

Univerzitet u Novom Sadu  
Prirodno-matematički fakultet

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	24. 12. 2001.
ОРГАНИЗ. ЈЕД.	Б Р О Ј
0603	9/471

**Dragana Petrović**

**KARAKTERISTIKE FOTOZAPISA  
NA TANKIM HSP FILMOVIMA SA  
BAKROM**

DIPLOMSKI RAD

2001.  
NOVI SAD

*Ovim putem želim da se zahvalim:*

*Dr Svetlani Lukić, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na svesrdnoj pomoći oko izbora teme, saradnji oko realizacije rada, kao i savesnom pregledu rukopisa. Takođe joj se zahvaljujem na korisnim sugestijama, koje su doprinele poboljšanju kvaliteta rada.*

*Mr Fedoru Skubanu i mr Željki Cvejić, asistentima na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Instituta za fiziku, na ukazanoj pomoći prilikom tehničke obrade eksperimentalnih rezultata.*

*Posebno se zahvaljujem Branislavu Šešumu, tehničkom saradniku na Prirodno-matematičkom fakultetu, na pomoći oko postavke eksperimenta, kao i prilikom grafičke obrade rezultata.*

## SADŽRAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
1.1. Amorfno stanje materije .....	1
1.2. Podele amornih materijala .....	1
1.3. Karakteristike halkogenidnih stakala .....	2
<b>2. PREPARACIJA TANKIH FILMOVA</b> .....	<b>3</b>
<b>3. HALKOGENIDI KAO MATERIJALI ZA OPTIČKU OBRADU INFORMACIJA</b> ....	<b>8</b>
<b>4. MEHANIZAM FOTOINDUKOVANIH PROMENA U HALKOGENIDNIM TANKIM FILMOVIMA</b> .....	<b>10</b>
4.1. Tačkasti defekti .....	10
4.2. Fotoindukovane strukturne transformacije u amornim sistemima .....	16
4.3. Modeli mehanizma fotoindukovanih procesa .....	17
<b>5. NEKI OPTIČKI PARAMETRI FILMOVA</b> .....	<b>20</b>
5.1. Transparentcija i koeficijent kontrastnosti .....	20
5.2. Osobine neuniformnih halkogenidnih filmova .....	22
<b>6. OSTVARIVANJE FOTOZAPISA NA TANKIM FILMOVIMA Cu-As-Se</b> .....	<b>25</b>
6.1. Osnovne karakteristike eksperimenta .....	25
6.2. Relativna transparentcija na filmovima tipa $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ .....	33
6.3. Koeficijent kontrastnosti na filmovima tipa $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ .....	35
<b>7. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>37</b>
<b>8. LITERATURA</b> .....	<b>38</b>

# 1.UVOD

## 1.1. Amorfno stanje materije

Amorfno (staklasto, nekristalno) stanje je specifična, metastabilna faza, koju ne karakteriše minimum unutrašnje energije. Njega karakterišu prekidi strukture klasičnog čvrstog stanja i jasno razvijene površine.

Mikroskopski, amorfno stanje karakteriše kratkodometno uređenje strukture, odnosno odsustvo trodimenzionalne periodičnosti i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Osnovne jedinice karakteristične za čvrsto stanje, elementarne ćelije, kod amorfnog stanja su dezorijentisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužine veza i uglovi između njih odstupaju od konstantnih vrednosti.

Amorfno stanje se, u odnosu na svoje osobine, može smatrati prelaznim između tečnog i kristalnog agregatnog stanja. Osobine kao što su odsustvo uređenosti dugog dometa, haotičan raspored atoma i atomskih grupa, odnosno uzajamni raspored najbližih koordinacionih sfera, je u prvoj aproksimaciji kao kod tečnosti. Takođe, izotropnost u odnosu na optičke, električne i mehaničke osobine ukazuje na sličnost amorfni materijala sa tečnostima. Druge osobine pak, ukazuju na to da bi se amorfni materijali mogli smatrati čvrstim telima. Takva osobina je, naprimer, viskoznost, koja teži baskonačnosti.

## 1.2. Podele amorfni materijala

Postoje različiti kriterijumi na osnovu kojih se vrši klasifikacija amorfni materijala.

Prvi način podele vrši se na osnovu modela predstavljanja strukture amorfni sistema. Prema toj podeli postoje četiri grupe amorfni sistema i to:

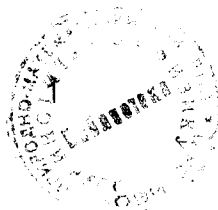
- sistemi kojima odgovara *model neprekidne trodimenzionalne mreze* sa statistički raspoređenim i bez reda orijentisanim oblastima kratkodometni uređenja.
- sistemi kojima odgovara *model neuređenih slojeva molekula* ili *polimernih lanaca*.
- sistemi kojima odgovara *model gusto pakovanih atoma*.
- sistemi kojima odgovara *model klastera*

Postoji i podela na osnovu električne provodljivosti. Prema tom kriterijumu amorfni materijali se dele na:

- amorfne dielektrike
- amorfne metale ili metalna stakla
- amorfne poluprovodnike

Amorfni poluprovodnici, odnosno amorfni materijali, koji imaju provodljivost poluprovodničkog karaktera, se prema svom sastavu mogu podeliti na:

- oksidna stakla
- halkogenidna stakla (*chalcogenide vitreous - CV*)



- amorfni poluprovodnici, čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju

Oksidna stakla grade bor, aluminijum, silicijum i fosfor i ova stakla, ako u sebi nemaju primesa, su dielektrici.

Halkogenidna stakla grade sulfidi, selenidi i teluridi elemenata IV i V grupe Periodnog sistema, a u kombinaciji može biti i većina drugih elemenata. Dvokomponentna stakla su tipa: A(IV) - B(V) ili A(V) - B(VI); trokomponentna: A(V) - B(VI) - C(VII) ili M - A(V) - B(VI); četvorokomponentna: M - A(V) - B(VI) - C(VII), ili još složenija: A(IV) - A(V) - B(VI)<sub>1</sub> - B(VI)<sub>2</sub> - C(VII), gde je M - bilo koji element Periodnog sistema elemenata; A(IV) - Si, Ge, Pb; A(V) - P, As, Sb, Bi; B(VI) - S, Se, Te; C(VII) - Cl, Br, I.

### **1.3. Karakteristike halkogenidnih stakala**

Neke od specifičnosti halkogenidnih poluprovodničkih stakala pružaju široke mogućnosti njihove primene. To se pre svega odnosi na sledeće osobine:

-Indeks prelamanja ovih materijala je u intervalu 1.8-2.95, a mogu se sintetizovati i stakla sa indeksom prelamanja od čak 3.55 /10/.

-Većina halkogenidnih stakala ima širok dijapazon visoke transparentije, 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 /11,12/.

Navedene osobine omogućavaju primenu ovih materijala u mnogim oblastima, kao što su: primena u specijalnim optičkim uređajima, primena u tehnici CO<sub>2</sub> lasera, upotreba kod logičkih kola, elektrografičkih uređaja, kao materijali u kserografiji, kao i različitim akustičnim i akustično - optičkim uređajima. Takođe, ovi materijali se mogu koristiti i kao registrujuće sredine, na bazi fotostimulisanih transformacija, fotokristalizacije, ili kao fotootpornici.

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

-hlađenjem iz rastopa

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

U zavisnosti od forme i načina na koji se nekristalni sistem priprema, postoji podela na: *staklo* ili *balk* i *filmove*. Filmovi se dalje mogu podeliti na *debele* i *tanke* filmove. Kada je debljina filma mnogo veće 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, prevladaju karakteristike ravanskih difrakcionih rešetki.

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.

Filmovi se najčešće dobijaju putem napanjanja 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  $\mu\text{m}$ . Sastav filma mora biti istovetan po celoj debljini uzorka, a struktura homogena i izotropna.

Prve filmove dobio je Faradej (*M. Faraday*) 1857. godine, u eksperimentima sa metalnim poluprovodnicima u inertnoj atmosferi. Kasnija intenzivna istraživanja tankih filmova, posledica su velikog interesovanja naučnika za optičke pojave na tankim slojevima, kao i otvaranje sve većih mogućnosti aplikacije ovih materijala.

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.

Osnovni cilj ovog rada je karakterizacija fotozapisa na tankim filmovima nekih halkogenidnih staklastih poluprovodnika sa bakrom. Praćena je zavisnost relativne transparentije u funkciji vremena eksponiranja.

Takođe je bilo moguće proceniti kvalitet ovih filmova, sa aspekta fototehnike, izračunavanjem koeficijenta kontrastnosti.

## **2. PREPARACIJA TANKIH FILMOVA.**

Nekoliko najčešće primenjivanih metoda za preparaciju tankih filmova čvrstih materijala su:

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

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

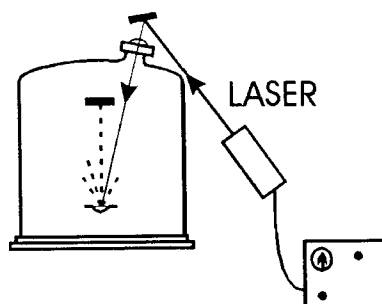
Celokupan proces vakuumskeg taloženja tankih filmova predstavlja skup nekoliko sukcesivnih efekata /1, 8/.

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

Na osnovu teorijskih razmatranja procesa vakuumskeg neparavanja (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 neparavanjem* se izvodi u specijalno konstruisanim isparivačima, pri čemu je u jednom slučaju prelazak polaznog uzorka iz kondenzovane faze (koja može biti ili čvrsta ili tečna) u gasovitu obezbeđen klasičnim zagrevanjem, a u drugom, laserskim pobuđivanjem čestica. U oba slučaja se proces prenošenja para uzorka u prostoru od isparivača 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 neparavanja. 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.

Tehnika laserskog isparavanja materijala u vakuumu je još uvek u relativno ranoj fazi razvoja, ali već ukazuje na niz prednosti u poređenju sa drugim metodama. Naime, u ovoj postavci svi uređaji za zagrevanje se nalaze spolja, a sam tigl sa uzorkom se uopšte ne zagreva. Šema laserskog vakuum isparivača je dat na slici 1.

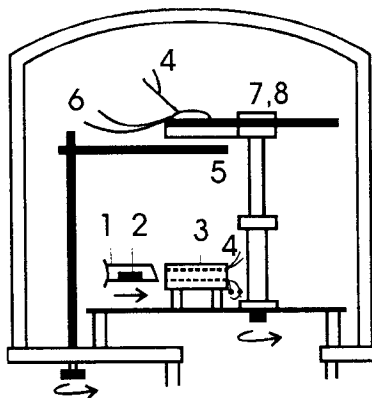


Slika 1. Principijelna šema laserskog vakuum isparivača

Na slici 2. je šematski prikazana aparatura za taloženje amorfnih filmova metodom termičkog isparavanja u vakuumu. U cilju efikasnosti, veći broj meta - podloga raspoređuje se na rotacioni disk te se pri njegovom obrtanju istovremeno dobija nekoliko amorfni 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.

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



Slika 2. Opšta šema aparature za taloženje amorfnih filmova metodom termičkog isparavanja u vakuumu: 1- posuda od tantala, 2- polazni materijal, 3- prethodno zagrejan bakarni blok u koji se postavlja tantalska posuda sa polaznim materijalom, 4- detektor temperature, 5- rotaciona pregrada za regulaciju protoka para, 6- kvarcni piezodetektor, 7- fiksirani blok sa izmenljivim držačem podloga, 8- obrtni disk sa metama

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 neparavanja mogu dobiti tanki filmovi u većoj ili manjoj meri bliski po sastavu višekomponentnom masivnom uzorku koji se isparava. Najčešće se metod vakuumske



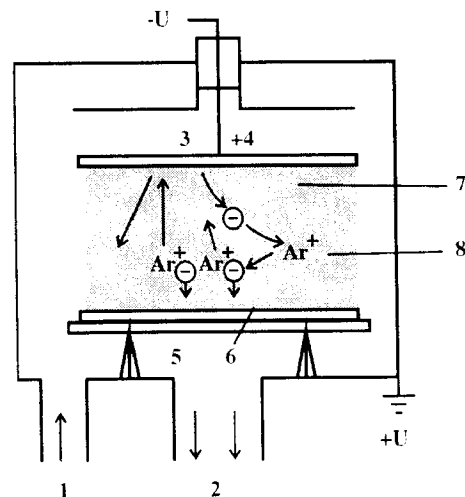
naparavanja koristi za preparaciju filmova sa unapred zadatim parametrima. Ukoliko se radi o parametrima kao što su debljina ili površinska otpornost, dovoljno je odrediti momenat kada ta veličina dostiže zadatau vrednost i prekinuti proces isparavanja. Druge karakteristike kao što su gustina, specifična 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.

Dobijanje tankih filmova homogenog sastava pogodnih za optički zapis, od stakala višekomponentnih sistema, je relativno složen zadatak. Naime, obično termičko isparavanje izaziva delimično frakciono razlaganje tih materijala zbog znatne razlike parcijalnih pritisaka komponenti. Posledica ovakvog procesa je nehomogen sastav filma po njegovoj debljini. Metod koji smanjuje potencijalnu nehomogenost je diskretno termičko isparavanje. 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.

Dobijanje tankih filmova *metodom katodnog raspršivanja* zasniva se na pražnjenju koje se ostvaruje u atmosferi inertnog gasa, najčešće argona, pri smanjenom pritisku ( $10^{-2}$  Pa) (Slika 3.).



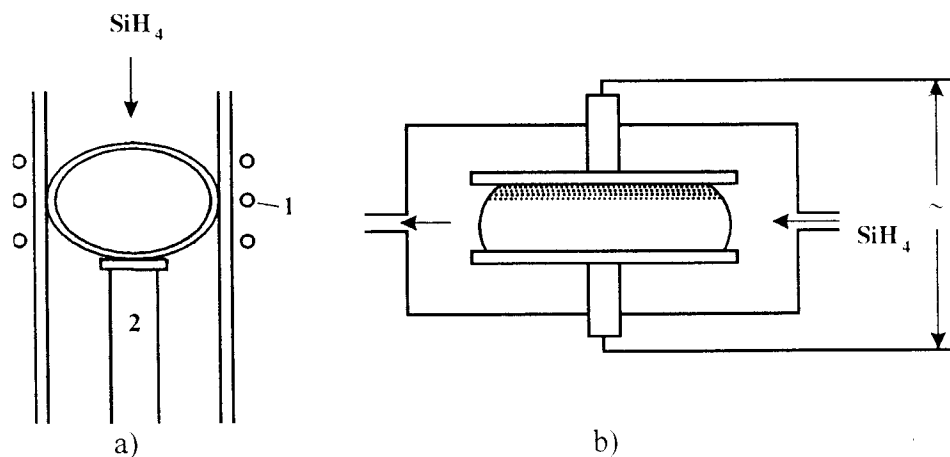
Slika 3. Aparatura za dobijanje tankih filmova metodom katodnog raspršivanja: 1-dovod gasa, 2-ka pumpi, 3-katoda 4-meta, 5-anoda, 6-nataloženi sloj, 7-"tamni" katodni prostor, 8-oblast pozitivnog naelektrisanja

Joni  $\text{Ar}^+$  se ubrzavaju u polju i sa velikom brzinom usmeravaju na katodu koja je prekrivena uzorkom. Pod dejstvom jona se na račun termičkog isparavanja, a takođe i zbog direktne predaje impulsa, otkidaju sa površine mete atomi i manji fragmenti molekula. Pojava frakcionog razdvajanja kod višekomponentnih sistema je znatno manje izražena u ovoj tehnici dobijanja filmova nego kod srodnih metoda, ali se javljaju neke druge ograničavajuće okolnosti. Tako na primer, pri katodnom raspršivanju visokoomskih materijala na meti se nagomilava pozitivno naelektrisanje i ceo proces se završava u izuzetno kratkom vremenu te se teško postiže odgovarajuća homogenost.

