

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Katedra obecné a anorganické chemie

PŘÍPRAVA A STRUKTUROVÁNÍ TENKÝCH VRSTEV AMORFNÍCH
CHALKOGENIDŮ

Autor: Ing. Jan Bůžek

Školitel: prof. Ing. Miroslav Vlček, CSc.

Disertační práce

2017

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.

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 směrnici Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23. 6. 2017

Ing. Jan Bůžek

Děkuji prof. Ing. Miroslavu Vlčkovi, CSc. za všestrannou pomoc a vedení v průběhu celého mého vysokoškolského studia. Děkuji Ing. Karlu Pálkovi PhD. za rady a konzultace při experimentech. Děkuji Ing. Stanislavu Šlangovi za změřením SEM a EDX a za četné diskuze o rozličných tématech. Nemały dík pak patří i mé rodině včetně dcery Elišky, které patří dík za to, jak hodné je dítě.

Anotace

Pro účely této práce byly připraveny objemové vzorky chalkogenidových skel o složení $As_{40}S_{60}$, $As_{22}S_{78}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{20}Se_{80}$, Ge_5Se_{95} a Ge_8Se_{92} , ze kterých byly následně připraveny tenké vrstvy metodou vakuového napařování a spin-coating. Do připravených tenkých vrstev jsou následně přenášeny struktury metodou hot embosing využívající měkkou polydimethylsiloxanovou (PDMS) raznici. V rámci práce je studována závislost hloubky připravených lineárních mřížek na procesních parametrech v průběhu embosování (teplota, tlak, doba embosování). Byla ověřena také možnost využití metody micro-transfer molding k přípravě strukturovaných tenkých vrstev z roztoků chalkogenidových skel. Ramanova spektroskopie byla využita ke studiu struktury připravených skel a tenkých vrstev.

Klíčová slova

chalkogenidová skla, hot embosing, micro-transfer molding, PDMS raznice

Title

Preparation and Structuring of Amorphous Chalcogenide Thin Films

Annotation

Bulk samples of chalcogenide glasses with compositions $As_{40}S_{60}$, $As_{22}S_{78}$, $As_{40}Se_{60}$, $As_{20}Se_{80}$, Ge_5Se_{95} and Ge_8Se_{92} have been prepared for the purpose of this work. The bulk glasses were used for thin films preparation via thermal vacuum evaporation and spin-coating methods. Linear grating motif was transferred into the prepared thin films using hot embossing method with soft polydimethylsiloxane (PDMS) mold. Dependence of linear gratings depths on process parameters during hot embossing (temperature, pressure, embossing time) was studied. Possibility to use chalcogenide glass solutions to prepare structured thin films using micro-transfer molding was tested. Raman spectroscopy was utilized to study the structure of prepared glasses and thin films.

Keywords

chalcogenide glasses, hot embossing, micro-transfer molding, PDMS stamp

Obsah

Úvod.....	- 7 -
1. Teoretická část.....	- 8 -
1.1 Amorfnní látky	- 8 -
1.2 Skla.....	- 8 -
1.3 Chalkogenidová skla	- 11 -
1.4 Syntéza chalkogenidových skel	- 18 -
1.5 Depozice tenkých vrstev	- 19 -
1.6 Měření tloušťky tenkých vrstev	- 24 -
1.7 Zakázaný pás	- 28 -
1.8 Litografie.....	- 30 -
1.9 Hot embossing.....	- 37 -
1.10 Micro-transfer molding	- 39 -
1.11 Přímý zápis.....	- 39 -
1.12 Mikroskopie skenující sondou	- 40 -
2. Experimentální část	- 45 -
2.1 Příprava chalkogenidových skel.....	- 45 -
2.2 Čištění podložních skel	- 45 -
2.3 Vakuové napařování.....	- 46 -
2.4 Spin-coating	- 48 -
2.5 Měření optické propustnosti.....	- 48 -
2.6 Ramanova spektrometrie.....	- 49 -
2.7 Strukturování tenkých vrstev	- 49 -
2.8 Měření topografie.....	- 53 -
3. Výsledky a diskuze.....	- 55 -
3.1 Vakuové napařování a vlastnosti deponovaných skel	- 55 -

