

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Dragana Štrbac

Karakterizacija metal-halkogenidnih tankih filmova sistema Cu - AsSe_yI_z

-doktorska disertacija-

Novi Sad, 2011.

Tari, Jugu i Goranu

PREDGOVOR

Nauka o materijalima jedna je od novijih oblasti istraživanja, koja se podjednako bavi fundamentalnim i aplikativnim i na taj način predstavlja nauku koja se danas verovatno susreće sa najvećim izazovima. Ispitivanja čiji su rezultati prikazani u ovoj disertacija deo su stalnih istraživanja materijala, posebno halkogenidnih stakala, koja se sprovode na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, Departmana za fiziku u Novom Sadu.

Izuzetnu zahvalnost dugujem svima koji su mi pomogli da disertaciju privedem kraju, a posebno:

Prof. dr Lukić-Petrović Svetlani, redovnom profesoru na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, mentoru ove disertacije, na velikoj pomoći u svim fazama izrade rada, formiranju konačne verzije teksta i na dugogodišnjoj podršci u svim aspektima mog bavljenja naučnim radom.

Prof. dr Šiđanin Leposavi, profesoru emeritusu na Univerzitetu u Novom Sadu, na velikoj pomoći oko merenja mehaničkih osobina i interpretacije dobijenih rezultata.

Prof. dr Stojanović Goranu, vanrednom profesoru na Departmanu za energetiku, elektroniku i telekomunikacije u Novom Sadu, na realizaciji električnih merenja i nesebičnoj podršci.

Dr Tver'yanovich Andrey-u, docentu na Departmanu za hemiju na Univerzitetu u Sankt Petersburgu u Rusiji, na pomoći oko snimanja i interpretacije Ramanovih spektara.

Kisić Radenku, istraživaču na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, na pomoći pri merenju mehaničkih osobina IIT tehnikom. I na drugarskoj podršci.

Đačanin mr Ljubici, istraživaču saradniku na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, na kolegijalnosti i pomoći oko realizacije AFM i XRD merenja.

Štrbac mr Goranu, istraživaču saradniku na Departmanu za fiziku u Novom Sadu. Na pomoći oko interpretacije i tehničke obrade rezultata. I na konkretnoj pomoći i psihološkoj podršci da istrajem u svemu sto se dešavalo u toku izrade ove disertacije.

Novi Sad, mart 2011.

Dragana Štrbac

SADRŽAJ

1. HALKOGENIDNI AMORFNI SISTEMI					
1.1.	Osobine prostih halkogenidnih sistema	8			
1.	1.1. Amorfni selen	8			
1.	1.2. Sistem As-S (Se)	9			
1.	1.3. Sistem As-Te	11			
1.2.	Halo-halkogenidni sistemi	12			
1.3.	Halkogenidni sistemi sa metalima	15			
1.	3.1. Halkogenidni sistemi sa metalima Ib podgrupe periodnog sistema (Cu, Ag, Au)	16			
1.4.	Četvorokomponentna i višekomponentna stakla	18			
2. HALKOGENIDI U FORMI TANKIH FILMOVA					
2.1.	Metode za preparaciju tankih filmova	23			
2.	1.1. Lasersko i termičko naparavanje u vakuumu	23			
2.	1.2. Metoda katodnog raspršivanja	26			
2.	1.3. Tinjavo pražnjenje	27			
2.	1.4. Hemijsko taloženje iz gasovite faze	28			
2.2.	Preparacija Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x} uzoraka tankih filmova	29			
3. MC	PRFOLOŠKE KARAKTERISTIKE TANKIH FILMOVA TIPA Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x}	31			
3.1.	Rendgenska difrakcija -XRD	31			
3.2.	Difraktogrami amorfnih tankih filmova tipa Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x}	33			
3.3.	Mikroskopija atomskih sila-AFM	33			
3.4.	AFM amorfnih tankih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$	35			
4. ME	HANIČKE KARAKTERISTIKE TANKIH AMORFNIH FILMOVA T	IPA			
$Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$					
4.1.	Mehanička svojstva materijala	40			
4.2.	Mehanička svojstva tankih filmova	45			
4.2	2.1. Ispitivanje napona kod filmova	46			
4.	2.2. Ispitivanje tvrdoće	46			
4.	2.3. Ispitivanje površinske adhezione jačine	61			
4.2	2.4. Ispitivanje žilavosti loma	62			
4.3.	Specifični efekti pri merenju mehaničkih osobina	68			
4.4.	Rezultati merenja mehaničkih karakteristika tankih amorfnih filmova	tipa			
Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x} metodom utiskivanja					
4.5.	5. Rezultati merenja IIT na tankim amorfnim filmovima tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ 80				

5. HO	LOV	EFEKAT I ELEKTRIČNE KARAKTERISTIKE TANKIH FILMOVA	TIPA			
Cu _x	$Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$					
5.1.	Elek	trične osobine amorfnih poluprovodnika	91			
5.2.	Holo	ov efekat	93			
5.3.	Mere	enje Holovog napona na tankim filmovima tipa Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x}	100			
5.4.	Rezi	ıltati merenja Holovog napona na tankim filmovima tipa Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x}	105			
6. OPTIČKE KARAKTERISTIKE TANKIH FILMOVA TIPA $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$						
6.1.	Utica	aj supstrata na dobijene vrednosti optičkih parametara tankih filmova	108			
6.2.	Snin	nanje spektara transparencije i refleksije	112			
6.3.	Tran	sparentni spektri amorfnih tankih filmova tipa Cu _x (AsSe _{1,4} I _{0,2}) _{100-x}	116			
6.3	3.1.	Transparencija i refleksija supstrata	116			
6.3	3.2.	Halkogenidni film sa x=0 at% Cu	117			
6.3	3.3.	Halkogenidni film sa x=1 at% Cu	123			
6.3	3.4.	Halkogenidni film sa x=5 at% Cu	127			
6.3	3.5.	Halkogenidni film sa x=10 at% Cu	131			
6.3	3.6.	Halkogenidni film sa x=15 at% Cu	132			
6.3	3.7.	Halkogenidni film sa x=20 at% Cu	133			
6.3	3.8.	Halkogenidni film sa x=25 at% Cu	135			
6.4.	Kom	nparativni prikaz rezultata	140			
7. RAI	7. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA TANKIH FILMOVA TIPA Cu _x (AsSe _{1.4} I _{0.2}) _{100-x}					
7.1.	Proc	es Ramanovog rasejanja	145			
7.2.	Inter	nziteti linija u Ramanovom spektru	147			
7.3.	Sele	kciona pravila za infracrvenu i Ramanovu spektroskopiju	152			
7.4. Snimanje Ramanovih spektara tankih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$						
7.5. Rezultati Ramanove spektroskopije za filmove $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ tipa 1						
8. ZAKLJUČAK						
9. REFERENCE						

1. HALKOGENIDNI AMORFNI SISTEMI

Počevši od druge polovine prošlog veka, civilizacija se značajno menja zahvaljujući revolucionarnim dostignućima u oblasti nauke o materijalima. U okviru ovog trenda spektakularnog razvoja novih materijala i tehnologija naročito se ističe stalni napredak u elektronici, koji je započeo sa pronalaskom tranzistora, nastavio sa integrisanim kolima, a danas dostigao mikrodimenzionalnost, gigabitsku brzinu, preciznu konverziju podataka i primenu u velikom broju uređaja za detekciju zračenja, toplote i pritiska. Nove ideje koje su predmet istraživanja u oblasti novih materijala danas se tiču submikronskih struktura, nanomaterijala, tankih filmova, višeslojnih struktura, mikro-optičkih i mikro-elektro-mehaničkih uređaja, visokotemperaturskih superprovodnika, visokofrekventnih elektronskih uređaja, senzora i integrisanih opto-elektronskih uređaja [1].

Halkogenidni amorfni poluprovodnici predstavljaju veliku grupu novih materijala, koje karakteriše niz fizičko-hemijskih fenomena i čini ih pogodnim za različite aplikacije. Ovi materijali se već uspešno primenjuju u infracrvenoj optici, telekomunikacijskim uređajima i kserografiji [2]. Naročito interesantan fenomen koji karakteriše veliki broj halkogenidnih stakala jeste fotoindukcija, koja podrazumeva reverzibilne fotoindukovane strukturne transformacije i fotoindukovanu anizotropiju. Dodatni kvalitet je činjenica da ove fenomene odlikuje visoka optička rezolucija (> 10000 linija/mm), pa se ovi materijali uspešno primenjuju i za optičke zapise, holografiju, fotolitografiju i mikrooptiku. Razvijena je i primena u tehnici CO₂ lasera, upotreba kod logičkih kola, elektrografičkih uređaja, kao i u različitim akustičnim i akustično-optičkim uređajima [3, 4, 5].

Razvoj nauke i tehnologije, a posebno mogućnosti savremenih metoda, doveli su do spoznaje da se u halkogenidnim neuređenim sistemima mogu generisati specifične fizičke osobine sa izvanredno značajnim mogućnostima primene. Pokazalo se čak da se variranjem sastava i elemenata strukture kod ovih materijala u širokom rasponu mogu podešavati neke karakteristike.

Specifične osobine halkogenidnih poluprovodničkih stakala koje pružaju široke mogućnosti njihove primene, pre svih su sledeće:

- Indeks prelamanja ovih materijala je u intervalu 1,8 - 2,95, a mogu se sintetizovati i stakla sa indeksom prelamanja od čak 3,55 [6].

- Većina halkogenidnih stakala ima širok dijapazon visoke transparencije koji se prostire u širem intervalu IC i vidljivog dela spektra.

- Pojedina halkogenidna stakla imaju sposobnost optičkog zapamćivanja.

- Prilikom ozračivanja ovih materijala svetlošću određene talasne dužine može doći do pojave različitih efekata, kao što su fotoprovodnost, fotoluminescencija, fotostrukturne transformacije i slično.

- Mnoga halkogenidna stakla imaju vrlo male akustičke gubitke [7, 8].

Amorfni poluprovodnici se, generalno, mogu dobiti na dva načina:

- hlađenjem iz rastopa

- kondenzacijom iz gasovite faze (pri termičkom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem)

Stakla su masivni uzorci koji se dobijaju hlađenjem iz rastopa. Osnovni cilj prilikom sintetisanja je da se u procesu hlađenja očuva homogeno i izotropno stanje rastopa, tj. da se onemogući formiranje kristalizacionih klica i odvijanje procesa kristalizacije. Ovo se, po pravilu, postiže brzinom hlađenja koja je dovoljno velika da onemogući poklapanje maksimalne vrednosti brzine obrazovanja klice i brzine rasta kristala, u oblasti gde je proces kristalizacije konkurent obrazovanju amorfnog stanja. Na slici 1.1 prikazana je temperaturska zavisnost stepena nukleacije i brzine linearnog rasta za uzorak tipa Cu₁₅[AsSe_{1,4}I_{0,6}]₈₅ [9].



Slika 1.1. Temperaturska zavisnost stepena nukleacije i brzine linearnog rasta za uzorak tipa $Cu_{15}[AsSe_{1,4}I_{0,6}]_{85}$ [9]

U zavisnosti od forme i načina na koji se nekristalni sistem priprema, postoji podela na staklo ili balk i filmove. Najčešće se materijali neuređene srukture koji se dobijaju u masivnoj formi nazivaju stakla ili balk (*eng. bulk=masivan, komad*), a u formi slojeva debljine reda veličine do nekoliko µm nazivaju se filmovima.

1.1. Osobine prostih halkogenidnih sistema

1.1.1. Amorfni selen

Širina optički zabranjene zone za selen iznosi 2,1 eV. Apsorpciona ivica (na $\alpha = 10^5$ cm⁻¹) se nalazi na 540 nm za a-Se i 620 nm za kristalni heksagonalni Se i za tečni selen na 220 °C [10]. Apsorpcioni spektar za halkogenidne elemente je prikazan na slici 1.2 [11]. Tipična vrednost širine optički zabranjene zone u formi amorfnih tankih filmova je 2,05 eV [12].

Refleksija amorfnog selena opada od 27% na 300 nm do 25 % na 500 nm. Od ove vrednosti talasnih dužina počinje relativno oštar pad refleksije do oko 20% na 700 nm [1].



Slika 1.2. Transparentni spektar sumpora, selena i telura [11]

Aktivaciona energija koja se dobija na osnovu merenja fotoprovodljivosti iznosi 2,5 eV. Ova vrednost približno odgovara vrednosti talasne dužine na kojoj apsorpciona konstanta rapidno opada, kao i energiji koja odgovara Se-Se vezi od 225 kJ/mol. Kristalni selen sa heksagonalnom i monokliničnom rešetkom ima energiju aktivacije u opsegu od 1,5 eV do 1,65 eV.

Indeks prelamanja ima maksimalnu vrednost od n= 3,13 na 500 nm. U infracrvenom delu spektra n= 2,46. Slika 1.3 prikazuje apsorpciju u kristalnom i amorfnom selenu [10], a slika 1.4 disperziju indeksa prelamanja selena [1].

Dragana Štrbac, Karakterizacija metal-halkogenidnih tankih filmova sistema Cu - $AsSe_yI_z$



Slika 1.3. Apsorpcija u kristalnom i amorfnom selenu [10]



Slika 1.4. Disperzija indeksa prelamanja za selen [1]

1.1.2. Sistem As-S (Se)

Najbolje proučena jedinjenja iz ove grupe, su jedinjenja oblika As₂Ch₃. U kristalnom stanju As₂S₃ i As₂Se₃ su izostrukturni sa monokliničnom rešetkom. Elementrana ćelija sadrži četiri molekula, a struktura se sastoji od slojeva međusobno povezanih prstenova sa dvanaest atoma. Pokazano je da ovakva konfiguracija predstavlja najgušće moguće pakovanje halkogenidnih atoma povezanih arsenom. Svaki atom arsena ima pet valentnih elektrona. Tri elektrona učestvuju u formiranju valentne veze sa tri susedna halkogenidna, dok preostala dva formiraju nevezujuće orbitale. Halkogenidi imaju po šest valentnih elektrona: dva formiraju vezu sa arsenom, dok ostala četiri formiraju dve nevezujuće orbitale [13].

Kao rezultat atomi arsena i hakogenida formiraju jaku kovalentnu vezu. Valentno stanje arsena je hibridno stanje sp³, između s i 3p. Razlika elektronegativnosti između arsena i

halkogenida odgovara maksimalnom udelu jonske veze od 6%, što znači da je As-Ch veza dominantno kovalentna. Usled razlike u hibridizaciji arsenovih elektrona, veze sa halkogenidima nisu ekvivalentne sa stanovišta jačine, te su iz tog razloga i dužine veza između atoma arsena i susednih atoma međusobno različite [14].

Slojevi As₂Ch₃ su međusobno povezani Van Der Valsovim silama uz minimalni udeo kovalentne veze. Minimum rastojanja između slojeva (4,785 \mathring{A}) vrlo je približno rastojanju između prvih suseda u jednom sloju [15]. Sile interakcije između slojeva su nekoliko stotina puta manje od jačine veza u okviru jednog sloja.



*Slika 1.5. Struktura As*₂*S*₃ *u dve projekcije [1]*

Struktura As_2S_3 formira se na sledeći način: šest piramida su međusobno povezane preko atoma sumpora i formiraju prsten. Atomi arsena nalaze se na vrhu piramide, dok atomi sumpora, koji povezuju parove susednih atoma arsena, formiraju bazu. Uglovi između veza u piramidi su 99° (slika 1.5).

Nasuprot As₂S₃, kod As₂Se₃ postoje dve vrste piramida, sa različitim rastojanjima do prvih susednih atoma i različitim uglovima veze atoma arsena. Prosečna konstanta sile interakcije između atoma je kod As₂Se₃ za oko 25% niža nego kod As₂S₃. Kristal As₂Se₃ je manje kovalentan od As₂S₃ što dovodi do pojave međusobno više pomerenih i gušće pakovanih slojeva.

As₂S₃ i As₂Se₃ spadaju u grupu jedinjenja koja se vrlo teško dobijaju u kristalnom stanju i koja hlađenjem iz rastopa formiraju amorfno stanje. U procesu sinteze se prvo formiraju stabilni klasteri nekristalnog materijala, a zatim se u fazi očvršćavanja onemogućava kretanje atoma i formiranih klastera koje još postoji u tečnoj fazi i na taj način sperčava dobijanje strukture sa uređenjem dugog dometa. Tendencija ka formiranju staklastog stanja izražena je i u slučaju dobijanja ovih jedinjenja u formi tankih filmova, te se ovi amorfni materijali mogu dobiti kao tanki slojevi na čvrstim podlogama metodama spaterovanja ili naparavanja iz polaznih balk uzoraka.

Domeni formiranja amorfne faze As-S i As-Se kao i As-Ch₁-Ch₂ prikazani su na slici 1.6 [1].



Slika 1.6. Domeni vitrifikacije u As-Ch₁-Ch₂ sistemu [1]

1.1.3. Sistem As-Te

U ovom sistemu kristalna komponenta α , odgovara stehiometrijskom sastavu As₂Te₃. Kristali su monoklinici, sa parametrima elementarne ćelije: a=14,339 Å, b= 9,873 Å, c= 4,006 Å i β =95°.

Veze u sistemu As₂Te₃ su metalnog tipa, što potvrđuje prosečna dužina veze As-Te koja je bliža zbiru jonskih nego kovalentnih radijusa, slično kao i kod drugih jedinjenja arsena [16].

Ispitivanja difrakcijom X-zraka As-Te binarnih sistema [17], pokazala su postojanje difrakcionih maksimuma koji ne odgovaraju arsenu, teluru i monokliničkom α -As₂Te₃. Smatra se da ovi maksimumi odgovaraju nekim metastabilnim komponentama, kao što su: AsTe [18], AsTe₃ [19] i β -As₂Te₃ [20]. Značajno je istaći da se sve navedene komponente mogu formirati jedino kaljenjem iz tečne faze i da se odgrevanjem transformišu u stabilnu α -As₂Te₃.

Prilikom hlađenja rastopa As_2Te_3 , sistem pokazuje nisku tendenciju za formiranje stakla, ali depozicijom iz gasovite faze lako se mogu dobiti tanki filmovi navedenog sastava [1].

1.1.4. Mešoviti As-Ch₁-Ch₂ sistemi

Mešovite kristalne komponente $(A_2S_3)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ i $(A_2Se_3)_x(As_2Te_3)_{1-x}$ su izomorfne sa As_2Ch_3 i relativno lako se mogu sintetisati u svim koncentracijama. Mešoviti sistem As-S-Se karakteriše velika oblast vitrifikacije (slika 1.6) [1].

U oblasti S-Se nalazi se vitrifikacioni domen u kojem se staklo ne može dovesti do kristalizacije. U ostalim oblastima za vreme kristalizacije dolazi do izdvajanja arsena, čvrstih AsS-AsSe rastvora, A₂S₃-As₂Se₃, kao čvrstih rastvora baziranih na različitim formama sumpora i selena. Sistem As-S-Se ima veliki domen vitrifikacije, koji se može još proširiti ako se uzorci pre hlađenja izlože visokom pritisku (30-90 kbar), zatim zagreju do temperatura preko 200 °C i na kraju kale. Na ovaj način se u binarnom sistemu oblast vitrifikacije može proširiti i do udela arsena od 70 at%. U sistemu As-S-Te stakla se mogu dobiti jednostavnim hlađenjem rastopa na vazduhu sobne temperature. Svi sastavi u kojima je odnos koncentracije S: As 6,85:3,50 obrazuju stakla do koncentracije telura od 40 at%. Za sastave u kojima je odnos koncentracije S: As>>1,5 telur prvo formira Te-S veze, a zatim Te-Te veze, dok su veze S-S još uvek prisutne. Kada je odnos koncentracije S: As ≥ 1.5 prvenstveno se formiraju Te-Te veze, a pri koncentracijama S:As<1,5 telur raskida As-As veze i formira As-Te veze . U sistemu As-Se-Te najstabilnija stakla su AsSe_{0,8}Te_x i AsSeTe_x. U toku kristalizacije izdvajaju se faze As i As₂Se₃ i čvrsti rastvori bazirani na As₂Se₃ i As₂Te₃ [21].

1.2. Halo-halkogenidni sistemi

Halo-halkogenidna stakla su interesantna iz razloga što predstavljaju mešavinu sastava u kojem udeo u vezama strukture imaju i kovalenta i jonska veza.

Prethodna istraživanja su pokazala da dopiranje halkogenidnih sistema halogenim elementima poboljšava elektro-fotoosetljiva svojstva amorfnog selena. Istraživanja su izvršena za dopiranja sa $\leq 0,1$ at% dopirajućeg elementa. Pri višim koncentracijama dopirajućeg elementa, staklene legure se teško sintetišu, nestabilne su i u njima je po pravilu teško precizno kontrolisati udeo halogenog elementa.

Brom uveden u matricu selena učestvuje u formiranju veze samo kovalentnog tipa, budući da ima sedam valentnih elektrona. Ukoliko je kovalentno vezan, brom se nalazi na kraju lanca atoma selena, ali se isto tako može naći i nevezan u strukturi. Dopiranje fotoprovodljivih filmova selena sa 10 do 40 ppm broma dovodi do pojave visokih vrednosti tamne struje i smanjenja potencijala koji potiče od pozitivnog površinskog naelektrisanja. Ovaj efekat je u slučaju dopiranja bromom mnogo izraženiji za filmove selena u odnosu na sve druge sastave fotoprovodljivih filmova baziranih na selenu [22].

Sisteme tipa Se-Br moguće se dobiti sa udelima selena od 40 at% do 60 at% [23]. U ovakvim sistemima egzistiraju dve komponente: SeBr₄ koja se topi na 123 °C i Se₂Br₂ koja se topi na oko 0 °C. Eutektički sastav odgovara koncentraciji Se od 46 at% i ima temperaturu topljena od -5 °C.

Sistemi Se-I sadrže dve komponente: Se_2I_2 i SeI_4 [24]. Kod nekih sastava je pokazano da se jod u sistemima Se-I ne vezuje u potpunosti i da ponovo otapanje sintetisanog stakla po pravilu dovodi do dupliranja koncentracije nevezanog joda [25].

Sinteza sistema Te-I na temperaturi od 859 °C i kaljenja rastopa u smeši leda i vode omogućava dobijanje ovih sistema sa oblašću formiranja stakla koja je određena koncentracijama joda od 40 at% do 55 at% [26]. Ovaj sistem egzistira u dve stabilne komponente α -TeI i TeI₄ i nestabilnim fazama Te₂I i β -TeI, koje se u procesu zagravanja transformišu u stabilne.

Istraživanja pseudo-binarnih sistema dovela su do sinteze stakala sa bromom i jodom [27, 28], čije su oblasti formiranja date na slici 1.7 [1, 29].



Slika 1.7. Oblasti formiranja stakala sa bromom i jodom [1, 29]

Vitrifikacioni domeni sistema Hal-S-Te za Hal=Cl, Br, I, prikazani su na slici 1.7. Sinteza stakala iz ovih sistema može se izvesti na temperaturi od 300 °C i kaljenjema na vazduhu [30].

Iz sistema As-Ch-Hal dobijena su stakla sa Hal=Cl, Br, I i Ch=S, Se, Te. Domeni vitrifikacije za ovaj sistem prikazani su na slici 1.8 i na njima je uočljiv rast tendencije za formiranje stakala sa porastom radijusa halogenog elementa. Tako hlor formira stabilna stakla samo sa sumporom, brom sa sumporom i selenom, a jod sa svim halkogenim elementima.

As-Ch-I je prvi sintetisani halo-halkogenidni sastav u formi stakla, 1960 godine [31]. Ovaj sistem se može sintetisati do udela joda od 33 mol%. Velika oblast formiranja stakla uslovljena je formiranjem ternarnih komponenata AsChI, koji formiraju matricu stakla. Smatra se da u As-S-I staklima postoje polimerni –S-S- lanci, koje prekidaju atomi joda, a samu strukturu stakla formraju As₂S₃ piramide, povezane jednostrukim ili dvostrukim –S-S- jedinicama. Ovakva mreža bi imala rastvorene molekulske vrste tipa S₈, AsI₃ i slične, pa se u ovakvim sistemima može

očekivati fazana separacija na molekulskom nivou. U isto vreme postoje kontraverzni rezultati koji se tiču postojanja diskretnih molekula i intermedijalnih komponenata tipa AsS_3-I_x u ovim sistemima [1].



Slika 1.8. Domeni formiranja stakla iz sistema Br-As-Ch i I-As-Ch [31]

U sistemima As-Se-I jod se može uvoditi do 40 mol%, a oblast formiranja stakla je manja nego kod sistema As-S-I. U As-Te-I javljaju se strukturne jedinice bazirane na sva tri elementa ukoliko je koncentracija joda od 5 mol% do 8 mol%. Zamena atoma joda atomima broma ne menja značajno oblast formiranja stakla.

Od sistema sa antimonom, do sada je najbolje ispitan Sb-S-Br koji ima i najveću oblast formiranja stakla.

Sistem Ge-Ch-Hal ima veliku oblast ostakljavanja. Za njenu strukturu je karakteristično formiranje ternarnih komponenti GeChBr₂, koje imaju lančanu strukturu i formiraju mrežu stakla. U ovom sistemu se takođe formiraju i ternarne komponente tipa Ge₃Ch₃I₂ [32].

U sistemu Ge-S-I i Ge-Se-I (slika 1.9) postoji velika oblast formiranja stakla. U ovim sistemima atomi sumpora formiraju veze između tetraedara atoma germanijuma, a atomi ubačenog joda zamenjuju atome sumpora.



Slika 1.9. Domeni formiranja stakla iz sistema Ge-Ch-I[1]

Dobijena su i halo-halkogenidna stakla sa više od tri komponente. Germanijum se može uvesti u As-Ch-Hal stakla do 40 at%, a antimon do 10 at%.

Za halo-halkogenidna stakla važi da najveću sposobnost formiranja stakla ima jod, zatim brom, a najmanju hlor [33].

Sintetisana su i stakla iz sistema Cu(Ag,Si,Ge)-As-Te-I, sledećih sastava: Cu₅As₄₀Te₄₅I₁₀, Cu₁₀As₄₂Te₃₉I₉, Cu₁₀As₄₇Te₃₅I₈, Cu₂₀As₅₃Te₂₇I₁₄, Cu₂₀As₄₂Te₃₂I₆ i isti sastavi u kojima je bakar zamnjen srebrom, silicijumom ili germanijumom [34].

1.3. Halkogenidni sistemi sa metalima

U nekristalne halkogenidne sisteme mogu se uvoditi neki metali. Mikrodopiranje metalima, odnosno dopiranje do koncentracija od 0,1 at% se izvodi relativno lako i metali u tim koncentracijama ne utiču značajno na osobine stakla. Ova činjenica, koja na žalost ograničava primenu stakala u elektronici, objašnjava se saturacijom valentne veze dopirajućeg elementa, koji kao takav ne može biti ni donor ni akceptor elektrona [1].

Uvođenje metala u višim koncentracijama (0,1 at% - 5 at%) u stakla značajnije utiče na njihova svojstva, dok se kod nekih stakala pojedine vrste metala mogu uvoditi i u izuzetno visokim koncentracijama čak i do 30 at%. Takva stakla trpe jak uticaj uvedenih metala i kod njih se govori o metalnim komponentama u sastavu [1].

Za svaki metal postoji limitirajuća koncentracija iznad koje dolazi do formiranja hemijskih jedinjenja metala sa komponentama halkogenidnog stakla. Metali koji interaguju sa obe komponente halkogenidnog binarnog stakla i na taj način formiraju ternarne komponente, mogu se uvesti u visokom procentu u matricu stakla. Glavnu ulogu u formiranju ovakvih stakala imaju

nestabilne strukturne jedinice koje nastaju u procesu kaljenja rastopa, a koje se gube kada sistem prelazi u stanje minimuma energije, odnosno ravnotežno stanje [35, 36].

1.3.1. Halkogenidni sistemi sa metalima Ib podgrupe periodnog sistema (Cu, Ag, Au)

Najveći broj sastava, koji pripadaju ovoj grupi, su iz sistema Cu-As-Ch, gde je Ch opšta oznaka halkogenidnog elementa.

Cu-As-S

Sistem koji se dobija sintezom na 900°C i kaljenjen na vazduhu je As_2S_3 -Cu₂S sa udelom Cu₂S do 20 mol% [37]. U staklima sastava $As_2S_3Cu_x$ maksimalni udeo bakra koji je uspešno uveden u matricu stakla je x=0,04. Na većim koncentracijama dolazi do pojave kristalnih centara minerala luzonita (Cu₃AsS₄). Među kristalnim komponentama sistema javljaju se visokotemperaturska kristalna forma rombičnog luzonita i enargit (tetragonalna struktura) sa temperaturom topljenja od 275°C. U sistemu se takođe pojavljuje u ternarna faza Cu₃AsS₃ (tenantit) [1].

Cu-Si-Te

U ovaj sistem se bakar može uvesti do 18 at%. Domen vitrifikacije je prikazan na slici 1.10 [38]. Komponenta koja se javlja u ovim sistemima je Cu₂SiTe₃ koja postoji u dve kristalne modifikacije: kubna struktura sa a= 5,93 Å i monoklinik sa a= 12,86 Å, b=6.07 Å, c=8,61 Å; β =99°.

Cu-As-Se

Oblast formiranja stakla za ovaj sistem proučavao je Zhenhua [39] (slika 1.11), pokazujući da je maksimalni udeo bakra u ovim staklima 35 at%, mada su sa druge strane drugi autori operisali sa znatno nižom koncentracijom od 21,44 mas% [40, 41] Kristalizacijom u staklima sa do 3,8 at% Cu, izdvaja se As₂Se₃. Za veće koncentracije, ali ispod 16 at% izdvajaju se kubne jedinice Cu₃AsSe₄ i CuAsSe₂ [42, 40].

Cu-As-Te

Domen formiranja stakla u ovom sistemu na temperaturi sinteze od 900 °C i kaljenju na vazduhu i u vodi pomešanoj sa ledom, prikazan je na slici 1.11. Bakar se uvodi u ovaj sistem sa maksimalnom koncentracijom od 25 at%. Temperatura razmekšavanja raste od 90 °C do 130°C sa porastom koncentracije bakra. U Cu_yAsTe_x maksimum T_g se nalazi na 160 °C. Ova stakla imaju visoku tendenciju ka kristalizaciji. Prilikom kristalizacije izdvajaju se elementarni bakar, arsen i telur, kao i arsen teluridi [43].

U amorfnim halkogenidima sa arsenom valenca bakra je +1. Ispitivanja sprovedena na staklima iz sistema Cu-As₂Se₃ [44] ukazala su da 4s, 4p i 4d orbitale jona bakra (Cu⁺) formiraju hibridnu orbitalu sp³. Budući da se CuSe₄ i AsSe₄ tetraedri vezuju po ivicama, formacija CuSe₄ donekle povećava dužinu AsSe veze i uglove kod As. Postoji veza između formiranja parova elektrona i sposobnosti formiranja stakla. Iznad 35 at% Cu, broj parova elektrona je manji od 1 po atomu i sastav se ne može dobiti u staklastom stanju.

Cu-Ge-Te

Ovaj sistem se formira u amorfnoj fazi sa maksimalnim udelom bakra 9 at% Cu, sa 10-21 at% Ge i 73-90 at% Te [45]. Samo jedna kristalna komponenta je poznata da se formira: Cu₂GeTe₃ u dve strukturne modifikacije: kubna (a=5,94 Å) i tetragonalna (a=5,956 Å; c=5,926 Å).



Slika 1.10. Oblast formiranja stakla u sistemu Cu-Ge(Si)-Te



Slika 1.11. Oblast formiranja stakla u sistemu Cu-As-Ch

Cu-P-Se

Stakla iz ovog sistema su sintetisali Radautsan et al. [46]. U ovim staklima kristališe komponenta CuPSe₂ [47] koja se topi na 640 °C i kristališe u heksagonalnu strukturu, sa parametrima elmentarne ćelije a=3,853 Å i c = 6,392 Å. Sastav koji se može sintetisati iz ovog sistema, a kome odgovara maksimalni udeo bakra, je Cu_{0,4}P₂Se₃.

1.4. Četvorokomponentna i višekomponentna stakla

Kompleksna tj. četvoro i višekomponentna halkogenidna stakla prvi put su privukla pažnju velikog broja istraživača zahvaljujući efektu prekidanja ili svičing efektu (*switching (eng.)*) kojeg je otkrio Ovšinski [48, 49, 50]. Stakla kod kojih je uočen ovaj efekat sadrže minimalno jedan halkogeni elemenat (obično Se ili Te) kombinovan sa jednim ili više elemenata, od kojih se u kombinaciji najčešće pojavljuju Ge, Si, I, As, Sb, Ga, In, Tl i P. Pored binarnog sistema Ge-Te, slična svojstva su uočena i kod ternarnih sistema As-Te-I, Ge-As-Te kao i kod nekoliko četvorokomponentnih i višekomponentnih sistema. Pokazano je da ova stala, ako sadrže jod kao glavni element, obično u staklenoj matrici imaju i kristalnu komponentu. Druga stakla kod kojih je uočen svičing efekat, kao što su stakla sa arsenom, germanijumom, telurom i galijumom, pokazuju tendenciju ka separaciji nekristalnih faza.

Najznačajniji četvorokomponentni sastav sa aspekta pojave i korišćenja svičing efekta je As-Te-Si-Ge. Tipična stakla u ovom sistemu su $Te_{40}As_{35}Si_{18}Ge_7$ i $Te_{47,4}As_{30}Si_{12,6}Ge_{10}$ [49, 50, 51], a najbolje proučen sastav je $Te_{39}As_{36}Si_{17}Ge_7P_1$ [52].

Značajan četvorokomponentni sastav je i $Te_{81}Ge_{15}Sb_2S_2$, koji zajedno sa binarnim sastavom koji je njegova osnova $Te_{83}Ge_{17}$ ima svojstvo memorisanja, odnosno sposobnost vraćanja stakla u početno stanje nakon pojave svičing efekta [53].

Ovšinski [54] je ispitao veliku grupu četvorokomponentnih stakala koja pokazuju svičing efekat. Ispitivani sastavi su: $Ge_{15}Tl_{81}Sb_2S_2$, $Ge_5Tl_{90}Sb_2S_3$, $Ge_{10}Tl_{70}As_{10}Sb_{10}$, $Ge_{20}Tl_{60}Se_{10}S_{10}$, $Ge_{20}Tl_5Se_{70}S_5$, $Ge_{10}Te_{85}In_{2.5}Ga_{2.5}$, $Ge_{10}Te_{60}As_{20}Ga_{10}$, $Ge_{15}Te_{81}In_2S_2$, $Ge_{14}Te_{80}Bi_2In_2S_2$.

U poređenju sa staklima baziranim na sistemu Ge-Te-As-Si, stakla As-Te-I brzo gube svoje dobre karakteristike zbog visoke tendencije ka kristalizaciji. Najbolje karakteristike sa aspekta svičing efekta pokazala su kompleksna stakla iz sistema (Cu, Ag, Si, Ge) As-Te-I. Domen formiranja stakla ovog kompleksnog sistema dat je na slici 1.12 [34].

Rezultati sistematskog istraživanja efekata dodavanja telura i joda u Ge-As-Se sistem mogu se videti u referenci [55]. Pokazano je da jod doprinosi sposobnosti formiranja stakla, a da dodavanje telura pomera dugotalasnu granicu transparencije stakla ka većim talasnim dužinama. Stakla iz ovog sistema su pogodna za izradu optičkih vlakana za oblast od 8 μ m do 12 μ m, slabo kristališu i imaju visoke vrednosti T_g .



Slika 1.12. Oblast formiranja stakla u kompleksnom sistemu (Cu, Ag, Si, Ge)-As-Te-I

Oblast formiranja stakla iz sistema As-Ge-Ag-Se-Te-I prikazan je na slici 1.13. Stakla iz ovog sistema pokazala su se pogodna za veliki broj primena u oblasti IC optike [56].



Slika 1.13. Oblast formiranja stakla iz sistema As₂Se₃-GeTe-AgI; o- staklo •- kristal

Tehnikom kaljenja rastopa dobijena su i stakla iz sistema Te-As-Ge-Si [57]. Sintetisana su dva sastava: Te₄₆As₃₂Ge₁₀Si₁₂ i Te₄₁As₃₇Ge₁₀Si₁₂.

Četvorokomponentna stakla sastava GeS₂-Ga₂S₃-CdS sintetisana su zbog svojih potencijalnih primena kao dobri fotoprovodnici i nelinearni optički materijali. Domeni

vitrifikacije ovih materijala i kompleksnih stakala sa retkim zemljama iz sistema La₂S₃-Bi₂S₃-Ga₂S₃ prikazni su na slici 1.14 [58].



Slika 1.14. Domeni vitrifikacije staklaiz sistema GeS₂-Ga₂S₃-CdS i La₂S₃-Bi₂S₃-Ga₂S₃

Ispitivana je i nova klasa sulfidnih stakala baziranih na BaS-Ga₂S₃-GeS₂ sistemu [59]. Stakla su dobijena u grafitnim ili staklenim posudama koje se zatapaju u silicijumske ampule, metodom hlađenja rastopa sa temperature od 1000 °C. Pokazalo se da su ova stakla stabilna, imaju temperature razmekšavanja od 400 °C do 500 °C i visoku transparenciju u IC oblasti do talasnih dužina od oko 12 μ m. Te osobine čine da su ova stakla pogodna za materijale u laserskoj tehnici, IC senzore i optičke komponente u IC sistemima. Domen formiranja stakala iz ovog sistema dat je na slici 1.15 [58].