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 ( $\sim 10$  Pa) ako se na elektrode priključi napon nekoliko stotina volti. Koncentracija elektrona i jona u gasnoj fazi pri tinjavom pražnjenju je  $\sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$ , 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 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.



Slika 4. Taloženje tankih filmova putem razlaganja odgovarajućeg gasa ili gasovite smese (na primer,  $\text{SiH}_4$ ) u tinjavom pražnjenju koje nastaje u polju induktivnog kalema (a) ili kondenzatora (b): 1-induktivni kalem, 2-termoregulisan držač podloge

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).

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).

### 3. HALKOGENIDI KAO MATERIJALI ZA OPTIČKU OBRADU INFORMACIJA

Kada se halkogenidni tanki film izloži svetlosti određene talasne dužine i intenziteta, na njemu dolazi do različitih promena, kao što su: izmene koeficijenta apsorpcije  $\alpha$ , indeksa prelamanja  $n$ , mikrotvrdoće  $H$ , rastvorljivosti, optičke aktivnosti, IC spektra apsorpcije, elektrofizičkih i fotoelektričnih osobina, kao i pomeranja kraja optičke apsorpcije ka većim, ili manjim talasnim dužinama. Pomeranja kraja optičke apsorpcije ka većim talasnim dužinama se još naziva i negativni optički zapis, tj. "fotozatamnjenje", a pomeranje ka manjim talasnim dužinama, pozitivni optički zapis, tj. "fotoprosvetljenje". Sve ove izmene nazivaju se *fotoindukovane izmene*.

Fotoindukovane izmene mogu biti povratne (reverzibilne) i nepovratne (ireverzibilne), u zavisnosti od toga da li je moguće određenim postupkom vratiti parametre filma na početne vrednosti. Reverzibilnost optičkog zapisa informacije podrazumeva da se ona može na pogodan način ukloniti, odnosno izbrisati, a zatim iznova ostvariti zapis. Ako je brisanje moguće, ono se može ostvariti na dva načina: zagrevanjem filma halkogenidnih poluprovodničkih stakala (*chalcogenide vitreous semiconductors* - CVS) do temperature bliske temperaturi razmekšavanja, ili obasjavanjem eksponiranog dela filma koherentnim, vrlo intenzivnim, zračenjem. Kod nekih amorfnih materijala je moguće ostvariti brisanje fotozapisa laserskim zračenjem iste talasne dužine, kojom je zapis i ostvaren, ali različitog intenziteta.

Karakteristika zračenja, koje može da dovede do fotoindukovanih izmena, je njegova energija. Da bi do izmena došlo, energija elektromagnetnog zračenja mora biti jednaka, ili nešto veća od širine zabranjene zone halkogenidnog materijala, odnosno:

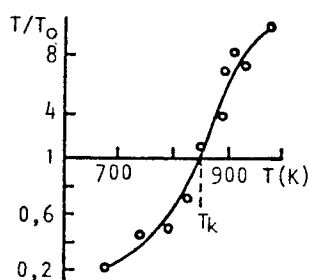
$$h\nu \geq E_g$$

Fotoindukovane izmene su zapažene kod As i Se, zatim kod binarnih sistema stakla tipa As - Se, As - S, Ge - Se, kao i kod složenijih kombinacija: M - As - B(VI), As - B(VI) - I, ili M - As - Se - I, gde je M - najčešće metal, a B(VI) - S, Se. U binarnim sistemima (As - S, As - Se), procesi izmena su uglavnom nepovratni, obzirom da su vezani za strukturne ili hemijske izmene polaznog stakla.

Parametri fotoosetljivosti, kao što su spektralna oblast fotoosetljivosti i integralna fotoosetljivost, zavise od sastava stakla, tehnologije njegovog dobijanja, kao i od načina

dobijanja tankog filma. Ovo daje mogućnost uticaja na optičke osobine, preko izmena odnosa komponenti u staklu, promena temperature, pri kojoj se vrši naparavanje filma, kao i promena temperature podloge na kojoj se formira film.

Atomi, koji su u filmovima odgovorni za procese fotostimuliranih promena parametara, su atomi As i Se. Prostorna orijentacija usmerenih kovalentnih veza As i Se omogućava formiranje sledećih molekula:  $As_4Se_3$ ,  $As_4Se_4$ ,  $As_4Se_5$ ,  $As_4Se_6$ , itd. Prilikom formiranja ovih molekula postiže se potpuna zasićenost svih valenci, uz neznatnu deformaciju hemijskih veza i uglova između njih /15/. Najopštenije, može se pretpostaviti da struktura amorfnih filmova, sadrži međusobno povezane kvazimolekularne jedinice tipa  $As_nSe_m$  i jedinice koje su bliže neprekidnoj mreži atoma. Stepenn molekularnosti strukture nataloženog filma zavisi od uslova sinteze, a naročito od temperature isparavanja. Ukoliko se temperatura isparavanja povećava, stepenn molekularnosti se smanjuje. Temperatura isparavanja određuje položaj apsorpcione granice CVS filma iste debljine (pri porastu  $T_{isp}$ , granica se pomera u dugotalasnu oblast /16/) i daje mogućnost dobijanja tankih filmova sa različitim karakterom fotoosetljivosti. Prelazak sa negativnog na pozitivan fotozapis, usled povećanja temperature isparavanja, dat je na slici 5.

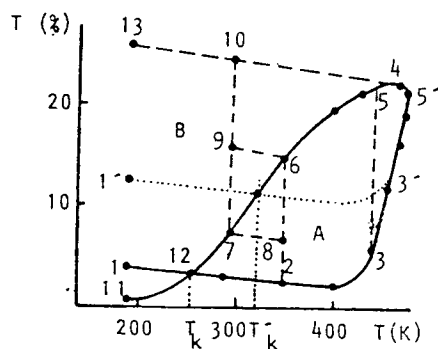


Slika 5:  
Zavisnost relativnog kontrasta zapisa  $T/T_0$ ,  
od  $T_{isp}$  polaznog stakla AsSe /16/

O značaju temperature isparavanja svedoči rezultat prikazan na slici. Naime, pokazano je da se sa povećanjem temperature isparavanja može uticati ne samo na kvantitativne parametre fotozapisa, nego i na kvalitativne. Na ovom primeru je pokazano da se promenom uslova pri dobijanju filma može uticati na to da se na tankom filmu istog sastava može ostvariti i pozitivan i negativan fotozapis.

Sa grafika se vidi da je moguće dobiti i film, koji neće biti osetljiv na svetlost, pri datim uslovima zapisa.

Ustanovljeno je da se negativan i pozitivan optički zapis mogu svesti na ciklus optičkog zapisa i optičkog ili termičkog brisanja, u karakterističnom temperaturnom intervalu. Jedan takav ciklus dat je na slici 6.



Slika 6: Dijagram izmena optičke  
transparentnosti filma AsSe na  
talasnoj dužini He-Ne lasera /16/

Deo krive 1-2-3-3'-5' je dat za sveže naparen film, pri  $T_{isp} = 880$  K. Ovo je visoka temperatura isparavanja, što znači da je apsorpciona granica pomerena ka većim talasnim dužinama i da film ima sposobnost "fotoprosvetljavanja", odnosno pozitivnog optičkog zapisa, koji vraća optičku apsorpcionu granicu ka kraćim talasnim dužinama. Ovo dovodi do povećanja transparentije uzorka. Deo krive 11-7-6-5-4 određuje maksimalnu vrednost kontrasta optičkog zapisa. Ovaj deo krive deli sva moguća stanja filma na dva tipa: stanje A ispod date krive karakteriše "fotoprosvetljavanje", odnosno povećanje transparentije i stanje B, iznad krive, koje karakteriše "fotozacrnjenje", ili smanjenje transparentije prilikom osvetljavanja. Ovaj deo krive predstavlja karakterističnu krivu fotozapisa za dati sastav i debljinu filma. Kriva data između tačaka 1' i 3' prikazuje transparentiju filma, naparenog pri nižoj temperaturi  $T_{isp} = 780$  K. Temperatura prelaska sa negativnog na pozitivan fotozapis ( $T_k$ ), za dati materijal nije konstantna, odnosno zavisi od temperature isparavanja. Ove temperature prelaska, za film naparen pri  $T_{isp} = 880$  K i  $T_{isp} = 780$  K, date su na grafiku kao  $T_k$  i  $T_k'$ .

Tanki filmovi, koji u svom sastavu imaju As i Se, pokazuju značajnu zavisnost fotoosetljivosti od temperature podloge pri naparavanju filma ( $T_p$ ). Pokazano je da je velična maksimalne izmene transparentije, pri istoj ekspoziciji znatno manja, ako je temperatura podloge prilikom naparavanja filma bila veća i da dolazi do pomeranja apsorpcione granice u dugotalasnu oblast. Ovaj efekat je naročito izražen iznad 373 K. To znači da filmovi, koji su dobijeni naparavanjem na zagrejane podloge, imaju stabilniju strukturu, odnosno smanjenu osetljivost.

## 4. MEHANIZAM FOTOINDUKOVANIH PROMENA U HALKOGENIDNIM TANKIM FILMOVIMA

### 4.1. Tačkasti defekti

Amorfne strukture predstavljaju neravnotežne sisteme sa visokom koncentracijom zamrznutih defekata. Problem vakancije i intersticijalnog defekta u nekristalnim strukturama se može posebno tretirati.

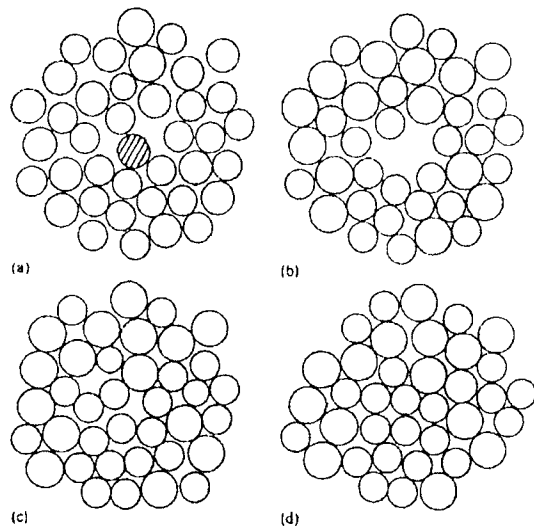
U slučaju amornih metalnih struktura, gde nema usmerenih veza, defekat vakancije nije stabilan. Kada se stvori vakancija u takvoj strukturi ona brzo nestaje.

Spaepen (*F. Spaepen*) /6/ je simulirao dinamička svojstva neuređenog sistema sa 3000 sfera. On je analizirao evoluciju vakancije kreirane u sistemu, izbacivanjem sfere u datom momentu (slika 7). Slobodan prostor kreiran na ovaj način biva brzo preraspodeljen i vakancija se gubi kao lokalizovani tačkasti defekt.

Isti tip simulacije izveo je Bennett (*C.H. Bennett*) /7/ na trodimenzionom statistički gusto pakovanom modelu i dobio isti efekat: nestabilnost vakancijskog tačkastog defekta. Ovo je bitna razlika u odnosu na simulaciju čvrste sfere u kristalnim sistemima. Zbog toga, kao posledica dugodometnog polja elastičnog naprezanja, za vreme promene položaja vakancije, pomeranja lokalne nestabilnosti mogu biti prebačena na vezu u

uzorku. To je razlog zbog kojeg se tačkasti defekt tipa vakancije ne može smatrati mogućim defektom u amorfnoj strukturi, baziranoj na neusmerenoj vezi između atoma.

Isti slučaj je sa intersticijalnim atomima.



*Slika 7: Deo strukture, u kom se prikazuje kolaps vakancije u dvo-dimenzionom dinamičkom eksperimentu sa čvrstom sferom: a) početna struktura; b) struktura nakon izbacivanja osjenčenog atoma; c) intermedijalno stanje simulacije; d) konačna struktura, koja ilustruje nestanak vakancije*

U čvrstom stanju sa kovalentnim vezama, kao na primer u tetraedaskim poluprovodnicima, defekt tipa vakancije ili kvazi-vakancijski defekt može se javiti kao uobičajeni defekt i definiše se kao lokalno uređenje atoma, koje uzrokuje manju gustinu nego što je prosečna gustina materijala. Iako ovakve kvazi-vakancije nije moguće eksperimentalno posmatrati, simulacije neuređene mreže, uz pomoć modernih procedura modeliranja, omogućavaju karakterizaciju strukture kvazi-vakancije, njihovu raspodelu i dinamička svojstva.

Kod idealne mreže distribucija gustine je ravnomerna. U realnim mrežama fluktuacije u vezama uzrokuju fluktuacije gustine, te se zbog toga kvazi-vakancije i kvazi-intersticijalni atom mogu posmatrati pomoću simulacija lokalne neuređenosti u kristalnom silicijumu ili germanijumu.

Interesantno je zapaziti da se najbolji dokaz i karakterizacija para kvazi-vakancija-kvazi-intersticijalni atom može posmatrati pomoću simulacija lokalne neuređenosti u kristalnim tetraedarskim poluprovodnicima. Ako se, pri određenom događaju, naprimer prilikom prodiranja visokoenergijske čestice, lokalni defekt stvori u silicijumskoj (germanijumskoj) rešetci, veze se mogu ponovo formirati, ali u drugačijoj konfiguraciji. Ponovnim uspostavljanjem veza dolazi do formiranja lokalne deformacije. Zapravo, deformisano stanje je okarakterisano formiranjem četiri prstena, sa simetrijom petog reda i dva prstena sa simetrijom sedmog reda, što odgovara dvema čvrsto povezanim

oblastima, sa nižom i višom lokalnom gustom, respektivno, to jest paru vakancija-intersticijalni atom ili kvazi-Frenkelovom defektu.

Iskrivljena oblast ima dimenzije od približno 1 nm i sadži grupu od 26 atoma. Priraštaj slobodne energije je usrednjen i zbog toga ovakvi defekti imaju veliku stabilnost. Iako su ovakvi defekti, kao što su kvazi-Frenkelove oblasti, retki u tetraedarskim kristalnim poluprovodnicima, oni se po pravilu formiraju u nekristalnim poluprovodnicima.