3.2	Spin-coating a vlastnosti deponovaných skel.....	- 74 -
3.3	Struktura chalkogenidových skel	- 77 -
3.4	Hot embosing	- 91 -
3.5	Micro-transfer molding	- 108 -
3.6	Selektivní leptání.....	- 111 -
4.	Závěr	- 117 -
5.	Použitá literatura	- 121 -

Úvod

Chalkogenidová skla se řadí mezi amorfnní polovodičové materiály. Jedná se o bezkyslíkaté materiály, jejichž struktura je tvořena prvky 16. skupiny (tedy chalkogeny) a dalšími elektro pozitivnějšími prvky, nejčastěji Ge a As. Další prvky používané při syntéze chalkogenidových skel jsou například Ga, Sb, In, vzácněji pak i Cu, Tl, Pb, Bi, I, P a další.

Chalkogenidová skla vděčí za své unikátní vlastnosti v porovnání s běžnými oxidovými skly absenci kyslíku ve své struktuře. Chalkogenidová skla se od oxidových odlišují zejména širokým oknem propustnosti sahajícím od viditelné až po infračervenou oblast elektromagnetického spektra. Těžší atomy (v porovnání s kyslíkem) tvořící strukturu chalkogenidových skel jsou také příčinou vyššího indexu lomu.

Další důležitou vlastností některých chalkogenidových skel je také citlivost na některé druhy záření. Vhodným zářením může být svazek elektronů, nebo iontů, ale nejčastějším zářením využívaným k vyvolání strukturních změn v chalkogenidových sklech je svazek fotonů. Každý druh svazku musí mít dostatečnou energii, aby dokázal vyvolat změny struktury skla, avšak je třeba mít na paměti, že příliš vysoká energie záření může způsobit absorbování záření pouze v části objemu vzorku a vést tak ke vzniku gradientu vlastností, či poškození vzorku. Na druhou stranu lze vysokoenergetické záření využít k přímému zápisu, kdy může docházet až k ablaci materiálu a vzniku požadovaných struktur. Expoziční záření by také mělo být dostatečně intenzivní, aby expozice vzorku netrvala neúměrně dlouho. Expozicí vyvolané změny struktury mají za následek také změny dalších vlastností. Může docházet ke světlání nebo tmavnutí vzorku vlivem posunu krátkovlnné absorpční hrany (bleaching / darkening, někdy také blue shift / red shift), ke změně indexu lomu (růst i pokles) a v neposlední řadě také ke změně chemické odolnosti. Změnu chemické odolnosti po expozici vhodným zářením lze využít k vytváření struktur pomocí litografických procesů a to jak přímo do chalkogenidových skel, tak do materiálů, na které byly chalkogenidová skla předem nanoseny. Chalkogenidová skla v takovém případě slouží jako rezist.

5. Použitá literatura

- [1] **A. Feltz**, *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*, VCH Publishers, New York, USA, 1993, ISBN 1-56081-212-5,
- [2] **M. A. Popescu**, *Non-Crystalline Chalcogenides*, Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Nizozemsko, 2000, ISBN 0-7923-6648-4,
- [3] **J. E. Shelby**, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2. vydání, The Royal Society of Chemistry, 2005, Cambridge, UK, ISBN: 978-0-85404-639-3
- [4] **A. A. Abu-Sehly**, *Kinetics of the glass transition in $As_{22}S_{78}$ chalcogenide glass: Activation energy and fragility index*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 125, Issue 3, 2011, pp. 672-677
- [5] **J-L. Adam, X. Zhang**, *Chalcogenide glasses Preparation, properties and Applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, Velká Británie, 2014, ISBN 978-0-85709-345-5
- [6] **Z. U. Borisova**, *Glassy Semiconductors*, Plenum Press, New York, USA, 1981, ISBN 0-306-40609-8
- [7] **N. Prasad D. Furniss, H. L. Rowe, C. A. Miller, D. H. Gregory, A. B. Seddon**, *First time microwave synthesis of $As_{40}Se_{60}$ chalcogenide glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, Issue 41-42, 2010, pp. 2134-3145
- [8] **E. Petracovschi, B. Bureau, A. Moreac, C Roiland, J-L Adam, X-H Zhang, L. Calvez**, *Structural study by Raman spectroscopy and ^{77}Se NMR of $GeSe_4$ and $80GeSe_2-20Ga_2Se_3$ glasses synthesized by mechanical milling*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 431, 2016, pp. 16-20
- [9] **R. H. Doremus**, *Viscosity of silica*, Journal of Applied Physics, Vol. 90, No. 12, 2002, pp. 7619-7629
- [10] **W. Pabst, E. Gregorová, J. Kloužek, A. Kloužková, P. Zemenová, M. Kohoutková, I. Sedlářová, K. Lang, M. Kotouček, L. Nevřivová, D. Všianský**, *High-temperature Young's moduli and dilatation behavior of silica refractories*, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 36, Issue 1, 2016, pp. 209-220