Slika 1.15. Oblast formiranja stakla iz sistema BaS-Ga₂S₃-GeS₂ [58]

Metodom kaljenja na vazduhu dobijena su i višekomponentna stakla sa Ge, S i Ga sa Ag, Br, Cl i I. Vitrifikacioni domeni su prikazani na slici 1.16 [60].

Stakla iz sistema Cu-As-Se-I, koja su u formi filmova predmet ispitivanja u ovoj tezi, sintetisana su i ispitivana prvenstveno zbog potencijalnih primena za optički fotozapis [61]. Fazni dijagram sistema Cu-As-Se-I dat je na slici 1.17 [62]. Kao što se može videti, oblast formiranja stakla ovog sistema zauzima relativno veliku zapreminu (po koncentraciji) u tetraedru Cu-As-Se-I i izlazi na bočne ravni As-Se-I i Cu-As-Se pokrivajući znatan deo koncentracione površine [63].



Slika 1.16. Oblasti formiranja višekomponentnih Ge, S i Ga stakala sa sa Ag, Br, Cl i I



Slika 1.17. Fazni dijagram sistema Cu - AsSe_yI_z

2. HALKOGENIDI U FORMI TANKIH FILMOVA

Filmovi se mogu podeliti na debele i tanke filmove. Kada je debljina filma mnogo veća od rastojanja između susednih elemenata strukture, film se naziva debelim. Kod debelih filmova, prilikom formiranja holograma, specijalne vrste fotozapisa, ispoljavaju se efekti prostorne difrakcione rešetke. Ako fotozapis nastaje samo na površini registrujućeg materijala, ili ako je debljina filma dovoljno mala u odnosu na rastojanja između susednih elemenata strukture, film se naziva tankim. U ovom slučaju, prilikom snimanja holograma, preovlađuju karakteristike ravanskih difrakcionih rešetki [64].

Amorfni filmovi se najčešće dobijaju putem naparavanja na odabranu podlogu iz već sintetisanih stakala, ali se mogu dobiti i iz elementarnih komponenti. Specifična struktura filmova, iz koje proističu i odgovarajuće osobine, posledica je procesa do kojih dolazi prilikom njihovog formiranja. Tipične debljine tankih filmova su $0,5 - 10,0 \mu$ m. Sastav filma mora biti istovetan po celoj debljini uzorka, a struktura homogena i izotropna. Poželjno je da debljina filma bude uniformna po celoj površini supstrata. Potrebno je istaći da je proces dobijanja filmova, posebno iz prethodno sintetisanih balk uzoraka, veoma delikatan proces i da je veoma teško dobiti filmove koji ispunjavaju sve prethodno navedene kvalitete. Takođe, zbog specifičnosti procesa dobijanja tankih filmova iz balka, veoma je taško dobiti filmove identičnog sastava kao i polazni balk i može se reći da je barem mala odstupanja u sastavu gotovo nemoguće izbeći.

Tanki filmovi poseduju niz interesantnih svojstava koja ih čine pogodnim za optičke i opto-elektronske primene. Optička karakterizacija tankih filmova omogućava određivanje niza parametara, kao što su: indeks prelamanja, širina optički zabranjene zone, optički aktivni defekti itd. i na taj način predstavlja značajno ispitivanje za mnoge aplikacije.

Često se pri poređenju optičkih parametara između tankih filmova i balk uzorka od kojih je izvršena njihova preparacija uočavaju značajne razlike, te se stoga preporučuje proveravanje relevantnih optičkih parametara, metodama koje nisu destruktivne, za svaki pojedinačni uzorak prepariranog tankog filma. Optičke metode koje se u ovu svrhu najčešće koriste su spektroskopske metode i baziraju se na merenjima transmisije i refleksije.

Fotoosetljivi filmovi se danas primenjuju kao materijali za holografiju, za dobijanje optičkih elemenata (holografske difrakcione rešetke, optička vlakna), za dobijanje elemenata sa

arhivskim ili polupostojanim pamćenjem, za dobijanje originala prilikom kopiranja na plastični nosač i drugo [65, 66].

Složeni sistemi sa jednim ili više halkogenih elemenata u svom sastavu su pokazali da poseduju širok spektar najraznovrsnijih svojstava, od kojih su najinteresantnija optička i električna, ali i druge osobine pokazuju da su u mnogim aspektima u prednosti nad klasičnim, strukturno uređenim materijalima.

Kao što je već istaknuto, dobijanje filmova višekomponenetnih sistema koji su homogeni i uniformni, a time i pogodni za aplikaciju, relativno je složen zadatak. Svaka karakterizacija, pogotovo optičkih parametara ovakvih sistema, značajna je za poboljšavanje tehnike dobijanja tankih filmova željenog kvaliteta, kao i za sagledavanje mogućnosti i granica praktičnih primena filmova ispitivanih karakteristika.

2.1. Metode za preparaciju tankih filmova

Nekoliko najčešće primenjivanih metoda za preparaciju tankih filmova su:

- termičko ili lasersko isparavanje i kondenzovanje u vakuumu.
- katodno raspršenje;
- taloženje iz gasne faze električnim tinjavim pražnjenjem;
- hemijsko taloženje iz gasovite faze;
- elektrolitičko (galvansko) taloženje pri visokim gustinama struje;

2.1.1. Lasersko i termičko naparavanje u vakuumu

Za dobijanje tankih filmova halkogenidnih poluprovodničkih stakala najčešće se koristi metod termičkog ili laserskog naparavanja u vakuumu. Isparavanje predstavlja statistički proces koji se može objasniti u okviru kinetičke teorije gasova.

Celokupan proces vakuumskog taloženja tankih filmova predstavlja skup nekoliko sukcesivnih efekata [67, 68].

Pre svega, odvija se prelaz amorfnog uzorka iz kondenzovane faze koja može biti ili čvrsta ili tečna, u gasovitu, zatim prenošenje para uzorka u prostoru od tigla sa polaznim komponentama do podloge pri smanjenom pritisku gasa i, konačno, kondenzovanje para uzorka na podlogu.

Na osnovu teorijskih razmatranja procesa vakuumskog naparavanja (uključujući postavke termodinamike faznih prelaza i kinetičke teorije gasova) može se proceniti raspodela nataloženog materijala po površini na kojoj dolazi do kondenzovanja.

Preparacija tankih filmova termičkim ili laserskim vakuumskim naparavanjem se izvodi u specijalno konstruisanim isparivačima, pri čemu je u jednom slučaju prelazak polaznog uzorka iz kondenzovane faze u gasovitu obezbeđen klasičnim zagrevanjem, a u drugom, laserskim

pobuđivanjem čestica. U oba slučaja se proces prenošenja para uzorka u prostoru od pena sa polaznom komponentom do podloge odvija pri veoma smanjenom pritisku gasa i na odgovarajući način obezbeđuje kondenzovanje para uzorka na hladnu ili toplu podlogu. Iako su osnovni elementi obe tehnike vrlo slični, nešto povoljniji rezultati se postižu primenom laserskog naparavanja. Naime, u tom procesu može se supstanca ispariti iz tačno definisane male količine uzorka uz postizanje visoke lokalne temperature isparavanja. Bitno je istaći i činjenicu da je u ovom slučaju manje izražen problem izbora materijala komore isparivača, odnosno njegovog uticaja na ispitivani sistem.



Slika 2.1. Principijelna šema laserskog vakuum isparivača

Tehnika laserskog isparavanja materijala u vakuumu ima niz prednosti u poređenju sa drugim metodama. Naime, u ovakvoj postavci svi uređaji za zagrevanje se nalaze spolja, a sam pen sa uzorkom se uopšte ne zagreva. Šema laserskog vakuum isparivača je data na slici 2.1, a termičkog vacuum naparivača na slici 2.2.

U cilju efikasnosti, veći broj meta - podloga raspoređuje se na rotacioni disk te se pri njegovom obrtanju istovremeno dobija nekoliko amorfnih uzoraka u jednom radnom ciklusu. Prednost dobijanja filmova pomoću ovakvog isparivača je u tome što se može paralelno pripremiti više jednakih uzoraka da bi se potom iskoristili za različite analize.

Maseno-spektrometrijskom analizom sastava para i hemijskom analizom nataloženih filmova različite debljine, utvrđeno je da se samo pri tačno definisanim uslovima može ostvariti vremenska nezavisnost sastava filmova. Frakciono razdvajanje jedinjenja može se znatno smanjiti odgovarajućim izborom mase materijala koji se nalazi u isparivaču [5, 69].

Tek korišćenje metoda trenutnog isparavanja omogućuje da se znatno smanji verovatnoća frakcionog razdvajanja materijala.



Slika 2.2. Principijelna šema aparature za termičko isparavanja u vakuumu

Fizičke osobine, fazni sastav i struktura tankih filmova zavise od tehnologije njihovog dobijanja, a posebno od temperature podloge na koju se supstanca taloži. Jasno je da je osnovni cilj dobiti film čiji fazni sastav odgovara sastavu polaznog uzorka. Kod višekomponentnih sistema ovaj problem se posebno mora rešavati.

Opšte je poznato da se pri visokim temperaturama i različitim brzinama naparavanja mogu dobiti tanki filmovi u većoj ili manjoj meri bliski po sastavu višekomponentnom masivnom uzorku koji se isparava. Najčešće se metod vakuumskog naparavanja koristi za preparaciju filmova sa unapred zadatim parametrima. Ukoliko se radi o parametrima kao što su debljina ili površinska otpornost, dovoljno je odrediti momenat kada ta veličina dostiže zadatu vrednost i prekinuti proces isparavanja. Druge karakteristike kao što su gustina, specifična otpornost, mehanički naponi ili stepen kristalizacije, zavise od brzine taloženja na podlogu, te se u procesu dobijanja filma mora kontrolisati, pored debljine nataloženog materijala, i brzina isparavanja.

Molekulski sastav para bitno utiče na strukturu kondenzata. U samom procesu naparavanja, masenom spektroskopijom se može kontrolisati sastav para.

Pokazalo se da termičko isparavanje izaziva delimično frakciono razdvajanje stakala višekomponentnih sistema zbog znatne razlike parcijalnih pritisaka pojedinih komponenti. Posledica ovakvog procesa je nehomogen sastav filma po njegovoj debljini, pa je razvijen metod koji smanjuje potencijalnu nehomogenost – metod diskretnog termičkog isparavanja. Prilikom taloženja filmova pomoću ovog metoda supstanca se u isparivač dovodi neprekidno i to tako da prati brzinu isparavanja. Time se nehomogenost filma može javiti samo u predelu nekoliko monoatomskih slojeva.

Kondenzacija iz gasovite faze, odnosno pare se primenjuje pre svega kod materijala kod kojih se pri normalnim pritiscima ne javlja tečna faza. Kod takvih materijala dešava se sublimacija koja predstavlja pojavu prelaska čvrste faze direktno u gasovitu, odnosno, u obrnutom slučaju, iz gasovitog stanja direktno u čvrsto stanje.

Filmovi koji se dobijaju ovom procedurom po pravilu su porozni imaju neravne tzv. pinhols površine (*eng. pinhole= rupa od čiode*) i u normalnim atmosferskim uslovima relativno brzo kristališu. Za primenu ove metode preparacije tankih amorfnih filmova korisno je unapred znati temperaturu razmekšavanja i napon pare datog materijala, kako bi se radi dobijanja što kvalitetnijeg filma supstrat održavao na najvišoj mogućoj temperaturi, a brzina depozicije bila što manja. Primera radi, za dobijanje filmova iz sistema Ge-Se-Te, pri temperaturi supstrata od 298 K, potrebna je brzina taloženja od 0,1 nm/s do 0,5 nm/s [1].

2.1.2. Metoda katodnog raspršivanja

Dobijanje tankih filmova metodom katodnog raspršivanja zasniva se na pražnjenju koje se ostvaruje u atmosferi inertnog gasa, najčešće argona, pri smanjenom pritisku

Za dobijanje amorfnih filmova ovom metodom polazi se od inertnog gasa (najčešće argona) pod niskim pritiskom $(10 - 10^{-2} \text{ Pa})$, u kome se vrši električno pražnjenje (slika 2.3) [5, 70, 71]. Joni dobijeni u ovom pražnjenju ubrzavaju se prema meti. Sa površine mete izbijaju se atomi i molekuli materijala termičkim isparavanjem, kao i direktnim transferom impulsa. Kada je električno polje uključeno, joni dobijaju energije od nekoliko stotina do nekoliko hiljada elektronvolti, što prevazilazi energije veza u čvrstim supstancama. Efekat izdvajanja pojedinih frakcija, koji se uobičajeno javlja pri termičkom naparavanju mnogih složenih sistema, kod katodnog raspršivanja je mnogo niži.

Nedostaci ove metode su mogućnost zagađenja filma argonom, kao i činjenica da se pri katodnom raspršivanju visokoomskih materijala na meti nagomilava pozitivno naelektrisanje i ceo proces se završava u izuzetno kratkom vremenu. Ovo dovodi do čestog odsustva homogenosti filmova, koja je jedna od ključnih osobina za ispitivanja i aplikaciju. Iz tog razloga se za dobijanje visokoomskih materijala ovom metodom najčešće primenjuje periodična promena znaka naelektrisanja mete. Pri tzv. radiofrekventnom raspršivanju koriste se frekvencije od 10 MHz. Kod halkogenidnih materijala ova metoda se uspešno primenjuje za dobijanje halkogenidnih filmova složenih sastava, sa dobrom reproducibilnošću i tačnom stehiometrijom, odnosno onom koja odgovara stehiometriji polaznih komponenti [1].



Slika 2.3. Šema aparature za dobijanje tankih filmova metodom katodnog raspršivanja: 1-dovod gasa, 2-izlaz ka pumpi, 3-katoda, 4-meta, 5-anoda, 6-nataloženi sloj, 7-"tamni" katodni prostor, 8-oblast pozitivnog naelektrisanja

2.1.3. Tinjavo pražnjenje

Dobijanje filmova putem razlaganja određenih gasovitih materijala u tinjavom pražnjenju takođe pripada grupi metoda plazmohemije koje su našle primenu u industriji. Kao što je poznato, plazma je visokojonizovani gas čija se svojstva određuju različitom pokretljivošću jona i elektrona. U plazmi koja se dobija na račun netermičkog pobuđenja, temperatura elektrona može biti i za četiri reda veličine veća od temperature jona i neutralnih čestica.

Tinjavo pražnjenje nastaje u određenom zatvorenom prostoru ili cevi u struji gasa pri smanjenom pritisku (~10 Pa) ako se na elektrode priključi napon nekoliko stotina volti. Koncentracija elektrona i jona u gasnoj fazi pri tinjavom pražnjenju je ~ 10^{10} cm⁻³, a energija elektrona (1 - 10 eV) je 30 - 300 puta veća od srednje termičke energije jona i neutralnih molekula. Zbog velike pokretljivosti elektrona, većina hemijskih veza se raskida. Zahvaljujući ovoj činjenici, hemijske reakcije se dešavaju pri relativno niskim temperaturama.

Na slici 2.4 je prikazana šema uređaja u kojima tinjavo pražnjenje nastaje na račun energije indukcionog kalema ili na račun rezervne energije kondenzatora. Najčešće rade u oblasti 10 - 20 W i u frekventnom intervalu 1 - 100 MHz [5, 72].

Struktura i svojstva nataloženih filmova zavisi od mnogih parametara: temperature podloge, prečnika cevi za gasno pražnjenje, relativnog položaja podloge i indukcionog kalema (ili obloga kondenzatora).



Slika 2.4. Taloženje tankih filmova putem razlaganja odgovarajućeg gasa ili gasovite smese (na primer, SiH₄) u tinjavom pražnjenju koje nastaje u polju induktivnog kalema (a) ili kondenzatora (b) 1-induktivni kalem 2-termoregulisan držač podloge

Glavna prednost ove metode je isparavanje celokupnog polaznog materijala, bez ostatka i velika brzina naparavanja. Direktan snop pare, na osnovu kojeg se ocenjuje brzina naparavanja, karakterišu brzine čestica od 20 km/s [1].

2.1.4. Hemijsko taloženje iz gasovite faze

U metodi hemijskog taloženja iz gasovite faze koristi se spontana interakcija između različitih gasova ili reakcija gasovitih molekula sa čvrstom površinom (na primer, na zidovima suda ili na podlozi).

2.2. Preparacija Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x} uzoraka tankih filmova

Tanki halkogenidnih amorfnih filmovi tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ za x=0, 1, 5, 10, 15, 20 i 25 at% dobijeni su metodom termičkog naparavanja u vakuumu na staklene supstrate iz prethodno sintetisanih balk uzoraka.

Proces sinteze stakala ove serije vršen je u režimu kaskadnog zagrevanja elementarnih komponenti visoke čistoće (99,998%), a za hlađenje je primenjen metod kaljenja na vazduhu. Detaljni temperatursko vremenski dijagram dat je u referenci [73]. Balk uzorci su sprašeni i termičkim naparavanjem u vakuumu preparirani su uzorci u formi tankih filmova.

Poznato je da je jedan od osnovnih problema dobijanja homogenih filmova, posebno metodom termičkog naparavanja iz staklastih uzoraka sistema M-As-Se-I taj što se pri relativno visokoj temperaturi isparavanja (200-330 °C) u isparivaču akumuliraju "teško leteće" čestice halkogenida metala. Pri povećanju temperature do 430-600 °C materijal se, zbog sublimacije Se i I, rasprskava i izbacuje iz otvorenih tiglova kakvi se obično koriste u termičkim isparivačima [63]. Da bi se prevazišli navedeni nedostaci, ispitivani filmovi su preparirani pomoću specijalno konstruisanog cevastog kvazizatvorenog isparivača, čija je šema data na slici 2.5 [63]. Ovakav isparivač omogućuje da se izvede brzi postupak isparavanja u širokom temperaturskom intervalu (330-730 °C). Birajući presek dovoda para može se kontrolisati brzina naparavanja koja kod ovog tipa isparivača slabo zavisi od temperature [74, 75].

Kondenzacija je ostvarivana na očišćene staklene podloge, koje su održavane na sobnoj temperaturi (tzv. hladne podloge). Stakleni supstrati koji su korišćeni su standardna mikroskopska stakla. Debljina filmova je kontrolisana u procesu naparavanja optičkom interferometrijskom metodom upotrebom laserskog snopa.



Slika 2.5. Šema cevastog kvazizatvorenog isparivača: 1- tanki Ti lim (grejač), 2- termički izolator (kvarc), 3- stezaljka, 4- konus za zaptivanje [63]



Slika 2.6. Film tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ sa x=25 at%

Nakon preparacije, uzorci su parani dijamamtskim sekačem i lomljeni na manje uzorke kako bi se mogle primenjivati različite tehnike ispitivanja na sveže prepariranim uzorcima. Trag dijamantskog sekača se lako može zapaziti sa slike 2.6. U isto vreme, imajući u vidu sve nesavršenosti tehnika naparavanja tankih filmova o kojima je prethodno bilo reči, ovo je obezbedilo da se izbegnu promene karakteristika uzorka jednog sastava koje bi bile posledica različitih uslova naparavanja.

3. MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE TANKIH FILMOVA TIPA $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

3.1. Rendgenska difrakcija -XRD

Dobijanje amorfnih tankih filmova halkogenida povezano je sa nizom teškoća u smislu uniformnosti dobijenih tankih slojeva, pravilnosti površine, kao i očuvanje sastava polaznih komponenata od kojih su uzorci tankih filmova preparirani. Niz različitih tehnika je razvijen za preparaciju kako bi se prevazišli nedostaci pojedinih sa aspekta kvaliteta filmova [76, 77, 78, 79]. Budući da nijedna tehnika preparacije ne može da istovremeno pozitivno utiče na sve karakteristike dobijenih filmova, u zavisnosti od pojedinačnog kvaliteta koji je primaran za odabranu aplikaciju, bira se i najpogodnija tehnika preparacije.

Pored pažljivog odabira tehnike preparacije, kod uzoraka u formi tankih filmova, još uvek se praktikuje provera kvaliteta svakog dobijenog uzorka. Osnovna karakteristika koja se provereva jeste amorfni karakter. Očuvanje amorfnog karaktera pri vakuumskom naparavanju postiže se hlađenjem podloge pri samom procesu, a provere amorfnog karaktera najčešće se vrši metodama XRD-difrakcijom X- zraka (*X-ray diffraction (eng.)*) i polarizacionom mikroskopijom.

Difrakcija X-zraka se uobičajeno koristi kao tehnika za ispitivanje kristalnih supstanci, ako i kao kontrolna metoda za potvrdu amorfnog karaktera. Na slici 3.1 dat je šematski prikaz difraktometra. Metoda se bazira na difrakciji X-zraka na kristalografskim ravnima, u skladu sa Bragovim zakonom difrakcije. Preko jonizacije koju izazivaju fotoni rasejanih X-zraka, a za čiju detekciju se koristi scintilacioni brojač, moguće je direktno precizno merenje intenziteta. Koliminisan inicijalni snop X-zraka je monohromatizovan posebnim apsorpcionim filtrima ili monokristalnim monohromatorima. Sistemom pukotina snop se kolimiše ka uzorku u obliku pločice koja se nalazi na specijalnom nosaču. Nosač može da se različitim brzinama obrće oko ose normalne na pravac upadnog snopa. Scintilacioni brojač se sinhrono kreće sa obrtanjem uzorka uz uslov da je njegova uglovna brzina dvostruko veća [80]. Amorfnost uzoraka tankih filmova koji su ispitivani u okviru ove teze, proverena je metodom difrakcije rendgenskog zračenja, uz pomoć SIEMENS D-5000 difraktometra, čiji je izgled dat na slici 3.2.



Slika 3.1. Šematski prikaz difraktometra



Slika 3.2. SIEMENS D-5000 difraktometar [81]

3.2. Difraktogrami amorfnih tankih filmova tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}



Na slici 3.3. je dat difraktogram tri uzorka tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ za x= 0, 15 i 25 at%.

Slika 3.3 Difrakcija X-zraka na uzorcima tankih amorfnih filmova sa 1) x=0 at%, 2) x=15 at% i 3) x=25 at% bakra u sastavu

Odsustvo jasno definisanih maksimima na difraktogramu sva tri uzorka svedoči o amorfnom karakteru ispitivanih uzoraka tankih filmova.

3.3. Mikroskopija atomskih sila-AFM

Kao što je rečeno u poglavlju 2, jedan od najvažnijih kvaliteta tankih filmova je uniformnost debljine, kao i odsustvo površinskih neparavilnosti. U svrhu provere ovih parametara najčešće se koriste različite mikroskopske metode [82, 83]. Uzorci tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ ispitivani su metodom AFM (*eng. Atomic Force Microscopy*) radi utvrđivanja uniformnosti debljine i procene kvaliteta površine.

AFM je jedna od najčešće korišćenih metoda za analizu površine. Metoda se bazira na interakciji minijaturnog senzora sa površinom, odnosno na detekciji sila interakcije između specijalnog vrha i ispitivanog uzorka. Na slici 3.4 dat je šematski prikaz AFM uređaja. Piezoelektrična cev kao nosač služi za pomeranje uzorka ispod vrha senzora.



Slika 3.4. Šematski prikaz AFM uređaja [84]

Formiranje slike kod AMF može se izvršiti snimanjem jedne ili više karakteristika reflektovanog laserskog snopa, kao što su pomeraj, torzija, ili amplituda vibracija u svakoj tački uzorka. Uz pomoć sistema za kontrolu pomeranja piezo cevi po z osi moguće je kontrolisati rastojanje između vrha i uzorka i na taj način, ukoliko je za ispitivanje potrebno, održavati konstantnim neki od parametara u toku skeniranja.

Na slici 3.5 date su SEM slike nekih nosača i vrhova koji se koriste kod AFM metode, a u tabeli 3.1 tipične karakteristike.

oblik nosača	četvorougaon ili trouglast	
visina	50-250 μm	
mehanička čvrstoća	0.01-100 N/m	
rezonantna frekvencija	10-500 kHz	
radijus krivine vrha	2-50 nm	
oblik vrha	koničan ili piramidalan	

Tabela 3.1. Tipične karakteristike vrha za AFM metodu [84]

Rezolucija metode značajno zavisi od radijusa krivine vrha, pa se u cilju dobijanja kvalitetnih rezultata mora raspolagati nosačima i vrhovima minijaturnih dimenzija. Za izradu se koriste procesi mikroproizvodnje, koji su razvijeni za potrebe mikroelektronike, pa se i kao materijal najčešće koristi silicijum, ali se u zavisnosti od potreba eksperimenta na vrh nosača može nanositi i reflektujući ili elektroprovodni sloj, ili se npr. mogu koristiti dijamantski vrhovi za AFM eksperimente sa nanoindentacijom [84].



Slika 3.5. SEM slike različitih nosača i vrhova za AFM metodu [84]

3.4. AFM amorfnih tankih filmova tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}

Na slici 3.6 prikazan je AFM uzorka bez bakra. Može se zapaziti da je tretirani film uniformne debljine sa neznatnim varijacijama iste. Površinske nepravilnosti su vidljive, ali pojedinačno imaju dijametre od svega 0,2 µm. Visina nepravilnosti ne prevazilazi 14 nm. Kako će se pokazati u narednim poglavljima, debljine ispitivanih filmova bez bakra su oko 250 nm, tako da se radi o vrlo tankim uzorcima, ali čak i ako se ta činjenica uzima u obzir, maksimalne visine nepravilnosti na uzorku sa 0 at% Cu čine svega 5,5% od ukupne debljine filma. Uzorak sa 0 at% Cu se može oceniti kao uniforman sa zanemarljivo malim površinskim nepravilnostima i kao takav vrlo je kvalitetan sa aspekta morfoloških karakteristika.

Uniformnost površine uslovljava i paralelnost envelopa transparentnog spektara, koje se koriste pri izračunavanju optičkih parametara tankih filmovima. U poglavlju koje opisuje optičke karakteristike ispitivanih uzoraka, biće pokazano da, očekivano, paralelnost envelopa za uzorak sa 0 at% potvrđuju uniformnost debljine.

Na slici 3.7 prikazan je AFM uzorka sa 15 at% Cu. Na osnovu ovog snimka može se zaključiti da uzorak ima jasno vidljivu površinsku nepravilnost, sa klasterima veličine do 0,5 μm. Nepravilnosti su izuzetno izražene i njihova visina iznosi i do 100 nm. Budući da se izračunavanje debljine i drugih parametara na osnovu transparentnog spektra može izvesti samo u slučaju uniformne debljine tankog filma, ili u slučaju klinastog oblika, odnosno linearne varijacije debljine filma po površini supstrata, ovakvom tehnikom vizualizacije je jasno utvrđeno da se na uzorak sa 15 at% Cu neće moći primeniti izračunavanje parametara na osnovu merenja transparencije. Ukoliko se pretpostavi da je osnovna debljina filma bila reda veličine kao i kod ostalih sastava, što je opravdano budući da su svi uzorci preparirani pod približno istim uslovima, može se proceniti da uočene nepravilnosti imaju visinu od čak 50% osnovne debljine. Može se dakle, dati jasna kvalitativna ocena da je uzorak sa 15 at% Cu u sastavu loših morfoloških karakteristika. Otuda sledi da se na bazi rezultata dobijenih sa izabranog komada filma pomenutog sastava može zaključiti da on nije pogodan za izračunavanja relevantnih parametara na osnovu metode envelopa transparentnih spektara, kao i za potencijalne aplikacije. U svakom slučaju, za ocenu kvaliteta filma sa 15 at% Cu neophodno bi bilo sprovesti dodatna ispitivanja na novim uzorcima.

AFM uzorka sa 25 at% Cu u sastavu prikazan je na slici 3.8. Specifičnost površine ovog uzorka ogleda se u postojanju površinskih nepravilnosti, ali takvih da su one manjih dijametara od uzorka sa 15 at% Cu, a većih od uzorka sa 0 at% Cu i iznose oko 0,25 μm. Kada je u pitanju visina ovih nepravilnosti, koja se kreće do 40 nm, odnos je isti kao i kod površine, odnosno nepravilnosti ovog uzorka su niže od uzorka sa 15 at% Cu, a više od uzorka sa 0 at% Cu. Međutim, kako će u poglavlju optičkih karakteristika biti pokazano, uzorak sa 25% Cu ima znatno veću debljinu od svih ostalih iz serije i ona iznosi 928 nm. To znači da je visina nepravilnost procentualno oko 4% osnovne debljine, te je u relativnom smislu uzorak sa 25 at% Cu bolje uniformnosti debljine i od uzorka sa 0 at% Cu. Pored toga, kvalitet sa aspekta mogućnosti daljih ispitivanja, a u vezi sa površinskim nepravilnostima, jeste i što su one lokalizovane na ograničenoj površini ispitivanog uzorka, te se pogodnim izborom tačke na površini optička merenja mogu vršiti na delu tankog filma visoke uniformnosti debljine.


Slika 3.6. AFM uzorka tankog $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ filma za x=0 at% Cu



Slika 3.7. AFM uzorka tankog $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ filma za x=15 at% Cu



Slika 3.8. AFM uzorka tankog $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ filma za x=25 at% Cu

4. MEHANIČKE KARAKTERISTIKE TANKIH AMORFNIH FILMOVA TIPA $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

4.1. Mehanička svojstva materijala

Primena halkogenidnih stakala, kako u balk formi tako i u formi tankih filmova, umnogome je ograničena njihovom relativno slabom mehaničkom otpornošću i visokom krtošću. Iako se pokazalo da unutrašnja čvrstoća ovog tipa materijala može biti vrlo velika, istovremeno je utvrđeno da površinska oštećenja često i za nekoliko redova veličine redukuju njihovu realnu čvrstoću u odnosu na teorijski određenu vrednost [85]. Ove činjenice upućuju na izuzetnu važnost eksperimentalnih ispitivanja mehaničkih svojstava halkogenidnih stakala, posebno prilikom procene njihovog kvaliteta za praktičnu primenu.

Mehanička svojstva, pre svega tvrdoća, krtost, čvrstoća (mehanička otpornost), žilavost loma, ali i elastičnost i unutrašnje trenje su od izuzetne važnosti pri karakterizaciji određenog materijala.

Kad neko opterećenje (spoljašnja sila) deluje na čvrsto telo, pod njegovim dejstvom molekuli čvrstog tela se pomeraju iz svojih ravnotežnih položaja, čemu se suprotstavljaju međumolekulske sile koje teže da molekule vrate u ravnotežne položaje. Ovo, tzv. napregnuto stanje se makroskopski karakteriše naponom koji ima dimenziju sile po jedinici površine.

U laboratorijskim ispitivanjima materijal se može opterećivati na različite načine i tako, shodno vrsti opterećenja, odredivati čvrstoca pri istezanju, sabijanju, smicanju, uvrtanju, ili savijanju. Čvrstoća materijala se određuje tako što se tokom naprezanja posmatra međusobna zavisnost napona naprezanja i jedinične deformacije. Napon i deformacija su pogodnije veličine od sile i apsolutne deformacije, jer se ne odnose na jediničnu površinu i dimenziju te nisu vezane za oblik i dimenziju tela.

Napon σ predstavlja silu po jedinici površine fiktivnog preseka tela. Pri velikim deformacijama, kada se površina preseka znatno menja, treba razlikovati nominalni napon (silu po jedinici početne površine) od stvarnog napona (silu po jedinici stvarne, povećane, ili smanjene

površine preseka). Uobičajeno je da se pod naponom smatra nominalni napon, jer se on lakše određuje i ima više praktičnog smisla.

Napon se izračunava za svaku vrstu naprezanja i oblik uzorka, a u izrazu za njegovo izračunavanje figurišu sila kojom se deluje na uzorak i dimenzije uzorka.

Deformacija ε, takođe se izračunava posebno za svaku vrstu naprezanja, ali u izrazu za njeno izračunavanje ne figuriše sila, već samo promene dimenzija i prvobitne dimenzije uzorka.

Na primer, pri sabijanju ili istezanju cilindričnog uzorka duž njegove podužne ose, deformacija se definiše izrazom:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \tag{4.1}$$

gde je ΔL promena dužine, a L prvobitna dužina uzorka.

Jedinična deformacija definiše se kao odnos apsolutne deformacije i početne dimenzije tela duž koje se vrši deformacija. Jedinična deformacija je, dakle, neimenovan broj i najčešće se izražava u procentima.

Zavisnost između napona i deformacije je najočiglednija kada se prikaže grafički. Primer dijagrama zavisnosti napona i deformacije dat je na slici 4.1 [86].



Slika 4.1. Korelacija napona i deformacije

Pravolinijski deo krive, od tačke *0* do tačke *a*, je oblast važenja Hukovog zakona u kojoj između napona i deformacije postoji linearna zavisnost. Tačka *a* označava *granicu*

proporcionalnosti. Opseg elastičnih deformacija je nešto veći od opsega u kome postoji srazmernost između napona i deformacije. *Granicu elastičnosti* označava tačka *b*.

Deformacije iza tačke *b* više nisu elastične, što znači da po prestanku dejstava spoljašnje sile telo ne uspeva da se vrati u prvobitan oblik. Olakšano deformisanje tela, koje počinje da se uočava još od tačke *b*, postaje izrazito u tački *c-granici razvlačenja*. Tačka *d* odgovara vrednosti u kojoj dolazi do kidanja materijala i to je *granica otpornosti materijala*. Najveći napon koji je materijal mogao da izdrži naziva se *čvrstoća materijala*.

Uobičajeno je da se *elastične osobine* materijala opisuju sa tri modula elastičnost: Jangovim modulom - E, modulom smicanja - G, modulom stišljivosti - B i Poasonovim koeficijentom - ν . Uzimajući u obzir da su uvek samo dve konstante nezavisne, najčešće se kao karakteristike stakla prikazuju Jangov modul elastičnosti i Poasonov koeficijent.

Jangovim modulom elastičnosti definiše se odnos napona i deformacije u oblasti njihove proporcionalnosti:

$$E = \frac{\nu}{\varepsilon} \tag{4.2}$$

Modul smicanja G uspostavlja vezu između tangencijalne sile primenjene po jedinici površine tela i ugla smicanja (uvrtanja, uvijanja). Pomenuti parametri su međusobno povezani sledećim relacijama [5]:

$$E = 2G(1+\nu) \implies G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

$$(4.3)$$

U jednačinama 4.2 i 4.3 figuriše Poasonov koeficijent. Uobičajeno je da se kao model razmatra ponašanje metalne šipke te se u tom slučaju Poasonov koeficijent definiše kao količnik relativne deformacije suženja šipke i njenog relativnog izduženja pri delovanju normalne sile na nju:

$$v = \frac{\Delta d \,/\, d}{\Delta \ell \,/\, \ell} \tag{4.4}$$

Koeficijent stišljivosti *B* je takođe povezan sa gore pomenutim veličinama preko relacije [5]:

$$B = \frac{3(1-\nu)}{E} \qquad \Longrightarrow \qquad B = \frac{3(1-\nu)}{2G(1+\nu)} \tag{4.5}$$

Koeficijent viskoznosti η je mehanička karakteristika materijala i vezana je sa trenutnim modulom smicanja *G* i vremenom relaksacije τ preko Maksvelove jednačine:

$$\eta = G \cdot \tau \tag{4.6}$$

Na taj način, vreme relaksacije i viskoznost određuju brzinu prostiranja različitih procesa. Trenutni moduo smicanja se neznatno menja sa temperaturom pa se može smatrati da se pri promeni viskoznosti vreme relaksacije povećava ili smanjuje na isti način.

U tabeli 4.1 date su vrednosti koeficijenta viskoznosti nekih odabranih supstanci.

Tabela 4.1. Koeficijent viskoznosti nekih supstanci pri temperaturi topljenja

supstanca	Na	Fe	H ₂ O	Al ₂ O ₃	As_2S_3	As ₂ Se ₃	As ₂ Te ₃
T [⁰ C]	98	1535	0	2050	310	370	381
η [Pa s]	0,1	0,7	0,2	6	$\sim 5 \times 10^4$	$\sim 5 \times 10^3$	$\sim 10^{3}$

Temperaturnu zavisnost viskoziteta, kod standardnih tečnosti opisuje klasična Areniusova jednačina [87]:

$$\eta = \eta_0 \; e^{\frac{E_{\eta}}{RT}} \tag{4.7}$$

gde je E_{η} - energija aktivacije viskoznog toka, η_0 - konstanta. T - apsolutna temperatura, R - univerzalna gasna konstanta.

Međutim, ovaj izraz važi samo za nedisocirane tečnosti koje karakterišu neusmerene hemijske veze i čija se struktura ne menja sa vremenom. Za visoko viskozne tečnosti ova jednačina je tačna samo u vrlo uskom temperaturnom intervalu. Pošto se struktura kod realnih rastopa menja sa temperaturom, neophodno je definisati drugačije oblike funkcije $\eta = f(T)$.

U širem temperaturnom intervalu viskoznost tečnosti koje formiraju stakla može se opisati jednačinom Kornelisena [88]:

$$\eta = \eta_0 \, e^{\frac{B}{T^n}} \tag{4.8}$$

gde je n > 2. Konstante η_0 , *B* i *n* se određuju eksperimentalno za dati rastop.

Za mnoge neorganske supstance u određenom temperaturnom intervalu iznad tačke omekšavanja važi empirijska Vilijems-Lendel-Ferijeva jednačina [89]:

$$\ln\left(\frac{\eta}{\eta_g}\right) = -\frac{a_1(T - T_g)}{T - T_g + a_2}$$
(4.9)

gde su a_1 i a_2 konstante, a η_g je viskoznost na temperaturi omekšavanja T_g .

Plastičnost materijala određena je njihovom neelastičnom (nereverzibilnom, trajnom) deformacijom. Što je trajna deformacija veća, to je materijal plastičniji.

