



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za fiziku



Dragana Štrbac

Optičke karakteristike od značaja za primenu amorfnih tankih filmova iz sistema Cu-As-S-Se

-Magistarski rad-

Novi Sad, 2005.

Hvala,

Prof. dr Svetlani Lukić, redovnom profesoru na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, mentoru ove magistarske teze, na pomoći oko izbora teme, merenja, interpretacije rezultata i formiranju konačne verzije teksta. I na podršci.

Dr Juan-Maria Gonzales-Leal-u, docentu Departmana za fiziku kondenzovane materije u Cadiz-u (Španija) na strpljenju i velikoj pomoći oko ustupanja opreme za merenja, upućivanju u detalje tehnike merenja, kao i interpretaciji dobijenih rezultata.

Prof. dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, rukovodiocu Centra za nove materijale, na pomoći oko izbora problematike i realizacije potrebnih merenja. I na podršci.

Prof. dr Ananthakrishnan Srinivasan-u, redovnom profesoru i rukovodiocu Departmana za fiziku, na Indijskom institutu za tehnologiju u Guwahati-ju (Indija), na preparaciji filmova i na taj način omogućavanju da se ova magistarska teza realizuje.

Dr Gut Imreu, docentu na Departmanu za fiziku u Novom Sadu, na korisnim sugestijama i pomoći oko interpretacije rezultata.

Branislavu Šešumu i Kisić Radenku, tehničkim saradnicima Departmana za fiziku u Novom Sadu, na velikoj pomoći pri tehničkoj obradi rezultata.

Štrbac Goranu, istraživaču-pripravniku na Departmanu za fiziku u Novom Sadu. Na svemu.

»Od trenutka otkrića, hiljadama godina unazad (najverovatnije na nekoj plaži u drevnom Egiptu, kada je neko naglo ugasio vatru), do današnjeg dana, staklo je za čoveka bio fascinirajući materijal. U početku, ova fascinaciranost je bila čisto estetske prirode - stakla, za razliku od dragog kamenja, čija je boja prirodno određena, mogu se dobiti u najrazličitijim oblicima i živopisnim bojama. Danas je ova općinjenost lepotom stakala, dopunjena općinjeničku traganjem za razumevanjem strukture i poznavanjem osobina stakala.«

(Michael Barsoum: Fundamentals of Ceramics)

Ova magistarska teza je samo mali deo tog traganja...

Novi Sad, decembar 2005.

Dragana Štrbac



**Dragana Štrbac, rođena Petrović
-kratka biografija-**

Rodjena je u Novom Sadu 1977. godine, gde je završila osnovu školu i gimnaziju, prirodno-matematički smer.

Diplomirala je na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, 2001. godine, smer diplomirani fizičar, na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, sa radom na temu: »Karakteristike fotozapisa na tankim HSP filmovima sa bakrom«.

Zaposlena je na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu od 2002.

Koautor je 4 rada objavljena u međunarodnim časopisima, 2 u domaćim časopisima i 10 radova saopštenih na značajnim naučnim međunarodnim skupovima i konferencijama.

Novi Sad, 2005.

Dragana Štrbac

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Amorfno stanje materije	1
1.2. Podele amorfnih materijala	3
1.3. Karakteristike halkogenidnih stakala	4
2. PREPARACIJA TANKIH FILMOVA	7
2.1. Lasersko i termičko naparavanje u vakuumu	7
2.2. Metoda katodnog raspršivanja	9
2.3. Tinjavo pražnjenje	10
2.4. Hemijsko taloženje iz gasovite faze	10
3. OPTIČKA SVOJSTVA HALKOGENIDNIH MATERIJALA	11
3.1. Apsorpcija i transparencija	11
3.2. Apsorpciona granica	15
3.3. Indeks prelamanja	16
3.4. Određivanje širine optički zabranjene zone	19
3.5. Neki optički parametri filmova	22
4. HALKOGENIDI KAO MATERIJALI ZA OPTIČKU OBRADU INFORMACIJA	24
4.1. Efekat fotozapisa	24
4.2. Tačkasti defekti kao osnov za tumačenje mehanizma fotoindukovanih promena	28
4.3. Modeli mehanizma fotoindukovanih procesa	33
5. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE ISPITIVANJA TANKIH FILMOVA	36
5.1. Interferacioni metod za određivanje indeksa prelamanja materijala	36
5.2. Pregled tehnika za karakterizaciju	38
5.3. Metode za ispitivanje strukture tankih filmova	38
5.3.1. Transmisiona elektronska mikroskopija	39
5.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	40
5.4. Metode za analizu hemijskog sastava	42
5.4.1. Metode analize korišćenjem elektronskog snopa	42
5.4.1.1. Ože spektroskopija	42
5.4.1.2. Elektronska mikroproba	43
5.4.2. Metode analize korišćenjem jonskog snopa	43
5.4.2.1. Sekundarna jonska masena spektroskopija	43
5.4.2.2. Raderfordova spektroskopija	44
5.4.3. Metode analize pomoću X-zraka	44
5.4.3.1. X-fluorescencija	44
5.4.3.2. X-fotoelektronska spektroskopija	45
6. KARAKTERIZACIJA TANKIH FILMOVA TIPA Cu_x[As₂(S_{0.5}Se_{0.5})₃]_{100-x}	46
6.1. Uticaj supstrata na dobijene vrednosti optičkih parametara tankih filmova	46
6.2. Analiza transparentnih i refleksionih spektara supstrata	46
6.3. Preparacija uzorka	53
6.4. Snimanje spektara transparencije i refleksije	54
6.5. Analiza skenirajućim elektronskim mikroskopom – SEM	57
6.6. Snimanje fluorescencije X-zraka	58

6.7. Spektri transparencije i refleksije	59
6.7.1. Supstrati	59
6.7.2. Tanki filmovi tipa $Cu_x[As_2(S_{0,5}Se_{0,5})_3]_{100-x}$ na debelom supstratu	63
a) <i>Halkogenidni film bez bakra ($x=0$ at% Cu)</i>	63
b) <i>Halkogenidni film sa $x=0,5$ at% Cu</i>	68
c) <i>Halkogenidni film sa $x=1$ at% Cu</i>	73
6.7.3. Tanki filmovi tipa $Cu_x[As_2(S_{0,5}Se_{0,5})_3]_{100-x}$ na tankom supstratu	78
a) <i>Halkogenidni film bez bakra ($x=0$ at% Cu)</i>	78
b) <i>Halkogenidni film sa $x=0,5$ at% Cu</i>	82
c) <i>Halkogenidni film sa $x=1$ at% Cu</i>	87
6.7.4. Komparativni pregled rezultata	92
6.8. Rezultati SEM merenja uzoraka tankih filmova na tankom supstratu	93
a) <i>Halkogenidni film sa $x=0$ at% Cu</i>	93
b) <i>Halkogenidni film sa $x=0,5$ at% Cu</i>	95
c) <i>Halkogenidni film sa $x=1$ at% Cu</i>	96
7. ZAKLJUČAK	97
8. LITERATURA	98

1. UVOD

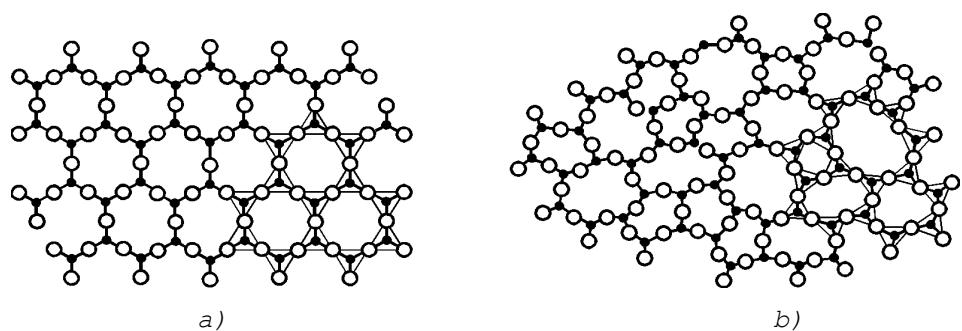
1.1. Amorfno stanje materije

Razvoj nauke i tehnologije, a posebno mogućnosti savremenih metoda, doveli su do spoznaje da se u 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.

Oblast istraživanja materijala koji se svrstavaju u amorfne i staklaste, tj. u materijale sa neuređenom unutrašnjom strukturu, poslednjih decenija zauzima značajno mesto u eksperimentalnoj fizici kondenzovane materije pre svega zbog aplikativnih potencijala koje oni imaju. U okviru toga, halkogenidni staklasti poluprovodnici su posebno interesantni prvenstveno zbog širokih mogućnosti relativno jednostavne sinteze materijala sa, uslovno rečeno, željenim osobinama na koje se može uticati na različite načine.

Brojna ispitivanja stakala difrakcijom X-zraka pokazala su da stakla imaju kratkodometu uređenost i iz tog razloga se moraju svrstati u specifičnu vrstu čvrste materije, čije je atomsko uređenje sličnije tečnostima nego kristalima. Ova činjenica je upućivala da ako se tečnost dovoljno brzo ohladi, tako da atomi nemaju dovoljno vremena da se urede u kristalnu formu, odnosno pre nego što više ne budu mogli da vrše termičko kretanje, doći će do formiranja stakla /1/.

Većina tečnosti kada se ohladi do tačke topljenja, odnosno očvršćavanja, formira kristalnu čvrstu formu. Tipično, transformacija tečnosti u kristal odigrava se formiranjem kristalne klice i zatim njenim rastom. Budući da ovi procesi zahtevaju izvesno vreme, može se zaključiti da ako je vreme odvođenja topline kraće od vremena potrebnog za kristalizaciju, doći će do formiranja stakla.



Slika 1.1. Ilustracija strukture hipotetičkog jedinjenja tipa A_2B_3 :
a) kristalno stanje, b) amorfno stanje

Kao posledica svoje strukture, stakla poseduju mnoga zanimljiva svojstva, različita od kristalnih.

Amorfno (staklasto, nekristalno) stanje je, dakle, 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 celije, kod amorfног stanja su dezorientisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužine veza i uglovi između njih odstupaju od konstantnih vrednosti (Slika 1.1.).

Izotropnost u odnosu na optičke, električne i mehaničke osobine ukazuje na sličnost amorfnih materijala sa tečnostima. Druge osobine pak, ukazuju na to da bi se amorfni materijali mogli smatrati čvrstim telima. Takva osobina je, naprimjer, viskoznost, koja teži baskonačnosti.

Pojam "idealno neuređene" strukture podrazumeva da se radi o sistemu strukturalnih jedinica građe koje su raspoređene statistički ravnomerno i apsolutno bez periodične uređenosti u neprekidnoj prostornoj mreži. Kod realnih sistema karakteristična je uređenost u prvoj koordinacionoj sferi, dok se udaljavanjem od nje nagomilavaju deformacije u rasporedu strukturalnih elemenata. Neperiodično uređenje atoma odgovara termodinamički neravnotežnom stanju, koje vremenom može preći u stabilnije i energijski povoljnije kristalno stanje. To specifično neuređeno stanje se, međutim, može vremenski relativno dugo očuvati i pri izmenama nekih spoljašnjih uslova.

Često se kao sinonim terminu amorfno koristi termin staklasto, iako strogo govoreći amorfni materijali mogu da egzistiraju u dva različita stanja: staklastom i viskozno-plastičnom stanju.

Velika grupa neorganskih supstanci pri određenim uslovima može da se nalazi u staklastom stanju. Tako na primer, relativno lako se u neuređenoj fazi mogu dobiti elementarni sumpor, selen i telur. Pri određenim uslovima stakla takođe formiraju i mnoga binarna jedinjenja: oksidi B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , halkogenidi arsena i antimona (As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , Sb_2S_3), berilijum-fluorid BeF_2 i cink-hlorid $ZnCl_2$.

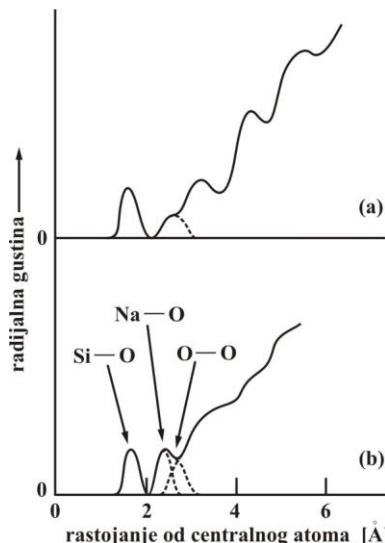
Pošto struktura stakla nema uređenost dugog dometa, ona ne može biti prikazana dijagramima ili slikama na kojima su prikazani atomi u prostoru na način kako se to kod kristala često prikazuje. Struktura se ovde može prikazati krivom raspodele verovatnoće koja pokazuje verovatnoću nalaženja nekog atoma na nekoj udaljenosti od datog atoma. Ove krive se još nazivaju i *radijalne funkcije raspodele* (*radial distribution function - RDF*) i predstavljaju jednodimenzionu sliku trodimenzionalne atomske strukture kalkulisane na osnovu Furijeove transformacije, a na osnovu korišćenja eksperimentalnih podataka intenziteta rasejanja iz spektra X-zraka, neutrona i elektrona /2/.

Korišćenjem Furije transformacije, dakle, može se dobiti funkcija raspodele atoma kao gustina srednjeg broja atoma na rastojanju r i $r+dr$ od datog proizvoljno izabranog atoma.

Makroskopska izotropnost amorfne supstance omogućava da se za opisivanje njene atomske strukture koristi funkcija jedne promenljive. S obzirom da RDF daje broj atoma u sferi poluprečnika r , za $r < r_a$ (gde je r_a poluprečnik atoma) ona je jednak nuli. Potpuno amorfni materijal imaće paraboličan dijagram radijalne gustine pošto mogućnost nalaženja drugog atoma na nekoj razdaljini od prvog zavisi samo od raspoložive zapremine na tom rastojanju. Svi atomi na razdaljinama r od početka moraju imati svoje centre na površini sfere poluprečnika r i broj atoma koji se može smestiti je približno $4\pi r^2$. Za velika rastojanja radijalna funkcija teži ka $4\pi r^2 \rho_0$, gde je ρ_0 srednja gustina atoma po jedinici zapremine.

Sa druge strane, dijagram radijalne gustine savršenog kristala imaće izražene pikove na mogućim međuatomskim rastojanjima. Zato svaki pik RDF krive iznad

parabole odgovara velikoj verovatnoći nalaženja drugog atoma na datom rastojanju. Površina ispod pika je merilo broja atoma unutar rastojanja od refernog atoma do atoma čiji položaj je određen posmatranim RDF pikom. Na slici 1.2 data je radijalna kriva raspodele za čisto staklo SiO_2 i za natrijumovo silikatno staklo sa sadržajem Na_2O u količini 35% /2/.



Slika 1.2. Radijalna kriva raspodele: a) za čisto staklo SiO_2 i b) za natrijumovo silikatno staklo sa sadržajem Na_2O u količini 35%

1.2. Podele amorfnih materijala

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

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

- sistemi kojima odgovara *model neprekidne trodimenzionalne mreže* sa statistički raspoređenim i bez reda orijentisanim oblastima kratkodometnog 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 poluprovodičkog 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)1 - B(VI)2 - 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.

Binarni sistemi tipa As-B^{VI} su veoma dobro istraženi, što je od neprocenjivog značaja za svako dalje usložnjavanje sistema. Naime, oni se mogu razmatrati kao modeli pri ispitivanju strukture i osobina složenijih staklastih sistema, jer su praktično sastavni deo svih perspektivnih višekomponentnih neuređenih materijala. Za praktične potrebe složeni staklasti sistemi su od ključnog značaja, budući da se kod njih može u značajnim razmerama varirati sastav i time uticati na strukturu i svojstva stakla.

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 /3/.
- 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 /4, 5/.

Navedene osobine omogućavaju primenu ovih materijala u mnogim oblastima, kao što su: primena u specijalnim optičkim uređajima, primena u tehnici CO₂ 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 /6, 7/.

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

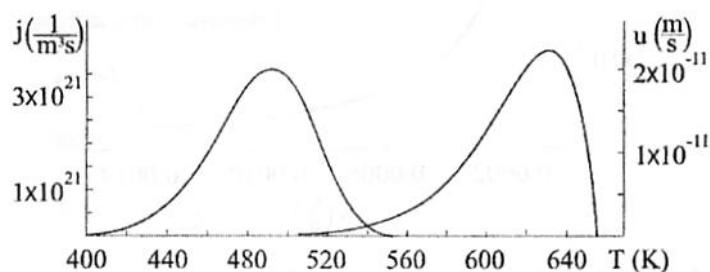
- hlađenjem iz rastopa
- kondenzacijom iz gasovite faze (pri termičkom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem)

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

Filmovi se dalje mogu podeliti na *debeli* 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 /8/.

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 amorfognog stanja. Na slici 1.3 prikazana je temperaturska zavisnost stepena nukleacije i linearног rasta za uzorak tipa $Cu_5[As_2Se_3]_{95}$ koji je dobijen metodom kaskadnog zagrevanja i kaljenjem na vazduhu, a pokazao se kao izuzetno kvalitetan i vremenski stabilno staklo /9/.



Slika 1.3. Temperaturska zavisnost stepena nukleacije i linearног rasta za $Cu_5[As_2Se_3]_{95}$

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 deblijne tankih filmova su 0.5 - 10.0 μm . 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 /10, 11/.

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 višekomponenetskih sistema koji su homogeni i uniformni, a time i pogodni za aplikaciju, relativno je složen zadatok. 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. 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.

2.1. Lasersko i termičko naparavanje u vakuumu

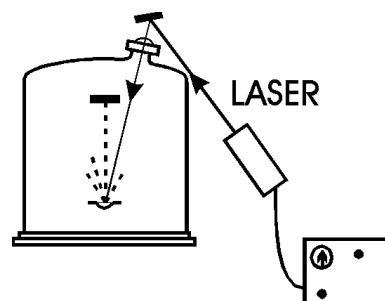
Za dobijanje tankih filmova halkogenidnih poluprovodničkih stakala najčešće se koristi metod *termičkog ili laserskog naparavanja u vakuumu*. Isparavanje predstavlja statistički proces koji se može objasniti u okviru kinetičke teorije gasova.

Celokupan proces vakuumskog taloženja tankih filmova predstavlja skup nekoliko sukcesivnih efekata /12, 13/.

Pre svega, odvija se prelaz amorfног 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 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 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 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

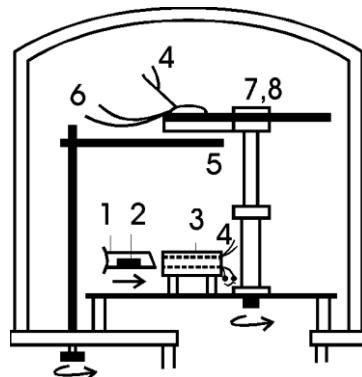
Tehnika laserskog isparavanja materijala u vakuumu ima niz prednosti u poređenju sa drugim metodama. Naime, u ovakvoj postavci svi uređaji za zagrevanje se nalaze spolja, a sam tigl sa uzorkom se uopšte ne zagreva.

Šema laserskog vakuum isparivača je data na slici 2.1 /12/.

Na slici 2.2 je šematski prikazana aparatura za taloženje amorfnih filmova metodom termičkog isparavanja u vakuumu /14/. 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 /7, 15/.

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



Slika 2.2. 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- kvarerni 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 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.

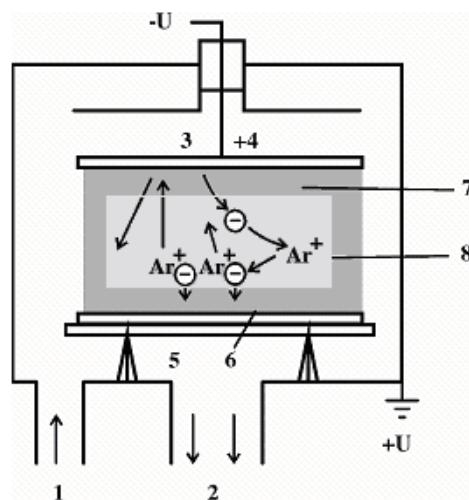
Pokazalo se da termičko isparavanje izaziva delimično frakciono razdvajanje stakala višekomponentnih sistema zbog znatne razlike parcijalnih pritisaka pojedinih komponenti. Posledica ovakvog procesa je nehomogen sastav filma po njegovoj debljini. Kako je pri dobijanju filmova pogodnih za optički zapis od izuzetnog značaja upravo homogenost sastava, razvijen je metod koji smanjuje potencijalnu nehomogenost – metod diskretnog termičkog isparavanja. Prilikom položenja 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 primjenjuje 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.

2.2. Metoda katodnog raspršivanja

Dobijanje tankih filmova *metodom katodnog raspršivanja* zasniva se na pražnjjenju koje se ostvaruje u atmosferi inertnog gasa, najčešće argona, pri smanjenom pritisku ($10 - 10^{-2}$ Pa) (slika 2.3) /7, 16, 17/.

Joni 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 direktnе 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 nanelektrisanje i ceo proces se završava u izuzetno kratkom vremenu te se teško postiže odgovarajuća homogenost.



Slika 2.3. 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-oblasc pozitivnog nanelektrisanja

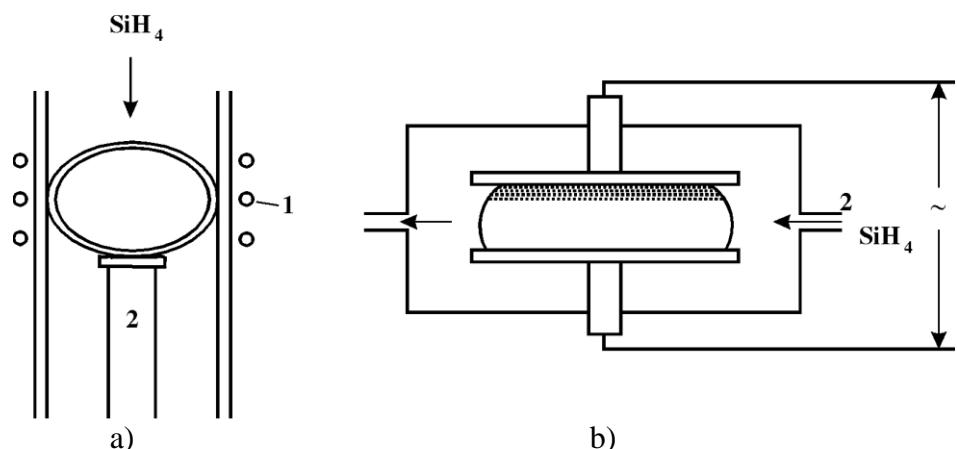
2.3. Tinjavo pražnjenje

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 $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, 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 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 /7, 18/.

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 gase ili gasovite smese (na primer, SiH_4) u tinjavom pražnjenju koje nastaje u polju induktivnog kalema (a) ili kondenzatora (b): 1-induktivni kalem, 2-termoregulisan držač podloge

2.4. 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).

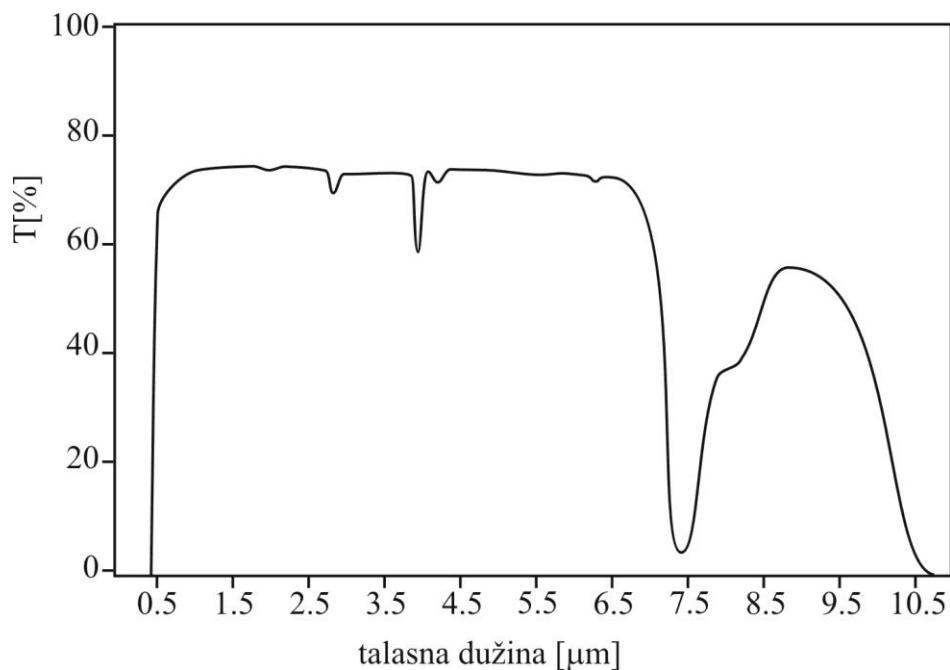
3. OPTIČKA SVOJSTVA HALKOGENIDNIH MATERIJALA

Kao što je već bilo naglašeno, veliki aplikativni značaj amorfnih materijala, a posebno halkogenidnih stakala kao optičkih elemenata, zasnovan je pre svega na karakteristikama osnovnih optičkih parametara - apsorpcionog koeficijenta (α), koeficijenta transparencije (T), koeficijenta refleksije (R) i indeksa prelamanja, tj. indeksa refrakcije (n).

Eksperimentalni rezultati su ukazali na visoku transparenciju u vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra i na mogućnost dobijanja optičkih sredina sa zadatim vrednostima indeksa prelamanja i njegove disperzije /19, 20/. Pažljivim izborom vrste i odnosa elementarnih komponenti u složenim višekomponentnim halkogenidnim poluprovodničkim staklima (*chalcogenide vitreous semiconductors - CVS*), kao i optimalnim postupkom dobijanja stakla, mogu se sintetizovati materijali sa vrlo visokim indeksom refrakcije ($n \geq 3,5$). Treba istaći činjenicu da neuređena struktura amorfnih sistema pruža mogućnost izbora vrednosti optičkih konstanti, što je od posebnog značaja pri izradi specijalnih sočiva i prizmi u optičkim instrumentima.

3.1. Apsorpcija i transparencija

Dijapazon visoke transparencije tipičnih halkogenidnih stakala je ilustrovan na slici 3.1 /21/.



Slika 3.1. Transparentni spektar stakla GeS_2

Očito je da postoji potpuna apsorpcija negde u vidljivom delu spektra i niz apsorpcionih pikova u bliskom infracrvenom (IC), u standardnom IC i dalekom IC području ($\tilde{\nu} < 600 \text{ cm}^{-1}$).

Dugotalasnu granicu intervala optičke propustljivosti izaziva apsorpcija vezana za kombinovane i složene oscilacije (višefononska apsorpcija) u grupama bliskog okruženja. Pri daljem povećavanju talasnih dužina počinje kontinualni spektar

fononske apsorpcije kao posledica neuređene strukture stakla (odsustvo daljeg uređenja).

U oblasti kratkih talasnih dužina granicu transparentnog intervala predstavlja apsorpcija do koje dolazi pri prelazima elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica transparencije naziva se *apsorpcionom granicom* (apsorpcioni kraj ili ivica) i odgovara širini optički zabranjene zone.

Značajno je istaći da ozračivanje halkogenidnih stakala svetlošću čija je talasna dužina u blizini apsorpcione granice, može da izazove različite efekte kao što su fotoprovodnost, fotoluminescencija (posledica postojanja lokalizovanih nivoa defekata u zabranjenoj zoni), fotohemijske reakcije, fotostrukturne transformacije i slično.

Kao što je poznato, prostiranje elektromagnetskog zračenja kroz materijal zavisi od njegove strukture i sastava, ali i od temperature, pritiska i uticaja električnog i magnetnog polja. Merenja odgovarajućih efekata u kristalnim poluprovodnicima daju informaciju o zonskoj strukturi i energijskim nivoima. Osnovne formule za proračun indeksa prelamanja i apsorpcije kao i odnosi između koeficijenta refleksije i transparencije, mogu se, uz eventualne korekcije, analogno primenjivati i u amorfnim sistemima /6, 7, 22, 23/.

S obzirom da se optička svojstva kristalnih poluprovodničkih materijala mogu analizirati polazeći od opšteg izraza za jednoelektronsku kompleksnu dielektričnu propustljivost, to se čini i u tretiranju amorfnih materijala. Pri tome se mora voditi računa o činjenici da osobnosti oblika gustine energijskih stanja mogu da uzrokuju razlike u optičkim spektrima amorfne i kristalne faze. Treba istaći da se kod nekih amorfnih poluprovodničkih materijala sreću mala odstupanja u raspodeli dužina i uglova hemijskih veza u odnosu na identične strukturne jedinice kod kristala. U tim slučajevima često su razlike u karakteristikama optičkih spektara zanemarljive.

Saglasno kvantnoj mehanici, Šredingerova jednačina daje rešenje za talasnu funkciju Ψ elektromagnetskog talasa. Za jednodimenzionalni slučaj, jednačina ravnog elektromagnetskog talasa koji se prostire kroz nemagnetni i optički izotropni materijal u pravcu x-ose ima oblik /24/:

$$\Psi = A e^{2\pi i v \left(t - \frac{n_k x}{c} \right)} \quad (3.1)$$

gde je v frekvencija talasa čija je talasna funkcija, a c brzina svetlosti u vakuumu.

Veličina n_k predstavlja kompleksni indeks prelamanja koji se može napisati preko realnog i imaginarnog dela kao:

$$n_k = n - ik \quad (3.2)$$

gde je sa n označen *standardni indeks prelamanja* kojim se karakteriše disperzija, a sa k *indeks apsorpcije* koji karakteriše ekstinkciju.

Na taj način se talasna funkcija može transformisati u sledeći oblik:

$$\Psi = A e^{-2\pi v \frac{kx}{c}} e^{2\pi i v \left(t - \frac{nx}{c} \right)} \quad (3.3)$$

Odnos c/n predstavlja faznu brzinu v , pa je količnik c/vn talasna dužina λ .

Otuda sledi da se izraz (3.3) može napisati u formi:

$$\Psi = A e^{-\frac{\alpha x}{2}} e^{2\pi i v \left(t - \frac{x}{v} \right)} \quad (3.4)$$

Uvedena veličina α se naziva *koeficijent apsorpcije* i sa indeksom ekstinkcije k je povezan na sledeći način:

$$\alpha = \frac{4\pi v k}{c} = \frac{4\pi k}{n\lambda} = \frac{4\pi k}{\lambda_0} = 4\pi k \tilde{v}_0 \quad (3.5)$$

U relaciji (3.5) λ_0 je talasna dužina u vakuumu pri frekvenciji v .

Na osnovu relacija klasične teorije elektrodinamike koeficijent apsorpcije se može povezati sa relativnom dielektričnom propustljivošću ϵ i električnom provodljivošću σ . Pošto je:

$$\epsilon = n^2 - k^2 \quad i \quad \sigma = 4\pi v n k \epsilon_0 \quad (3.6)$$

dobija se da je

$$\alpha = \frac{\sigma}{n \lambda v \epsilon_0} = \frac{\sigma}{n c \epsilon_0} \quad (3.7)$$

Veličina koeficijenta apsorpcije indikativna je za transparentne osobine materijala.

Eksperimentalno se može meriti ili intenzitet elektromagnetskog talasa koji se reflektuje od površine uzorka, ili intenzitet talasa koji prođe kroz uzorak.

Ako je upadni snop elektromagnetskog zračenja intenziteta I_0 , reflektovani snop intenziteta I_R , propušteni snop intenziteta I_T i apsorbovani intenziteta I_A , za slučaj višestruke refleksije na uzorku konačne debljine d (za $d \sim \alpha^{-1}$), refleksija R , transparencija T i apsorpcija A se definišu na sledeći način /25/:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = r + \frac{(1-r)^2 r e^{-2\alpha d}}{1+r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.8)$$

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{1-r^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.9)$$

$$A = \frac{I_A}{I_0} = (1-r) \frac{1-e^{-\alpha d}}{1-r e^{-\alpha d}} \quad (3.10)$$

gde je r - koeficijent refleksije pri jednostrukoj refleksiji, a d - debljina uzorka. Ovako uvedeni koeficijent refleksije r je povezan sa indeksima n i k na sledeći način:

$$r = \frac{\sqrt{n^2 + k^2} - k^2}{\sqrt{n^2 + k^2} + k^2} \quad (3.11)$$

Ukoliko je $\alpha \lambda \leq 1$, veličina koeficijenta k praktično ne utiče na r . To bi podrazumevalo da kada nema apsorpcije, važi da je $R+T=1$ i da se problem značajno pojednostavljuje. Ipak, mora se skrenuti pažnja na činjenicu da se na eksperimentalnim krivama zavisnosti $R=R(\lambda)$ i $T=T(\lambda)$ ispoljavaju interferencijski

efekti. Za veoma male vrednosti α (na primer, $\alpha \leq 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$), apsorpcija se može zanemariti ($A=0$), a izrazi za refleksiju i transparenciju dobijaju sledeći oblik:

$$R = \frac{\sqrt{n^2 - 1}}{n^2 + 1}; \quad T = \frac{2n}{n^2 + 1} \equiv T_0 \quad (3.12)$$

Ako su eksperimentalni uslovi takvi da su interferencijski efekti unutar samog uzorka zanemarljivi, odnosno da nestaje ideo vezan za višestruku refleksiju zbog jake apsorpcije svetlosti u uzorku ($R \approx r$), koeficijent transparencije se može izraziti kao:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3.13)$$

Po pravilu će ova relacija biti relevantna u slučajevima kada je $\alpha d > 1$. To znači da se na osnovu eksperimentalnih podataka o transparenciji T i refleksiji $R = r$, može izračunati α . Sa druge strane, ukoliko je vrednost indeksa prelamanja n poznata veličina (a k se može zanemariti pri $\lambda < 10 \mu\text{m}$ i $\alpha \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$), na osnovu date relacije može se proceniti vrednost za r .

Tada je potpuni izraz za apsorpcioni koeficijent:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \quad (3.14)$$

Često se koriste samo približni izrazi za transparenciju, odnosno koeficijent apsorpcije, s obzirom da je $\exp(-2\alpha d) \ll \exp(-\alpha d)$, pa se za ovaj slučaj dobija /26/:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (3.15)$$

Značajno je istaći da se apsorpcioni koeficijent može odrediti iz merenih vrednosti transparencije čak i ako je koeficijent refleksije nepoznat. Naime, ukoliko se najpre odredi T_0 u spektralnoj oblasti u kojoj je veličina α veoma mala, tada se može iskoristiti sledeća relacija:

$$T = T_0 e^{-\alpha d} \quad (3.16)$$

Ovakvim postupkom može se odrediti apsorpcioni koeficijent $\alpha \geq 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, a ako eksperimentalna postavka omogućuje da se eliminiše refleksija, tada se može α odrediti do vrednosti od 10^{-5} cm^{-1} /27/.

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

$$T_r = \frac{I_t}{I_{t0}} \quad (3.17)$$

Gornja granica određivanja apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja transparencije najčešće je $\alpha \sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$. U tom slučaju su za registrovanje $T_0 \approx 1\%$ neophodni uzorci debljine 0.1 mm, dok za $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ uzorci moraju biti reda veličine 1 μm . U vezi sa širokom primenom stakala kao optičkih sredina, veoma su značajna ispitivanja apsorpcije vezane za kombinovane oscilacije u dugotalasnom delu spektra.

3.2. Apsorpciona granica

Kao što je već istaknuto, transparentne osobine amorfnih poluprovodnika u različitim oblastima spektra, uslovljene su različitim mehanizmima i interakcijama unutar materijala. Tako pojava apsorpcije u dalekoj IC oblasti (400 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}) nastaje usled slabih interakcija amorfnih strukturnih jedinica /28/. Identifikacija pojedinih apsorpcionih traka u ovom intervalu omogućuje da se stvore određeni zaključci o tipu i dominantnosti nekog strukturnog motiva.

Ukoliko se međutim apsorpcija javlja u bliskoj IC oblasti, ona više nije

posledica interakcija osnovnih komponenata amofrnog sistema nego je uslovljena postojanjem raznih nečistoća u materijalu. U vidljivom delu spektra kriva apsorpcije za mnoge amorfne poluprovodnike ima sličan tok (slika 3.2.)

Kao što se sa slike 3.2 /29/ može videti, ovakav spektar se može podeliti na tri oblasti. Prva, označena kao (1) predstavlja kraj apsorpcije, odnosno niskoenergijski deo uslovljen defektnim stanjima, druga (2) je Urbahovski deo "dugotalasnog repa", a treću (3) karakteriše jaka apsorpcija.

Optička apsorpcija u niskoenergijskoj oblasti se može opisati relacijom tipa:

$$\alpha = \text{const} \cdot e^{\frac{hv}{E_t}} \quad (3.18)$$

Veličina E_t se do temperature omekšavanja neuređenog sistema može odrediti kao $E_t \approx 0.8/kT$ /30/.

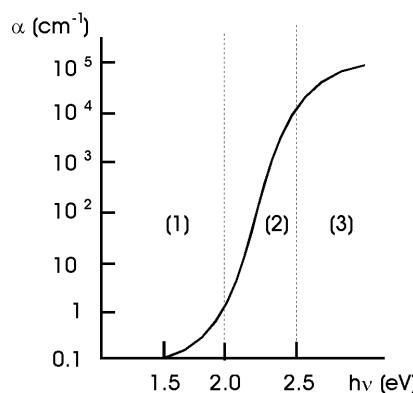
U ovom delu nagib krive optičke apsorpcije ne zavisi od temperature, izuzimajući slučajevе kada se radi o vrlo visokim temperaturama.