- [11] **K. Seshan**, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*, 2. vydání, William Andrew Inc., Norwich, USA, 2001, ISBN 978-0-8155-1442-8
- [12] **J-H. Park, T. S. Sudarshan**, *Surface Engineering Series Volume 2 Chemical Vapor Deposition*, ASM International, Materials Park, USA, 2001, ISBN 0-87170-731-4
- [13] **K. Palka, T. Syrový, S. Schröter, S. Brückner, M. Rothhardt, M. Vlcek**, *Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating*, *Optical Materials Express*, Vol. 4, No. 2, 2014, pp. 384-395
- [14] **Y. Zha, M. Waldmann, C. B. Arnold**, *A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components*, *Optical Materials Express*, Vol. 3, No. 9, pp. 1259-1272
- [15] **R. S. Mane, C. D. Lokhande**, *Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films*, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 65, Issue 1, pp. 1-31
- [16] **E. Hajto, P. J. S. Ewen, R. E. Belford, A. E. Owen**, *Interference grating fabrication in spin-coated As₂S₃ films*, *Electronics and Optics*, Vol. 200, 1991, pp. 229-237
- [17] **G. C. Chern, I. Lauks, A. R. McGhie**, *Spin coated amorphous chalcogenide films: Thermal properties*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 54, Issue 8, 1983, pp. 4596
- [18] **T. A. Guiton, C. G. Pantano**, *Solution/Gelation of Arsenic Trisulfide in Amine Solvents*, *Chemistry of Materials*, Vol. 1, No. 5, 1989, pp. 558-563
- [19] **S. Slang, K. Palka, L. Loghina, A. Kovalskiy, H. Jain, M. Vlcek**, *Mechanism of the dissolution of As-S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 426, 2015, pp. 125-131
- [20] **C. K. O'Sullivan, G. G. Guilbault**, *Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications*, *Biosensors and Bioelectronics*, Vol. 14, Issue 8-9, 1999, pp. 663-670
- [21] **A. Piegari, E. Masetti**, *Thin film thickness measurement: a comparison of various techniques*, *Thin Solid Films*, Vol. 124, 1985, pp. 249-257
- [22] **R. Swanepoel**, *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 16, 1983, pp. 1214-1222