Izrazitu plastičnost moraju imati vlačni i kovni materijali-vlačni pri istezanju, a kovni pri sabijanju.

Čvrstoća je, kao što je već rečeno, određena najvećima naponom koji materijal može da izdrži, pre nego što dođe do njegovog kidanja.

Jačina je određena energijom po jedinici zapremine koju materijal može da primi pre nego što podlegne lomu. Meri se tako što se izračuna površina ispod krive dijagrama $\sigma = f(\varepsilon)$.

Pri naglom delovanju sile, odnosno pri brzom povećanju napona, usled velikog pomeranja pojedinih molekula koji su naglo dobili energiju, u materijalu nastaju mikronaprsline koje mogu dovesti do loma materijala ukoliko materijal nema dovoljnu jačinu, odnosno ako nema sposobnost da za dovoljno kratko vreme apsorbuje veliku količinu energije i tako zaustavi napredovanje mikronaprslina.

Jedna od manje poznatih mehaničkih karakteristika je *rezilijentnost*. Ona je određena energijom po jedinici zapremine koju materijal može da primi pre no što počne plastično da se deformiše. Meri se, slično jačini, površinom, ali samo ispod pravolinijskog dela krive $\sigma = f(\varepsilon)$ koji je karakterističan za elastične deformacije. Rezilijentnost se jednostavmo može izračunati prema izrazu [90]:

$$R = \frac{1}{2}\sigma_p \varepsilon_p \tag{4.10}$$

gde je σ_p -napon na granici proporcionalnosti, a ε_p -deformacija na granici proporcionalnosti

Dovodeći u vezu deformaciju ε_p sa modulom elastičnosti, za rezilijentnost se može napisati:

$$R = \frac{1}{2} \frac{\sigma_p^2}{E} \tag{4.11}$$

Kao poseban tip mehaničke otpornosti materijala izdvaja se *tvrdoća*, tj. stepen otpora materijala spoljnom mehaničkom dejstvu, a kao posebna vrsta tvrdoće, izdvaja se *mikrotvrdoća*. Mikrotvrdoća se kvantitativno procenjuje preko veličine mikrootiska koji utiskivač ostavlja u materijalu i izračunava se kao količnik primenjene sile opterećenja na utiskivač i površine realizovanog otiska. Njena vrednost zavisi kako od prirode materijala i izabrane merne metode,

tako i od uslova izvođenja eksperimenta (to su, pre svega, opterećenje na utiskivač (indentor), odnosno radno telo, pripremljenost površine uzorka, vreme i brzina utiskivanja utiskivača, radna temperatura).

Uobičajeno je da se ovaj parametar određuje iz traga koji pri utiskivanju u materijal ostavlja dijamantska piramida ili kuglica.

Vrlo često se istovremeno sa mikrotvrdoćom određuje i *mikrokrtost* koju karakteriše najmanje opterećenje na utiskivač pri kome se javljaju prve pukotine oko otiska. To znači da ukoliko je manja mikrokrtost utoliko je potrebno veće opterećenje koje izaziva naprsline.

4.2. Mehanička svojstva tankih filmova

Mehaničke osobine tankih filmova prepariranih na supstratima razlikuju se od osobina balk materijala istog sastava, prvenstveno zbog jedinstvene mikrostrukture i gustine, velikog odnosa površina-zapremina, redukovane debljine i ograničenja uzrokovanih postojanjem supstrata. Poznavanje procesa koji utiču na mehaničke osobine je veoma značajno za veliki broj naučnih i tehnoloških primena. Pored toga, za praktičnu primenu, garancija mehaničke stabilnosti u periodu korišćenja je jedna od ključnih osobina. Kvalitet sa aspekta mehaničkih osobina tankih filmova može se postići kontrolom određenih parametara u toku procesa preparacije filma, ali samo ukoliko postoji dobro poznavanje porekla i zavisnosti mehaničkih osobina od uslova deponovanja [91, 92].

Sledeće mehaničke osobine se smatraju značajnim za materijale u formi tankog filma:

- napon
- tvrdoća
- modul elastičnosti
- površinska adheziona jačina
- žilavost loma

Mehanička i strukturna svojstva amorfnih filmova zavise od sastava polaznog stakla i uslova depozicije, ali u velikoj meri zavise i od osobina supstrata kao što su hemijski sastav i površinske nepravilnosti. Iz tog razloga je za ispitivanje mehaničkih svojstava tankih filmova neophodno ista vršiti direktno na filmovima koji su već deponovani baš na one supstrate koji su i predviđeni kao podloga za neku specifičnu primenu [92].

4.2.1. Ispitivanje napona kod filmova

Napon filma može nastati u procesu depozicije kao rezultat različitih koeficijenata termičkog širenja filma i supstrata, kao rezidualno unutrašnje termičko naprezanje, ili je posledica strukturne krutosti. Visoke vrednosti napona kod filmova mogu imati veliki broj negativnih posledica sa aspekta mehaničkog kvaliteta filma, kao što je, na primer, iskrivljivanje sistema film+supstrat, ljuštenje filma, pojava pukotina i sl. [93, 94].



Slika 4.2. Zavisnost napona od sastava tankog filma iz sistema $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(SnTe)_z$ [93]

Kao ilustracija značaja ove mehaničke osobine filmova, na slici 4.2 prikazana je zavisnost napona od sastava za tanke filmove iz sistema $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(SnTe)_z$, gde faktor *m* na apscisi predstavlja odnos dat izrazom m = x/(x+z).

4.2.2. Ispitivanje tvrdoće

Tehnika koja se najčešće primenjuje za merenje tvrdoće i elastičnosti tankih filmova na supstratima su mikro i nano metode utiskivanja [92, 95, 96, 97] Neophodno je da je utiskivač za ispitivanje tvrdoće izrađen od naročito tvrdog materijala, definisanog oblika, kao i da je utiskivanje izvršeno pod dejstvom određene sile i u tačno propisanim uslovima.

4.2.2.1. Metode utiskivanja

Prema načinu delovanja sile metode određivanja tvrdoće se dele na statičke i dinamičke. Kod statičkih metoda sila kojom se utiskuje indentor ravnomerno raste, dok se kod dinamičkih metoda sila svodi na udar ili elastični odskok utiskivača sa površine ispitivanog materijala.

Za određivanje tvrdoće površina materijala treba da je fino izbrušena. Ova obrada površine mora biti izvedena tako da ne dođe do pregrevanja ili deformacija koje bi izazvale promene u strukturi površinskog sloja. Postoji više metoda utiskivanja, koje se međusobno razlikuju po iznosu sila koje se na indentor primenjuju, kao i obliku indetora i materijalu od koga je napravljen.

Rokvelova metoda za ispitivanje tvrdoće materijala je najčešće primenjivana metoda, budući da je u najvećem broju slučajeva lakše primenljiva i tačnija od ostalih. Kao utiskivač, koristi se čelična kuglica ili dijamantski konus. Ako se koristi čelična kuglica, ona ima obično prečnik 1/16[°]. Dijamantski utiskivač ima oblik konusa sa uglom na vrhu od $120^\circ \pm 0.5^\circ$ i završava se sferom poluprečnika 0,2 mm [90].



Slika 4.3. Merenje tvrdoće po Rokvelu: A. Dubina utiskivaja nakon primene predopterećenja, B. Položaj utiskivača nakon dejstva glavnog opterećenja, C. Konačan položaj utiskivača nakon elastične relaksacije materijala, D. Položaj na kojem se vrši merenje

Princip Rokvelove metode merenja tvrdoće jeste merenje dubine prodiranja utiskivača, pod dejstvom preliminarnog i glavnog opterećenja (Slika 4.3).

Kod *Brinelove metode* za ispitivanje tvrdoće kao utiskivač se koristi čelična kuglica dijametra *D*, na koju se u određenom vremenu primenjuje prethodno definisana sila. Prečnik kuglice je standardan i on može biti 10 mm, 5 mm ili 2,5 mm, a u izuzetnim slučajevima 2mm ili 1mm. Veličina koja se meri radi izračunavanja tvrdoće po Brinelu, jeste prečnik kruga otiska. Šematski prikaz merenja tvrdoće po Brinelu, data je na slici 4.4.



Slika 4.4. Šema Brinelove metode za ispitivanje tvrdoće

Jednačina po kojoj se izračunava tvrdoća po Brinelu je:

$$H_{B} = \frac{F}{S} = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^{2} - d^{2}})}$$
(4.12)

gde je D-dijametar utiskivača, d-dijametar otiska u mm, F-sila kojom se utiskuje kuglica, H_B -tvrdoća po Brinelu.



Slika 4.5. Vikersova metoda određivanja tvrdoće

Vikersova metoda određivanja mikrotvrdoće podrazumeva primenu vrlo male sile opterećenja, pa je vrlo pogodna za merenje tvrdoće malih uzoraka, tankih slojeva, čak i za merenje tvrdoće pojedinačnih zrna u polikristalnom uzorku. Kada se radi o ovako malim silama, ova metoda se zove mikro-Vikers.

Kao utiskivač upotrebljava se dijamantski vrh u obliku pravilne četvorostrane piramide, kod koje naspramne strane zaklapaju ugao od 136. (slika 4.5). Vikersova metoda definiše tvrdoću, kao odnos između upotrebljene sile za utiskivanje i površine otiska. Geometrijski površina otiska predstavlja omotač pravilne četvorostrane piramide:

$$H_{V} = \frac{F}{S} = \frac{F}{\frac{d^{2}}{2\cos 22^{0}}} = \frac{1,854F}{d^{2}}$$
(4.13)

gde je F-primenjena sila, S- površina otiska, d- srednja vrednost za dijagonalu otiska

Aparati za merenje tvrdoće po Vikersu obično se sastoje od sistema sa dijamantskim vrhom koji obezbeđuje pravilno utiskivanje uređaja za proizvođenje sile i optičkog sistema kojim se može posmatrati površina i meriti dijagonala otiska.

Knopova metoda za određivanje tvrdoće koristi kao utiskivač dijamantski utiskivač u obliku piramide, koja ostavlja otisak, čiji je odnos između dijagonala oko 7:1 (slika 4.6.). Dubina otiska je oko 1/30 njegove veličine.



Slika 4.6. Izgled Knopovog utiskivača za određivanje tvrdoće

Merenje tvrdoće po Knopu određuje se merenjem duže dijagonale otiska i izračunava se kao količnik sile primenjene na utiskivač i površine otiska, kao i kod Vikersove metode:

$$KHN = \frac{F}{S} = \frac{F}{CL^2}$$
(4.14)

gde je F - primenjena sila, S- površina otiska, L - dužina duže dijagonale otiska, C = 0,07028 - konstanta utiskivača (veza između površine otiska i dužine duže dijagonale).

Ako se uporede otisci koji se dobijaju upotrebom Knopovog i Vikersovog piramidalnog utiskivača može se uočiti sledeće:

- Vikersov utiskivač prodire oko dva puta dublje od Knopovog
- Dijagonala Vikersovog otiska je oko 1/3 dužine duže dijagonale Knopovog otiska
- Vikersov test je bolji za ispitivanje malih kružnih površina
- Knopov test je bolji za ispitivanje malih izduženih površina
- Knopov test je bolji za ispitivanje veoma tvrdih krtih materijala i veoma tankih slojeva

4.2.2.2. Instrumentalizovano merenje utiskivanja-IIT

Instrumentalizovano merenje utiskivanja (*Instrumented Indentation Testing*-IIT), poznato i kao kontinualno merenje utiskivanja ili nano metoda za merenje tvrdoće, je relativno nova metoda mehaničkog testiranja, koja je proširila mogućnosti tradicionalnog merenja tvrdoće materijala. Razvoj ove metode bio je uzrokovan zahtevima tehnologije, kao što su mikroelektronika i industija materijala za magnetno pamćenje, kao i potrebom za preciznim podacima o mehaničkim osobinama materijala na mikronskom i submikronskom nivou. Iako je IIT metoda razvijena radi ispitivanja mikro-karakteristika, ona se vrlo uspešno može primenjivati i na makroskopskom nivou.

Ova tehnika je najznačajnija za određivanje mehaničkih karakteristika materijala kod kojih je, zbog specifičnosti njihove forme, nemoguće doći do podataka o željenim parametrima korišćenjem konvencionalnih metoda. Nakon oko 20 godina razvoja IIT je postala dominantna tehnika za ispitivanje osobina tankih filmova i slojeva. Keramike i drugi materijali visoke tvrdoće, takođe se često ispituju IIT metodom [98, 99, 100].

Instrumentalizovano merenje utiskivanja omogućava merenje dubine prodiranja utiskivača h pod uticajem primenjene sile F u toku čitavog ciklusa testiranja i na taj način merenje i plastične i elastične deformacije materijala koji se testira.



Slika 4.7. Tipična kriva zavisnosti primenjene sile i dubine otiska [101]

Na slici 4.7 [101] prikazana je tipična histerezisna kriva zavisnosti primenjenje sile i dubine utiskivanja. Na slici 4.8. prikazana je šema aparature za instrumentalizovano utiskivanje. Oprema za IIT sastoji se od tri osnovne komponente: od utiskivača specifične geometrije, obično pričvršćenim za čvrsti držač preko kojeg se prenosi sila, pobuđivača za primenu sile i senzora za merenje pomeraja utiskivača.

Radi kontinualne kontrole i monitoringa opterećenja i položaja utiskivača metoda primenjuje instrumentaciju visoke rezolucije. U zavisnosti od specifičnosti svakog pojedinačnog sistema za ispitivanje, mogu se primenjivati opterećenja od svega 1nN i meriti pomeranja utiskivača od svega 0,1nm (1 Å).

Prednosti IIT metode su brojne; zavisnost pomeranja utiskivača od opterećenja sadrži u sebi niz korisnih informacija iz kojih se mogu proračunati mnogi mehanički parametri ispitivanog materijala, tako da je metoda pogodna za određivanje velikog broja istih. Ova tehnika se tako, primenjuje za određivanje tvrdoće, modula elastičnosti, kao i za procenu žilavosti loma krtih materijala. Zapravo, gotovo svaki mehanički parametar materijala može se meriti ovom metodom, ili bar može biti proverena ili procenjena njegova vrednost.



Slika 4.8. Šema aparature za instrumentalizovano utiskivanje

Još jedna veoma važna prednost IIT rezultata jeste što se dobijeni podaci mogu koristiti za dobijanje mehaničkih osobina ispitivanih materijala bez direktnog snimanja slike samog otiska u materijalu. Ovo ovogućava merenje mehaničkih osobina materijala na submikronskom nivou. Upotrebom preciznih tehnika, IIT-om je moguće dobiti mehanička svojstva materijala pomoću otisaka dubine od svega nekoliko nanometara.

Trenutno se na tržištu mogu pronaći nekoliko sistema za IIT na mikroskopskom nivou. Ovi sistemi se primarno razlikuju prema načinu na koji se sila primenjuje na utiskivač i po načinu na koji se meri pomeraj utiskivača. Male sile se najćešće generišu na neki od sledećih načina:

- elektromagnetno, pomoću kalema i odgovarajućih magnetnih dodataka
- elektrostatički, pomoću kondenzatora sa fiksiranim ili pokretnim pločama
- piezoelektrično

Pomeraji utiskivača se mere na različite načine, kao što je pomoću kapacitivnih senzora, linearno promenljivih diferencijalnih transformatora (LVDT) i laserskih interferometara. Opsezi i rezolucije instrumenata su različiti i zavise od konkretnog instrumenta koji se primenjuje. Kada su utiskivači u pitanju, kod IIT-a se koristi niz različitih utiskivača, napravljenih od različitih materijala. Dijamant je materijal koji se najčešće primenjuje, budući da njegova visoka tvrdoća i modul elastičnosti minimiziraju uticaj samog utiskivača na merene pomeraje. Utiskivači se takođe proizvode od safira, čelika i drugih materijala niže tvrdoće, ali se njihov uticaj na dobijene rezultate mora uzeti u obzir.

Prema geometriji, vrste utiskivača koje se najčešće primenjuju su sledeće:

Piramidalni utiskivači. Najčešće primenjivani utiskivač je, već ranije pomenuti, Berkovićev utiskivač, koji se često koristi za ispitivanje mikrotvrdoće. Berkovićev utiskivač je pogodniji od Vikersovog, budući da ostavlja otisak svog oblika, čak i na vrlo malim razmerama. Četvorostrana piramida, kakav je Vikersov utiskivač ima efekat "isecanja" ivica, koji uzrokuje pojavu defekata reda veličine mikrona, tako da se i kod najboljih Vikersovih utiskivača geometrija otiska na malim razmerama razlikuje od otiska na većim razmerama. Budući da se IIT fokusira na mikro-testovima, upotreba Vikersovih utiskivača je ograničena, iako se oni mogu uspešno primenivati i kod ove tehnike na makro nivou.

Sferni utiskivači. Sferna kontaktna površina se razlikuje od oštrog kontakta Berkovićevog ili Vikersovog utiskivača prema načinu na koji se napon prenosi u materijalu za vreme utiskivanja. Kod sfernih utiskivača, napon na početku utiskivanja je veoma mali i uzrokuje pojavu samo elastičnih deformacija. Kako se utiskivač opterećuje i prodire kroz površinu, javlja se prelaz sa elastičnih na plastične deformacije. IIT sa sfernim utiskivačima se najbolje primenjuju sa utiskivačima velikih dijametara. Na mikro-nivou, upotreba sfernih utiskivača je ograničena problemom izrade visoko kvalitetnih sfera od materijala visoke tvrdoće.

Konični utiskivači. Kao i Berkovićev utiskivač, konus je oštra, simetrična geometrija. Konusni utiskivači su atraktivni jer kod njih ne postroji problem koncentracije napona na oštrim ivicama, koja se javlja kod piramidalnih utiskivača. Ipak, ova vrsta utskivača se koristi relativno retko. Osnovni razlog za nedovoljno čestu primenu jeste činjenica da je dosta teško napraviti konični dijamantski utiskivač sa oštrim vrhom, što ih čini nepodesne za IIT na mikro-nivou, a gde se IIT najčešće koristi. Ovaj problem se ne ispoljava kod većih razmera, gde se konični utiskivači mogu uspešnije i primenjivati.

Pored merenja dubine prodiranja utiskivača pod dejstvom primenjene sile mogu se izračunati, tzv. "*unloading contact compliance*" C (= 1/S) kao i kontaktna dubina utiskivanja h_c . Vrednost h_c zavisi od oblika utiskivača, kao i od reakcije materijala na utiskivanje.

Instrumentalizovano merenje omogućava određivanje krutosti kontakta i na taj način određivanje indentacionog modula E_{IT} , indentacione tvrdoće H_{IT} , kao i tvdoće po Martensu H_M (u literaturi poznatiju pod nazivom Univerzalna tvrdoća, H_U), za ispitivani materijal.

Indentacione tvrdoća H_{IT} računa se kao količnik sile utiskivanja i površine otiska pri kontaktu utiskivača sa ispitivanim materijalom pri maksimalnom opterećenju:

$$H_{IT} = \frac{F}{A(h_c)} \tag{4.15}$$

 $A(h_c)$ se može izračunati iz geometrije utiskivača i krutosti kontakta.

Kod mnogih materijala površina kontakta pod dejstvom umerenih sila, dobra je aproksimacija površine otiska u ispitivanom uzorku, kada se utiskivač ukloni sa površine. U takvim slučajevima, tvrdoća pri utiskivanju je veoma slična tvrdoći po Vikersu, sa tom razlikom što se površina otiska izračunava iz podataka o dubini prodiranja, umesto optičkih merenja i što Vikersova skala pretpostavlja savršenu geometriju, za razliku od instrumentalizovanog merenja koje koristi izmereni oblik utiskivača. U praksi, ovo rezultira divergiranjem dve skale sa porastom elastičnosti deformacije, tako da na granici elstičnosti, H_V postaje beskonačno, a H_{IT} predstavlja meru plastičnosti materijala.

Indentacioni moduo E_{IT} se izračunava iz nagiba krive deformacije pri rasterećenju, preko formule [102]:

$$E_{IT} = \left(1 - v_S^2\right) / \left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{A(h_c)}}{S} - \frac{(1 - v_i^2)}{E_i}\right\}$$
(4.16)

gde je v_s - Poasonov koeficijent uzorka, v_i - Poasonov koeficijent utiskivača, S - nagib tangente na krivu sila-utiskivanje kod rasterećenja, h_c - kontaktna dubina utiskivanja, koja zavisi od dubine utiskivanja.

Za homogene i izotropne materijale E_{IT} ima vrednost Jangovog modula elastičnosti. Za anizotropne materijale E_{IT} predstavlja srednju vrednost po tri dimenzije, pojedinačnih modula duž kristalografskih osa.

Martensova tvrdoća H_M se definiše samo za Vikersov i Berkovićev utiskivač. Martensova tvrdoća se definiše kao količnik primenjene sile i dela povšine utiskivača koji prodre u ispitivani uzorak $A_s(h)$ [102]:

a) Vikersov utiskivač

$$H_{M} = \frac{F}{A_{s}(h)} = \frac{F}{26,43 \cdot h^{2}}$$

$$H_{M} = \frac{F}{A_{s}(h)} = \frac{F}{26,44 \cdot h^{2}}$$
(4.17)

Tabela 4.2. prikazuje tri standardne skale kod IIT u zavisnosti od primenjene sile, tj. dubine prodiranja utiskivača.

Tabela 4.2. Tri standardne skale kod IIT u zavisnosti od primenjene sile

skala	sila/dubina utiskivanja
makro oblast	2 N < F < 30 000 N
mikro oblast	2 N > F i h > 0,000 2 mm
nano oblast	$0,000 \ 2 \ mm \ge h$

4.2.2.3. Merenja IIT-om na tankim filmovima

Kao što je već napomenuto, tipična forma materijala kod koje IIT metoda ima niz prednosti pri merenju mehaničkih osobina u odnosu na klasične metode jesu tanki filmovi. Uopšteno, merenja na tankim filmovima su komplikovanija i teža za izvođenje od merenja na masivnim uzorcima budući da kod tankih filmova podaci opterećenje-pomeraj na kompleksan način zavise od osobina tankog filma koji se ispituje, kao i osobina supstrata. Iz tog razloga, merenje mehaničkih osobina na filmu često je veoma teško izvodljivo i zahteva pažljivu analizu dobijenih rezultata. Najčešći pristup koji se u praksi primenjuje da bi se osobine tankih filmova izolovale od uticaja supstrata, jeste da se pri merenjima uzrokuju pojave toliko malih deformacija u odnosu na njegovu debljinu, da na njih ne utiče supstrat na kojem je film prepariran. Okvirna vrednost koja se uzima prihvatljiva u smislu prethodno navedenog kriterijuma, jeste da dubina utiskivanja ne bude veća od 10% debljine filma. U praksi, ovaj kriterijum nije uvek moguće zadovoljiti, jer su debljine tankih slojeva vrlo često svega nekoliko desetina nanometara, ali je i pored toga IIT metoda za merenje mehaničkih osobina na filmovima veoma značajna, jer se njome kontinualno može meriti pomeraj utiskivača i najčešće veoma lako uočiti ona dubina utiskivanja na kojoj supstrat utiče na dobijene podatke.

Određivanje tvrdoće i Jangovog modula elastičnosti IIT metodom

Dve mehaničke veličine, koje se najčeššće mere IIT-om su tvrdoća i Jangov modul elastičnosti. Razvijena je jednostavna metodologija kojom se ovi parametri materijala mogu odrediti za izotropne materijale koji ne pokazuju vremensku zavisnost deformisanja. Za materijale kod kojih se ne pojavljuje efekat izdizanja ivica na kontaktnoj površini sa utiskivačem ("Pile-Up" efekat o kojem će kasnije biti više reči), što je slučaj kod većine keramičkih materijala i metala visoke tvrdoće, tvrdoća i Jangov modul elastičnosti se mogu odrediti sa tačnošću od $\pm 10\%$, nekada čak i preciznije [103].



Slika 4.9. Utiskivanje aksijalno simetričnog utiskivača [103]

Šematski prikaz procesa utiskivanja aksijalno simetričnog utiskivača dat je na slici 4.9.

Kako se utiskivač dovodi u kontakt sa materijalom i opterećuje silom, dešava se proces nastajanja elastičnih i plastičnih deformacija, odnosno dolazi do formiranja otiska u materijalu do dubine h_c . Radijus krive kontaktne površine je na slici označen sa a, a dubina utiskivanja sa h. Pri uklanjanju opterećenja, samo elastični deo deformacije materijala se gubi, što jednostavno omogućava odvajanje elastičnih deformacija od plastičnih. Značajne veličine, koje se mogu dobiti sa grafika zavisnosti dubine utiskivanja od primenjene sile (slika 4.7) su: maksimum opterećanja (F_{max}) , maksimalna dubina utiskivanja (h_{max}) , konačna ili rezidualna dubina utiskivanja nakon uklanjanja opterećenja (h_f) i nagib gornjeg dela krive nakon rasterećenja utiskivača (S = dF/dh). Parametar S ima dimenzije sile po jedinici dužine i predstavlja tzv. elastičnu kontaknu krutost ili jednostavno kontaktnu krutost [103]. Tvrdoća i modul elastičnosti se dobijaju iz prethodno navedenih veličina kao:

$$H = \frac{F}{A} \tag{4.18}$$

$$\frac{1}{E_{\gamma}} = \frac{1 - v_s^2}{E} + \frac{1 - v_i^2}{E_i}$$
(4.19)

$$E_{\gamma} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A}} \tag{4.20}$$

gde je *F*- primenjena sila, *A* - površina otiska, S = dF/dh, E_{γ} - redukovani modul elastičnosti, v_s -Poasonov koeficijent ispitivanog materijala, v_i - Poasonov koeficijent materijala od kojeg je indentor, E_i - modul elastičnosti indentora

Iz prethodnih jednačina jasno je da se za izračunavanje modula elastičnosti i tvrdoće materijala mora izvršiti precizno određivanje kontaktne krutosti i površine otiska. Jedna od osnovnih razlika između konvencionalnih metoda i IIT-a jeste to što se kod instrumantalizovanog merenja tvrdoće površina otiska ne meri direktno na osnovu slike otiska. Metod koji se najčešće koristi za izračunavanje ove veličine razvili su Oliver i Far.

Istraživanje koje su Oliver i Far sproveli na grupi koja obuhvata materijale čije tvrdoće i moduli elastičnosti pokrivaju širok opseg [104], pokazalo je da se krive rasterećenja vrlo dobro opisuju stepenom zavisnošću tipa:

$$F = \alpha h^m \tag{4.21}$$

gde se koeficijent *m* kreće u intervalu 1,25 < m < 1,51.

Površina kontakta između radnog tela i uzorka pri datom maksimalnom opterećenju prevashodno zavisi od geometrije utiskivača i od elastičnih osobina uzorka. Sa slike 4.9 se vidi da pri maksimalnom opterećenju važi relacija:

$$h_c = h_{\max} - h_s \tag{4.22}$$

Pošto se h_{max} može odrediti direktno sa F - h krive, ostaje pitanje određivanja dubine h_s pri maksimalnom opterećenju uzorka. Teorijska jednačina koji je dobio Snedon za konusni utiskivač [105], a koji povezuje h_s sa trenutnom dubinom utiskivanja, glasi:

$$h_s = \frac{\pi - 2}{\pi} \left(h - h_f \right) \tag{4.23}$$

Ukoliko se iskoristi izraz 4.21 pri čemu treba imati na umu da je m = 2 za konusni utiskivač, kao i definiciju kontaktne krutosti, S = dF/dh, nakon elementarnih algebarskih transformacija dobija se sledeći izraz:

$$h - h_f = 2\frac{F}{S} \tag{4.24}$$

U eksperimentima je od interesa ona kontaktna dubina koja odgovara maksimalnom opterećenju, pa to važi i za veličinu h_s . Kombinacijom jednačina 4.23 i 4.24 dobija se izraz:

$$h_s = \varepsilon \frac{F_{\text{max}}}{S} \tag{4.25}$$

gde ε predstavlja geometrijsku konstantu koja zavisi od oblika utiskivača, a za konusni utiskivač ima vrednost $\varepsilon = 2 (\pi - 2)/\pi \approx 0.73$.

Slično teorijsko razmatranje za druge oblike utiskivača daje izraz za h_s istog oblika kao izraz 4.25, pri čemu ε ima različite vrednosti za različite oblike utiskivača. Tako je za utiskivač oblika pravog cilindra $\varepsilon = 1$, a za utiskivač oblika paraboloida $\varepsilon = 0.75$ [104].

Istraživanja su pokazala da, ukoliko se na istom grafiku prikažu krive rasterećenja materijala čije tvrdoće i moduli elastičnosti obuhvataju širok opseg, i ukoliko se trenutna sila opterećenja i trenutna dubina utiskivanja prikažu normirane na maksimalne vrednosti ($(h-h_f)/h_{max}$, F/F_{max}), dobijaju se krive koje imaju dobro poklapanje i u slučaju različitih ispitivanih materijala [104]. Pošto su krive rasterećenja u navedenim referencama dobijene

korišćenjem istog utiskivača, može se zaključiti da na njihov oblik presudan uticaj ima oblik utiskivača, dok je njihova zavisnost od mehaničkih osobina uzorka zanemarljiva.

Pitanje izbora oblika utiskivača, koji bi teorijski najbolje objasnio oblik krivih rasterećenja, dobijenih u eksperimentima može se rešiti poređenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti eksponenta m, i vrednosti istog eksponenta predviđene Snedonovom teorijom.

U tabeli 4.3 dat je pregled teorijski dobijenih vrednosti za m, za dati oblik utiskivača, i njima odgovarajućih vrednosti geometrijske konstante ε [104].

Tabela 4.3. Teorijske vrednosti m, za dati oblik utiskivača, i njima odgovarajućih vrednosti geometrijske konstante ε [104]

oblik utiskivača	т	Е	
ravan cilindar	1	1	
paraboloid	1,5	0,75	
konus	2	0,73	

Kao što je ranije već napomenuto, istraživanja sprovedena na velikom broju materijala su pokazala da se *m* kreće u intervalu od 1,2 do 1,6, sa srednjom vrednošću od 1,4. Poredeći ovu vrednost sa vrednostima za *m* prikazanim u tabeli, vidi se da se oblici krivih rasterećenja teorijski najbolje mogu objasniti ako se u analizi koristi parabolična geometrija utiskivača, t.j. ako se pri određivanju h_s , odnosno h_c koristi vrednost $\varepsilon = 0,75$. Rezultati naknadnih istraživanja išli su u prilog ovoj tvrdnji, te je vrednost $\varepsilon = 0,75$ postala standard koji se najčešće koristi u praksi.

Određivanje kontaktne krutosti

Eksperimentalna ispitivanja [104] pokazala su da je za precizno određivanje kontaktne krutosti neophodno primenjivati maksimalnu silu F_{max} tokom određenog vremena, koje zavisi od mehaničkih osobina ispitivanog materijala.

Maksimalna sila opterećenja uzorka održava se neko vreme konstantnom, da bi se minimizirali vremenski zavisni efekti plastičnosti. Ovo se može postići i sukcesivnim povećanjem i smanjenjem opterećenja uzorka nekoliko puta (slika 4.10), ili kombinacijom obe pomenute tehnike.

Ukoliko se koristi tehnika pri kojoj se uzorak optereti i rastereti nekoliko puta, primećuje se da je kontaktna krutost (određena povlačenjem prave linije kroz deo krive rasterećenja) tokom prvog rasterećenja veća od one koja se dobije pri poslednjem rasterećenju. Ovo zapažanje može se objasniti pojavom puzanja materijala (*eng. creep*). Puzanje materijala predstavlja ponašanje materijala pri konstantnom opterećenju. Kao mera puzanja materijala koristi se relativna promena

dubine otiska (C_{TT}) , izražena u procentima. Ona se određuje tako sto se pri fiksiranom opterećenju odredi dubina otiska na početku delovanja tog opterećenja h_1 , i konačna dubina na kraju tog delovanja h_2 . Dejstvo konstantnog opterećenja treba da bude dovoljno dugo, što je postignuto kada se h_2 ustali na nekoj vrednosti. Mera puzanja se određuje iz relacije: h h

$$C_{IT} = 100 \frac{h_2 - h_1}{h_1} [\%] [90].$$

Tokom prvog rasterećenja, javlja se puzanje materijala, što uzrokuje pojavu nagiba krive rasterećenja, koji je znatno veći, od datog nagiba pri poslednjem rasterećenju kada su efekti puzanja znatno smanjeni ili potpuno eliminisani, i to je jedan od razloga zbog kojih se poslednja kriva rasterećenja koristi za određivanje kontaktne krutosti.

Procedura određivanja kontaktne krutosti, koju su usvojili Oliver i Far, zasniva se na korišćenju jednačine krive rasterećenja 4.21, gde se konstante α i *m* određuju metodom najmanjih kvadrata, a h_f se određuje direktno sa F - h krive. Diferenciranjem date jednačine po h, dobija se izraz za kontaktnu krutost kao funkciju trenutne dubine. Nakon zamene $h = h_{max}$, dobija se vrednost kontaktne krutosti koja figuriše u jednačini 4.20 iz koje se određuje efektivni modul elastičnosti. Pokazano je da je prednost ove procedure u tome što je znatno manje osetljiva na puzanje materijala [104].



Slika 4.10. Šematski prikaz nastanka otiska

Iako je izvorno pomenuta jednačina izvedena za slučaj elastičnog kontakta [106], pokazalo se da se može primeniti i u slučaju elastično – plastičnog kontakta [107].

Vremenom se pokazalo da je potrebna korekcija date jednačine uvođenjem jednog bezdimenzionog parametra (β) i da se tako izmenjena može pisati u sledećem obliku [108]:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A}$$
(4.26)

Korišćenje jednačine 4.26 neophodno je u slučajevima kada se insistira na visokoj tačnosti pri određivanju tvrdoće i modula elastičnosti. Za β se može koristiti vrednost 1 samo u slučaju kada se radi o maloj deformaciji elastičnog materijala korišćenjem krutog aksijalno simetričnog utiskivača.

Za Berkovićevu piramidu, vrednosti dobijene iz većeg broja istraživanja koji obuhvata i istraživanje Olivera i Fara, pokazuju da se vrednost parametra β nalazi u intervalu $1,0226 \le \beta \le 1,085$. Stoga bi dobar izbor bio $\beta = 1,05$, pri čemu treba imati u vidu da može doći do relativne greške pri izboru koja iznosi $\pm 0,05$ [108].

Odnos sile i kvadrata kontaktne krutosti

Ukoliko se iskoriste jednačine (4.18) i (4.26) nakon elementarnih algebarskih transformacija može se dobti izraz u kojem ne figuriše veličina A, oblika:

$$\frac{F}{S^2} = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \frac{H}{E_{eff}^2}$$
(4.27)

Veličina F/S^2 je zahvaljujući metodi dinamičkog merenja kontaktne krutosti eksperimentalno merljiva, t.j. može se odrediti njena zavisnost kako od vremena, tako i od trenutne dubine prodora utiskivača u uzorak h. Iz poslednjeg izraza vidi se da F/S^2 ne zavisi od trenutne dubine prodora utiskivača u uzorak, ukoliko se pretpostavi da tvrdoća i modul elastičnosti materijala ne zavise od te veličine [108, 109].

4.2.3. Ispitivanje površinske adhezione jačine

Metoda koja se najčešće koristi za ispitivanje površinske adhezione jačine tankih filmova je tzv. skreč test, ili metoda paranja (*eng. scratch= grebanje, paranje*). Kod ove metode koristi se sferni dijamantski utiskivač, na koji se primenjuje opterećenje, a sam uzorak koji se ispituje se pomera. Eksperimenalno, kidanje adhezionih sila između površine i supstrata, detektuje se posmatranjem izgleda površine u određenim intervalima mikroskopom (slika 4.11) ili kontinualnim merenjem sile trenja ili akustične emisije [110].



Slika 4.11. Skreč test-SEM površine tankog MoS₂ filma pri Revetestu [111]

Kritično opterećenje, odnosno ono pri kojem dolazi do paranja materijala je najlakše identifikovati kod tvrdih, relativno krtih materijala. Kod mekih filmova i tvrdih substrata pojava brazdi ispunjenih materijalom filma javljaju se pre kidanja adhezionih sila.

Radi ilustracije, u tabeli 4.4, date su specifikacije jedne od skreč test metoda koje se primenjuju u praksi tzv. Revetesta. Ovaj skreč test se izvodi na taj način što se generiše kontrolisano paranje ispitivanog sloja pomoću dijamantskog šiljka, ili oštrog metalnog šiljka. Paranje se vrši pomeranjem šiljka pod konstantnim, ili progresivnim opterećenjem.

normalno opterećenje	1 to 200 N sa 1mN rezolucije
sila trenja	1 to 200 N
brzina pomeranja šiljka	0,2-100 mm/min (ili 400 mm/min)
dužina paranja (X-osa)	do 20 mm sa rezolucijom od 0,25 mikrona
maksimum dubine	1000 mikrona
rezolucija dubine	1,5 nm

Tabela 4.4. Specifikacije Revetesta

4.2.4. Ispitivanje žilavosti loma

Žilavost loma K_c je otpor mererijala lomljenju koje je započelo u prethodno formiranoj pukotini. Izraz za K_c je [112]:

$$K_C = \sigma_R Y \sqrt{a} \tag{4.28}$$

gde je σ_R napon koji dovodi do formiranja pukotine, *a* dužina pukotine, a *Y* bezdimenzioni faktor koji zavisi od geometrije pukotine i materijala, konfiguracije u kojoj se vrši opterećenje i količnika dužine pukotine i visine ispitivanog uzorka. Na slikama 4.12, 4.13. i 4.14. prikazane su različite geometrije pukotina [113]. Oznaka P se odnosi na primenjeno opterećenje, a na dimenziju pukotine, t na debljinu uzorka, dok b predstavlja različite dužine u zavisnosti od geometrije formiranja pukotine.