Kod većine amorfnih poluprovodnika, za apsorpcionu granicu u oblasti (2) i pri $\alpha < 10^3\text{ cm}^{-1}$, empirijski je utvrđena eksponencijalna zavisnost koeficijenta apsorpcije α od energije fotona /31/:

$$\alpha \propto e^{\frac{E_g^0 - E}{\Gamma(T,X)}} \quad (3.19)$$

gde je $\Gamma(T,X)$ - konstanta svakog konkretnog sistema koja određuje nagib apsorpcionog kraja, odnosno ukazuje na širinu eksponencijalnog repa; X -parametar strukturne neuređenosti; T -temperatura. Oznaka E_g^0 se odnosi na tzv. *širinu optički zabranjene zone*. Konstanta α_0 je eksperimentalno determinisan parametar i odgovara koeficijentu apsorpcije pri $h\nu = E_g^0$.

Treba istaći da je, po pravilu, $E_t > \Gamma$. Utvrđeno je da eksponencijalna zavisnost apsorpcionog koeficijenta prikazana kao linearna funkcija $\ln \alpha$ od $h\nu$ ima u prvoj oblasti manji nagib od Urbahovog kraja, a prelom od većeg ka manjem nagibu se javlja u delu veoma malih vrednosti koeficijenta apsorpcije ($\alpha < 1\text{ cm}^{-1}$) /30/.



Slika 3.2. Zavisnost koeficijenta apsorpcije od energije fotona za staklo As_2S_3

Relacija (3.19) predstavlja Urbahovo (F.Urbach) pravilo ili tzv. apsorpcioni kraj Urbaha. Pretpostavlja se da su za apsorpciju u ovoj oblasti odgovorni prelazi iz stanja u "repu" zone sa "lokализovanih" stanja u blizini vrha valentne zone u "delokalizovana (rasplinuta)" u blizini dna provodne zone /31/.

Postoji nekoliko različitih pristupa kojima je pokušano da se objasni ovakvo ponašanje kraja optičke apsorpcije. U principu mogu se izdvojiti tri prilaza u tumačenju kratkotalasne granice /32, 33, 34/:

- interakcija vezanog eksitona sa oscilacijama rešetke,
- uticaj mikroelektričnog polja koje je posledica postojanja nanelektrisanih primesa,
- širenje eksitonskih linija pri interakciji sa električnim poljem.

Kraj sopstvene apsorpcije kod većine halkogenidnih stakala se pri povećanju temperature sinteze ili brzine hlađenja rastopa pomera u oblast viših energija. Naime, ovi eksperimentalni faktori značajno utiču na strukturnu neuređenost stakla, a to se potom odražava na položaj i nagib kraja optičke apsorpcije

U oblasti (3) postoji jaka apsorpcija koja se može okarakterisati relacijom:

$$\alpha(\nu) h\nu = B (h\nu - E_g^o)^m \quad (3.20)$$

gde je E_g^o širina optički zabranjene zone, a eksponent m uzima vrednosti 2 ili 3 u zavisnosti da li je prelaz dozvoljen ili zabranjen po kvantomehaničkim pravilima. Parametar B , koji se u novijim radovima zove parametar neuređenosti zavisi od indeksa prelamanja (n) konkretnog sistema i minimalne vrednosti elektroprovodnosti (σ_{min}). Prema istraživanjima Mota i Devisa, ovaj predeksponecijalni faktor se može izraziti kao /35, 36, 22/:

$$B = \frac{4\pi\sigma_{min}}{n c \Delta E} \quad (3.21)$$

gde je c - brzina svetlosti, a ΔE širina repa lokализovanih stanja.

Smatra se da je apsorpcija u ovom intervalu uslovljena prelaskom elektrona iz rasplinutih (delokalizovanih) stanja valentne zone na delokalizovana stanja provodne zone. Snažna apsorpcija je karakteristična iza treće označene oblasti kada se pređe u deo visokih energija. Pojava apsorpcionih maksimuma u ovom delu odražava strukturu gustine stanja u valentnoj i provodnoj zoni.

Kraj fundamentalne apsorpcije za većinu amorfnih poluprovodnika podvrgava se eksponencijalnoj zakonitosti, tj. $\ln \alpha \sim h\nu$. Eksperimentalne teškoće se javljaju zbog potrebe da se merenja vrše na vrlo tankim uzorcima, a sa velikom verovatnoćom se očuvava ovakva zakonitost samo za masivna stakla dobijena iz rastopa.

3.3. Indeks prelamanja

Ukoliko se amorfni materijali koriste kao optičke sredine za sistem zapisa i konverziju informacija od izuzetnog je značaja vrednost indeksa prelamanja određenog sistema i njegova frekventna zavisnost (disperzija). Kako je već istaknuto, variranjem sastava ili promenom uslova sinteze pri istoj kombinaciji elementarnih komponenti mogu se menjati optičke osobine, kao što su oblast transparencije, kratkotalasna apsorpciona granica, indeks prelamanja ...

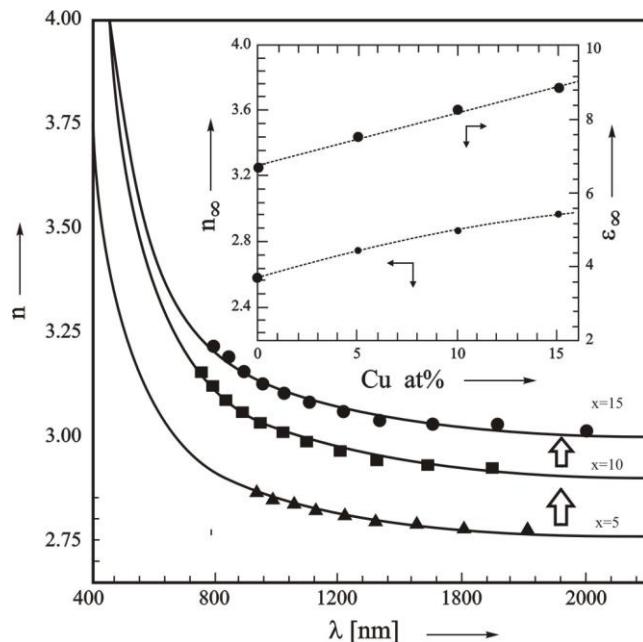
Poznato je objašnjenje disperzije na bazi elektromagnetne teorije i elektronske teorije materijala. U oblasti normalne disperzije (oblast u kojoj je za funkciju $n = n(\lambda)$ ispunjen uslov da je $dn/d\lambda < 0$) zavisnost indeksa prelamanja n od talasne dužine λ se može predstaviti na sledeći način /7/:

$$n^2 - 1 = \frac{\sum A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (3.22)$$

gde je λ_i talasna dužina koja odgovara sopstvenim frekvencijama elementarnih oscilacija u dotoj sredini, A_i - empirijske konstante ili "sile oscilatora".

Za određivanje parametara A_i i λ_i neophodna su izuzetno precizna merenja indeksa prelamanja u što je moguće široj spektralnoj oblasti.

Jasno je da na parametre A_i i λ_i , pa prema tome i na disperziju bitno utiče struktura materijala. Obzirom da, generalno, halkogenidna stakla imaju vrlo složen sastav i strukturu, veoma je teško ustanoviti odgovarajuće korelacije. Na slici 3.3 /37/ je prikazana disperzija indeksa prelamanja tankih neuniformnih filmova iz sistema $Cu_xAs_{50-x}Se_{50-x}$.



Slika 3.3. Disperzija indeksa prelamanja tankih neuniformnih filmova iz sistema $Cu_xAs_{50-x}Se_{50-x}$

U praksi je uobičajeno da se disperzionalno ponašanje materijala izražava preko tzv. Abeove (Abbe) srednje disperzije ($\Delta n = n_1 - n_2$) /7/. Za ovu karakterizaciju stakala u vidljivoj oblasti spektra mere se indeksi prelamanja za dve spektralne linije kadmijuma (F' i C' linije). Uzimajući da je $n_1 = n_{F'}$ i $n_2 = n_{C'}$, uvodi se pojam *glavne disperzije* ($n_{F'} - n_{C'}$). U cilju definisanja *disperzije sposobnosti* (ω) kao uobičajenog parametra, pored ova dva indeksa prelamanja, meri se i vrednost na nekoj talasnoj dužini između ovih spektralnih linija. Najčešće je to za zelenu liniju u spektru žive (e-liniju). Tako se dobija relativna disperzija, odnosno disperziona sposobnost koja je povezana sa Abbe-ovim brojem (v_e) na sledeći način:

$$\omega = \frac{1}{v_e} = \frac{n_{F'} - n_{C'}}{n_e - 1} \quad (3.23)$$

gde su referentne talasne dužine $\lambda_{F'} = 479.99 \text{ nm}$, $\lambda_{C'} = 643.85 \text{ nm}$, $\lambda_e = 546.07 \text{ nm}$.

Za karakterizaciju optičkih sistema koji zadržavaju konstantnim optička svojstva pri neravnomernoj izmeni temperature, neophodno je poznavati termooptičke karakteristike stakla.

Ukoliko temperatura optičkih elemenata u celokupnoj zapremini stakla nije ista i nije konstantna, to dovodi do deformacije talasnog fronta i pogoršavanja kvaliteta slike. Takva deformacija se naziva termotalasna aberacija. Uticaj optičkog materijala na deformaciju talasnog svetlosnog fronta na račun izmene indeksa prelamanja materijala i geometrijskih razmara optičkih elemenata pri nehomogenoj raspodeli temperature u njima, u prvoj aproksimaciji može se okarakterisati vrednošću termotalasne konstante (W):

$$W = \beta + \alpha_L (n-1) \quad (3.24)$$

gde je β - termički koeficijent indeksa prelamanja $\Delta n / \Delta T$, α_L - koeficijent linearног širenja.

Stakla sa minimalnom termotalasnom konstantom povoljna su za korišćenje u specijalnim optičkim sistemima.

Temperaturna zavisnost indeksa prelamanja može se predstaviti izrazom oblika /38, 39/:

$$\frac{1}{n^3} \frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T} - 3 \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T} \right\} \quad (3.25)$$

gde je R - koeficijent refrakcije atoma, $\Delta l / (l \cdot \Delta T)$ - koeficijent temperaturnog linearног širenja.

Prvi član u ovom izrazu karakteriše izmene n na račun izmena refrakcije atoma koji ulaze u sastav stakla, tj. meru elektronske polarizacije. Ovaj član je uvek pozitivan za poluprovodničke materijale. Druga komponenta je odgovorna za topotorno širenje materijala. Značajno je da se u slučaju halkogenidnih stakala mogu dobiti materijali kako sa pozitivnim, tako i nultim ili čak negativnim vrednostima $\Delta n / \Delta T$.

Disperzija indeksa prelamanja $n(\omega)$ amorfnih materijala može se fitovati pomoću relacije Wemple i DiDomenika /40/:

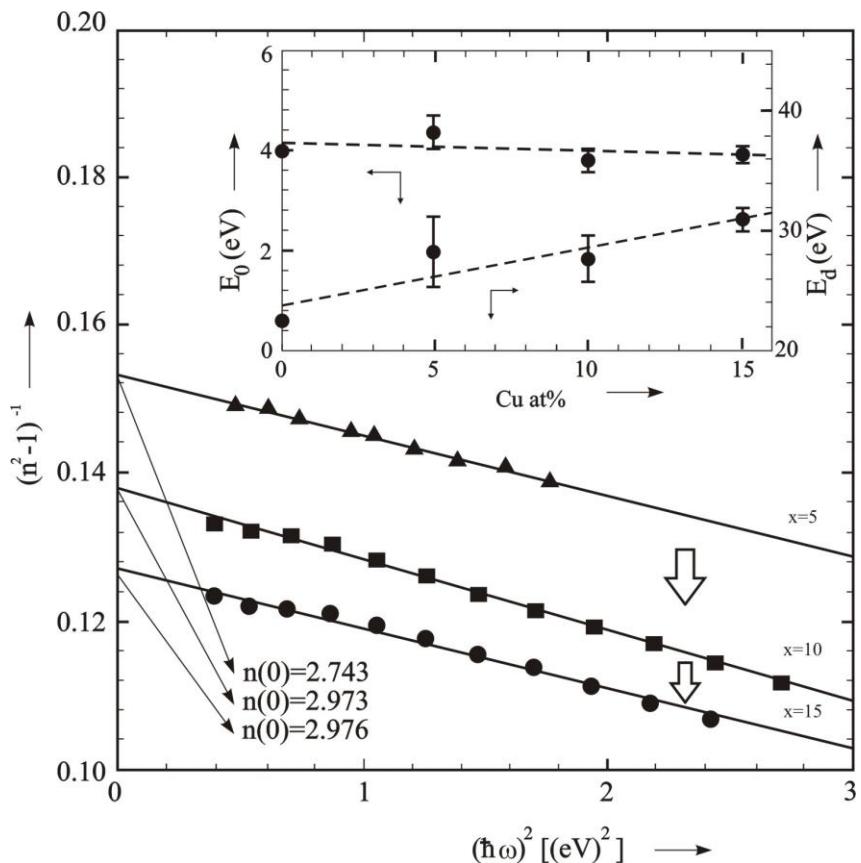
$$n^2 = 1 + \frac{E_d E_o}{E_o^2 - (\omega)^2} \quad (3.26)$$

gde su E_o i E_d fitujuće konstante kao mere energije, odnosno sile jednostrukog oscilatora. Ako se grafički predstavi zavisnost $(n^2 - 1)$ od $(\omega)^2$ i fituje na pravu liniju (slika 3.4. /37/), konstante E_o i E_d se mogu direktno odrediti iz nagiba $(E_d E_o)^{-1}$ i odsečka E_o / E_d na vertikalnoj osi.

Pokazano je da za fitujuću konstantu E_d važi jednostavna empirijska relacija:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e [eV] \quad (3.27)$$

gde je β - konstanta koja za kovalentne kristale i amorfne materijale iznosi 0.37 ± 0.04 eV, N_c – koordinacioni broj katjona, Z_a – valenca anjona, a N_e efektivni broj valentnih elektrona po anjonu.



Slika 3.4. Zavisnost $(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega)^2$ tankih neuniformnih filmova iz sistema $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$

Brojna eksperimentalna merenja su pokazala i to da E_g^o , E_o i E_d imaju ekstremne vrednosti za stehiometrijski odnos komponenata u staklu, a takođe i da linearno zavise od koncentracije, slično nizu drugih fizičkih osobina (dielektrična konstanta, električna provodljivost, temperatura razmekšavanja), što je od izuzetnog značaja pri proceni odabranog sistema kao čvrstog rastvora.

3.4. Određivanje širine optički zabranjene zone

Veličina energijskog procepa je bitna karakteristika materijala. Energija elektromagnetskog zračenja u intervalu vidljive svetlosti (340-780nm) pokriva područje od 1,55 eV do 3,65 eV. To pruža mogućnosti da se zabranjena zona proceni i karakteriše merenjima vezanim za optički deo spektra, odnosno da se na ovaj način odredi *širina optički zabranjene zone*.

Ovi eksperimenti se po pravilu baziraju na snimanju transparencije ispitivanog uzorka u zavisnosti od talasne dužine, te se ponašanje koeficijenta apsorpcije određuje kao funkcija $\alpha = \alpha(\lambda)$.

Pri odgovarajućoj interpretaciji rezultata merenja mora se voditi računa o različitom pristupu u zavisnosti od toga da li se radi o uređenoj kristalnoj strukturi ili o neuređenim, amorfnim sistemima.

Kod *kristalnih uzoraka* direktni prelazi sa vrha valentne do dna provodne zone definišu *apsorpcioni prag* λ_g . Za kraće talasne dužine, odnosno veće energije, svetlost se apsorbuje kontinualno sve do maksimalne energije koja bi odgovarala širini od dna

valentne do vrha provodne zone. S obzirom da se, po pravilu, kod realnih kristala provodna zona preklapa sa višim dozvoljenim zonama, gornja granica se ne uočava.

Na slici 3.5. /41/ prikazano je ponašanje apsorpcionih koeficijenata u funkciji energije korišćene svetlosti za kristale Si i Ge. S obzirom da je direktni prelaz (slika 3.6.a) dat jednostavnom relacijom $E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g$, mogu se proceniti odgovarajuće širine za silicijum 1,09 eV, a za germanijum 0,66 eV /41/.

Kao što se sa slike 3.5. može zapaziti, apsorpcija elektromagnetskog zračanja po pravilu nije konstantna ni van područja energije direktnog prelaza. Naime, apsorpcijom fotona u kristalu mogu se formirati parovi elektron-šupljina. Energija fotona potrebna za stvaranje ovakvog *eksitona* je manja od energije direktnog procepa E_g^d . Ako se uzme u obzir da pri apsorpciji u ovakvim elektronskim prelazima od značaja mogu biti i *fononi*, kao kvanti oscilovanja kristalne rešetke, jasno je da se kod kristala mogu javljati i odgovarajući složeni indirektni prelazi (slika 3.6.b) /42/.

S obzirom da je kvadrat koeficijenta apsorpcije linearno povezan sa energijom direktnog prelaza E_g^d , a kvadratni koren koeficijenta apsorpcije linearno povezan sa energijom indirektnih prelaza E_g^i , uobičajeno je da se i grafička reprezentacija realizuje različito.

Na osnovu grafika zavisnosti $\alpha^2 = \alpha^2(h\nu)$, ekstrapolacijom se procenjuje *širina optički zabranjene zone*, koja kod kristala odgovara uobičajenom pojmu energijskog procepa.

Na osnovu grafika zavisnosti $\sqrt{\alpha} = \sqrt{\alpha(h\nu)}$, ekstrapolacijom se procenjuje energija indirektnog prelaza. Pri tome treba imati u vidu da fononski prelazi mogu učestovati kako u mehanizmu apsorpcije, tako i u mehanizmu emisije, te za istu vrednost energije E_g^f povećavaju, odnosno smanjuju energiju prelaza (slika 3.6).

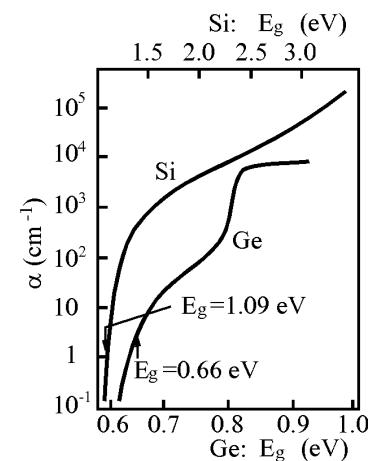
Indirektni prelaz praktično se nalazi između prelaza čija je vrednost umanjena za energiju fonona i prelaza čija je energija uvećana za istu vrednost. S obzirom da je

$$E_{g,1}^i = E_g^i - E_g^f \quad \text{i} \quad E_{g,2}^i = E_g^i + E_g^f \quad (3.28)$$

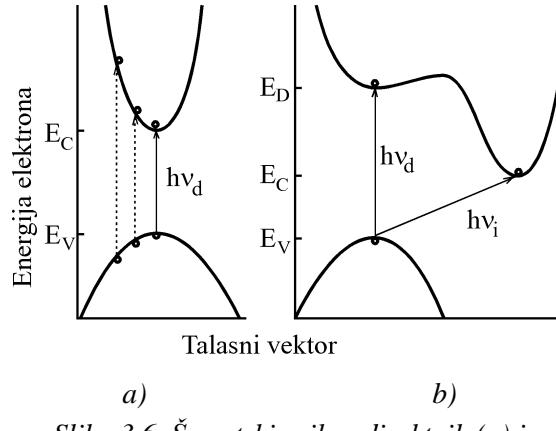
praktično se energija indirektnog procepa određuje kao

$$E_g^i = \frac{E_{g,1}^i + E_{g,2}^i}{2} \quad (3.29)$$

Kod *neuređenih sistema* problem je nešto komplikovaniji, a uslovljen je pre svega složenošću disperzione zavisnosti koeficijenta apsorpcije u oblasti kratkotalasnog kraja transparencije.

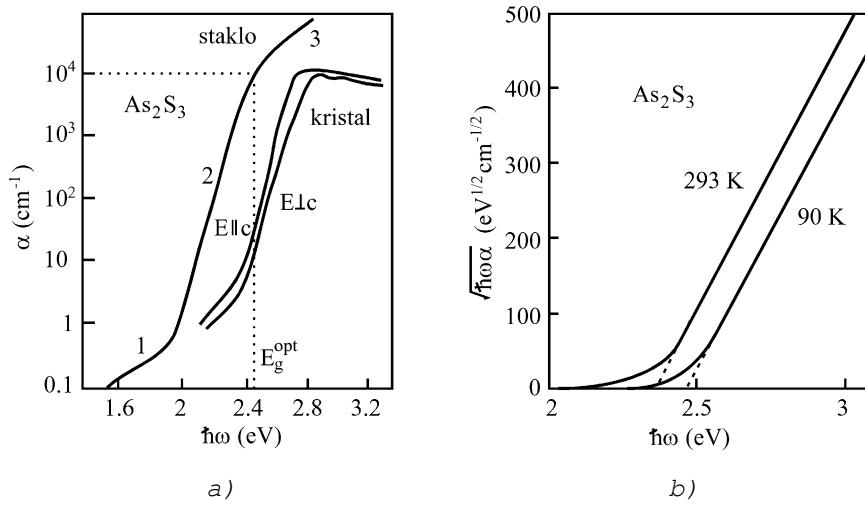


Slika 3.5. Ponašanje koeficijenta apsorpcije za kristale silicijuma i germanijuma



Slika 3.6. Šematski prikaz direktnih (a) i indirektnih prelaza (b)

U praksi se često koristi prilaz prema Štukeu, koji polazi od činjenice da kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po pokretljivosti odgovara energija fotona pri kojoj je koeficijent optičke apsorpcije reda 10^4 cm^{-1} . Nakon unošenja popravke za izmenu procepa sa temperaturom, položaj praga pokretljivosti kod mnogih materijala odgovara koeficijentu apsorpcije reda veličine 10^3 cm^{-1} /43/.



Slika 3.7. Procena optičke širine zabranjene zone preko praga pokretljivosti (a) i ekstrapolacijom linearnog dela koeficijenta apsorpcije (b) kod amorfног As_2S_3

Na slici 3.7.a /41/, ilustrovana je primena ovakvog pristupa na primeru stakla As_2S_3 , pri čemu je procenjena širina optičkog energijskog procepa na 2,43 eV.

Drugi pristup da se odredi *širina optički zabranjene zone* je ekstrapolacija linearnog dela krive $\sqrt{\alpha \hbar\omega}$. Na slici 3.7.b ovo je ilustrovano takođe na primeru amorfног As_2S_3 . Treba naglasiti da se ovo smatra za grub pristup i da su tako dobijene vrednosti po pravilu manje od širine procepa po pokretljivosti za 0,1 do 0,2 eV /29, 41/.

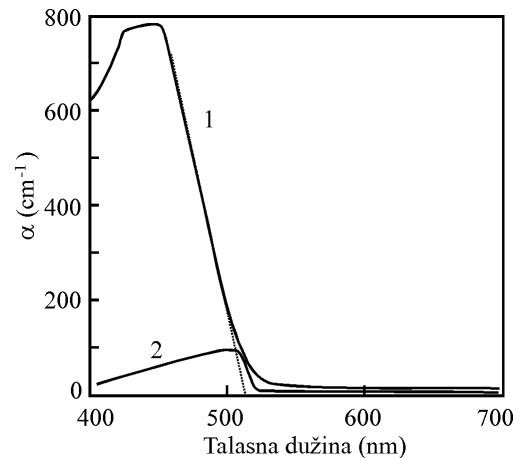
Da bi se postigle visoke vrednosti koeficijenta apsorpcije, po pravilu je potrebno uzorak pripremljen u formi planparalelne pločice stanjivati do debljina reda veličine desetog dela milimetra. Disperzije krive koeficijenata apsorpcije sukscesivno se grafički prikazuju sve do najmanjih debljina koje omogućuju mehaničko očuvanje uzorka za realizaciju merenja. Nakon toga, jednim od navedenih pristupa procenjuje se širina optički zabranjene zone.

Ukoliko je vrednost apsorpcionog koeficijenta dovoljno velika, može se koristiti metod Štukea /43/.

Kada to nije slučaj vrši se ekstrapolacija zajedničkog linearne dela za različite debljine uzorka. Ovaj pristup je ilustrovan na slici 3.8. na primeru stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$ gde je širina optički zabranjene zone procenjena na 2.44 eV /41/.

Direktno izračunavanje koeficijenta apsorpcije na osnovu透parencije moguće je samo uz određenu aproksimaciju. Odgovarajuća korekcija može se izvršiti na osnovu poznavanja disperzije indeksa prelamanja, odnosno korišćenjem relacija (3.12) i (3.14).

Ovakve popravke unose izvesne promene i u rezultat procene širine optički zabranjene zone. Uz odgovarajuće korekcije, metodom ekstrapolacije disperzije koeficijenta apsorpcije, za staklo $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$, čiji je indeks prelamanja 2.34, dobija se vrednost od 2,41 eV.



Slika 3.8. Disperzija koeficijenta apsorpcije kod stakla $(\text{As}_2\text{S}_3)_{60}(\text{GeS}_2)_{40}$ ($d=0.11 \text{ mm } (1) \text{ i } 0.59 \text{ mm } (2)$)

3.5. Neki optički parametri filmova

Da bi se ocenile praktične mogućnosti nekog materijala, uobičajeno je da se izaberu odgovarajući parametri koji bi, zavisno od potrebe, mogli biti dovoljno ilustrativni. Polazeći od toga da bi tanki filmovi halkogenida pre svega mogli da nadu primenu u optičkim elementima, dobri optički parametri su polazna osnova za njihovu aplikaciju.

Krive zavisnosti relativne transparencije od vremena omogućavaju da se proceni kvalitet filmova sa aspekta fototehnike, preko izračunavanja koeficijenta kontrastnosti /44/.

Koeficijent kontrastnosti γ predstavlja kvantitativnu karakteristiku sposobnosti nekog fotoosetljivog materijala da ispolji detalje fotozapisa, različite ekspozicije (E), kroz njihove različite optičke gustine (D). Definiše se kao /45/:

$$\gamma = \operatorname{tg} \theta = \Delta D / \Delta \log E \quad (3.30)$$

i predstavlja nagib karakteristične krive, tj. njenog pravolinijskog dela, koja daje zavisnost D od $\log E$.

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

$$T = T_0 + kI\tau \quad (3.31)$$

gde je sa k označen koeficijent kontrastnosti.

Kvalitativno se izmene optičkih svojstava CVS filmova mogu okarakterisati nizom različitih parametara: pomakom krive transparentnosti po osi talasnih dužina $\Delta\lambda$ (sa odgovarajućom izmenom ΔE), vrednošću relativne transparentnosti T_r , veličinom maksimalnog kontrasta, tj $K_{max} = T_{t0}/T_{min}$ ili relativnog kontrasta, koji se definiše kao odnos koeficijenata transparentnosti neosvetljenog i osvetljenog delića filma ($K = T_{t0}/T_t$) /46, 47/.

Reverzibilnost zapisa na tankom filmu može se odrediti kao odnos kontrasta u prvom i narednim zapisima, tj. /45/:

$$R = K_1 / K_i \quad (3.32)$$

4. HALKOGENIDI KAO MATERIJALI ZA OPTIČKU OBRADU INFORMACIJA

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 osobina defekata, uključujući i pojavu defekata sa pozitivnom efektivnom energijom i postojanje mogućnosti dopiranja ovih stakala /48/.

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 $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ i $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ /37, 49, 50/ 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 $\text{Cu}_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}$, kada je $x < 20\%$ /37/. 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.

4.1. Efekat fotozapisa

Stakla se mogu smatrati neravnotežnim sistemima sa visokom koncentracijom zamrznutih defekata. Elektronsko pobuđivanje nekih amorfnih sistema izaziva u njima fotohemijske reakcije koje dovode do povratnih ili nepovratnih izmena strukture i svojstava.

Kada se halkogenidni tanki film izloži svetlosti određene talasne dužine i intenziteta, na njemu dolazi do različitih promena, kao što su: izmene koeficijenta apsorpcije α , 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. Pomeranje 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* /49/.

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 do temperature bliske temperaturi razmekšavanja, ili obasjavanjem eksponiranog dela filma koherentnim, vrlo intenzivnim, zračenjem /28/. Kod nekih amorfnih materijala je moguće ostvariti brisanje fotozapisa laserskim zračenjem iste talasne dužine, kojom je zapis i ostvaren, ali različitog intenziteta.

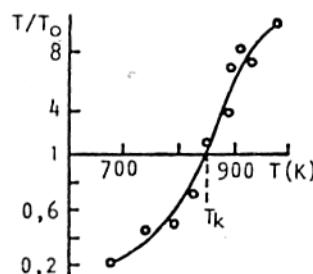
Karakteristika zračenja, koje može da dovede do fotoindukovanih izmena je njegova energija. Da bi do izmena došlo, energija elektromagnetskog zračenja mora biti jednaka, ili nešto veća od širine zabranjene zone halkogenidnog materijala, odnosno:

$$h\nu \geq E_g$$

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 fotostimulisanih promena parametara su atomi As i Se. Prostorna orientacija usmerenih kovalentnih veza As i Se omogućava formiranje sledećih molekula: As_4Se_3 , As_4Se_4 , As_4Se_5 , As_4Se_6 , itd. /51/. Prilikom formiranja ovih molekula postiže se potpuna zasićenost svih valenci, uz neznatnu deformaciju hemijskih veza i uglova između njih. Najuopštenije, može se prepostaviti da struktura amorfnih filmova sadrži međusobno povezane kvazimolekularne jedinice tipa As_nSe_m i jedinice koje su bliže neprekidnoj mreži atoma. Stepen molekularnosti strukture nataloženog filma zavisi od uslova sinteze, a naročito od temperature isparavanja. Ukoliko se temperatura isparavanja povećava, stepen molekularnosti se smanjuje. Temperatura isparavanja određuje položaj apsorpcione granice CVS filma iste debljine (pri porastu T_{isp} , granica se pomera u dugotalasnu oblast /52/) i daje mogućnost dobijanja tankih filmova sa različitim karakterom fotoosetljivosti. Prelazak sa negativnog na pozitivan fotozapis, usled povećanja temperature isparavanja, dat je na slici 4.1 /52/.

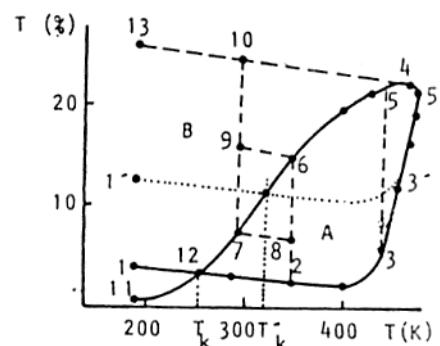


Slika 4.1.
Zavisnost relativnog kontrasta zapisa T/T_0 od T_{isp} polaznog stakla AsSe

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 4.2 /52/.



Slika 4.2. Dijagram izmena optičke transparencije filma AsSe na talasnoj dužini He-Ne lasera

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 "fotoprostetljavanja", odnosno pozitivnog optičkog zapisa koji vraća optičku apsorpcionu granicu ka kraćim talasnim dužinama. Ovo dovodi do povećanja transparencije 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 "fotoprostetljavanje", odnosno povećanje transparencije i stanje B, iznad krive, koje karakteriše "fotozacrnjenje", ili smanjenje transparencije prilikom osvetljavanja. Ovaj deo krive predstavlja karakterističnu krivu fotozapisa za dati sastav i debeljinu filma. Kriva data između tačaka 1' i 3' prikazuje transparenciju 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' .

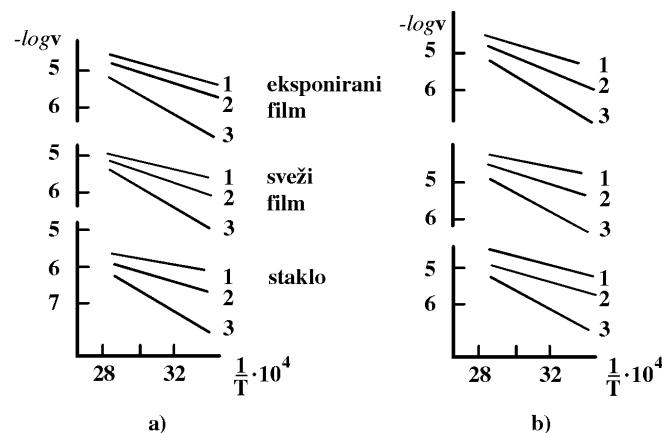
Tanki filmovi, koji u svom sastavu imaju As i Se, pokazuju značajnu zavisnost fotoosetljivosti od temperature podloge pri naparavanju filma (T_p). Pokazano je da je veličina maksimalne izmene transparencije, pri istoj ekspoziciji, znatno manja ako je temperatura podloge prilikom naparavanja filma bila 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.

Neuređenost, defektnost strukture stakla može se povećati i pomeranjem od stehiometrijskog odnosa komponenti, a kao rezultat se očekuje smanjenje nepovratnih izmena pri termičkoj obradi naparenih filmova. Tako se višestruko povećavaju mogućnosti ostvarivanja kvalitetnih ciklusa "zapis-brisanje". Nepovratan deo optičkog zapamćivanja je povezan sa strukturnom preraspodelom izazvanom polimerizacijom molekularnih jedinica $As_4(S,Se)_4$ i $(S,Se)_2$ molekula u hemijski uređenu mrežu $As(S,Se)_3$ piramide /53/. Pošto je amplituda fotoindukovanih izmena u prvom ciklusu zapisa najverovatnije vezana za postojanje "nepravilnih" veza (As-As i Se-Se) u strukturnoj mreži, može se odabrati sastav sa maksimalno mogućom koncentracijom tih veza. Molekulski strukturni kompleksi koji sadrže nepravilne veze moraju biti relativno stabilni da bi se sprečila spontana polimerizacija koja ima izrazito negativan uticaj na efektivnost fotoindukovanih izmena.

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.

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.



*Slika 4.3. Temperaturna zavisnost brzine rastvaranja stakala tipa $Cu_x(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{1-x}$ kao i sveže pripremljenih, odnosno tankih filmova eksponiranih snopom He-Ne lasera u rastvaraču KOH
(a) i Na_2S (b): (1) $x=5$; (2) $x=10$; (3) $x=15$*

Naime, pokazano je da su složeni halkogenidni amorfni materijali (stakla i odgovarajući tanki filmovi), po pravilu stabilni na vazduhu, da nisu hidrokskopni i da poseduju visoku hemijsku stabilnost u odnosu na većinu agresivnih sredina /54/. 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 amino 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 /48, 55, 56, 57/. U baznim rastvorima značajnom brzinom rastvaraju se samo stakla sa malim sadržajem Cu.

Na slici 4.3 /55, 56, 57/ je prikazana zavisnost brzine rastvaranja halkogenida od tipa rastvarača kod masivnih uzoraka, neeksponiranih i eksponiranih filmova.

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.

U halkogenidnim staklima se fotoindukovane izmene svojstava javljaju i bez klasičnih fotochromnih komponenata. Fotochromizam predstavlja reverzibilnu promenu

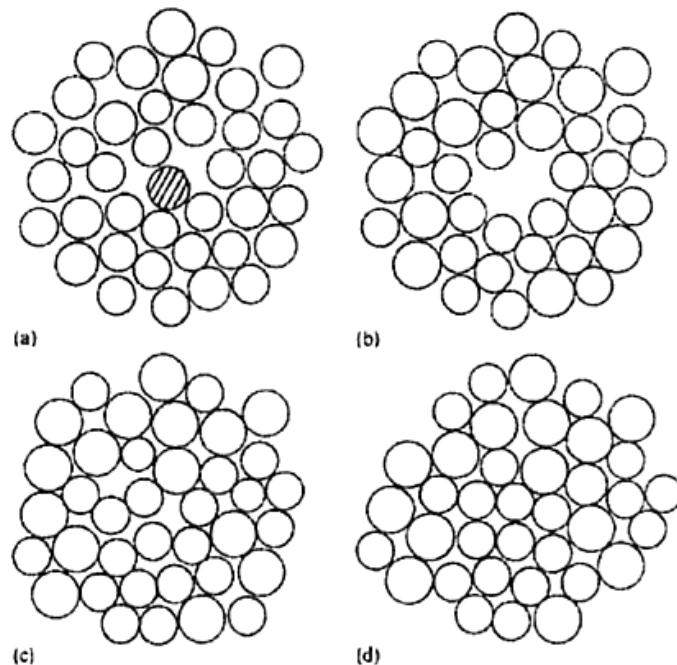
boje materijala, posle eksponiranja. Ovi materijali tamne nakon eksponiranja ultra-violetnom ili plavom svetlošću. Za procese fotozapisa može se koristiti kako pojava tamnjenja, tako i bojenja fotochromnog materijala. To se može objasniti činjenicom da je za fotohemiske reakcije i fotostrukturalne izmene potrebna mala energija, zbog male energije veze /37/.

4.2. Tačkasti defekti kao osnov za tumačenje mehanizma fotoindukovanih promena

Kao što je već istaknuto, amorfne strukture predstavljaju neravnotežne sisteme sa visokom koncentracijom zamrznutih defekata. Problem vakancije i intersticijalnog defekta u nekristalnim strukturama se može posebno tretirati.

U slučaju amorfnih metalnih struktura, gde nema usmerenih veza, defekat vakancije nije stabilan. Kada se stvori vakancija u takvoj strukturi ona brzo nestaje /50/.

Spejpen /58/ je simulirao dinamička svojstva neuređenog sistema sa 3000 sfera. On je analizirao evoluciju vakancije kreirane u sistemu izbacivanjem sfere u datom momentu (slika 4.4). Slobodan prostor kreiran na ovaj način biva brzo preraspodeljen i vakancija se gubi kao lokalizovani tačkasti defekt.