Ovakav defekat se naziva: *deformonsko stanje* ili prosto *deformon*.

Kod metalnih amornih materijala otkrivene su oblasti visokog i niskog mehaničkog napreznja i ove uske oblasti mogu biti u vezi sa kvazi-vakancijskim ili kvazi-intersticijalnim defektima.

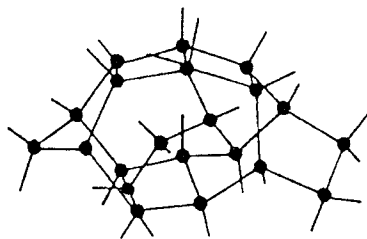
Egami (*T.Egami*) [5] i ostali autori su definisali defekte u amornim legurama kao izvore unutrašnjih napreznja i oblasti sa određenim tipom simetrije položaja atoma. U tom slučaju potrebno je znati idealnu, referentnu strukturu. Egami je primenio analizu strukture sa defektom na kompjuterski simuliran model amornog metala gvožđa. Grupa od 2067 atoma je trpela napreznje i relaksaciju i izračunati su položaji svakog atoma.

Prvi iznenađujući rezultat analize unutrašnjih napreznja je da za razliku od idealne kristalne strukture, amorfna struktura ima visok stepen unutrašnjeg napreznja.

Napreznja slične jačine postoje u jezgrima kristalnih dislokacija. Okruženja pojedinačnih atoma značajno se razlikuju od jednog do drugog atoma. Iako je distribucija napreznja statistička, postoji značajna lokalna korelacija između susednih atoma, tako da je moguće identifikovati oblasti sa 10-20 atoma sa malim unutrašnjim napreznjem i visokom simetrijom ili sa velikim unutrašnjim napreznjem i niskom simetrijom. Susedne oblasti su istegnute i sabijene. Može se uočiti velika sličnost raspodele napona u amornom materijalu i kristalu, ako se posmatra trodimenzionalna slika, na kojoj je prikazana raspodela hidrostatičkog pritiska za dislokaciju blizu ivice u kristalnoj rešetci.

Zaključak je da ono što je tačkasti defekt u kristalnoj rešetci to je uski regionalni defekt u nekristalnoj mreži.

Jedan drugi tip defekta, za koji se pokazalo da postoji i da igra glavnu ulogu u nekristalnim poluprovodnicima je takozvana *lutajuća veza*. Jedna lutajuća veza tj. nezasićena veza (slika 8) može se naći u mreži, bez velikog narušavanja okruženja; naprotiv, ona pomaže smanjenju napreznja koja su nastala u toku formiranja mreže.



Slika 8: Lutajuća veza u mreži međusobno tetraedarski povezanih atoma (Si, Ge)

Lutajuća veza se pripisuje dominantnom paramagnetnom centru u nekristalnim filmovima baziranim na amorfnom silicijumu (a-Si) i amorfnom silicijumu koji ima u sebi vezani vodonik (a-Si:H). g-faktor takvog centra iznosi 2.0055. Korelacija između fotoluminescentne efikasnosti i gustine spina u a-Si:H ukazuje da je distribucija paramagnetnih defektnih centara gotovo slučajna.

Do 1986, gotovo univerzalno je bilo mišljenje da je tačkasti defekt, nazvan lutajuća veza, dominantna osobina a-Si.

Pantelides (S. C. Pantelides) [22] je izneo argumente o postojanju atoma kao defektnih centara, okruženih sa tri i pet atoma. Jedan argument je da u amorfnom silicijumu, vakancija, koja predstavlja sistem sa koordinacijom 3 i autointersticijski tetraedar (koji predstavlja 4 atoma silicijuma, pentakoordinovana), grubo uzevši imaju istu energiju. Postoje brojni primeri koji pokazuju da priroda preferira silicijum sa koordinacijom 5 od onog sa koordinacijom 3. Drugi argument su najnovija dostignuća u dobijanju sintetičkih hemijskih jedinjenja koja sadrže silicijum sa koordinacijom pet (to je tzv "pentacoordinate" silicijum).

Za silicijum sa koordinacijom pet, Pantelides je definisao i drugi tip veze, tzv *slobodnu plivajuću vezu*. Idealna lutajuća, kao i idealna plivajuća veza se vrlo retko formiraju. Uglavnom sa stvara intermedijalno stanje, koje se naziva *nepotpuna veza*. Pantelides je sugerisao da centar defekta može biti pokretan zbog lakoće zamene veza. Povećana H-difuzija prouzrokovana dopiranjem i osvetljavanjem objašnjena je na jednostavan način, uvođenjem centara defekata u višku, koji su pokretni i izbacuju atome vodonika iz Si-H veze.

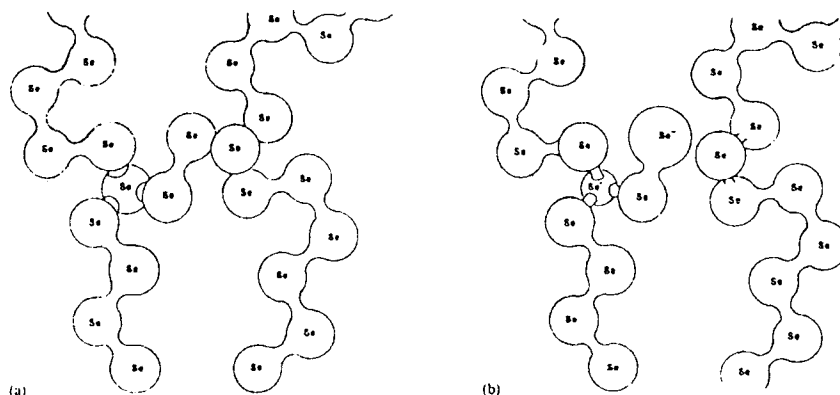
Jedan specijalan i veoma značajan defekt ustanovljen je u halkogenidnim staklima. Pre oko dvadeset godina Kastner (M. Kastner) i još neki autori izložili su teoriju da se u energijskom smislu najpovoljnija devijacija veze halkogenidnog materijala postiže kada se uvek dva defekta formiraju u isto vreme: pozitivno naelektrisan atom, koji vrši koordinaciju i negativno naelektrisan atom koji je pod koordinacijom drugog atoma. Ovo su takozvani *parovi sa promenljivom valencom* (valence-alternation pairs-VAP), jer je valenca ili koordinacija promenjena za defektni atom.

Na slici 9 prikazano je kako u matrici amorfnog selena, dva atoma selena, svaki trostruko vezan, služe za umrežavanje pomoću dva molekulska lanca, koji imaju dvostruke veze između atoma. VAP mogu nastati spontanom prekidanjem mreže, kombinovanim sa simultanim prelaskom elektrona sa jednog trostruko vezanog selena na atom u blizini mesta gde je došlo do prekida. S obzirom na to da ovakav prelaz elektrona smanjuje ukupnu energiju sistema, gotovo svi trostruko povezani atomi selena pripadaju ovakvim parovima sa promenljivom valencom.

Uzimajući u obzir da se ukupan broj veza u materijalu ne menja stvaranjem po dva ovakva defekta istovremeno, energija potrebna za formiranje ovakvog para je relativno mala. To je približno ona energija koja je potrebna za dovođenje negativnog

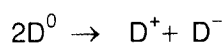


naelektrisanja na atom, koji je koordinisan od strane nekog drugog atoma (redukovana relaksacijom okolne matrice). U tipičnim halkogenidnim staklima ovo dovodi do gustine VAP defekata od oko  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , što se može zaključiti na osnovu merenja fotoindukovane spin rezonance i apsorpcije i fotoluminescencije.



Slika 9: Parovi sa promenljivom valencom u amorfnom selenu (a-Se):  
 (a): dva atoma selena, koja grade hemijske veze koje povezuju dva makromolekula;  
 (b): stvaranje para sa promenljivom valencom, spontanom prekidom mreže.

VAP centri defekata su obično dijagnetni. Izlaganjem halkogenida svetlosti, na niskim temperaturama, zarobljavanjem fotoekscitovanih nosilaca naelektrisanja, ovi centri se dovode u neutralno i paramagnetno stanje. VAP centri mogu takođe biti fotoindukovani, jer je energija potrebna za to manja od širine optičke zabranjene zone. Ovi VAP centri imaju sve odlike ranije postuliranih defekata od strane Strita i Mota (*R. A. Street, N. F. Mott*), za objašnjavanje velikog broja elektronskih osobina halkogenidnih stakala. Praktično ovi defekti su povezani sa reakcijama sa negativnim energijskim efektima, što znači da je reakcija



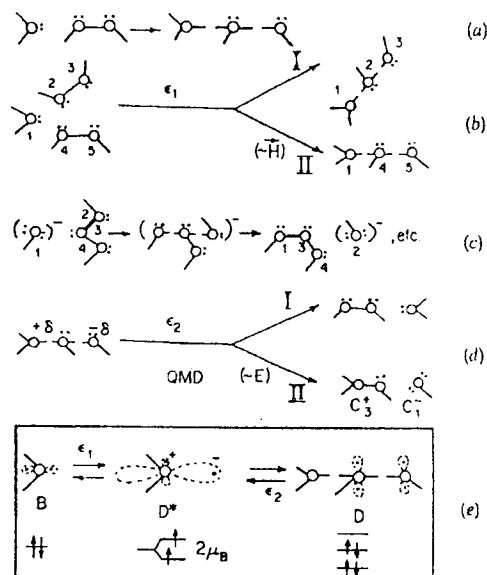
egzotermna i da naelektrisani centar defekta može promeniti svoju vrstu, prelaskom naelektrisanja na suprotno naelektrisani centar:



$D^0$ ,  $D^+$  i  $D^-$  ovde označavaju različita stanja u smislu naelektrisanja centara defekata. U VAP modelu defekti mogu biti atomi V, VI, ili VIII grupe; atomi IV grupe su isključeni, jer njihov koordinacioni broj ne može premašiti 4, u kovalentnoj matrici. Zbog toga ograničenost veze može onemogućiti relaksaciju defekata, kako je ranije navedeno, u onom čvrstom stanju, koje sadrži značajan iznos atoma IV grupe. Podaci koji se dobijaju iz foto-luminescencije, imaju vodeću ulogu u razvoju modela defekata.

Uopšteniji defekt u halkogenidnim staklima, tzv *kvazi - molekularni defekt (QMD)*, predložio je Popov (*N. A. Popov*) /23/.

Kvazi - molekularni defekt je veza kojoj nedostaje jedna orbitala. Najjednostavniji QMD u selenu prikazan je na slici 10:



Slika 10: Kvazi-molekularni defekt i elementarni procesi koji uključuju QMD  
 (a, b) formiranje QMD; (c) zamena kovalentnih veza  
 (d) uništenje QMD-a; (e) model ekscitovanog stanja  $D^*$

$\circ$  - atom selena;  $\_$  izolovani par p- elektrona;  $\_$  kovalentna veza  
 ---- veza sa nedostajućom orbitalom. p-orbitale su crtane tačkastom linijom

Nasuprot kovalentnoj vezi, koja se ostvaruje preko elektronskih parova između dva atoma, veza kojoj nedostaje jedna orbitala je veza između više atoma, tako da je QMD više - atomski (ili molekularni) defekt. Na osnovu osobina veze sa nedostajućom orbitalom, sledi da su tri atoma u QMD-u, koji se razmatraju, slabije vezana, nego u slučaju kovalentne veze i da su raspoređeni duž prave linije, sa definisanom dužinom.

QMD se smatra karakterističnim defektom u supstancama, koje formiraju amorfno stanje. QMD ima presudan značaj, jer učestvuje u svim procesima, uključujući i formiranje VAP.

QMD može da objasni foto-strukturalne promene u halkogenidnim staklima, osnovnim fenomenom za primenu ovih materijala u opto- elektronic. Foto-strukturalne modifikacije su odlika isključivo ne-kristalnih stanja halkogenida i mogu biti pripisane oblastima sa " zamrznutim " defektima u uobičajenoj strukturi, tj u mreži gde ne postoji zamena veza između atoma. Male strukturalne promene uz mala iskrivljenja, posledica su pomeranja " zamrznutih " defekata kroz strukturu, gde su ova pomeranja uzrokovana jakom apsorpcijom svetlosti.



## 4.2. Fotoindukovane strukturne transformacije u amorfnim sistemima

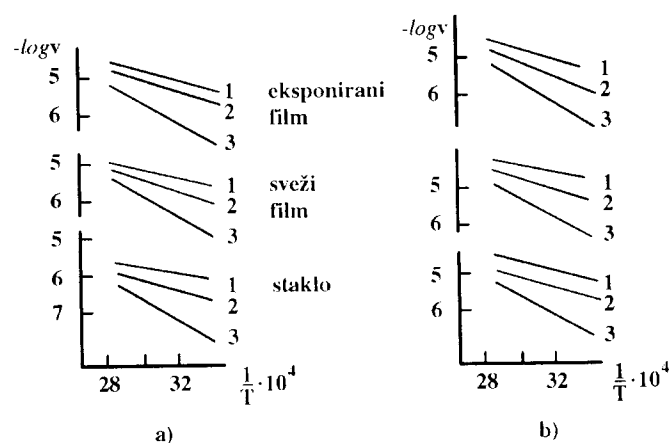
Kao što je već rečeno, osvetljavanjem nekih amorfnih sistema, mogu se u njima izazvati fotohemijske reakcije, koje dovode do povratnih ili nepovratnih strukturalnih promena i svojstava samog materijala.

Velike varijacije bitnih karakteristika stakala postižu se uvođenjem Cu, Ag ili Cd u halkogenidne sisteme. Prilikom fotohemijskih reakcija može doći do submikroskopskog izdvajanja ovih metala, koji onda postaju centar kristalizacije. Ovako formirane oblasti se rastvaraju različitom brzinom od neosvetljenog dela filma, pa se na ovaj način dobijaju fotoforme sa visokom rezolucijom.

Naime, pokazano je da su složeni halkogenidni amorfn materijali (stakla i odgovarajući tanki filmovi), po pravilu stabilni na vazduhu, da nisu higroskopni i da poseduju visoku hemijsku stabilnost u odnosu na većinu agresivnih sredina. Ne interaguju sa većinom kiselina, a u rastvoru azotne kiseline rastvaraju se veoma sporo. Manje su stabilni u odnosu na bazne rastvore i neke organske rastvarače aminog niza (dimetilamin, pirinin).

Nađeno je da hemijska stabilnost kako masivnih, tako i filmova halkogenida sa bakrom zavisi od njihovog sastava, tipa i koncentracije rastvarača i temperature [1]. U baznim rastvorima značajnom brzinom rastvaraju se samo stakla sa malim sadržajem Cu.

Na slici 11 je prikazana zavisnost brzine rastvaranja halkogenida od tipa rastvarača kod masivnih uzoraka, neekspoziranih i ekspoziranih filmova.