Slika 4.12. Uzorak sa pukotinom u unutrašnjosti uzorka



Slika 4.13. Uzorak sa bočnom pukotinom [113]



Slika 4.14. Uzorak sa polukružnom površinskom pukotinom [113]

Vrednost veličine *Y* varira u odnosu na oblik i lokaciju pukotine. Neke vrednosti Y su sledeće: Y = 1,00 za pukotinu u unutrašnosti, sličnu onoj predstavljenoj na slici 4.12, Y = 1,12 za pukotinu prikazanu na slici 4.13, Y = 0,73 za polukružnu površinsku pukotinu prikazanu na slici 4.14.

Za tanke uzorke, vrednost K_c opada sa povećanjem debljine uzorka, kao što je pokazano na slici 4.15 [113].



Slika 4.15. Grafik zavisnosti žilavosti loma od debljine uzorka [113]

Kao što se sa slike 4.15 može videti, za određenu vrednost debljine, K_c postaje nezavisno od debljine uzorka i ove vrednost je zapravo veličina koja predstavlja žilavost loma nekog materijala i označava se sa K_{IC} .

Za razliku od tvrdoće, čije promene reflektuju globalne promene u ponašanju materijala (kao što je modul elastičnosti, na primer), žilavost loma je tesno povezana sa pojavom i širenjem pukotina u oblasti napravljenog otiska od strane indentora. Povećanje ili smanjenje vrednosti žilavosti loma K_c nalazi uzrok ili u fenomenu tupljenja vrhova pukotina (*eng. crack-tip blunting*) usled relaksacije viskozno-elastičnih napona, ili u izraženim promenama u putanji pukotina po strukturnoj mreži [114]. Visoke vrednosti žilavosti loma ukazuju na veliku otpornost stvaranju pukotina.

Kada je poznata mikrotvrdoća i žilavost loma, može se izračunati i mehanička osobina krtost materijala (*eng. brittleness*) *B*, koja poredi procese deformacije sa procesima formiranja pukotina. Krtost predstavlja izvesnu meru susceptibilnosti materijala prema deformaciji i stvaranju pukotina i povezuje tvrdoću *H*, koja predstavlja otpor prema deformisanju, sa jedne strane, i žilavost loma K_c , koja predstavlja otpor prema lomu, formiranju pukotina, sa druge strane [115]. Manje krti materijali lakše se deformišu, dok, suprotno tome, materijali sa većim vrednostima *B* pogoduju pojavi pukotina pri mehaničkom tretmanu. Krtost raste pri porastu tvrdoće i krutosti, a brzo opada sa povećanjem žilavosti loma. Za razliku od drugih mehaničkih osobina, koncept krtosti nije tako dobro definisan. Dugo vremena žilavost loma je uzimana za meru krtosti. Međutim, vrednosti K_c za stakla, recimo, padaju u relativno uski opseg i ne mogu biti pokazatelj krtosti. Od niza pokazatelja krtosti koji su se pojavili u literaturi u poslednjih nekoliko decenija [116] većina njih se izražava preko tvrdoće *H*, Jangovog modula *E* i žilavosti loma K_c . Jedan od najpogodnijih načina za poređenje krtosti različitih materijala je odnos tvrdoće i žilavosti, koji su uveli Lavn i Maršal [115, 117]:



Slika 4.16. Poređenje radijalno/središnjih i Palmkvistovih pukotina oko Vikersovog otiska

Za određivanje žilavosti loma K_{IC} , pa prema tome i krtosti materijala B, široko se primenjuje Vikersova indentaciona metoda iz više razloga. Kao prvo, metoda je jednostavna i koristi male uzorke, koji se relativno lako mogu preparirati poliranjem jedne površine do optičkog sjaja, kao i pri određivanju mikrotvrdoće. Metoda se zasniva na merenju dužine pukotina stvorenih oko otiska prilikom utiskivanja indentora odgovarajućim opterećenjem P. Izračunavanje žilavosti zavisi od oblika pukotina, a one se mogu svrstati u dve osnovne grupe. Ukoliko se u toku indentacije stvara pukotina ispod i u produžetku dijagonala otiska, radi se o radijalno/središnjoj pukotini (eng. radial-median crack). Za izračunavanje žilavosti loma meri se dužina c od sredine otiska do vrha pukotine (slika 4.16). Pukotine koje se javljaju samo u produžetku dijagonala otiska Vikersovog indentora su radijalne Palmkvistove pukotine [118] i ne prostiru se ispod samog otiska. Njihova dubina često ne prevazilazi dubinu samog otiska. U tom slučaju se meri dužina l od kraja otiska do vrha pukotine (slika 4.16). Iz ovoga sledi da je od velike važnosti poznavanje tipa pukotine koji se javlja u određenom slučaju. Uopšte uzevši, radijalno-središnji tip pukotina se javlja kod materijala sa niskim vrednostima žilavosti loma; materijali sa velikom žilavošću ispoljavaju Palmkvistov tip pukotina. No, kod većine materijala se javljaju oba tipa pukotina, zavisno od primenjene sile. Jedan od jednostavnijih načina da se utvrdi o kojem tipu pukotina je reč je poliranje površinskog sloja. Središnje pukotine će uvek ostati povezane sa otiskom, dok će Palmkvistova pukotina postepeno nestajati [119, 120]. Drugi način je računanje odnosa dužine pukotine i polovine dužine dijagonale otiska c/a za svaki napravljeni otisak. Empirijski, ako je c/a veće od 2,5, pukotine se mogu svrstati u grupu radijalno-središnjih, a ispod te vrednosti u Palmkvistov tip pukotina [121].

Problemi kod korišćenja Vikersove indentacione metode za određivanje žilavosti loma K_{lc} odnose se uglavnom na razlike u rezultatima u poređenju sa vrednostima dobijenim nekim drugim metodama. Pored toga, tačnost sa kojom se mere dužine pukotina, nemogućnost potpunog opredeljivanja tipa pukotina, pojava lateralnih pukotina, kao i raznolikost jednačina za indentacionu žilavost loma koje se u literaturi pojavljuju takođe mogu biti uzroci neujednačenosti dobijenih rezultata. Osim toga, i stanje u kome se nalazi površina uzorka može znatno uticati na dužinu i rasprostiranje pukotina. Naponi, koji mogu biti ili kompresivni ili tenzilni, smanjuju ili povećavaju, respektivno, dužinu pukotina u odnosu na slučaj bez prisutnih napona, koji su često posledica prethodne mehaničke pripreme uzorka za indentacionu analizu [122].

Ponton i Ravlings [123, 124] su generalizovali pomenute jednačine u sledeći oblik:

$$K_{ICM} = \alpha \left(\frac{E}{H_V}\right)^q \frac{P}{c^{3/2}} \qquad c = a + l$$
(4.30)

za radijalno/središnje pukotine, i:

$$K_{IcP} = \beta \left(\frac{E}{H_V}\right)^r \frac{P}{al^{1/2}}$$
(4.31)

za Palmkvistove pukotine. Koeficijenti α i β i eksponenti q i r uzimaju različite vrednosti prema različitim izvorima u literaturi.

Postoje različiti eksperimenti pomoću kojih se može doći do vrednosti žilavosti loma. Gotovo bilo koji oblik i dimenzija uzorka se mogu upotrebiti.

Žilavost loma staklastih materijala, može se odrediti na osnovu srednje dužine pukotine c, na osnovu jednačine koju su predložili Evans i Čarls, a koja glasi [125]:

$$K_c = 0.15 \left(H_V \sqrt{a} \right) \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5}$$
(4.32)

gde je H_v tvrdoća po Vikersu, a *a* i *c* su eksperimentalni parametri.



Slika 4.17. SEM otiska Vikersovog indentora na uzorku amorfnih halkogenida tipa $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ [126]

Primer SEM otiska Vikersovog indentora na uzorku amorfnih halkogenida tipa $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ dat je na slici 4.17, a zavisnosti žilavosti loma istog sistema za različite vrednosti *x*, data je na slici 4.18 [126].



Slika 4.18. Zavisnosti žilavosti loma amorfnih halkogenida tipa $(As_2Se_3)_{100-x}(SbSI)_x$ za različite vrednosti x [127]

Ukoliko je zadovoljen empirijski kriterijum o odnosu dužine pukotine i polovine dijagonale otiska $c/a \ge 2,5$ što znači da se pukotine mogu svrstati u grupu radijalno/središnjih i ako nisu poznate vrednosti Jangovog modula materijala, za izračunavanje žilavosti loma može se primeniti relacija koju su uveli Evans i Čarls za radijalno/središnji tip pukotina [125]:

$$K_{IC} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \tag{4.33}$$

Eksperimentalno je pokazano da vrednost žilavosti loma za jedan materijal varira u zavisnosti od temperature i brzine promene primenjenog napona, kao i da žilavost loma materijala tipično raste sa smanjenjem veličine zrna materijala, ako se sastav i druge mikrostrukturne promenljive drže konstantnim [113].

4.3. Specifični efekti pri merenju mehaničkih osobina

Jedan od specifičnih efekata koji se pri merenju tvrdoće može uočiti jeste varijacija izmerene vrednosti tvrdoće u funkciji primenjenog opterećenja, poznat kao *indentation size effect-ISE*.

Veliki broj istraživanja je napravljen sa ciljem da se objasni uzrok ISE i trenutno postoji nekoliko objašnjenja. Ova objašnjenja se mogu podeliti u dve grupe. Prva grupa, koja se najčešće sreće u literaturi, uzima u obzir eksperimentalne greške koje proizilaze iz ograničenja rezolucijom sočiva objektiva i osetljivosti dela opreme za primenu opterećenja [128, 129]. Druga grupa, čiji je

zagovornik Bakl [130], predpostavlja da je ova pojava posledica unutrašnjih strukturnih faktora ispitivanog materijala, kao što je elastična relaksacija, površinske dislokacije i drugo [131, 132]. Istraživanja sprovedena krajem 20-tog veka su pokazala, da nasuprot velikom interesovanju za ovaj fenomen, ISE nije bio objašnjen na odgovarajući način [133].

Pre izvesnog vremena Li i Bradt [134] su razvili tzv. *proportional specimen resistance -PSR* model da bi objasnili ISE efekat kod kristala rutilne strukture TiO_2 i SnO_2 . Prema ovom modelu, primenjeno opterećenje *P* pri merenju tvrdoće i rezultujuća dimenzija otiska na površini ispitivanog uzorka *d*, povezane su sledećom relacijom:

$$P = a_1 d + a_2 d^2 \tag{4.34}$$

Smatra se da je uočeni ISE posledica otpora ispitivanog uzorka koji je proporcionalan veličini utiskivanja, koji je preko faktora a_1 i a_2 iz prethodne jednačine, direktno povezan sa nezavisnom tvrdoćom.

PSR model koji su postavili Li i Bradt [134] može se smatrati modifikovnim ISE modelom Hejsa i Kendala [135]. Prilikom ispitivanja ISE kod merenja tvrdoće Knopovom metodom, Hejs i Kendal su razvili koncept po kojem postoji minimalna vrednost primenjenog opterećenja *W*, koja se naziva "*proportional specimen resistance*"-PSR, ispod kojeg se ne javlja permanentna deformacija materijala usled utiskivanja, ali se javlja elastična deformacija istog. Uveli su pojam efektivnog opterećenja, kao

$$P_{eff} = P - W \tag{4.35}$$

a preko rezultujuće dimenzije otiska kao:

$$P_{eff} = Kd^2 \tag{4.36}$$

gde je *K* konstanta za dati materijal.

Li i Bradt su razmatrali model koji su predložili Hejs i Kendal i došli do zaključka da je "proportional specimen resistance" *W* suviše veliki da bi imao fizičkog smisla. Analizirajući krive za različite materijale koje prikazuju rezultate dobijene prilikom utiskivanja, pretpostavili su da veličina *W* nije konstantna kao što su je uveli Hejs i Kendal, već da raste sa povećanjem veličine utiskivanja i direktno je proporcionalna veličini otiska:

$$W = a_2 d \tag{4.37}$$

Efektivno oterećenje i dimenzije otiska se onda odnose prema relaciji:

$$P_{eff} = P - W = Kd^2 \tag{4.38}$$

i važi:

$$P/d = a_1 + a_2 d (4.39)$$

Prethodna jednačina pokazuje da se PSR, kojeg opisuju dva koeficijena a_1 i a_2 , može predstaviti preko linearne zavisnosti P/d od d, tako da se primena PSR modela na opisivanje uočenog ISE u relativno širokom opsegu opretećenja, svodi na ispitivanje linearnosti između P/d od d [134].

Pokazuje se da upotreba PSR modela koji su razvili Li i Bradt radi objašnjenja ISE kod keramičkih materijala na relativno širokom opsegu opterećenja, može dovesti do nekoliko nekonzistentnosti [136]. Prvo, PSR model opisuje dva potpuno različita režima ponašanja tvrdoće: ISE, odnosno oblast zavisnosti tvrdoće od primenjenog opterećenja i oblast nezavisne tvrdoće. Eksperimentalni rezultati pokazuju da se barem u slučajevima nekih uzoraka, prethodno uvedena linearna zavisnost P/d od d može uočiti samo u uskom delu primenjenih opterećenja u ispitivanom ISE režimu [137]. Drugo, PSR model sugeriše da se faktor a_2 može dobiti na osnovu merenja nezavisne tvrdoće. Ovo nema smisla ako se uzima u obzir da se kod materijala mogu pojaviti različite vrednosti ovog faktora, ukoliko se ISE javlja u različitim oblastima primenjenih opterećenja, a poznato je da materijal ne može imati dve vrednosti tvrdoće. Odavde se može zaključiti da PSR model ne daje potpuno korektna objašnjenja ISE-a.

Jedno od mogućih objašnjenja očiglednog odstupanja zavisnosti P/d=f(d) predviđene PSR modelom od eksperimentalnih rezultata, jeste da je opis otpora ispitivanog uzorka na permanentnu deformaciju, u ovom modelu netačan.

Može se uočiti da prema ovom modelu, kada je d=0, otpor W je jednak 0, što bi značilo da je minimalni otpor koji je potrebno primeniti da bi se uzrokovala plastična deformacija jednak nuli za dati materijal. Li i Bradt su uočili da na osnovu eksperimentalnih podataka koje su izneli Gane i Bover ipak postoji neki minimalni napon koji nije jednak nuli, a koji je potreban za formiranje plastične deformacije [134].

Značajni faktor, koji može uticati na veličinu *W*, vezan je za obradu i poliranje uzorka, što se ne može izbeći.

Modifikovani PSR model uvodi veličinu W na sledeći način [136]:

$$W = P_0 + a_1 d (4.40)$$

gde je P_0 rezidualni površinski napon.

Jednačina za opterećenje P^* tada glasi:

$$P^* = P_0 + a_1 d + a_2 d^2 \tag{4.41}$$

Kako se ovaj model dobija modifikacijom PSR modela, fizičko značenje faktora a_1 i a_2 je isto kao i PSR modelu.

ISE kod merenja tvrdoće po Vikersu za keramičke materijale, uočen je u relativno širokoj oblasti primenjenih opterećenja. Pokazano je da je PSR model, koji su uveli Li i Bradt, nedovoljan za objašnjenje eksperimentalnih podataka. Uzimajući u obzir plastičnu deformaciju površine pri merenju tvrdoće, PSR model je modifikovan. Pokazalo se da empirijska jednačina koja daje vezu između dimenzija otiska i primenjenog opterećenja, a koju je predložio Bakl, monogo bolje opisuje dobijene eksperimentalne rezultate [138].

Na slici 4.19 prikazana je zavisnost tvrdoće po Vikersu od opterećenja za staklo-keramiku tipa (As₂Se₃)_{100-x}(SbSI)_x.



Slika 4.19. Zavisnost tvrdoće po Vikersu od opterećenja za staklo-keramiku tipa (As₂Se₃)_{100-x}(SbSI)_x [127]

Bakl je identifikovao tri oblasti prilikom merenja tvrdoće po Vikersu, a u odnosu na veličinu primenjenog opterećenja: "mikrotvrdoću" (< $0,200 \text{ Kgf}^1$), "low-load" tvrdoću i "normalnu" tvrdoću (> 2 Kgf).

Prema ovom autoru, samo su "low-load" uslovi povezani sa tendencijom opadanja izmerene vrednosti tvrdoće sa povećanjem opterećenja. Ipak, treba naglasiti da je Bakl napravio navedene identifikacije uglavnom na osnovu dostupnih podataka, a koji se odnose pre svega na metale i neke kristale, čija je tvrdoća mnogo manja od tvrdoće krtih keramika [130]. Zapravo, kao što se na slici 4.19 može i uočiti, ISE u keramikama može da se pojavljuje i pri mnogo većim opterećenjima. Zbog toga je prilikom ispitivanja svojstava keramika potrebno ispitati zavisnost vrednosti izmerene tvrdoće keramike u funkciji primenjenog opterećenja na relativno širokom opsegu sile utiskivanja [127].

Zbog krtosti kao jednog od svojstvenih obeležja keramike, prilikom merenja tvrdoće može doći do mikronaprslina u okolini otiska kada primenjeno opterećenje dostigne određenu vrednost. Kako se mikronaprsline formiraju uglavnom za vreme delovanja opterećenja, iznos energije koji se troši na formiranje otiska, biće umanjen za iznos koji se koristi za formiranje naprsline. Stoga se može očekivati da će vrednost tvrdoće po Vikersu merena za utiskivanje kod kojeg dolazi do pucanja biti veća od vrednosti koja bi se dobila ako nije došlo do pucanja uzorka pod istim opterećenjem. Ipak, čini se da je nemoguće da se izbegne uticaj mikrostrukture uzorka u oblasti "low-load", u kojoj je ISE značajan, budući da se mikronaprsline javljaju čak i za opterećenja manja od 50 gf. Sa druge strane ako se ispitivanja vrše za opterećenja manja od ovih, eksperimentalne greške koje su u vezi sa veoma malom veličinom otiska, mogu biti toliko značajne da će biti nemoguće izvesti ponovljiva merenja.

"Pile-Up" i "Sink-In"

Procedura opisana za merenje tvrdoće i modula elstičnosti bazira se isključivo na elastičnom modelu procesa utiskivanja (pri čisto elastičnom kontaktu materijal se savija na dole na granici kontakta materijala i utiskivača-" *Sink –In*" efekat). Ipak, kada se primenjuju oštri utiskivači kao što su Berkovićev ili Vikersov, utiskivanje ima i elastičnu i plastičnu komponentu, a plastični udeo u deformaciji materijala nekada ima značajne posledice, koje se ne mogu opisati u okviru elastičnog modela. Najvažniji plastični fenomen je "*Pile-Up*" koji dovodi do pojave izdizanja materijala duž ivica utiskivača, kao što je prikazano na slici 4.20.

Ovaj efekat se ne javlja kod svih materijala, ali kada se javi, površina kontakta između utiskivača i ispitivanog uzorka je veća od one koju predviđa teorija elastičnog kontakta i za veličine H i E, dobijaju se veće vrednosti od stvarnih. Simulacije pokazuju da ovo precenjivanje veličine H može da iznosi čak i do 60%, a za E do 30% [110].

¹ Kgf (Kilogram force) = 9,80665 Njutna


Slika 4.20. Uticaj plastičnih deformacija na utiskivanje

U praksi, ako postoji sumnja da se kod merenja datog materijala ispoljava "Pile-Up", na osnovu vrednosti h_f / h_{max} i/ili na osnovu nekih drugih, nezavisnih informacija o osobinama ispitivanog materijala, potrebno je napraviti slike otisaka, da bi se utvrdio udeo "Pile-Up" efekta i da bi se odredila stvarna površina otiska. Optički mikroskop, SEM i AFM su dobre tehnike za dobijanje ovakvih snimaka.

4.4. Rezultati merenja mehaničkih karakteristika tankih amorfnih filmova tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x} metodom utiskivanja

Za određivanje mikrotvrdoće, žilavosti loma i krtosti korišćen je metalurški mikroskop tipa REICHERT MeF2, sa odgovarajućim dodatnim priborom, i SEM. Budući da je na uzorke primenjivano minimalno opterećenje od 1g i da je već pri ovim opterećenjima kod većine ipitivanih uzoraka došlo do pojave pukotina, veća opterećenja nisu primenjivana. Naime, veličina mikrotvrdoće za veća opterećenja od onog koji dovodi do pojave pukotina postaje irelevantna, jer se deo energije koju vrši indentor (rad sile opterećenja) troši na stvaranje pukotina u produžetku dijagonala mikrootiska umesto samo na zgušnjavanje materijala. Kako su dobijeni otisci bili vrlo malih dimenzija merenja istih su vršena na SEM-u, a metalurški mikroskop je korišćen za utiskivanje i lociranje otiska. Kod svih uzoraka su vršena utiskivanja na više različitih mesta na površini filma, kako bi se dobili što reprezentativniji podaci. Kod uzorka sa 10 at% bakra uspešno je urađeno samo jedno merenje jer je kod ovog uzorka dolazilo do utiskivanja indentora do površine supstrata. Kako se može videti u tabeli 4.5, debljina² ovog uzorka je procenjena na ispod 200 nm, tako da je problem dobijanja reprezentativnog otiska kod uzorka sa 10 at% bakra u sastavu očekivan. Kod uzorka sa 15 at% bakra u sastavu nije dobijen ni jedan otisak koji je nastao samo u tankom filmu (slike 4.22 i 4.23), što je kao i kod filma sa 10 at% bakra, direktno posledica male debljine, procenjene na ispod 200 nm.

udeo Cu [at%]	0	1	5	10	15	20	25
d[nm]	314 ± 28	283 ± 12	234 ± 25	< 200	< 200	203 ± 15	928 ± 46

Tabela 4.5. Debljine ispitivanih tankih filmova $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ tipa

Za određivanje žilavosti loma K_{IC} korišćena je Vikersova indentaciona metoda, uz korišćenje iste aparature kao za određivanje mikrotvrdoće. Pokazalo se da je za uzorke sa 0 at% i 25 at% bakra u sastavu zadovoljen uslov da odnos dužine pukotine *c* (od centra otiska do vrha pukotine) i polovine dužine dijagonale *a* najmanje jednak ili veći od 2,5, odnosno da se može tvrditi da su pukotine tipa radijalno - središnjih, te je primenjena jednačina 4.33 za izračunavanje žilavosti loma. Kod uzorka sa 10 at% i 20 at% bakra u sastavu za izračunavanje žilavosti loma primenjena je jednačina 4.32, budući da uslov $c/a \ge 2,5$ nije bio zadovoljen. Žilavost loma je određena na osnovu jednog odabranog otiska sa pukotinama za svaki uzorak. Kod uzoraka sa 1 at% i 15 at% bakra nisu se formirale pukotine i nije bilo moguće odrediti žilavost loma i krtost. U tabeli 4.6 date su vrednosti Vikersove tvrdoće, a u tabelama 4.7 i 4.8 žilavosti loma i krtosti ispitivanih tankih filmova, dobijene metodom utiskivanja.

Na slici 4.21 dat je SEM snimak Vikersovog indentora na filmu bez bakra u sastavu. Može se zapaziti da je prilikom formiranja prikazanog otiska došlo do formiranja pukotina u produžetku

² Proračuni debljina su prikazani u poglavlju 6.

dijagonala, čije su dužine označene na slici. Formiranje pukotina u produžetku dijagonala otiska pri minimalnom raspoloživom opterećenju zapaženo je kod uzoraka sa 0 at%, 10 at%, 20 at% i 25 at%. Iako su ovakvi otisci bili pogodni za određivanje žilavosti loma, vrednosti tvrdoće dobijene iz merenja na ovakvim otiscima treba posmatrati samo kao okvirne. Možda čak i sporne. Naime ukoliko bi se rezultati eksperimenta analizirali suptilnije, trebalo bi odrediti kakve će vrednosti biti ukoliko je celokupan rad sile opterećenja trošen na formiranje otiska, a ne i na formiranje pukotina. Kako su kod uzoraka sa 10 at% i 20 at% pukotine bile Palmkvistovog tipa, što je zahtevalo primenu jednačine 4.32 u kojoj figuriše Vikersova tvrdoća, vrednosti žilavosti loma i dalje krtosti moraju se razmatrati samo kao približne.

Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 4.7 i 4.8 može se uočiti da su dobijene vrednosti žilavosti loma kod uzoraka sa pukotinama radijalno-središnjeg tipa značajno niže od vrednosti koje su dobijene za uzorke kod kojih su formirane pukotine Palmkvistovog tipa. Krtost je na osnovu dobijenih eksperimentalnih podatatka nekoliko puta manja za uzorke sa pukotinama Palmkvistovog tipa. Treba imati na umu da u proračunu krtosti figurišu vrednosti tvrdoće čija je pouzdanost već ranije označena kao diskutabilna, pa se i same vrednosti krtosti moraju uzimati sa rezervom.



Slika 4.21. SEM otiska Vikersovog indentora na tankom filmu sa 0 at % Cu

x[at%]	$\overline{2a}[\mu m]$	H _V [MPa]	$\overline{\mathrm{H}_{\mathrm{V}}}[\mathrm{MPa}]$
	4,53(7)	888(27)	
0	4,53(7)	888(27)	834(14)
	5,01(7)	725(20)	
	4,01(7)	1130(40)	
1	4,02(7)	1120(40)	1163(25)
	3,83(7)	1240(50)	
10	4,39(7)	940(30)	940(30)
	4,17(7)	1050(40)	
15	4,02(7)	1120(40)	1137(25)
	3,83(7)	1240(50)	
	4,31(7)	980(30)	
20	4,39(7)	940(30)	960(17)
	4,35(7)	960(30)	
25	4,87(7)	767(22)	748(15)
23	5,00(7)	728(20)	/40(13)

Tabela 4.6. Vikersova tvrdoća ispitivanih tankih filmova, dobijene metodom utiskivanja

Tabela 4.7. Žilavost loma i krtost ispitivanih tankih filmova, dobijene metodom utiskivanja, kod uzoraka kod kojih su pukotine radijalno-središnjeg tipa

x[at%]	c[µm]	a[μm]	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	B[m ^{-1/2}]
0	18,70(5)	-	0,00996(4)	83340(1400)
25	15,55(5)	-	0,01318(6)	63100(1200)

x[at%]	c[µm]	<i>a</i> [μm]	K _{IC} [MPam ^{1/2}]	B[m ^{-1/2}]
10	5,55(5)	2,20(4)	0,0527(26)	18300(1000)
20	5,65(5)	2,26(4)	0,0559(23)	17500(800)

Tabela 4.8. Žilavost loma i krtost ispitivanih tankih filmova dobijene metodom utiskivanja, kod uzoraka kod kojih su pukotine Palmkvistovog tipa

Na slici 4.22 i 4.23 dati su SEM snimci otisaka Vikersovog indentora na filmu sa 15 at% bakra. Može se zapaziti da je kod utiskivanja na ovom filmu dolazilo do pojave tzv. efekta nagomilavanja materijala. Takođe je evidentno da je indentor kod ovog uzorka utiskivan do površine supstrata pri primenjenim opterećenjima, a koja su minimalna raspoloživa na primenjivanoj aparaturi.

Na slici 4.24 dat je SEM snimak otiska na filmu sa 25 at%, na kome su jasno vidljive pukotine u produžetku dijagonala otiska.

Sve opisane pojave ograničile su primenu aparature na ispitivanu seriju tankih filmova, pa se dobijene vrednosti svih određivanih parametara mogu uzeti samo kao orijentacione. Ovo je dalje zahtevalo primenu metode koja je pogodnija za ispitivanje mehaničkih karakteristika uzoraka u formi tankih filmova, ranije opisanu IIT metodu.

Ono što se ipak na osnovu dobijenih rezultata moglo uočiti jeste da su vrednosti tvrdoće ispitivanih tankih filmova vrlo bliske vrednostima tvrdoća halkogenidnih balk materijala, dok su vrednosti žilavosti loma za red veličine manje, a krtosti za red veličine veće [126].



Slika 4.22. SEM otisaka Vikersovog indentora na tankom filmu sa 15 at % Cu



Slika 4.23. Otisak na tankom filmu sa 15 at % Cu sa izraženim efektom nagomilavanja



Slika 4.24. SEM otiska Vikersovog indentora na tankom filmu sa 25 at % Cu

4.5. Rezultati merenja IIT na tankim amorfnim filmovima tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}

Imajući u vidu sve prethodno opisane probleme pri određivanju mehaničkih karakteristika ispitivanih tankih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ klasičnom metodom utiskivanja, pristupilo se određivanju istih IIT metodom. U tu svrhu korišćen je uređaj Fisherscope HM2000 S sa dijamantskim Vikersovim utiskivačem (slika 4.25).



Slika 4.25. Fisherscope HM2000 S

Osnovna prednost izvođenja ove metode u odnosu na utiskivanje u slučaju ispitivanih uzoraka jeste što je merni sistem mogao biti podešavan tako da utiskivač prilikom merenja ne stigne do površine supstrata. Naime, uređaj dozvoljava da se programira maksimalna dubina utiskivanja, koja je za svaki uzorak zadata tako da bude manja od prethodno određene debljine filma. Zadato vreme utiskivanja je iznosilo 20 sekundi, a maksimalno opterećenje je održavano 15 sekundi. Grafici zavisnosti dubine utiskivanja od primenjene sile dati su na slikama 4.26 - 4.32. Za svaki uzorak dobijeni su podaci o Martensovoj tvrdoći H_M , indentacionoj tvrdoći H_{IT} , Vikersovoj tvrdoći H_V , indentacionom modulu E_{IT} i površini otiska (tabele 4.9 - 4.15). Za indentacioni modul se ovom metodom mogla dobiti samo veličina $E_{IT}/(1-v_S)$, ali ne i sam identacioni modul, budući da za ispitivane uzorke nije poznata vrednost Poasonovog koeficijenta v_S . Na svakom od uzoraka izvršeno je tri snimanja F(h) krive u različitim tačkama, kako bi se usrednjavanjem podataka dobili relevantni podaci u smislu uvažavanja varijacija merenih karakteristika po površini ispitivanih uzoraka.

U tabelama su prikazani statistički parametri: \overline{X} - srednja vrednost, s - standardna devijacija, V[%] - koeficijent varijacije, X_{\min} - najniža zabeležena vrednost, X_{\max} - najviša zabeležena vrednost, $R = X_{\max} - X_{\min}$ - interval varijacije i $R^* = 100 \frac{R}{\overline{X}} [\%]$ - relativni interval varijacije.

	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(1-v_S)$ [GPa]	Α [μm ²]
\overline{X}	1260,59	1534,8	1624,13	40,39	1,2505
S	18,65	21	22,22	1,33	0,0181
V [%]	1,48	1,37	1,37	3,29	1,45
X _{min}	1241,6	1519	1607	39,1	1,237
X _{max}	1278,8	1559	1649,2	41,8	1,271
R	37,26	39,9	42,27	2,65	0,0343
R*[%]	2,96	2,6	2,6	6,56	2,74

Tabela 4.9. Vrednosti mehaničkih parametara filma bez bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.26. Rezultati merenja IIT na tankom filmu bez bakra

		-	-	=	
	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(1-v_S)$ [GPa]	Α [μm²]
\overline{X}	1205,73	1412,5	1494,68	44,26	1,3073
S	69,71	93,9	99,38	2,3	0,0148
V [%]	5,78	6,65	6,65	5,19	1,13
X _{min}	1133,3	1313	1389,8	41,8	1,295
X _{max}	1272,4	1500	1587,5	46,4	1,324
R	139,07	186,8	197,67	4,55	0,029
R*[%]	11,53	13,22	13,22	10,29	2,22

Tabela 4.10. Vrednosti mehaničkih parametara filma sa 1 at% bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.27. Rezultati merenja IIT na tankom filmu sa x = 1 at% Cu

	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(1-v_S)$ [GPa]	A [μ m ²]
\overline{X}	1243,67	1443,2	1527,17	46,94	1,3167
S	40,83	53	56,1	0,39	0,0058
V [%]	3,28	3,67	3,67	0,82	0,44
X _{min}	1212,6	1397	1478,3	46,5	1,311
X _{max}	1289,9	1501	1588,4	47,2	1,323
R	77,33	104,1	110,13	0,73	0,0115
R*[%]	6,22	7,21	7,21	1,55	0,87

Tabela 4.11. Vrednosti mehaničkih parametara filma sa 5 at% bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.28. Rezultati merenja IIT na tankom filmu sa x=5 at% Cu

H_M [MPa] H_V [MPa] H_{IT} [MPa] $E_{IT}/(1-v_S)$ [GPa]A \overline{X} 1150,761268,31342,1243,180s18,9817,918,971,750 V [%]1,651,411,414,060 X_{min} 1129,21248132141,30 X_{max} 1164,812831357,844,80R35,6434,736,763,470R*[%]3,12,742,748,020						
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$A\left[\mu m^2\right]$	$E_{IT}/(l-v_S)$ [GPa]	H _{IT} [MPa]	H _v [MPa]	H _M [MPa]	
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0,8507	43,18	1342,12	1268,3	1150,76	\overline{X}
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	0,0023	1,75	18,97	17,9	18,98	S
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0,27	4,06	1,41	1,41	1,65	V [%]
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	0,849	41,3	1321	1248	1129,2	X _{min}
R 35,64 34,7 36,76 3,47 0, 3,1 R*[%] 3,1 2,74 2,74 8,02 0	0,853	44,8	1357,8	1283	1164,8	X _{max}
R*[%] 3,1 2,74 2,74 8,02	0,0042	3,47	36,76	34,7	35,64	R
	0,49	8,02	2,74	2,74	3,1	R*[%]

Tabela 4.12. Vrednosti mehaničkih parametara filma sa 10 at% bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.29. Rezultati merenja IIT na tankom filmu sa x = 10 *at% Cu*

	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(1-v_S)$ [GPa]	Α [μm ²]
\overline{X}	1378,8	1503,8	1591,34	58,52	0,8611
S	13,59	12,4	13,17	2,39	0,0096
V [%]	0,99	0,83	0,83	4,08	1,12
X _{min}	1363,2	1494	1581	56,9	0,852
X _{max}	1387,9	1518	1606,2	61,3	0,871
R	24,72	23,8	25,19	4,34	0,0191
R*[%]	1,79	1,58	1,58	7,42	2,22

Tabela 4.13. Vrednosti mehaničkih parametara filma sa 15 at% bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.30. Rezultati merenja IIT na tankom filmu sa x = 15 *at% Cu*

	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(1-v_S)$ [GPa]	$A \left[\mu m^2\right]$
\overline{X}	1196,12	1270,4	1344,31	52,6	1,4351
S	49,1	1,2	1,31	1,51	0,057
V [%]	4,1	0,1	0,1	2,88	3,97
X _{min}	1165,2	1269	1343,2	51,1	1,398
X _{max}	1252,7	1272	1345,8	54,1	1,501
R	87,5	2,4	2,57	3,02	0,103
R*[%]	7,32	0,19	0,19	5,75	7,18

Tabela 4.14. Vrednosti mehaničkih parametara filma sa 20 at% bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.31. Rezultati merenja IIT na tankom filmu sa x = 20 *at% Cu*

	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(l-v_S)$ [GPa]	$A \left[\mu m^2\right]$
\overline{X}	926,13	983,3	1040,58	37,42	7,4905
S	44,23	50,5	53,46	2,66	0,2121
V [%]	4,78	5,14	5,14	7,1	2,83
X _{min}	881,7	925	978,9	34,5	7,249
X _{max}	970,1	1014	1073	39,8	7,646
R	88,46	89	94,15	5,22	0,3967
R*[%]	9,55	9,05	9,05	13,96	5,3

Tabela 4.15. Vrednosti mehaničkih parametara filma sa 25 at% bakra dobijenih IIT metodom



Slika 4.32. Rezultati merenja IIT na tankom filmu sa x=25 at% Cu

Kako se na graficima 4.26 - 4.32 može uočiti, kod svih uzoraka prisutna je pojava puzanja materijala, odnosno da dolazi do povećanja dubine utiskivanja indentora u periodima kada se sila održava konstantnom. U tabeli 4.16 data su puzanja materijala u procentima za sve ispitivane filmove. Za svaki uzorak su date tri vrednosti puzanja koje odgovaraju snimljenim krivama u tri različite tačke na površini svakog filma.

udeo Cu [at%]	0	1	5	10	15	20	25
C _{IT1} [%]	5	5	5	7	7	6	8
C _{IT2} [%]	4	5	4	7	7	6	4
C _{IT3} [%]	7	5	5	7	7	10	4

Tabela 4.16. Procentualne vrednosti puzanja pri mikroutiskivanju kod ispitivanih tankih filmova

Kako se iz tabele 4.16 može videti kod filmova sa 1 at%, 5 at%, 10 at% i 15 at% bakra može se smatrati da postoji jednako puzanje po površini ispitivanih uzoraka, dok kod ostalih uzoraka to nije slučaj. Najveća varijacija puzanja po površini izmerena je kod uzorka sa 25 at%, kod koga je u jednoj tački dobijeno procentualno dva puta veće puzanje nego u druge dve merene tačke. Ipak ova varijacija se ne smatra značajnom pri određivanju mehaničkih parametara, budući da je maksimalno izmereno puzanje (u jednoj tački filma sa 25 at%) iznosilo 10%. Puzanja koja se moraju uzeti u obzir za korigovanje dobijenih vrednosti mehaničkih parametara, a koja su registrovana kod nekih drugih sistema halkogenida dostižu vrednosti od 60% [139], što kod ispitivanih uzorka tankih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ nije slučaj.