Slika 4.4. Deo strukture, u kom se prikazuje kolaps vakancije u dvo-dimenzionom dinamičkom eksperimentu sa čvrstom sferom: a) početna struktura; b) struktura nakon izbacivanja osenčenog atoma; c) intermedijalno stanje simulacije; d) konačna struktura, koja ilustruje nestanak vakancije

Isti tip simulacije izveo je Benet /59/ 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.

U čvrstom stanju sa kovalentnim vezama, kao na primer u tetraedaskim poluprovodnicima, defekt tipa vakancije ili kvazi-vakancijski defekt može se javiti kao ubičajeni 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.

Pokazalo se da se najbolji dokaz i karakterizacija para kvazi-vakancija-kvazi-intersticijalni atom može posmatrati pomoću simulacija lokalne neuređenosti u kristalnim tetraedarskim poluprovodnicima /60/. Ako se, pri određenom događaju, naprimer prilikom prodiranja visokoenergijske čestice, lokalni defekt stvoriti 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 gustinom, respektivno, to jest paru vakancija-intersticijalni atom ili kvazi-Frenkelovom defektu.

Iskrivljena oblast ima dimenzije od približno 1 nm i sadrži grupu od 26 atoma. Priraštaj slobodne energije je usrednjena 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 amorfnih materijala otkrivene su oblasti visokog i niskog mehaničkog naprezanja i ove uske oblasti mogu biti u vezi sa kvazi-vakancijskim ili kvazi-intersticijalnim defektima.

Egami /61/ i ostali autori su definisali defekte u amofnim legurama kao izvore unutrašnjih naprezanja 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 amorfognog metala gvođa. Grupa od 2067 atoma je trpela naprezanje i relaksaciju i izračunati su položaji svakog atoma.

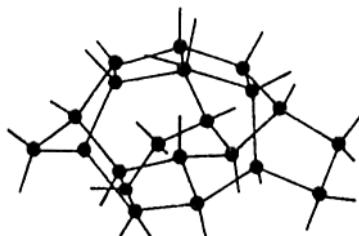
Prvi iznenađujući rezultat analize unutrašnjih naprezanja je da za razliku od idealne kristalne strukture, amorfna struktura ima visok stepen unutrašnjeg naprezanja.

Naprezanja slične jačine postoje u jezgrima kristalnih dislokacija. Okruženja pojedinačnih atoma značajno se razlikuju od jednog do drugog atoma. Iako je distribucija naprezanja statistička, postoji značajna lokalna korelacija između susednih atoma, tako da je moguće identifikovati odlasti sa 10-20 atoma sa malim unutrašnjim naprezanjem i visokom simetrijom ili sa velikim unutrašnjim naprezanjem i niskom

simetrijom. Susedne oblasti su istegnute i sabijene. Može se uočiti velika sličnost raspodele napona u amorfnom 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 /61/.

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 4.5.) može se naći u mreži, bez velikog narušavanja okruženja; naprotiv, ona pomaže smanjenju naprezanja koja su nastala u toku formiranja mreže /62/.



Slika 4.5. Lutajuća veza u mreži međusobno tetraedarski povezanih atoma (Si, Ge)

Lutajuća veza se pripisuje dominantnom paramagnetskom 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 /62/. Korelacija između fotoluminescentne efikasnosti i gustine spina u a-Si:H ukazuje da je distribucija paramagnetskih defektnih centara gotovo slučajna.

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

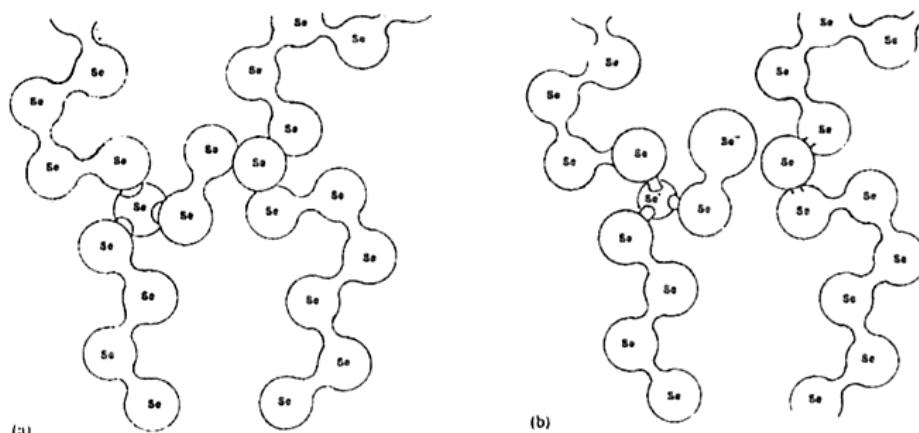
Pentelides /63/ je izneo argumente o postojanju atoma kao defektnih centara, okruženih sa tri i pet atoma. Jedan argument je da u amorfnom silicijumu, vakancija, koja predstavlja sistem sa koordinacijom 3 i autointersticijski tetraedar (koji predstavlja 4 atoma silicijuma, pentakoordinovana), grubo uzevši 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) /63/.

Za silicijum sa koordinacijom pet, Pentelides je definisao i drugi tip veze, tzv. *slobodnu plivajuću vezu*. Idealna lutajuća, kao i idealna plivajuća veza se vrlo retko formiraju. Uglavnom se stvara intermedijalno stanje koje se naziva *nepotpuna veza*. Pentelides 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. Krajem sedamdesetih godina prošlog veka Kastner, Adler i Friče /64/ izložili su teoriju da se u energijskom smislu najpovoljnija devijacija veze halkogenidnog materijala postiže kada se uvek dva defekta formiraju u isto vreme: pozitivno nanelektrisan atom koji vrši koordinaciju i negativno nanelektrisan atom koji je pod koordinacijom drugog atoma. Ovo su takozvani *parovi sa promenljivom valencijom* (valence-alternation pairs-VAP), jer je valenca ili koordinacija promenjena za defektni atom.

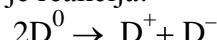
Na slici 4.6 /64/ prikazano je kako u matrici amorfног selena, dva atoma selena, svaki trostruko vezan, služe za umrežavanje pomoću dva molekulska lanca koji imaju dvostrukе veze između atoma. VAP mogu nastati spontanim prekidanjem mreže, kombinovanim sa simultanim prelaskom elektrona sa jednog trostruko 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 valencijom.

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 dovodenje negativnog nanelektrisanja na atom koji je koordinisan od strane nekog drugog atoma (redukovani relaksacijom okolne matrice). U tipičnim halkogenidnim staklima ovo dovodi do gustine VAP defekata od oko 10^{17} cm^{-3} , što se može zaključiti na osnovu merenja fotoindukovane spin rezonance i apsorpcije i fotoluminescencije /65/.



*Slika 4.6. Parovi sa promenljivom valencijom u amorfnom selenu (a-Se):
(a): dva atoma selena koja grade hemijske veze koje povezuju dva makromolekulua;
(b): stvaranje para sa promenljivom valencijom spontanim prekidom mreže*

VAP centri defekata su obično dijamagneti. Izlaganjem halkogenida svetlosti, na niskim temperaturama, zarobljavanjem fotoekscitovanih nosilaca nanelektrisanja, 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 /66/, 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 nanelektrisani centar defekta može promeniti svoju vrstu, prelaskom nanelektrisanja na suprotno nanelektrisani centar:

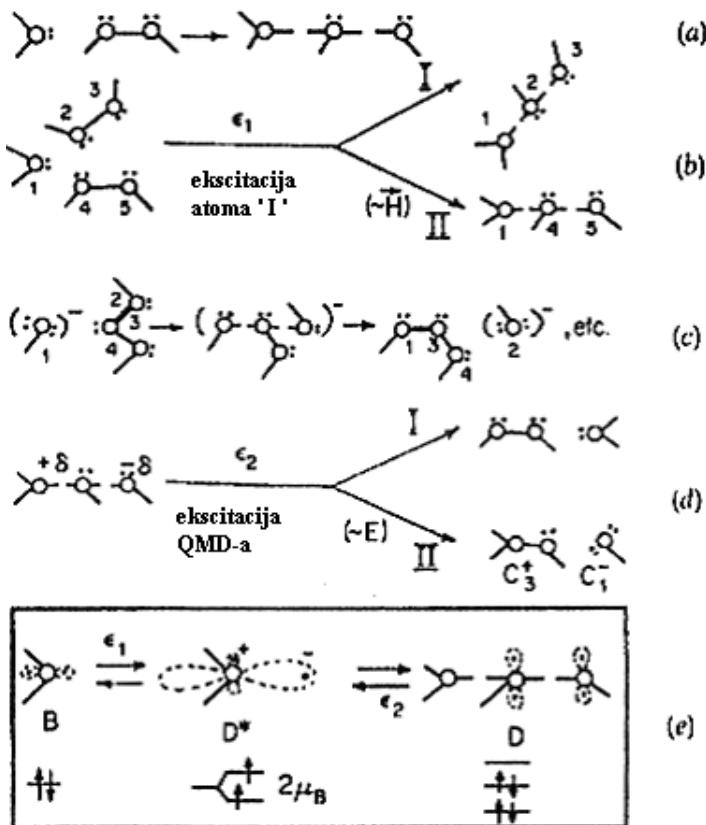


D^0 , D^+ i D^- ovde označavaju različita stanja u smislu nanelektrisanja centara defekata. U VAP modelu defekti mogu biti atomi V, VI, ili VIII grupe; atomi IV grupe su isključeni, jer njihov koordinacioni broj ne može premašiti 4 u kovalentnoj matrici. Zbog toga ograničenost veze može onemogućiti relaksaciju 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 /67/.

Uopšteniji defekt u halkogenidnim staklima, tzv. *kvazi-molekularni defekt* (QMD), predložio je Popov /68/.

Kvazi-molekularni defekt je veza kojoj nedostaje jedna orbitala. Najjednostavniji QMD u selenu prikazan je na slici 4.7 /68/.



Slika 4.7. 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^*
 $\#$ atom selenia; $_$ 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-elektronici. Foto-strukturne modifikacije su odlika isključivo nekristalnih stanja halkogenida i mogu biti pripisane oblastima sa "zamrzutim" defektima u uobičajenoj strukturi, tj u mreži gde ne postoji

zamena veza između atoma. Male strukturne promene uz mala iskrivljenja, posledica su pomeranja "zamrznutih" defekata kroz strukturu gde su ova pomeranja uzrokovana jakom apsorpcijom svetlosti.

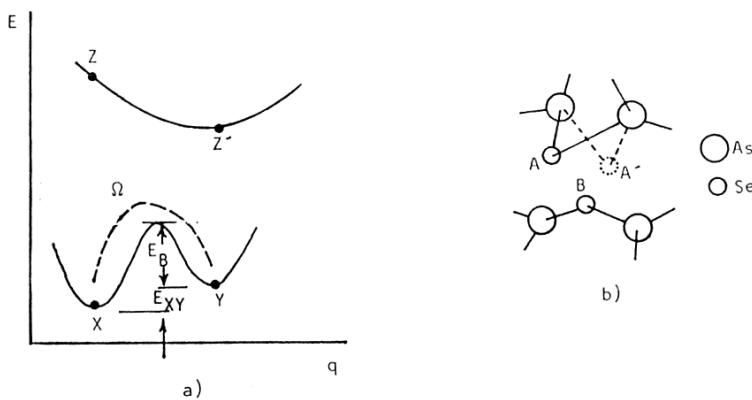
4.3. Modeli mehanizma fotoindukovanih procesa

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

- Model fotohemiskog razlaganja sa izdvajanjem i klasterizacijom, npr. atoma arsena ili selena /69/.
- Model fotostrukturalnih transformacija sa raskidanjem veza i preuređenjem najbližeg okruženja /70/.
- Model u čijoj su osnovi elektronsko-šupljinski procesi pri foto i termopobuđivanju stakla, a koji utiču na promenu strukture mreže, ili pojedinih strukturnih jedinica /52, 71, 72/.
- Model lokalnog "zagrevanja" i kaljenja oblasti stakla pod dejstvom svetlosti sa naknadnim termičkim odgrevom neravnotežnog "zamrznutog" stanja /73/.

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 *struktornog modela*. Prema ovom modelu, fotoindukovane izmene su posledica bistabilnih promena određenih veza. Na slici 4.8.a /70/ dat je dijagram energije, u funkciji koordinata konfiguracije. Dijagram se sastoji od pobuđenog stanja jednostrukе jame i osnovnog stanja kvazistabilne dvostrukе jame.



Slika 4.8. a) Dijagram $E=E(q)$ delića fototamnjena; 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 Ω 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 fotozacrnjenja.

Strukturalni model podrazumeva da se strukturalna jedinica filma, na kojoj se uočava efekat fotozacrnjenja, može posmatrati kao "uvijena" halkogenidna struktura. Na slici 4.8, 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' /70/.

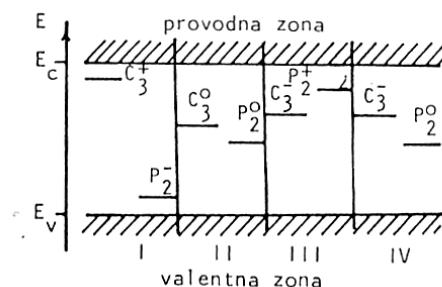
Prema strukturnom modelu, izlaganje svetlosti dovodi do pobuđenja elektronskog para atoma A, ili B, na datom nivou iz zabranjene zone. Kao rezultat ovakvog pobuđenja javlja se eksiton. Tada tip interakcije između atoma A i B prelazi od Van der Valsovske u Kulonovsku, što za posledicu ima prelazak atoma 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 fotostimulisanih promena na filmovima, jeste *model elektronsko-šupljinskih procesa* /52, 71, 71, 74, 75, 76/. Prema ovom modelu, fotostimilisane izmene su posledica delimičnog zahvata neravnotežnih nosilaca nanelektrisanja 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 nanelektrisanom 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 dvostrukе 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.Friče*) /77/, 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 – nanelektrisanje.

Šema energijskih nivoa za ovakav slučaj data je na slici 4.9 /77/.



Slika 4.9. 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 K

Prilikom osvetljavanja tankih CVS filmova svetlosnim snopom velikog intenziteta, iz vidljive oblasti spektra, dolazi do generisanja neravnotežnih nosilaca nanelektrisanja 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, primese 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. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE ISPITIVANJA TANKIH FILMOVA

5.1. Interferencijski metod za određivanje indeksa prelamanja materijala

Metode koje se koriste za određivanje indeksa prelamanja kondenzovane materije moguće su podeliti na sledeći način:

- orijentacione metode grube procene
- refraktrometrijske metode
- direktni metod prizme
- interferencijski metod

Metode se međusobno razlikuju po tipu preparacije uzorka za merenje, preciznosti i intervalu vrednosti indeksa prelamanja u kojem se mogu uspešno primeniti.

Interferencijski metod primenjuje se pri određivanju indeksa prelamanja materijala u formi tankih filmova i zasnovan je na činjenici da se u apsorpcionim spektrima tankih slojeva ispoljavaju efekti interferencije. Značajno je istaći da se istovremeno može odrediti i koeficijent apsorpcije materijala, a time i širina optički zabranjene zone (Poglavlje 3.2, jednačine 3.19 i 3.20).

U literaturi se mogu naći različite varijante ovog pristupa, a u radovima mnogih istraživačkih timova proračun je izveden na bazi metode Čeremuhina /78/. Osnovna pretpostavka sa kojom se ulazi u određivanje indeksa prelamanja tankih filmova u ovom slučaju je da je film naparen na podlogu koja ne apsorbuje, a čiji je indeks prelamanja poznat. Dalje se uvodi pojam "optičke debljine" kao:

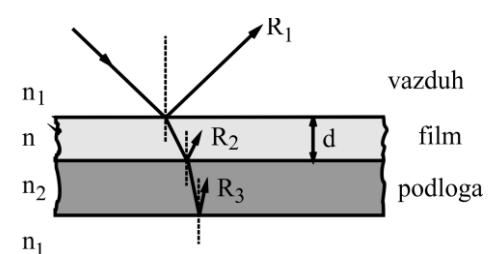
$$n d = \frac{1}{4(\tilde{\nu}_{m+1} - \tilde{\nu}_m)} \quad (5.1)$$

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

Očito je da se pomoću ove relacije može odrediti indeks prelamanja filma n ili debljina filma d . U praksi se debljina filma najčešće određuje nekom nezavisnom metodom, a na osnovu relacije (5.1) se računa indeks prelamanja.

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

Veličine koeficijenta refleksije sa graničnih površina vazduh-film, R_1 , i film-podloga, R_2 , povezane su sa indeksima prelamanja relacijama:



Slika 5.1. Refleksija na tankom filmu.

$$R_1 = \left(\frac{n - n_1}{n + n_1} \right)^2 \quad \text{i} \quad R_2 = \left(\frac{n - n_2}{n + n_2} \right)^2 \quad (5.2)$$

gde je n - indeks prelamanja tankog filma, $n_1 = 1$ - indeks prelamanja vazduha, n_2 - indeks prelamanja podloge na koju je nanet film i koji je poznata veličina (slika 5.1).

Treba napomenuti da se u proračunu koji sledi, formule (5.2) smatraju važećim čak i u uslovima relativno jake apsorpcije.

Vrednost transparencije "interferencionog filtra" u interferpcionom maksimumu T_{max} čine dve komponente:

$T_{max\ exp}$ - vrednost maksimuma transparencije dobijena iz eksperimentalne krive transparencije $T(\tilde{\nu})$;

T'_{max} - komponenta koja je posledica refleksije svetlosti pri izlasku iz preparata (film+podloga), odnosno na granici podloga - vazduh

Tako da je

$$T_{max} = T_{max\ exp} + T'_{max} \quad (5.3)$$

Analogno ovome za minimum interferencije je

$$T_{min} = T_{min\ exp} + T'_{min} \quad (5.4)$$

gde je $T_{min\ exp}$ - vrednost minimuma iz eksperimentalne krive $T(\tilde{\nu})$, a T'_{min} - dopunska komponenta usled refleksije na spoljnoj granici podloge.

Kontrastnost C interferpcionog filtra se definiše kao:

$$C = \frac{T_{max}}{T_{min}} = \left(\frac{1 + \sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}} \right)^2 \quad (5.5)$$

Vrednost komponenti T'_{max} i T'_{min} procenjuje se iz jednačina:

$$T'_{max} \cong R_3 T_{max\ exp} \quad (5.6)$$

$$T'_{min} \cong R_3 T_{min\ exp} \quad (5.7)$$

gde je $R_3 = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$ - koeficijent refleksije na granici podloga – vazduh.

Tako da se za indeks prelamanja tankog filma dobija:

$$n = n(\lambda) = 0.5 \left\{ (n_1 + n_2) \sqrt{C} \pm \sqrt{(n_1 + n_2)^2 C - 4n_1 n_2} \right\} \quad (5.8)$$

Od značaja je zapaziti da se sve optičke konstante filma nađene ovom metodom odnose na talasni broj (talasnu dužinu) koji je na sredini intervala ograničenog talasnim brojem m-tog maksimuma i sledećeg minimuma.

5.2. Pregled tehnika za karakterizaciju

Sve savremene metode za analizu materijala zasnovane su na interakciji čestičnog (I^+ , e^-) i elektromagnetskog ($h\nu$) zračenja sa površinom i analizi emitovanog zračenja sa uzorka. Razvijene tehnike omogućavaju da se:

- učine vidljivim male razlike površine,
- analizira fina struktura faze materijala i
- odredi hemijski sastav na maloj površini uzorka.

Za ispitivanje procesa koriste se snopovi sa dobro definisanim parametrima snopa: masa čestica (m), energija (E), upadni ugao (θ) i fluks čestica (ϕ). Verovatnoća da atom, elektron ili elektromagnetsko zračenje napusti površinu zavisi od karakteristika mete: strukture, hemijskog sastava, dometa u materijalu, eksicitacije elemenata itd.

Za karakterizaciju se koriste najviše procesi emisije sa uzorka i refleksije primarnog snopa sa površine.

Sve metode koje koriste energetske snopove za karakterizaciju materijala definisane su kao fizičke metode za karakterizaciju. Najčešće korištene metode za karakterizaciju materijala fizičkim metodama prikazane su u tabeli 5.1 /79/.

Tabela 5.1. Karakteristike metoda i tehnika za analizu materijala pomoću energetskih snopova.

Tehnika (modifikacija)	Upadni/emitovani snop	E_0 primarnog snopa	Elementi koji se detektuju	Minimalna detektovana količina
AES	e^-/e_s^-	1-10	$Z \geq 6$	0,1 at%
APS	$e^-/h\nu$	1,5	Svi	$10^{-3}-10^{-2}$
ESCA(XPS/XRS)	X-zračenje/ e^-	1-2	$Z \geq 6$	0,1 at%
EID	e^-/I^+	0,1-10	Određeni	$10^{-4}-1$
FIM	Električno polje/ I^+	-	Vatrostalni	-
ISS	I^+/I^+	1-50	$Z \geq 6$	0,1 at%
RBS	I^+/I^+	$500-10^4$	$Z \geq 6$	$10^{-5}-10^{-3}$
SIMS/(LIMS,SNNS)	e^-/e^-	1-5	Određeni brzinom raspršivanja	0,1 at%
SEM	e^-/e^-	10-50	-	-
STM/(AFM)	Električno polje/ e^-	-	-	-
TEM	e^-/e^-	100-150	-	Kristalna struktura

5.3. Metode za ispitivanje strukture tankih filmova

Mogućnosti i najkvalitetnijih optičkih mikroskopa su limitirane činjenicom da je red veličine korišćenog elektromagnetskog zračenja 10^2 nm. Moć razlaganja ne omogućuje da se zapažaju objekti značajnije manjih dimenzija, odnosno i sa uvećanjem od nekoliko hiljada puta efikasno se mogu posmatrati samo čestice veće od 1 μm . Korišćenjem ultraljubičastog zračenja i polarizacionom mikroskopijom mogu se samo donekle popraviti moć razlaganja i proširiti mogućnosti detektovanja nekih specifičnih karakteristika /80/.

Ukoliko se umesto vidljive svetlosti za analizu koriste snopovi brzih elektrona, značajno se proširuju mogućnosti za ispitivanja i objekata veoma malih dimenzija. Naime, elektroni koji se kreću u vakuumskim uslovima ubrzani električnim poljem napona - $U(V)$, imaju energiju eU . S obzirom da je odgovarajuća kinetička energija $p_e^2/2m_e$ (gde je p_e - impuls, a m_e - masa elektrona), važi relacija:

$$eU = \frac{p_e^2}{2m_e} \text{ odnosno } p_e = \sqrt{\frac{eU}{2m_e}} \quad (5.9)$$

Korespondirana talasna dužina, na osnovu de Brojeve relacije je $\lambda = h/p$, te se dobija

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{eU/2m_e}} \quad (5.10)$$

Ako se napon izrazi u kV i u prethodni izraz uvrste brojne vrednosti poznatih konstanti, za λ se konačno dobija:

$$\lambda = \frac{1.227}{\sqrt{U}} \text{ (nm)} \quad (5.11)$$

Uzimajući u obzir da se standardne vrednosti napona koje se koriste kreću do 100 kV, dobijaju se korespondirane talasne dužine koje su oko hiljadu puta manje od talasnih dužina vidljive svetlosti.

U zavisnosti od karakteristika ispitivanih objekata, kao osnovne različite varijante, javljaju se:

- *transparentni* elektronski mikroskop i
 - *refleksioni* elektronski mikroskop.

Najčešće se radi o istim osnovnim uređajima koji imaju mogućnosti da rade u dva odgovarajuća režima. Pored ove dve osnovne modifikacije, u posebnim slučajevima se koriste i sistemi sa mogućnostima analize zračenja emisije samog ispitivanog materijala, ili karakteristika specifičnih senki analiziranog objekta nakon interakcije sa snopom elektrona emitovanog iz tačkastog izvora.

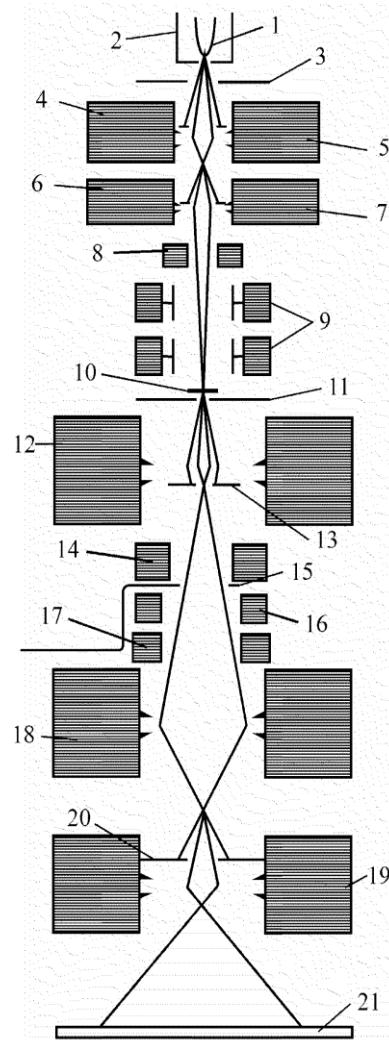
5.3.1. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) (*Transmission Electron Microscopy*) zasniva se na činjenici da snop elektrona prolazi kroz predmet koji je objekat ispitivanja i daje informacije o morfologiji ispitivanog uzorka (obliku, veličini i raspodeli strukturnih elemenata), detekciji defekata u strukturi materijala i hemijskom sastavu.

Na slici 5.2. prikazana je šema transmisionog elektronskog mikroskopa (TEM).

Kada je ispunjen uslov za dovoljnu transparenciju mete, TEM omogućuje neposredno posmatranje morfoloških karakteristika i procene veličine i raspodele čestica relevantnih za strukturu materijala sa moći razdvajanja do 2 nm. Analizom kontrasta slike ispitivanog uzorka mogu se analizirati faze u neuređenim sistemima i određivati orientacije kod kristalnih sistema.

Za transmisionu elektronsku analizu neophodni su izrazito tanki uzorci debljine reda veličine od 1 do 100 nm, a samo u izuzetnim slučajevima do 1000 nm. Prepariranje ovako tankih folija je veoma delikatan posao i bitno zavisi od transparentnih karakteristika ispitivanog materijala i energije upadnog snopa elektrona. Apsorpcija se povećava kod težih elemenata i granična debljina raste sa trećim korenom rednog broja elementa koji ulazi u sastav ispitivanog materijala.



Slika 5.2. Šematski prikaz elektronskog mikroskopa

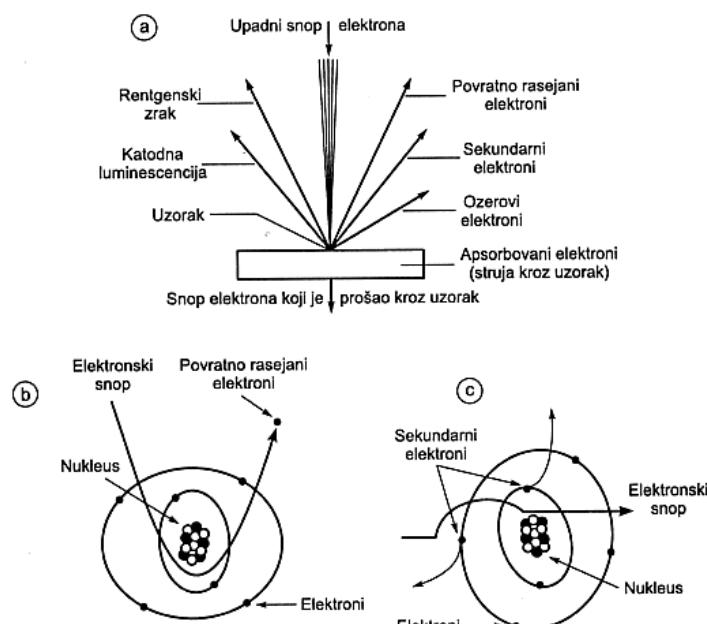
a): 1-katoda, 2-fokusirajuća elektroda, 3-anoda, 4,6-dijafragme kondenzora, 5-prvi i 7-drugi kondenzor, 8-stigmator drugog kondenzora, 9-prizme za podešavanje osvetljenja, 10-držać uzorka, 11-postolje uzorka, 12-objektivsko sočivo, 13-dijafragme, 14-stigmator objektiva, 15-selektivna dijafrakma, 16-mehanizam za podešavanje objektiva, 17-stigmator intermedijarnog sočiva 18, 19-glavno projektorsko sočivo, 20-dijafragma, 21-fluorescentni zaklon ili fotografiski film

5.3.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

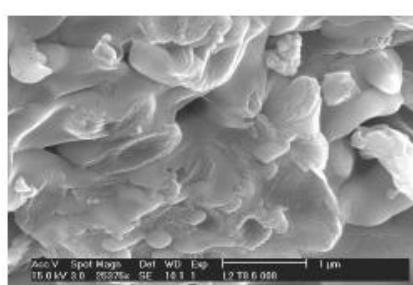
Skenirajuća elektronska mikroskojija (SEM) (*Scanning Electron Microscopy*) je elektronska analiza koja se standardno koristi za ispitivanje mikrostrukture kao i

samih površina uzorka, time što se skeniranjem analiziraju efekti vezani za refleksiju snopa elektrona (SEM). Obzirom da rade u refleksionom režimu, mogu se primenjivati u ispitivanju površina, za inicijalni snop elektrona, neprozirnih uzoraka.

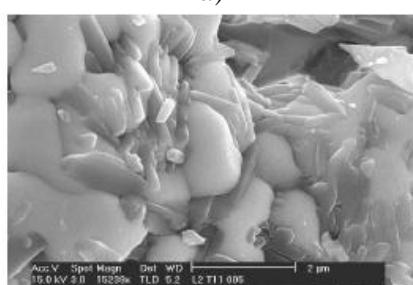
Kada se radi o pripremi uzorka za SEM ispitivanja postoje dva osnovna pristupa u zavisnosti od električne provodljivosti ispitivanog uzorka. Razlikuju se SEM metoda u užem smislu kod koje je potrebno da je uzorak provodnik i ESEM metoda (*Environmental Scanning Electron Microscopy*) koja omogućava ispitivanje uzorka koji nije provodnik. Preparacija uzorka za SEM metodu se izvodi na taj način što se iz uzorka odstrani sva eventualno prisutna voda ili rastvarač, da ne bi došlo do isparavanja u toku ispitivanja, a zatim nanošenja tankog sloja metala na uzorce koji po svojoj prirodi nisu provodni. Kod ESEM metode ovakva priprema nije potrebna /81/.



Slika 5.3. Oblici signala koji se dobijaju pri interakciji snopa elektrona i materijala



a)



b)

Slika 5.4. SEM uzorka $\text{La}_2\text{B}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}$ posle termičkog tretmana
a) na 860°C , b) na 1100°C

Interakcijom uzorka sa elektronskim snopom emituju se dve vrste signala: fotonski i elektronski. Na slici 5.3.a date su osnovne informacije o prirodi signala i vrsti informacije koje se prilikom SEM analize mogu dobiti /81/.

Od svih prikazanih signala prisutnih kod SEM metode najčešće se koriste povratno rasejani elektroni (slika 5.3.b), sekundarni elektroni (slika 5.3.c) i rentgenski zraci.

Po pravilu je ovde moć razdvajanja kod SEM metode manja nego kod transmisione metode i uglavnom nije ispod 15 nm, pri čemu su uvećanja do 10 000 puta.

Sa izuzetno tankim snopovima elektrona moguće je pobuđivati posmatrane površine uzorka na emisiju sekundarnih elektrona. Ovi tanki snopovi eksponiraju red

po red površine. Na ovaj način se skeniranjem može dobiti izuzetno kvalitetna finalna slika.

Treba ukazati da je moguće kombinovati principe karakteristične za SEM i TEM metode. Ovakav pristup se označava kao metoda tipa STEM, a informacija koja se dobija ima bolju moć razdvajanja u odnosu na SEM metodu. Moguće je analizirati energiju snopa elektrona nakon prolaska kroz uzorak, ili energiju snopa elektrona koji je skrenut u odnosu na upadni pravac.

Analizom pobuđenog karakterističnog X-zračenja, može se izvršiti elementarna analiza sastava (EMA) (*Electron Microprobe Analysis*) sa površine uzorka od samo hiljaditog dela jednog kvadratnog milimetra. Ova analiza najčešće prati primenu SEM metode i ima znatno nižu osetljivost za teže elemente, odnosno za elemente sa velikim rednim brojem.

Na slici 5.4.a prikazan je SEM snimak uzorka $\text{La}_2\text{B}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}$ posle termičkog tretmana na 860°C , a na slici 5.4.b posle termičkog tretmana na 1100°C /82/.

5.4. Metode za analizu hemijskog sastava

Fizičke metode za analizu sastava deponovanog materijala zasnovane su na interakciji upadnog snopa (elektrona, jona i elektromagnetskog zračenja) sa ispitivanim materijalom i analizi procesa refleksije i emisije uzorka.

Za analizu depozita najčešće se koriste različite varijante elektronske mikroprobe (EPMA) (*Electron Probe Microanalysis*), rendgenske spektroskopije (XPS) (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) i masene spektrometrije (SIMS) (*Secondary Ion Mass Spectroscopy*), dok se za raspodelu komponenata koriste Ože analiza (AES) (*Auger Electron Spectroscopy*) i Raderfordovo rasejanje (RBS) (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) /79/.

5.4.1. Metode analize korišćenjem elektronskog snopa

Elektronske metode za određivanje hemijskog sastava površina, tankih slojeva i prevlaka zasnivaju se na interakciji upadnog elektronskog snopa sa ispitivanim materijalom. Prilikom bombardovanja materijala elektronima odredene energije, elektroni mogu biti apsorbovani, reflektovani ili mogu da prođu kroz uzorak pri čemu može da dođe do emisije sekundarnih elektrona ili X-zračenja sa uzorka /79/.

5.4.1.1. Ože spektroskopija

Ože spektroskopija (AES) zasniva se na Ožeovom procesu. Pod dejstvom upadnog elektronskog snopa, na površini ispitivanog uzorka dolazi do Ožeovog procesa u kome učestvuju tri elektrona. Elektron iz upadnog elektronskog snopa izbacuje elektrona sa energijskog nivoa A atoma ispitivanog uzorka. Formirana šupljina se popunjava elektronom sa višeg energijskog nivoa B, dok se sa nivoa C, koji se nalazi iznad nivoa B, emituje Ože elektron. Energije Ože elektrona su karakteristične za svaki hemijski element u uzorku i njihovom energetskom analizom moguće je izvršiti identifikaciju hemijskih elemenata u datom uzorku. Pomoću Ože spektroskopije moguće je odrediti hemijski sastav površine do dubine od 0.5 nm do 5 nm. Uzorci debљi od 1 μm do nekoliko milimetara mogu da se ispitaju pomoću AES-a

uz dodatni uređaj za jonsko nagrizanje-istanjivanje materijala pomoću jonskog snopa. U toku AES analize mogu se odrediti svi hemijski elementi osim vodonika i helijuma, s obzirom da je za Ože spektroskopiju potrebno minimum tri elektrona u omotaču /79/.

5.4.1.2. Elektronska mikroproba

Ispitivanje materijala pomoću elektronske mikroprobe (EMP) sastoji se u bombardovanju uzorka upadnim elektronskim snopom i emisiji X-zračenja iz uzorka. Emitovani X-zraci imaju karakteristične energije za različite hemijske elemente, što omogućava određivanje hemijskog sastava ispitivanog uzorka. EMP je obično deo skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) kome je dodat X-detektor. Ova metoda se ne može smatrati površinskom metodom u pravom smislu, budući da se korišćenjem elektronskog snopa sa energijom od 20-50 keV emituju X-zraci i iz dubljih slojeva uzorka. Prava slika hemijskog sastava površine uzorka dobija se pomoću upadnog elektronskog snopa energije od 1 keV, ili ako se primeni metoda sa skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Određivanje hemijskih elemenata i njihove količine u ispitivanom uzorku vrši se upoređivanjem spektra X-zračenja uzorka sa spektrom X-zračenja standarda poznatog hemijskog sastava.

U zavisnosti od vrste detektora X-zračenja, EMP može da radi sa energetsko disperzivnim spektrometrom (EDS) (*Energy Dispersive Spectroscopy*) ili talasno disperzivnim spektrometrom (WDS) (*Wavelength Dispersive X-ray analysis*) /79/.

5.4.2. Metode analize korišćenjem jonskog snopa

Jonske metode za određivanje hemijskog sastava površina i tankih slojeva zasnivaju se na interakciji upadnog jonskog snopa sa ispitivanim uzorkom. Joni iz upadnog snopa mogu da se apsorbuju ili reflektuju sa uzorka, pri čemu dolazi do izbacivanja jona i atoma i do emisije elektrona, X-zračenja ili svetlosti iz uzorka.

5.4.2.1. Sekundarna jonska masena spektroskopija

Kod sekundarne jonske masene spektroskopije (SIMS) površina uzorka se bombarduje jonskim snopom energije od nekoliko keV-a. Pri tome se sa površine uzorka rasejavaju (izbacuju) atomi i joni mete. Emitovani joni materijala prolaze kroz analizator. Analizom odnosa mase i nanelektrisanja jona dobija se spektar hemijskih elemenata koji se vidi na monitoru SIMS uređaja.

SIMS metoda je poznata i pod nazivom jonska mikroproba ili jonski mikroskop. Pomoću SIMS metode moguće je odrediti hemijske elemente, izotope i jedinjenja datog materijala. Prečnik upadnog jonskog snopa je od 1 μm do 100 μm, dok je dubina prodiranja od 5 nm do 10 nm.