- [23] **S. H. Wemple, M. DiDomenico**, *Behavior of the Electronic Dielectric Constant in Covalent and Ionic Materials*, Physical Review B, Vol. 3, No. 4, 1971, pp. 1338-1351
- [24] **S. Takashi, K. Watanabe, K. Takamasu**, *A novel resist surface profilometer for next-generation photolithography using mechano-optical arrayed probe system*, CIRP Annals - Manufacturing technology, Vol. 59, Issue 1, 2010, pp. 521-524
- [25] **H. E. Bennett, J. M. Bennett**, *Precision measurements in thin film optics*, Physics of Thin Films, Vol. 4, 1967, pp. 1-96
- [26] **J. Tauc**, *Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si*, Materials Research Bulletin, Vol. 3, 1968, pp. 37-46
- [27] **M. Cardona, R. K. Kremer**, *Temperature dependence of the electronic gaps of semiconductors*, Thin Solid Films, Vol. 571, Part 3, 2014, pp. 680-683
- [28] **Kamal A. Aly**, *Optical band gap and refractive index dispersion parameters of $As_xSe_{70}Te_{30-x}$ ($0 \leq x \leq 30$ at.%) amorphous films*, Appl. Phys. A, Vol. 99, 2010, pp. 913-919
- [29] **A. K-K. Wong**, *Resolution Enhancement Techniques in Optical Lithography*, SPIE Press, Bellingham, USA, 2001, ISBN 978-0819439956
- [30] **Gordon E. Moore**, *Progress In Digital Integrated Electronics*, International Electron Devices Meeting, Technical Digest, 1975, pp. 11-13
- [31] *International Technology Roadmap for Semiconductors 2.0*, 2015 Edition, dostupné online z: <<https://www.dropbox.com/sh/3jfh5fq634b5yqu/AADYT8V2Nj5bX6C5q764kUg4a?dl=0>>, citováno 29. 9. 2016
- [32] **A. A. Tseng**, *Nanofabrication: Fundamentals and Application*, World Scientific Publishing, Singapur, 2008, ISBN 978-981-4476-77-5
- [33] **D. M. Williamson**, *High numerical aperture ring field optical reduction system*, patent EP0779528 A2, 1997
- [34] **H. Jain, M. Vlcek**, *Glasses for lithography*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 354, 2008, pp. 1401-1406

- [35] **S. Yasin, D. G. Hasko, H. Ahmed**, *Fabrication of <5 nm width lines in poly(methymethacrylate) resist using a water:isopropyl alcohol developer and ultrasonically-assisted development*, Applied Physics Letters, Vol. 78, No. 18, 2001, pp. 2760-2762
- [36] **A. N. Broers, A. C. F. Hoole, J. M. Ryan**, *Electron beam lithography - Resolution limits*, Microelectronic Engineering, Vol. 32, 1996, pp. 131-142
- [37] **A. A. Tseng, K. Chen, C. D. Chen, K. J. Ma**, *Electron Beam Lithography in Nanoscale Fabrication: Recent Development*, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 26, Issue 26, 2003, pp. 141-149
- [38] **I. Kujawa, R. Kasztelanic, R. Stepien, M. Klimczak, J. Cimek, A. J. Waddie, M. R. Taghizadeh, R. Buczynski**, *Optimization of hot embossing method for development of soft glass microcomponents for infrared optics*, Optics and Laser Technology, Vol. 55, 2014, pp. 11-17
- [39] **S. Moore, J. Gomez, D. Lek, B. H. You, N. Kim, I-H. Song**, *Experimental study of polymer microlens fabrication using partial-filling hot embossing technique*, Microelectronic Engineering, Vol. 162, 2016, pp. 57-62
- [40] **T. Glinsner, T. Veres, G. Kreindl, E. Roy, K. Morton, T. Wieser, C. Thanner, D. Treiblmayr, R. Miller, P. Lindner**, *Fully automated hot embossing process utilizing high resolution working stamps*, Microelectronic Engineering, Vol. 87, Issue 5-8, 2010, pp. 1037-1040
- [41] **V. N. Goral, Y-C. Hsieh, O. N. Petzold, R. A. Faris, P. K. Yuen**, *Hot embossing of plastic microfluidic devices using poly(dimethylsiloxane) molds*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 21, 2011, 0107002, pp. 1-8
- [42] **J. Narasimhan, I. Papautsky**, *Polymer embossing tools for rapid prototyping of plastic microfluidic devices*, Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 14, 2004, pp. 96-103
- [43] **R. K. Jena, C. Y. Yue, Y. C. Lam, P. S. Tang, A. Gupta**, *Comparison of different molds (epoxy, polymer and silicon) for microfabrication by hot embossing technique*, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 163, Issue 1, 2012, pp. 233-241