Slika 11. Temperaturna zavisnost brzine rastvaranja stakala tipa  $Cu_x(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{1-x}$  kao i sveže pripremljenih, odnosno tankih filmova ekspoziranih snopom He-Ne lasera u rastvaraču KOH

(a) i  $Na_2S$  (b): (1)  $x=5$ ; (2)  $x=10$ ; (3)  $x=15$

Prema literaturnim podacima smatra se da u baznim rastvorima dolazi do raskidanja kovalentnih veza unutar elemenata građe stakla odnosno filma i obrazovanja novih. Takođe se pretpostavlja da izmene energije odnosno jačine kovalentnih veza izazvana osvetljavanjem filma dovodi do izmene rastvorljivosti.

Pri osvetljavanju CVS filma izmene kovalentnih i međumolekularnih veza su povezane sa obrazovanjem novog polimernog "rama". S obzirom da nisu nađeni selektivni rastvarači, koji bi delovali samo na određeni tip veza, kvalitet svakog halkogenidnog sistema se karakteriše i mogućnošću različitog reagovanja eksponiranog i neeksponiranog delića filma prilikom hemijskog rastvaranja, čime se obezbeđuje reljefnost površine.

U halkogenidnim staklima se fotoindukovane izmene svojstava javljaju i bez klasičnih fotohromnih komponenata. Fotohromizam predstavlja reverzibilnu promenu boje materijala, posle eksponiranja. Ovi materijali tamne nakon eksponiranja ultra - violetnom ili plavom svetlošću. Za procese fotozapisa može se koristiti kako pojava tamnjenja, tako i bojenja fotohromnog materijala. To se može objasniti činjenicom da je za fotohemijske reakcije i fotostrukturne izmene potrebna mala energija, zbog male energije veze. /9/

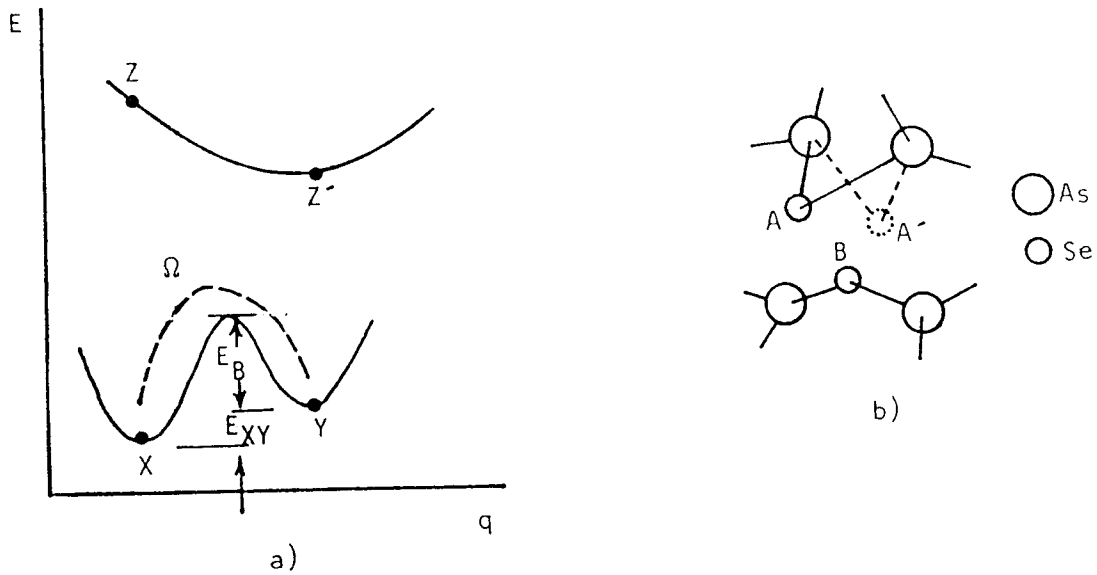
### **4.3. Modeli mehanizma fotoindukovanih procesa**

Osnovni empirijski modeli mehanizma fotoindukovanih promena, koje se dešavaju u tankom filmu su:

- Model fotohemijskog razlaganja sa izdvajanjem i klasterizacijom, npr. atoma arsena ili selena /17/.
- Model fotostrukturnih transformacija sa raskidanjem veza i preuređenjem najbližeg okruženja /18/.
- Model u čijoj su osnovi elektronsko-šupljinski procesi pri foto i termopobuđivanju stakla, a koji utiču na promenu strukture mreže, ili pojedinih strukturnih jedinica /16, 20, 21/ .
- Model lokalnog "zagrevanja" i kaljenja oblasti stakla pod dejstvom svetlosti sa naknadnim termičkim odgrevom neravnotežnog "zamrznutog" stanja /19/.

Svaki od ovih modela objašnjava pojedine aspekte procesa fotozapisa, pa se, prilikom pokušaja da se proces objasni u potpunosti, dati modeli kombinuju.

Izučavanja procesa reverzibilnog zacrnjenja pokazala su da fotoindukovane promene na filmovima zavise od tipa halkogenidnih atoma. Ova činjenica se može objasniti pomoću *strukturnog modela*. Prema ovom modelu, fotoindukovane izmene su posledica bistabilnih promena određenih veza. Na slici 12.a dat je dijagram energije, u funkciji koordinata konfiguracije. Dijagram se sastoji od pobuđenog stanja jednostruke jame i osnovnog stanja kvazistabilne dvostruke jame.



Slika 12. a) Dijagram  $E = E(q)$  delića fototamnjenja; b) bistabilna halkogenidna struktura

Prema ovom modelu uzorak tamni ukoliko nastaju delići filma sa kvazistabilnom konfiguracijom i obrnuto. Promenljive  $E_{xy}$ ,  $E_b$  i vibraciona frekvencija  $\Omega$  u X i Y konfiguraciji određuju se eksperimentalno. Energija  $E_{xy}$  odgovara prelasku iz stanja X u stanje Y, u dvostrukoj kvazistabilnoj jami osnovnog stanja, a energija  $E_b$  minimalnoj energiji koja dovodi do aktiviranja mehanizma fotozacrnenja.

Strukturni model podrazumeva da se strukturna jedinica filma, na kojoj se uočava efekat fotozacrnenja, može posmatrati kao "uvijena" halkogenidna struktura. Na slici 12.b., koja prikazuje uprošćen model, na primeru As-Se, A i A' predstavljaju alternativne položaje halkogenog atoma, a B atom iz susednog lanca. Struktura A odgovara konfiguraciji X i Z, a A' konfiguraciji Y i Z'.

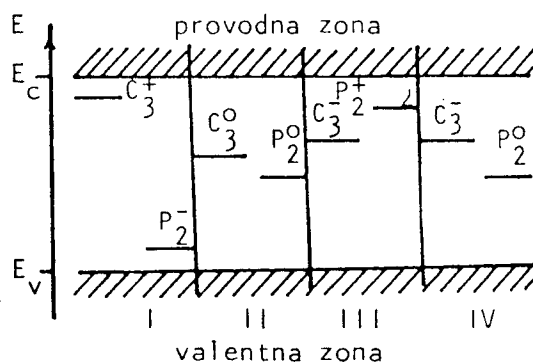
Prema strukturnom modelu, izlaganje svetlosti dovodi do pobuđenja elektronskog para atoma A, ili B, na datom nivou iz zabranjene zone. Kao rezultat ovakvog pobuđenja javlja se eksiton. Tada tip interakcije između atoma A i B prelazi od Van der Valsovske u Kulonovsku, što za posledicu ima prelazak atoma A u A'. Posle određenog vremena eksiton se rekombinuje, a kvazistabilna struktura sa atomima A' se "zamrzava".

Prilikom brisanja odgrevom, atomi iz položaja A', prelaze u položaj A, pri čemu se deformišu uglovi i veze strukture.

Još jedan model, koji se koristi za objašnjenje fotostimuliranih promena na filmovima, jeste *model elektronsko-šupljinskih procesa*. Prema ovom modelu, fotostimulisane izmene su posledica delimičnog zahvata neravnotežnih nosilaca naelektrisanja od strane lokalnih centara. Lokalnim centrima se, ovde, mogu smatrati lutajuće veze. Narušene veze atoma As i Se, mogu biti u neutralnom, pozitivnom ili negativnom naelektrisanom stanju. Neutralne narušene veze formiraju lokalizovana stanja u sredini zabranjene zone poluprovodnika, pozitivne - donorska lokalizovana stanja u blizini dna provodne zone, a negativne narušene veze - akceptorska lokalizovana stanja, u blizini vrha valentne zone.

U CVS glavni generatori lutajućih veza su atomi As, zbog činjenice da je atomu sa velikim koordinacionim brojem teže da uspostavi normalno okruženje. Lutajuća veza interaguje sa najbližim nepodeljenim elektronskim parom i prevodi atom halkogena iz dvostruke koordinacije  $C_2^0$  u trostruku  $C_3^0$ . Pri obrzovanju treće veze, kod atoma halkogena, elektron koji je u višku dobija dovoljnu energiju za otkidanje, pa biva zahvaćen na neutralnu lutajuću vezu atoma, na drugom mestu u matrici stakla. Ovde su korišćene oznake, saglasno KAF modelu (M.Kastner, D.Adler i H.Fritzsche)/8/, prema kome se halkogeni atomi označavaju sa C, elementi glavne podgrupe V grupe Periodnog sistema sa P, a elementi IV grupe sa T. Donji desni indeks predstavlja koordinacioni broj, a gornji desni – naelektrisanje.

Šema energijskih nivoa za ovakav slučaj data je na slici 13.



Slika 13/21/. Šema lokalizovanih nivoa u zabranjenoj zoni stakla AsSe:

I - čist uzorak

II - uzorak osvetljen u temperaturnom intervalu  $220\text{ K} < T < 393\text{ K}$

III - uzorak osvetljen u temperaturnom intervalu  $50\text{ K} < T < 220\text{ K}$

IV - uzorak osvetljen pri temperaturama ispod  $50\text{ K}$

Prilikom osvetljavanja tankih CVS filmova svetlosnim snopom velikog intenziteta, iz vidljive oblasti spektra, dolazi do generisanja neravnotežnih nosilaca naelektrisanja i do pojave elektronsko-šupljinskih prelaza između energijskih zona i tih novih lokalnih centara. Elektroni, koji su pobuđeni iz valentne u provodnu zonu, bivaju zahvaćeni na lokalni nivo  $C_3^+$  što je praćeno jakom deformacijom strukture stakla, pri čemu neutralni nivo  $C_3^0$  leži dublje od  $C_3^+$ . Šupljina iz valentne zone dolazi na nivo  $P_2^-$ , a nivo  $P_2^0$  zauzima novi energijski položaj.

Dakle, prema ovom modelu, za zapis su odgovorne lutajuće veze atoma arsena, primeše i defekti, koji utiču na formiranje lokalizovanih stanja. Pod dejstvom svetlosti između ovih stanja se vrše elektronsko-šupljinski prelazi, koji dovode do promena u strukturi stakla.

Brisanje zapisa se interpretira kao termičko ili optičko pražnjenje lokalizovanih stanja.

## 5. NEKI OPTIČKI PARAMETRI FILMOVA

### 5.1. Transparencija i koeficijent kontrastnosti

U aproksimaciji normalnog upadnog snopa, elektromagnetnog zračenja  $I_0$ , za slučaj višestruke refleksije na konačno debelom uzorku, vrednost transparencije  $T$  se definiše kao:

$$T = I_t / I_0 = [(1 - r)^2 e^{-d\alpha}] / [1 - r^2 e^{-2d\alpha}]$$

gde je:

$r$  - koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji i izračunava se kao:

$$r = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]$$

$n$  - realni deo kompleksnog indeksa prelamanja

$k$  - indeks apsorpcije

$d$  - debljina uzorka

$\alpha$  je koeficijent apsorpcije i dat je jednačinom:

$$\alpha = 4k\pi / \lambda = 4nk\pi / \lambda_0$$

gde je  $\lambda = c / \nu$ , talasna dužina, a  $\lambda_0$  talasna dužina u vakuumu, pri frekvenciji  $\nu$ .

Koeficijent apsorpcije se može izraziti i preko dielektrične propustljivosti  $\epsilon$  i električne provodljivosti  $\sigma$ , kao:

$$\alpha = \sigma / n^2 \lambda \nu \epsilon_0 = \sigma / nc\epsilon_0$$

$$\epsilon = n^2 (1 - k^2) \quad \sigma = 4n^2 k \pi \nu \epsilon_0$$

Veličina  $k$  praktično ne utiče na  $r$ , ako je  $\alpha\lambda \leq 1$ . Za veoma male vrednosti  $\alpha$  ( $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ), izraz za transparenciju dobija sledeći oblik:

$$T = 2n / (n^2 + 1)$$

Ako je  $\alpha d > 1$ , tada se dobija da je  $R = r$ , gde je  $R$  vrednost refleksije. To znači da nestaje udeo vezan za višestruku refleksiju, zbog jake apsorpcije u uzorku. Izraz za  $T$ , tada postaje:

$$T = [(1 - R)^2 e^{-d\alpha}] / [1 - R^2 e^{-2d\alpha}]$$

S obzirom na to da je  $\exp(-2d\alpha) \ll \exp(-d\alpha)$ , može se koristiti priližni izraz za transparentiju:

$$T = (1 - R)^2 e^{-d\alpha}$$

Ako se najpre izmeri transparentija u spektralnoj oblasti gde je koeficijent apsorpcije veoma mali i tu transparentiju označimo sa  $T_0$ , važiće sledeći izraz:

$$T = T_0 e^{-d\alpha}$$

Eksperimentalno se najčešće određuje relativna transparentija, koja se definiše kao odnos između transmitovanog dela upadnog snopa u nekom trenutku vremena  $t$  i transmitovanog intenziteta u trenutku  $t = 0$ :

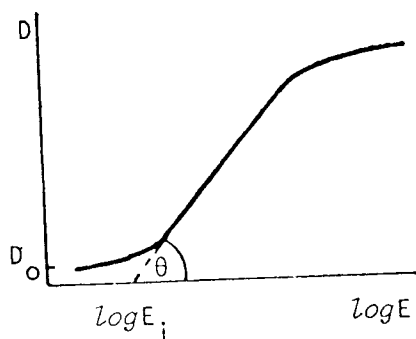
$$T_r = I_t / I_0$$

Krive zavisnosti relativne transparentije od vremena omogućavaju da se proceni kvalitet filмова sa aspekta fototehnike, preko izračunavanja koeficijenta kontrastnosti.

Koeficijent kontrastnosti  $k$  (ili  $\gamma$ ), predstavlja kvantitativnu karakteristiku sposobnosti nekog fotoosetljivog materijala da ispolji detalje fotozapisa različite ekspozicije ( $E$ ), kroz njihove različite optičke gustine ( $D$ ). Definiše se kao:

$$\gamma = \text{tg}\theta = \Delta D / \Delta \log E$$

i predstavlja nagib karakteristične krive, tj njenog pravolinijskog dela, koja daje zavisnost  $D$  od  $\log E$ . (slika 14) /13, 14/. (Ekspozicija je definisana kao  $E = I \cdot t$ , gde je  $I$  – intenzitet zračenja, a  $t$  - vreme eksponiranja, a optička gustina  $D = \log(1/\tau)$ , gde je  $\tau$  – koeficijent transparentije razvijenog fotomaterijala).