SIMS metoda se najčešće koristi za određivanje hemijskog sastava površine, tankih slojeva i prevlaka. Takođe se primenjuje i za dubinsku profilnu analizu implantiranih i difundovanih elemenata u tankim slojevima i prevlakama /79/.

5.4.2.2. Raderfordova spektroskopija

Raderfordova spektroskopija (RBS) pripada jonskim metodama za određivanje hemijskog sastava materijala. Zasniva se na bombardovanju uzorka jonima helijuma sa energijama od 1-3 MeV i merenju energija unazad rasejanih jona sa površina. Metoda je poznata i pod nazivom visokoenergetska jonska (unazad) rasejavajuća spektroskopija (HEIS) (*High Energy Ion Scattering*). RBS je kvantitativna metoda za koju nisu potrebni kalibracioni standardi /79/.

Pri RBS analizi materijala moguće je odrediti mase prisutnih hemijskih elemenata i njihovu dubinsku raspodelu (od 10 nm do nekoliko μm) u odnosu na površinu uzorka. U praksi se RBS koristi za određivanje teških elemenata u prevlaci koja se nalazi u osnovi od lakših elemenata.

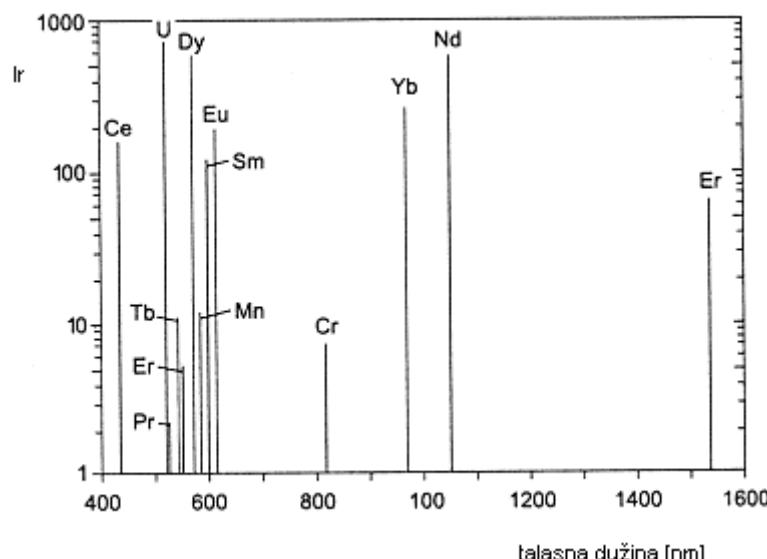
5.4.3. Metode analize pomoću X-zraka

Za određivanje hemijskog sastava tankih slojeva i prevlaka rentgenskim metodama kao upadni snop koriste se X-zraci. Upadni X-zraci se apsorbuju, reflektuju ili prolaze kroz uzorak, pri čemu dolazi do emisije elektrona i X-zračenja iz ispitivanog uzorka. Za određivanje hemijskog sastava uzorka ovom metodom, najčešće se koriste: X-fluorescencija i X-fotoelektronska spektroskopija.

5.4.3.1. X-fluorescencija

Neki prelazni elementi, kao što su Cu, Mn, Cr, V, Ti, u stanjima niske oksidacije, kao i neke retke zemlje i uranijum, uzrokuju jaku fluorescenciju u staklima /83/. Nekada se u spektru fluorescencije pojavljuje samo jedna emisiona linija (ili traka), a nekada se javlja više linija na različitim talasnim dužinama u vidljivom i infra-crvenom delu spektra. Intenzitet linija zavisi od sastava stakla, procesatopljenja i koncentracije aktivacionih jona.

Pod određenim uslovima, Ag, Au, Sn, Pb, Bi, As, Sb, Te, Pt, Rh i Ir takođe mogu uzrokovati pojavu fluorescencije u staklu. Još jedan izvor fluorescencije mogu biti obojeni centri. Intenzitet ove vrste fluorescencije je nizak i ne može se detektovati na dnevnom svetlu, već samo u mračnoj komori i pri upotrebi UV zračenja za ekscitaciju /84/.



Slika 5.5. Grafik talasnih dužina maksimuma fluorescencije za pojedine aktivacione jone u staklima

Na slici 5.5 /83/, prikazan je spektar maksimalne fluorescencije pojedinih elemenata. Budući da se fluorescentno zračenje javlja na karakterističnim talasnim dužinama za svaki element, ova pojava se može primeniti za analizu sastava stakala. Mehanizam fluorescencije je sledeći: kada primarni ekscitacioni izvor X-zraka iz rentgenske cevi ili radioaktivnog izvora udari u uzorak, X-zračenje može da bude apsorbovano od strane atoma ili rasejano na atomima materijala. Efekat pri kojem dolazi do apsorpcije X-zračenja od strane materijala i prenosa celokupne energije elektronima u materijalu, predstavlja poznati foto-efekat. Za vreme ovog procesa, ukoliko elektroni imaju dovoljnu energiju, oni bivaju izbačeni iz unutrašnjih energijskih nivoa i dolazi do formiranja vakancija, čije prisustvo predstavlja nestabilno stanje atoma. Atom prelazi u stabilno stanje prelaskom elektrona sa višeg energijskog nivoa atoma na niži, uz emisiju karakterističnog X-zračenja čija energija odgovara razlici energija elektrona na dva nivoa između kojih je izvršen prelaz. Emitovano zračenje u ovom procesu naziva se fluorescencija X-zračenja ili X-fluorescencija, a metoda ispitivanja detekcijom ove vrste zračenja X-fluorescentna spektroskopija (XRF) (*X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) ili X-fluorescentna analiza (XRFA) (*X-Ray Fluorescence Analysis*).

XRF je metod koji se široko koristi za određivanje udela elemenata u nekom materijalu, odnosno za određivanje ili kontrolu sastava uzorka. Budući da je ovaj metod nedestruktivan, veoma je koristan za ispitivanje najrazličitijih materijala. U zavisnosti od primene, XRF se može izvoditi upotrebom i drugih izvora primarne eksitacije, kao što su alfa čestice, protoni ili elektronski snopovi visokih energija. Ponekad, prilikom vraćanja atoma u stabilno stanje, umesto emisije karakterističnog X-zračenja dolazi do prenošenja eksitacione energije direktno na neki od spoljašnjih elektrona, koji biva izbačen iz atoma. Ovi izbačeni elektroni su već prethodno pomenuti. Ožeovi elektroni i odvijanje ovog preocesa, koji je konkurentan procesu fluorescencije X-zraka, ima veću verovatnoću odigravanja na atomima sa većim rednim brojem u Periodnom sistemu elemenata.

5.4.3.2. X-fotoelektronska spektroskopija

X-fotoelektronska spektroskopija (XPS) poznata je i pod nazivom elektronska spektroskopija za hemijsku analizu (ESCA) (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Metoda predstavlja visokoenergijsku verziju fotoelektričnog efekta. Princip XPS metode sastoji se u ionizaciji atoma ispitivanog materijala izbacivanjem elektrona sa unutrašnjih energetskih nivoa pomoću upadnog X-zračenja. Ako se umesto upadnog X-zračenja koriste fotoni malih energija (manjih od 50 eV) sa uzorka se izbacuju elektroni iz valentne zone atoma materijala. Efekat je osnova ultravioletne fotoelektronske spektroskopije. X-fotoelektronska spektroskopija predstavlja metodu za određivanje hemijsog sastava površine materijala. Fotoelektroni se emituju sa površinskih slojeva uzorka do dubine od 0.5 nm do 5 nm. Metodom može da se dobije informacija o vezama hemijskih elemenata u materijalu. To se postiže praćenjem promena oblika i izgleda linija u spektru elektrona koji potiču iz valentne zone atoma uzorka /85/.

6. KARAKTERIZACIJA TANKIH FILMOVA TIPO $Cu_x[As_2(Se_{0.5})_3]_{100-x}$

6.1. Uticaj supstrata na dobijene vrednosti optičkih parametara tankih filmova

Precizno određivanje optičkih parametara tankih filmova predstavlja ključni faktor za neke primene ovih formi. Jedna od danas najčešće korišćenih metoda za optičku karakterizaciju tankih filmova zasniva se na analizi envelopa spektara transparentcije ili refleksije, ili envelopa oba ova spektra umesto samih spektara /86, 87/. Ova metoda se pokazala kao vrlo korisna i nedestruktivan način za određivanje optičkih konstanti i debljine tankih dielektričnih filmova na debelim staklenim supstratima /88, 89, 90, 91, 92, 93, 94/. Ona polazi od prepostavke da je stakleni substrat idealno transparentan. U praksi se, međutim, pokazuje da neki od najčešće korišćenih staklenih substara za preparaciju tankih filmova, kao što su sinterovana silicijumska i najčešće korišćena boro-silikatna mikroskopska predmetna stakla, imaju značajne gubitke u oblasti optičkih spektara /95/.

U okviru istraživanja koja su prezentovana u ovoj magistarskoj tezi primjenjen je modifikovani, precizniji metod, za čiju je primenu algoritam u programskom paketu Mathematica5, razvio *Juan-Maria Gonzales-Leal* /95/. Ovaj pristup u obzir uzima i apsorpciju substrata.

Raniji radovi sa ovom problematikom /88, 89, 95/ su pokazali da ukoliko se pri određivanju optičkih parameara, kao i analitičkih izraza za dobijanje gornje i donje envelope optičkih transparentnih spektara kod tankih filmova zanemaruju gubici usled apsorpcije substrata, dobijaju se veće vrednosti indeksa prelamanja i manje vrednosti debljine filmova, u odnosu na one koje se dobijaju ako se apsorpcija substrata uzima u obzir. Pokazano je da je ova odstupanje veoma značajno ako je film uniforman, a manje značajno ako je u pitanju neuniformni film.

6.2. Analiza transparentnih i refleksionih spektara supstrata

Optička karakterizacija filmova koja se bazira na analizi envelopa transparentnih ili refleksionih spektara (ili oba) podrazumeva da je indeks prelamanja supstrata (n_s) poznat parametar i da je koeficijent ekstinkcije k_s jednak 0 /88 - 94/. Obično se smatra da je indeks prelamanja konstantna veličina (tipično 1,51) u celoj spektralnoj oblasti, ili se nezavisno određuje iz transmisionog ili refleksionog spektra supstrata koji se snima za snop koji normalno pada na ispitivani uzorak. Treba istaći da ovi pristupi nisu potpuno precizni ili bar nisu sasvim tačni svaku podlogu od standardnog stakla, ali su veoma korisni za primenu u praksi.

Osnovne postavke ovakve analize zasnovane su na sledećim elementima: za bilo koju talasnu dužinu upadnog zračenja, u spektralnom opsegu od ultraljubičaste (*ultraviolet-UV*) do bliske infra-crvene oblasti (*near infrared-NIR*), moguće je odrediti optičke konstante supstrata n_s i k_s , metrenjem transparentnog i refleksionog spektra. Kada je $n_s \ll k_s$, transparentacija supstrata T_{sm} sa savršeno ravnim i međusobno paralelnim površinama koji je ozračen monohromatskim zračenjem, data je sledećim izrazom /96/:

$$T_{sm} = \frac{(1-R_1)^2 x_s}{1+R_1^2 x_s^2 - 2R_1 x_s \cos \phi} \quad (6.1)$$

gde je:

$$x_s = \exp(-\alpha_s d_s) \text{ - optička apsorbanca} \quad (6.2)$$

$$\alpha_s = \frac{4\pi k_s}{\lambda} \quad \text{- apspcioni koeficijent} \quad (6.3)$$

d_s - debljina supstrata

$$\phi = \frac{4\pi n_s d_s}{\lambda_m} \quad \begin{aligned} &\text{- faza monohromatskog zračenja} \\ &\text{- talasna dužina monohromatskog zračenja} \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$R_1 = \frac{|1-n_s + ik_s|^2 / |1+n_s - ik_s|^2}{|1-n_s|^2 + k_s^2 / |1+n_s|^2 + k_s^2} = \frac{|1-n_s|^2 + k_s^2}{|1+n_s|^2 + k_s^2} \quad \begin{aligned} &\text{- Frenelov refleksioni faktor za površinu vazduh-supstrat} \\ &\text{-} \end{aligned} \quad (6.5)$$

Međutim, zračenje koje generiše spektrofotometar, a koji se koristi za dobijanje transparentnih i refleksionih spektara nije idealno monohromatsko, već ima neku raspodelu energije sa spektralnom poluširinom $\Delta\lambda$ (tipično 1nm) oko srednje vrednosti talasne dužine λ . Na osnovu jednačine (6.4), lako se može pokazati da je rastojanje između dva susedna maksimuma u transparentnom spektru supstrata:

$$\Delta\lambda_e = \frac{\lambda^2}{4n_s d_s} \quad (6.6)$$

Stoga, za tipičnu vrednost debljine supstrata $d_s \sim 1$ mm, sledi da je $\Delta\lambda_e < 1$ nm i $\Delta\lambda > \Delta\lambda_e$, što znači da spektrofotometar ne može da detektuje interferencione maksimume u spektru. Problem ove detekcije se matematički rešava integracijom T_{sm} po fazi ϕ i stoga je transparencija supstrata koju meri spektrofotometar zapravo:

$$T_s = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} T_{sm} d\phi = \frac{(1-R_1)^2 x_s}{1+R_1^2 x_s^2} \quad (6.7)$$

Slično, izmerena refleksija supstrata je:

$$R_s = \frac{R_1 + (1-2R_1)x_s^2}{1-R_1^2 x_s^2} \quad (6.8)$$

Prethodni izrazi za T_s i R_s važe i za supstrat čije površine nisu savršeno ravne, budući da bi se nesavršenosti površine matematički anulirale takođe integracijom po ϕ .

Iz jednačina (6.7) i (6.8) vidi se da je eksponencijalni faktor dominantan u smislu atenuacije i za transparenciju i za refleksiju i da je u slučaju slabo apsorbujućih supstrata, moguće zanemariti k_s u odnosu na n_s u Frenelovom refleksionom faktoru R_1 i zbog toga se u jednačinama (6.7) i (6.8) javlja samo faktor x_s . Treba napomenuti da je u slučaju tankih supstrata moguća pojava interferencijonih maksimuma na velikim vrednostima talasnih dužina, budući da je $\Delta\lambda \sim \Delta\lambda_e$, dok se pri

prelasku na veće talasne dužine ovaj efekat, kao i kod debljih supstrata, ne pojavljuje. Pojava interferencijalnih efekata u spektru bi značila da se jednačine (6.7) i (6.8) ne mogu primenjivati, ali se ovaj problem eksperimentalno može prevazići povećanjem $\Delta\lambda$, tako da detektor vrši usrednjavanje po široj spektralnoj oblasti i na taj način ne dolazi do pojave interferencijalnih pikova /95/.

Vrednost indeksa prelamanja n_s i optičke apsorpcije x_s se mogu, dakle, izračunati za svaku talasnu dužinu u celom spektralnom opsegu, rešavanjem sledećeg sistema jednačina:

$$T_s(\lambda) - T_s(\lambda, n_s, x_s) = 0 \quad (6.9)$$

$$R_s(\lambda) - R_s(\lambda, n_s, x_s) = 0 \quad (6.10)$$

gde su $T_s(\lambda)$ i $R_s(\lambda)$ merene vrednosti, a $T_s(\lambda, n_s, x_s)$ i $R_s(\lambda, n_s, x_s)$ su odgovarajući analitički izrazi.

Kao što je već bilo naglašeno, klasični pristup pretpostavlja da je supstrat idealno transparentan, tj. da je $x_s=1$. U tom slučaju, indeks prelamanja supstrata se može nezavisno dobiti iz transparentnog ili refleksionog spektra upotreboom sledećih jednačina /95/:

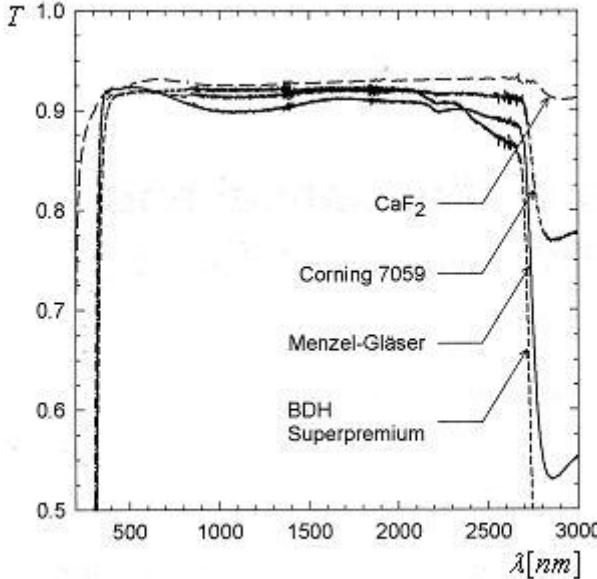
$$T_s = \frac{2n_s}{1 + n_s^2} \quad (6.11)$$

odnosno:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (6.12)$$

$$R_s = \frac{1 - n_s^2}{1 + n_s^2} \quad (6.13)$$

Iz prethodnih jednačina se vidi da bi trebalo da važi da je: $T_s + R_s = 1$, za svaku talasnu dužinu. Pokazuje se, međutim, da za veliki broj staklenih supstrata ovo nije slučaj, odnosno važi da je $T_s + R_s < 1$. Na slici 6.1 dati su transparentni spektri nekoliko najčešće upotrebljavanih supstrata od stakla /95/.



Slika 6.1. Transparentni spektri nekoliko najčešće upotrebljavnih staklenih supstrata

Takođe je vrlo čest slučaj da, za razliku od refleksije, transparencija supstrata nije konstantna u celoj spektralnoj oblasti ispitivanja, što je posledica činjenice da supstrat nije idealno transparentan i da zračenje tripi značajnu atenuaciju.

Vrednosti indeksa prelamanja supstrata dobijene na osnovu klasičnog pristupa koje se izračunavaju iz spektara su različite i to po pravilu veće od vrednosti koje se dobijaju ukoliko se efekti apsorpcije uzimaju u obzir.

Pristup koji daje preciznije rezultate optičkih i geometrijskih parametara tankih filmova na staklenim supstratima, a koji je primenjivan i pri obradi rezulatata eksperimenata u okviru ove magistarske teze, zasniva se na sledećim prepostavkama:

- tanki, homogeni sloj deponovan je na debeli, slabo apsorbujući supstrat i ovaj sistem se nalazi u vazduhu;
- zračenja, čija je srednja talasna dužine λ i spektralna poluširina $\Delta\lambda$ pada normalno na uzorak;
- interferencija zbog refleksije između slojeva uzorka se javlja u tankom filmu ($\Delta\lambda \ll \lambda^2/(2nd)$) i zanemarljiva je u supstratu ($\Delta\lambda \ll \lambda^2/(2n_s d_s)$). Oznake n i d odnose se na indeks prelamanja i debljinu filma, respektivno;
- indeks prelamanja filma je veći od indeksa prelamanja supstrata, tj. $n > n_s$;
- i film i supstrat su slabo apsorbujući u okviru ispitivane spektralne oblasti, tj. $n^2 > n_s^2 \ll k^2$ i $n_s^2 \ll k_s^2$, gde je k ekstinkcioni koeficijent filma.
-

Pokazano je /90/ da kada su prethodne prepostavka zadovoljene i kada je debljina filma uniformna, transparencija ovakvog dvoslojnog optičkog sistema može se izraziti kao:

$$T(x, n, x, d, n_s, x_s) = \frac{A}{B} \quad (6.14)$$

gde je:

$$A = (1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3) \vec{x} \cdot \vec{x}_s$$

$$B = 1 + R_1 R_2 x^2 - R_1 R_3 x^2 x_s^2 - R_2 R_3 x_s^2 + 2 r_1 r_2 (1 - R_3 x_s^2) \vec{x} \cos \varphi$$

$$\begin{aligned}
 R_1 &= r_1^2; & R_2 &= r_2^2; & R_3 &= r_3^2 \\
 r_1 &= \frac{1-n}{1+n}; & r_2 &= \frac{n-n_s}{n+n_s}; & r_3 &= \frac{n_s-1}{n_s+1} \\
 \alpha &= \frac{4\pi k}{\lambda}; & x &= \exp(-\alpha d) \\
 \alpha_s &= \frac{4\pi k_s}{\lambda}; & x_s &= \exp(-\alpha_s d_s) \\
 \varphi &= \frac{4\pi n d}{\lambda}
 \end{aligned}$$

Matematički izrazi za gornju i donju envelopu se dobijaju jednostavno, zamenom $\cos(\phi)=\pm 1$ u jednačinu (6.14), tj.:

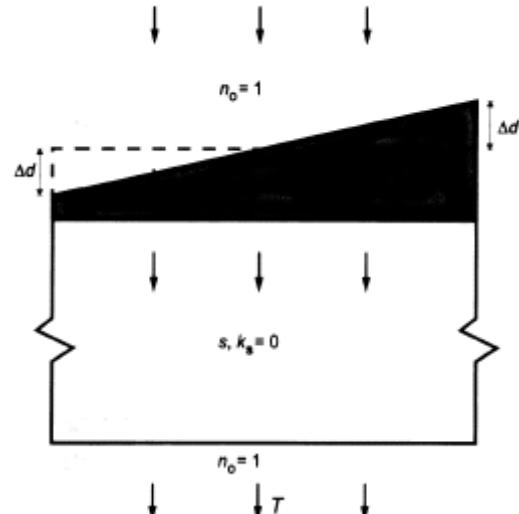
$$T_{\pm} = \frac{A}{B_{\pm}} \quad (6.15)$$

gde je B_{\pm} pomoćna promenljiva:

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

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

U praksi je vrlo čest slučaj da film nije uniforman, već da njegova debljina linearno varira po površini, odnosno debljina varira u intervalu $(\bar{d}-\Delta d, \bar{d}+\Delta d)$ po površini koja će biti eksponirana. Slučaj ovakvog filma prikazan je na slici 6.2 /37/. U ovom slučaju, debljina filma se karakteriše srednjom debljinom filma \bar{d} i parametrom varijacije debljine Δd . Transparencija se mora meriti tako da je ista oblast osvetljena za sve talasne dužine na kojima se vrše merenja. Važno je napomenuti da ovakva formulacija važi i u slučaju nekih nepravilnosti po površini fima, a koje se periodično ponavljaju /89/. Stoga, analitički izraz za transparenciju ovakvog sistema se dobija integracijom jednačine (6.14) po d . Međutim ovu integraciju nije jednostavno izvesti, budući da x zavisi od d . Prihvatljiva aproksimacija jeste da je x jednako svojoj prosečnoj vrednosti u oblasti u kojoj se vrši integracija po d , odnosno u oblasti $(\bar{d}-\Delta d, \bar{d}+\Delta d)$.



Slika 6.2. Sistem tankog filma sa linearnom varijacijom debljine na transparentnom supstratu

Ova aproksimacija je opravdana ukoliko važi da je $\Delta d \ll \bar{d}$. Optička apsorpcija se tada može izraziti kao $x = \exp(-\alpha \bar{d})$ i integracijom jednačine (6.14) po d (ili po φ , što je ekvivalentno), dobija se:

$$T_{\Delta d} \approx \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} T d\varphi \quad (6.16)$$

gde su granice integracije:

$$\varphi_1 = \frac{4\pi n(\bar{d} - \Delta d)}{\lambda} \quad \text{i} \quad \varphi_2 = \frac{4\pi n(\bar{d} + \Delta d)}{\lambda}$$

Analitički izraz za transparenciju postaje:

$$T_{\Delta}(\lambda, n, x, \bar{d}, \Delta d, n_s, x_s) = \frac{1}{2\Theta} \frac{A}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \times \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{C+D}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \tan \frac{\varphi_2}{2} \right] - \tan^{-1} \left[\frac{C+D}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \tan \frac{\varphi_1}{2} \right] \right\} \quad (6.17)$$

gde je:

$$\begin{aligned} C &= 1 + R_1 R_2 x^2 - R_1 R_3 x^2 x_s^2 + R_1 R_2 R_3 x_s^2 \\ D &= -2r_1 r_2 (1 - R_3 x_s^2) x \\ \Theta &= \frac{2\pi n_s \Delta d}{\lambda} \end{aligned}$$

Zbog prisustva funkcija \tan^{-1} prethodna jednačina ima diskontinuitet oko minimuma u transmisionom spektru. Ovi diskontinuiteti se mogu izbeći pri izračunavanju envelopa transparentnih spektara, a koje predstavljaju osnovu za ovaj metod karakterizacije. Budući da se tangentne tačke λ_{\tan} između transmisionog spektra i njegovih envelopa odnose prema relaciji:

$$2n\bar{d} = m\lambda_{\tan} \quad (6.18)$$

gde je m ceo broj za λ_{\tan} u tačkama gornje envelope transmisionog spektra, tj $T_{\Delta+}$, a polu-ceo broj za λ_{\tan} u tačkama donje envelope transmisionog spektra, tj $T_{\Delta-}/88/$, sledeći analitički izrazi se dobijaju za gornju i donju envelopu:

$$T_{\Delta\pm}(\lambda, n, x, \Delta d, n_s, x_s) = \frac{1}{\Theta} \frac{A}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \times \left\{ \tan^{-1} \left[\frac{C \pm D}{(C^2 - D^2)^{1/2}} \tan \Theta \right] \right\} \quad (6.19)$$

Jednačine (6.15) i (6.19) su primarni izrazi za optičku i geometrijsku karakterizaciju tankih uniformnih i neuniformnih filmova na slabo apsorbujućim supstratima. Oba sistema jednačina se mogu napisati u implicitnoj formi:

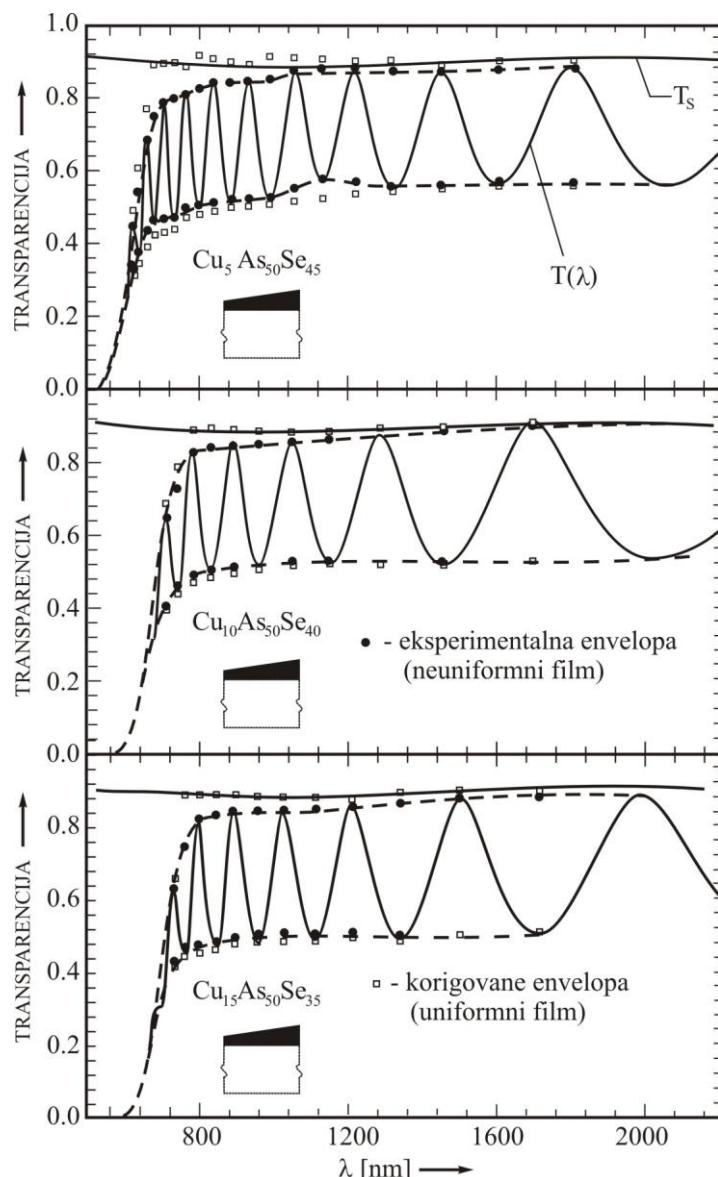
$$\begin{aligned} T_+(\lambda) - T_+(\lambda, n, x) &= 0 \\ T_-(\lambda) - T_-(\lambda, n, x) &= 0 \quad \text{za uniformne filmove} \end{aligned} \quad (6.20)$$

$$\begin{aligned} T_{\Delta+}(\lambda) - T_{\Delta+}(\lambda, n, x, \Delta d) &= 0 \\ T_{\Delta-}(\lambda) - T_{\Delta-}(\lambda, n, x, \Delta d) &= 0 \quad \text{za neuniformne filmove} \end{aligned} \quad (6.21)$$

Sistem jednačina (6.20) se može rešiti analitički po n i x , za svaku talasnu dužinu, u spektralnoj oblasti u kojoj je absorpcija 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 /95/.

Ipak, sistem jednačina (6.21) ne može se rešiti 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 $x=1$ /97/. Takođe je bitno istaći da je u slučaju neuniformnih dielektričnih filmova oblast važenja jednačina (6.21) $0 < \Delta d < \lambda/4n$. 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 $\Delta d \geq \lambda/4n$, envelope imaju presek i zbog toga je $T_{\Delta+} \leq T_{\Delta-}$ /91/.

Efekat varijacije debljine filma, na tipičnom transparentnom spektru, dat je na slici 6.3. /37/.



Slika 6.3. Transparentni spektar tankog filma oblika kline metalno halkogenidnog stakla $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$, nataloženog na transparentni supstrat. T_s je transparencija samog supstrata.

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.

6.3. Preparacija uzorka

Tanki halokogenidni amorfni filmovi tipa $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0$ at%, 0.5 at% i 1 at% dobijeni su metodom termičkog naparavnenja u vakuumu na staklene supstrate različitih debljin 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 dijagrami dati su u ranijim

radovima /98, 99, 100/. Balk uzorci su sprašeni i termičkim naparavanjem pod pritiskom od 10^{-5} Torr-a preparirani su uzorci u formi tankih filmova. Supstrati od stakla su hlađeni tečnim azotom u toku naparavanja tankih filmova da bi se izbegla pojava kristalnih centara u naparenim filmovima /101/. Temperatura supstrata je kontrolisana pomoću kalibriranog PT100 senzora.

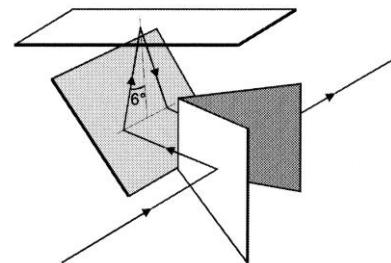
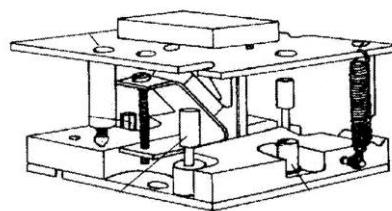
6.4. Snimanje spektara transparencije i refleksije

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 spectrophotometer, model Lambda-19*, sa dvostrukim snopom (slika 6.4).



Slika 6.4. Izgled UV/VIS/NIR Perekin-Elmer spektrofotometra, model Lambda-19

Snimljeni su spektri u oblasti od 400 nm do 2500 nm, sa podešenom širinom spektrofotometarskog slita na 1 nm. Refleksioni spektri su snimljeni upotreboru dodatnih delova navedene opreme za snimanje refleksionih spektara (Slika 6.5).



Slika 6.5. Držać uzorka i idealno ravna ogledala, koji se koriste kao dodatak opremi za snimanje refleksionih spektara u UV/VIS/NIR Perekin-Elmer spectrophotometru, model Lambda-19

Merenja su izvršena za tanke filmove navedenog sastava, sa različitim udelom bakra, različitih debljina slojeva, kao i za dve različite debljine supstrata. Iz dobijenih rezultata izvršen se proračun debljina, indeksa prelamanja, širine optički zabranjene zone kao i stepena kristaličnosti ispitivanih tankih filmova. Takođe je ispitana uticaj debljine supstrata na ukupne apsorpcione efekte.

Prvi i krucijalni korak primene metode za određivanje optičkih i geometrijskih parametara, zasnovane na envelopama transparentnih spektara, podrazumeva crtanje envelopa. Različiti pristupi, koji obično podrazumevaju komplikovane algoritme, koriste se u tu svrhu /93, 102, 103/. Metoda koju je predložio Mek Klejm /103/ 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 Swanpoel /88, 89/ 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:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (6.23)$$

gde je T_s - vrednost transparencije supstrata u tangentnim tačkama.

Zatim se određuje parametar N :

$$N = 2n_s \frac{T_{M0} - T_{m0}}{T_{M0} T_{m0}} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (6.24)$$

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:

$$n_0 = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad (6.25)$$

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

$$d_0 = \frac{\lambda_{tan1} \lambda_{tan2}}{2(n_{02} \lambda_{tan1} - n_{01} \lambda_{tan2})} \quad (6.26)$$

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:

$$m_0 = \frac{2n_0 \bar{d}_0}{\lambda_{tan}} \quad (6.27)$$

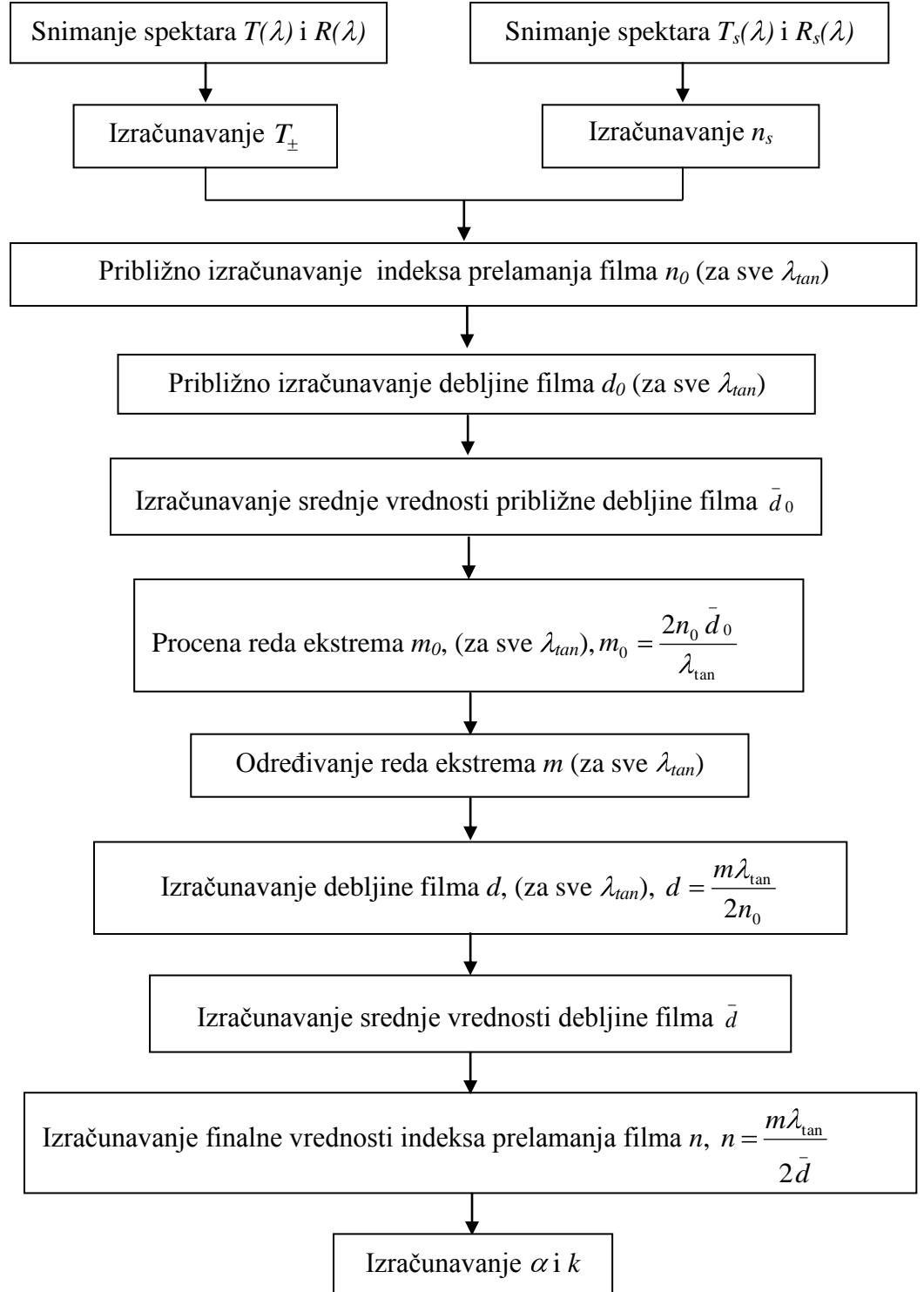
Nakon toga se vrši izračunavanje debljine filma d , (za sve λ_{tan}) na osnovu relacije:

$$d = \frac{m \lambda_{tan}}{2n_0} \quad (6.28)$$

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

$$n = \frac{m\lambda_{tan}}{2\bar{d}} \quad (6.29)$$

Blok dijagram algoritma koji je primenjivan za izračunavanje debljine i debljine uniformnih tankih filmova iz optičkih transparentnih i refleksionih spektara, dat je na slici 6.6 /37/.