- [44] **T. Han, S. Madden, D. Bulla, B. Luther-Davies**, *Low loss Chalcogenide glass waveguides by thermal nano-imprint lithography*, Optics Express, Vol. 18, No. 18, 2010, pp. 19286-19291
- [45] **B. K. Jin, D.-Y. Choi, W. J. Chung, Y. G. Choi**, *Enhanced surface patterning of chalcogenide glass via imprinting process using a buffer layer*, Applied Surface Science, Vol. 425, 2017, pp. 132-136
- [46] **J. Orava, T. Kohoutek, A. Lindsay Greer, H. Fudouzi**, *Soft imprint lithography of bulk chalcogenide glass*, Optical Materials Express, Vol. 1, No. 5, 2011, pp. 796-802
- [47] **W. J. Pan, D. Furniss, H. Rowe, C. A. Miller, A. Loni, P. Sewell, T. M. Benson, A. B. Seddon**, *Fine embossing of chalcogenide glasses: First time submicron definition of surface embossed features*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 353, Issues 13-15, 2007, pp.1302-1306
- [48] **W. J. Pan, H. Rowe, D. Zhang, Y. Zhang, A. Loni, D. Furniss, P. Sewell, T. M. Benson, A. B. Seddon**, *One-step hot embossing of optical rib waveguide in chalcogenide glasses*, Microwave and Optical Technology Letters, Vol. 50, No. 7, 2008, pp. 1961-1963
- [49] **M. Cavallini, M. Murgia, F. Biscarini**, *Direct patterning of tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminum(III) thin film at submicron scale by modified micro-transfer molding*, Materials Science and Engineering: C, Vol. 19, Issue 1-2, 2002, pp. 275-278
- [50] **H. S. Nalwa**, *Handbook of Thin Film Materials, Vol. 5 Nanomaterials and Magnetic Thin Films*, Academic Press, USA, 2002 ISBN 0-12-512913-0
- [51] **Y. Xia, E. Kim, X-M Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, G. M. Whitesides**, *Complex Optical Surfaces Formed by Replica Molding Against Elastomeric Masters*, Science, New Series, Vol. 273, No. 5273, 1996, pp. 347-349
- [52] **K. Zhong, Y. Gao, F. Li, Z. Zhang, N. Luo**, *Fabrication of PDMS microlens array by digital maskless grayscale lithography and replica molding technique*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Vol. 125, Issue 10, 2014, pp. 2413-2416
- [53] **J. Wang, W. Zhou, J. Zhang, M. Yang, Ch. Ji, X. Shao, L. Shi**, *High-fidelity replica molding for large-area PMMA 3D nanostructures with high performance surface-*

enhanced Raman scattering and hydrophobicity, *Microelectronic Engineering*, Vol. 115, 2014, pp. 2-5

[54] **A. Manz, H. Becker**, *Microsystem Technology in Chemistry and Life Sciences*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1998, ISBN 3-540-63424-X

[55] **S. Schroeter, M. Vlček, R. Poehlmann, A. Fišerová**, *Efficient diffractive optical elements in chalcogenide glass layers fabricated by direct DUV laser writing*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 68, Issue 5-6, 2007, pp. 916-919

[56] **T. Glaser, S. Schröter, S. Fehling, R. Pöhlmann, M. Vlček**, *Nanostructuring of organic and chalcogenide resists by direct DUV laser beam writing*, *Electronic Letters*, Vol. 40, No. 3, 2004

[57] **G. Binnig, H. Rohrer**, *Scanning tunnelling microscope*, patent US4343993 A, 1982

[58] *Press Release: The 1986 Nobel Prize in Physics*, Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, dostupné online z: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html>, citováno 28. 7. 2016

[59] **I. Giaever**, *Energy gap in superconductors measured by electron tunnelling*, *Physical Review Letters*, Vol. 5, No. 4, 1960

[60] **G. Binnig, D. P. E. Smith**, *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 57, 1986, pp. 1688-1691

[61] **G. Binnig, H. Rohrer**, *Scanning tunneling microscopy*, *Surface Science*, Vol. 126, 1983, pp. 236-244

[62] **P.K. Hansma J. Tersoff**, *Scanning Tunneling Microscopy*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 61, 1987, pp. R1-R23