Slika 14. Karakteristična kriva fotomaterijala /14/:  
 $E$  - ekspozicija,  
 $D$  - optička gustina,  
 $D_0$  - zacrnenje fotografskog fona,  
 $E_i$  - tačka fotografske inercije.



Ako se svojstva fotomaterijala predstavljaju preko krive zavisnosti transparentcije fotosloja od ekspozicije, tj. vremena osvetljavanja, u intervalu gde se kriva može aproksimirati pravom, njena jednačina glasi:

$$T = T_0 + kI \cdot t$$

gde je sa  $k$  označen koeficijent kontrastnosti.

Kvalitativno se izmene optičkih svojstava CVS filmova mogu okarakterisati nizom različitih parametara: pomakom krive transparentcije po osi talasnih dužina  $\Delta\lambda$  (sa odgovarajućom izmenom  $\Delta E$ ), vrednošću relativne transparentcije  $T_r$ , veličinom maksimalnog kontrasta, tj  $K_{\max} = T_{10}/T_{\min}$  ili relativnog kontrasta, koji se definiše kao odnos koeficijenata transparentcije neosvetljenog i osvetljenog delića filma ( $K = T_{10}/T_1$ )

Reverzibilnost zapisa na tankom filmu može se odrediti kao odnos kontrasta u prvom i narednim zapisima, tj.:

$$R = K_1/K_2$$

## **5.2. Osobine neuniformnih halkogenidnih filmova**

Halkogenidna stakla, koja sadrže atome metala (atome I, II, ili III grupe Periodnog sistema) imaju optičke i električne osobine koje se dosta razlikuju od onih koje su karakteristične za obična halkogenidna stakla u kojima halkogeni atomi imaju koordinaciju 2. Pri dovoljno velikim koncentracijama metala, halkogeni atomi postaju tetraedarski koordinirani u metalno-halkogenidnim staklima. Ovo povećanje lokalne koordinacije halkogenih atoma dovodi do značajnih promena električnih osobina defekata, uključujući i pojavu defekata sa pozitivnom efektivnom energijom i postojanje mogućnosti dopiranja ovih stakala.

Poznato je da se bakar, koji ima koordinacioni broj 4, može ubaciti u  $As_2Se_3$  i  $As_2S_3$  stakla, kao i da se prosečni koordinacioni broj, u staklastim legurama tipa  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$  i  $Cu_x(As_2S_3)_{100-x}$  /1, 2, 8/ povećava sa porastom koncentracije bakra  $x$  i približava broju 4, kada se  $x$  približava procentu od 35%.

Neka ranija israživanja pokazala su da uvođenje bakra u  $As_2Se_3$  staklo uzrokuje porast efikasnosti optičkog zapisa (kontrasta, fotoosetljivosti, reverzibilnosti, itd.), u tankim filmovima tipa  $Cu_x(As_2Se_3)_{100-x}$ , kada je  $x < 20\%$ . Može se pretpostaviti da atomi bakra interaguju sa atomima selena i proizvode dodatni broj slabih As-Se veza i As lutajućih veza, koje su odgovorne za proces fotozapisa.

Tanki filmovi, koji se koriste prilikom fotozapisa, u idealnom slučaju, iste su debljine, po celoj dužini filma, ili barem u onoj oblasti u kojoj se vrši eksponiranje. Supstrat na koji je nanešen film se smatra apsolutno glatkim, ali dovoljno debelim, tako da u praksi, ravni supstrata nisu idealno paralelne i zbog toga ne postoji bilo kakav

interferencioni efekat. Za razmatranje značajnih efekata treba uvesti osnovne parametre koji karakterišu ovakav film. To su, pre svega, debljina filma  $d$ , kompleksni indeks prelamanja  $n_x = n - ik$ , apsorpcioni koeficijent  $\alpha$ , kao i indeks prelamanja supstrata  $s$ . Pri tome se podrazumeva da se problem razmatra za sistem u vazduhu (indeks prelamanja  $n_0 = 1$ ). Uzimajući u obzir sve višestruke refleksije na tri upadna mesta, može se pokazati da u slučaju kada je  $k^2 \ll n^2$ , izraz za transparentciju  $T$  ima sledeći oblik:

$$T = Ax / (B - Cx \cos \varphi + Dx)$$

gde su:  $A = 16 n^2 s$ ,  $B = (n+1)^3 (n+s^2)$ ,  $C = 2(n^2-1)(n^2-s^2)$ ,  $D = (n-1)^3 (n-s^2)$ ,  $\varphi = 4\pi nd/\lambda$ ,  $x = e^{-\alpha d}$  i  $k = \alpha \lambda / 4\pi$

Ako su tanki filmovi dobijeni iz stakala sa velikim indeksom prelamanja, a njihova debljina manja ili jednaka sa talasnom dužinom svetlosti, koja se koristi za eksponiranje, u transparentnim spektrima će se ispoljiti interferencione karakteristike.

Krive obvojnice oko interferencionih maksimuma  $T_{M0}$  i minimuma  $T_{m0}$ , su neprekidne funkcije od  $\lambda$ , gde su:

$$T_{M0} = Ax / (B - Cx + Dx^2)$$

$$T_{m0} = Ax / (B + Cx + Dx^2)$$

S toga, realni deo kompleksnog indeksa prelamanja  $n$ , može se izračunati na osnovu jednačine:

$$n_1 = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}$$

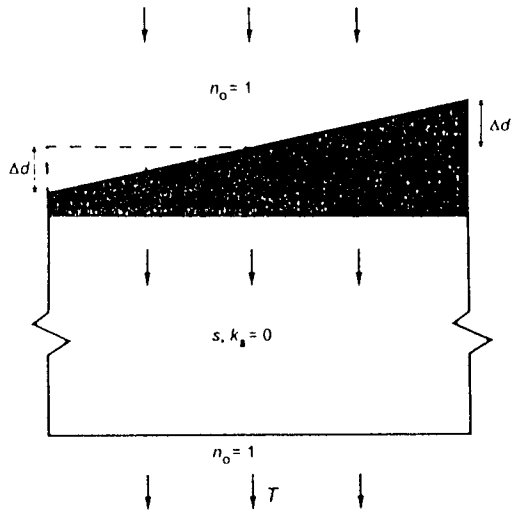
gde je

$$N = 2s [(T_{M0} - T_{m0}) / (T_{M0} + T_{m0})] + [(s^2 + 1)/2]$$

Može se dogoditi da tanki film nije uniformne debljine, već da se ona menja u eksponiranoj oblasti. Ako debljina filma varira linearno, ona se može izraziti kao:

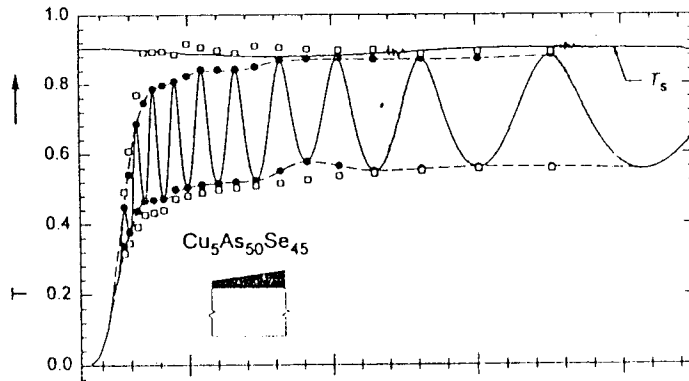
$$d = d_s \pm \Delta d$$

gde je  $d_s$  srednja debljina filma, a  $\Delta d$  odstupanje od srednje debljine u datoj tački. Slučaj ovakvog filma prikazan je na slici 15 /2/:



Slika 15. Sistem tankog filma sa linearnom varijacijom debljine na transparentnom supstratu

Efekat varijacije debljine filma, na tipičnom transmissionom spektru, dat je na slici 16 /2/:



Slika 16. Transmissioni spektar tankog filma oblika klina metalno halkogenidnog stakla  $Cu_xAs_{50-x}Se_{45}$  nataloženog na transparentni supstrat.  $T_s$  je transparentcija samog supstrata.

Za neuniformne filmove, transparentcija  $T_{\Delta d}$ , na određenoj talasnoj dužini  $\lambda$ , može se dobiti integracijom izraza za  $T$  po  $\Delta d$  i  $x$ . Radi pojednostavljenja ovog problema, uvodi se aproksimacija da  $x$  ima svoju prosečnu vrednost,  $x_s = e^{-\alpha d}$ , u intervalu u kom se vrši integracija po  $d$ . Ova aproksimacija je odgovarajuća ako je  $\Delta d \ll d$ . U tom slučaju transparentcija je data kao:

$$T_{\Delta d} = 1/(\varphi_1 - \varphi_2) \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} Ax/(B - Cx_s \cos \varphi + Dx_s^2)$$

gde je  $\varphi_1 = 4n\pi(d_s - \Delta d)/\lambda$  i  $\varphi_2 = 4n\pi(d_s + \Delta d)/\lambda$

Posle integracije dobija se:

$$T_{\Delta d} = [\lambda a / 4\pi n \Delta d (1-b^2)^{1/2}] \{ \tan^{-1} [((1+b)\tan\varphi_2/2)/(1-b^2)^{1/2}] - \tan^{-1} [((1+b)\tan\varphi_1/2)/(1-b^2)^{1/2}] \}$$

gde je:  $a = Ax_s / (B + Dx_s^2)$ ,  $b = Cx_s / (B + Dx_s^2)$

Izrazi za obvojnica oko minimuma i maksimuma u transmisionom spektru su onda:

$$T_{Mxs} = [\lambda a / 2\pi n \Delta d (1 - b^2)^{1/2}] \{ \tan^{-1} [((1 + b)\tan(2\pi n \Delta d / \lambda)) / (1 - b^2)^{1/2}] \}$$

$$T_{mxs} = [\lambda a / 2\pi n \Delta d (1 - b^2)^{1/2}] \{ \tan^{-1} [((1 - b)\tan(2\pi n \Delta d / \lambda)) / (1 - b^2)^{1/2}] \}$$

Veza između eksperimentalnih obvojnica  $T_M'$  i  $T_m'$  neuniformnog filma i obvojnica  $T_{M0}$  i  $T_{m0}$  uniformnog filma, čija je debljina jednaka srednjoj debljini neuniformnog filma, data je sledećim izrazima:

$$T_M' = [(T_{M0} T_{m0})^{1/2} / \delta] \tan^{-1} \{ (T_{M0} / T_{m0})^{1/2} \tan \delta \}$$

$$T_m' = [(T_{M0} T_{m0})^{1/2} / \delta] \tan^{-1} \{ (T_{m0} / T_{M0})^{1/2} \tan \delta \}$$

gde je :

$$\delta = 2\pi n \Delta d / \lambda, \quad 0 < \delta < \pi/2$$

ili, što je ekvivalentno:

$$0 < \Delta d < \lambda/4n$$

Jasno je da nehomogenost u debljini tankog sloja koja se vrlo često ne može izbeći, posebno prilikom preparacije višekomponentnih filmova, može, u većoj ili manjoj meri, da utiče na većinu optičkih parametara.

## 6. OSTVARIVANJE FOTOZAPISA NA TANKIM FILMOVIMA

### Cu-As-Se

#### 6.1. Osnovne karakteristike eksperimenta

Eksperimenti su vršeni na halkogenidnim tankim filmovima tipa  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ , pri čemu su korišćena tri filma, sa koncentracijama od 5 at.%, 10 at.% i 15 at.% bakra.

Ovi filmovi dobijeni su naporavanjem na podlogu iz sprasanih, prethodno sintetisanih, masivnih uzoraka poluprovodnika. U tabeli 6.1 su date debljine filmova na kojima su izvršeni eksperimenti. Sinteza stakla pomenutog tipa izvedena je prema ranije utvrđenom tehnološkom postupku /1/.

Tabela 6.1. Debljina tankih filmova

film	$Cu_5As_{50}Se_{45}$	$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$
debljina ( $\mu m$ )	1.24	0.86	0.97

Prilikom ispitivanja karakteristika amplitudnog fotozapisa na tankim filmovima korišćena je eksperimentalna aparatura, čija je šema data na slici 17.

Spektralni položaj apsorpcione granice kod ispitivanih stakala iz datog sistema (slika 16) /1, 2/, omogućio je da se kao izvor zračenja, pri procesu amplitudnog

fotozapisa koristi He-Ne laser. Korišćen je laser PL-9, snage  $P = 1\text{mW}$ . Talasna dužina svetlosti, koju ovaj laser generiše, iznosi 632 nm.

Kako je za karakterizaciju tankih filmova, kao potencijalnih materijala sa pogodnim osobinama za fototehniku, bilo neophodno poznavati i intenzitet ovog zračenja, ovaj parametar je procenjen na bazi merenja relevantnih dimenzija u realizovanom eksperimentu: dijametra ostvarenog spota na materijalu i rastojanja između izvora i filma. Upadni snop je bio normalan na uzorak, a rastojanje između izvora i uzorka je  $l = 9.50(5)\text{ cm}$ .

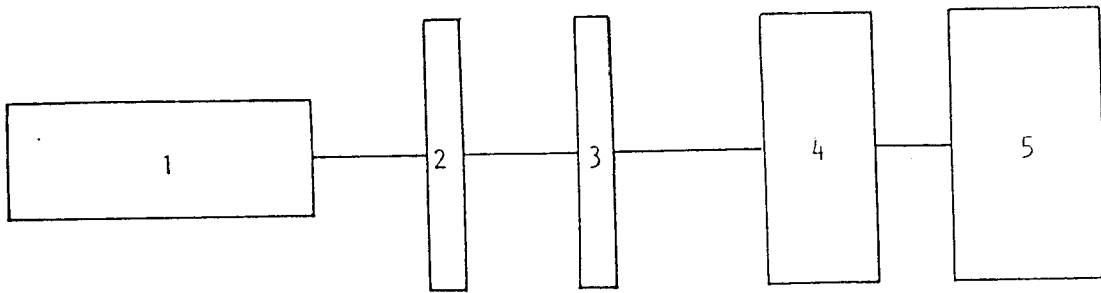
Srednja vrednost poluprečnika spota je:

$$r_s = 0.05879(7)\text{ cm}$$

Na osnovu ovih vrednosti izračunata je vrednost intenziteta snopa od:

$$I = 0.925(11)\text{ W/cm}^2$$

Transparentnost tankih filmova proveravana je na pomenutoj talasnoj dužini i pomoću oslabljenog laserskog snopa. U tu svrhu korišćeni su filtri, čija je karakteristika da smanjuju intenzitet snopa na iznose od 50%, 20% i 10% od intenziteta laserskog snopa.