U tabeli 4.17. dat je komparativni prikaz vrednosti mehaničkih parametara ispitivanih filmova dobijenih IIT metodom. Na graficima 4.33, 4.34 i 4.35 date su redom zavisnosti Martensove, Vikersove i indentacione tvrdoće od udela bakra u sastavu tankih filmova. Uzimajući u obzir prethodno opisanu pojavu nagomilavanja materijala kod uzorka sa 15 at% bakra, koja je primećena prilikom SEM snimanja površine nakon utiskivanja kod ispitivanja indentacionom metodom, može se očekivati da je do iste pojave došlo i kod primene IIT metode. Ovo implicira da se vrednosti dobijene na tom uzorku moraju uzeti sa rezervom, ta je ovaj uzorak isključen iz komparativnog prikaza mehaničkih parametara ispitivanih filmova dobijenih IIT metodom.

Može se uočiti da sve prikazane tvrdoće opadaju sa povećanjem udela bakra, odnosno da se kod ispitivanih filmova povećava plastičnost sa povećanjem udela bakra u sastavu.

Dragana Štrbac, Karakterizacija metal-halkogenidnih tankih filmova sistema Cu - $AsSe_yI_z$

Cu [at%]	H _M [MPa]	H _V [MPa]	H _{IT} [MPa]	$E_{IT}/(1-v_s)$ [GPa]	Α [μm²]
0	1260,59	1534,8	1624,13	40,39	1,2505
5	1243,67	1443,2	1527,17	46,94	1,3167
10	1150,76	1268,3	1342,12	43,18	0,8507
20	1196,12	1270,4	1344,31	52,6	1,4351
25	926,13	983,3	1040,58	37,42	7,4905

Tabela 4.17. Komparativni prikaz vrednosti mehaničkih parametara ispitivanih filmova dobijenih IIT metodom



Slika 4.33. Zavisnost Martensove tvrdoće od udela bakra u sastavu filmova



Slika 4.34. Zavisnost Vikersove tvrdoće od udela bakra u sastavu filmova



Slika 4.35. Zavisnost indentacione tvrdoće od udela bakra u sastavu filmova

5. HOLOV EFEKAT I ELEKTRIČNE KARAKTERISTIKE TANKIH FILMOVA TIPA $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

5.1. Električne osobine amorfnih poluprovodnika

Poznato je da male koncentracije pojedinih elemenata imaju veliki uticaj na stabilnost stakla na taj način što ubrzavaju kristalizaciju. Ovaj efekat značajno određuje kvalitet uređaja i komponenti na bazi amorfnih materijala sa aspekta reproducibilnosti, stabilnosti i trajanja. Sa druge strane, niske koncentracije elemenata kao što su srebro, bakar, mangan i talijum u staklima dovode do značajnog porasta provodljivosti, odnosno smanjenja energije aktivacije. Iz tog razloga električne osobine su značajne i sa aspekta primene, ali i kao kontrolna tehnika pri proizvodnji poluprovodnika visoke čistoće [1].

U širokom temperaturskom intervalu, provodljivost jednosmerne struje u nekristalnim materijalima može se izraziti relacijom:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\Delta E_\sigma/T\right) \tag{5.1}$$

gde je E_{σ} energija aktivacije u temperaturskom intervalu u kojem se vrše merenja. Ova energija aktivacije najčešće iznosi polovinu energetskog procepa i ima vrednosti od 0,5 eV do 1 eV iako za pojedine materijale može imati vrednosti do 0,2 eV, a za druge do 1,5 eV. Predeksponencijalni faktor σ_0 najčešće je u intervalu $10^3 \Omega^{-1}$ cm⁻¹ do $10^4 \Omega^{-1}$ cm⁻¹, dok su maksimalno izmerene vrednosti ovog faktora $10^8 \Omega^{-1}$ cm⁻¹, a minimalne $10^{-5}\Omega^{-1}$ cm⁻¹ [1]. Za halkogenidna stakla iz sistema Cu-As-Se-I promena specifične provodljivosti je u okviru $10^{-10} - 10^{-4} \Omega^{-1}$ m⁻¹ [140]. Odgrevanje halkogenida generalno dovodi so smanjenja električne provodnosti i povećanja energije aktivacije. Za razliku od balk halkogenidnih poluprovodnika dobijenih kaljenjem iz rastopa, provodljivost tankih amorfnih filmova se značajno menja prilikom termičkog tretiranja [1].

Kao i kod kristalnih poluprovodnika, nosioci naelektrisanja mogu biti termički ili optički pobuđeni u delokalizovana stanja i kretati se brzinom drifta u primenjenom električnom polju, pri energijama koje su veće od neke kritične energije. U ovim stanjima kod stakla nosioci

naelektrisanja trpe sva rasejanja kao i nosioci u kristalnoj rešetci, uz dodatna rasejanja usled odsustva periodičnosti kristalne rešetke, što dovodi do povećanja otpora.

Prema modelu koji razmatra gustinu stanja i pokretljivost u amorfnim poluprovodnicima, koji su predložili Mot i Davis [141] mehanizam električne provodljivosti se može opisati preko tri mehanizma:

1. Provodljivost nosiocima naelektrisanja pobuđenih u delokalizovanim (rasplinutim) stanjima opisuje se funkcijom

$$\sigma = \sigma_{01} exp \left(-(E_F - E_V)/kT \right)$$
(5.2)

u slučaju kada su glavni nosioci naelektrisanja šupljine, gde je E_F energija Fermijevog nivoa, a E_V energija granice lokalizovanih i delokalizovanih stanja u valentnoj zoni. Kada su glavni nosioci naelektrisanja elektroni, u relaciji umesto E_V figuriše E_C tj. energija granice lokalizovanih i delokalizovanih i

2. Provodljivost nosiocima naelektrisanja pobuđenih u oblasti kraja pokretljivosti u lokalizovanim stanjima na ivicama zona tj. blizu E_A (ili E_B) se opisuje funkcijom koja ukazuje da provodnost ima skokovit karakter:

$$\sigma = \sigma_{02} exp\left(-(E_F - E_B + E_1)/kT\right)$$
(5.3)

gde je E_1 - aktivaciona energija skoka, a E_B - energija kraja zone, uz pretpostavku da se provodnost realizuje šupljinama. Kod dominantne provodnosti elektronskog tipa, analogna relacija sadrži energiju kraja zone E_A .

3. Provodljivost nosiocima naelektrisanja skokovitim prelazima među lokalizovanim stanjima blizu Fermijevog nivoa (prenos tunelovanjem):

$$\sigma = \sigma_{03} exp \left(-E_2 / kT \right) \tag{5.4}$$

gde je $\sigma_{03} \leq \sigma_{02}$, a energija aktivacije skoka E_2 . Vrednost energije E_2 približno odgovara poluširini zone defekata.

Ukoliko se snižava temperatura, nosioci naelektrisanja će lakše prelaziti tunelovanjem na dalja energetska stanja, umesto skokovitim preazima između najbližih suseda.

U tom slučaju energija E_2 se snižava i provodljivost se ponaša u skladu da Motovim zakonom:

$$ln\sigma = A - BT^{1/4} \tag{5.5}$$

gde je B parametar koji karakteriše opadanje talasne funkcije sa povećanjem dužine skoka.

Mjuler [142] je razvio teoriju električne provodljivosti u dielektričnim staklima i halkogenidima. Teorija posmatra staklo kao strukturu koja se sastoji od atoma povezanih kovalentnim vezama sa lokalizovanim parovima elektrona. Prilikom apsorpcije kvanta energije E_i dolazi do prelaza dvostruke veze u jednostruku vezu, uz oslobađanje elektrona. Jednostruka veza se u staklu ponaša kao šupljina, pa se oslobođeni elektroni i generisane šupljine mogu pomerati u suprotnim pravcima sa malom energijom aktivacije E_a , primenom spoljašnjeg električnog polja. Provodljivost se onda može izraziti kao:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / 2kT) \tag{5.6}$$

gde je $E_{\sigma} = E_i + 2E_a$ tzv. energija električne provodljivosti, a E_i energija jonizacije kovalentne veze.

5.2. Holov efekat

Za demonstraciju i tumačenje fenomena Holovog efekta najčešće se uzima uzorak oblika paralelopipeda sa stranicama a, b i c, u električnom polju u pravcu x i magnetnom polju u pravcu y ose (slika 5.1) [143].



Slika 5.1. Holov efekat kod poluprovodnika

Pri uključenju električnog polja javlja se struja gustine \vec{j}

$$\vec{j} = \sigma \stackrel{\longrightarrow}{E}$$
(5.7)

gde je σ električna provodnost.

Nosioci naelektrisanja imaju odgovarajuću brzinu drifta v:

$$\vec{v} = \mu \cdot \vec{E} \tag{5.8}$$

gde je μ pokretljivost nosilaca naelektrisanja.

Zbog prisustva magnetnog polja na nosioce naelektrisanja deluje i Lorencova sila:

$$\vec{F} = e(\vec{v} \times \vec{B}) = evB \cdot \vec{k} \tag{5.9}$$

gde je \vec{k} ort u pravcu z ose.

Ova sila ne zavisi od znaka nosilaca naelektrisanja, jer ukoliko se on menja i brzina drifta ima suprotan smer.

Zapravo, pod dejstvom Lorencove sile vektor \vec{j} se obrće za ugao φ u odnosu na vektor električnog polja \vec{E} , a smer obrtanja zavisi od znaka nosilaca. Taj proces, međutim, traje ograničeno vreme, jer se na uzorku konačnih dimenzija zbog viška jedne vrste nosilaca naelektrisanja i suprotne situacije na donjoj strani, javlja u pravcu z ose električno polje koje je uvek tako usmereno da kompenzuje Lorencovu silu. Zbog toga \vec{j} zadržava pravac električnog polja \vec{E} , pri čemu je ukupno električno polje \vec{E} ' zaokrenuto za ugao φ u odnosu na vektor gustine struje.

$$\vec{E}' = \vec{E} + \vec{E}_h \tag{5.10}$$

gde je \vec{E}_h tzv. Holovo električno polje.

Vrednosti polja \vec{E}_h se relativno lako mogu meriti, odnosno dovoljno osetljivim voltmetrom velikog unutrašnjeg otpora mogu se meriti odgovarajući naponi $V_h = c \cdot E_h$. Proučavajući ovaj efekt Hol je eksperimentalno našao vezu:

$$E_h = -R_H \cdot (j \times B) \tag{5.11}$$

gde je R_H Holova konstanta koja karakteriše svojstva uzorka.

Sa druge strane, iz uslova da je Lorencova sila kompenzovana silom čiji je uzrok Holovo polje, sledi da je:

$$e \cdot \vec{E} + \vec{F} = 0 \tag{5.12}$$

$$\vec{E}_{h} = -\frac{1}{e}\vec{F} = -\frac{1}{e}e \cdot \left(\vec{v} \times \vec{B}\right) = -\mu \frac{1}{\sigma}\left(\vec{j} \times \vec{B}\right)$$
(5.13)

Poređenjem izraza 5.11 i 5.13 dobija se:

$$R_{H} = \frac{\mu}{\sigma} = \frac{\mu}{e \cdot \mu \cdot n} = \frac{1}{e \cdot n}$$
(5.14)

Prethodni izraz važi ukoliko su sva vremena relaksacije ista, odnosno nezavisna od brzine elektrona i ako samo jedna vrsta nosilaca naelektrisanja doprinosi provodnosti.

Ako se pođe od izraza 5.11, Holova konstanta za uzorak oblika paralelopipeda (slika 5.1) se može izraziti preko merljivih veličina:

$$R_{H} = \frac{E_{h}}{j \cdot B} = \frac{V_{h}}{\frac{B \cdot c \cdot I}{a \cdot c}} = \frac{V_{h} \cdot a}{I \cdot B}$$
(5.15)

Za Holov napon se dobija izraz:

$$V_h = \frac{IB}{a \cdot e \cdot n} \tag{5.16}$$

Jedna od tehnika zasnovana na Holovom efektu uz pomoć koje se može izvrštiti karakterizacija električnih osobina poluprovodničkih uzoraka je tzv. **Van der Paouva metoda** [144, 145].

Vrednosti električnih veličina koje se mogu izračunati na osnovu merenja Van der Pauovom metodom su površinska (slojna) otpornost, specifična zapreminska otpornost, tip provodljivosti uzorka (*p*-tip ili *n*-tip), površinska koncentracija većinskih nosilaca naelektrisanja i pokretljivost većinskih nosilaca naelektrisanja.

Ova tehnika merenja je primenljiva za proizvoljno oblikovane uzorke poluprovodnika, ako je debljina uzorka poznata i ujednačena, kontaktne površine male, i svi kontakti su na samim krajevima, ivicama uzorka. Obično se primenjuje za tanke forme, te je kao takva vrlo pogodna za merenje električih karakteristika tankih filmova prepariranih na supstratima.

Za merenje je potrebno obezbediti četiri omska kontakta smeštena na površini uzorka. Omski kontakti moraju biti smešteni na samoj ivici uzorka. Sami kontakti teorijski treba da budu beskonačno mali, dok u praksi konačna veličina kontakata doprinosi grešci merenja u iznosu D/L, gde je D srednji prečnik kontakta, a L je rastojanje između kontakata. Svaki provodnik vezan za kontakte mora biti od iste vrste žice, da bi termoelektrični efekat bio sveden na minimum. Iz istog razloga sva četiri kontakta moraju biti od istog materijala.

Na slici 5.2 su prikazane varijante postavljanja kontakata na uzorke [145].



Slika 5.2. Varijante postavljanja kontakata na uzorcima za merenja Van der Pauovom metodom: a) Oblik lista deteline, b) Kvadratni oblik, kontakti u uglovima i uz sam rub uzorka, c) Kvadratni oblik, kontakti na ivicama

Uzorak oblika lista deteline i postavljanje kontakata kao na slici 5.2(a) je najpogodniji za merenja Van der Pauovom metodom, ali je u praksi za određene materijale veoma teško ostvariti ovakav oblik uzorka. U tom slučaju pravougaoni ili kružni oblika uzork i položaj kontakta kao na slici 5.2(b) smatra se zadovoljavajućim. Kontakti na ivicama uzorka, kao na slici 5.2(c) daju najmanju tačnost pri merenju, pa se takav njihov položaj ne preporučuje, osim ukoliko je to neizbežno.



Slika 5.3. Električna šema merenja Holovog napona na uzorku

Prilikom merenja Holovog napona, strujni izvor se postavlja tako da struja teče duž jedne od ivica uzorka, (na primer, između kontakata 1 i 2, I_{12}), a napon se meri na suprotnoj strani uzorka, između kontakata 3 i 4 (V_{34}) (slika 5.3(a)), odnosno struja I_{23} i napon V_{14} (slika 5.3(b)). Pomoću ove dve vrednosti, koristeći Omov zakon, dobija se otpornost $R_{12,34}$, prema izrazu:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \tag{5.17}$$

Otpornost $R_{12,34}$ se definiše kao potencijalna razlika V_4 - V_3 između kontakata 4 i 3 po jedinici struje kroz kontakte 1 i 2 [144].

U svojim eksperimentima, Van der Pau [145] je ustanovio da površinska otpornost uzorka proizvoljnog oblika može biti određena ako su poznate dve otpornosti dobijene prethodno

opisanom procedurom – jedna merenjem duž vertikalne ivice, kao što je $R_{12,34}$, i odgovarajuća druga, merenjem duž horizontalne ivice, tj. $R_{23,41}$

Stvarna površinska (slojna) otpornost R_S koja se definiše kao otpornost po jedinici debljine uzorka, povezana je sa prethodno definisanim otpornostima, ($R_{12,34}$; $R_{23,41}$) preko Van der Pauove formule [144]:

$$\exp(-\pi R_{12,34} / R_s) + \exp(-\pi R_{23,41} / R_s) = 1$$
(5.18)

Uzimajući u obzir tzv. **teoremu reciprociteta** [144], koja glasi: $R_{AB,CD} = R_{CD,AB}$, moguće je dobiti tačnije vrednosti otpornosti $R_{12,34}$ i $R_{23,41}$, ako se izvrše dva dodatna merenja vrednosti $R_{34,12}$ i $R_{41,23}$, a potom izračunaju srednje vrednosti.

Mogu se definisati dve nove otpornosti R_{14} i R_{23} :

$$R_{14} = \frac{R_{12,34} + R_{34,12}}{2} \quad i \quad R_{23} = \frac{R_{23,41} + R_{41,23}}{2} \tag{5.19}$$

Tada važi sledeća Van der Pauova formula [144]:

$$\exp(-\pi R_{14} / R_s) + \exp(-\pi R_{23} / R_s) = 1$$
(5.20)

Dodatno poboljšanje tačnosti merenja otpornosti, može se postići ponavljanjem merenja otpornosti posle menjanja polariteta izvora struje i voltmetra, u isto vreme, odnosno na istom delu uzorka, ali u suprotnom smeru – tzv. **merenja sa obrtanjem polariteta**.

U većini slučajeva Van der Pauova formula ne može se modifikovati tako da se iz nje može direktno izračunati površinska otpornost R_S . U slučaju kada važi da je $R_{14} = R = R_{23}$ tada je otpornost data izrazom:

$$R_s = \frac{\pi R}{\ln 2} \tag{5.21}$$

Za merenje Holovog napona potrebno je izvršiti dve grupe merenja: jednu sa magnetnim poljem sa pozitivnim smerom u odnosu na z-osu (npr. $V_{13, P}$), i jednu sa negativnim smerom (npr. $V_{13, N}$). Sa pozitivnim magnetnim poljem, struja I_{24} se propušta kroz uzorak i meri se napon $V_{13, P}$. Procedura se ponavlja za struju I_{13} i napon $V_{42, P}$ (slika 5.4).



Slika 5.4. Električna šema merenja Holovog napona Van der Pauovom metodom

Kao što je bilo ranije rečeno, može se iskoristiti teorema reciprociteta da bi se obezbedila provera tačnosti ovih merenja. Ako se obrne smer struja, (primeni struja I_{42} i meri $V_{31, P}$, i primeni struja I_{31} i meri $V_{24, P}$), tada $V_{13, P}$ treba da ima istu vrednost kao i $V_{31, P}$, u dozvoljeno malim granicama greške. Istovremeno, očekuje se da je $V_{42, P} = V_{24, P}$.

Holova konstanta se može izračunati na osnovu izraza [144]:

$$R_H = \frac{d}{B} \Delta R_{24,13} \tag{5.22}$$

gde je $\Delta R_{24,13}$ promena otpora $R_{24,13}$ pri primeni magnetnog polja jačine *B* normalno na uzorak debljine *d*.

Holova pokretljivost je data izrazom:

$$\mu_H = \frac{d \cdot \Delta R_{24,13}}{B \cdot \rho} \tag{5.23}$$

gde je ρ specifična otpornost materijala.

5.3. Merenje Holovog napona na tankim filmovima tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}

Sistem korišćen za merenje električnih karakteristika uzoraka tankih amorfnih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ je *Ecopia* HMS-3000 (slika 5.5), koji omogućava određivanje koncentracije nosilaca naelektrisanja, pokretljivosti i specifične otpornosti. Sistem se sastoji od promenljivog izvora struje, softverskog dela sistema i izvora gustine magnetnog fluksa u obliku permanentnog magneta (magnetni set).



Slika 5.5. Sistem za merenje Holovog efekta Ecopia HMS-3000, Hall Effect Measurement System

Osnovne karakteristike i konstrukcija mernog sistema

Kao nosači uzoraka na kojima se vrši merenje, mogu se koristiti dve vrste PCB pločica, dimenzija 20 mm \times 20 mm i 6 mm \times 6 mm (slika 5.6).



Slika 5.6. PCB držači uzoraka (6 mm×6 mm, 20 mm×20 mm)

Kada se uzorak pričvrsti na držač i pripremi za merenje, sam držač potrebno je utisnuti u unutrašnji deo poklopca ulaznog sistema sa magnetom. Potom se poklopac, zajedno sa pričvršćenim uzorkom postavlja na ulazni sistem sa magnetom. Permanentni magnet ulaznog sistema ima gustinu magnetnog fluksa - magnetnu indukciju (B) od 0,37 T. Na slici 5.7 prikazan je sistem sa stalnim magnetom.



Slika 5.7. Ulazni sistem sa izvorom gustine magnetnog fluksa (vrednosti gustine magnetnog fluksa koje se mogu koristiti sa aparaturom su 0,27 T, 0,31 T, 0,37 T, 0,51 T, 1 T)

Softverski deo sistema

ECOPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM (HMS-30	00 VER 3.51)				
HALL EFFECT	MEAS	SURE	/IENT \$	SYSTI	EM
		MENT DAT	۹		
DATE USER NAME	AB [mV]	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
01-28-2008 Dragana	8304.840	-4770.590	-1040.150	-9994.601	-3004.720
Cu5Proc COM 2 COM 3 300K	-8272.080	-3457.770	-9521.770	-9994.601	-2851.980
I = 1.00 \$ nA DELAY = 0.100 [S]	CD [mV]	DA [m∨]	BD [mV]	MBD [mV]	-MBD [mV]
	-1484.550	-5653.710	1622.040	-3808.930	-2779.060
D = 1050.000 [urn] D = 0.370 [1] Measurement Number = 1000 [Times]	7055.410	-2432.300	-766.001	-2743.700	-1577.610
Bulk concentration = 1.065E+9	[/cm ³]	She	eet Concentration =	1.118E+8	[/ cm ²]
Mobility = 5.847E+0	[cm²/Vs]		Conductivity =	9.977E-10	[1/Ω cm]
Resistivity = 1.002E+9	[Ω cm]	Averag	e Hall Coefficient =	5.860E+9	[cm ³ /C]
A-C Cross Hall Coefficient = 1.084E+11	[cm ³ /C]	B-D Cros	s Hall Coefficient = 🗌	-9.664E+10	[cm ³ /C]
Magneto-Resistance = 3.835E+9 [Ω]	Ratio of Ve	ertical / Horizontal =	-4.988E+0	
OPERATING DESCRIPTION	_	PROGRESS [9	6]	60	
i ne calculation is completed	a				IONT CORVE
COM.TEST MEASURE STOP CLEAR	CACUL	LOAD	SAVE PRI	NT CLOSE	HELP

Slika 5.8. Izgled softverskog okruženja pomoću kojeg se vrše merenja na poluprovodničkim uzorcima

Izgled softverskog okruženja u kome se vrši merenje i očitavaju dobijeni rezultati, prikazan je na slici 5.8. U delu *OPERATING DESCRIPTION* korisnik ima mogućnost da u svakom trenutku, tokom procesa merenja, ima uvid u aktivnu operaciju. Stepen izvršenja operacije koja se trenutno obavlja prikazan je u *PROGRESS* delu na glavnom prozoru.

Odmah po pokretanju softverskog okruženja HMS-3000, mogu se uočiti 4 dela na glavnom prozoru (slika 5.8):

- INPUT VALUE (ulazne vrednosti, podaci koji se unose pre početka merenja)
- *MEASUREMENT DATA* (mereni podaci, naponi dobijeni Van der Pauovim pravilima, pomoću kojih se vrše dalje kalkulacije)

- **RESULT** (dobijeni rezultati:
 - N_b *Bulk concentration* (zapreminska koncentracija),
 - μ *Mobility* (pokretljivost),
 - ρ *Resistivity* (specifična otpornost),
 - R_{HA} A-C Cross Hall Coefficient (A-C poprečni Holov koeficijent),
 - ΔR *Magneto-Resistance* (magnetna otpornost),
 - N_s Sheet Concentration (površinska koncentracija),
 - σ *Conductivity* (provodljivost),
 - R_H Average Hall Coefficient (srednji (prosečni) Holov koeficijent),
 - R_{HB} B-D Cross Hall Coefficient (B-D poprečni Holov koeficijent),
 - α *Ratio of Vertical/Horizontal* (horizontalno/vertikalni odnos otpornosti)
- PANEL SA KOMANDAMA (MEASURE, SAVE, CALCUL, STOP...)

Pre početka merenja, potrebno je uneti ulazne vrednosti parametara merenja u *INPUT VALUE* delu prozora. Ulazne vrednosti obuhvataju debljinu uzorka D, jačinu struje I, magnetnu indukcija stalnog magneta B, kao i podatke opisa i identifikacije (datum, ime uzorka, temperatura merenja, ime korisnika i sl.).

COM.TEST komandom vrši se provera sistema i komunikacije.

MEASURE pokreće merenje nakon unosa ulaznih vrednosti.

Opcijom *SAVE* mogu se snimiti izmereni podaci u tekstualnoj formi i sačuvati na željenoj lokaciji na hard disku. Na slici 5.9 prikazan je tipičan izgled *txt* fajla, koji je forma izlaznih podataka merenja.

DATE 01-28-2008	Use Dra	r_Name .gana	Sample_Nar Cu5Proc	ne						
I(nA) 1.000	0.370	D 1050.000	D_T 0.100	MN 1000	т(К) 300					
Nb 1.065E+09	u 5.847e	+00 1.00	rho 02E+09 5.	RH .860E+09	RHA 1.084E+11	RHB -9.664E+10	NS) 1.118E+08	SIGMA 9.977E-10	DELTA 3.835E+09	ALP -4.988
Vab	Vbc	Vac	Vmac	V-mac	Vcd	Vda	Vbd	vmbd v-	mbd	
8304.840 -4	4770.590	-1040.150	-9994.600	-3004.720	-1484.550	-5653.710	1622.040 -38	08.930 -2779.	060	
-8272.080 -	3457.770	-9521.770	-9994.600	-2851.980	7055.409	-2432.300	-766.001 -27	43.700 -1577.	610	

Slika 5.9. Prikaz txt fajla sa dobijenim rezultatima merenja

CALCUL koristeći niz podataka Holovih napona i ulazne vrednosti izračunava rezultate. Ova opcija se izvršava automatski, po pokretanju *MEASURE*.

STOP zaustavlja proces merenja, a ponovnim pritiskom nastavlja proces merenja tamo gde je zaustavljen.

CLEAR briše podatke iz MEASUREMENT DATA i RESULT delova glavnog prozora.

Softverski deo sistema daje mogućnost posmatranja karakteristika uzoraka preko *I-U* i *I-R* krive (slika 5.10). Koristeći grafike, mogu se proveriti zavisnosti struje-napona i struje-otpornosti između krajeva na kojima su 4 kontaktne tačke. Na osnovu toga, mogu se proveriti omski kontakti uzorka i osnovne električne specifikacije.



Slika 5.10. Grafički pregled rezultata merenja uzoraka

Po završetku merenja, komandom *Go to I-V curve*, otvara se prozor sa *I-V* i *I-R* krivama. *I-V* grafik pokazuje promenu Holovih napona, usled menjanja struje promenljivog strujnog izvora. *I-R* grafik pokazuje ponašanje površinske otpornosti, promenom struje strujnog izvora u zadatom opsegu i u fiksiranom broju koraka (*STEP*).

Sva merenja prikazana u ovom radu su vršena na sobnoj temperaturi.

5.4. Rezultati merenja Holovog napona na tankim filmovima tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}

Na slikama 5.11 i 5.12 dati su izlazni prozori primenjenog softvera za obradu podataka merenja Holovog napona za uzorak bez bakra. I-U i I-R krive za uzorke sa 5 at% i 25 at% bakra u sastavu date su na slikama 5.13 i 5.14.

OPIA HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM (HMS-300	0 VER 3.51)				
HALL EFFECT	MEAS	SUREI	/ENT \$	SYSTI	ЕМ
		MENT DAT	۹		
DATE USER NAME	AB (mV)	BC [mV]	AC [mV]	MAC [mV]	-MAC [mV]
12-07-2007 PetrovicPravougaoni	2282.290	2154.720	-366.432	4555.140	4572.080
SAMPLE NAME COM PORT TEMP Kvadratni COM3 300K	-6838.990	-4507.700	292.922	4304.480	4332.680
I = 0.01 ‡ nA DELAY = 0.100 [S]	CD (mV1	DA [mV]	BD (m∀1	MBD [m∀]	-MBD (m∀1
	730.338	7660.960	80.277	-3432.990	-3615.140
D = 1050.000 (0m) D = 0.370 [1] Measurement Number = 1000 [Times]	-5115.900	2773.610	7801.860	-2276.890	-2457.850
RESULT Bulk concentration = 1.747E+7 [/	cm ³]	She	eet Concentration = [1.835E+6	[/ cm ²]
Mobility = 2.440E+0 [0	:m ² / Vs]		Conductivity =	6.831E-12	[1/ Ω cm]
Resistivity = 1.464E+11 [4	cm]	Averag	e Hall Coefficient = 🗌	3.572E+11	[cm ³ /C]
A-C Cross Hall Coefficient = 7.989E+11 [c	m ³ /C]	B-D Cros	s Hall Coefficient = 🗌	-8.442E+10	[cm ³ /C]
Magneto-Resistance = 5.682E+11 [4	נמ	Ratio of Ve	ertical / Horizontal = 🗌	7.796E-1	_
OPERATING DESCRIPTION		PROGRESS [9	6]		
The calculation is completed.				Go	To I/V CURVE
	CACUL	LOAD	SAVE PRI		HELP
	CACOL				

Slika 5.11. Rezultati merenja Holovog napona na tankim filmovima sa x=0 at% Cu



Slika 5.12. I-U i I-R krive za uzorak sa x=0 at% Cu



Slika 5.13. I-U i I-R krive za uzorak sa x=5 at% Cu



Slika 5.14. I-U i I-R krive za uzorak sa x=25 at% Cu

Električni parametri proračunati iz merenja Holovog napona za sve uzorke dati su u tabeli 5.1.

at% Cu uzorak	x= 0	x= 5	x= 25
N _b [cm ⁻³]	$1,747 \cdot 10^7$	$1,065 \cdot 10^{9}$	- 1,087 · 10 ⁹
μ [cm ² /Vs]	2,440	5,847	4,081
ρ [Ωcm]	$1,464 \cdot 10^{11}$	$1,002 \cdot 10^{9}$	$1,407 \cdot 10^{9}$
$R_{\rm H} [cm^3/C]$	$3,572 \cdot 10^{11}$	$5,860 \cdot 10^{9}$	$-5,744 \cdot 10^9$
$R_{\rm HA} [cm^3/C]$	7,989 · 10 ¹¹	$1,084 \cdot 10^{11}$	$-1,867 \cdot 10^{10}$
$R_{\rm HB} [cm^3/C]$	$-8,442 \cdot 10^{10}$	$-9,664 \cdot 10^{10}$	$7,178 \cdot 10^{9}$
N _S [cm ⁻²]	$1,835\cdot 10^6$	$1,118 \cdot 10^{8}$	$-1,141 \cdot 10^8$
$\sigma \left[\Omega^{-1} cm^{-1} \right]$	6,831 · 10 ⁻¹²	$9,977 \cdot 10^{-10}$	$7,105 \cdot 10^{-10}$
$\Delta R [\Omega]$	5,682 · 10 ¹¹	$3,835 \cdot 10^{9}$	$5,284 \cdot 10^{9}$
α	0,7796	4,988	0,7225

Tabela 5.1. Električni parametri tankih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ proračunati na osnovu merenja Holovog napona

Kako se iz tabele 5.1 može videti vrednosti specifične provodljivosti za ispitivane filmove se kreću od 10^{-12} do $10^{-10}\Omega^{-1}$ cm⁻¹ u zavisnosti od sastava, što odgovara vrednostima provodljivosti za balk stakla istog tipa [140]. Koncentracije nosilaca naelektrisanja su reda 10^7 cm⁻³ za uzorak bez bakra u sastavu, a 10^9 cm⁻³ za uzorke sa 5 at% i 25 at%. Znak ispred vrednosti koncentracije ukazuje na tip provodnosti. Merenja pokazuju da su uzorak bez bakra i uzorak sa 5 at% poluprovodnici *p*-tipa, dok je uzorak sa 25 at% bakra *n*-tipa. Ovi rezultati su u skladu sa ranije utvrđenim poluprovodničkim karakteristikama *p*-tipa na balk Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x} staklima za x=0 at%, 1 at%, 5 at%, 10 at% i 15 at% [146]. Prelaz iz *p*-tipa u *n*-tip poluprovodnika koji je uočen kod uzorka u kome je koncentracija bakra 25 at%, primećen je i kod nekih drugih halkogenidnih sistema kod koncentracija pojedinih elemenata iznad određenih graničnih vrednosti [147, 148]. U prilog ovome, treba naglasiti i da je ranije utvrđeno da se u matrici AsSe_{1,4}I_{0,2} može uvoditi maksimalno 21,44 mas% Cu, a da sastav sa sigurnošću zadrži amorfnu strukturu bez centara kristalizacije [40].

6. OPTIČKE KARAKTERISTIKE TANKIH FILMOVA TIPA $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

6.1. Uticaj supstrata na dobijene vrednosti optičkih parametara tankih filmova

Jedan od najznačajnijih potencijala za primenu amorfnih tankih filmova halkogenida, posebno onih koji u sastavu imaju bakar ili srebro, je primena u oblasti optike i optolektronike. Ove mogućnosti aplikacije proističu iz specifičnih osobina ovih materijala kao što su visoke vrednosti indeksa prelamanja, transparentnost u širokom intervalu talasnih dužina, fotoosetljivost, mogućnost termičkog brisanja fotozapisa i dobra reproducibilnost u procesima zapis-brisanje [66, 149, 150], pa je precizno određivanje optičkih parametara, jedan od najznačajnijih zadataka pri karakterizaciji filmova ispitivanih u okviru ove disertacije.

Danas najčešće korišćena metoda za optičku karakterizaciju tankih filmova zasniva se na analizi envelopa spektara transparencije ili refleksije, ili envelopa oba ova spektra umesto samih spektara [151, 152]. Ova metoda se pokazala kao vrlo korisna i nedestruktivna za određivanje optičkih konstanti i debljine tankih filmova na debelim staklenim supstratima [153, 154, 155, 156, 157, 158, 159].

Osnovna varijanta ove metode polazi od pretpostavke da je stakleni substrat idealno transparentan. Uzimajući u obzir činjenicu da neki od najčešće korišćenih staklenih supstarata za preparaciju tankih filmova imaju značajne gubitke u oblasti optičkih spektara [160], metoda je vremenom modifikovana tako da se i apsorpcija supstrata uzima u obzir, kako bi se izbegla velika odstupanja vrednosti nekih optičkih parametara u odnosu na one koje se dobijaju ako se apsorpcija substrata uzima u obzir [153, 154, 160, 161].

Analiza transparentnih i/ili refleksionih spektara i matematičke relacije za izračunavanje optičkih i geometrijskih parametara tankih amorfnih filmova klasičnom metodom envelopa detaljno je data u referencama [162, 163]. Modifikovana metoda envelopa, koja daje preciznije rezultate optičkih i geometrijskih parametara tankih filmova na staklenim supstratima, a koja je primenjivana i pri obradi rezulatata eksperimenata u okviru ove disertacije, zasniva se na sledećim pretpostavkama:
1. tanki, homogeni sloj deponovan je na debeli, slabo apsorbujući supstrat i ovaj sistem se nalazi u vazduhu;

2. zračenje, čija je srednja talasna dužina λ i spektralna poluširina $\Delta\lambda$ pada normalno na uzorak;

3. interferencija zbog refleksije između slojeva uzorka se javlja u tankom filmu $(\Delta\lambda <<\lambda^2/(2nd))$ i zanemarljiva je u supstratu $(\Delta\lambda >>\lambda^2/(2n_sd_s))$. Oznake *n* i *d* odnose se na indeks prelamanja i debljinu filma, a n_s i d_s odnose se na indeks prelamanja i debljinu supstrata, respektivno;

4. indeks prelamanja filma je veći od indeksa prelamanja supstrata, tj. $n > n_s$;

5. i film i supstrat su slabo apsorbujući u okviru ispitivane spektralne oblasti, tj. $n^2 > n_s^2 >> k^2$ i $n_s^2 >> k_s^2$, gde je k ekstinkcioni koeficijent filma.

Pokazano je [155] da kada su prethodne pretpostavka zadovoljene i kada je debljina filma uniformna, transparencija ovakvog dvoslojnog optičkog sistema može se izraziti kao:

$$T(\lambda, n, x, d, n_s, x_s) = \frac{A}{B}$$
(6.1)

gde je:

 $A = (1 - R_{1})(1 - R_{2})(1 - R_{3})xx_{s}$ $B = 1 + R_{1}R_{2}x^{2} - R_{1}R_{3}x^{2}x_{s}^{2} - R_{2}R_{3}x_{s}^{2} + 2r_{1}r_{2}(1 - R_{3}x_{s}^{2})x\cos\varphi$ $R_{1} = r_{1}^{2}; \qquad R_{2} = r_{2}^{2}; \qquad R_{3} = r_{3}^{2}$ $r_{1} = \frac{1 - n}{1 + n}; \qquad r_{2} = \frac{n - n_{s}}{n + n_{s}}; \qquad r_{3} = \frac{n_{s} - 1}{n_{s} + 1}$ $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}; \qquad x = \exp(-\alpha d)$ $\alpha_{s} = \frac{4\pi k_{s}}{\lambda}; \qquad x_{s} = \exp(-\alpha_{s}d_{s})$ $\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$

Matematički izrazi za gornju i donju envelopu se dobijaju jednostavno, zamenom $\cos(\phi)=\pm 1$ u jednačinu (6.1), tj.:

$$T_{\pm}(\lambda, n, x, n_s, x_s) = \frac{A}{B_{\pm}}$$
(6.2)

gde je B_+ pomoćna promenljiva:

 $B_{\pm} = 1 + R_1 R_2 x^2 - R_1 R_3 x^2 x_s^2 - R_2 R_3 x_s^2 \pm 2r_1 r_2 (1 - R_3 x_s^2) x$

Na osnovu ove jednačine mogu se dobiti podaci o optičkim i geometrijskim parametrima tankih filmova na slabo apsorbujućim supstratima.