[63] **G. Binnig**, *Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution*, patent US4724318 A, 1988

[64] **G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll**, *Atomic resolution with atomic force microscope*, *Surface Science*, Vol. 189-190, 1987, pp. 1-6

- [65] **G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber**, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters, Vol. 56, No. 9, 1986, pp. 931-933
- [66] **E. Meyer**, *Atomic Force Microscopy*, Progress in Surface Science, Vol. 41, 1992, pp. 3-49
- [67] **n-butylamine MSDS (Material Safety Data Sheet)**, citováno 27. 3. 2017, <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927117>
- [68] **J. Buzek, K. Palka, L. Loghina, M. Vlcek**, *Photo- and thermo-induced changes in As-S-Se chalcogenide thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 457, 2017, pp. 180-186
- [69] **K. Petkov, P. J. S. Ewen**, *Photoinduced changes in the linear and non-linear optical properties of chalcogenide glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 249, 1999, pp. 150-159
- [70] **K. Tanaka**, *Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films*, Thin Solid Films, Vol. 66, 1980, pp. 271-279
- [71] **S. Slang, K. Palka, H. Jain, M. Vlcek**, *Influence of annealing on the optical properties, structure, photosensitivity and chemical stability of As₃₀S₇₀ spin-coated thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 457, 2017, pp. 135-140
- [72] **A. Kovalskiy, M. Vlcek, K. Palka, J. Buzek, J. York-Winegar, J. Oelgoetz, R. Golovchak, O. Shpotyuk, H. Jain**, *Structural origin of surface transformations in arsenic sulfide thin films upon UV-irradiation*, Applied Surface Science, Vol. 394, 2017, pp. 604-612
- [73] **I. Voynarovych, J. Buzek, K. Palka, M. Vlcek**, *Spectral dependence of photoinduced optical effects in As₄₀S_{60-x}Se_x thin films*, Thin Solid Films, Vol. 608, 2016, pp. 8-15
- [74] **T. Kohoutek, T. Wagner, Mir. Vlcek, Mil. Vlcek, M. Frumar**, *Spin-coated As₃₃S_{67-x}Se_x thin films: the effect of annealing on structure and optical properties*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 352, 2006, pp. 1563-1566
- [75] **T. Wágner, S. O. Kasap, M. Vlček, A. Sklenář, A. Stronski**, *The structure of As_xS_{100-x} glasses studied by temperature-modulated differential scanning calorimetry and Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 227-230, 1998, pp. 752-756

- [76] **F. Kyriazis, A. Chrissanthopoulos, V. Dracopoulos, M. Krbal, T. Wagner, M. Frumar, S. N. Yannopoulos**, *Effect of silver doping on the structure and phase separation of sulfur rich As-S glasses: Raman and SEM studies*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 355, Issue 37-42, 2009, pp. 2010-2014
- [77] **K. S. Andrikopoulos, A. G. Kalampounias, S. N. Yannopoulos**, *Rounding effect on doped sulfur's living polymerization: The case of As and Se*, Physical Review B, Vol. 72, 2005, pp. 014203
- [78] **V. Kovanda, Mir. Vlcek, H. Jain**, *Structure of As-Se and As-P-Se glasses studied by Raman spectroscopy*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 326-327, 2003, pp. 88-92
- [79] **R. Holomb, V. Mitsa, O. Petrachenkov, M. Veres, A. Stronski, M. Vlcek**, *Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination*, Physica Status Solidi C, Vol. 89, 2001, pp. 2705-2708
- [80] **V. Mitsa, R. Holomb, A. Marton, M. Veres, S. Tóth, L. Himics, A. Lorinczi, M. Popescu**, *Investigation of atmospheric corrosion by photon energy dependent luminescence and Raman spectroscopy in aged and freshly fractured g-, c-As₂S₃ with photosensitivity realgar inclusions*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 453, 2016, pp. 23-27
- [81] **K. Palka, S. Slang, J. Buzek, M. Vlcek**, *Selective etching of spin-coated and thermally evaporated As₃₀S₄₅Se₂₅ thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 447, 2016, pp. 104-109
- [82] **T. P. Martin**, *Arsenic sulfide clusters*, Solid State Communication, Vol 47, No. 2, 1983, pp. 111-114
- [83] **R. Holomb, V. Mitsa**, *Boson peak of As_xS_{1-x} glasses and theoretical calculations of low frequencies clusters vibrations*, Solid State Communications, Vol. 129, Issue 10, 2004, pp. 655-659
- [84] **A. J. Apling, A. J. Leadbetter, A. C. Wright**, *A comparison of the structures of vapour-deposited and bulk arsenic sulphide glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 23, 1977, pp. 369-384