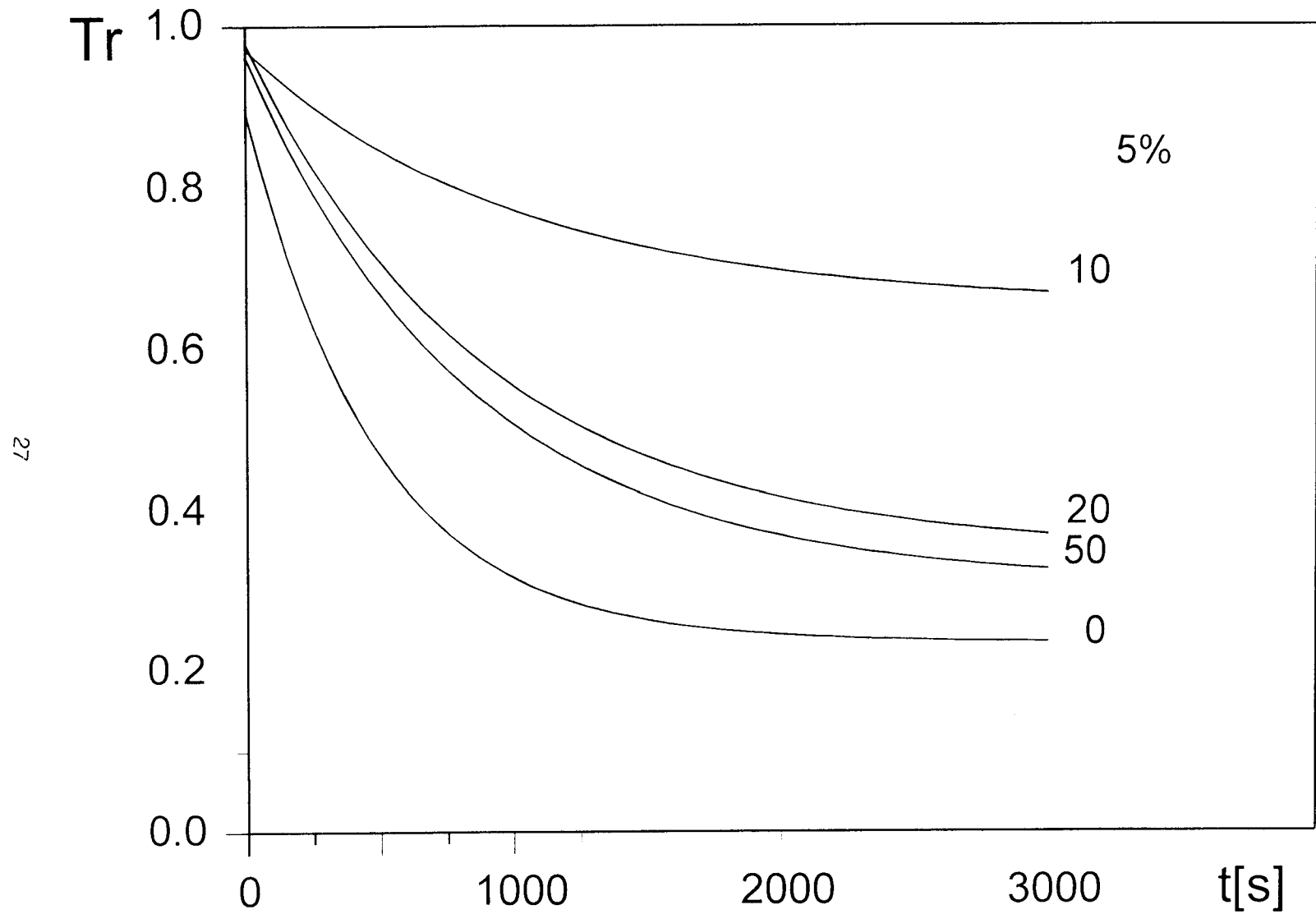
Slika 17. Šema aparature za ostvarivanje amplitudnog fotozapisa:

1- He-Ne laser, 2- filter, 3- uzorak, 4- fotočelija, 5- merni instrument

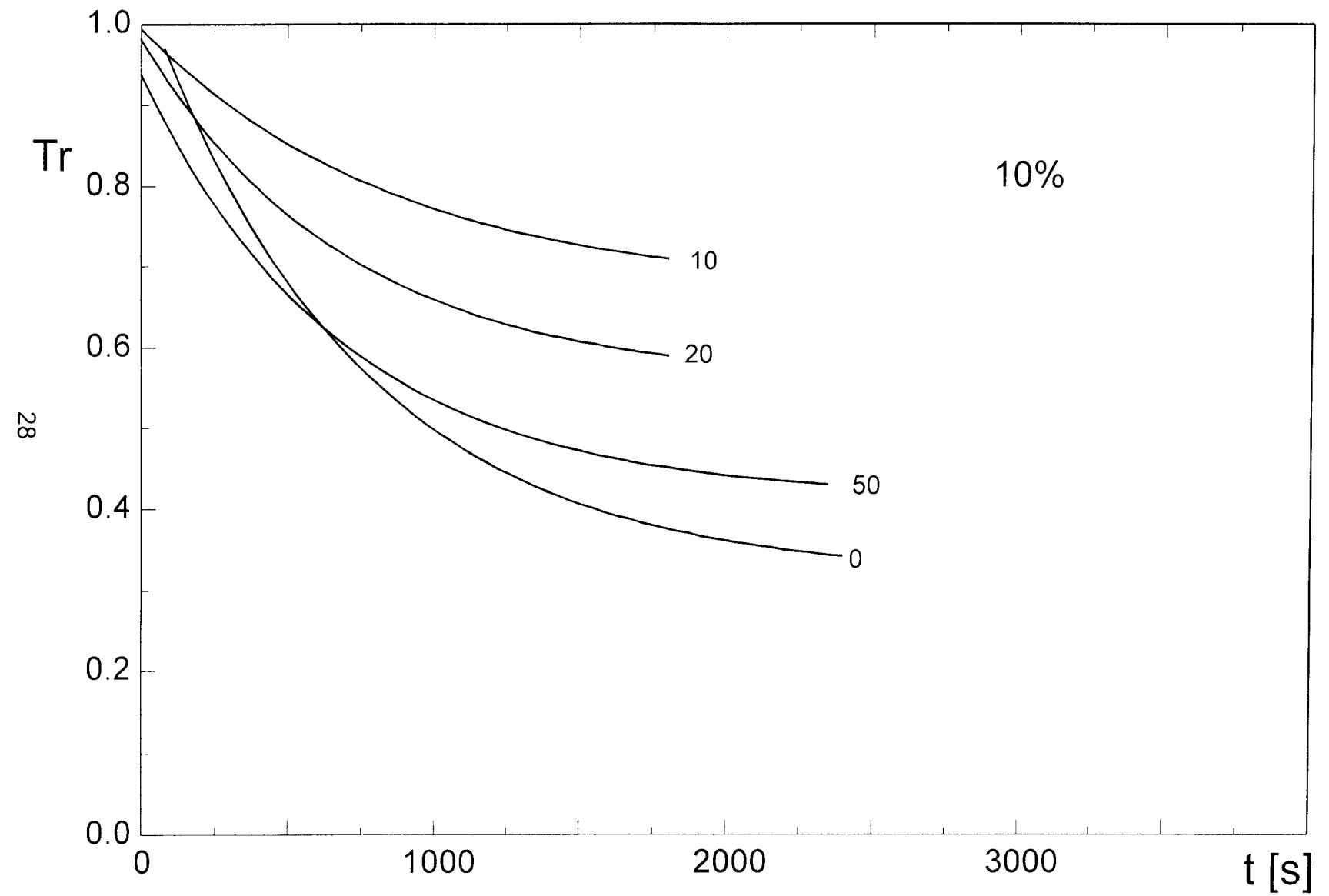
Intenzitet je meren pomoću fotočelije, a vrednost je očitavana na odgovarajućem digitalnom uređaju DIGITEK DT - 3800.

U cilju dobijanja pouzdanih rezultata merenja, uzorci tankih filmova, kao i filtri, nalazili su se u držačima, koji su obezbeđivali da se transparentija meri uvek u jednoj istoj tački (deliću) filma i da intenzitet upadnog snopa u toku merenja ima istu vrednost.

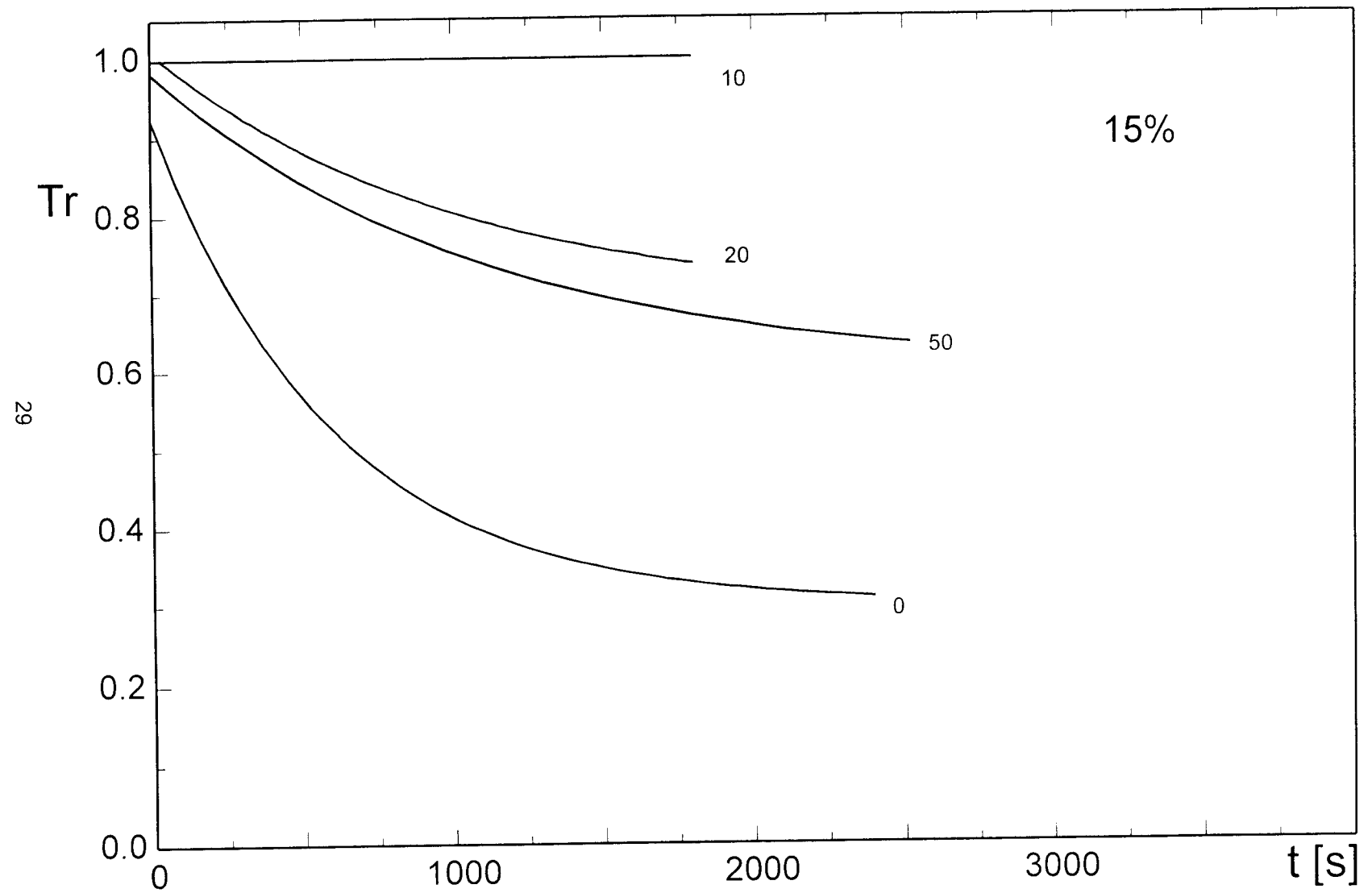
Rezultati merenja transparentije prikazani su grafički.