U slučaju neuniformnih filmova, kod kojih se debljina filma linearno menja po površini supstrata, moguće je primeniti metodu envelopa, ukoliko važi da je $\Delta d << \overline{d}$, gde je \overline{d} srednja debljina filma, a Δd parametar varijacije debljine [162]. Ovakva procedura izračunavanja optičkih i geometrijskih parametara može se primeniti i u slučaju nekih nepravilnosti po površini fima, a koje se periodično ponavljaju [154].

Primarni izrazi za optičku i geometrijsku karakterizaciju tankih uniformnih i neuniformnih filmova na slabo apsorbujućim supstratima mogu se napisati u implicitnoj formi:

 $T_{+}(\lambda) - T_{+}(\lambda, n, x) = 0$ $T_{-}(\lambda) - T_{-}(\lambda, n, x) = 0$ za uniformne filmove (6.3)

$$T_{\Delta^{+}}(\lambda) - T_{\Delta^{+}}(\lambda, n, x, \Delta d) = 0$$

$$T_{\Delta^{-}}(\lambda) - T_{\Delta^{-}}(\lambda, n, x, \Delta d) = 0$$
 za neuniformne filmove (6.4)

Sistem jednačina (6.3) se može rešiti analitički po n i x, za svaku talasnu dužinu, u spektralnoj oblasti u kojoj je apsorpcija srednja i niska. U praksi je uobičajeno da se izdvoji samo set talasnih dužina na onaj deo u kome su envelope transparentnih spektara tangencijalne na spektar. Ovo omogućava tačnije određivanje indeksa prelamanja, kao i debljine filma [160].

Ipak, sistem jednačina (6.4) ne može se rešititi u obliku u kojem je dat i očigledno zahteva još jednu jednačinu da bi mogao biti rešen. Stoga ovaj metod zahteva da je tanki dielektrični film toliko transparentan u nekom delu spektralne oblasti u kojoj se vrši ispitivanje, da je moguće smatrati da je x=1 [164]. Takođe je bitno istaći da je u slučaju neunifornmnih dielektričnih filmova oblast važenja jednačina (6.4) $0 < \Delta d < \lambda / 4n$. Razlog za postojanje ovog ograničenja za varijaciju debljine filma je postojanje novih diskontinuiteta u jednačinama za gornju i donju envelopu. Iznad ove granice, odnosno za $\Delta d \ge \lambda / 4n$, envelope imaju presek i zbog toga je $T_{\Delta+} \le T_{\Delta-}$ [156].

Pored opisanog metoda koji je korišćen za proračune u okviru ove disertacije, često korišćen metod je i metod Čeremuhina [165] za izračunavanja optičkih parametara filmova [166]. Iz uslova da je tzv. optička debljina jednaka:

$$nd = \frac{1}{4(\widetilde{\nu}_{m+1} - \widetilde{\nu}_m)}$$

može se odrediti indeks prelamanja filma n ili debljina filma d.

(6.5)

U relaciji (6.5) talasni brojevi \tilde{v}_{m+1} i \tilde{v}_m odnose se na dva susedna ekstremuma na eksperimentalno detektovanoj krivoj transparencije $T=f(\tilde{v})$, tj. na m-ti maksimum i minimum koji potom sledi.



Slika 6.1. Refleksija na tankom filmu.

U praksi se debljina filma najčešće određuje nekom nezavisnom metodom, a na osnovu relacije (6.5) se računa indeks prelamanja.

Tako se na osnovu samo interferencione krive transparencije vrši proračun za dva značajna optička parametra – indeks prelamanja (n) i koeficijent apsorpcije (α).

6.2. Snimanje spektara transparencije i refleksije

Radi izračunavanja indeksa prelamanja ispitivanih filmova, debljine tankih filmova i širine optički zabranjene zone snimljeni su transparentni spektri ispitivanih uzoraka, transparentni spektri supstrata, kao i analogni refleksioni spektri. Uređaj na kome su izvršena navedena merenja je UV/VIS/NIR Perekin-Elmer spektrofotometar, model Lambda-950, sa dvostrukim snopom (slika 6. 2 i 6. 3).





Slika 6.2. Izgled UV/VIS/NIR Perekin-Elmer spektrofotometra, model Lambda-950 i unutrašnjost komore za uzorke sa držačima



Slika 6.3. Šema UV/VIS/NIR Perekin-Elmer spektrofotometra, model Lambda-950; modul za transparenciju

Snimljeni su spektri u oblasti od 400 nm do 2500 nm, sa podešenom širinom spektrofotometarskog slita na 1 nm. Refleksioni spektri su snimljeni upotrebom odgovarajućeg detektorskog modula za refleksiju.

Merenja su izvršena za tanke filmove navedenog sastava, sa različitim udelom bakra. Iz dobijenih rezultata izvršen se proračun debljina, indeksa prelamanja, širine optički zabranjene zone kao i stepena kristaličnosti ispitivanih tankih filmova.

Prvi i krucijalni korak primene metode za određivanje optičkih i geometrijskih parametara, zasnovane na envelopama transparentnih spektara, podrazumeva konstruisanje envelopa. Različiti pristupi, koji obično podrazumevaju komplikovane algoritme, koriste se u tu svrhu [158, 167, 168]. Metoda koju je predložio Mek Klejn [168] pokazala se kao vrlo precizna za crtanje gornje i donje envelope optičkih transparentnih spektara i određivanje vrednosti talasnih dužina u kojima su envelope tangencijalne na spektralnu krivu.

Kada su tangencijalne tačke poznate, vrši se procena indeksa prelamanja. Prateći metodologiju koji je dao Svanpoel [153, 154] procenjene vrednosti indeksa prelamanja se koriste za određivanje preciznijih vrednosti indeksa prelamanja filma, kao i određivanje debljine filma i njene srednje vrednosti. Indeks prelamanja supstrata se dobija na osnovu transparentnog spektra supstrata kao:

$$n_{s} = \frac{1}{T_{s}} + \left(\frac{1}{T_{s}^{2}} - 1\right)^{1/2}$$
(6.5)

gde je T_s - vrednost transparencije supstrata u tangentnim tačkama.

Zatim se određuje parametar N:

$$N = 2n_s \frac{T_{M0} - T_{m0}}{T_{M0} T_{m0}} + \frac{n_s^2 + 1}{2}$$
(6.6)

gde su:

 T_{M0} - vrednosti transparencije u tangentnim tačkama za gornju envelopu

 T_{m0} - vrednosti transparencije u tangentnim tačkama za donju envelopu

Za približno izračunavanje indeksa prelamanja filma n_0 (za sve λ_{tan}) koristi se relacija:

$$n_0 = \sqrt{N + \left(N^2 - n_s^2\right)^{1/2}} \tag{6.7}$$

Relacja za približno izračunavanje debljine filma d_0 (za sve λ_{tan}) je:

$$d_{0} = \frac{\lambda_{\tan 1} \lambda_{\tan 2}}{2(n_{02} \lambda_{\tan 1} - n_{01} \lambda_{\tan 2})}$$
(6.8)

 λ_{tan1} i λ_{tan2} su talasne dužine dva susedna ekstrema u odnosu na uočeni ekstrem, a n_{01} i n_{02} su odgovarajuće procenjene vrednosti indeksa prelamanja.

Procena reda maksimuma se vrši na osnovu proračuna iz relacije:

$$m_0 = \frac{2n_0 d_0}{\lambda_{\rm tan}} \tag{6.9}$$

Nakon toga se vrši izračunavanje debljine filma d, (za sve λ_{tan}) na osnovu relacije:

$$d = \frac{m\lambda_{\rm tan}}{2n_0} \tag{6.10}$$

Izračunavanje finalne vrednosti indeksa prelamanja filma *n*, za svaku talasnu dužinu vrši se na osnovu relacije:

$$n = \frac{m\lambda_{\rm tan}}{2\,\bar{d}} \tag{6.11}$$

Blok dijagram algoritma koji je primenjivan za izračunavanje debljine i debljine unifornmih tankih filmova iz optičkih transparentnih i refleksionih spektara, dat je na slici 6.4 [162].



Slika 6.4. Blok dijagram algoritma za izračunavanje debljine i indeksa prelamanja uniformnog tankog filma iz optičkih transparentnih i refleksionih spektara

6.3. Transparentni spektri amorfnih tankih filmova tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}

U ovom delu disertacije prikazani su rezultati eksperimentalnih merenja spektara transparencije i refleksije za supstrat (slika 6.5) i za sve filmove ispitivane serije (slike 6.6, 6.10, 6.14, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21)

6.3.1. Transparencija i refleksija supstrata

Na slici 4.5 dati su spekti transparencije i refleksije supstrata na koji su filmovi napareni tehnikom termičkog naparavanja u vakuumu. Kao što se može uočiti, kriva transparencije ukazuje da supstrat ima značajne optičke gubitke, posebno u oblasti od 500 nm do 1500 nm. Pojačana apsorpcija u ovoj oblasti talasnih dužina često je prisutna kod supstrata koji se uobičajeno koriste kao podloga za preparaciju tankih filmova u istraživačke svrhe [163, 169]. Prisustvo značajne apsorpcije ukazuje na potrebu korišćenja modifikovane metode envelopa, koja u obzir uzima i apsorpciju supstrata. Skok refleksije na 860 nm predstavlja sistematsku grešku metode i posledica je promene detektora.



Slika 6.5. Transparencija i refleksija supstrata

6.3.2. Halkogenidni film sa x=0 at% Cu

Na slici 6.6 dat je transparenti spektar tankog $AsSe_{1,4}I_{0,2}$ filma na staklenom supstratu, za normalni upadni snop, u intervalu talasnih dužina 400 nm do 2500 nm, kao i odgovarajuće envelope. Paralelne envelope, odnosno odsustvo karakterističnog klinastog oblika transparentnog spektra tankog filma prepariranog na supstratu, ukazuju na uniformnost tankog filma. Relativno mali broj interferencionih maksimuma posledica je relativno male vrednosti debljine tankog filmova.



Slika 6.6. Transparentni spektar tankog filma sa x=0 at% Cu i odgovarajuće envelope

U tabeli 6.1 dati su rezultati proračuna geometrijskih i optičkih parametara na osnovu transparentnih i refleksionih spektara supstrata, transparentnih spektara sistema tanki film + supstrat i odgovarajućih envelopa za uzorak bez bakra u svom sastavu.

Dobijeni parametri su: n_s -indeks prelamanja supstrata, x_s -apsorbanca supstrata, n-indeks pralamanja tankog halkogenidnog filma i d_1 -debljina tankog filma. T_{max} i T_{min} su vrednosti transparencije interferencionih maksimuma i minimuma na talasnim dužinama λ , m je red interferencionog ekstrema, a n_0 i d_0 su prve aproksimacije indeksa prelamanja i debljine tankog halkogenidnog filma. Algoritam proračuna prikazanih parametara dat je blok dijagramom na slici 6.4.

Tabela	6.1.	Rezultati	i proračuna	indeksa	prelamanja	supstrata	(n_s)	i indeksa	prelamanja	(n)	i
debljine	e (d)	za unifor	mni tanki fili	n sa x=0	at% Cu						

λ[nm]	n _s	Xs	T _{max}	T _{min}	n ₀	n	m	d ₀ [nm]	d ₁ [nm]
1746	1,65068	1,0031	0,8506	0,5483	2,76838	2,78025	1		315
1197	1,58732	0,943087	0,8322	0,515	2,75555	2,85908	1,5	349	326
921	1,47655	0,916262	0,8105	0,4984	2,65054	2,93312	2	434	347
763	1,75519	1,02085	0,7772	0,4781	3,08982	3,03742	2,5	213	309
671	1,73665	1,03589	0,7500	0,3693	3,7073	3,20541	3	169	271

Srednja debljina filma-prva aproksimacija, $d_0 = 291 \pm 122 \text{ nm} (41,9 \%)$ Srednja debljina filma-konačna vrednost, $d_1 = 314 \pm 28 \text{ nm} (8,92 \%)$

Dobijene vrednosti mogu se analizirati sa stanovišta Wemple i DiDomeniko modela. Na slici 6.7 prikazane su zavisnosti $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja i iz prikazanih zavisnosti izračunati su parametri energije monooscilatora (E_0) , disperzione energije (E_d) i statičkog indeksa prelamanja (n_0) , odnosno vrednosti indeksa prelamanja za beskonačno veliku talasnu dužinu.

Zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ tankog filma sa x=0 at% Cu, dobijena fitovanjem na eksperimentalne podatke, data je analitičkim izrazom:

 $1/(n^2-1) = 0.153919 - 0.0123695 \text{ hv}^2$

Vrednosti energije monooscilatora, disperzione energije i statičkog indeksa prelamanja, dobijene prema modelu Wemple i DiDomenika, za tanki AsSe_{1,4}I_{0,2} film su:

$$E_0 = 3,53 \pm 0,10 \text{ eV}$$

 $E_d = 22,9 \pm 0,6 \text{ eV}$
 $n_0 = 2,738 \pm 0,009$

Dobijene ekstrapolirane vrednosti indeksa prelamanja u oblasti jake apsorpcije omogućavaju određivanje ekstinkcionog koeficijenata tankog filma i apsorpcije. Na slici 6.8 prikazana je zavisnost $ln\alpha$ od energije fotona, gde je α apsorpcija tankog filma (a), kao i disperzija ekstinkcionog koeficijenta (b).



Slika 6.7. Zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar \omega)^2$ (a) i disperzija indeksa prelamanja (b) tankog filma sa x=0at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika



Slika 6.8. Apsorpcija u funkciji energije fotona (a) i disperzija ekstinkcionog koeficijenta (b) za tanki film sa x=0 at% Cu

Na osnovu Taucovog zakona [170] moguće je odrediti širinu optički zabranjene zone iz zavisnosti $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $\hbar\omega$, kao presek pravolinijskog dela krive koji odgovara visokim energijama fotona i apscise. Ovaj, tzv. Taucov grafik, za tanki amorfni film bez bakra, prikazan je na slici 6.9. Isprekidana linija je linearna zavisnost u oblasti visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa apscisom određuje širinu optički zabranjene zone za ispitivani uzorak.

Dobijena vrednost širine optički zabranjenje zone za tanki AsSe_{1,4}I_{0,2} film je:

 $E_g = 1,800 \pm 0,011 \text{ eV}$

U oblasti gde postoji jaka apsorpcija ona se može okarakterisati relacijom [171]:

$$\alpha(\nu) h\nu = B (h\nu - E_g)^m \tag{6.12}$$

gde je E_g širina optički zabranjene zone, a eksponent *m* uzima vrednosti 2 ili 3 u zavisnosti da li je prelaz dozvoljen ili zabranjen po kvantnomehaničkim pravilima. Parametar *B*, koji se u novijim radovima zove parametar neuređenosti, zavisi od indeksa prelamanja (*n*) konkretnog sistema i minimalne vrednosti elektroprovodnosti (σ_{min}). Ovaj predeksponencijalni faktor se može izraziti kao:

$$B = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{n c \Delta E_{tail}}$$
(6.13)

gde je *c* - brzina svetlosti, a ΔE_{tail} širina repa lokalizovanih stanja [171, 172].³



Slika 6.9. Zavisnost $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ od $(\hbar \omega)$ za tanki film sa x=0 at% Cu

Iz relacije 6.12, na osnovu dobijene vrednosti širine optički zabranjene zone i uzimajući da je m=2, izračunate su vrednosti parametra neuređenosti za ispitivanu seriju uzoraka.

Parametar neuređenosti uzorka bez bakra iznosi: $B^{1/2} = 833 \pm 3(cm \text{ eV})^{-1/2}$

³ Jednačina 6.13 je data u svom originalnom obliku, koji je u CGS sistemu. Da bi se neka veličina dobila u jedinicama SI iz jednačine 6.13 potrebno je desnu stranu jednačine pomnožiti korekcionim faktorom

Pretpostavljajući da je $\sigma_{min} = 350 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, što je tipična vrednost za amorfne halkogenide [173, 174] i uobičajeno korišćena vrednost [175], moguće je izvršiti procenu širine repova lokalizovanih stanja na osnovu relacije 6.13. Uzimajući u obzir da se radi o proceni vrednosti ΔE_{tail} ova vrednost se navodi bez iskazane greške [150, 175].

Širina repa lokalizovanih stanja za uzorak bez bakra je: $\Delta E_{tail} = 69 \text{ meV}$

6.3.3. Halkogenidni film sa x=1 at% Cu

Procedura izračunavanja debljine i optičkih karakteristika ispitivanih tankih amorfnih filmova ista je kao i za uzorak bez bakra u sastavu, pa će i redosled prikazivanja rezultata biti isti.

Eksperimentalni transparentni spektar, kao i odgovarajuće envelope, za uzorak sa x=1 at% bakra u svom sastavu, prikazan je na slici 6.10. Paralelan oblik gornje i donje envelope svedoči o uniformnoj debljini filma. Broj interferencionih maksimuma, u poređenju sa uzorkom bez bakra u svom sastavu (slika 6.6) ukazuje da su dva filma približno istih debljina.



Slika 6.10. Transparentni spektar tankog filma sa x=1 at% Cu i odgovarajuće envelope

Rezultati proračuna geometrijskih i optičkih parametara na osnovu transparentnih i refleksionih spektara supstrata, transparentnih spektara sistema tanki film + supstrat i odgovarajućih envelopa za uzorak sa 1 at% bakra dat je u tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s) i indeksa prelamanja (n) i debljine (d) za uniformni tanki film sa x=1 at% Cu

λ[nm]	n _s	X _s	T _{max}	T _{min}	n ₀	n	m	d ₀ [nm]	d ₁ [nm]
1591	1,63006	0,992471	0,8822	0,5486	2,78776	2,81095	1		285
1080	1,56365	0,929494	0,8697	0,5181	2,76221	2,86219	1,5	310	293
834	1,76851	1,00889	0,851	0,5057	3,08781	2,947	2	218	270
695	1,74041	1,03272	0,6788	0,4895	2,78495	3,06979	2,5		





Slika 6.11. Zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar \omega)^2$ (a) i disperzija indeksa prelamanja (b) tankog filma sa x=1 at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

Na slici 6.11 prikazane su zavisnosti $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ (a) i disperzija indeksa prelamanja (b). Na osnovu Wemple i DiDomeniko modela iz prikazanih zavisnosti izračunati su parametri enerije monooscilatora (E_0) , disperzione energije (E_d) i statičkog indeksa prelamanja (n_0) , odnosno vrednosti indeksa prelamanja za beskonačno veliku talasnu dužinu.

Analitički izraz funkcije zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ je:

 $1/(n^2-1) = 0,150769 - 0,00924525 \text{ hv}^2$

Energije monooscilatora, disperzione energije i statičkog indeksa prelamanja, dobijene primenom metode Wemple i Di Domenika su redom:

$$\begin{split} E_0 &= 4,04 \pm 0,11 \text{ eV} \\ E_d &= 26,8 \pm 0,7 \text{ eV} \\ n_0 &= 2,763 \pm 0,006 \end{split}$$

Na slici 6.12 prikazana je zavisnost lna od hv i disperzija ekstinkcionog koeficijenta.



Slika 6.12. Apsorpcija u funkciji energije fotona (a) i disperzija ekstinkcionog koeficijenta (b) za tanki film sa x=1 at% Cu

Zavisnosti $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ od $\hbar \omega$, u skladu sa Taucovim zakonom prikazana je na slici 6.13. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa apscisom određuje širinu optički zabranjene zone za ispitivani uzorak.



Slika 6.13. Zavisnost $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ od $(\hbar \omega)$ za tanki film sa x=1 at% Cu

Dobijena vrednost širine optički zabranjenje zone za tanki film sa 1 at% Cu je:

 $E_g = 1,750 \pm 0,011 \text{ eV}$

Parametar neuređenosti iznosi: $B^{1/2} = 772,6 \pm 2,8 (cm eV)^{-1/2}$

Procena širina repa lokalizovanih stanja za uzorak sa 1 at% bakra je: $\Delta E_{tail} = 80 \text{ meV}$

6.3.4. Halkogenidni film sa x=5 at% Cu

Disperzija transparencije $T(\lambda)$ za normalni upadni snop i envelope, za uzorak sa x= 5 at% bakra u svom sastavu, prikazan je na slici 6.14. Odsustvo klinastog oblika gornje i donje envelope potvrda je uniformne debljine filma, a poređenje broja interferencionih maksimuma sa uzorkom sa x= 0 at% i x= 1 at% u svom sastavu (slika 6.6 i 6.10) ukazuje da je film sa x= 5 at% manje debljine.



Slika 6.14. Transparentni spektar tankog filma sa x=5 at% Cu i odgovarajuće envelope

Kao i kod prethodnih uzoraka, tzv. metodom envelopa je na osnovu transparentnih spektara sistema tanki film + supstrat i odgovarajućih envelopa za uzorak sa 5 at% bakra, kao i spektara transparencije i refleksije supstrata izvršen proračun geometrijskih i optičkih parametara. Rezultati proračuna dati su u tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s) i indeksa prelamanja (n) i debljine (d) za uniformni tanki film sa x=5 at% Cu

λ[nm]	n _s	X _s	T _{max}	T _{min}	n ₀	n	m	d ₀ [nm]	d ₁ [nm]
1346	1,60939	0,957622	0,8276	0,5163	2,77935	2,87607	1		242
921	1,47655	0,916262	0,831	0,4932	2,70465	2,95192	1,5	287	255
722	1,74745	1,02871	0,83	0,4191	3,51277	3,08547	2	130	206
600	1,73138	1,04787	0,3938	0,3032	3,03664	3,20513	2,5		

Srednja debljina filma-prva aproksimacija, $d_0 = 208 \pm 111 \text{ nm} (53,4 \%)$ Srednja debljina filma-konačna vrednost, $d_1 = 234 \pm 25 \text{ nm} (10,7 \%)$



Slika 6.15. Zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar \omega)^2$ (a) i disperzija indeksa prelamanja (b) tankog filma sa x=5 at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

Zavisnosti $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ (a) i disperzija indeksa prelamanja (b) date su na slici 6.15. Upotrebom prikazanih zavisnosti i primenom Wemple i DiDomeniko modela izračunati su parametri enerije monooscilatora (E_0) , disperzione energije (E_d) i statičkog indeksa prelamanja (n_0) , odnosno vrednosti indeksa prelamanja za beskonačno veliku talasnu dužinu.

Analitički izraz fita eksperimentalnih podataka prema modelu Wemple-DiDomenico za film sa 5 at% Cu je:

 $1/(n^2-1) = 0,146179 - 0,00962599 \text{ hv}^2$

Izračunati parametri na osnovu ove zavisnosti iznose:

$$\begin{split} E_0 &= 3,90 \pm 0,15 \text{ eV} \\ E_d &= 26,7 \pm 1,0 \text{ eV} \\ n_0 &= 2,800 \pm 0,013 \end{split}$$

Disperzija $ln\alpha$ kao i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uzorak sa 5 at% Cu prikazane su na slici 6.16.



Slika 6.16. Apsorpcija u funkciji energije fotona (a) i disperzija ekstinkcionog koeficijenta (b) za tanki film sa x=5 at% Cu

Funkcionalna zavisnost apsorpcionog koeficijenta i energije fotona prema Taucovom zakonu zakonom prikazane su na slici 6.17. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa apscisom određuje širinu optički zabranjene zone za ispitivani uzorak.



Slika 6.17. *Zavisnost* $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ *od* $(\hbar \omega)$ *za tanki film sa* x=5 *at% Cu*

Širina optički zabranjene zone za tanki filma sa 5 at% Cu je:

 $E_g = 1,730 \pm 0,011 \text{ eV}$

Proračunata vrednost parametra neuređenosti iznosi:

 $B^{1/2} = 746 \pm 3 (cm eV)^{-1/2}$

Širina repa lokalizovanih stanja za uzorak sa 5 at% bakra je: $\Delta E_{tail} = 85 \text{ meV}$

6.3.5. Halkogenidni film sa x=10 at% Cu

Transparentni spektar pri normalnom upadnom snopu za uzorak sa x=10 at% bakra u svom sastavu, prikazan je na slici 6.18. Broj interferencionih maksimuma koji se javio kod ovog spektra i njihov položaj nisu povoljni za primenu kompjuterskog algoritma za dobijanje envelopa spektra transparencije. Kako su krive envelopa preduslov za proračun debljine i optičkih parametara, kod filma sa 10 at% bakra u sastvu nije bilo moguće sprovesti proceduru koja je opisana za filmove sa x=0 at%, 1 at% i 5 at%. Vizuelno se može proceniti da interferencioni ekstremi kod uzorka sa 10 at% Cu ne variraju međusobno po visini, što ukazuje na uniformnost debljine tankog filma. Na osnovu broja interferencionih maksimuma, u poređenju sa prethodno ispitivanim uzorcima (slike 6.6, 6.10 i 6.14), može se oceniti da je uzorak sa x=10 at% bakra u sastavu manje debljine od prethodnih i to najverovatnije ispod 200 nm.



Slika 6.18. Transparentni spektar tankog filma sa x=10 at% Cu

6.3.6. Halkogenidni film sa x=15 at% Cu

Eksperimentalni $T(\lambda)$ spektar pri normalnom upadnom snopu za uzorak sa x=15 at% bakra u svom sastavu, prikazan je na slici 6.19. Kao i kod uzorka sa x= 10 at%, nedovoljan broj interferencionih maksimuma dobijenog spektra i njihov položaj nisu povoljni za primenu kompjuterskog algoritma za dobijanje envelopa spektra transparencije, a samim tim ni za proračun debljine i optičkih parametara. Broj ekstrema, koji je isti kao kod filma sa x= 10 at% (slika 6.18), kao i sam oblik ekstrema (maksimum na oko 600 nm je očigledno vrlo blizu apsorpcione granice) ne dozvoljavaju ni procenu uniformnosti debljine. Ocena koja se na osnovu broja maksimuma može dati je da je ispitivani tanki film sa x=15 at% bakra u sastavu najmanje debljine u poređenju sa svim filmovima iz serije i to debljine ispod 200 nm.



λ [nm]

Slika 6.19. Transparentni spektar tankog filma sa x=15 at% Cu

6.3.7. Halkogenidni film sa x=20 at% Cu

Na slici 6.20 prikazan je transparenti spektar za normalni upadni snop, u intervalu talasnih dužina 400 nm do 2500 nm, kao i odgovarajuće envelope, za tanki film sa x=20 at% Cu, na staklenom supstratu. Može se uočiti da su envelope međusobno paralelne, što ukazuje na uniformnost filma. Broj interferencionih maksimuma, isti kao i kod ispitivanih tankih filmova sa x=10 at% i x=15 at% (slike 6.18 i 6.19) ukazuje da je film sa x=20 at% približno iste debljine.



Slika 6.20. Transparentni spektar tankog filma sa x=20 at% Cu i odgovarajuće envelope

U tabeli 6.4. prikazani su relevantni optički i geometrijski parametri tankog filma i supstrata, dobijeni metodom envelopa, iz eksperimentalnih podataka transparencije sistema film + supstrat i refleksije i transparencije supstrata.

Tabela 6.4. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s) i indeksa prelamanja (n) i debljine (d) za uniformni tanki film sa x=20 at% Cu

λ [nm]	n _s	X _s	T _{max}	T _{min}	n ₀	n	m	d ₀ [nm]	d ₁ [nm]
881	1,7804	1,00492	0,8093	0,4985	3,05758	3,25493	1,5		216
684	1,73861	1,03376	0,8048	0,3866	3,6762	3,36946	2	131	186
566	1,73624	1,05436	0,3047	0,2298	3,41433	3,48522	2,5	380	207

Srednja debljina filma-prva aproksimacija, $d_0 = 256 \pm 176 \text{ nm} (68,8 \%)$ Srednja debljina filma-konačna vrednost, $d_1 = 203 \pm 15 \text{ nm} (7,39 \%)$

Dalji proračuni optičkih parametara za uzorak sa 20 at% bakra nisu bili mogući. Naime, kao što se kod rezultata za prethodno razmatrane uzorke može videti, kod primene Wemple i Di Domeniko modela potrebno je iz razmatranja izostaviti eksperimentalne tačke koje odgovaraju maksimumima u oblasti opadanja transparencije u blizini granice apsorpcije. Kako je minimalan broj tačaka koje se mogu izostaviti jedan, sledi da je minimalan broj maksimuma za kompletnu primenu modela envelopa četiri. Ako bi broj maksimuma bio tri, posle izostavljanja jednog maksimuma u blizini granice apsorpcije, za dalju analizu bi preostale samo dve tačke, pa fitovanje na pravu po modelu Wemple i DiDomenika gubi smisao. Dodatni uslov za mogućnost kompletne analize na osnovu modela envelopa jeste da su minimalno četiri maksimuma tako pozicionirana u spektru da se i gornja i donja envelopa mogu konstruisati na talasnoj dužini na kojoj se maksimumi nalaze.

Bez obzira na to, i ovoliko prikupljenih podataka iz eksperimentalnih merenja transparencije su dragoceni za procenu kvaliteta cele serije. Naime, poznato je da se mnogi fizički parametri halkogenida ponašaju kao monotone, a često čak linearne funkcije sastava. Stoga je dobijanje što većeg broja tačaka, makar i procenjenih vrednosti neke veličine korisno u sagledavanju mogućnosti aplikacije jednog sistema.

6.3.8. Halkogenidni film sa x=25 at% Cu

Eksperimentalni transparentni spektar, kao i odgovarajuće envelope, za uzorak sa x=25 at% bakra u svom sastavu, prikazan je na slici 6.21. Odsustvo klinastog oblika envelopa transparentnog spektra tankog filma prepariranog na supstratu, ukazuju na uniformnost tankog filma. Broj interferencionih maksimuma, u poređenju sa svim prethodno ispitanim uzorcima tankih filmova (slike 6.6, 6.10, 6.14, 6.18, 6.19 i 6.20) ukazuje da je film sa 25% bakra u sastavu najveće debljine u seriji.



Slika 6.21. Transparentni spektar tankog filma sa x=25 at% Cu i odgovarajuće envelope

U tabeli 6.5 prikazani su rezultati proračuna relevantnih geometrijskih i optičkih parametara tankog filma i supstrata, na osnovu transparentnih i refleksionih spektara supstrata, transparentnih spektara sistema tanki film + supstrat i odgovarajućih envelopa za uzorak sa 25 at% bakra.

λ[nm]	n _s	Xs	T _{max}	T _{min}	n ₀	n	m	d ₀ [nm]	d ₁ [nm]
2005	1,69905	1,01082	0,88	0,5662	2,80223	2,7007	2,5		894
1675	1,64244	0,995159	0,8773	0,56	2,74969	2,70744	3	1025	914
1441	1,61698	0,969644	0,8588	0,5537	2,69528	2,7174	3,5	1093	936
1268	1,59774	0,953681	0,847	0,5478	2,66532	2,73276	4	1080	951
1136	1,57714	0,939786	0,8453	0,5422	2,65148	2,75431	4,5	1077	964
1030	1,54746	0,931528	0,8437	0,537	2,63199	2,77478	5	1130	978
946	1,50252	0,924541	0,8373	0,5316	2,59123	2,80334	5,5	1360	1004
875	1,77825	1,00575	0,833	0,525	2,97458	2,82866	6	379	882
816	1,76502	1,01164	0,8355	0,5165	3,01023	2,85776	6,5	864	881
767	1,75526	1,01944	0,8374	0,5031	3,07453	2,89278	7	782	873
725	1,74736	1,02744	0,805	0,4828	3,11754	2,92969	7,5		
690	1,74009	1,03264	0,7406	0,4465	3,18682	2,97414	8		

Tabela 6.5. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s) i indeksa prelamanja (n) i debljine (d) za uniformni tanki film sa x=25 at% Cu

Srednja debljina filma-prva aproksimacija, $d_0 = 977 \pm 277$ nm (28,4 %) Srednja debljina filma-konačna vrednost, $d_1 = 928 \pm 46$ nm (4,96 %)

Zavisnosti $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja na osnovu Wemple i DiDomeniko iz kojih su izračunati parametri enerije monooscilatora (E_0) , disperzione energije (E_d) i statičkog indeksa prelamanja (n_0) , odnosno vrednosti indeksa prelamanja za beskonačno veliku talasnu dužinu, prikazane su na slici 6.22.

Zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar\omega)^2$ data je izrazom: $1/(n^2-1) = 0,164077 - 0,0106118 \text{ hv}^2$

Izračunati parametri na osnovu Wemple i DiDomeniko modelu su: $E_0 = 3,93 \pm 0,05 \text{ eV}$ $E_d = 23,97 \pm 0,30 \text{ eV}$ $n_0 = 2,6640 \pm 0,0029$

Funkcija aprorpcionog koeficijenta od energije fotona i ekstinkcionog koeficijenta od talasne dužine date su na slici 6.23.



Slika 6.22. Zavisnost $1/(n^2-1)$ od $(\hbar \omega)^2$ (a) i disperzija indeksa prelamanja (b) tankog filma sa x=25 at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika



Slika 6.23. Apsorpcija u funkciji energije fotona (a) i disperzija ekstinkcionog koeficijenta (b) za tanki film sa x=25 at% Cu

Disperzija apsorpcionog koeficijenta, u skladu sa Taucovim zakonom prikazana je na slici 6.24. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa apscisom određuje širinu optički zabranjene zone za ispitivani uzorak.



Slika 6.24. Zavisnost $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ od $(\hbar \omega)$ za tanki film sa x=25 at% Cu

Na osnovu prethodne zavisnosti za film sa 25 at% Cu dobijeni su parametri: širina optički zabranjene zone i parametar neuređenosti i oni iznose:

$$E_g = 1,750 \pm 0,022 \text{ eV}$$

 $B^{1/2} = 646 \pm 5(\text{cm eV})^{-1/2}$

Širina repa lokalizovanih stanja za uzorak sa 25 at% bakra je: $\Delta E_{tail} = 118 \text{ meV}$

6.4. Komparativni prikaz rezultata

U tabeli 6.6 date su debljine, energije oscilatora, disperzione energije, statički indeksi prelamanja, parametri neuređenosti i širine repova lokalizovanih stanja ispitivanih tankih filmova za različit udeo bakra u sastavu.

Tabela 6.6. Komparativni pregled debljina (d), energije oscilatora (E_0), disperzione energije (E_d), statičkog indeksa prelamanja (n_0), širine optički zabranjene zone (E_g), parametra neuređenosti ($B^{1/2}$) i širine repova lokalizovanih stanja ΔE_{tail} za tanke uniformne filmove tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-}$

udeo Cu [at%]	d[nm]	$E_0[eV]$	$E_d[eV]$	<i>n</i> ₀	$E_g^{opt}[eV]$	$B^{1/2} \\ \left[eV^{-1/2} cm^{-1/2} \right]$	ΔE_{tail} [meV]
0	314 ± 28	$3,53 \pm 0,10$	$22,9 \pm 0,6$	$2,738 \pm 0,009$	$1,800 \pm 0,011$	833±3	69
1	283 ± 12	$4,04 \pm 0,11$	$26,8 \pm 0,7$	$2,763 \pm 0,006$	$1,750 \pm 0,011$	773 ± 3	80
5	234 ± 25	3,90 ± 0,15	$26,7 \pm 1,0$	$2,800 \pm 0,013$	$1,730 \pm 0,011$	746 ± 3	85
25	928 ± 46	$3,93 \pm 0,05$	$24,0 \pm 0,3$	$2,664 \pm 0,003$	$1,750 \pm 0,022$	646 ± 5	118



Slika 6.25. *Zavisnost energije oscilatora* (E_0) *od udela bakra u sastavu stakla*

Sve vrednosti dobijenih parametara imaju vrednosti koje odgovaraju očekivanim u skladu sa ranije dobijenim vrednostima primenom drugih modela na filmovima iz sistema Cu-As-Se-I [73], kao i vrednostima optičkih parametara dobijenih primenom istih analitičkih modela kao u ovoj disertaciji, za filmove iz sistema Cu-As₂Se₃ [195].

Na slici 6.25 dat je grafički prikaz vrednosti energije oscilatora, a na slici 6.26 disperzione energije za različite udele bakra u sastavu tankih filmova.



Slika 6.26. Zavisnost disperzione energije (E_d) od udela bakra u sastavu stakla u sastavu stakla

Na slici 6.27 data je zavisnost širine optički zabranjene zone od udela bakra u sastavu filmova. Moze se zapaziti da širina zabranjene zone opada sa povećanjem udela bakra u sastavu, što je u skladu sa prethodno dobijenim rezultatima na filmovima iz sistema Cu-As-Se-I [73]. Blagi porast širine optički zabranjene zone pri udelu bakra u sastavu od 25 at% može biti posledica pojave novih strukturnih jedinica u matrici stakla, budući da je ovo koncentracija iznad optimalno utvrđene koncentracije od 21,44 mas% za očuvanje amorfnog karaktera strukturne matrice [40, 41]. Naime, u referenci [176] su publikovani rezultati rendgenskog praćenja pojave kristalizacije pojedinih elemenata građe u matrici stakla tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$. Analizom difrakcionih spektara utvrđeno je da povećanje sadržaja bakra u sastavu ovog stakla dovodi do povećanja broja formiranih različitih strukturnih jedinica, što kulminira upravo u sastavu sa 25 at% bakra.