Slika 6.6. Blok dijagram algoritma za izračunavanje debljine i indeksa prelamanja uniformnog tankog filma iz optičkih transparentnih i refleksionih spektara

6.5. Analiza uzorka skenirajućim elektronskim mikroskopom – SEM

Uzimajući u obzir opšte poznate probleme dobijanja filmova istog sastava kao i odgovarajućih balk uzoraka iz kojih se vrši naparavene tankih filmova, izvršena su i merenja skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM). Pomoću ove metode urađeno je skeniranje površine supstrata radi provere homogenosti sastava uzorka kao i provera uniformnosti debljine. Analiza homogenosti uzorka kao i kvantitativna analiza ispitivanih uzorka u ovom radu, urađena je korišćenjem SEM analize izvršene na uređaju Quanta 200, proizvođača FEI, a koji radi na principu tzv. EDAX tehnike.

Quanta 200 je skenirajući elektronski mikroskop koji radi u uslovima visokog vakuma. Ovaj uređaj omogućava snimanje uzorka i dobijanje podataka bez ikakve prvobitne preparacije, a da se time ni na koji način ne smanjuje rezolucija eksperimentalne opreme (slika 6.7).

Kontrolisani uslovi koje može da obezbedi uređaj Quanta 200 podrazumevaju različite pritiske i temperature na kojima se vrši snimanje.



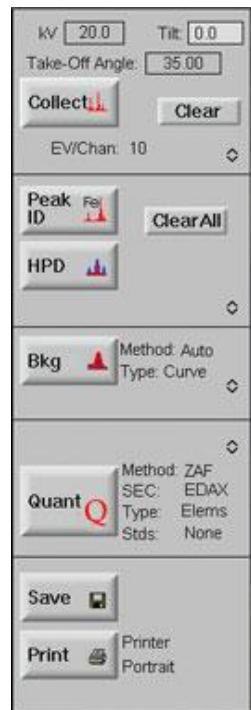
Slika 6.7. Izgled Quanta 200 SEM-a

Za kontrolu uslova rada, kao i za automatsku obradu signala iz Qaunta 200 korišćen je softver »Genezis Spectrum«. Na kontrolnom meniju, (u okviru ovog softvera za njega se koristi naziv COPilot) koji je dat na slici 6.8., a na ekranu računara se pojavljuje u desnom uglu, nalaze se komande za podešavanje radnog napona, komande za početak snimanja spektra, identifikaciju pikova, odabir elemenata čiji će položaji

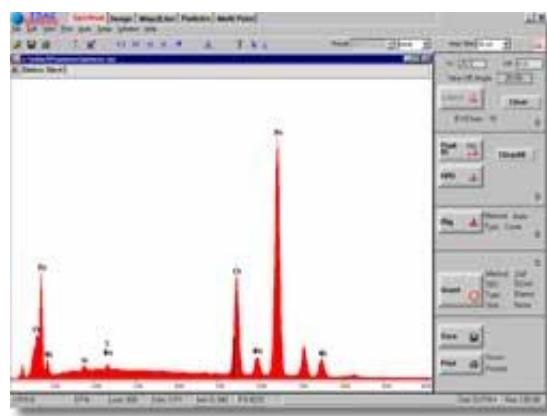
pikova biti unapred označeni radi lakšeg uočavanja očekivanih elemenata, eliminaciju šuma i sl. Na slici 6.9 dat je tipičan izgled ekrana pri kvalitativnoj analizi korišćenjem „Genesis Spectrum“ softvera za obradu podataka skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

Komande koje su izdvojene na ovom meniju odabrane su kao one koje se najčešće koriste.

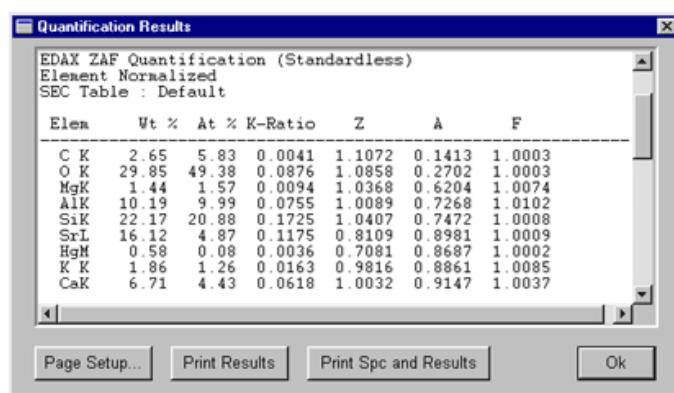
»Genesis Spectrum« omogućava i kvantitativnu analizu dobijenog spektra, odnosno proračun masenog i atomskog udela identifikovanih komponenata u spektru ispitivanog uzorka. Na slici 6.10 dat je tipičan izgled ekrana u okviru „Genesis Spectrum“ softvera pri kvantitativnoj analizi.



Slika 6.8. Izgled kontrolnog menija, tzv. COPilot-a, „Genesis Spectrum“ softvera



Slika 6.9. Tipičan izgled ekrana pri kvalitativnoj analizi korišćenjem „Genesis Spectrum“ softvera za obradu podataka skenirajućeg elektronskog mikroskopa



Slika 6.10. Kvantifikovanje rezultata SEM analize

Pomoću ovog softvera izvršena je kvalitativna analiza sastava ispitivanog sistema film+supstrat, kao i kvantitativna procena istog.

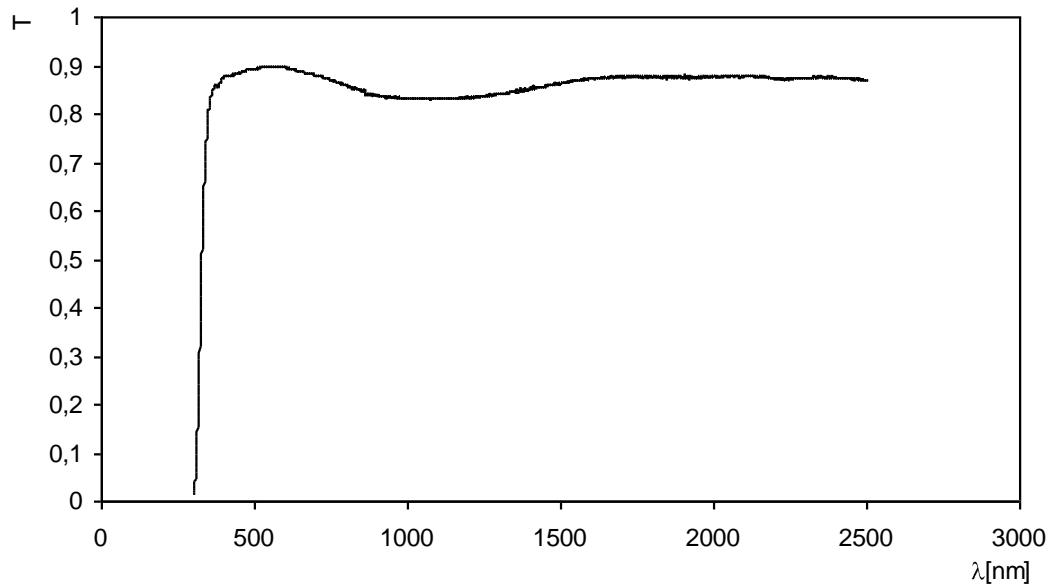
6.6. Snimanje fluorescencije X-zraka

U cilju kontrole sastava filmova izvršeno je snimanje spektara fluorescencije X-zraka. Eksperimenti su urađeni na Bruker difraktometru, model S4 Pioneer, za seriju filmova prepariranih na debelim supstratima.

6.7. Spektri transparencije i refleksije

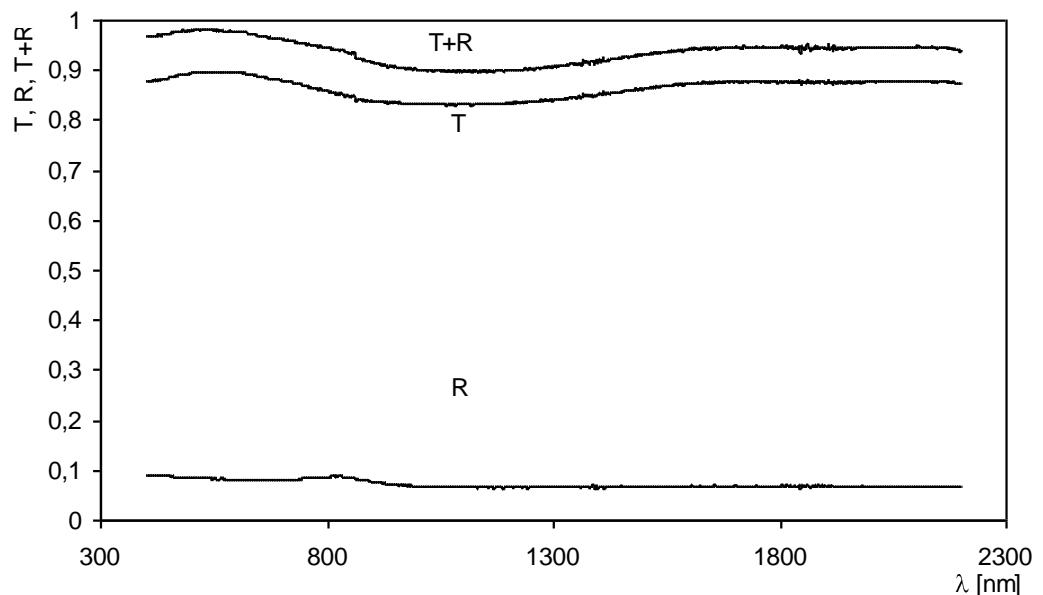
6.7.1. Supstrati

Supstrati na koje su napareni ispitivani filmovi su standardna predmetna i pokrovna stakla, debljine $d_1=1,05\text{ mm}$ i $d_2=0,14\text{ mm}$, respektivno. Na slikama 6.7.1 i 6.7.3 prikazani su transparentni spektri debelog i tankog supstrata, a na slikama 6.7.2 i 6.7.4 refleksioni spektri i zbir $T_s(\lambda) + R_s(\lambda)$ za debeli i tanki supstrat, respektivno.



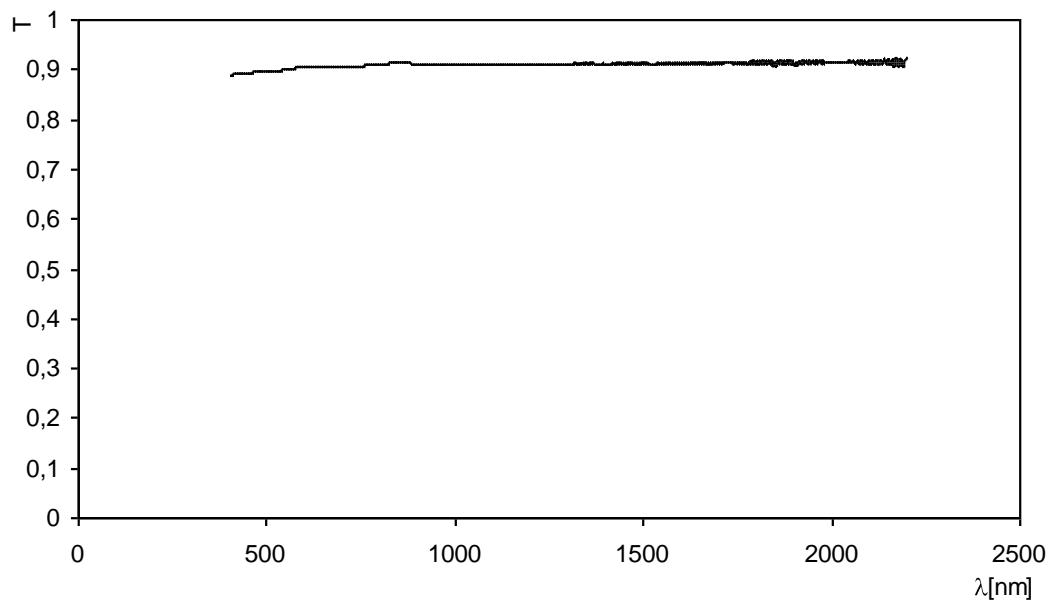
Slika 6.7.1. Transparencija debelog supstrata

Zapaža se da kriva $T_s(\lambda) + R_s(\lambda)$ za debeli supstrat jasno pokazuje značajnu apsorpciju u ispitivanoj spektralnoj oblasti, odnosno može se uočiti da je $T_s(\lambda)+R_s(\lambda)<1$ posebno u intervalu 900 – 1400 nm. Ovo je posledica činjenice da transparencija debelog supstrata, za razliku od refleksije, nije konstantna u ispitivanom regionu elektromagnetskog zračenja.

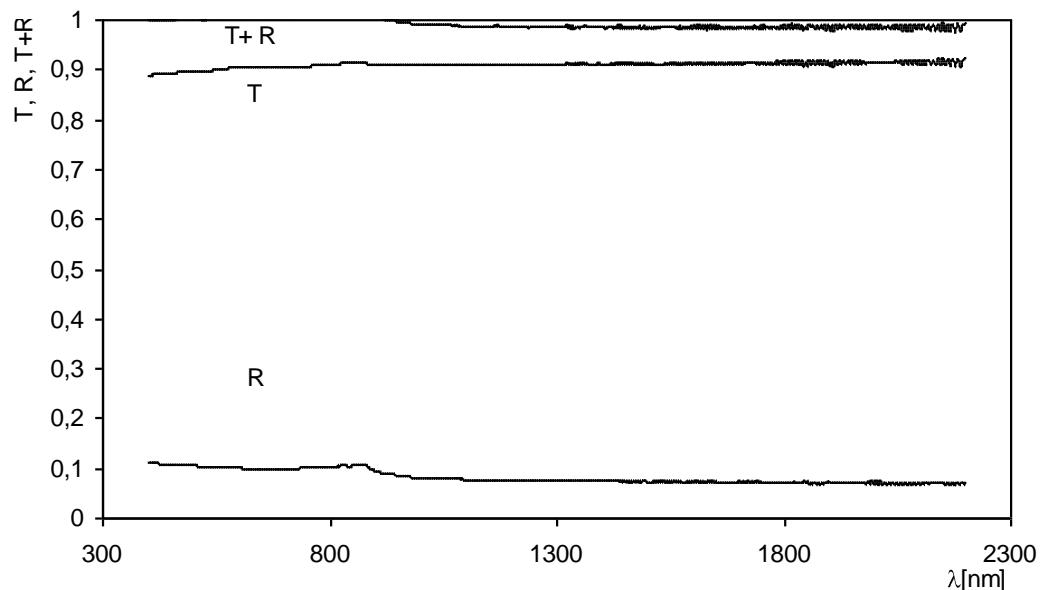


6.7.2. Transparencija, refleksija i zbir transparencije i refleksije debelog supstrata

U slučaju tankog supstrata transparencija je veća u odnosu na debeli supstrat i ima konstantnu vrednost na svim ispitivanim talasnim dužinama. Kriva $T_s(\lambda) + R_s(\lambda)$ za tanki supstrat ukazuje da je apsorpcija zanemarljiva, odnosno da je $T_s(\lambda) + R_s(\lambda) \approx 1$.



Slika 6.7.3. Transparencija tankog supstrata



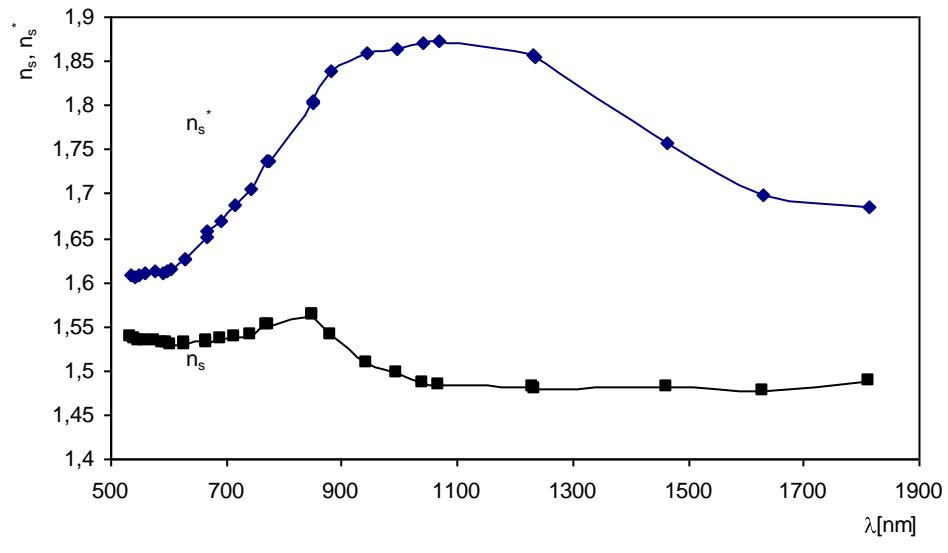
6.7.4. Transparencija, refleksija i zbir transparencije i refleksije tankog supstrata

Imajući u vidu ovakve spekture transparencije supstrata može se očekivati da će u slučaju uzoraka tankih filmova naparenih na debeli supstrat, doći do značajnijih odstupanja u vrednostima za indeks prelamanja samog supstrata, kao i vrednostima indeksa prelamanja tankih filmova i njihovih debljina, dobijenih na osnovu postupka koji uzima u obzir apsorpciju supstrata i postupka koji je zanemaruje. Očekivano ponašanje jeste da su vrednosti indeksa prelamanja filmova veće, a vrednosti debljina filmova manje u slučaju primene metode koja je klasična, odnosno one koja ne uzima u obzir apsorpciju supstrata, u poređenju sa vrednostima dobijenim modifikovanom metodom, tj. metodom u kojoj se apsorpcija supstrata uzima u obzir /95/. Kao što će biti pokazano, ovakvo ponašanje je uočeno i u slučaju ispitivanih uzoraka u okviru ove magistarske teze.

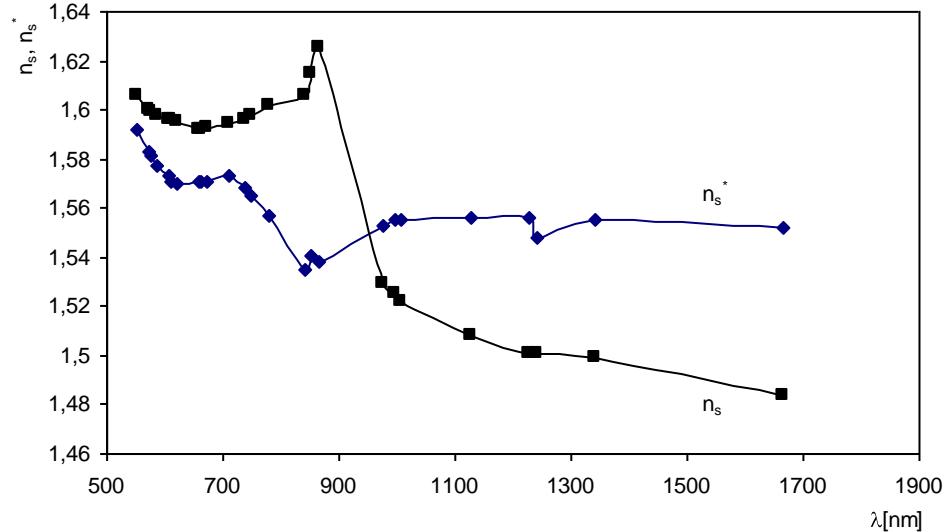
Kada je u pitanju tanki supstrat, njegov spektar ukazuje na zanemarljivu apsorpciju na celom ispitivanom intervalu talasnih dužina, što implicira da će razlike između optičkih parametara ispitivanih filmova dobijenih na osnovu dve primenjivane metode za kalkulaciju biti zanemarljive, što će kod ispitivane serije tankih amorfnih filmova i biti slučaj.

Disperzija indeksa prelamanja debelog i tankog supstrata, za oba pristupa, data je na slici 6.7.5.

Može se oučiti da u slučaju debelog supstrata vrednost indeksa prelamanja ima veće vrednosti na celom ispitivanom intervalu talasnih dužina u slučaju klasičnog u odnosu na modifikovani pristup. Kod oba supstrata indeks prelamanja ima različitu zavisnost od talasne dužine za dve primenjene metode.



a)



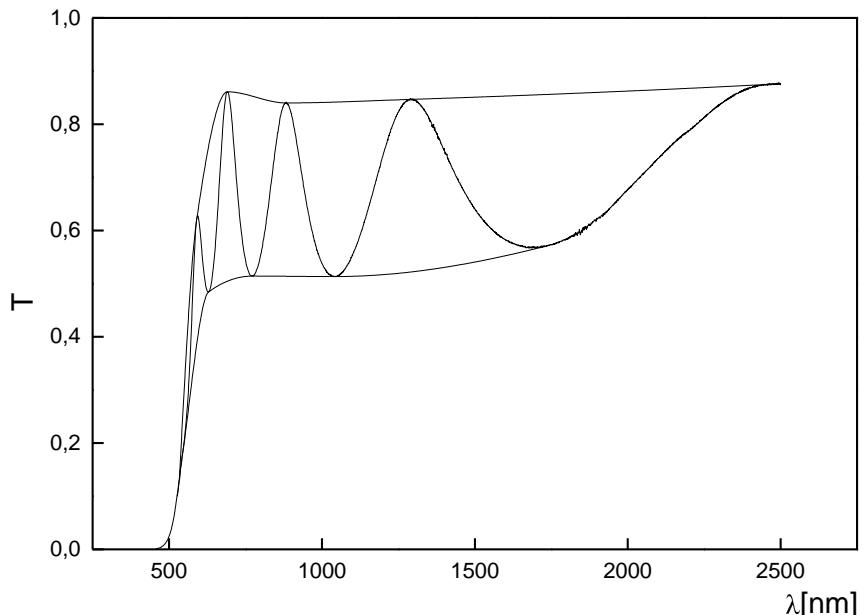
b)

Slika 6.7.5. Disperzija indeksa prelamanja, izračunatog klasičnim (n_s^*) i modifikovanim pristupom (n_s) na osnovu transparentnog spektra a) debelog supstrata b) tankog supstrata

6.7.2. Tanki filmovi tipa $Cu_x[As_2(Se_{0.5})_3]_{100-x}$ na debelom supstratu

a) Halkogenidni film bez bakra ($x=0$ at% Cu)

Disperzija transparencije u intervalu od 400 do 2500 nm dobijena u eksperimentalnoj postavci upadnog snopa normalnog na tanki film koji je kondenzovan na debelom supstratu od polaznog stakla bez bakra u sastavu, kao i odgovarajuće envelope, prikazan je na slici 6.7.6.



Slika 6.7.6. Transparentni spektar uniformnog filma tipa $Cu_x[As_2(Se_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0$ at% Cu, prepariran na debelom supstratu i odgovarajuće envelope

Budući da su envelope međusobno paralelne, može se zaključiti da je reč o filmu uniformne debljine. Naime, da je film neuniformne debljine, envelope bi imale karakterističan oblik klina /95/. Blago zakriviljenje na obe envelope u okolini talasne dužine od 1000 nm prikazanog spektra nisu posledica neuniformne debljine, već posledica uticaja supstrata, što se i moglo očekivati s obzirom na izgled spektra prikazanog na slici 6.7.1.

U tabeli 6.7.1 date su vrednosti indeksa prelamanja supstrata, indeksa prelamanja tankog filma i debljina filma, koje su određene na bazi eksperimentalnih rezultata transparencije upotrebot konvencionalnih izraza za envelope kada se zanemaruje apsorpcija supstrata /88, 89/. U tabeli 6.7.2 dati su i analogni rezultati dobijeni modifikovanom metodom, koja uzima u obzir apsorpciju supstrata.

Tabela 6.7.1. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s^), indeksa prelamanja tankog filma (n^*) i debljine tankog filma (d^*) za uniformni film sa $x=0$ at%, prepariran na debelom supstratu (klasičan pristup)*

T_{Max}	T_{Min}	T_s	n_s^*	λ_{\tan} [nm]	N	n_0	d_0 [nm]	m	$d^* \text{ [nm]}$	n^*
0,8403	0,5220	0,8403	1,835	1292	4,847	3,055	-	-	-	-
0,8416	0,5133	0,8318	1,870	1041	5,089	3,134	-	-	-	-
0,8401	0,5139	0,8392	1,840	882	4,972	3,097	436	3	427	2,867
0,8529	0,5142	0,8646	1,738	772	4,694	3,009	564	3,5	449	2,928
0,861	0,5047	0,8818	1,669	691	4,629	2,991	612	4	462	2,995
0,7577	0,4842	0,8924	1,626	629	4,247	2,858	773	4,5	495	3,067
0,6191	0,3840	0,8965	1,610	590	4,979	3,113	528	5	474	3,197
0,2222	0,1706	0,8973	1,606	542	4,847	3,055	-	-	-	-
0,1355	0,1383	0,8968	1,608	534	5,089	3,134	-	-	-	-
Srednja vrednost							582		461	

Tabela 6.7.2. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=0$ at%, prepariran na debelom supstratu (modifikovan pristup)

λ_{\tan} [nm]	n_s^*	n_s	x_s	T_{Max}	T_{Min}	n_0	m	n^*	n	d^* [nm]	d [nm]
1292	1,835	1,480	0,9060	0,8403	0,522	2,594	2	-	2,605	-	498
1041	1,869	1,487	0,8983	0,8416	0,5133	2,630	2,5	-	2,623	-	495
882	1,840	1,541	0,9193	0,8401	0,5139	2,702	3	2,867	2,667	427	490
772	1,738	1,552	0,9496	0,8529	0,5142	2,761	3,5	2,928	2,724	449	489
691	1,669	1,535	0,9640	0,861	0,5047	2,809	4	2,995	2,786	462	492
629	1,626	1,531	0,9746	0,7577	0,4842	2,733	4,5	3,067	2,853	495	518
590	1,610	1,532	0,9793	0,6191	0,384	2,998	5	3,197	2,974	474	492
542	1,606	1,535	0,9811	0,2222	0,1706	3,367	5,5	-	3,005	-	-
534	1,608	1,538	0,9813	0,1355	0,1383	1,240	6	-	3,230	-	-

Oznake u tabelama:

λ_{\tan} - talasna dužina tangentnih tačaka

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

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

T_s - vrednost transparencije supstrata u tangentnim tačkama

n_s - indeks prelamanja supstrata

x_s - apsorbanca supstrata u tačkama λ_{\tan}

N - parametar: $N = 2n_s \frac{T_{M0} - T_{m0}}{T_{M0}T_{m0}} + \frac{n_s^2 + 1}{2}$

n_0 - procenjena vrednost indeksa prelamanja

d_0 - procenjena vrednost debljine filma

m_0 - procenjena vrednost reda ekstrema

m - red ekstrema

n - indeks prelamanja tankog filma

d - debljina tankog filma

* - veličine i vrednosti parametara dobijene u postupku kada se apsorpcija supstrata zanemaruje

Iste oznake korišćene su u svim analognim tabelama za sve ispitvane uzorke.

Srednja vrednosti debljine tankog uniformnog filma iz ispitivane serije bez bakra u sastavu iznosi:

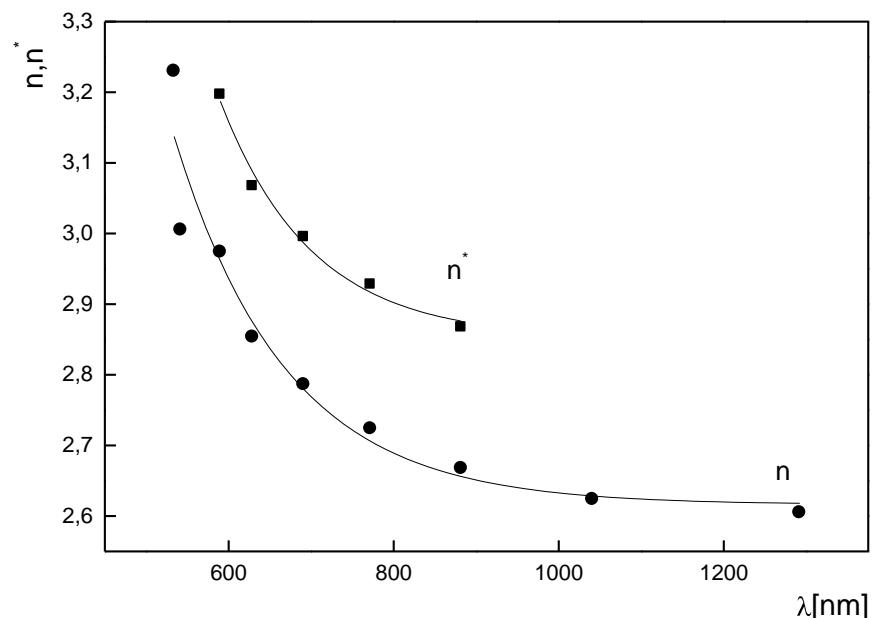
$$\langle d^* \text{Cu, } 0\% \rangle = 461 \pm 59 \text{ nm} \quad (\text{greška } 12.80\%), \text{ kada se ne uzima u obzir apsorpcija supstrata}$$

$$\langle d \text{Cu, } 0\% \rangle = 496 \pm 10 \text{ nm} \quad (\text{greška } 2.02\%), \text{ kada se apsorpcija supstrata uzima u obzir}$$

Kao što se može uočiti, izračunata srednja vrednost debljine ispitivanog tankog filma ako se u obzir ne uzima apsorpcija supstrata je manja, u odnosu na vrednost izračunatu metodom koja efekat apsorpcije supstrata uzima u obzir.

Izračunate vrednosti indeksa prelamanja tankog filma tipa $\text{Cu}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0$ at%, prepariranog na debelom supstratu, u slučaju zanemarivanja apsorpcije supstrata imaju veće pojedinačne vrednosti na svim talasnim dužinama u odnosu na vrednosti dobijene ako se apsorpcija uzima u obzir.

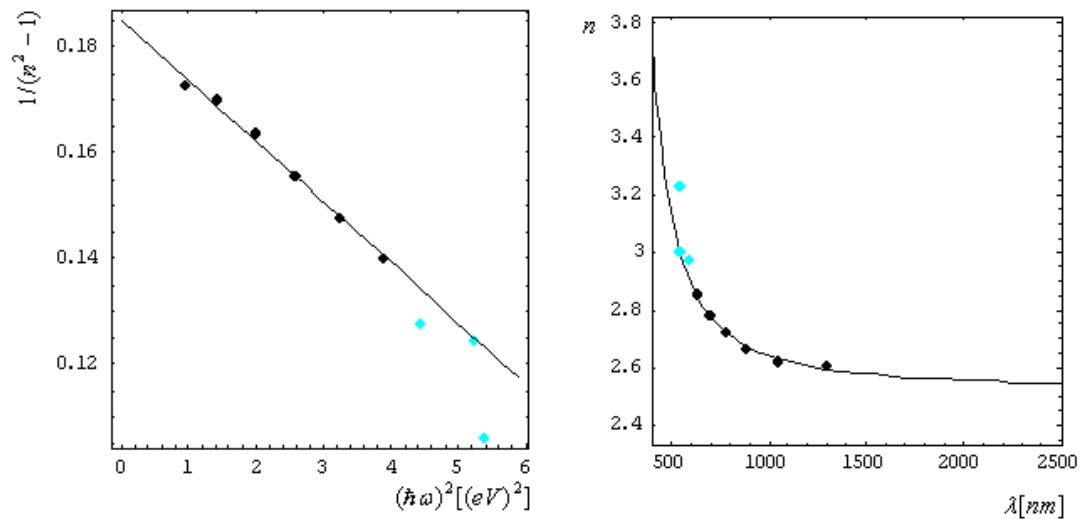
Disperzija indeksa prelamanja ispitivanog tankog filma data je na slici 6.7.7.



Slika 6.7.7. Disperzija indeksa prelamanja računatog po klasičnom (n^*) i po modifikovanom pristupu (n), za uniformni film sa $x=0$ at% Cu, prepariran na debelom supstratu

Činjenica je da su eksperimentalni rezultati dobijeni na osnovu spektara transparencije, a time i u ograničenom spektralnom intervalu. Međutim, kada je poznata vrednost indeksa prelamanja filma u nekoj spektralnoj oblasti, modeli koji opisuju disperziju indeksa prelamanja $n(\lambda)$, mogu se koristiti za ekstrapolaciju vrednosti indeksa prelamanja ka kraćim talasnim dužinama. Kao što je već rečeno, u ovoj tezi korišćen je model mono-oscilatora Wemple i DiDomenika /40/ i određene su

vrednosti energije mono-oscilatora i disperzije energije, kao i indeksa prelamanja ispitivanog filma (Slika 6.7.8).



Slika 6.7.8. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja filma sa x=0 at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

Izračunati parametri na osnovu Wemple-DiDomenico modela za uzorak tankog amorfognog uniformnog filma tipa sa x=0 at%, iznose:

$$E_0 = 4,02 \pm 0,09 \text{ eV}$$

$$E_d = 21,7 \pm 0,5 \text{ eV}$$

$$n_0 = 2,530 \pm 0,007$$

$$1/(n^2-1) = 0,185137 - 0,0114808 (\hbar\omega)^2$$

Faktori iz empirijske formule: $E_d = \beta Z_a N_c N_e$ (poglavlje 3.3, jednačina 3.27) za ispitivani film su:

$$\beta = 0,37 + 0,04$$

$$Z_a = 2;$$

$$N_c = 21,69 / (2 \cdot 0,37 \cdot 9,33) = 3,14157$$

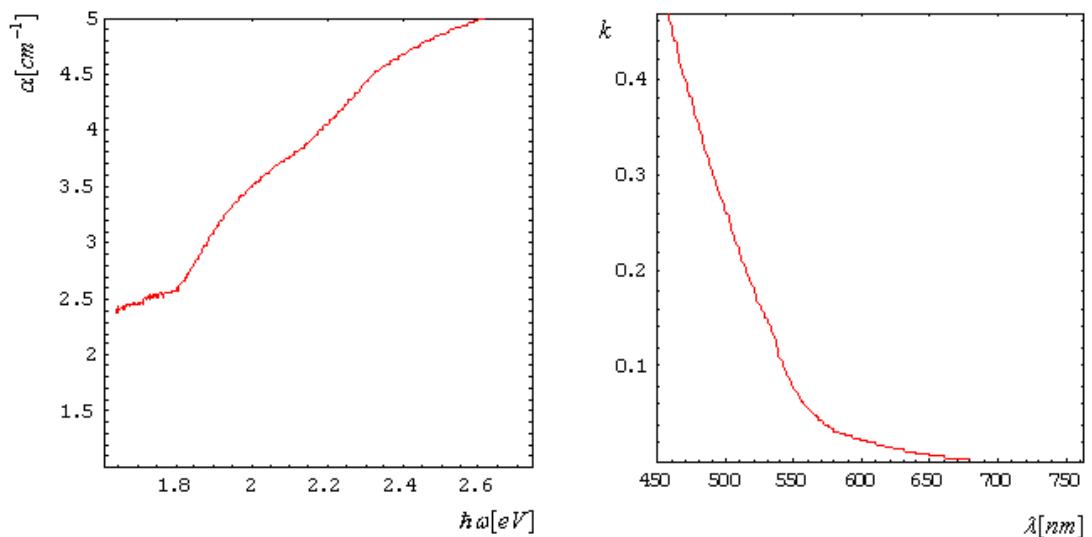
$$N_e = (40 \cdot 5 + 60 \cdot 6) / 60$$

Gde je:

N_c - efektivni koordinacioni broj katjona

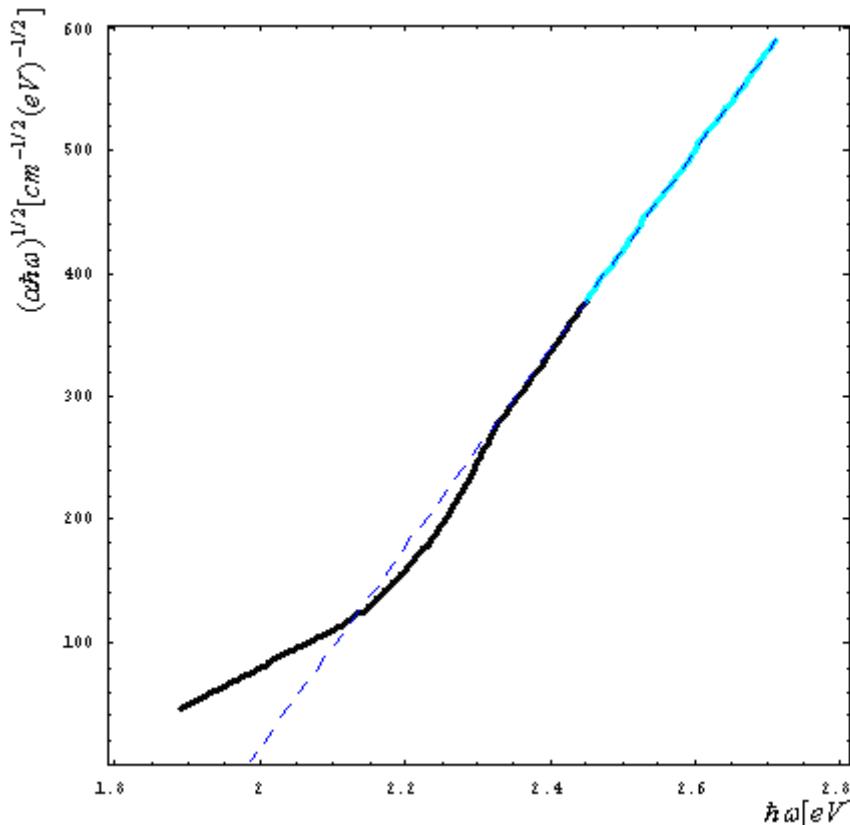
N_e - ukupna valenca elektrona po anjonu

Vrednost ekstinkcionog koeficijenta tankog filma k (poglavlje 3.1, jednačina 3.2), u oblasti jake apsorpcije dobijena je na osnovu ekstrapoliranih vrednosti indeksa prelamanja i prikazana na slici 6.7.9. Na istoj slici prikazana je zavisnost koeficijenta apsorpcije u funkciji energije fotona.