Grafik 1.1. Zavisnost relativne transparentije od vremena za uzorak sa 5% Cu

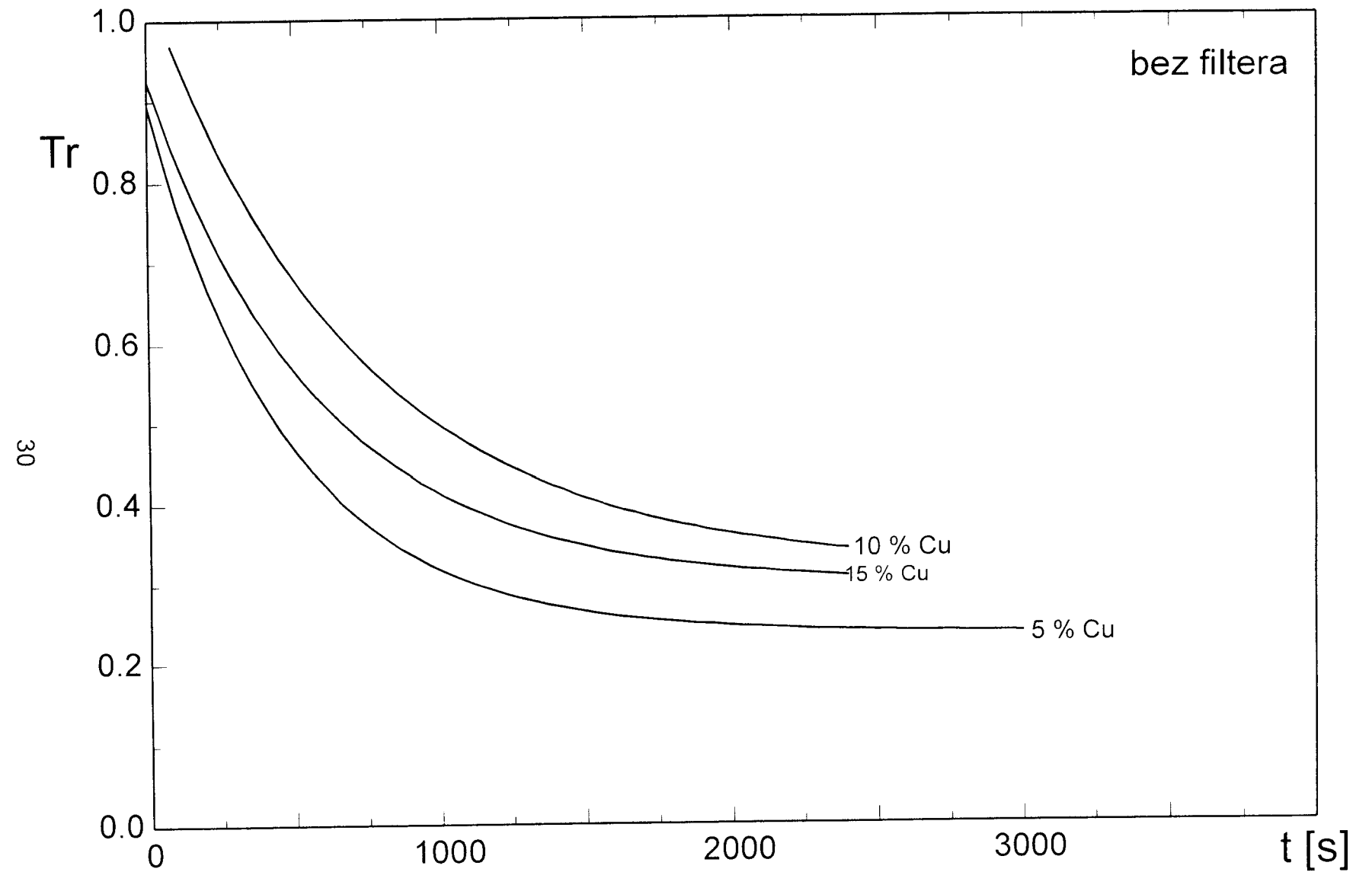


Grafik 1.2. Zavisnost relativne trasparencije od vremena za uzorak sa 10% Cu

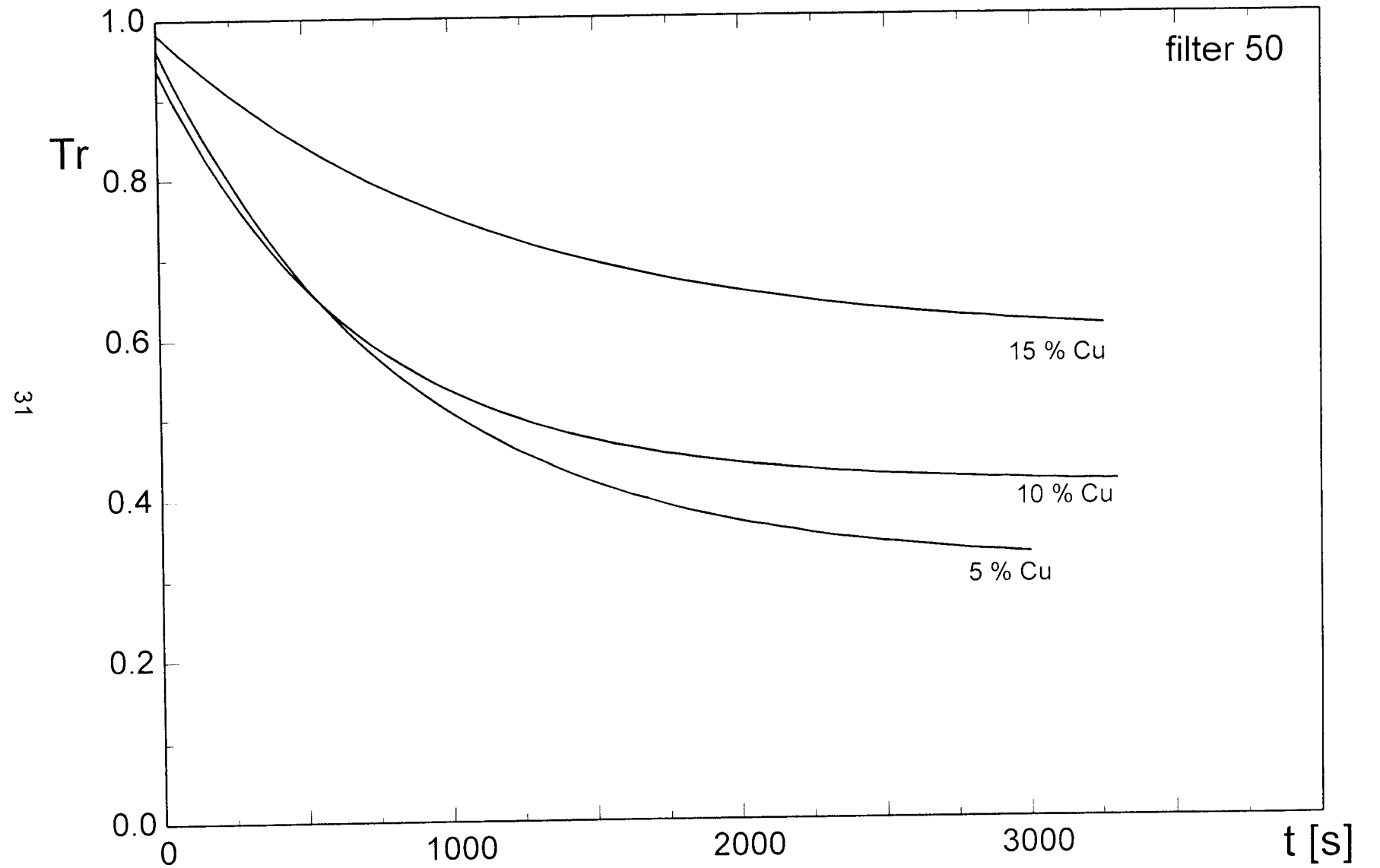


Grafik 1.3. Zavisnost relativne transparencije od vremena za uzorak sa 15%Cu



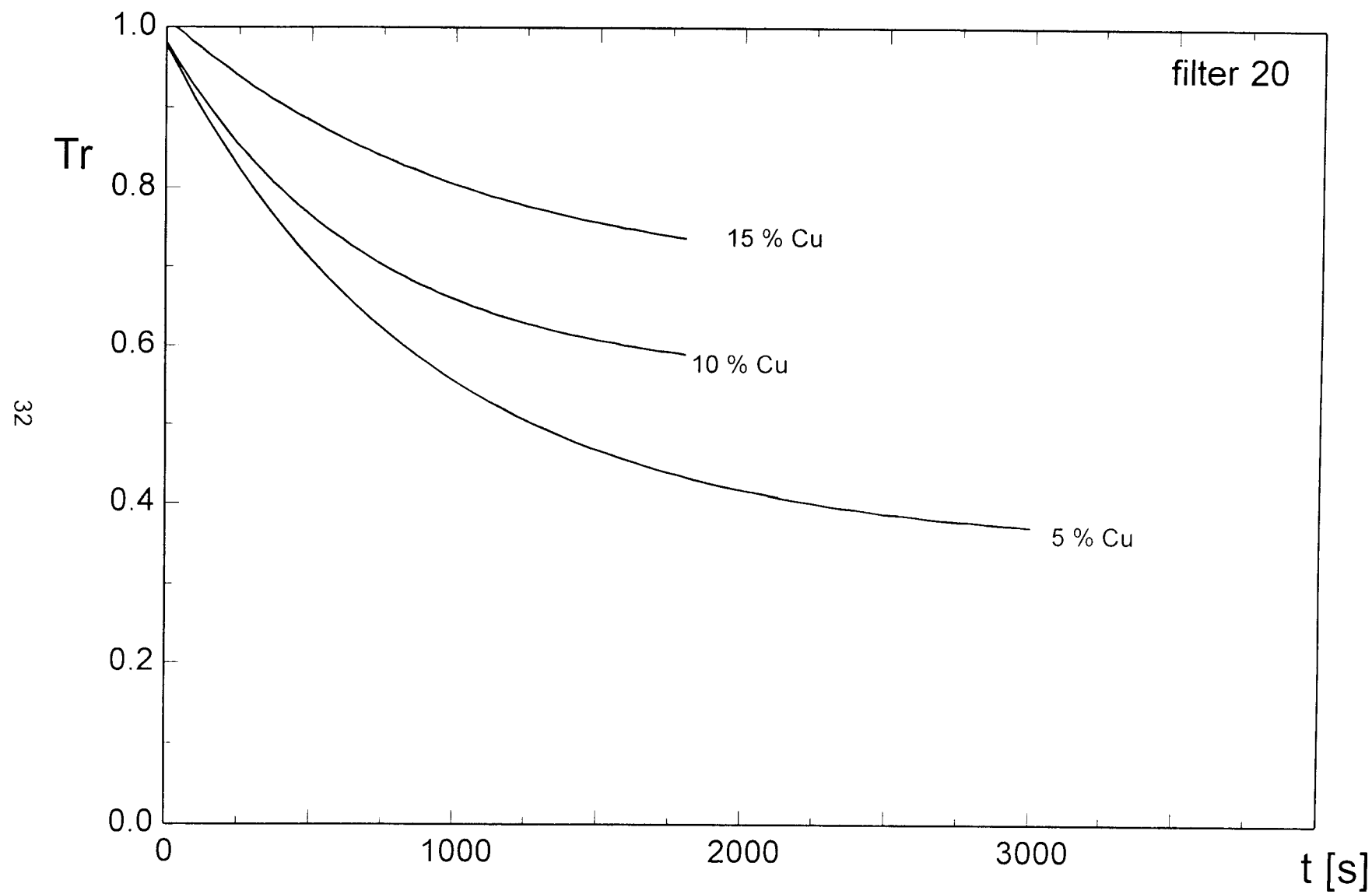


Grafik 2.1. Zavisnost relativne transparentije od vremena, bez filtera



31

Grafik 2.2. Zavisnost relativne transparencije od vremena sa filterom 50



Grafik 2.3. Grafik zavisnosti relativne transparencije od vremena sa filterom 20

## 6.2. Relativna transparentcija na filmovima tipa $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$

Na grafiku 1.1. prikazani su rezultati merenja relativne transparentcije, u funkciji, za uzorak  $\text{Cu}_5\text{As}_{50}\text{Se}_{45}$ . Relativna vrednost transparentcije je izračunavana na vremena eksponiranja osnovu merenih vrednosti intenziteta propuštenog zračenja u početnom trenutku i u određenom trenutku vremena  $t$ .

Sve krive predstavljaju eksponencijalni fit eksperimentalnih tačaka.

Kriva označena sa "0", predstavlja zavisnost relativne transparentcije, kada je film osvetljavan bez upotrebe filtera. Krive označene sa "50", "20" i "10", prikazuju zavisnost relativne transparentcije, kada je intenzitet laserske svetlosti oslabljen pomoću filtera, koji propuštaju 50%, 20% i 10% upadnog zračenja, respektivno.

Jednačina krive relativne transparentcije označene kao "0" je:

$$y = 0.2355(29) + 0.659(9)e^{-[x / 481(12)]}$$

Jednačina krive "50" je:

$$y = 0.3099(27) + 0.653(4)e^{-[x / 835(13)]}$$

Jednačina krive "20" je:

$$y = 0.350(3) + 0.629(9)e^{-[x / 894(15)]}$$

Jednačina krive "10" je:

$$y = 0.653(7) + 0.318(7)e^{-[x / 1021(70)]}$$

Može se zapaziti da sve krive saturiraju. Naime, vrednost relativne transparentcije naglo opada, u sva četiri slučaja, u intervalu vremena od 0 s do 1000 s. Nakon tog vremena dolazi do zasićenja, odnosno do značajnog smanjenja promene transparentcije sa vremenom.

U intervalu gde se transparentcija brzo menja, u slučaju kada nije korišćen filter, njena vrednost opadne sa 1 na 0.3, odnosno na 30% od početne transparentcije. Ukoliko je svetlost propuštana kroz filter, saturacija je nastupala za približno isto vreme, pri čemu je maksimalno zacrnjenje bilo znatno manje. Sa filterom 50 saturaciona transparentcija iznosila je oko 45% početne, sa filterom 20 - oko 50%, a ako je upotrebljen filter 10, vrednost relativne transparentcije je bila samo do 70%.

Jasno se može zapaziti da intenzitet inicijalnog zračenja značajno utiče na stepen zacrnjenja filma, što je odlika svih ispitivanih sastava.

Grafik 1.2. predstavlja krive relativne transparentcije u funkciji vremena ekspozicije, za uzorak  $\text{Cu}_{10}\text{As}_{50}\text{Se}_{40}$ . Oznake krivih analogne su oznakama na grafiku 1.1.

Jednačina krive "0" je:

$$y = 0.316(3) + 0.732(4)e^{-[x / 717(11)]}$$

Jednačina krive "50" je:

$$y = 0.413(3) + 0.525(6)e^{-[x / 684(18)]}$$

Jednačina krive "20" je:

$$y = 0.557(7) + 0.424(7)e^{-[x / 698(30)]}$$

Jednačina krive "10" je:

$$y = 0.667(19) + 0.328(16)e^{-[x / 875(120)]}$$

Može se zapaziti da i kod ovog uzorka filma postoji oblast naglog opadanja relativne transparentije i oblast saturacije. Poredak krivih je isti kao i kod uzorka sa 5% Cu, osim na delu vremenskog intervala od 0 s do 600 s, gde kriva 0 preseca ostale krive. Interval do saturacije traje za sva merenja približno isto i iznosi oko 1250 s. Do tog trenutka, u slučaju merenja bez filtera, početna vrednost transparentije opadne na 45% od početne vrednosti. Prilikom merenja sa filterom 50, saturacija se dešava na 50% početne transparentije. Sa filterom 20 saturaciona vrednost je oko 65%, a sa filterom 10 tek oko 75% od transparentije na početku merenja.

Jednačine krivih, grafika 1.3., koji predstavlja zavisnost relativne transparentije od vremena ekspozicije za uzorak tankog filma  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{50}\text{Se}_{35}$ , date su sledećim izrazima:

Kriva "0":

$$y = 0.297(4) + 0.628(7)e^{-[x / 592(18)]}$$

Kriva "50":

$$y = 0.5898(28) + 0.394(5)e^{-[x / 11311(40)]}$$

Kriva "20":

$$y = 0.680(29) + 0.331(25)e^{-[x / 10201(200)]}$$

Kriva "10":

$$y = 0.8 + 0.2e^{-[x / (1.58 \cdot 10^{\exp 17})]}$$

Kao što se može videti poredak krivih je na celom vremenskom intervalu u kom je merenje vršeno, kao i kod uzorka sa 5% Cu, odnosno kao i na većem delu grafika za uzorak sa 10% bakra. Oblast pre saturacije kod ovog uzorka traje najduže, negde oko 1750 s. Za to vreme, ako se ne koristi filter prilikom formiranja fotozapisa, transparentija je opala sa 100% na 35%. Saturacione vrednosti za krive "50" i "20" su 65% i 75%, respektivno. Kriva "10", kod ovog uzorka praktično pokazuje saturaciju od samog početka merenja. To znači da je sa tako malim intenzitetom svetlosti tek neznatno ostvaren efekat fotoindukovanih promena.

Kao što se može zapaziti, vrednost relativne transparentije se menja zavisno od sastava filma. Utvrđena eksponencijalna zavisnost  $T/T_0 = f(t)$  je sasvim očekivana /1, 2/

što ukazuje na fotoindukovane izmene u strukturi. Sam efekat međutim, je svakako najznačajniji rezultat ovog eksperimenta, jer pokazuje da se filmovi ovog sastava mogu koristiti kao materijali za optički zapis informacija.

Na graficima 2.1., 2.2. i 2.3., date su krive relativne transparentije uzoraka sa 5 at.%, 10 at.% i 15 at.% Cu, prilikom formiranja fotozapisa bez korišćenja filtera, sa filterom 50 i sa filterom 20.