Na slici 6.28 prikazana je zavisnost parametra neuređenosti, a na slici 6.29 zavisnost širine repova zona od udela bakra u sastavu filma. Parametar neuređenosti opada, a širina repova stanja raste sa povećanjem udela bakra u sastavu. Ovakvo ponašanje parametra neuređenosti i širine

repova ukazuje da povećanje koncentracije bakra u sastavu ispitivanih filmova dovodi do povećanja stepena neuređenosti strukture stakla.



Slika 6.27. Zavisnost širine optički zabranjene zone (E_g) od udela bakra u sastavu stakla



Slika 6.28. Zavisnost parametra neuređenosti $(B^{1/2})$ od udela bakra u sastavu stakla



Slika 6.29. Zavisnost širine repova zona ΔE_{tail} od udela bakra u sastavu stakla

Slika 6.30 je grafički prikaz zavisnosti energije oscilatora od širine optički zabranjene zone, dobijene proračunima na osnovu eksperimentalnih rezultata, kao i očekivane zavisnosti na osnovu različitih teorijskih modela koji se mogu naći u literaturi [177, 178, 179]. Prema Tanaka [178] zavisnost energije oscilatora (E_0) od širine optički zabranjene zone (E_g) za amorfne halkogenide data je funkcionalnom zavisnošću $E_0 \approx 1.9 \times E_g$, dok je prema Ticha i Tichi [179] ista zavisnost dobijena na osnovu eksperimentalnih podataka $E_0 = 1.25 \times E_g + 1.50$. Prethodne dve relacije izvedene su na osnovu podataka za E_0 i E_g koji su dobijeni za binarne sastave. Markez i autori [177] su utvrdili empirijsku zavisnost $E_0 = 2.03 \times E_g + 0.39$ za četvorokomponentne halkogenide Ag-Ge-Sb-S u formi tankih filmova. Kako se sa slike 6.30 može videti, kod filmova tipa Cu_x(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{100-x} nije uočena linearna zavisnost između dva prikazana paramatra, ali se dobijene vrednosti nalaze u očekivanim okvirima na osnovu navedenih referenci. Najbolje poklapanje između eksperimentalnih i proračunatih vrednosti dobijeno je primenom modela koji su predložili Markez i autori [177]. Kod svih uzoraka koji u sastavu imaju bakar dobijeno je dobro poklapanje posmatranih parametara sa vrednostima koje predloženi model predviđa.



Slika 6.30. Zavisnost energije oscilatora (E_0) od širine optički zabranjene zone (E_g): komparativni prikaz dobijenih sa očekivanim rezultatima na osnovu različitih modela
7. RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA TANKIH FILMOVA TIPA $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

Kada se svetlost rasejava na molekulu većina fotona se rasejava elastično. Rasejani fotoni imaju istu energiju (frekvenciju) i talasnu dužinu kao i upadni fotoni. Ipak, mali deo upadnog zračenja (red veličine oko 1 u 10⁷ fotona) se raseje tako da su frekvencije rasejanih različite i to najčešće manje od frekvencije upadnih fotona. Proces koji dovodi do ovog neelastičnog rasejanja poznat je pod nazivom Ramanov efekat. Uopšte uzevši, Ramanovo rasejanje se može javiti uz promenu rotacione ili energije elektrona u molekulu, ali se najčešće pod Ramanovim rasejanjem podrazumeva rasejanje uz promenu vibracione energije molekula. Razlika energija između upadnih fotona i rasejanih fotona jednaka je energiji vibracije molekula na kojem se vrši rasejanje. Grafik zavisnosti intenziteta rasejane svetlosti u funkciji energetske razlike je Ramanov spektar. Ova tehnika se može koristiti za određivanje strukture molekula i njegovog okruženja, budući da ovi faktori određuju frekvenciju vibracija. U cilju dobijanja tako važne informacije neophodno je odrediti koja vibracija odgovara nekom maksimumu u spektru. Uzimajući u obzir da se u spektrima pojavljuje veliki broj bliskih pikova, ovakav zadatak može biti veoma komplikovan, čak i kada su u pitanju veoma jednostavni molekuli [180].

7.1. Proces Ramanovog rasejanja

Ramanov efekat se javlja pri interakciji upadnog fotona i električnog dipola molekula. Ramanova spektorskopija je u tom smislu vrsta elektronske, ili preciznije, vibracione spektroskopije. U klasičnoj fizici, interakcije se mogu posmatrati kao perturbacije molekulskog električnog polja. U kvantnoj mehanici, rasejanje se opisuje kao ekscitacija u virtualno stanje čija je energija niža od energije realnog elektronskog prelaza, uz gotovo istovremenu deekscitaciju, koju prati povećanje vibracione energije. Ceo process rasejanja se dešava u periodu od 10⁻¹⁴ sekundi ili manje. Šematski prikaz kvantnog modela Ramanovog rasejanja dat je na slici 7.1 [180].



Slika 7.1. Šematski prikaz kvantnog modela Ramanovog rasejanja; a) Stoksovo pomeranje b) Anti-Stoksovo pomeranje

Razlika energija između upadnog i rasejanog fotona, odnosno između osnovnog i vibracionog nivoa, koja se naziva Ramanovo pomeranje, data je jednačinom:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda'} \tag{7.1}$$

gde su λ i λ' talasne dužine upadnih i rasejanih fotona, respektivno.

Vibraciona energija po pravilu ima disipaciju kao toplotna energija, ali zbog malog intenziteta Ramanovog rasejanja, disipacija topote ne uzrokuje merljiv temperaturski skok u materijalu.

Na sobnoj temperaturi termičko pobuđivanje vibracionih ekscitovanih stanja je zanemarljivo. Iz tog razloga, početno stanje koje određuje energiju rasejanih fotona je osnovno stanje i rasejani foton će imati nižu energiju (tj. veću talasnu dužinu) nego foton koji odgovara ekscitaciji. Ovakvo, tzv. Stoksovo pomeranje je pojava koja se najčešće detektuje pri Ramanovoj spektroskopiji [180].

Mali deo molekula se nalazi u vibracionim ekscitovanim stanjima. Ramanovo rasejanje na vibraciono ekscitovanim molekulima, koje se takođe završava relaksacijom na osnovno stanje, dovodi do emisije fotona čija je energija veća od energije upadnih fotona. Ovo rasejanje se naziva Anti-Stoksovo Ramanovo rasejanje i uvek je slabijeg intenziteta od Stoksovog u Ramanovom spektru, ali je na sobnim temperaturama dovoljno velikog intenziteta za datekciju vibracionih talasnih dužina manjih od 1500 cm⁻¹. Stoksov i Anti-Stoksov spektar daje u suštini isti broj informacija, a odnos intenziteta Anti-Stoksovog i Stoksovog rasejanja na nekoj vibracionoj frekvenciji je proporcionalan temperaturi [180].

Energija vibracionih modova zavisi od strukture molekula i njegovog okruženja. Atomska masa, vrsta veze, molekulski substituent, geometrija molekula i vodonične veze utiču na konstantu vibracione sile, koja suštinski određuje energiju veze. Primera radi frekvencija istezanja veze fosfor-fosfor ima vrednosti 460 cm⁻¹, 610 cm⁻¹ i 775 cm⁻¹ za jednostruku, dvostruku i trostruku vezu, respektivno [181].

Vibraciona Ramanova spektroskopija nije ograničena samo na intramolekulske vibracije. Vibracije kristalne rešetke i ostale vibracije vezane za čvrsto stanje su Ramanski aktivne i njihovi spektri se pokazuju korisnim za ispitivanje struktura kao što su polimeri i poluprovodnici. U gasnoj fazi rotacioni prelazi se mogu razložiti na vibracione prelaze. Rezultujući vibraciono-rotacioni spektri se široko upotrebljavaju, prvenstveno za ispitivanje reakcija u gasnoj fazi pri sagorevanju.

7.2. Intenziteti linija u Ramanovom spektru

Jednostavan pristup klasične elektrodinamike za objašnjanje Ramanove spektroskopije može se upotrebiti za objašnjanje mnogih značajnih osobina Ramanovih spektara. Dipolni moment $\vec{\mu}$, indukovan u molekulu spoljašnjim električnim poljem \vec{E} , proporcionalan je jačini polja. Ukoliko se vektor električnog polja razloži na komponente u koordinatnom sistemu koji je postavljen tako da najviše odgovara simetriji molekula, i ukoliko se uzme u obzir polarizacija molekula, komponente indukovanog dipolnog momenata mogu se izraziti kao [180,182, 183]:

$$\mu_{x} = \alpha_{xx}E_{x} + \alpha_{xy}E_{y} + \alpha_{xz}E_{z}$$

$$\mu_{y} = \alpha_{yx}E_{x} + \alpha_{yy}E_{y} + \alpha_{yz}E_{z}$$

$$\mu_{z} = \alpha_{zx}E_{x} + \alpha_{zy}E_{y} + \alpha_{zz}E_{z}$$
(7.2)

gde su α_{ij} komponente tenzora polarizabilnosti molekula $\hat{\alpha}$. Vektor indukovanog dipolnog momenta molekula dat je jednačinom:

$$\vec{\mu}' = \hat{\alpha} \, \vec{E} \tag{7.3}$$

Ukoliko se smer električnog polja koje indukuje dipolni momenat promeni, onda će se i smer vektora diplonog momenta promeniti, a ako se molekul izloži promenljivom električnom polju frekvencije v_0 i indukovani dipolni momenat će se menjati sa istom frekvencijom. Usled toga, molekul će emitovati elektromagnetno zračenje frekvencije v_0 . Ova pojava se naziva Rejlijevo rasejanje [182].

Oscilovanjem molekula usled uticaja spoljašnjeg polja menja se rastojanje između elektrona i jezgra, tako da polarizacija molekula zavisiti od frekvencije kojom molekul osciluje. Usled promene polarizacije molekula, menjaće se i indukavani dipolni momenat, kao i amplituda emitovanog polja. Molekul emituje signal koji nastaje amplitudnom modulacijom talasa kojim se molekul ozračava v_0 sa signalom frekvencije v_s . Spektralna analiza ovako emitovanog polja pokazuje centralnu liniju sa frekvencijom v_0 , kao i linije na razdaljini $\mp v_s$ sa obe strane. Zbog Bolcmanove raspodele molekula po energetskim stanjima, linija sa nižom frekvencijom ima mnogo jači intezitet od linije sa višom frekvencijom.

Elektromagnetni talas kojem je izložen molekul, koji kod Ramanovog rasejanja potiče od laserskog zraka menja se sa frekvencijom v_0 po relaciji:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi v_0 t)$$
(7.4)

gde je E_0 vibraciona amplituda, a *t* vreme.

Promena polarizacije molekula sa oscilovanjem molekula vibracionom frekvencijom v_k može se izraziti kao [183].

$$\hat{\alpha}_{k} = \hat{\alpha}_{0} + \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_{k}}\right)_{0} q_{k} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^{2} \hat{\alpha}}{\partial q_{k}^{2}}\right)_{0} q_{k}^{2} + \dots$$
(7.5)

gde je q_k pomeraj, koji se može izraziti kao:

$$q_k = q_k^0 \cos\left(2\pi v_k t\right) \tag{7.6}$$

Dipolni momenat molekula se onda može izraziti kao:

$$\vec{\mu}_{k}' = \hat{\alpha}_{0} \vec{E}_{0} \cos\left(2\pi v_{0} t\right) + \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_{k}}\right)_{0} q_{k}^{0} \vec{E}_{0} \cos\left(2\pi v_{0} t\right) \cos\left(2\pi v_{k} t\right)$$
(7.7)

pri čemu se aproksimativno uzima da se viši članovi reda koji opisuje tenzor polarizacije molekula zanemaruju [183]. Relacija (7.7) se može napisati u drugačijem obliku, ukoliko se iskoristi trigonometrijska transformacija $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \left(\cos \left(\frac{\alpha - \beta}{2} \right) + \cos \left(\frac{\alpha + \beta}{2} \right) \right)$, pa se dobija:

$$\vec{\mu}_{k}' = \hat{\alpha}_{0} \vec{E}_{0} \cos(2\pi v_{0} t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \hat{\alpha}}{\partial q_{k}} \right)_{0} q_{k}^{0} \vec{E}_{0} \left[\cos(2\pi (v_{0} - v_{k}) t) + \cos(2\pi (v_{0} + v_{k}) t) \right]$$
(7.8)

U skladu sa klasičnom teorijom, prvi član u relaciji opisuje oscilovanje dipola koji emituje zračenje talasne dužine v_0 (Rejlijevo rasejanje), dok drugi član odgovara Ramanovom resejanju frekvencije $v_0 + v_k$ (Anti-Stoksove linije) i rasejanju frekvencije $v_0 - v_k$ (Stoksove linije) [183].

Za prelaz između dva vibraciona nivoa obeležena sa n i m, intezitet Stoksove spektralne linije u Ramanovom spektru jednak je:

$$I_{s} = C N_{n} A_{nm} h (\nu_{0} - \nu_{s}) I_{0}$$
(7.9)

dok je intezitet Anti-Stoksove linije jednak:

$$I_{AS} = C N_m A_{mn} h (\nu_0 + \nu_S) I_0$$
(7.10)

pri čemu je I_0 intezitet zračenja kojim se ozračava supstanca, N_n i N_m broj molekula koji se nalaze na onom vibracionom nivou sa kojeg se prelaz vrši, dok A_{nm} i A_{mn} predstavljaju Ajnštajnove koeficijente koji karakterišu verovatnoću prelaza sa jednog nivoa na drugi i Ckonstanta koja zavisi od tipa i osobina molekula [183].

Broj molekula na određenom energetskom nivou izražen je Bolcmanovom raspodelom na sledeći način:

$$N_{i} = K N g_{i} e^{-\frac{E_{i}}{kT}}$$
(7.11)

gde je K konstanta normiranja, N ukupni broj molekula, g_i stepen energetske degeneracije, E_i energija nivoa i T temperatura.

Verovatnoće prelaza se mogu izraziti kao:

$$A_{nm} = \frac{8\pi h (v_0 - v_s)^3}{c^3} B_{nm}$$

$$A_{mn} = \frac{8\pi h (v_0 + v_s)^3}{c^3} B_{mn}$$
(7.12)

pri čemu su koeficijenti B_{nm} i B_{mn} povezani preko stepena degeneracije relacijom:

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn} \tag{7.13}$$

Ukoliko se relacije (7.11), (7.12) i (7.13) zamene u izraze za intezitete linija dobija se:

$$I_{S} = \frac{8\pi}{c^{3}} C K N I_{0} g_{n} B_{nm} h^{2} (v_{0} - v_{S})^{4} e^{-\frac{E_{n}}{kT}}$$

$$I_{AS} = \frac{8\pi}{c^{3}} C K N I_{0} g_{m} B_{mn} h^{2} (v_{0} + v_{S})^{4} e^{-\frac{E_{m}}{kT}}$$
(7.14)

Odnos inteziteta spektralnih linija jednak je:

$$\frac{I_{S}}{I_{AS}} = \frac{\left(\nu_{0} - \nu_{S}\right)^{4}}{\left(\nu_{0} + \nu_{S}\right)^{4}} e^{\frac{h\nu_{S}}{kT}}$$
(7.15)

gde se energetska razlika može izraziti preko frekvencije prelaza kao $E_m - E_n = hv_s$. Relacija (7.15) pokazuje da se merenjem apsolutnih inteziteta linija u Ramanovom spektru može odrediti temeperatura uzorka i to bez direktnog kontakta [183]. Ovaj način merenja temperature je izuzetno značajan, naročito u slučajevima gde nije moguće upotrebiti kontaktne metode.

Prethodno objašnjenje Ramanovog efekta među prvima su predložili Goepert- Majer 1931. godine i Plaček 1934. godine [184, 185]. Teorija je predstavljena tako da se molekuli smatraju kvantno-mehaničkim objektima, dok se elektromagnetno polje tretira klasično. Ovakvo objašnjenje Ramanovog efekta se može smatrati validnim sve dok se frekvencija pobuđivačkog zračenja v_0 značajno razlikuje od frekvencija koji opisuju vibracione i elektronske prelaze u molekulu. Ukoliko to nije slučaj, onda dolazi do tzv. rezonantnog Ramanovog efekta, koji može biti veoma koristan kao analitička tehnika.

Na slici 7.2 ilustrovani su energijski prelazi za normalni i rezonantni Ramanov efekat. Pri infracrvenoj spektroskopiji dolazi samo do apsorpcije kvanta energije od strane molekula i time do promene njegovog vibracionog nivoa sa v = 0 na v = 1. Prilikom Ramanovog efekta, dolazi do neelastičnog sudara fotona i molekula, pri čemu molekul prelazi u novo metastabilno energijsko stanje. Ovo energijsko stanje ima kratak period života oko 10^{-14} s, tako da molekul emitujući jedan foton, brzo prelazi u mnogo stabilnije energijsko stanje. U zavisnosti od toga da li je došlo do promene vibracionog stanja molekula prilikom sudara i kakva je promena u pitanju, može se javiti Rejlijevo rasejanje, ili rasejanje koje prati pojavu Stoksovih i anti-Stoksovih linija u Ramanovom spektru [180, 183].





Slika 7.2. Energijski prelazi za normalni i rezonantni Ramanov efekat

Ramanska spektroskopija se uobičajno izvodi sa zelenim, crveni ili infracrvenim laserskim zračenjem koje, kako pretpostavlja teorija rasejanja, ima manju talasnu dužinu od prvog elektronskog prelaza za većinu molekula. Situacija je drugačija ukoliko je talasna dužina lasera za ekscitaciju u okviru spektra elektronskih prelaza molekula. U tom slučaju, intenzitet nekih Ramanski aktivnih vibracija raste za faktor od 10^2 do 10^4 . Ovaj tzv. rezonantno pojačani ili rezonantni Ramanski efekat može biti veoma koristan kao analitička tehnika.

Vibracije koje su rezonantno Ramanski aktivne mogu se svrstati u tri kategorije. Najčešća su tzv. Franck-Condon-ova pojačanja, u kojima je komponenta normalne koordinate vibracija u pravcu u kojem se molekul širi za vreme elektronske ekscitacije. Što se molekul više širi duž ove ose za vreme apsorpcije svetlosti, veći je faktor pojačanja. Vibracije koje povezuju dva elektronski ekscitovana stanja su takođe rezonantno pojačana. Ovaj mehanizam se naziva vibronsko pojačanje. U oba slučaja, faktor pojačanja grubo prati intenzitet apsorbovanog zračenja [186].

Kao i svako drugo, ni ovo rezonantno pojačanje se ne dešava na tačno definisanoj talasnoj dužini. Zapravo, pojačanje od 5 do 10 puta se vrlo često uočava čak i kada je talasna dužina ekscitujućeg zračenja reda veličine nekoliko stotina talasnih brojeva niža od elektronskih prelaza molekula, što može biti vrlo značajno u pojedinim eksperimentima.

7.3. Selekciona pravila za infracrvenu i Ramanovu spektroskopiju

Dozvoljenost vibracija u Ramanovom spektru ogleda se u razmatranju polarizacije molekula. U molekulu koji se nalazi u električnom polju dolazi do razdvanja pozitivnog i negativnog naelektrisanja. Ovakvo razdvajanje naelektrisanja indukuje dipolni momenat koji se može izračunati prema relaciji 7.2, koja se dalje može napisati u matričnom obliku kao [183]:

$$\begin{pmatrix} \mu_{x} \\ \mu_{y} \\ \mu_{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{x} \\ E_{y} \\ E_{z} \end{pmatrix}$$
(7.16)

U normalnom Ramanovom rasejanju tenzor polarizacije je simetričan, odnosno važi $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. Prema kvantnoj mehanici, vibracije su dozvoljene u Ramanovom spektru ukoliko se neke od komponenata tenzora polarizacije menjaju tokom oscilovanja molekula.



Slika 7.3. Promene polarizacionog elipsoida tokom vibracija CO₂ molekula [183]

U slučaju malih molekula, lako je uočiti da li se prilikom oscilovanja menja polarizacija molekula. Najbolji primer za ovakvo posmatranje predstavljaju dvotomni molekuli kao H₂ ili linearni molekuli kao CO₂. U ovim molekulima, elektroni imaju veću afinitet prema polarizaciji u pravcu hemijskih veza, nego u pravcu normalnom na njih. Ukoliko se predstave vrednosti α u svim pravcima oko centra inercije molekula, tada se dobija trodimenzionalno telo koje ima oblik rotacionog elipsoida i predstavlja polarizacioni elipsoid. Na slici 7.3 prikazane su promene elipsoida koje nastaju pri vibraciji molekula CO₂[183]. Vibracije molekula će biti dozvoljene u Ramanovom spektru, ako se pri normalnim oscilacijama molekula menja veličina, oblik ili orjentacija polarizacionog elipsoida. U slučaju vibracijie v_1 na slici 7.3, menja se veličina elipsoida, a time se menjaju i elementi na dijagonali tenzora polarizacije α_{ii} , tako da je ova vibracija dozvoljena. Tokom vibracije v_3 menja se veličina elipsoida, međutim u amplitudnim položajima (-q i +q) veličina elipsoida je ista. Tako ukoliko su amplitude oscilacija male, ova vrsta vibracije neće biti odzvoljena u Ramanovom spektru. Razlika između promena vrednosti polarizacije tokom oscilovanja molekula za vibracije v_1 i v_3 prikazane su na slici 7.4 [183]. Na ovim graficima je potvrđeno da se dozvoljenost vibracija u Ramanovom spektru može odrediti izvodom $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ u okolini ravnotežnog položaja. Tokom vibracije v_2 menja se oblik i veličina elipsoida. Međutim, kako su ponovo u amplitudnim položajima oblici elipsoida isti, i ova vrsta vibracije je zabranjena u Ramanovom spektru.



Slika 7.4. Promene polarizacionog elipsoida tokom normalnoih oblika vibracija molekula vode [183]

Na slici 7.4 prikazane su promene polarizacionog elipsoida tokom normalnih vibracija molekula vode [183]. Vibracija v_1 je dozvoljena, kao i u slučaju CO₂ molekula. Vibracija v_2 je takođe dozvoljena, zbog promene oblika elipsoida u amplitudnim položajima (-q i +q). Tokom ove vibracije menjaju se vrednosti komponenata na dijagonali tenzora polarizacije. Konačno, vibracija v_3 je dozvoljena, jer se tokom nje menja orjentacija polarizacionog elipsoida. U ovom slučaju menjaju se nedijagonalne vrednosti tenzora polarizacije α_{ij} , $i \neq j$. Može se zaključiti da su vibracije koje su simetrične u odnosu na centar simetrije molekula (v_1) dozvoljene u Ramanovom, a zabranjene u infracrvenom spektru. Slično važi za vibracije koje su asimetrične u odnosu na centar simetrije molekula $(v_2 \ i \ v_3)$, odnosno one su dozvoljene u infracrvenom, a zabranjene u Ramanovom spektru. Ovo je zajedničko pravilo isključenja i važi za sve molekule koji imaju centar simetrije.

U skladu sa kvantnom mehanikom selekciona pravila za infracrvenu oblast spektra elektromagnetnog zračenja data su integralom:

$$[\mu]_{\nu,\nu''} = \int \psi_{\nu'}(Q_a) \mu \,\psi_{\nu''}(Q_a) \,dQ_a \tag{7.17}$$

Ovde je μ dipolini moment u osnovnom elektronskom stanju, Ψ je vibraciona svojstvena funkcija, v i v^{ν} su vibracioni kvantni brojevi pre i posle prelaza. Q_a je koordinata normalne vibracije. Razvijanje dipolnog momenta po komponentama x, y, z dobija se:

$$[\mu_{x}]_{\nu \cdot \nu''} = \int \psi_{\nu'} (Q_{a}) \mu_{x} \psi_{\nu''} (Q_{a}) dQ_{a}$$

$$[\mu_{y}]_{\nu \cdot \nu''} = \int \psi_{\nu'} (Q_{a}) \mu_{y} \psi_{\nu''} (Q_{a}) dQ_{a}$$

$$[\mu_{z}]_{\nu \cdot \nu''} = \int \psi_{\nu'} (Q_{a}) \mu_{z} \psi_{\nu''} (Q_{a}) dQ_{a}$$

$$(7.18)$$

Ako je neki od ovih integrala različit od nule, normalna vibracija povezana sa Q_a je infracrveno aktivna. Ako su svi integrali 0 vibracija je infracrveno neaktivna [182].

Slično, selekciono pravilo za Ramanov spektar određeno je integralom:

$$[\alpha]_{\nu'\nu''} = \int \psi_{\nu'}(Q_a) \alpha \,\psi_{\nu''}(Q_a) \,dQ_a \tag{7.19}$$

koji se može razložiti na šest komponenti:

$$[\alpha_{xx}]_{\nu'\nu''} = \int \psi_{\nu'} (Q_a) \alpha_{xx} \psi_{\nu''} (Q_a) dQ_a [\alpha_{yy}]_{\nu'\nu''} = \int \psi_{\nu'} (Q_a) \alpha_{yy} \psi_{\nu''} (Q_a) dQ_a$$
(7.20)

Ako bilo koji od ovih integrala nije jednak nuli, normalne vibracije povezane sa Q_a su ramanski aktivne. Ako su svi integrali jednaki nuli vibracija je ramanski neaktivna.

Moguće je ustanoviti da li je neki od prethodnih integrala jednak nuli ili ne na osnovu razmatranja simetrije.

Vibracije koje su značajne odnose se na v=0 i v'=1. $\Psi_0(Q_a)$ svojstvena funkcija je invarijantna u odnosu na bilo koju operaciju simetrije. Simetrija funkcije $\Psi_1(Q_a)$ je ista kao i simetrija $\Psi_0(Q_a)$. To znači da je integral različit od nule kada se simetrija μ_i poklapa sa simetrijom Q_a . Ako se μ_i razlikuje od Q_a u makar i jednom elementu simetrije iz grupe simetrije koju poseduje, integral postaje 0. Uopšteno, normalna vibracija koja je povezana sa Q_a je infracrveno aktivna, ako bar jedna komponenta dipolnog momenta pripada istoj grupi po simetriji kao i Q_a . Slično se može zaključiti za Ramanove spektre. Pošto su grupe simetrije za normalne vibracije poznate, potrebno je odrediti grupe simetrije komponenata dipolnog momenta i polarizabilnosti.

Karakter reprezentacije dipolnog momenta dat je jednačinom:

$$\chi_{\mu}(R) = \pm (1 + 2\cos\theta) \tag{7.21}$$

Karakter reprezentacije polarizabilnosti dat je jednačinom:

$$\chi \alpha(R) = 2\cos\theta (1 + 2\cos\theta) \tag{7.22}$$

Kompletne tablice karaktera su već urađene za sve tačkaste grupe simetrije. U njima su navedene komponente α , μ i grupe kojima one pripadaju. Iz njih se direktno može očitati koje vibracije su Ramanski ili IC aktivne.

Pravilo je da su vibracije IC ili Ramanski aktivne ako pripadaju istoj grupi kao i jedna od komponenti dipolnog momenta ili polarizabilnosti, respektivno [182].

7.4. Snimanje Ramanovih spektara tankih filmova tipa Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}

Ramanovi spektri tankih filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ su snimljeni na Ramanovom spektrofotometru Senterra (Bruker), sa talasnom dužinom laserskog zračenja od 785 nm i redukcijom snage do 10 mW.

Sistem za Ramanovu spektroskopiju je bio povezan sa Olympus BX51 optičkim mikroskopom, što omogućilo i vizualnu karakterizaciju uzoraka. Snimci ispitivanih uzoraka dobijeni su Ramanovom mikroskopijom pri uvećanju mikroskopa od 50x.

Softverska platforma za dobijanje podataka, podešavanje parametara i evaluaciju dobijenih rezultata na ovom uređaju je integrisani OPUS softver.

Na slici 7.5 je data opšta šema Ramanovog spektrofotometra [182].



Slika 7.5. Opšta šema Ramanovog spektrofotometra

7.5. Rezultati Ramanove spektroskopije za filmove Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x} tipa

Na slici 7.6 dati su relativni intenziteti zračenja u funkciji Ramanovog pomeraja za sve ispitivane uzorke tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$.

Za sve ispitivane uzorke može se uočiti postojanje širokog maksimuma, niskog intenziteta u oblasti između 85 cm⁻¹ i 140 cm⁻¹, koji odgovara oscilacijama homopolarnih veza As-As i Se-Se [187]. Takođe, kod svih uzoraka javlja se maksimum na 224 cm⁻¹, najvećeg intenziteta, koji ukazuje na postojanje v₁ (A) valentnih vibracija u As₂Se₃ piramidalnoj jedinici stakla [188, 189]. Maksimim na ovoj talasnoj dužini javlja se i u Ramanovim spektrima As₄₀Se₆₀ stakala, kao i kod As₄₀Se₆₀ termički naparenih filmova. Za razliku od balka As₄₀Se₆₀, ispitivani filmovi imaju asimetrični glavni maksimum. Ovakve razlike između spektara balka i tankog filma objašnjavaju se prisustvom nestehiometrijskih strukturnih elementata u matrici filma [188].

Maksimum na 144 cm⁻¹ kod uzorka sa udelom bakra od 25 at% posledica je prisustva Se₈ prstenova i modova savijanja u (Se_n) lancima [190, 191], dok se maksimum na 216 cm⁻¹ javlja usled deformacionih vibracija $v_3(E)$ u As₂Se₃ piramidalnoj jedinici stakla [188]. Oscilacije strukturnih jedinica As₄Se₃ i As₄Se₄ uslovljavaju pojavu maksimuma na 205 cm⁻¹ i 236 cm⁻¹ [190, 192] uočenog kod svih uzoraka. Kod uzoraka sa 5 at% 20 at% i 25 at% maksimum na 252 cm⁻¹ potvrđuje prisustvo Se₈ prstenova i (Se_n) lanaca [190, 191, 192, 193]. Maksimum na 205 cm⁻¹ koji se uočava kod filmova sa 20 at% i 25 at% Cu uočen je i kod filmova tipa Ag-As-Se [194]. Maksimum koji je vidljiv na 156 cm⁻¹ kod uzorka sa 25 at%, uočen je i na Ramanovim spektrima tankih filmova iz sistema Cu-As-Se [195] i tankih filmova tipa As₄₀Se₆₀ [188], ali poreklo ovog Ramanovog rasejanja nije objašnjeno. Detektovani maksimmi i odgovarajuće veze za ispitivane filmove navedene su i tabeli 7.1.

Kod tankih amorfnih filmova na bazi arsena koji nemaju u svom sastavu selen već sumpor, po pravilu se uočava pomeranja glavnih maksimuma u Ramanovom spektru ka većim talasnim dužinama sa povećanjem udela bakra [188]. Naime, pokazano je da metal sa valencom V u halkogenidnom rastopu formira V kovalentnih veza na mestu prekinutih veza i 4-V koordinativnih veza sa učešćem tzv. "lone pair" elektrona iz halkogenidnih atoma. U skladu sa prirodom koorinativne veze, posle njenog uspostavljanja ne dolazi do narušavanja piramidalnih strukturnih jedinica, već samo do delimične redistribucije naelektrisanja "lone pair" elektrona sa halkogenidnih na metalni atom. Talasna dužina valentnih vibracija zavisi od konsante sile istezanja i kompresije As-X veze, koja se u skladu sa Gordijevim pravilom [196, 197] može izračunati kao:

$$K_r = aN(X_{As}X_x/d^2)^{3/4} + b$$
(7.14)

Gde su *a* i *b* empirijske konstante, *N* je red veze, X_{As} i X_x su elektronegativnosti odgovarajućih elemenata i d je dužina veze. Povećanje ove konstante sile, kao posledica

povećanja elektronegativnosti, manifestuje se u Ramanovim spektrima kao pomeranja glavnih maksimuma ka većim talasnim dužinama.

Ovakvo pomeranje nije uočeno na Ramanovim spektrima ispitivanih $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ filmova, što je u skladu sa prethodnim rezultatima ispitivanja As_2Se_3 filmova fotodopiranih bakrom [188]. Odsustvo pomeraja maksimuma u filmovima koji sadrže selen objašnjava se činjenicom da je atomska masa više od dva puta veća za selen nego za sumpor. Iz tog razloga je, za isto povećanja konstante sile K_r , efekat redistribucije fononskih stanja manje izražen.



Slika 7.6. Ramanovi spektri halkogenidnih tankih filmova iz sistema $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

Upadljivo je da se na Ramanovim spektrima ne uočavaju veze u kojima učestvuju atomi Cu, što je i ranije zapaženo na tankim halkogenidnim filmovima se bakrom, kao i tankim halkogenidmim filmovima sa srebrom do koncentracija srebra od 6,1 at% [188, 195]. Odsustvo veza u kojim učestvuju Cu i Ag atomi u Ramanovim spektrima može se tumačiti na dva načina. Prvo tumačenje je da atomi Cu i Ag deluju samo kao modifikatori strukture, a ne i kao atomi koji direktno učestvuju u formiranju matrice stakla, a drugo je da veze između atoma Cu i Ag sa halkogenidnih atomima imaju mali efikasni presek za Ramanovo rasejanje, pa se teško uočavaju u Ramanovim spektrima. Pokazano je, primera radi, da veza Ag-Se u Ag₂S(Se) strukturnim jedinicama ima mali efikasni presek i ne može detektovati Ramanovom spektroskopijom iako se po pravilu formira u amorfnim halkogenidnim staklima sa srebrom [198].

talasni broj položaja	sastav	oscilacija veze
maksimuma [cm ⁻¹]		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
85-140	svi ispitivani	As-As, Se-Se
144	x=25 at%	Se ₈ prstenovi i savijanja (Se _n) lanaca
205	x=20 i 25 at%	As ₄ Se ₃ i As ₄ Se ₄ strukturne jedinice
216	x=25 at%	deformaciona vibracija v ₃ (E) u
		As_2Se_3
		piramidalnoj jedinici stakla
224	svi ispitivani	v_1 (A) valentna vibracija u As ₂ Se ₃
		piramidalnoj jedinici stakla
236	svi ispitivani	As ₄ Se ₃ i As ₄ Se ₄ strukturne jedinice
252	x=5, 20 i 25 at%	Se ₈ prstenovi i savijanja (Se _n) lanaca

Tabela 7.1. Položaji maksimuma u Ramanovom spektru halkogenidnih tankih filmova iz sistema $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$

Na slikama 7.7-7.11 dati su snimci površina tankih $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ filmova, dobijeni Ramanovom mikroskopijom. Uzorak sa x=0 at% Cu nema površinskih nepravilnosti, dok uzorci sa x=1 at% Cu i x=5 at% Cu imaju površinske nepravilnosti u vidu ravnomerno raspoređenih klastera. Kod uzorka sa x=10 at% Cu se pored klastera može uočiti i zatamnjenje koje je posledica delovanja laserskog zračenja prilikom snimanja Ramanove spektroskopije. Sličan spot se može uočiti i kod tankog filma sa x=25 at% Cu, kao i da je ovaj uzorak bez površinskih nepravilnosti u vidu klastera. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim AFM metodom (Glava 3). Pojava fotozatamnjenja prilikom snimanja Ramanovih spektara uočena je i kod sistema sastava Cu-As₂Se₃, sa redukcijom snage laserskog zračenja Ar⁺ talasne dužine 488 nm na 5mW [195]. Činjenica da se fotozatamnjenje može uočiti zahteva da se prilikom razmatranja rezultata u obzir uzima i mogućnost da su neke od identifikovanih veza pomoću Ramanovih spektara posledica fotoindukovanih strukturnih izmena.



Slika 7.7. Fotografija dobijena Ramanovim mikroskopom tankog filma bez bakra



Slika 7.8. Fotografija dobijena Ramanovim mikroskopom tankog filma sa x=1 at% Cu



Slika 7.9. Fotografija dobijena Ramanovim mikroskopom tankog filma sa x=5 at% Cu



Slika 7.10. Fotografija dobijena Ramanovim mikroskopom tankog filma sa x=10 at% Cu



Slika 7.11. Fotografija dobijena Ramanovim mikroskopom tankog filma sa x=25 at% Cu

8. ZAKLJUČAK

Tanki halkogenidnih amorfnih filmovi tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ za x=0, 1, 5, 10, 15, 20 i 25 at% dobijeni su metodom termičkog naparavanja u vakuumu na staklene supstrate iz prethodno sintetisanih balk uzoraka. Filmovi su preparirani pomoću specijalno konstruisanog cevastog kvazizatvorenog isparivača, depozicijom na hladne staklene podloge.

Mininalnu debljnu u seriji imaju filmovi sa 10 at% Cu i 15 at% Cu i procenjene su na ispod 200 nm, a maksimalnu debljinu ima uzorak sa 25 at% i ona iznosi 928 nm.

Rendgenostrukturnom analizom je potvrđeno da su dobijeni filmovi amorfni.

AFM merenja su pokazala da je tanki film bez bakra uniformne debljine sa neznatnim varijacijama iste. Površinske nepravilnosti su vidljive sa dijametrima od 0,2 μm. Visina nepravilnosti ne prevazilazi 14 nm, što čini 5,5% od debljine filma, pa se ovaj uzorak može oceniti kao uniforman sa zanemarljivo malim površinskim nepravilnostima i kao takav vrlo je kvalitetan sa aspekta morfoloških karakteristika. Uzorak sa 15 at% Cu ima jasno vidljivu površinsku nepravilnost, sa klasterima veličine do 0,5 μm. Visina nepravilnosti iznosi i do 100 nm, što je u odnosu na procenjenu debljinu filma čak 50% osnovne debljine, pa je kvalitativna ocena da je uzorak sa 15 at% Cu loših morfoloških karakteristika. Površina uzorka sa 25 at% Cu ima površinske nepravilnosti dijametara oko 0,25 μm, čija visina je procentualno oko 4% osnovne debljine, te je u relativnom smislu ovaj uzorak bolje uniformnosti debljine i od uzorka bez bakra. Pored toga, kvalitet sa aspekta mogućnosti daljih ispitivanja uzorka sa 25 at% Cu, a u vezi sa površinskim nepravilnostima, jeste i što su one lokalizovane na ograničenoj površini, te se pogodnim izborom tačke na površini optička merenja mogu vršiti na delu tankog filma visoke uniformnosti debljine.