Slika 6.7.9. Apsorpcija u funkciji energije fotona i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uniformni film sa $x=0$ at% Cu, prepariranom na debelom supstratu

U skladu sa Taucovim zakonom /41/, moguće je odrediti širinu optički zabranjene zone, na osnovu zavisnosti $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ u funkciji $\hbar\omega$, kao presek pravolinijskog dela krive koji se javlja na visokim energijama i x-ose. Ova zavisnost prikazana je na slici 6.7.10. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa x-osom određuje širinu optički zabranjene zone ispitivanog uzorka.



Slika 6.7.10. Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ za film sa $x=0$ at% Cu

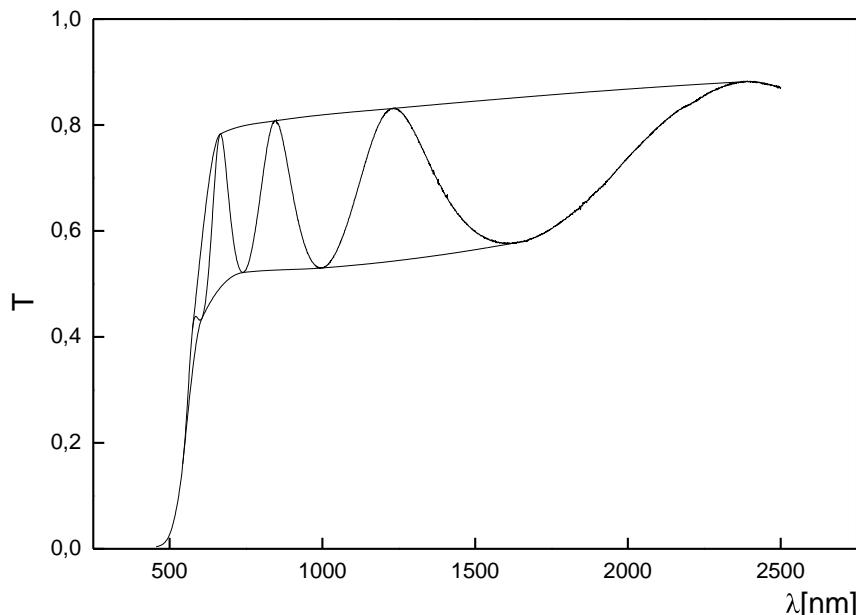
Dobijena vrednost širine optički zabranjene zone za tanki amorfni film sa $x=0$ at% iznosi $E_g = 1,980 \pm 0,004$ eV.

Parametar neuređenosti ispitivanog uzorka iznosi $B^{1/2} = 807 \pm 1$ (cm eV) $^{-1/2}$.

b) Halkogenidni film sa $x=0.5$ at% Cu

Procedura izračunavanja optičkih faktora i debljine filma bila je ista za sve ispitivane uzorke, pa je i redosled rezultata isti kao i kod uzorka u čijem sastavu nema bakra.

Eksperimentalni, transparentni spektar $T(\lambda)$, za normalni upadni snop, za tanki amorfni film sa $x=0.5$ at% Cu prepariran na debelom supstratu, kao i odgovarajuće envelope prikazane su na slici 6.7.11.



Slika 6.7.11. Transparentni spektar uniformnog filma tipa $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0.5$ at%, prepariran na debelom supstratu i odgovarajuće envelope

Poređenjem sa analognim spektrom uzorka sa $x=0$ at% Cu (slika 6.7.6), može se zaključiti da je i ovaj film uniformne debljine, a broj interferencijalnih maksimuma ukazuje i da su filmovi vrlo bliski po vrednosti debljine.

U tabeli 6.7.3. date su izračunate vrednosti indeksa prelamanja supstrata, indeksa prelamanja tankog filma i debljine tankog filma za uniformni filma sa $x=0.5$ at% Cu, prepariran na debelom supstratu, na osnovu transparentnog spektra, klasičnim pristupom, odnosno kada se apsorpcija supstrata zanemaruje. Iste veličine proračunate modifikovanim postupkom, tj. kada se apsorpcija supstrata uzima u obzir, date su u tabeli 6.7.4.

Tabela 6.7.3. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s^*), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=0.5$ at%, prepariran na debelom supstratu (klasičan pristup)

T_{Max}	T_{Min}	T_s	n_s^*	λ_{\tan} [nm]	N	n_0	d_0 [nm]	m	d^* [nm]	n^*
0,8525	0,5800	0,8745	1,698	1628	3,814	2,689	-	-	-	-
0,8313	0,5430	0,8352	1,856	1231	4,592	2,965	-	-	-	-
0,8189	0,5300	0,8332	1,864	997	4,718	3,009	366	2,5	414	2,826
0,8081	0,5262	0,8484	1,803	849	4,515	2,942	473	3	433	2,888
0,7983	0,5216	0,8727	1,705	741	4,221	2,843	611	3,5	456	2,941
0,7830	0,4930	0,8860	1,652	666	4,347	2,893	569	4	460	3,021
0,5784	0,4341	0,8955	1,614	605	3,814	2,689	-	-	-	-
0,4145	0,3358	0,8956	1,613	575	4,592	2,965	-	-	-	-
Srednja vrednost							505		441	-

Tabela 6.7.4. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=0.5$ at%, prepariran na debelom supstratu (modifikovan pristup)

λ_{\tan} [nm]	n_s^*	n_s	x_s	T_{Max}	T_{Min}	n_0	m	n^*	n	d^* [nm]	d [nm]
1628	1,698	1,478	0,9422	0,8525	0,5800	2,422	1,5	-	2,482	-	504
1231	1,856	1,482	0,9008	0,8313	0,5430	2,495	2	-	2,502	-	493
997	1,864	1,498	0,9025	0,8189	0,5300	2,544	2,5	2,826	2,533	414	490
849	1,803	1,564	0,9349	0,8081	0,5262	2,635	3	2,888	2,588	433	483
741	1,705	1,541	0,9558	0,7983	0,5216	2,633	3,5	2,941	2,636	456	493
666	1,652	1,533	0,9682	0,7830	0,4930	2,735	4	3,021	2,707	460	487
605	1,614	1,530	0,9778	0,5784	0,4341	2,531	4,5	-	2,767	-	-
575	1,613	1,533	0,9787	0,4145	0,3358	2,523	5	-	2,922	-	-

Srednja vrednosti debljine tankog uniformnog filma sa $x=0.5$ at%, prepariranog na debelom supstratu iznosi:

$$\langle d^* \text{ Cu, } 0.5\% \rangle = 440 \pm 69 \text{ nm} \text{ (greška } 15.68 \% \text{)}$$

$$\langle d \text{ Cu, } 0.5\% \rangle = 492 \pm 7 \text{ nm} \text{ (greška } 1.42 \% \text{)}$$

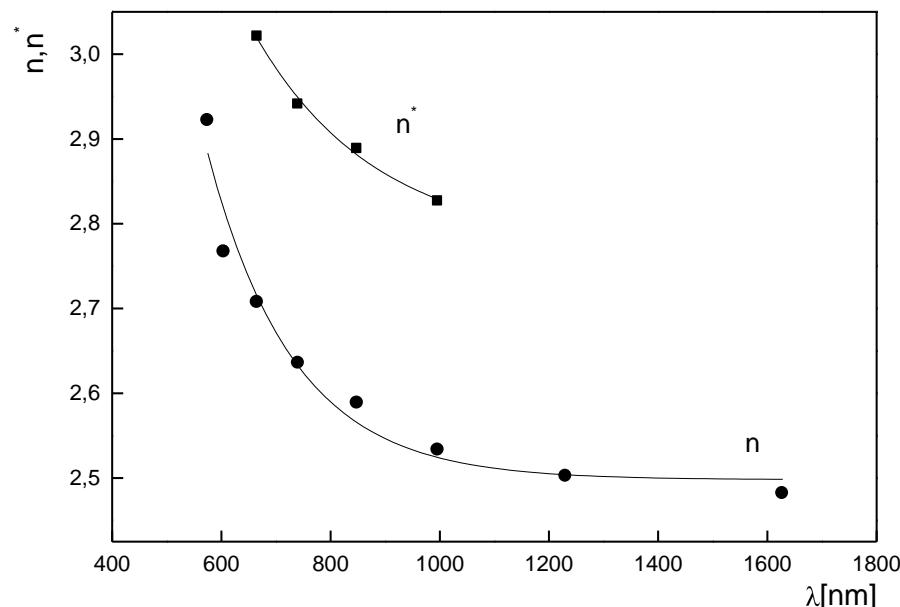
Srednja vrednost debljine ispitivanog tankog filma ako se u obzir ne uzima apsorpcija supstrata je manja, u odnosu na vrednost izračunatu metodom koja efekat apasorpcije supstrata uzima u obzir.

Takođe, izračunate vrednosti indeksa prelamanja ovog tankog filma prepariranog na debelom supstratu, u slučaju zanemarivanja apsorpcije supstrata

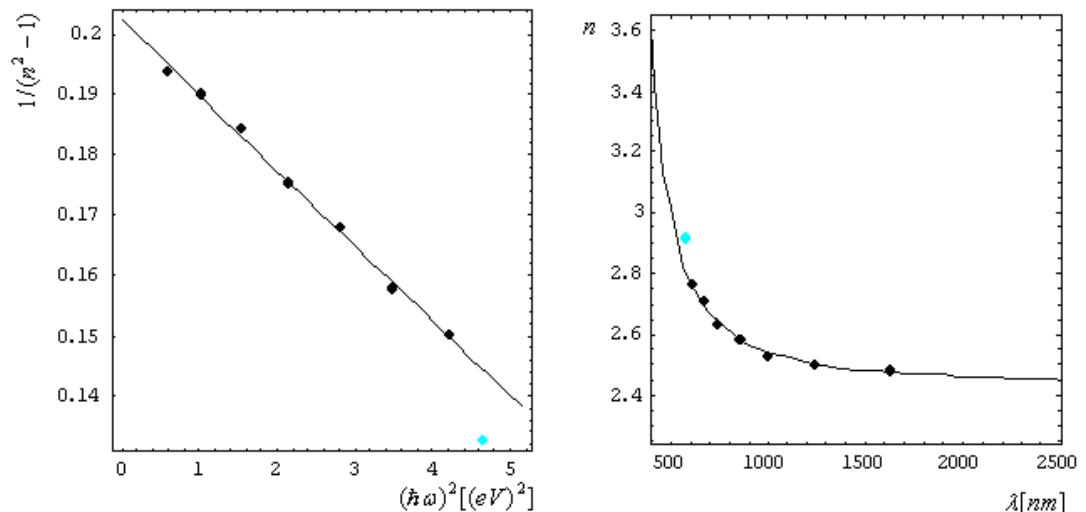
imaju veće pojedinačne vrednosti u čitavoj ispitivanoj spektralnoj oblasti, u odnosu na vrednosti dobijene ako se apsorpcija uzima u obzir.

Disperzija indeksa prelamanja tankog filma tipa $\text{Cu}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0.5$ at% data je na slici 6.7.12.

Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega^2)$ i disperzija indeksa prelamanja tankog filma tipa $\text{Cu}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0.5$ at%, prema modelu Wemple i DiDomenika date su na slici 6.7.13.



Slika 6.7.12. Disperzija indeksa prelamanja računatog po klasičnom (n^*) i po modifikovanom pristupu (n), za uniformni film sa $x=0.5$ at% Cu, prepariran na debelom supstratu



Slika 6.7.13. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega^2)$ i disperzija indeksa prelamanja prema modelu Wemple i DiDomenika uzorka sa $x=0.5$ at% Cu

Izračunati parametri na osnovu Wemple-DiDomenico modela za film sa $x=0.5$ at% Cu, iznose:

$$E_0 = 4,03 \pm 0,06 \text{ eV}$$

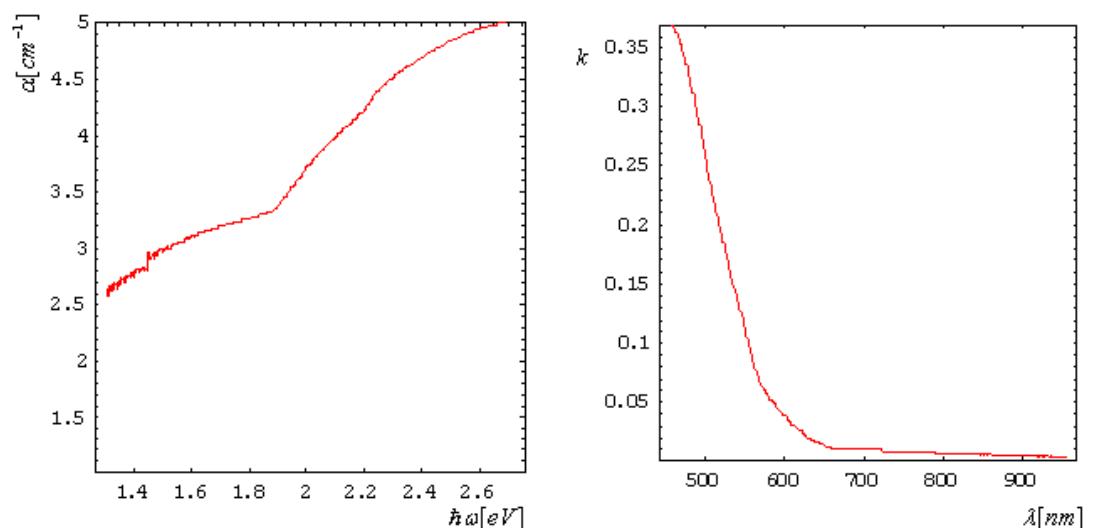
$$E_d = 19,92 \pm 0,28 \text{ eV}$$

$$n_0 = 2,438 \pm 0,004$$

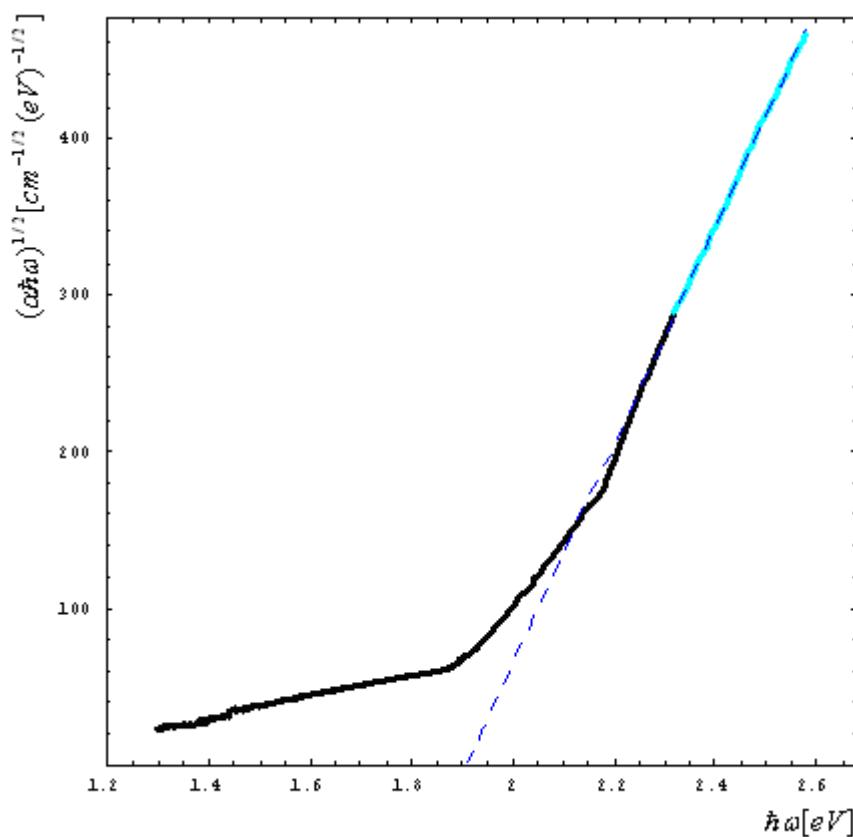
$$1/(n^2-1) = 0,202358 - 0,0124552 (\hbar\omega)^2$$

Vrednost ekstinkcionog koeficijenta tankog filma k , u oblasti jake apsorpcije dobijena na osnovu ekstrapoliranih vrednosti indeksa prelamanja prikazana je na slici 6.7.14.

Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ u skladu sa Taucovim zakonom prikazana je na slici 6.7.15. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa x-osom određuje širinu optički zabranjene zone ispitivanog uzorka.



Slika 6.7.14. Apsorpcija u funkciji energije fotona i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uniformni film sa $x=0.5$ at%, prepariran na debelom supstratu



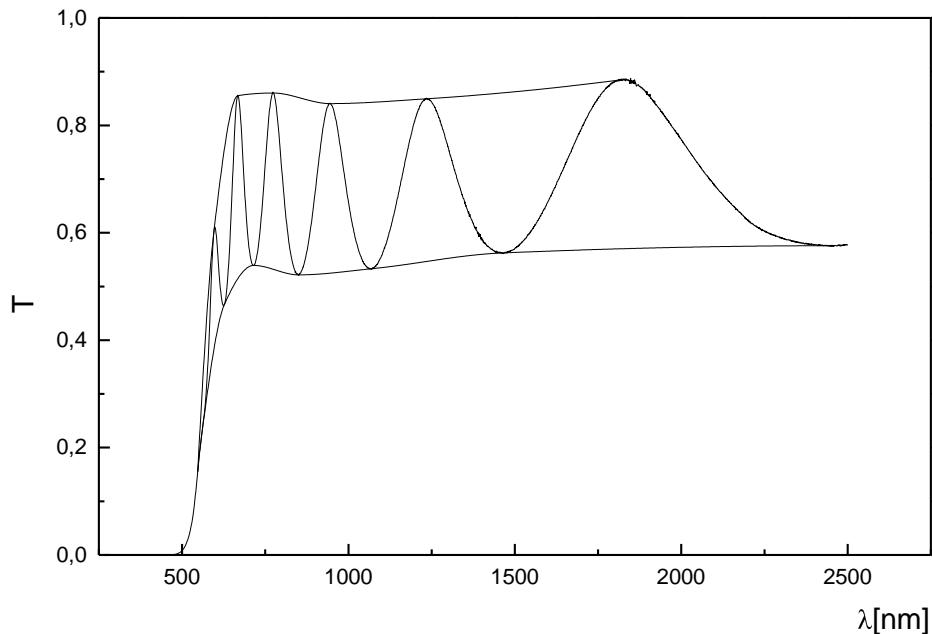
Slika 6.7.15. Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ za film sa $x=0.5$ at% Cu

Dobijena vrednost širine optički zabranjene zone za ovaj film iznosi $E_g = 1,910 \pm 0,007 \text{ eV}$.

Parametar neuređenosti ispitivanog uzorka iznosi:
 $B^{1/2} = 697,4 \pm 1,7 (\text{cm eV})^{-1/2}$.

c) Halkogenidni film sa $x=1$ at% Cu

Na slici 6.7.16.dat je transparentni spektar uniformnog filma na debelom supstratu sa $x=1$ at% Cu u sastavu, kao i odgovarajuće envelope. Broj interferencijalnih maksimuma u spektru ukazuje na znatno veću debljinu ovog filma u odnosu na prethodna dva uzorka.



Slika 6.7.16. Transparentni spektar uniformnog filma tipa $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=1$ at%, prepariran na debelom supstratu i odgovarajuće envelope

U tabelama 6.7.5. i 6.7.6. dati su svi već isticani parametri, analogno ostalim sastavima.

Tabela 6.7.5. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s^*), indeksa prelamanja tankog filma (n^*) i debljine tankog filma (d^*) za uniformni film sa $x=1$ at%, prepariran na debelom supstratu (klasičan pristup)

T_{Max}	T_{Min}	T_s	n_s^*	λ_{\tan} [nm]	N	n_0	d_0 [nm]	m	d^* [nm]	n^*
0,8845	0,5701	0,8781	1,684	1815	4,017	2,768	-	-	-	-
0,8605	0,5625	0,8597	1,757	1464	4,208	2,834	-	-	-	-
0,8495	0,5466	0,8353	1,855	1235	4,642	2,983	562	3	621	2,836
0,8428	0,5329	0,8312	1,872	1068	4,835	3,049	544	3,5	613	2,861
0,8405	0,5248	0,8345	1,859	945	4,888	3,067	602	4	616	2,893
0,8519	0,5216	0,8478	1,805	850	4,813	3,045	687	4,5	628	2,928
0,8602	0,5322	0,8650	1,736	773	4,495	2,940	898	5	657	2,958
0,8588	0,5392	0,8770	1,688	715	4,255	2,857	1211	5,5	688	3,010
0,8554	0,5152	0,8842	1,659	668	4,438	2,925	868	6	685	3,068
0,7555	0,4663	0,8922	1,627	627	4,495	2,947	709	6,5	691	3,119
0,6045	0,384	0,8959	1,612	596	4,862	3,074	642	7	679	3,193
0,3010	0,2285	0,8964	1,610	560	4,017	2,768	-	-	-	-
0,1558	0,1544	0,8968	1,608	547	4,208	2,834	-	-	-	-
Srednja vrednost							747		653	

Tabela 6.7.6. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=1$ at%, prepariran na debelom supstratu (modifikovan pristup)

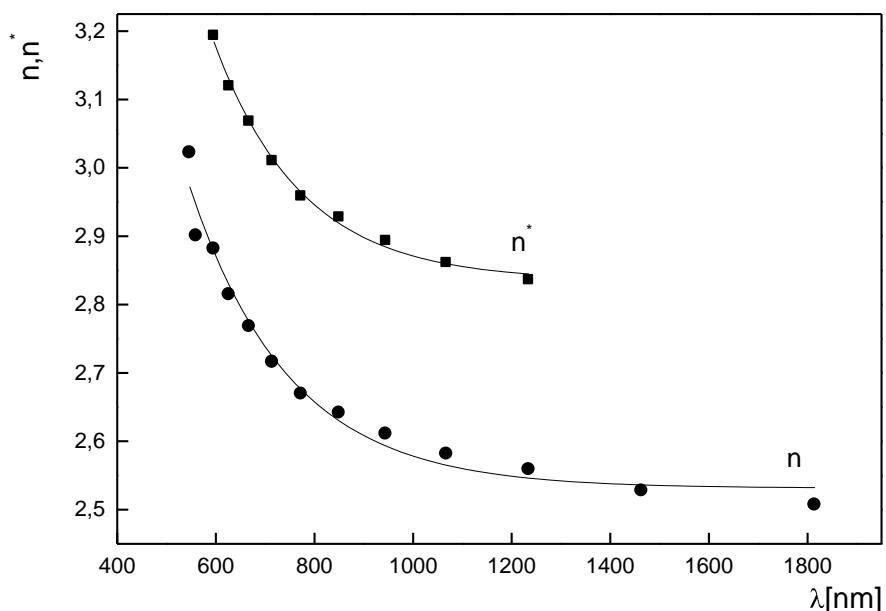
λ_{\tan} [nm]	n_s^*	n_s	x_s	T_{Max}	T_{Min}	n_0	m	n^*	n	d^* [nm]	d [nm]
1815	1,684	1,488	0,9485	0,8845	0,5701	2,524	2	-	2,507	-	719
1464	1,757	1,482	0,9272	0,8605	0,5625	2,491	2,5	-	2,528	-	735
1235	1,855	1,480	0,9006	0,8495	0,5466	2,509	3	2,836	2,559	621	738
1068	1,872	1,484	0,8972	0,8428	0,5329	2,552	3,5	2,861	2,581	613	732
945	1,859	1,509	0,9063	0,8405	0,5248	2,613	4	2,893	2,610	616	723
850	1,805	1,562	0,9338	0,8519	0,5216	2,723	4,5	2,928	2,642	628	702
773	1,736	1,551	0,9500	0,8602	0,5322	2,698	5	2,958	2,669	657	716
715	1,688	1,537	0,9593	0,8588	0,5392	2,661	5,5	3,010	2,716	688	739
668	1,659	1,532	0,9660	0,8554	0,5152	2,756	6	3,068	2,768	685	727
627	1,627	1,530	0,9742	0,7555	0,4663	2,816	6,5	3,119	2,815	691	724
596	1,612	1,531	0,9784	0,6045	0,384	2,958	7	3,193	2,881	679	705
560	1,610	1,533	0,9795	0,301	0,229	3,069	7,5	-	2,901	-	-
547	1,608	1,533	0,9801	0,156	0,154	1,699	8	-	3,022	-	-

Srednja vrednost debljine ovog filma je:

$$\langle d^* \text{Cu, 1\%} \rangle = 653 \pm 69 \text{ nm} \quad (\text{greška } 10.57\%)$$

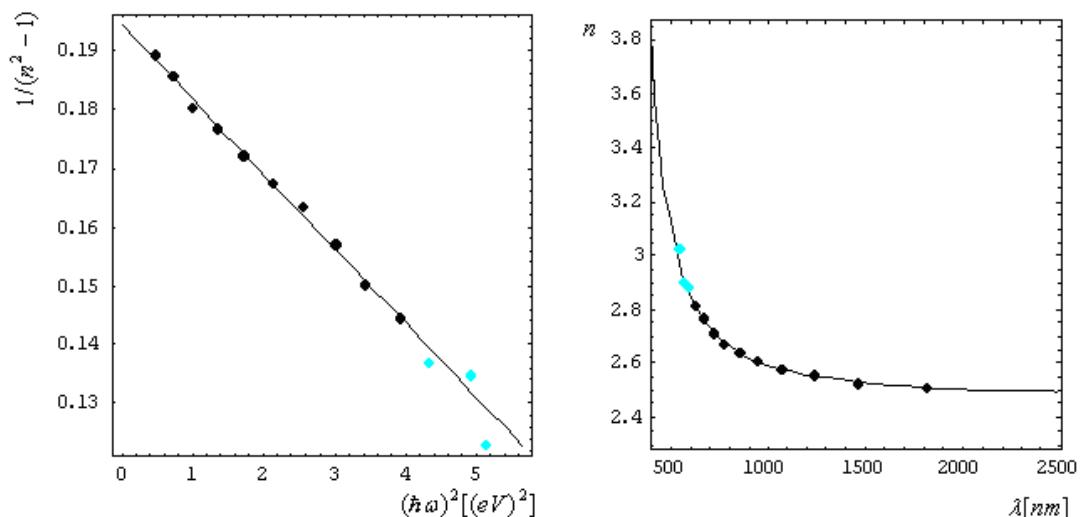
$$\langle d \text{Cu, 1\%} \rangle = 724 \pm 12 \text{ nm} \quad (\text{greška } 1.66\%)$$

Na osnovu opisanog postupka, izračunate su vrednosti indeksa prelamanja i prikazane na slici 6.7.17. Ovde su takođe date vrednosti kako u slučaju kada se apsorpcija zanemaruje (n^*), tako i u slučaju kada se ona uzima u obzir (n).



Slika 6.7.17. Disperzija indeksa prelamanja računatog po klasičnom (n^*) i po modifikovanom pristupu (n), za uniformni film sa $x=1$ at% Cu, prepariran na debelom supstratu

Rezultati dobijeni prema modelu Wemple i DiDomenika prikazani su na slici 6.7.18.



Slika 6.7.18. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja filma sa $x=1$ at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

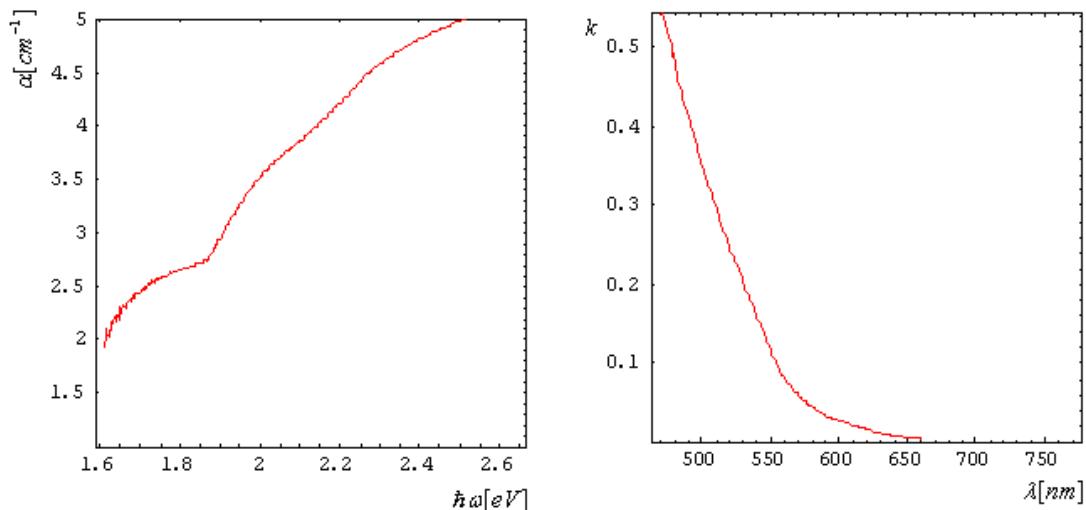
Izračunati parametri na osnovu Wemple-DiDomenico modela za uzorak tankog amorfognog uniformnog filma sa $x=1$ at% Cu, iznose:

$$E_0 = 3,92 \pm 0,04 \text{ eV}$$

$$E_d = 20,18 \pm 0,20 \text{ eV}$$

$$n_0 = 2,479 \pm 0,003$$

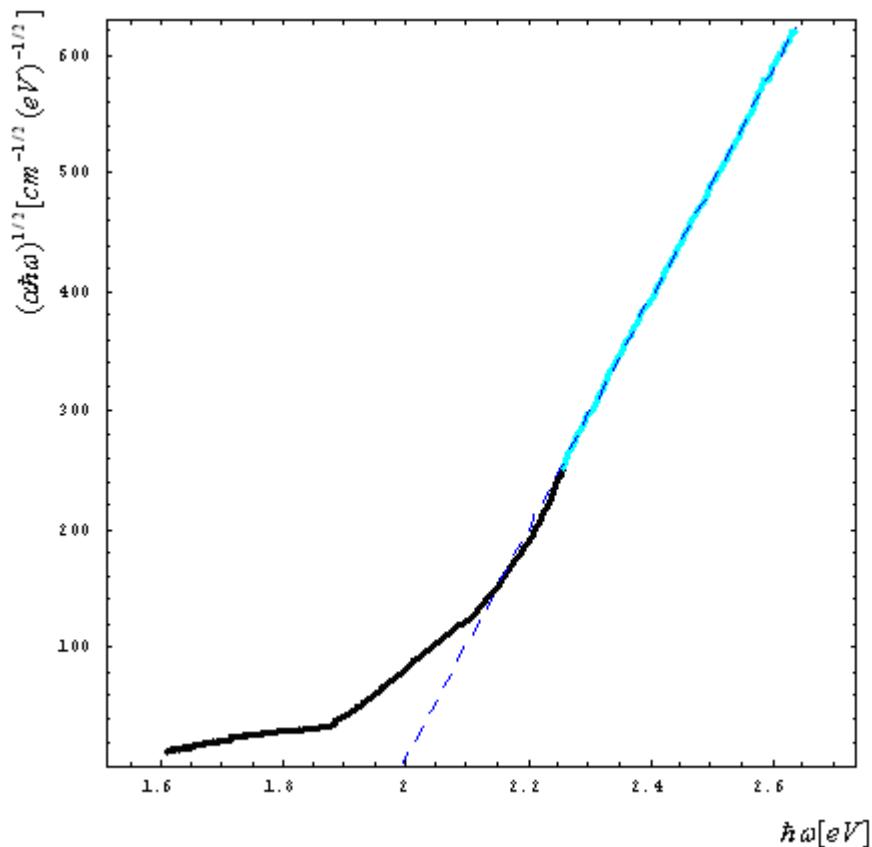
$$1/(n^2-1) = 0,194262 - 0,0126437 (\hbar\omega)^2$$



Slika 6.7.19. Apsorpcija u funkciji energije fotona i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uniformni film sa $x=1$ at% Cu, prepariranom na debelom supstratu

Disperzija ekstinkcionog koeficijenta tankog filma k , i zavisnost apsorpcije u funkciji energije fotona date su na slici 6.7.19.

Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ u skladu sa Taucovim zakonom prikazana je na slici 6.7.20.



Slika 6.7.20. Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ za film sa $x=1$ at% Cu

Širina optički zabranjene zone i parametar neuređenosti, redom iznose $E_g = 1,990 \pm 0,005$ eV i $B^{1/2} = 967,4 \pm 1,5$ $(\text{cm eV})^{-1/2}$.

Može se uočiti da se kod svih ispitivanih tankih filmova, prepariranih na debelom supstratu, bez obzira na njihov sastav, zanemarivanje apsorpcije supstrata odražava na izračunate vrednosti indeksa prelamanja supstrata. Naime, zapaža se da ne samo da se prilikom zanemarivanja apsorpcije supstrata dobijaju veće vrednosti indeksa prelamanja, nego i da pokazuju značajniju promenu sa talasnom dužinom, u odnosu na vrednosti dobijene modifikovanom metodom, koja vodi računa o karakteru supstrata.

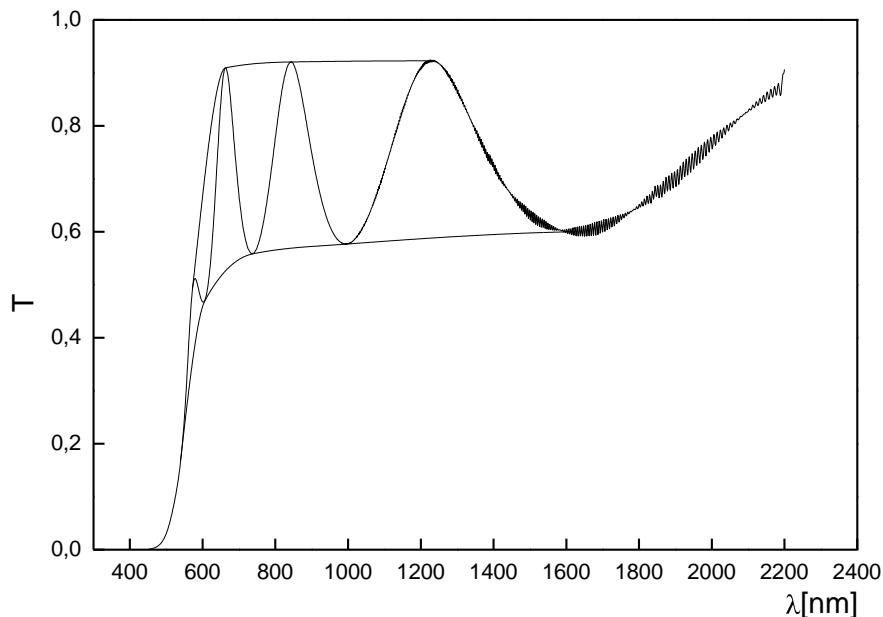
Ova činjenica uzrokuje dalje greške prilikom proračuna n i d koje se manifestuju kao dobijanje manjih vrednosti debljine filma i većih vrednosti indeksa prelamanja filma, u slučaju klasičnog u odnosu na modifikovani pristup.

6.7.3. Tanki filmovi tipa $Cu_x[As_2(S_{0,5}Se_{0,5})_3]_{100-x}$ na tankom supstratu

a) Halkogenidni film bez bakra ($x=0$ at% Cu)

Ista procedura preparacije tankih filmova, iz istih balk uзорака, snimanje spektara transparentnosti i refleksije i procedura proračuna već prikazana na uzorcima prepariranih na debelim supratima, izvršena je na seriji tankih amorfnih filmova prepariranih na tankom supstratu.

Eksperimentalni, transparentni spektar $T(\lambda)$, za normalni upadni snop, za tanki amorfni film sa $x=0$ at% Cu na tankom supstratu, kao i odgovarajuće envelope prikazane su na slici 6.7.21.



Slika 6.7.21. Transparentni spektar uniformnog filma tipa $Cu_x[As_2(S_{0,5}Se_{0,5})_3]_{100-x}$ za $x=0$ at%, prepariran na tankom supstratu i odgovarajuće envelope

Može se uočiti da su envelope paralelne, što ukazuje na uniformnost filma. Poznato je da broj ekstremi u spektru transparencije tankih filmova zavisi od odnosa indeksa prelamanja podloge i filma, kao i od debljine tankog filma /37, 95/. Poređenjem sa transparentnim spektrom filma istog sastava prepariranog na debelom supstratu (slika 6.7.6) može se uočiti da je broj ekstremi isti, što ukazuje da su filmovi približno istih debljin, kao i da su dobijani istovremeno.

Interesantno je uočiti da se interferencijski efekti zbog male debljine supstrata, koji se u teorijskim postavkama zamenaruju /88/ i koji se u slučaju debelog sustrata ne manifestuju, mogu zapaziti u transparentnom spektru na talasnim dužinama većim od 1200 nm.

U tabeli 6.7.7 date su vrednosti indeksa prelamanja tankog supstrata, indeksa prelamanja tankog filma i debljina filma sa $x=0$ at% Cu, na bazi eksperimentalnih rezultata transparencije upotrebom izraza za envelope kada se zanemaruje apsorpcija supstrata. U tabeli 6.7.8 dati su i analogni rezultati dobijeni modifikovanom metodom, koja uzima u obzir apsorpciju supstrata.