Grafik 2.2 i 2.3 pokazuju isti poredak krivih, prema kojem bi relativna transparentija bila najveći deo vremena najniža za uzorak sa 5 at.% Cu, zatim sa 10 at.% Cu i najveća na uzorku sa 15 at.% Cu.

Na grafiku 2.1., poredak krivih je drugačiji. Znači, kada nije korišćen filter, maksimalna transparentija je za uzorak sa 5 at.% Cu, a najmanja za uzorak sa 10 at.% Cu.

Ovi rezultati ukazuju da sa povećanjem udela bakra u sastavu polaznog stakla, odnosno u sastavu naparenog filma, vrednost relativne transparentije raste. Nelogičnost u poretku krivih snimanih bez filtera za uzorke sa 10 at.% Cu i 15 at.% Cu (grafik 2.1.) je najverovatnije posledica nehomogenosti u debljini prepariranog filma, što je, kao što je već naglašeno (poglavlje 5.2) relativno čest problem u halkogenidima složenog sastava.

### 6.3. Koeficijent kontrastnosti na filmovima tipa $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$

Merenja koja su izvršena omogućila su da se odredi i koeficijent kontrastnosti.

Grafik 3 prikazuje zavisnost relativne transparentije za sva tri uzorka od ekspozicije, pa se sa njega može odrediti koeficijent kontrastnosti filmova, koji su ispitivani. Vrednosti koeficijenata date su u tabeli 6.2.

Sve vrednosti koeficijenata kontrastnosti su negativne, što znači da je na svim filmovima ostvaren proces fotozatamnjenja.

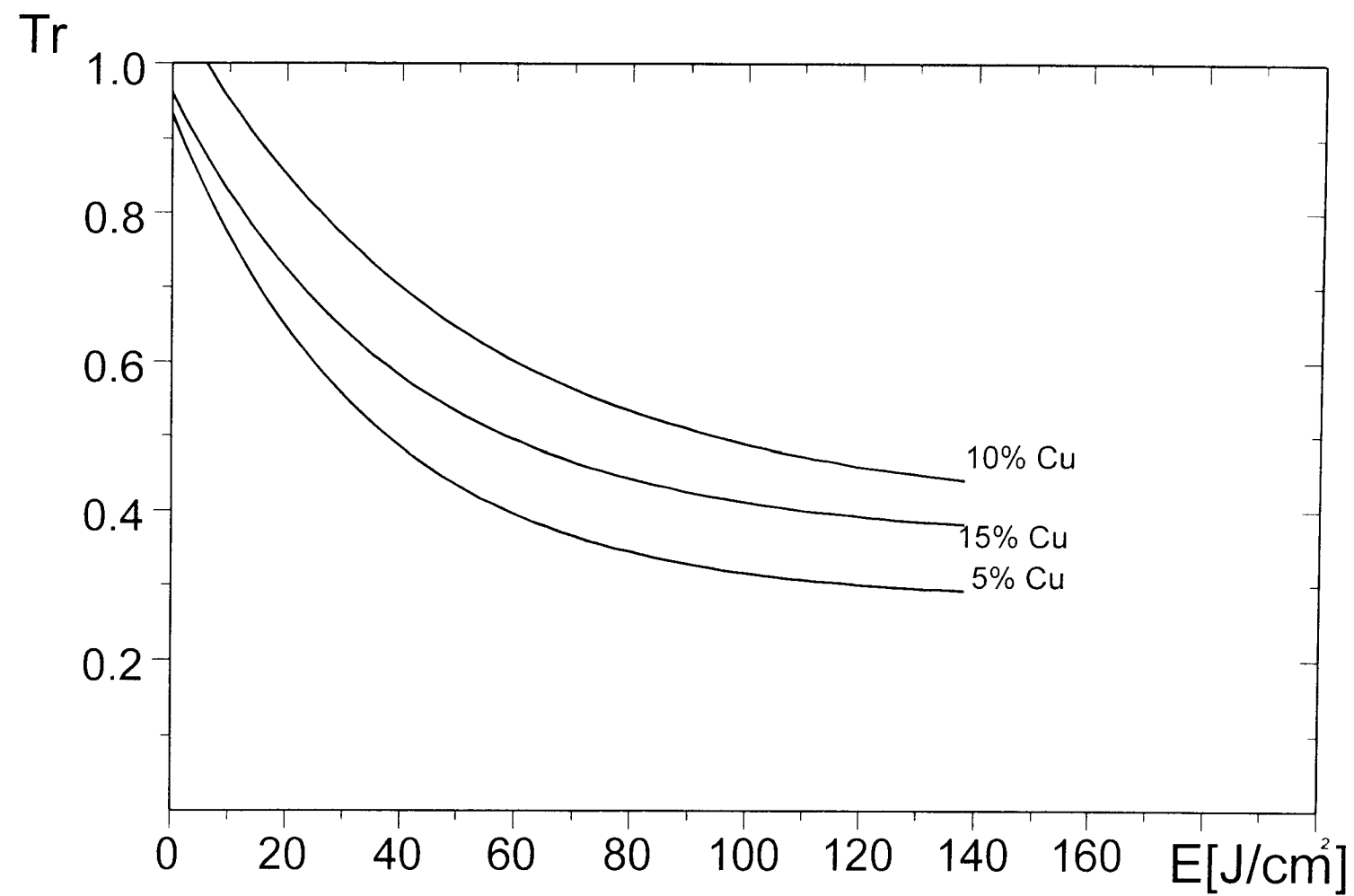
Za procenu efektivnosti sastava, moguće je uzeti energiju koja je neophodna da promeni relativnu transparentiju za 0.1 u oblasti linearne zavisnosti vrednosti relativne transparentije od ekspozicije.

Vrednosti ovako okarakterisane efektivnosti date su u tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Koeficijent kontrastnosti i energetska efektivnost filmova  $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$

film	$Cu_5As_{50}Se_{45}$	$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$
k	- 0.0127(3)	- 0.01128(14)	- 0.01418(20)
E (J/cm <sup>2</sup> )	7.0(4)	6.6(4)	10.0(4)

Utvrđeno je da se energetska efektivnost u zavisnosti od sastava tankog filma značajnije menja tek sa povećanjem procentualnog udela bakra od 15 at%.



Grafik 3. Zavisnost vrednosti relativne transparencije od ekspozicije

## 7. ZAKLJUČAK

Prisustvo bakra u matrici polaznog stakla koje je korišćeno za preparaciju tankih filmova dovodi do značajnih razlika u optičkim svojstvima ovih slojeva.

Ispitivanja su izvršena na filmovima sastava  $\text{Cu}_5\text{As}_{50}\text{Se}_{45}$ ,  $\text{Cu}_{10}\text{As}_{50}\text{Se}_{40}$  i  $\text{Cu}_{15}\text{As}_{50}\text{Se}_{35}$ , čije su debljine bile 1.24  $\mu\text{m}$ , 0.86  $\mu\text{m}$  i 0.97  $\mu\text{m}$ . Film sa 5 at% Cu je crveno-oranž boje, film sa 10 at% Cu je jarko crven, dok je uzorak sa najvećim procentualnim sadržajem bakra tamno crvene boje.

Vrednost relativne transparentije se menja zavisno od sastava filma. Utvrđena je eksponencijalna zavisnost transparentije sa vremenom i u radu su prikazani analitički oblici ovih funkcija.

Pokazano je da sa povećanjem udela bakra u sastavu polaznog stakla, odnosno u sastavu naparenog filma, vrednost relativne transparentije raste.

Zapaženo je da intenzitet inicijalnog zračenja značajno utiče na stepen zacrnjenja svih ispitivanih sastava.

Vrednosti koeficijenata kontrastnosti su negativne, odnosno na svim filmovima je ostvaren proces fotozatamnjenja.

Utvrđeno je da se energetska efektivnost u zavisnosti od sastava tankog filma značajnije menja tek sa povećanjem procentualnog udela bakra od 15 at%.



## 8. LITERATURA:

- [1] Lukić S.R., Doktorska disertacija; Univerzitet u Novom Sadu (1991)
- [2] Marquez E., Gonzalez J.M., Jimenez- Garay R., Lukić S.R., Petrović D.M., J. Phys.D: Appl. Phys. 30, 690, (1997)
- [3] Avramov M.I., Doktorska disertacija; Univerzitet u Novom Sadu (1991)
- [4] Popescu M., Bradaczek H. J., Optoelectr. & Advan. Mater. 1, 1, 5, (1999)
- [5] Egami T., Maeda K., Vitek V., Phil. Mag. A 41, 883, (1980)
- [6] Spaepen F., J. Non-Cryst. Solids 31, 707, (1973)
- [7] Bennett C.H., Chaudhari P., Moruzzi V., Steinhardt P., Phil. Mag. A. 40, 485, (1979)
- [8] Petrović D.M, Lukić S.R: *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*; Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad (2000)
- [9] Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л.: *Оптическая голография*, Мир, Москва (1973)
- [10] Hilton A.R., Glass Ind., 48, 550, (1967)
- [11] Krause J.T., Kurkijan C.R., Pinnow D.A., Sagety E.S., Appl. Phys. Lett., 17, 9, 367, (1970)
- [12] Шелопут Д.Б., Глушков Б.Ф., Изв. АН СССР, Неорг. материалы 9, 7, 1149, (1973)
- [13] Harrison G.R., Lord R.C., Loofbourow J.R.: *Praktična spektroskopija*; Naučna knjiga, Beograd (1962)
- [14] Островский Ю.И., Бутусов М.М, Островская Г.Б.: *Голографическая интерферометрия*, Наука, Москва (1977)
- [15] Daniel M.F., Leadbetter A.I., Wight A.C., J. Non – Cryst.Sol., 32, 1-3, 281, (1970)
- [16] Туряница И.И., Кикинеши А.А., Семак Д. Г., УФЖ, 24, 4, 534, (1979)
- [17] Berkes J.S., Ing S.W., Hillegas W.Y., J. Appl. Phys, 42, 12, 2908, (1971)
- [18] Tanaka K., J. Non-cryst. Sol., 4,1, (1983)
- [19] Malinovsky V.K., Zhdanov V.G., J. Non-cryst. Sol. 51, 1, 31, (1982)
- [20] Семак Д.Г., Михалко И.П., Микла В.И., Стефанович В.А., Высочанский Ю.М., УФЖ, 29, 3, 366, (1984)
- [21] Власов В.И., Семак Д.Г, Чепур Д.В., Изв. ВУЗОВ, Сер Физика, 12, 1, 48, (1978)
- [22] Pantelides S.T., Phys. Rev. Lett. 57, 2979, (1986)
- [23] Popov N.A., Fiz. Teh. Poluprovod., 15, 369, (1981); 16, 384, (1982)



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj (RBR):

Identifikacioni broj (IBR):

Tip dokumentacije (TD): Monografska dokumentacija

Tip zapisa (TZ): Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada (VR): Diplomski rad

Autor (AU): Dragana Petrović, br. dos. 315/96

Mentor (MN): dr Svetlana Lukić, vanredni profesor, PMF, Novi Sad

Naslov rada (NR): Karakteristike fotozapisa na tankim HSP filmovima sa bakrom

Jezik publikacije (JP): srpski (latinica)

Zemlja publikovanja (ZP): SR Jugoslavija

Uže geografsko područje (UGP): Vojvodina

Godina (GO): 2001.

Izdavač (IZ): Autorski reprint

Mesto i adresa (MA): PMF, Tgr Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad

Fizički opis rada (FO): (broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)  
(8/38/23/2/177/0)

Naučna oblast (NO): Fizika

Naučna disciplina (ND): Fizika kondenzovane materije

Predmetna odrednica/ključne reči (PO): tanki filmovi, halokgenidi, fotozapis, sistem Cu-As-Se

UDK:

Čuva se (ČU): Biblioteka Instituta za fiziku, PMF, Novi Sad

Važna napomena (VM): nema

Izvod (IZ): U ovom radu je izvršena karakterizacija fotozapisa nekih halkogenidnih amorfnih filmova sa bakrom. Merena je zavisnost vrednosti relativne transparentije od vremena, za uzorke sa 5 at.%, 10 at.% i 15 at.% Cu. Vršena su snimanja bez filtera za upadno lasersko zračenje, sa filterom koji smanjuje intenzitet zračenja na 50%, sa filterom koji smanjuje intenzitet zračenja na 20% i filterom koji smanjuje intenzitet zračenja na 10%. Utvrđeno je da relativna transparentija ima eksponencijalnu zavisnost od vremena. Sa povećanjem udela bakra u sastavu tankog filma vrednost relativne transparentije raste. Izračunati su koeficijenti kontrastnosti ispitivanih filmova i zaključeno je da je na svim filmovima ostvaren proces fotozatamnjena. Takođe je procenjena energetska efektivnost.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća (DP): 13.12.2001.

Datum odbrane (DO): 27.12.2001.

Članovi komisije (KO):

Predsednik: dr Stevica Đurović, redovan profesor PMF-a

Član: dr Svetlana Lukić, vanrednan profesor PMF-a

Član: dr Miroslav Vesković, redovan profesor PMF-a

UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF NATURAL SCIENCES AND MATHEMATICS

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number (ANO):  
Identification number (INO):  
Document type (DT): Monographic document  
Type of record (TR): Textual printing material  
Contents code (CC):  
Author (AU): Dragana Petrović, 315/96  
Mentor (MN): dr Svetlana Lukić, Associate Professor FNSM, Novi Sad  
Title (TI): Characterization of Photorecording on Thin CGS Films with Copper  
Language of text (LT): Serbian  
Language of abstracts (LA): Serbian  
Country of publication (CP): Yugoslavia  
Locality of publication (LP): Vojvodina  
Publication year (PY): 2001.  
Publisher (PU): Authors reprint  
Publ. Place (PP): Faculty of Natural Sciences and Mathematics  
Physical description (PD): (chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)  
(8/38/23/2/177/0)  
Scientific field (SF): Physics  
Scientific discipline (SD): Physics of Condensed Matter  
Subject/key words (SKW): thin films, chalcogenides, photorecording, and system Cu-As-Se  
UC:  
Holding date (HD): Institute of Physics library  
Note (N):  
Abstract (AB): In this paper the characterization of some thin chalcogenide films with copper was describe. Changing of relative transparence was observed on film with 5 at%, 10 at% and 15 at% of Cu. Eksperiments were carried out without filter for laser light, with filter wich reduce initial light at 50%, with filter that reduce initial light at 20%, with filter that reduce initial light at 20% and filter that reduce initial light at 10%. The results indicated that relative transparence has exponential dependance of time. Relative transparence increases with increasing copper contens.The contrast coefficients were calculated and they showed that all films had negative photorecord. The energy efficiencies were estimated.

Accepted by te Scientific Board on (Asb): 13.12.2001.  
Defended (DE): 27.12.2001.  
Thesis defended board (DB):  
President: dr Stevica Đurović, Full Professor  
Member: dr Svetlana Lukić, Associate Professor  
Member: dr Miroslav Vesković, Full Professor