- [85] **F. Billes, V. Mitsa, I. Fejes, N. Mateleshko, I. Fejsa**, *Calculation of the vibrational spectra of arsenic sulfide clusters*, Journal of Molecular Structure, Vol 513, Issue 1-3, 1999, pp. 109-115
- [86] **O. Kostadinova**, *Raman Spectroscopic Study and Dynamic Properties of Chalcogenide Glasses and Liquids*, Disertační práce, 2009
- [87] **S. Onari, K. Matsuishi, T. Arai**, *One- and two-phonon Raman spectra of amorphous As-Se systems*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 74, 1985, pp. 67-74
- [88] **J. Schottmiller, M. Tabak, G. Lucovsky, A. Ward**, *The effects of valency on transport properties in vitreous binary alloys of selenium*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 4, 1970, pp. 80-96
- [89] **M. C. R. Shastry, M. Couzi, A. Levasseur, M. Menetrier**, *Raman spectroscopic studies of As_2S_3 and $Li_2S-As_2S_3$ glasses*, Philosophical Magazine B, Vol. 68, Issue 4, 1993, pp. 551-560
- [90] **L. Loghina, K. Palka, J. Buzek, S. Slang, M. Vlcek**, *Selective wet etching of amorphous As_2Se_3 thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol 430, 2015, pp. 21-24
- [91] **J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková**, *As_xSe_{100-x} system ($0 \leq x \leq 16$) studied by StepScan DSC and Raman spectroscopy*, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 9, No. 7, 2007, pp. 1979-1984
- [92] **G. Lucovsky, A. Mooradian, W. Taylor, G. B. Wright, R. C. Keezer**, *Identification of the fundamental vibrational modes of trigonal, α -monoclinic and amorphous selenium*, Solid State Communications, Vol. 5, Issue 2, 1967, pp. 113-117
- [93] **S. N. Yannopoulos, K. S. Andrikopoulos**, *Raman scattering study on structural and dynamical features of noncrystalline selenium*, Journal of Chemical Physics, Vol. 121, Issue 10, pp. 4747-4758
- [94] **A. Feltz, G. Pfaff**, *Glass formation and properties of chalcogenide systems XXXIV. $Na_4Ge(Se_2)_4$ as a model compound for the short range order of vitreous $GeSe_4$* , Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 69, 1985, pp. 425-428
- [95] **R. K. Pan, H. Z. Tao, J. Z. Wang, H. F. Chu, T. J. Zhang, D. F. Wang, X. J. Zhao**, *Structure and optical properties of amorphous Ge-Se films prepared by pulsed laser*

deposition, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Vol 124, Issue 21, 2013, pp. 4943-4946

[96] **Y. Wang, K. Tanaka, T. Nakaoka, K. Murase**, *Effect of nanophase separation on crystallization process in Ge-Se glasses studied by Raman scattering*, Physica B: Condensed Matter, Vol. 316-317, 2002, pp. 568-571

[97] **QSil Technical Data Sheet**, dostupný online: <http://www.quantumsilicones.com/wp-content/uploads/2012/02/QSil-2163.pdf>, citováno 6. 3. 2017

[98] **A. S. Soltan, A. A. Abu-Sehly, A. A. Joraid, S. N. Alamri**, *The activation energy and fragility index of the glass transition in $Se_{76}Te_{21}Sb_3$ chalcogenide glass*, Thermochimica Acta, Vol. 574, 2013, pp. 73-78