Tabela 6.7.7. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s^), indeksa prelamanja tankog filma (n^*) i debljine tankog filma (d^*) za uniformni film sa $x=0$ at%, prepariran na tankom supstratu (klasičan pristup)*

T_{Max}	T_{Min}	T_s	n_s^*	λ_{\tan} [nm]	N	n_0	d_0 [nm]	m	d^* [nm]	n^*
0,9227	0,5881	0,9097	1,556	1228	3,629	2,628	-	-	-	-
0,9220	0,5769	0,9098	1,555	996	3,728	2,667	-	-	-	-
0,9206	0,5690	0,9148	1,535	842	3,738	2,673	483	3	472	2,694
0,9170	0,5584	0,9068	1,568	738	3,924	2,743	482	3,5	471	2,755
0,9095	0,5263	0,9061	1,571	663	4,248	2,863	437	4	463	2,828
0,7037	0,4693	0,9056	1,573	606	3,629	2,628	-	-	-	-
0,4920	0,3537	0,9031	1,583	572	3,728	2,667	-	-	-	-
Srednja vrednost							467		469	

Tabela 6.7.8. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=0$ at%, prepariran na tankom supstratu (modifikovan pristup)

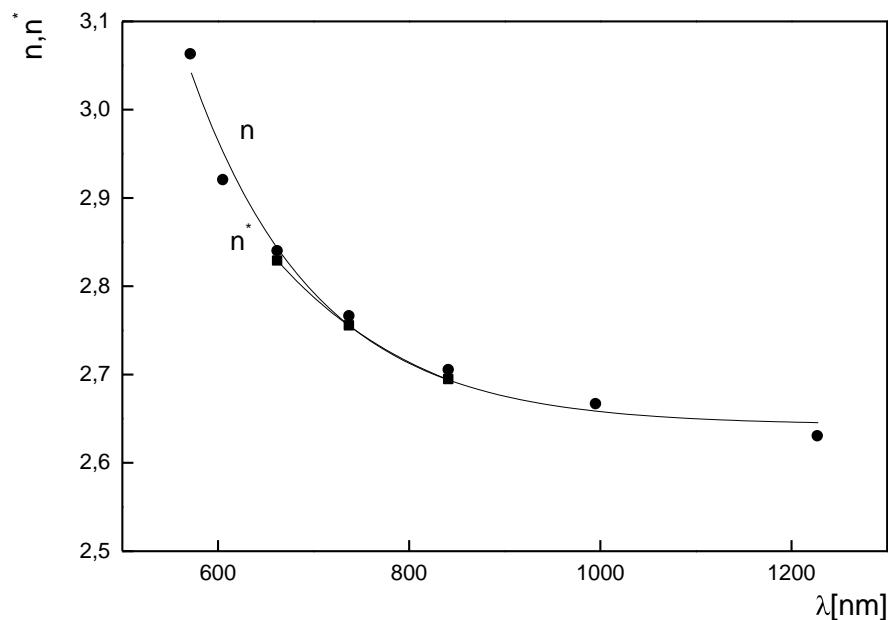
λ_{\tan} [nm]	n_s^*	n_s	x_s	T_{Max}	T_{Min}	n_0	m	n^*	n	d^* [nm]	d [nm]
1228	1,556	1,501	0,9857	0,9227	0,5881	2,560	2	-	2,630	-	480
996	1,555	1,525	0,9921	0,9220	0,5769	2,629	2,5	-	2,666	-	473
842	1,535	1,606	1,0193	0,9206	0,5690	2,765	3	2,694	2,704	472	457
738	1,568	1,596	1,0077	0,9170	0,5584	2,780	2,5	2,755	2,766	471	465
663	1,571	1,592	1,0058	0,9095	0,5263	2,892	4	2,828	2,839	463	459
606	1,573	1,596	1,0064	0,7037	0,4693	2,791	4,5	-	2,920	-	-
572	1,583	1,600	1,0048	0,4920	0,3537	2,893	5	-	3,062	-	-

Srednja vrednosti debljine ovog tankog uniformnog filma na tankom supstratu iznosi:

$$\langle d^* \text{ Cu, } 0\% \rangle = 468 \pm 69 \text{ nm} \quad (\text{greška } 14.74\%)$$

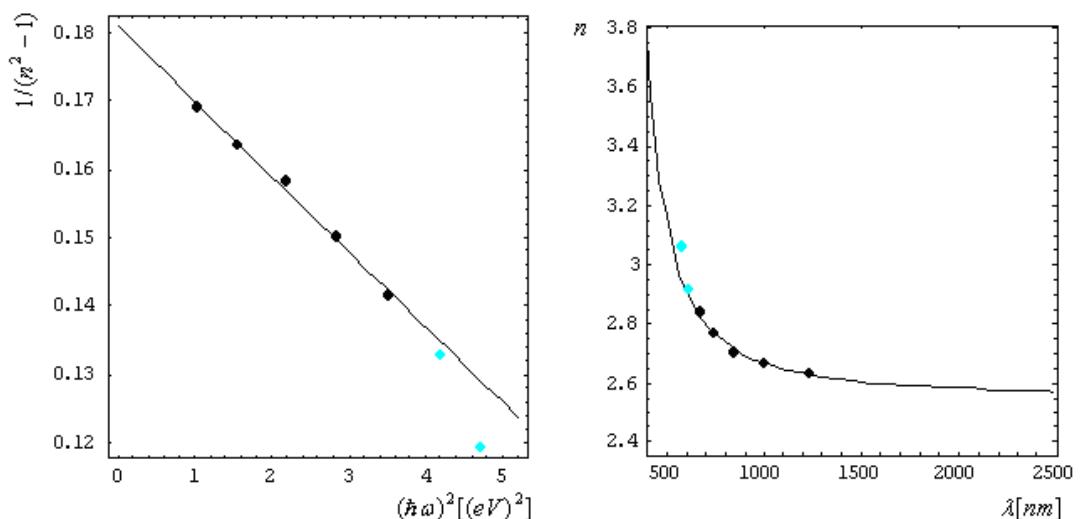
$$\langle d \text{ Cu, } 0\% \rangle = 467 \pm 10 \text{ nm} \quad (\text{greška } 2.14\%)$$

Disperzija indeksa prelamanja računatog ako se apsorpcija supstrata zanemaruje i ako se ona uzima u obzir, za uniformni sa $x=0$ at%, prepariranom na tankom supstratu data je na slici 6.7.22.



Slika 6.7.22. Disperzija indeksa prelamanja računatog po klasičnom (n^*) i po modifikovanom pristupu (n), za uniformni film sa $x=0$ at% Cu, prepariran na tankom supstratu

Rezultati dobijeni na osnovu Wemple i DiDomeniko modela prikazani su na slici 6.7.23.



Slika 6.7.23. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja filma sa $x=0$ at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

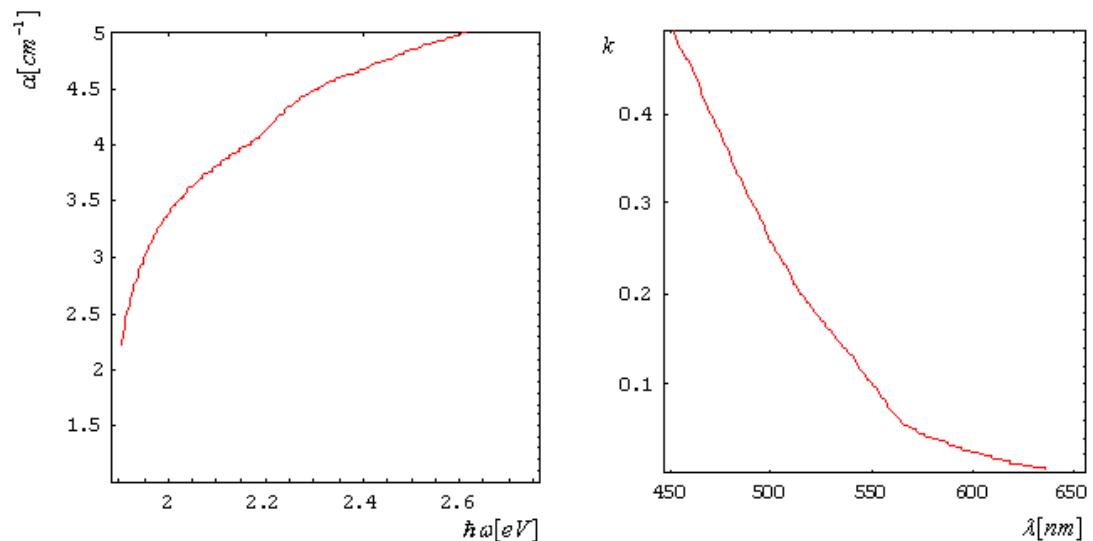
Izračunati parametri na osnovu Wemple-DiDomenico modela za ovaj uzorak iznose:

$$\begin{aligned}E_0 &= 4,06 \pm 0,10 \text{ eV} \\E_d &= 22,4 \pm 0,5 \text{ eV} \\n_0 &= 2,555 \pm 0,007 \\1/(n^2-1) &= 0,180952 - 0,0109912 (\hbar\omega)^2\end{aligned}$$

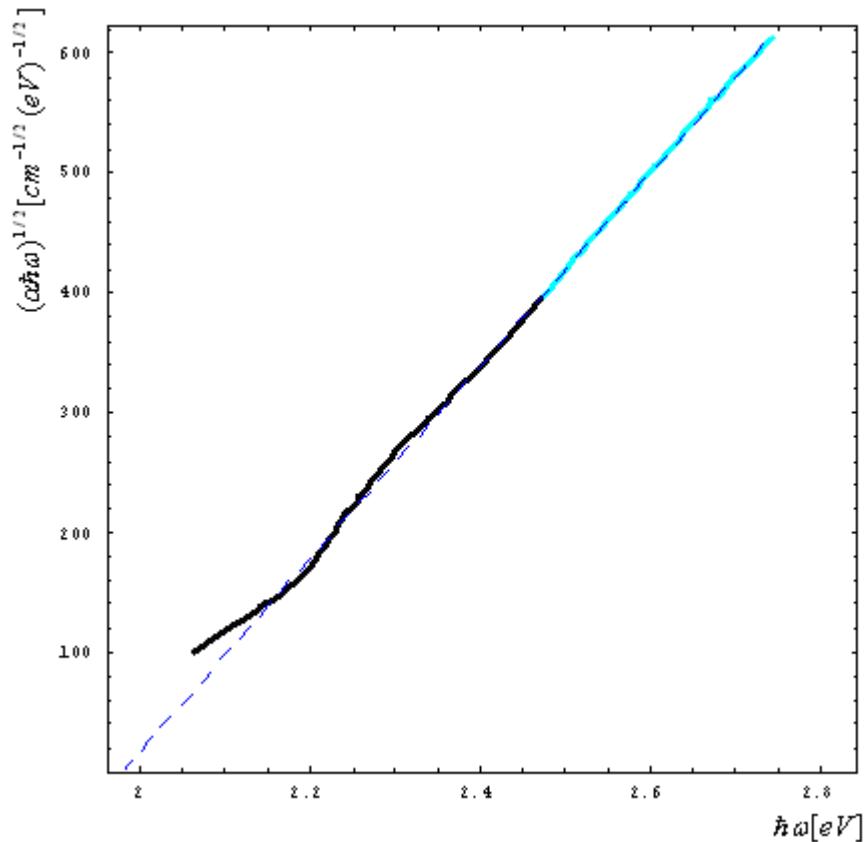
Disperzija ekstinkcionog koeficijenta tankog filma k , i zavisnost apsorpcije u funkciji energije fotona date su na slici 6.7.24.

Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ u skladu sa Taucovim zakonom prikazana je na slici 6.7.25. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa x-osom određuje širinu optički zabranjene zone ispitivanog uzorka.

Širina optički zabranjene zone i parametar neuređenosti, za uniformni film tipa $\text{Cu}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0$ at%, prepariran na tankom supstratu redom iznose:
 $E_g = 1,980 \pm 0,010 \text{ eV}$ i
 $B^{1/2} = 805,3 \pm 2,6 \text{ (cm eV)}^{-1/2}$



Slika 6.7.24. Apsorpcija u funkciji energije fotona i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uniformni film sa $x=0$ at% Cu, prepariran na tankom supstratu

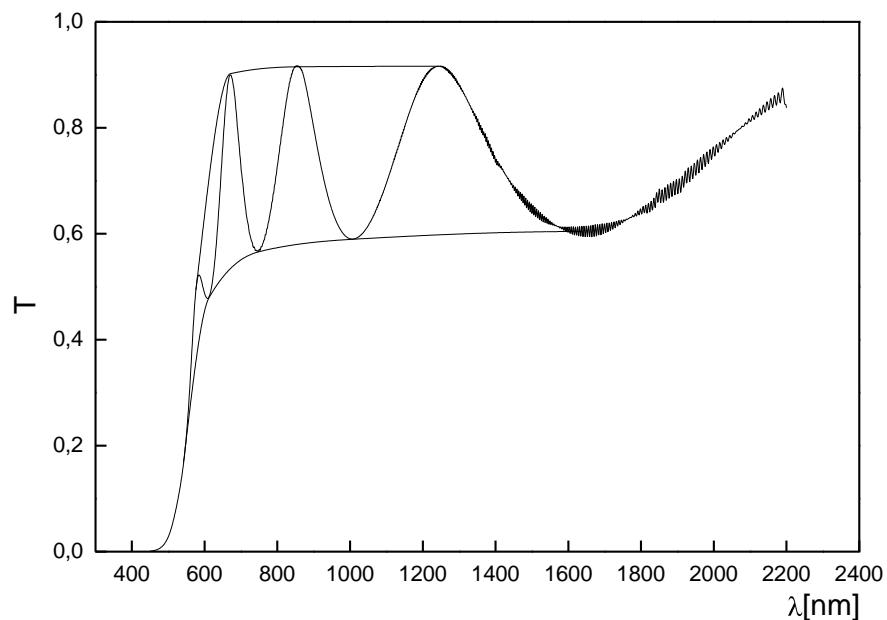


Slika 6.7.25. Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ za film sa $x=0$ at% Cu

b) Halkogenidni film sa $x=0.5$ at% Cu

Spektar transparencije, za normalni upadni snop, za tankog amorfног filma sa $x= 0.5$ at% Cu u sastavu prepariranog na tankom supstratu od stakla, kao i odgovarajuće envelope prikazane su na slici 6.7.26.

Slično karakteristikama uzorka bez bakra u sastavu i kod ovog filma spektar transparencije odlikuje isti broj interferencijalnih maksimuma kao kod identičnog filma naparenog na debeli supstrat, što svedoči o približno istoj debljini tankog filma, a takođe i specifičan „šum“, odnosno interferencijski efekti kao posledica male debljine supstrata.



Slika 6.7.26. Transparentni spektar uniformnog filma tipa $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0.5$ at%, prepariranom na tankom supstratu i odgovarajuće envelope

U tabeli 6.7.9 dati su rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata, indeksa prelamanja tankog filma i debljine filma, koji su dobijeni na osnovu transparentnog spektra primenom klasičnog pristupa uz zanemarivanje apsorpcije supstata, a u tabeli 6.7.10 analogni rezultati kalkulisani sa realnom apsorpcijom supstata.

Tabela 6.7.9. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s^*), indeksa prelamanja tankog filma (n^*) i debljine tankog filma (d^*) za uniformni film sa $x=0.5$ at%, prepariran na tankom supstratu (klasičan pristup)

T_{Max}	T_{Min}	T_s	n_s^*	λ_{tan} [nm]	N	n_0	d_0 [nm]	m	d^* [nm]	n^*
0,9161	0,5979	0,9116	1,548	1243	3,496	2,575	-	-	-	-
0,9158	0,5896	0,9098	1,555	1008	3,589	2,612	-	-	-	-
0,9151	0,5798	0,9132	1,541	853	3,636	2,632	493	3	486	2,654
0,9110	0,5658	0,9074	1,565	748	3,821	2,703	489	3,5	484	2,716
0,9022	0,5342	0,9060	1,571	671	4,133	2,821	447	4	476	2,784
0,7038	0,4790	0,9060	1,571	612	3,496	2,575	-	-	-	-
0,4937	0,3583	0,9036	1,581	576	3,589	2,612	-	-	-	-
Srednja vrednost							476		482	

Tabela 6.7.10. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=0.5$ at%, prepariran na tankom supstratu (modifikovan pristup)

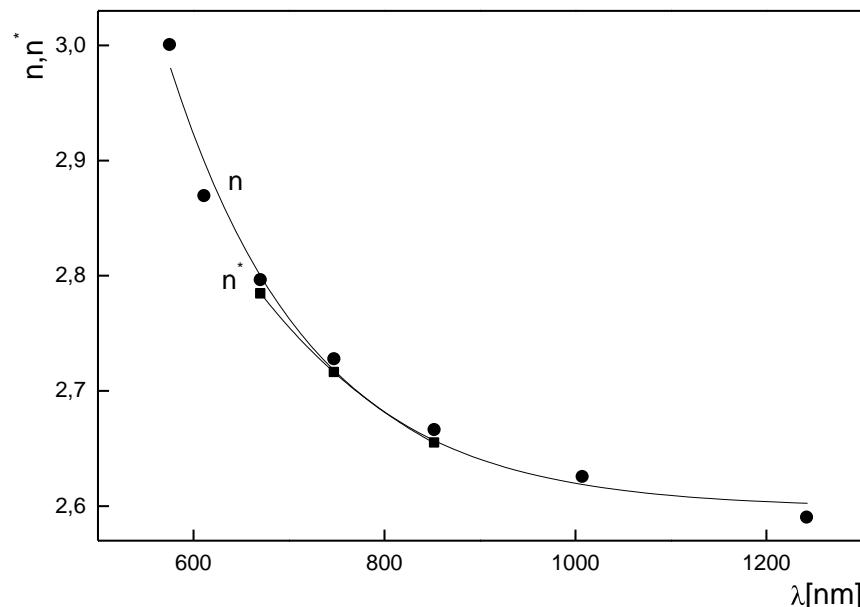
λ_{\tan} [nm]	n_s^*	n_s	x_s	T_{Max}	T_{Min}	n_0	m	n^*	n	d^* [nm]	d [nm]
1243	1,548	1,501	0,9879	0,9161	0,5979	2,518	2	-	2,590	-	494
1008	1,555	1,522	0,9914	0,9158	0,5896	2,571	2,5	-	2,625	-	490
853	1,541	1,615	1,0199	0,9151	0,5798	2,725	3	2,654	2,666	486	469
748	1,565	1,598	1,0088	0,9110	0,5658	2,745	3,5	2,716	2,727	484	477
671	1,571	1,593	1,0060	0,9022	0,5342	2,850	4	2,784	2,796	476	471
612	1,571	1,596	1,0067	0,7038	0,4790	2,738	4,5	-	2,869	-	-
576	1,581	1,599	1,0050	0,4937	0,3583	2,858	5	-	3,000	-	-

Srednja vrednost debljine tankog uniformnog filma na tankom supstratu sa $x=0.5$ at% Cu u sastavu iznosi:

$$\langle d^* \text{ Cu, } 0.5\% \rangle = 482 \pm 70 \text{ nm} \quad (\text{greška } 14.52\%)$$

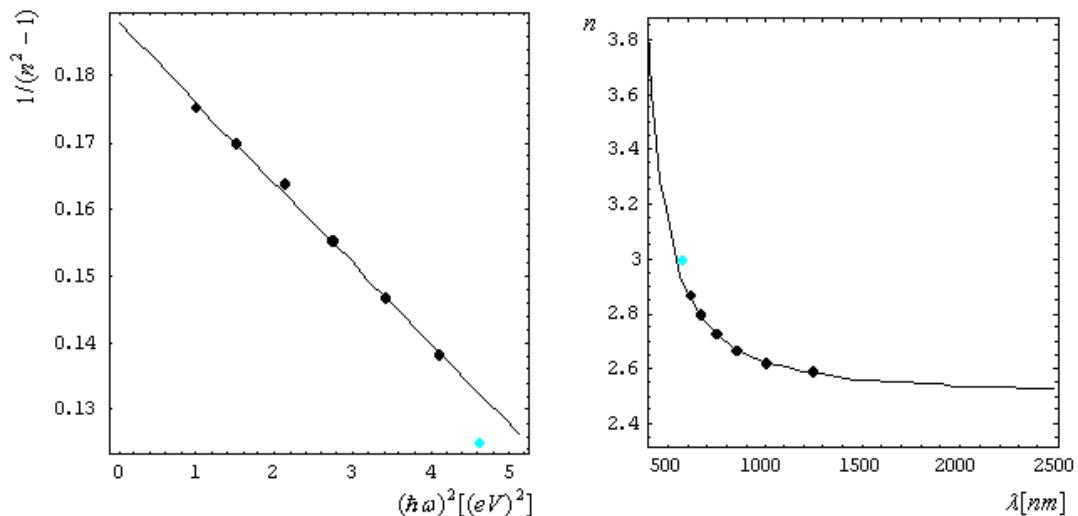
$$\langle d \text{ Cu, } 0.5\% \rangle = 480 \pm 11 \text{ nm} \quad (\text{greška } 2.29\%)$$

Disperzija indeksa prelamanja koji je izračunat bez uzimanja u obzir efekta supstrata (n^*) i vodeći računa o tome (n), prikazana je na slici 6.7.27.



Slika 6.7.27. Disperzija indeksa prelamanja računatog po klasičnom (n^*) i po modifikovanom pristupu (n), za uniformni film sa $x=0.5$ at% Cu, prepariran na tankom supstratu

Primenom Wemple - DiDomeniko modela na eksperimentalne rezultate za uzorak sa 0.5 at% Cu dobijeni su rezultati koji su prikazani na slici 6.7.28, a odgovarajuće funkcionalne zavisnosti disperzije ekstinkcionog koeficijenta i apsorpcije date su na slici 6.7.29.



Slika 6.7.28. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja filma sa $x=0.5$ at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

Izračunati parametri na osnovu Wemple-DiDomenico modela za uzorak sa $x=0.5$ at% Cu, na tankom supstratu, iznose:

$$E_0 = 3,96 \pm 0,05 \text{ eV}$$

$$E_d = 21,05 \pm 0,26 \text{ eV}$$

$$n_0 = 2,514 \pm 0,004$$

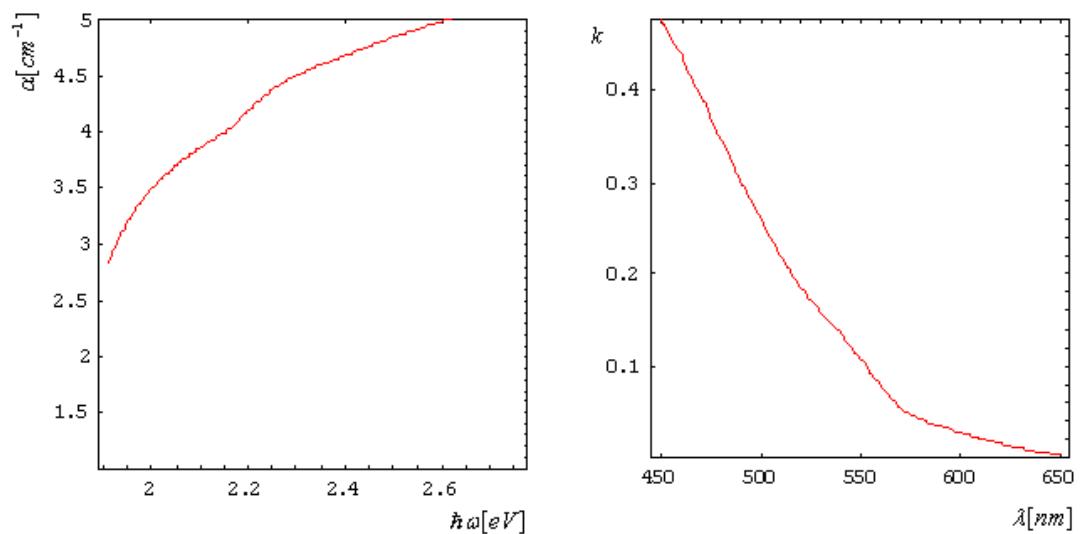
$$1/(n^2-1) = 0,187992 - 0,0120064 (\hbar\omega)^2$$

Funkcionalne zavisnosti apsorpcionog koeficijenta i energije fotona prema Taucovom zakonu date su na slici 6.7.30. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa x-osom određuje širinu optički zabranjene zone ispitivanog uzorka.

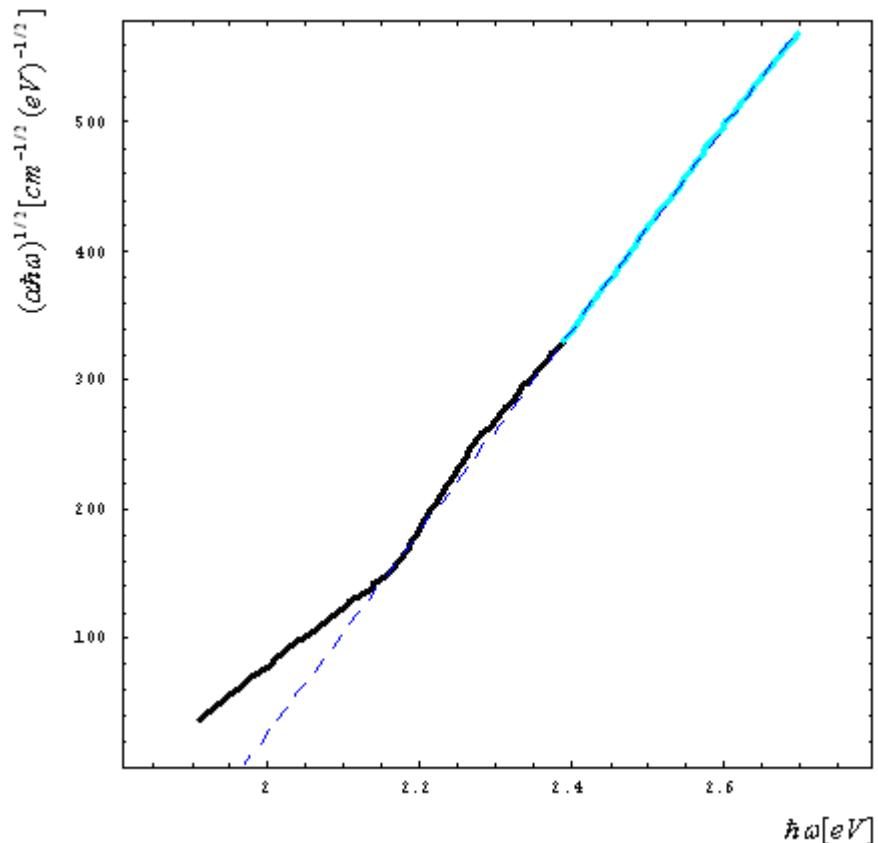
Širina optički zabranjene zone i parametar neuređenosti, za uzorak tankog amorfogn uniformnog filma tipa $\text{Cu}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=0.5$ at%, na tankom supstratu, iznose:

$$E_g = 1,970 \pm 0,007 \text{ eV}$$

$$B^{1/2} = 783,7 \pm 1,7 \text{ (cm eV)}^{-1/2}$$



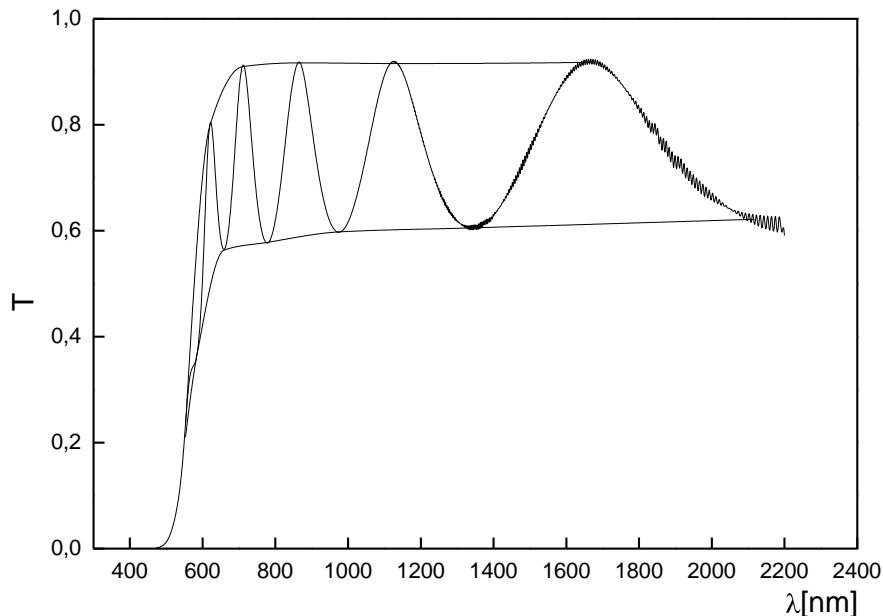
Slika 6.7.29. Apsorpcija u funkciji energije fotona i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uniformni film sa $x=0.5$ at% Cu, prepariran na tankom supstratu



Slika 6.7.30. Zavisnost $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ za film sa $x=0.5$ at% Cu

c) Halkogenidni film sa $x=1$ at% Cu

Karakteristični spektar $T=T(\lambda)$, za normalni upadni snop, za tanki amorfni film tipa sa $x=1$ at% Cu na tankom supstratu, kao i odgovarajuće envelope prikazane su na slici 6.7.31.



Slika 6.7.31. Transparentni spektar uniformnog filma tipa $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$ za $x=1$ at%, prepariran na tankom supstratu i odgovarajuće envelope

Relativno veliki broj interferpcionih maksimuma ukazuje na nešto veću debljinu filma od prethodna dva uzorka, a takođe u poređenju sa odgovarajućim spektrom koji je zabeležen na uzorku istog sastava koji je kondenzovan na debelu podlogu, vidi se da je proces preparacije izvršen istovremeno. Šum u oblasti talasnih dužina većih od 1200 nm svedoči o interferacionim efektima, koji su posledica višestruke refleksije na graničnim površinama supstrata.

U tabeli 6.7.11 dati su rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata, indeksa prelamanja tankog filma i debljine filma, koji su dobijeni na osnovu transparentnog spektra primenom klasičnog pristupa uz zanemarivanje apsorpcije supstata, a u tabeli 6.7.12 analogni rezultati kalkulisani sa realnom apsorpcijom supstata.

Tabela 6.7.11. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s^*), indeksa prelamanja tankog filma (n^*) i debljine tankog filma (d^*) za uniformni film sa $x=1$ at%, prepariran na tankom supstratu (klasičan pristup)

T_{Max}	T_{Min}	T_s	n_s	λ_{\tan} [nm]	N	n_0	d_0 [nm]	m	d^* [nm]	n^*
0,9179	0,6121	0,9107	1,552	1666	3,393	2,532	-	-	-	-
0,9159	0,6054	0,9098	1,555	1342	3,451	2,556	-	-	-	-
0,9156	0,6018	0,9096	1,556	1127	3,483	2,569	658	3	658	2,543
0,9164	0,5978	0,9103	1,553	975	3,513	2,581	673	3,5	661	2,567
0,9168	0,5885	0,9139	1,538	866	3,556	2,600	692	4	666	2,606
0,9147	0,5781	0,9093	1,557	779	3,695	2,655	658	4,5	660	2,637
0,9097	0,5719	0,9056	1,573	710	3,779	2,686	641	5	661	2,671
0,8686	0,5630	0,9059	1,571	658	3,699	2,655	798	5,5	682	2,722
0,7983	0,4914	0,9062	1,570	620	3,393	2,532	-	-	-	-
0,5793	0,3674	0,9046	1,577	585	3,451	2,556	-	-	-	-
0,2332	0,2105	0,9008	1,592	553	3,483294	2,568979	-	-	-	-
Srednja vrednost						686			665	

Tabela 6.7.12. Rezultati proračuna indeksa prelamanja supstrata (n_s), indeksa prelamanja tankog filma (n) i debljine tankog filma (d) za uniformni film sa $x=1$ at%, prepariran na tankom supstratu (modifikovan pristup)

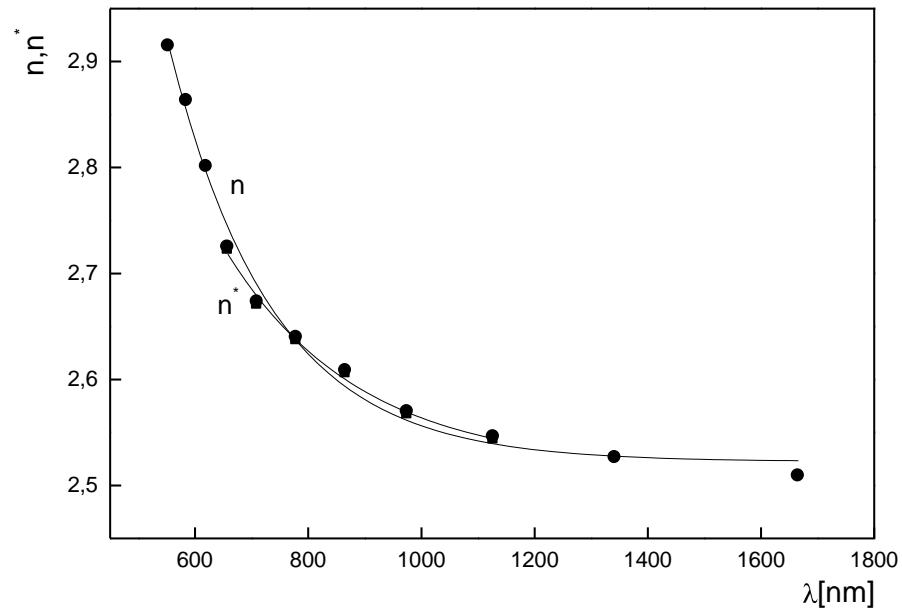
λ_{\tan} [nm]	n_s^*	n_s	x_s	T_{Max}	T_{Min}	n_0	m	n^*	n	d^* [nm]	d [nm]
1666	1,552	1,484	0,9827	0,9179	0,6121	2,451	2	-	2,509	-	680
1342	1,555	1,499	0,9855	0,9159	0,6054	2,488	2,5	-	2,526	-	674
1127	1,556	1,508	0,9874	0,9156	0,6018	2,510	3	2,543	2,546	658	674
975	1,553	1,529	0,9936	0,9164	0,5978	2,552	3,5	2,567	2,570	661	669
866	1,538	1,625	1,0237	0,9168	0,5885	2,710	4	2,606	2,608	666	639
779	1,557	1,602	1,0121	0,9147	0,5781	2,711	4,5	2,637	2,640	660	646
710	1,573	1,594	1,0057	0,9097	0,5719	2,713	5	2,671	2,673	661	654
658	1,571	1,592	1,0055	0,8686	0,5630	2,680	5,5	2,722	2,725	682	675
620	1,570	1,595	1,0066	0,7983	0,4914	2,874	6	-	2,801	-	-
585	1,577	1,598	1,0059	0,5793	0,3674	3,114	6,5	-	2,863	-	-
553	1,592	1,606	1,0039	0,2332	0,2105	2,479	7	-	2,915	-	-

Srednja vrednosti debljine tankog uniformnog filma na tankom supstratu sa $x=1$ at% Cu u sastavu je:

$$\langle d^* \text{ Cu, } 1\% \rangle = 664 \pm 81 \text{ nm} \quad (\text{greška } 12.20 \%)$$

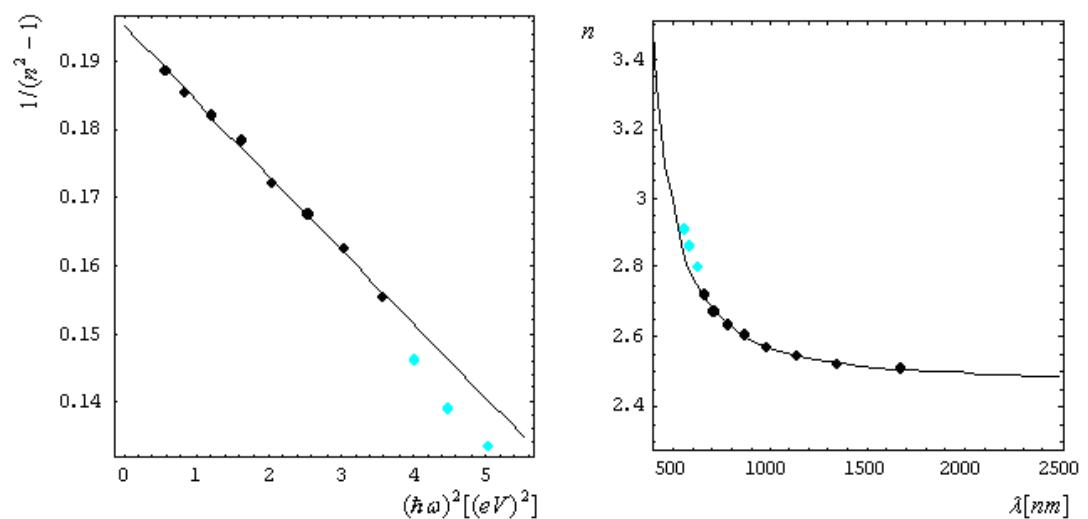
$$\langle d \text{ Cu, } 1\% \rangle = 664 \pm 15 \text{ nm} \quad (\text{greška } 2.26 \%)$$

Disperzija indeksa prelamanja koji je izračunat bez uzimanja u obzir efekta supstrata (n^*) i vodeći računa o tome (n), prikazana je na slici 6.7.32.