Kod određivanja mikrotvrdoće, žilavosti loma i krtosti metodom utiskivanja kod većine ipitivanih uzoraka došlo do pojave pukotina. Dobijeni otisci su bili pogodni za određivanje žilavosti loma, ali vrednosti tvrdoće dobijene iz merenja na ovakvim otiscima treba posmatrati samo kao procenu, budući da celokupan rad sile opterećenja nije trošen samo na na formiranje otiska, već i na formiranje pukotina.

Vrednosti žilavosti loma kod uzoraka sa pukotinama radijalno-središnjeg tipa, koje su se javljale kod uzorka sa 0 at% i 25 at%, značajno su niže od vrednosti koje su dobijene kod uzoraka

sa 10 at% i 20 at%, kod kojih su formirane pukotine Palmkvistovog tipa. Krtost je na osnovu dobijenih eksperimentalnih podatatka nekoliko puta manja za uzorke sa pukotinama Palmkvistovog tipa. Kako u proračunu krtosti figurišu vrednosti tvrdoće čija je pouzdanost diskutabilna i same vrednosti krtosti se moraju uzimati sa rezervom.

IIT ispitivanja su pokazala da se kod filmova sa 1 at%, 5 at%, 10 at% i 15 at% bakra može se smatrati da postoji jednako puzanje po površini ispitivanih uzoraka, dok kod uzoraka sa 20 at% i 25 at% to nije slučaj. Najveća varijacija puzanja po površini izmerena je kod uzorka sa 25 at%, gde je maksimalno izmereno puzanje iznosilo 10%. Međutim, i ova vrednost se može smatrati zanemarljivom i nije potrebno korigovanje dobijenih vrednosti mehaničkih parametara.

Vrednosti Martensove, Vikersove i indentacione tvrdoće dobijene iz IIT merenja opadaju sa povećanjem udela bakra, odnosno kod ispitivanih filmova se povećava plastičnost sa povećanjem udela bakra u sastavu. Vrednosti Martensove tvrdoće kreću se od 1260,59 MPa za uzorak sa 0 at% Cu do 926,13 MPa za uzorak sa 25 at% Cu, Vikersove od 1534,8 MPa za uzorak sa 0 at% Cu do 983,3 MPa za uzorak sa 25 at% Cu, a indentacione tvrdoće 1624,13 MPa za uzorak sa 0 at% Cu do 1040,58 MPa za uzorak sa 25 at% Cu.

Električni parametri proračunati su iz merenja Holovog napona. Vrednosti specifične provodljivosti za ispitivane filmove se kreću od 10^{-12} do $10^{-10}\Omega^{-1}$ cm⁻¹ u zavisnosti od sastava, što odgovara vrednostima provodljivosti za balk stakla istog tipa. Koncentracije nosilaca naelektrisanja su reda 10^7 cm⁻³ za uzorak bez bakra u sastavu, a 10^9 cm⁻³ za uzorke sa 5 at% i 25 at%. Rezultati ukazuju da je električna provodljivost uzoraka sa relativno malim sadržajem bakra *p*-tipa, dok se kod uzorka sa značajnim udelom Cu ona najverovatnije menja u *n*-tip, kao posledica formiranja novih strukturnih elemenata.

Optička merenja su pokazala da se karakteristični parametric relativno slabo menjaju sa promenom sastava. Naime, indeks prelamanja je od 2, 66 do 2,8, a širina zabranjene zone opada sa povećanjem udela bakra u sastavu i kreće se od 1,73 eV do 1,8 eV. Blagi porast širine optički zabranjene zone pri udelu bakra u sastavu od 25 at% može biti posledica pojave novih strukturnih jedinica u matrici stakla, budući da je ovo koncentracija iznad optimalno utvrđene od 21,44 mas% za očuvanje amorfnog karaktera strukturne matrice, prilikom uvođenja bakra u eutektičku tačku kvazibinarnog sistema As₂Se₃-AsI₃.

Parametar neuređenosti kod ispitivanog sistema je u granicama od 833 (eVcm)^{-1/2} do 646 (eVcm)^{-1/2}, a širina repova zona od 69 meV do 118 meV. Parametar neuređenosti opada, a širina repova stanja raste sa povećanjem udela bakra što ukazuje da povećanje koncentracije bakra u sastavu ispitivanih filmova dovodi do povećanja stepena neuređenosti strukture stakla.

Razmatranja zavisnosti energije oscilatora od širine optički zabranjene zone pokazala su da kod filmova tipa $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100-x}$ nije uočena linearna zavisnost između ova dva parametra, ali se dobijene vrednosti nalaze u očekivanim okvirima, odnosno vrednostima proračunatih primenom različitih teorijskih modela koji se mogu naći u literaturi.

Ramanova spektroskopija je iskorišćena za iznalaženje pojedinih strukturnih jedinica u matrici ispitivanih halkogenida. Dobijeni spektri omogućili su identifikaciju homopolarnih veza

As-As i Se-Se, As_2Se_3 piramidalnih jedinica i As_4Se_3 i As_4Se_4 strukturnih jedinica u matrici stakla kod svih ispitivanih uzoraka. Kod uzorka sa 5 at% 20 at% i 25 at% bakra utvrđeno je prisustvo Se₈ prstenova i (Se_n) lanaca.

Snimci površina tankih filmova dobijeni Ramanovom mikroskopijom pokazali su da uzorak bez bakra kao i uzorak sa 25 at% nemaju površinskih nepravilnosti, dok uzorci sa 1 at% Cu, 5 at% Cu i 10 at% Cu imaju površinske nepravilnosti u vidu ravnomerno raspoređenih klastera. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim AFM metodom. Kod uzorka sa 10 at% Cu i 25 at% Cu se može uočiti i zatamnjenje koje je posledica delovanja laserskog zračenja prilikom snimanja Ramanove spektroskopije što zahteva da se prilikom razmatranja rezultata u obzir uzima i mogućnost da su neke od uočenih vibracionih traka na Ramanovom spektru posledica veza unutar jedinica nastalih nakon fotoindukovanih strukturnih izmena.

9. REFERENCE

- M. A. Popescu, Non-crystalline chalcogenides, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002)
- [2] X. Zhang, H. Ma, J. Lucas, J. Optoel. Adv. Mat., 5, 5 (2003), 1327
- [3] V. Lyubin, M. Klebanov, A. Feigel, B. Sfez, Thin Solid Films, 459 (2004) 183
- [4] A. Madan, M. Shaw, The Physics and Application of Amorphous Semiconductor, Academic Press, London (1988)
- [5] A. Feltz, Amorphe und glasartige anorganische Festkörper, Akademie- Verlag, Berlin (1983)
- [6] A. R. Hilton, Glass Ind., 48 (1967) 550
- [7] J. T. Krause., C. R. Kurkijan, D. A. Pinnow, E. S. Sagety, Appl. Phys. Lett., 17, 9 (1970) 367
- [8] D. V. Šeloput, V. F. Gluškov, Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Neorg. Mat. (rus.), 9, 7 (1973) 1149
- [9] A. F. Petrović, S. R. Lukić, D. D. Štrbac, J. Optoel. Adv., 6, 4 (2004) 1167
- [10] T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, Academic Press, New York (1952)
- [11] A. R. Hilton, J. Non-Cryst. Solids, 2 (1970) 28
- [12] J. P. Audière, C. Mazières, J.C. Carballes, J. Non-Cryst. Solids, 27 (1978) 411
- [13] R. Loudon, J. Phys., 26 (1965) 677
- [14] W. Gordy, J. Chem. Phys., 14 (1946) 305
- [15] A. A. Vaipolin, E.A. Porai-Koshits, Fiz. Tverd. Teta (rus.), 5 (1963) 683
- [16] K. K. Shvarts, Fizika Opticeskoi Zapisi v Dielektr. i Poluprovod. (rus.), Riga, Zinatne (1986)
- [17] A. Tverjanovich, M.Yagodkina, V. Strykanov, J. Non-Cryst. Solids, 223 (1998) 86
- [18] R. K. Quinn., Mater. Res. Bull., 9, 6 (1974) 803

[19] V. A. Kirkinskiy., V. G. Yakushev, Neorg. Mater., 10, 8 (1974) 1431

- [20] S.Toscani, J. Dugue, R. Ollitrault, R. Ceolin, Thermochim. Acta, 186, 2 (1991) 247
- [21] T. Minami, M. Hattori, F. Nakamachi, M. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 3 (1970) 327
- [22] V. Bogus, Ph. D. Thesis, Bucharest University, Bucharest (1986)
- [23] G.V. Golubkova, E.S. Petrov, A.N. Kanev, Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Khim. Nauk (rus.), 5 (1975) 39
- [24] D. Negoiu, Tratat de Chimie Anorganica (roum.), vol. 2, Tehnica, Bucharest (1972)
- [25] D. Jecu, Ph. D. Thesis, Bucharest University, Bucharest (1987)
- [26] V. A. Ignatiuk, N.V. Stavnistii, E. N. Minaev, Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '80", Chishinau, Moldova, 1 (1980)
- [27] M. Hong Li, Z. Xiang Hua, J. Lucas, J. Non- Cryst.Solids, 135 (1991) 49
- [28] I. M. Rudnev, V.A. Ignatiuk, Proc. Intern. Conf. "Amorph. Semic. '78", Pardubice, Czechoslovakia, 1 (1978)
- [29] W. J. Bresser, J. Wells, M. Zhang, P. Boolchand, Z. Naturforsch., 51a (1996) 373
- [30] X. Zhang, J. Lucas, G. Fonteneau, Proc. 4-th Intern Symp. on Halide Glasses, Monterray, Ca., (1987)
- [31] S. S. Flaschen, A. D. Pearson, W. R. Northover, J. Appl. Phys., 31 (1960) 219
- [32] S. A. Dembovskii, N. P. Popova, Izv. Akad Nauk SSSR-Ser Neorg. Mat. (rus.), 6 (1970) 13; 7 (1971)
 328
- [33] V. F. Kokorina, L. G. Aio, E. A. Kislitskaia, V. V. Melnikov, Proc. 5-th Intern. Conf. "Amorph. Liq. Semic.", Leningrad, 1 (1975)
- [34] N. T. Gurin, V. V. Himinets, D. G. Semak, I. D Turianitsa, V. V. Fedak, Proc. 5th Intern. Conf. "Amorph. Liq. Semic.", Leningrad, 1 (1975)
- [35] Z. U. Borisova, Izv. Akad. Nauk SSSR-Ser. Neorg. Mat. (rus.), 7, 10 (1971) 1720
- [36] Z. U. Borisova, Struktura i Svoistva Nekristaliceskih Poluprovodnikov (rus.), Nauka, Leningrad, (1976)

- [37] B. T. Kolomiets, N. A. Goriunova, V. P Shilo, Steklobraznoe sostoianie (rus.), Akad. SSSR, Moskva (1960)
- [38] V. S. Minaev, V. T. Shipatov, V. N. Kiselev, Izv. Acad. Nauk SSSR-Ser. Neorg. Mat., 16, 8 (1980) 1481
- [39] L. Zhenhua, J. Non-Cryst. Solids, 127 (1991) 298
- [40] S. R Lukic, D. M. Petrovic, J. Optoel. Adv., 1, 4 (1999) 43
- [41] K. S. Liang, A. Bienenstock, C. W. Bates, Phys. Review B, 10, 4 (1974) 1528
- [42] I. Savan, I. I. Kojina, G. M. Orlova, H. Binder, Izv. Akad Nauk SSSR- Ser. Neorg. Mat. (rus.), 5, 3 (1969) 492
- [43] V. R Panus, N. A. Alimbarasvili, Z. U. Borisova, Fiz. Khim. stekla (rus.), 1, 3 (1975) 221
- [44] C. Jijian, L. Zhenhua, J. Chim. Ceram Soc., 16 (1988) 312
- [45] G. Z. Vinogradova, Stekloobrazovanie i fazovie ravnovesia v halkoghenidnih sistemah (rus.), Nauka, Moskva (1984)
- [46] S. I. Radautsan, R. A. Maslianko, R. lu. Liapikova, V. G. Koloshkova, Izv Akad. Nauk SSSR-Ser. Neorg.Mat. (rus.), 11, 8 (1975) 1508
- [47] J. K. Kom, J. Flahaut, L. Domange, C. R. Acad. Set., 257, 25 (1963) 3919
- [48] S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., 21 (1968) 1450
- [49] S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids, 2 (1970) 99
- [50] S. R. Ovshinsky, Patent USA No. 3, 271, 591 from Sept. 6, 1966.
- [51] S. V. Phillips, R.E. Booth, P.H. McMillan, J. Non-Cryst. Solids, 4 (1970) 510
- [52] K. E. Petersen, J. Appl. Phys., 47 (1976) 256
- [53] S. C. Moss, J. P. de Neufville, Mat. Res. Bull., 7 (1972) 423
- [54] S. R.Ovshinsky, Patent (Fr) No. 2103895; Patent (USA) Nr. 3530441

- [55] J. Xu, R. Yang, Q. Chen, W. Jiang, H. Ye. J. Non-Cryst. Solids, 184 (1995) 302
- [56] J. Chen, W.Chen. D. Ye, J. Non-Cryst Solids, 184 (1995) 124
- [57] N. A. Heab, M. Fadel, M. M. El-Samanoudy, J. Mat. Sci., 30 (1995) 5461
- [58] S. Barnier, M. Guittard, M. Palazzi, M. Massot, C. Julien, Mat. Sci. Eng., B7 (1990) 209
- [59] B. B. Harbison, C. I. Merzbacher, I. D. Aggarwal, J. Non-Cryst. Solids, 213/214 (1997) 16
- [60] S. L. Kuznetsov, M. D. Mikhailov, I. M. Pecheritsyn, E. Yu. Turkina, J. Non-Cryst. Solids, 213/214 (1997) 68
- [61] D. M. Petrovic, F. Skuban, S. R. Lukic, M. M. Garic, S. J. Skuban, Functional Mat., 6, 3 (1999) 478
- [62] I. D. Turyanitsa, D. G. Semak, A. A. Kikineši, V. V. Himinec, I. I. Turyanitsa, ŽVHO im. D. I. Mendeleeva (rus.), 20, 5 (1975) 592
- [63] S. R. Lukić, D. M. Petrović, Složeni amorfni halkogenidi, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2002)
- [64]***Physics of Thin Films, Academic Press, New York and London (1971)
- [65] V. Stronski, M. Vlacek, J. Optoel. Adv. Mat., 4, 3 (2002) 699
- [66] J. Teteris, M. Reinfelde, J. Optoel. Adv. Mat., 5, 5 (2003) 1355
- [67] O. S. Heavens, Thin Film Physics, Methuen & Co., London (1970)
- [68] L. Maissel, R. Glay, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York (1970)
- [69] D. I. Bleckan, F. I. Kopinec, I. M. Migolinec. I. M. Protas, D. V. Čepur, Fizika i tehnologiya tonkih plenok slozhnyh poluprovodnikov (rus.), Užgorod (1972)
- [70] P. R. Stuart, Vacuum, 19 (1969) 505
- [71] H. R. Koenig, L. I. Maissel, IBM J. Res. Dev., 14 (1970) 168
- [72] H. Drost, Plasmachemie, Ed. Akademie-Verslag, Berlin (1978)
- [73] S. Lukić, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu (1991)

- [74] D. M. Petrović, S. R. Lukić, A. F. Petrović, Abstract book-11th General Conference of the Condensed Matter Division, Exeter, England, PC-93 (1991)
- [75] D. M. Petrović, S. R. Lukić, A. F. Petrović, Abstract book-10th International Conference on Thin Films, Salamanca, Spain, 3 Po007 (1996)
- [76] P. Nemec, M. Frumar, J. Optoel. Adv. Mat., 5, 5 (2003) 1047
- [77] M. De Sario, G. Leggieri, A. Luches, M. Martino, F. Prudenzano, A. Rizzo, App. Surface Sci., 1 (2002) 216
- [78] D.S. Boyle, A. Bayer, M.R. Heinrich, O. Robbe, P. O'Brien, Thin Solid Films, 361/362 (2000) 150
- [79] A. Sawa, K. Nakanishi, T. Hanada, Thin Solid Films, 516 (2008) 4665
- [80] D. M. Petrović, S. R. Lukić, Eksperimentalna fizika kondenzovane materije, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)
- [81] S. Logothetidis, Hippokratia, 10, 1 (2006) 7
- [82] G. Perez, A.M. Bernal-Oliva, E. Marquez, J.M. Gonzalez-Leal, C. Morant, I. Genova, J.F. Trigo, J.M. Sanz, Thin Solid Films, 485 (2005) 274
- [83] A. M. Salem, S. H. Moustafa, Fizika A, 13, 4 (2004) 137
- [84] C. Dupas, P. Houdy, M. Lahmani, Nanoscience Nanotechnologies and Nanophysics, Springer, Dordrecht (2004)
- [85] J. Sehgal, S. Ito, J. Non-Cryst. Solids, 253 (1999) 126
- [86] J. Watchman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson, Mechanical Properties of Ceramics, Wiley, New York (2009)
- [87]*** IUPAC Compendium of Chemical Terminology (1997)
- [88] J. Cornelissen, A. L. Zijlstno, Symposium sur la resistence mechanique du vere et les moyens de l ameliorer (fra.), Florence (1961), Union Scientifique Continentale du Verre, Charieroi (1962)
- [89] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 3701
- [90] A. Anallore, T. Baumeister, A. Sadegh, Marks Standard Handbook of Mechanical Engineers, McGraw-Hill Professional, New York (2007)

- [91] H. Bach, D. Krause, Thin films on glass, Springer, The Netherlands (1997)
- [92] S. H. Chen, L. Liu, T. C. Wang, Inter. J. of Solids and Structures, 44 (2007) 4492
- [93] V. Vassilev, C. Popov, S. Boycheva, L. Aljihmani, P. Petkov, K. Kolev, B. Monchev, Materials Letters, 58 (2004) 3802
- [94] C. Popov, S. Boycheva, P. Petkov, Y. Nedeva, B. Monchev, S. Parvanov, Thin Solid Films, 496 (2006)
- [95] V. Pamukchieva, E. Savova, Thin Solid Films, 347 (1999) 226
- [96] C. L. Wang, M. Zhang, J. P. Chu, T. G. Nieh, Scripta Materialia, 58 (2008) 195
- [97] M. Tan, J. Zhu, J. Han, X. Han, L. Niu, W. Chen, Scripta Materialia, 57 (2007) 141
- [98] M. L. Trunov, S. N. Dub, P. M. Nagy, S. Kokenyesi, J. Phys. Chem. Solids, 68 (2007) 1062
- [99] O. Borrero-Lopez, M. Hoffman, A. Bendavid, P. J. Martin, Acta Materialia, 56 (2008) 1633
- [100] F. Zeng, Y. Gao, L. Li, D.M. Li, F. Pan, J. Alloys and Compounds, 389 (2005) 75
- [101] A. P. Ternovskii, V. P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov, M. M. Khroshchov, V. N. Skvortsov, Zavod. Lab., 39 (1973) 1242
- [102] BS EN ISO 14577 Parts 1, 2, and 3 : 2002, Metallic materials Instrumented indentation test for hardness and materials parameters
- [103] E. E. Gdoutas, Fracture Mechanics, Springer, Dordrecht, The Netherlands (2005)
- [104] W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Matter. Res., 7 (1992) 1564
- [105] I. N. Sneddon, Int. J. Engener. Sci., 3 (1965) 47
- [106] G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen, J. Matter. Res., 7 (1992) 613
- [107] C. M. Cheng, Y. T. Cheng, Appl. Phys. Lett., 71 (1997) 2623
- [108] W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Matter. Res., 19, 1 (2004) 3
- [109] D. I. Joslin, W. C. Oliver, J. Matter. Res., 5 (1990) 123

- [110] A. C. Fischer-Cripps, Introduction to Contact Mechanics, Springer, New York (2000)
- [111] N. Randall, Application Bulletin 1, CSM Instruments, www.csm-instruments.com
- [112] M. Janssen, J. Zuidema, R. Wanhill, Fracture Mechanics, Spon Press, London and New York (2004)
- [113] W. D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, Wiley, New York (2006)
- [114] J. P. Guin, T. Rouxel, J. C. Sangleboeuf, J. Am. Cer. Soc., 85, 6 (2002) 1545
- [115] B. R. Lawn, D. B. Marshall, J. Am. Cer. Soc., 62 (1979) 347
- [116] J. B. Quinn, G. D. Quinn, J. Mater. Sci., 32 (1997), 4331
- [117] D. B. Marshall, B. R. Lawn, Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM, Philadelphia, PA (1986)
- [118] S. Palmqvist, Jernkontortes Ann., 141, 5(1957) 300
- [119] R. L. K. Matsumo, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987), 366
- [120] J. C. Glandus, T. Rouxel, Q. Tai, Ceram. Int., 17 (1991), 129
- [121] J. Gong, Z. Guan, Mater. Lett., 49 (2001), 180
- [122] D. B. Marshall, A. G. Evans, B. T. Khuri Yakub, J. W. Tien, G. S. Kino, Proc. R. Soc., A385 (1983) 461
- [123] C. B. Ponton, R. D. Rawlings, Mat. Sci. Technol., 5 (1989) 865
- [124] D. Chicot, A. Pertuz, F. Roudet, M. H. Staia, J. Lesage, Mat. Sci Technol., 20 (2004) 877
- [125] A. G. Evans, E. A. Charles, J. Am. Ceram. Soc., 59 (1976) 371
- [126] S. R. Lukić, D. M. Petrović, F. Skuban, L. Šiđanin, I. O. Guth, App. Surface Sci., 252 (2006) 7917
- [127] F. Skuban, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu (2007)
- [128] A. R. G. Brown, E. Ineson, J. Iron & Steel Institute, 169 (1951) 376
- [129] W. Mason, P. F. Johnson, J. R. Varner, J.Mater. Sci., 26 (1991) 6576

- [130] I. H Buckle, The Science of Hardness Testing and its Research Application, American Society for Metals, Metal Park (1973)
- [131] B. W. Mott, Micro-Indentation Hardness Testing, Butterworth Sci. Publ., London (1956)
- [132] H. O'Neill, The Hardness of Metals and Its Measurement, Chapman & Hall, Sherwood, Cleveland (1934)
- [133] P. J. Blau, B. R. Lawn, Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, ASTM, Philadelphia (1986)
- [134] H. Li, R. C. Bradt, J. Mater. Sci., 28 (1993) 917
- [135] C. Hays, E. G. Kendall, Metall., 6 (1973) 275
- [136] J. Gong, J. Wu, Z. Guan, J. Eu. Ceram. Soc. 19 (1999) 2625
- [137] H. Li, Y. Han, R. C. Bradt, J. Mater. Sci., 29 (1994) 5641
- [138] H. Buckle, Mikroharteprufung, Berliner Uniou, Stuttgart (1965)
- [139] J. P. Guin, T. Rouxel, V. Keryvin, J. C. Sangleboeuf, I. Serre, J. Lucas, J. Non-Cryst. Solids, 298 (2002) 2060
- [140] S. R. Lukić, D. M. Petrović, A. F. Petrović, J. Non-Cryst. Solids, 241 (1998) 74
- [141] N. F. Mott, E. A. Davis, Electron Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- [142] R. L. Myuller, Zh. Prikl. Khim., 35 3 (1962) 541
- [143] E. Ramsden, Hall-Effect Sensors (Theory and Aplication), Newnes, Burlington USA (2006)
- [144] L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts, 13 (1958) 1
- [145] L. J. van der Pauw, Philips Tech. Rev., 20 (1958) 220
- [146] S. R Lukić, D. M. Petrović, N. Y. Zolotun, I. I. Turyanitsa, V. V. Khiminets, Abstract book-11th General Conference of the Condensed Matter Division, Exeter, England, PC-92 (1991)
- [147] E. Mytilineou, J. Optoel. Adv. Mat., 4, 3 (2002), 705

- [148] Z. Abel-Khalek Ali, G. H. Adel, A. S. Abd-Rbo, Chal. Lett. 6, 3 (2009) 125
- [149] A. Zakery, S.R. Elliott, J. Non-Cryst. Solids, 330 (2003) 1
- [150] P. Nagels, R. Mertens, L. Tichy, Mat. Lett., 57 (2003) 2494
- [151] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, J. Phys. E, 9 (1976) 1002
- [152] J. Mullerova, J. Mudron, Acta physica slovaca, 50, 4 (2000) 477
- [153] R. Swanepoel, J. Phys. E, 16 (1983) 1214
- [154] R. Swanepoel, J. Phys. E, 17 (1984) 896
- [155] R. Swanepoel, S. Afr. J. Phys., 12 (1989) 148
- [156] J. J. Ruiz-Perez, E. Marquez, Nuevos Metodos de Caracterization Optica de Semiconductores Basados en Medidas Espectroscopicas de Reflexion, Ministerio de Defensa, Secretaria General Tecnica, Madrid (1997)
- [157] D. A. Minkov, J. Phys. D, 22 (1989) 1157
- [158] E. Marquez, J. B. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jimenez-Garay, R. Swanepoel, Thin Solid Films, 254 (1995) 83
- [159] J. J. Ruiz-Perez, J. M. Gonzalez-Leal, D. A. Minkov, E. Marquez, J. Phys. D, 34 (2001) 1
- [160] J. M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, J. A. Angel, D. A. Minkov, E. Marquez, Appl. Opt., 41, 34 (2002) 7300
- [161] D. D. Štrbac, S. R. Lukić, D. M. Petrović, J. M. Gonzalez-Leal, A. Srinivassan, G. R. Štrbac, Thin Solid Films, 518 (2010) 5679

[162] E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, R. Jimenez- Garay, S. R. Lukić, D. M. Petrović, J. Phys.D: Appl. Phys., 30 (1997) 690

- [163] D. Štrbac, Magistarska teza, Univerzitet u Novom Sadu (2006)
- [164] S. R. Elliott, Mat. Sci. Tech., 99 (1991) 375
- [165] G. S. Čeremuhin, B. V. Kirienko, E. K. Gurdin, Optiko-mehan. prom. (rus.), 6 (1976) 13

- [166] S. Lukić Petrović, M. Šiljegović, D. Petrović, Lj. Đačanin, 22nd General Conference of the Condensed Matter Division of the Europian Physical Society, Rome (2008)
- [167] S. C. Chiao, B. G. Bouvard, H. A. Macleod, Appl. Opt., 34 (1995) 7355
- [168] M. McClain, A. Feldman, D. Kahaner, X. Ying, Comput. Phys., 5 (1991) 45
- [169] D. D. Štrbac, S. R. Lukić, D. M. Petrović, J. M. Gonzalez-Leal, A. Srinivassan, J. Non-Cryst. Solids, 353 (2007) 1466
- [170] J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductors, Plenum Press, New York and London (1974)
- [171] E. A. Davis, N. F. Mott, Phil. Mag., 22 (1970) 903
- [172] J. Tauc, Optical properties of solids, Elsevier, Amsterdam (1979)
- [173] L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, R. Callaerts, Mater. Lett., 36 (1998) 294
- [174] L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, R. Callaerts, J. Non-Cryst. Solids, 240 (1998) 177
- [175] E. Marquez, A. M. Bernal-Oliva, J. M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, T. Wagner, J. Phys. D: Appl. Phys., 39 (2006) 1793
- [176] D. M. Petrović, S. R. Lukić, A. F. Petrović, Ž. N. Popović, Mat. Sci. Forum, 321/324 (1999) 525
- [177] E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, A. M. Bernal-Oliva, T. Wagner, R. Jimenez-Garay, J. Phys. D: Appl. Phys., 40 (2007) 5351
- [178] K. Tanaka, Thin Solid Films, 66 (1980) 271
- [179] H. Ticha, L. Tichy, J. Optoel. Adv. Mat., 4 (2002) 381
- [180] E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach, Wiley, New York (2005)
- [181] B.Schrader, Infrared and Raman Spectroscopy, VCH Publishers Inc., New York (1995)
- [182] K. Nakamoto, Infrared spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York (1970)
- [183] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, New York (2002)
- [184] M. Goeppert- Mayer, Ann. D. Phys., 9 (1931) 273

- [185] G. Placzek, Rayleigh- Streuung und Raman- Effekt, in Handbuch der Radiologie, Academische Verlag, Leipzig (1934)
- [186] A.B. Myers, R.A. Mathies, Biological Applications of Raman Spectroscopy: Volume 2: Resonance Raman Spectra of Polyenes and Aromatics, Wiley, New York (1987)
- [187] M. Krbal, T. Wagner, Mil. Vlcek, Mir. Vlcek, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids, 352 (2006) 2662
- [188] A. V. Stronski, M. Vlcek, A. I. Stetsun, A. Sklenar, P. E. Shepeliavyi, Semicon. Phys. Quant. Electron. & Optoel., 2, 2 (1999) 63
- [189] S. R. Lukić, D. M. Petrović, S. J. Skuban, Lj. Radonić, Ž. Cvejić, J. Optoel. Adv. Mat., 5, 5 (2003) 1223
- [190] V. Kovanda, Mir. Vlcek, H. Jain. J. Non-Cryst. Solids, 326/ 327 (2003) 88
- [191] V. I. Mikla, J. Phys. Condens. Matter, 9 (1997) 9209
- [192] M. S. Iovu, E. I. Kamitos, C. P. Varsamis, P. Boolchand, M. Popescu, Chal. Lett., 2, 3 (2005) 21
- [193] A. Kolobov, H. Oyanagy, A. Roy, K. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids, 710 (1998) 227
- [194] T. Wagner, J. Optoel. Adv. Mat., 4, 3 (2002) 717
- [195] K. Ogusu , S. Maeda , M. Kitao, H. Li , M. Minakata J. Non-Cryst. Solids, 347 (2004) 159
- [196] W. Gordy, J. Chem. Phys., 14, 5 (1946) 303
- [197] G. Lucovsky, J. Non-Cryst. Solids, 8, 10 (1972) 185
- [198] A. E. Owen, A. P. Firth, P. J. S. Ewen. Phil. Mag. B, 52, 3 (1985) 347



Dragana Štrbac, rođena Petrović

-kratka biografija-

Rođena je u Novom Sadu 1977. godine, gde je završila osnovu školu i gimnaziju, prirodnomatematički smer.

1996. upisala je studije fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, gde je i diplomirala 2001. godine, na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, sa radom na temu "Karakteristike fotozapisa na tankim HSP filmovima sa bakrom". Magistrirala je 2006. godine, je na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, sa radom na temu "Optičke karakteristike od značaja za primenu amorfnih tankih filmova iz sistema Cu-As-S-Se".

Zaposlena je na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu od 2002.

Kao istraživač, uključena je u naučno-istraživačke projekte Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. U periodu od 2005. do 2010. učestvovala je na naučnim projektima "Amorfni i nanostrukturni halkogenidi" Ministrstva nauke republike Srbije i "Tehnologija dobijanja i karakterizacija neuređenih poluprovodnika" Vlade Autonomne Pokrajine Vojvodine. Za period 2011. – 2014. angažovana je na projektu iz oblasti osnovnih istraživanja "Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala" i projektu "Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije" iz oblasti integralnih i interdisciplinarnih istraživanja. Pored toga učestvovala je na više projekata iz oblasti obnovljivih izvora energije i nekoliko projekata koji su se bavili zaštitom životne sredine.

Koautor je 10 radova objavljena u međunarodnim časopisima, 8 u domaćim časopisima 22 saopštenja na međunarodnim skupovima i konferencijama, 4 saopštenja na nacionalnim skupovima i 1 monografije nacionalnog značaja.

Udata je i majka dvoje dece.

Novi Sad, mart 2011.

Dragana Štrbac

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR Identifikacioni broj: IBR Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija TD Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal TΖ Vrsta rada: VR Autor: Dragana Štrbac AU Mentor: Prof. dr Svetlana Lukić-Petrović MN Naslov rada: Karakterizacija metal-halkogenidnih tankih filmova sistema Cu - AsSe_vI_z NR Jezik publikacije: Srpski (latinica) JP Jezik izvoda: s/e Л Zemlja publikovanja: Republika Srbija ZP Uže geografsko područje: Vojvodina UGP Godina: 2011. GO Izdavač: Autorski reprint IZ Mesto i adresa: Novi Sad, Balzakova 3 MA Fizički opis rada: 9 poglavlja/176 strana/198 literaturnih citata/ 26 tabela/ 83 slika/ 38 grafik FO Naučna oblast: Fizika NO Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije ND Ključne reči: halkogenidi, tanki filmovi, mikroskopija atomskih sila, instrumentalizovano merenje utiskivanja, metod envelopa, Holov efekat, ramanova spektroskopija PO UDK: Čuva se: ČU Važna napomena: Ova teza je realizovana u okviru naučno-istraživačkih projekata "Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala" i projektu "Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije" Ministrarstva Republike Srbije.

VN

Izvod: U tezi su ispitivane karakteristike tankih filmova sistema Cu - AsSe_vI_z. Tanki halkogenidnih amorfnih filmovi tipa Cu_x(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{100-x} za x=0, 1, 5, 10, 15, 20 i 25 at% dobijeni su metodom termičkog naparavanja u vakuumu na staklene supstrate iz prethodno sintetisanih balk uzoraka. Rendgenostrukturnom analizom je potvrđeno da su dobijeni filmovi amorfni. AFM merenja su pokazala da uzorak sa 15 at% Cu ima površinsku nepravilnost, dok su uzorak bez bakra i uzorak sa 25 at% Cu dobrih morfoloških karakteristika. IIT ispitivanja su pokazala da vrednosti Martensove, Vikersove i indentacione tvrdoće opadaju sa povećanjem udela bakra, odnosno kod ispitivanih filmova se povećava plastičnost sa povećanjem udela bakra u sastavu. Električni parametri proračunati su iz merenja Holovog napona. Vrednosti specifične provodljivosti za ispitivane filmove odgovaraju vrednostima provodljivosti za balk stakla istog tipa. Optička merenja su pokazala da se indeks prelamanja i širina optički zabranjene zone relativno slabo menjaju sa promenom sastava. Parametar neuređenosti opada, a širina repova stanja raste sa povećanjem udela bakra što ukazuje da povećanje koncentracije bakra u sastavu ispitivanih filmova dovodi do povećanja stepena neuređenosti strukture stakla. Ramanova spektroskopija je iskorišćena za iznalaženje pojedinih strukturnih jedinica u matrici ispitivanih halkogenida. IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 27. 11. 2008. DP **Datum odbrane:** DO Članovi Komisije: KO **Predsednik:** dr Miroslav Vesković, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu Član: dr Svetlana Lukić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu Član: dr Goran Stojanović, vanredni profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu Član: dr Radmila Marinković-Nedučin, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF SCIENCE KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO **Identification number:** INO Document type: Monograph document DT Type opf record: Printed text TR **Contents Code:** CC Author: Dragana Štrbac AU Mentor: Prof. Dr Svetlana Lukić-Petrović MN Title: Characterization of metal-chalcogenides films from Cu - AsSe_vI_z system ΤI Language of text: Serbian (latin) LT Language of abstract: s/e LA Country of publication: Republic of Serbia CP Locality of publication: Vojvodina LP Publication year: 2011. PY Publisher: Author's reprint PU Publ. place: Novi Sad, Balzakova 3 PP Physical description: 9 chapters/176 pages/198 literature/ 26 tables/ 83 pictures/ 38 graphs PD Scientific field: Physics SH Scientific discipline: Physics of Condensed Matter SD Key words: chalcogenides, thin films, atomic force microscopy, instrumented indentation testing, envelope method, Hall's effect, Raman spectroscopy KW UC: **Holding data:** HD Note: This work was supported by the Serbian Ministry, within projects "Physics af amorphous and nanostructural materials" and "Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion".

N
Abstract: Thesis presents results of investigation of thin film characteristics from Cu - AsSe_yI_z system. Thin chalcogenide films of $Cu_x(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{100}$ -x type for x=0, 1, 5, 10, 15, 20 i 25 at% were prepared by vacuum thermal evaporation onto glass substrates from previously synthesized bulk samples. X-ray diffraction analysis has confirmed the amorphous character of obtained films. AFM measurements have shown that sample with 15 at% has surface irregularities while samples without copper and sample with 25 at% Cu are of good morphological quality. IIT indicates that Marten's, Vicker's and indentation hardness decrease with copper increase in composition. Electrical parameters were calculated from Hall Effect measurements. Specific conductivities of investigated films are equivalent to values of conductivity of related bulks. Optical measurements have shown that refraction index and optical band gap weakly depend on composition. Disorder parameter decreases while tail width increases with copper content, which indicates that increase of copper content contributes to disorder rate of glass structure. Structural units in investigated chalcogenide matrix were determined by the use of Raman spectroscopy.

AB	
Accepted by	the Scientific Board on: 27. 11. 2008.
ASB	
Defended:	
DE	
Thesis defen	ded board:
DB:	
President:	Dr. Miroslav Vesković, full professor
	Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Svetlana Lukić-Petrović, full professor
	Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Goran Stojanović, associate professor
	Faculty of Technical Sciences, Novi Sad
Member:	Dr. Radmila Marinković-Nedučin, full professor
	Faculty of Technology, Novi Sad