z: doi:10.1016/0020-0891(65)90023-0
- [34] ADAM, Jean-Luc, Laurent CALVEZ, Johann TROLÈS a Virginie NAZABAL. Chalcogenide Glasses for Infrared Photonics. *International Journal of Applied Glass Science* [online]. 2015, **6**(3), 287-294 [cit. 2022-06-23]. ISSN 20411286. Dostupné z: doi:10.1111/ijag.12136



- [35] SHIRYAEV, V.S. a M.F. CHURBANOV. Recent advances in preparation of high-purity chalcogenide glasses for mid-IR photonics. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2017, **475**, 1-9 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.021
- [36] LI, Qiuli, Rongping WANG, Fu XU, Xunsi WANG, Zhiyong YANG a Xin GAI. Third-order nonlinear optical properties of Ge-As-Te chalcogenide glasses in mid-infrared. *Optical Materials Express* [online]. 2020, **10**(6) [cit. 2022-06-23]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.392655
- [37] HILTON, A.R. Optical properties of chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1970, **2**, 28-39 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(70)90118-3
- [38] SHARMA, Pankaj, Neha SHARMA, Sunanda SHARDA, S.C. KATYAL a Vineet SHARMA. Recent developments on the optical properties of thin films of chalcogenide glasses. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 2016, **44**(4), 131-141 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00796786. Dostupné z: doi:10.1016/j.progsolidstchem.2016.11.002
- [39] KAMAL, Waqas, Jia-De LIN, Steve J. ELSTON, Taimoor ALI, Alfonso A. CASTREJÓN-PITA a Stephen M. MORRIS. Electrically Tunable Printed Bifocal Liquid Crystal Microlens Arrays. *Advanced Materials Interfaces* [online]. 2020, **7**(16) [cit. 2022-06-23]. ISSN 2196-7350. Dostupné z: doi:10.1002/admi.202000578
- [40] HOTH, Claudia N., Pavel SCHILINSKY, Stelios A. CHOULIS a Christoph J. BRABEC. Printing Highly Efficient Organic Solar Cells. *Nano Letters* [online]. 2008, **8**(9), 2806-2813 [cit. 2022-06-23]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/nl801365k
- [41] GANESAMOORTHY, Ramasamy, Govindasamy SATHIYAN a Pachagounder SAKTHIVEL. Review: Fullerene based acceptors for efficient bulk heterojunction organic solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2017, **161**, 102-148 [cit. 2022-06-23]. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2016.11.024
- [42] ZHU, Yizhen, Tengtang TANG, Suyi ZHAO et al. Recent advancements and applications in 3D printing of functional optics. *Additive Manufacturing* [online]. 2022, **52** [cit. 2022-06-23]. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2022.102682
- [43] CUI, Liying, Yingfeng LI, Jingxia WANG, Entao TIAN, Xingye ZHANG, Youzhuang ZHANG, Yanlin SONG a Lei JIANG. Fabrication of large-area patterned photonic crystals by ink-jet printing. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2009 [cit. 2022-06-23]. ISSN 0959-9428. Dostupné z: doi:10.1039/b907472d
- [44] FRANCIS, Bibi Mary, Joice Sophia PONRAJ, Balaji DHANABALAN et al. Two-dimensional Material based Printed Photonics: A Review. *2D Materials* [online]. [cit. 2022-06-23]. ISSN 2053-1583. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1583/ac5411
- [45] CARCREFF, Julie, Francois CHEVIRÉ, Elodie GALDO et al. Mid-infrared hollow core fiber drawn from a 3D printed chalcogenide glass preform. *Optical Materials Express* [online]. 2021, **11**(1) [cit. 2022-06-23]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.415090

- [46] BAUDET, E., Y. LEDEMI, P. LAROCHELLE, S. MORENCY a Y. MESSADDEQ. 3D-printing of arsenic sulfide chalcogenide glasses. *Optical Materials Express* [online]. 2019, **9**(5) [cit. 2022-06-23]. ISSN 2159-3930. Dostupné z: doi:10.1364/OME.9.002307
- [47] TROLES, J., V. SHIRYAEV, M. CHURBANOV et al. GeSe4 glass fibres with low optical losses in the mid-IR. *Optical Materials* [online]. 2009, **32**(1), 212-215 [cit. 2022-06-23]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2009.07.024
- [48] LEYS, Jan, Patricia LOSADA-PÉREZ, Eli SLENDERS, Christ GLORIEUX a Jan THOEN. Investigation of the melting behavior of the reference materials biphenyl and phenyl salicylate by a new type adiabatic scanning calorimeter. *Thermochimica Acta* [online]. 2014, **582**, 68-76 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2014.02.023
- [49] VELMUZHOV, A.P., M.V. SUKHANOV, T.V. KOTEREVA, N.S. ZERNOVA, V.S. SHIRYAEV, E.V. KARAKSINA, B.S. STEPANOV a M.F. CHURBANOV. Optical fibers based on special pure Ge<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> and Ge<sub>26</sub>As<sub>17</sub>Se<sub>25</sub>Te<sub>32</sub> glasses for FEWS. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2019, **517**, 70-75 [cit. 2022-06-23]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.043
- [50] HALENKOVIČ, Tomáš. *Chalcogenide thin films*. Pardubice, 2019. Disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická.
- [51] HALENKOVIČ, Tomáš, Jan GUTWIRTH, Tintu KURIAKOSE, Marek BOUŠKA, Mathieu CHAUVET, Gilles RENVERSEZ, Petr NĚMEC a Virginie NAZABAL. Linear and nonlinear optical properties of co-sputtered Ge-Sb-Se amorphous thin films. *Optics Letters* [online]. 2020, **45**(6) [cit. 2022-06-23]. ISSN 0146-9592. Dostupné z: doi:10.1364/OL.386775