Slika 6.7.32. Disperzija indeksa prelamanja računatog po klasičnom (n^*) i po modifikovanom pristupu (n), za uniformni film sa $x=1$ at% Cu, prepariran na tankom supstratu

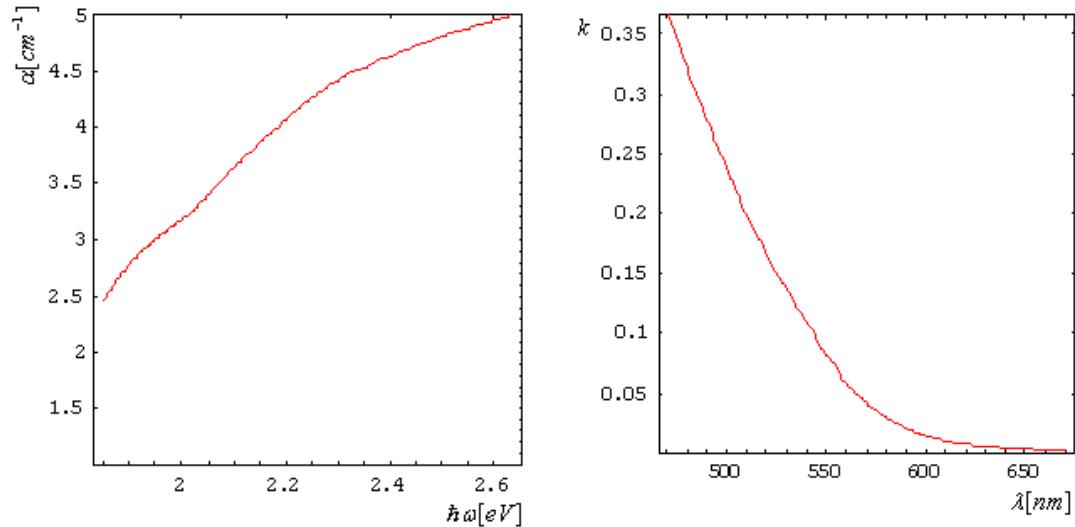
Na slici 6.7.33 su rezultati dobijeni primenom Wemple - DiDomeniko modela, a na slici 6.7.34 karakteristični apsorpcioni parametri.



Slika 6.7.33. Zavisnost $1/(n^2 - 1)$ od $(\hbar\omega)^2$ i disperzija indeksa prelamanja filma sa $x=1$ at% Cu, prema modelu Wemple i DiDomenika

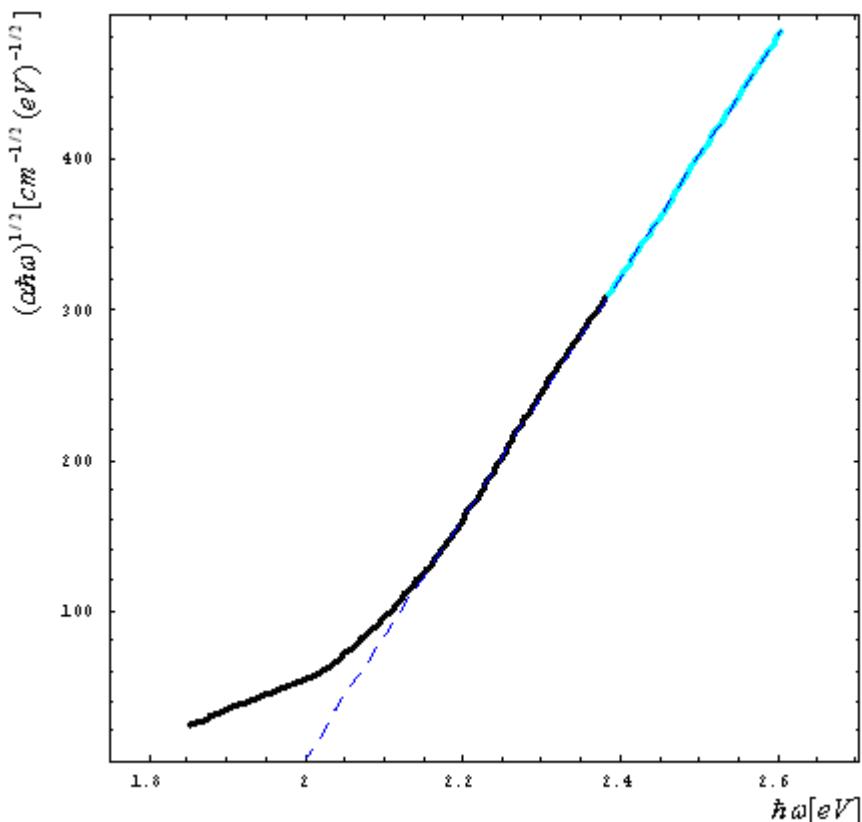
Izračunati parametri na osnovu Wemple-DiDomenico modela za uzorak tankog amornog uniformnog filma sa $x=1$ at%, na tankom supstratu, iznose:

$$\begin{aligned}E_0 &= 4,22 \pm 0,05 \text{ eV} \\E_d &= 21,58 \pm 0,24 \text{ eV} \\n_0 &= 2,4730 \pm 0,0027 \\1/(n^2-1) &= 0,195395 - 0,0109885 (\hbar\omega)^2\end{aligned}$$



Slika 6.7.34. Apsorpcija u funkciji energije fotona i disperzija ekstinkcionog koeficijenta za uniformni film sa $x=1$ at% Cu, prepariran na tankom supstratu

Disperzija apsorpcionog koeficijenta, prema Taucovom zakonu, prikazana je na slici 6.7.35. Isprekidana linija je prava kroz tačke visokih energija predstavljene zavisnosti, čiji presek sa x-osom određuje širinu optički zabranjene zone ispitivanog uzorka.



Slika 6.7.35. Zavisnost $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ od $(\hbar\omega)$ za film sa $x=1$ at% Cu

Širina optički zabranjene zone i parametar neuređenosti za ovaj uzorak iznose:
 $E_g = 2,000 \pm 0,003$ eV
 $B^{1/2} = 794,7 \pm 0,8$ (cm eV) $^{-1/2}$

Očigledno je da je postignuto poboljšanje tačnosti izračunavanja optičkih parametara u slučaju uzimanja u obzir i apsorpcije supstrata. Relativne greške za d , a samim tim i za n (lako se pokazuje da je $|\Delta d / d| = |\Delta n / n|$) opada. U tabeli 6.7.13 date su greške izračunavanja srednje debljine filma za svaki ispitivani uzorak, kod klasične i poboljšane metode.

Tabela 6.7.13. Greške izračunavanja srednje debljine filma za svaki ispitivani uzorak, kod klasične i modifikovane metode.

vrsta supstrata	x [at% Cu]	Klasična metoda Δd [nm]	Modifikovana metoda Δd [nm]	Relativno povećanje tačnosti
debeli	0	59	10	83 %
	0,5	69	7	90 %
	1	69	12	83 %
tanki	0	68	10	85 %
	0,5	70	11	84 %
	1	81	11	86 %

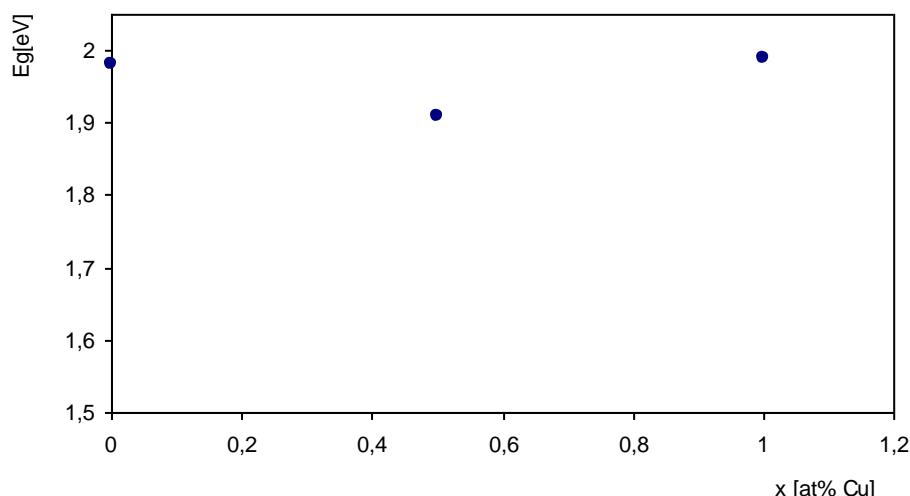
6.7.4. Komparativni pregled rezultata

U tabeli 6.7.14 date su širine optički zabranjen zone i parametra neuređenosti ispitivanih tankih filmova za različite udele bakra u sastavu.

Tabela 6.7.14. Tabela indeksa prelamanja n_0 , širine optički zabranjene zone E_g i parametra neuređenosti B ispitivanih tankih filmova

vrsta supstrata	x [at% Cu]	n_0	E_g [eV]	$B^{1/2}$ [(cm eV) $^{-1/2}$]
debeli	0	$2,530 \pm 0,007$	$1,980 \pm 0,004$	807 ± 1
	0,5	$2,438 \pm 0,004$	$1,910 \pm 0,007$	$697,4 \pm 1,7$
	1	$2,479 \pm 0,003$	$1,990 \pm 0,005$	$967,4 \pm 1,5$
tanki	0	$2,555 \pm 0,007$	$1,980 \pm 0,010$	$805,3 \pm 2,6$
	0,5	$2,514 \pm 0,004$	$1,970 \pm 0,007$	$783,7 \pm 1,7$
	1	$2,4730 \pm 0,0027$	$2,000 \pm 0,003$	$794,7 \pm 0,8$

Na slici 6.7.36 dat je grafički prikaz širine optički zabranjene zone, dobijenih na osnovu podataka za uzorke preparirane na debelom supstratu, za različite udele bakra u sastavu tankih filmova. Ista zavisnost, ali za uzorke preparirane na tankom supstratu, data je na slici 6.7.37.

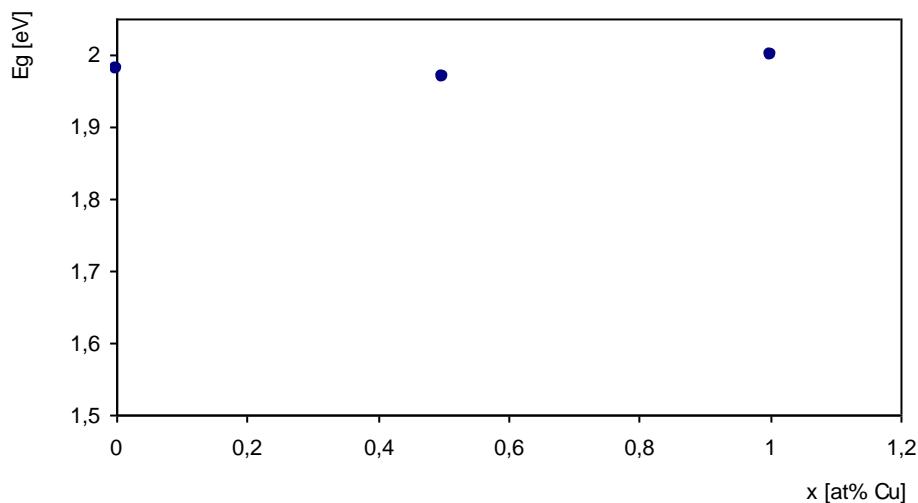


Slika 6.7.36. Zavisnost širine optički zabranjene zone od udela bakra u sastavu tankih amorfnih filmova-podaci dobijeni iz uzoraka prepariranih na debelom supstratu

Poređenjem prikazanih rezultata sa rezultatima za balk uzorke /99, 100/ iz kojih je izvršena preparacija tankih filmova ispitivanih u okviru ove teze može se zaključiti da vrednost širine optički zabranjene zone kod uzoraka tankih filmova nema istu funkcionalnu zavisnost od udela bakra u odnosu na analognu zavisnost kod balka uzoraka. Ova zavisnost nije analogna ni sa uzorcima trokomponentnih tankih filmova sa bakrom iz sistema $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$ /37/, kao ni sa uzorcima četvorokomponentnih tankih filmova iz sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{I}_{7.5})_x$ /19, 48, 104/. Naime, linearno opadanje širine optički zabranjene zone sa povećanjem udela bakra, koje je kod navedenih prethodno ispitivanih uzoraka uočeno, nije uočeno kod uzoraka iz sistema $\text{Cu}_x[\text{As}_2(\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5})_3]_{100-x}$. To ukazuje da postoji kritična vrednost debljine filmova koja uzrokuje odgovarajući stepen neuređenosti da bi omogućio dovoljnu verovatnoću za realizaciju optičkih prelaza iz repova rasplinutih stanja do provodne zone.

Ovo se moglo očekivati, jer za razliku od realizacije elektronskih prelaza u funkciji električne provodnosti koji definiše širinu električno zabranjene zone, realno merljive optičke veličine zahtevaju drestično veći intenzitet prelaza, te i veći broj raspoloživih popunjениh elektronskih stanja.

Vrednosti parametra neuređenosti se kreću u očekivanim granicama u skladu sa objavljenim rezultatima koji se odnose na sisteme slične ispitivanim /105, 106, 107, 108/. Veće vrednosti ovog parametra ukazuju na veću uređenost strukture ispitivanog materijala.



Slika 6.7.37. Zavisnost širine optički zabranjene zone od udela bakra u sastavu tankih amorfnih filmova-podaci dobijeni iz uzoraka prepariranih na tankom supstratu

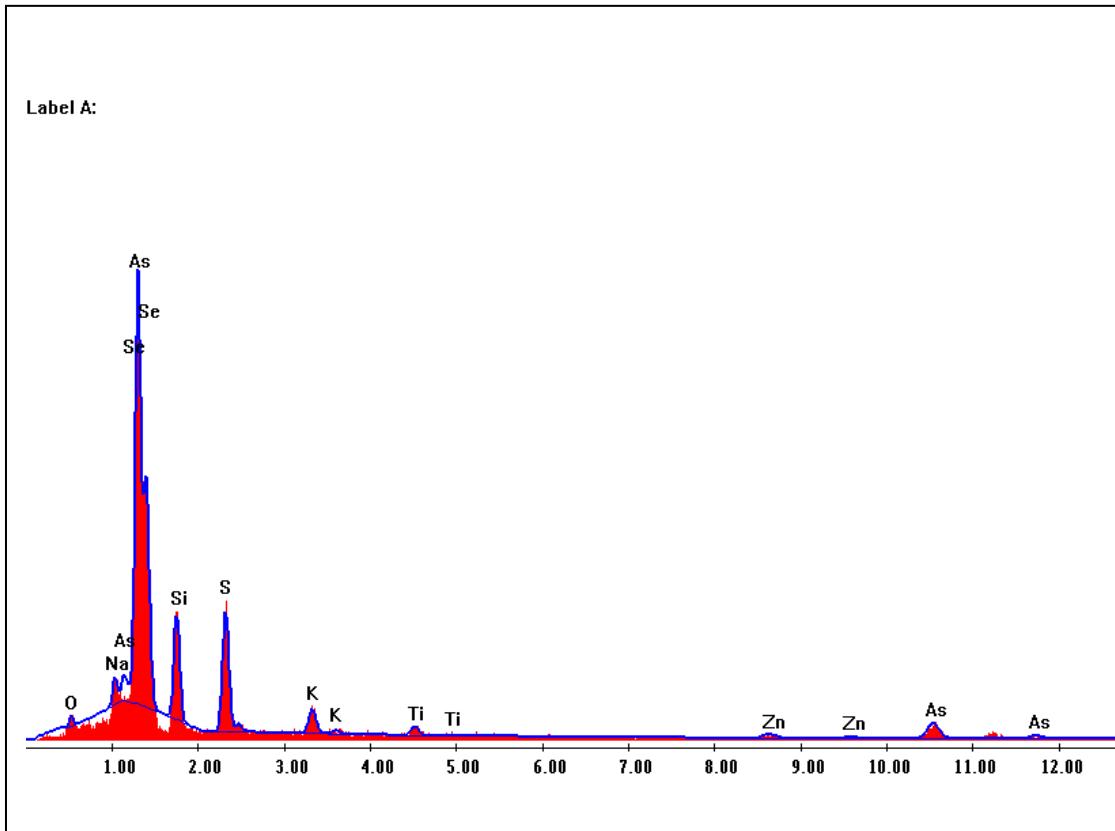
Kada je u pitanju disperzija indeksa prelamanja zapaža se da se da ispitivani uzorci imaju uobičajenu disperzionu zavisnost i da je poredak disperzionih krivih isti kao kod analognih balk uzoraka. Naime, kao i kod balk uzoraka od kojih je izvršena preparacija tankih filmova, najveće vrednosti indeksa prelamanja ima uzorak bez bakra u sastavu, a sa povećanjem koncentracije bakra indeks prelamanja se smanjuje /99, 100/.

Obrnuta zavisnost, odnosno povećanje indeksa prelamanja sa povećanjem udela bakra ustanovljeno je kod balk uzoraka i tankih filmova iz sistema $\text{Cu}_x(\text{As}_{38.5}\text{Se}_{54}\text{I}_{7.5})_x$ /19, 48, 109/, kao i kod tankih filmova tipa $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$ /37/.

6.8. Rezultati SEM merenja uzoraka tankih filmova na tankom supstratu

a) Halkogenidni film sa $x=0$ at% Cu

Na slici 6.8.1 dati su rezultati snimanja SEM tankog halkogenidnog filma bez bakra, prepariranog na tankom supstratu. Ova tehnika je upotrebljena radi provere sastava tankih filmova. Za SEM analizu su odabrani uzorci preparirani na tankom supstratu kako bi uticaj podloge na mogućnost detekcije bila što manja budući da je donja granica detekcije korišćenog sistema 1 at%.



Slika 6.8.1. Rezultati SEM merenja uzorka sa 0 at% Cu

Kao što se može uočiti, SEM analiza je potvrdila prisustvo arsena, sumpora i selena u ispitivanim uzorcima. Pored ovih elemenata detektovani su i elementi kao što su silicijum, kiseonik, natrijum, kalijum i titan, koji se po pravilu javljaju u standardnim predmetnim i pokrovnim staklima, pa se njihova detekcija vezuje za njihovo prisustvo u materijalu supstrata.

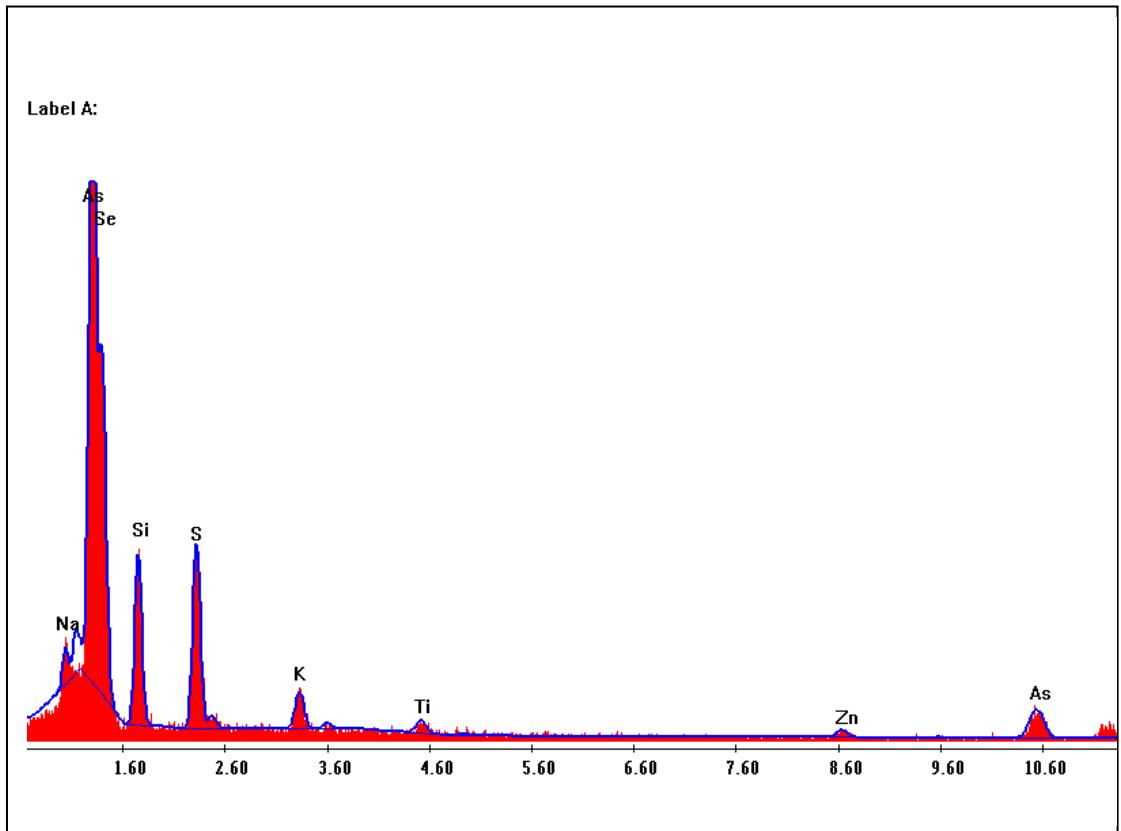
U tabeli 6.8.1. dati su rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka sa 0 at%Cu. Rezultati su dati kao težinski udeli (wt%) i kao atomski udeli (at%). Udeli su dati relativno u odnosu na ukupni sastav sistema uzorak+supstat i stoga se ne mogu upotrebiti za procenu apsolutnih udela u samom filmu, ali su korisni u smislu potvrde prisustva očekivanih elemenata u sastavu tankih filmova.

Tabela 6.8.1 Rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka sa 0 at%Cu

As ₂ (S _{0,5} Se _{0,5}) ₃		
Element [linija]	wt (%)	at (%)
O [K]	2,41	7,32
Na [K]	1,91	4,03
Se [L]	38,12	23,42
Si [K]	13,30	22,97
S [K]	12,98	19,63
K [K]	2,73	3,38
Ti [K]	1,34	1,36
Zn [K]	3,01	2,23
As [K]	24,18	15,65
ukupno	100,00	100,00

b) Halkogenidni film sa $x=0,5$ at% Cu

Rezultati SEM analize za uzorak sa 0,5 at% Cu dati su na slici 6.8.2. Slično kao kod prethodnog uzorka potvrđeno je prisustvo As, S i Se, kao i elemenata materijala podloge. Prisustvo bakra nije detektovano, budući da je njegova koncentracija već u samom uzorku tankog filma bila ispod granice detekcije, a posebno uzimajući u obzir i elemente u sastavu podloge.



Slika 6.8.2. Rezultati SEM merenja uzorka sa 0,5 at% Cu

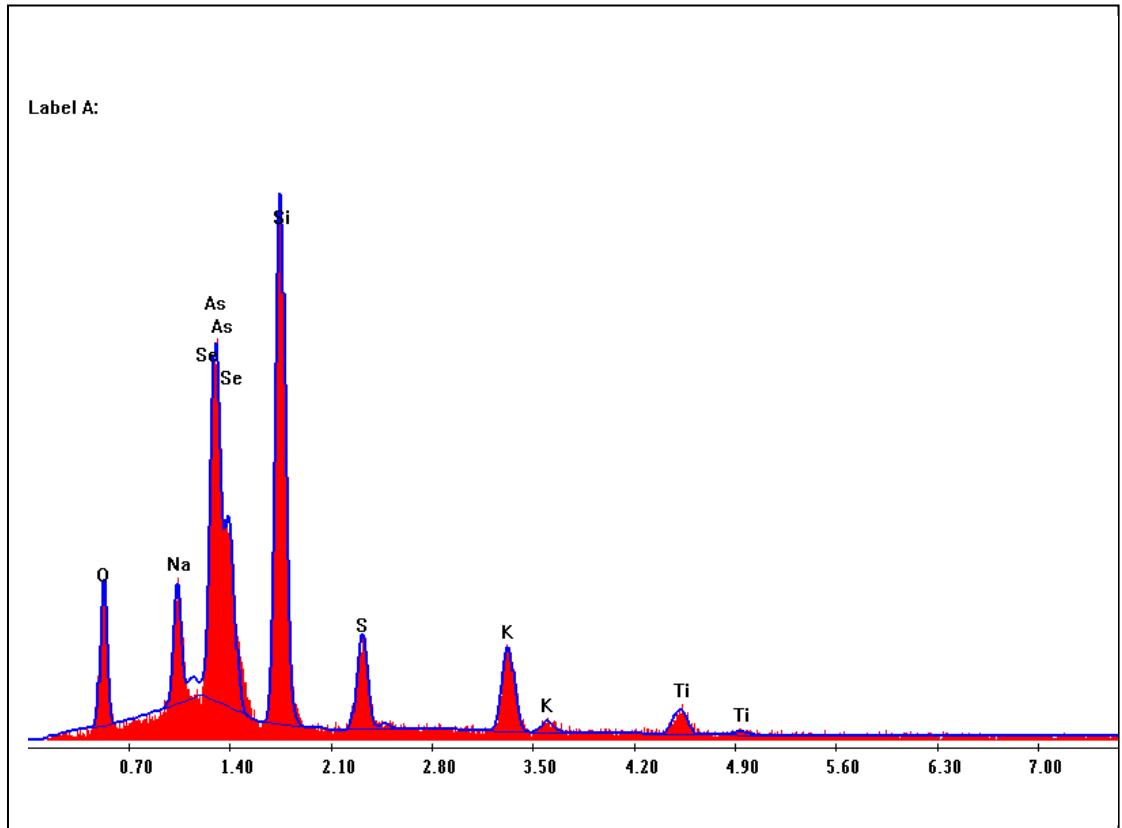
Rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka sa 0,5 at% Cu dati su u tabeli 6.8.2.

Tabela 6.8.2 Rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka sa 0,5 at%Cu

$\text{Cu}_{0,5}[\text{As}_2(\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5})_3]_{99,5}$		
Element [linija]	wt (%)	at (%)
O [K]	2,78	8,50
Na [K]	1,58	3,35
Se [L]	36,21	22,39
Si [K]	13,23	23,00
S [K]	12,03	18,32
K [K]	2,46	3,07
Ti [K]	1,25	1,27
Zn [K]	2,69	2,01
As [K]	27,77	18,10
ukupno	100,00	100,00

c) Halkogenidni film sa $x=1$ at% Cu

Grafički prikaz podataka SEM analize za uzorak sa 1 at% Cu u sastavu tankog filma dat je na slici 6.8.3.



Slika 6.8.3. Rezultati SEM merenja uzorka sa 1 at% Cu

Relativni težinski i atomski udeli pojedinih elemenata u sastavu sistema film+podloga, za uzorak sa 1 at% Cu, dati su u tabeli 6.8.3.

Tabela 6.8.3 Rezultati kvantitativne analize SEM merenja uzorka sa 1 at%Cu

Cu ₁ [As ₂ (S _{0,5} Se _{0,5}) ₃] ₉₉		
Element [linija]	wt (%)	at (%)
O [K]	11,98	27,72
Na [K]	3,77	6,07
As [L]	17,39	8,59
Se [L]	15,82	7,41
Si [K]	24,04	31,67
S [K]	4,31	4,97
K [K]	3,77	3,56
Ti [K]	1,65	1,28
Zn [K]	2,83	1,60
As [K]	14,44	7,13
ukupno	100,00	100,00

7. ZAKLJUČAK

Dobijena je serija tankih amorfnih filmova halkogenidnih filmova opšte formule $Cu_x[As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3]_{100-x}$, za $x = 0$ at%, 0,5 at% i 1 at%, na dve vrste supstrata, različitih debljina metodom termičkog naparavanja u vakuumu.

Homogenost i uniformnost dobijenih uzoraka potvrđena je merenjima elektronskim mikroskopom (SEM). Istom metodom kao i metodom fluorescencije X-zraka izvršena je procena sastava ispitivanih tankih filmova.

Za svaki ispitivanu uzorku snimljen je transparentni i refleksioni spektar, kao i analogni spektri za čiste supstrate. Ustanovljeno je da deblji korišćeni supstrat ima značajnu apsorpciju u ispitivanoj spektralnoj oblasti, dok se apsorpcija tankog supstrata može smatrati zanemarljivo malom. Na osnovu transparentnih spektara izvršena je potvrda uniformnosti debljine ispitivanih uzoraka.

Na osnovu ovih spektara izvršen je i proračun sledećih parametara: indeksa prelamanja supstrata, indeksa prelamanja tankih filmova, debljina tankih filmova, širine optički zabranjene zone, parametra neuređenosti, kao i vrednosti energije mono-oscilatora, disperzije energije i indeksa prelamanja prema modelu mono-oscilatora Wemple i DiDomenika i to na osnovu pristupa koji zanemaruje apsorpciju supstrata i pristupa koji je uzima u obzir. Dobijene vrednosti debljina tankih filmova modifikovanim postupkom kreću se od 480 nm do 724 nm. Prema modelu Wemple i DiDomenika energije mono-oscilatora kreću se za različite sastave od 3,92 eV do 4,22 eV, disperzije energije od 19,92 eV do 22,4 eV, indeksa prelamanja od 2,438 do 2,555. Širine optički zabranjene zone kreću se od 1,91 eV do 2,00 eV za različite sastave ispitivanih tankih filmova, dok parametar neuređenosti strukture ima vrednosti tipične za ovakvu vrstu materijala.

Utvrđeno je da zanemarivanje apsorpcije supstrata dovodi do značajnih razlika u vrednostima dobijenih parametara u odnosu na vrednosti koje se dobijaju ako se apsorpcija uzima u obzir, kada je korišćen deblji supstrat za preparaciju uzorka. Razlika u dobijenim vrednostima na osnovu dva pristupa manifestuje se na taj način što se dobijaju veće vrednosti indeksa prelamanja i manje vrednosti debljine filmova, u odnosu na one koje se dobijaju u slučaju kada se apsorpcija zanemaruje.

U slučaju tankog supstrata pokazano je da se apsorpcija može zanemariti i da popravka u slučaju uračunavanja apsorpcije nije značajna, odnosno da se za vrednosti izračunavanih optičkih parametara u okviru greške, dobijaju iste vrednosti.

8. LITERATURA:

- [1] M. Barsoum: “*Fundamentals of Ceramics*”, McGraw-Hill, New York, (1997)
- [2] W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, J. Wulff: “*Strukture i osobine materijala, Knjiga I – Strukture*”, Univerzitet u Beogradu, Beograd, (1975)
- [3] A. R. Hilton, Glass Ind., 48 (1967) 550
- [4] J. T. Krause., C. R. Kurkjian, D. A. Pinnow, E. S. Sagety, Appl. Phys. Lett., 17 9 (1970) 367
- [5] Д. В. Шелопут, В. Ф. Глушков, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 9 7 (1973) 1149
- [6] A. Madan, M. Shaw : “*The Physics and Application of Amorphous Semiconductors*”, London (1988)
- [7] A. Feltz : “*Amorphe und glasartige anorganische Festkörper*”, Akademie-Verlag, Berlin (1983)
- [8] - ***: “*Physics of thin films*”, Academic press, New York and London (1971)
- [9] A. F. Petrović, S. R. Lukić, D. D. Štrbac, J. Optoel. Adv. Mat., 6 4 (2004) 1167
- [10] V. Stronski, M. Vlcek, J. Optoel. Adv. Mat, 4 3 (2002) 699
- [11] Teteris, M. Reinfelde, J. Optoel. Adv., 5 5 (2003) 1355
- [12] O.S. Heavens: “*Thin Film Physics*”, Methuen & Co Ltd, London, (1970)
- [13] ****Handbook of Thin Film Technology*, Mc Graw Hill Co, (1970)
- [14] Ch. Kaps, Dissertation, Univ. Jena, (1978)
- [15] Д. И. Блецкан, Ф. И. Копинец, И. М. Миголинец, И. М. Протас, Д. В. Чепур, *Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников*, Ужгород (1972)
- [16] P.R. Stuart, *Vacuum*, 19 (1969) 505
- [17] H.R. Koenig, L.I. Maissel, IBM J. Res. Dev., 14 (1970) 168
- [18] H. Drost, *Plasmachemie*, Akademie-Verslag, Berlin, (1978)

- [19] S. R. Lukić, D. M. Petrović, S. J. Skuban, Apstract Book - 4th European East-West Conference and Exibition on Materials and Process, St. Petersburg, F-38 (1993)
- [20] S. R. Lukić, D. M. Petrović, V. B. Petrović, D. D. Petrović, Mat. Sci. Forum, 77 (2004) 453
- [21] C. C. Huang , D. W. Hewak, J. V. Badding, Optics Express, 12 11 (2004) 2501
- [22] N. F. Mott, E. A. Davis: *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1979)
- [23] З. У. Борисова: *Химия стеклообразных полупроводников*, Издательство Ленинградского университета, (1972)
- [24] R. A. Smith : *Semiconductors*, Cambridge University Press, Cambridge, (1978)
- [25] L. Bergmann, Cl. Schaffer: *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Bd. III, Optik, Atomphysik, 1 Teil, Wallenoptik, W. De Gruyter (ed.), Berlin, (1962)
- [26] K. Tanaka, Y. Kasanuki, A. Odajima, *Thin Solid Films*, 117 (1984) 251
- [27] W. Heitmann, Appl. Optics, 14 (1975) 3047; 15 (1976) 256
- [28] В. В. Химинец, *Квантовая электроника*, 23 (1982) 64
- [29] F. Košek, J. Tauc, J. Czech, J. Phys., B20 (1970) 94
- [30] М. В. Минаев, *Стеклообразные полупроводниковые сплавы*, Металургия, Москва, (1991)
- [31] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324
- [32] Y. Toyozama, Prog. Theor. Phys. Suppl., 12 (1959) 11; Prog. Theor. Phys. Suppl., 22 (1959) 455
- [33] D. Redfield, Phys. Rev., 130 (1963) 916
- [34] J. D. Dow, D. Redfield, Phys. Rev., B1 (1970) 3358
- [35] E. A. Davis, N. F. Mott, Phil. Mag., 22 (1970) 903
- [36] J. Tauc: *Optical properties of solids*, Amsterdam (1979)
- [37] E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, R. Jimenez- Garay, S. R. Lukić, D. M. Petrović, J. Phys.D: Appl. Phys. 30 (1997) 690

-
- [38] R. Hilton, C. E. Jones, Appl. Optics, 9, 9 (1967) 1513
- [39] И. И. Росола, М. И. Аврамов, Д. М. Петрович, В. В. Химинец, Зборник радова конференције “Non-crystalline semiconductors-89”, Uzhgorod, (1989) 125
- [40] S. H. Wemple, M. DiDomenico, Phys. Rev. B3 (1971) 1338
- [41] J. Tauc: “*Amorphous and Liquid Semiconductors*”, Plenum Press, (1974)
- [42] J. S. Blakemore, Solid State Physics, W.B. Sounders Conf., Philadelphia (1969)
- [43] J. Stuke, J. Non-cryst. Sol., 4 (1970) 1
- [44] D. D. Petrović, S. R. Lukić, V. B. Petrović, TEHNIKA, časopis Saveza inženjera i tehničara Jugoslavije, 12 1 (2003) 17
- [45] G. R Harrison, R. C. Lord, J. R. Loofbourow: “*Praktična spektroskopija*”, Naučna knjiga, Beograd (1962)
- [46] Н. А. Алимбаршвили, М. И. Бродзели, А. М. Гилелс, Г. Г. Деканозишвили, И. А. Елигулашвили, Т. Н. Махарадзе: *Новые Материалы для оптическо записи информации*, Мецниереба, Тбилиси (1983)
- [47] S. R. Gurevich, N. N. Ilyaschenko, B. T. Kolomeiets, V. M. Lybin, V P. Shilo, Phys, Stat. Sol. (a), 26 (1974) k127
- [48] S. R. Lukić, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu (1991)
- [49] D. M. Petrović, S. R. Lukić: “*Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*”, Univerzitet u Novom Sadu. Novi Sad (2000)
- [50] M. Popescu, Bradaczek H., J. Optoelectr. & Advan. Mater., 1 1 (1999) 5
- [51] M. F. Daniel, A. I. Leadbetter, A. C. Wight: J. Non – Cryst.Sol., 32, 1-3
- [52] И. И. Туряница, А. А. Кикинеши., Д. Г. Семак: УФЖ, 24 4 (1979) 534
- [53] D. J. Treacy, U. Strom, P.B. Klein, J. Non-Cryst. Sol., 35/36 2 (1980) 1035
- [54] G. R. Štrbac, D. D. Petrović, S. R. Lukić, 6th International Symposium Interdisciplinary Reional Research, Novi Sad (2002)
- [55] S. R. Lukić, D. M. Petrović, S. Carić, Zbornik apstrakata-XII Jugoslovenski simpozijum o fizici kondenzovane materije, Skopje, (1991) 33
- [56] S. R. Lukić, Ž. N. Popović, J. Janić, I. Guth, 3rd General Conference BPU, Cluj-Napoca, Romania, 4P-195 (1997) 225

- [57] S. R. Lukić, Ž. N. Popović, J. Janić, I. Guth, Balkan Phys. Lett., 5 (1997) 868
- [58] F. Spaepen, J. Non-Cryst. Solids 31 (1973) 707
- [59] C. H. Bennett, P. Chaudhari, V. Moruzzi, P. Steinhardt, Phil. Mag. A, 40. 485 (1979.)
- [60] M. Popescu, Rev. Roum. Phys., 36 10 (1991) 907
- [61] T. Egami, K. Maeda, V. Vitek, Phil. Mag., A 41 (1980) 883
- [62] A. R. Street, J. C. Knights, D. K. Biegelsen, Phys. Rev.B18 (1978) 1880
- [63] S. T. Pantelides: Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 2979
- [64] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzche, Phys. Rev. Lett., 34 (1975) 1346
- [65] S. G. Bishop, U. Strom, P. C. Taylor, Phys. Rev.36 (1976) 543; Phys. Rev.B15 (1977) 2278
- [66] R. A. Street, N. F. Mott, Phys. Rev. Lett., 35 (1975) 1293
- [67] N. F. Mott, E. A. Davis, R. A. Street, Phil. Mag., B 53(5) (1986) 367
- [68] N. A. Popov: Fiz. Teh. Poluprovod. 15 (1981) 369; 16 (1982) 384
- [69] J. S. Berkes, S. W. Ing., W. Y. Hilleas, J. Appl. Phys, 42 12 (1971) 2908
- [70] K. Tanaka, J. Non-cryst. Sol. 59/60 (1983) 925
- [71] Д. Г. Семак, И. П. Михалько, В. И. Микла, В. А. Стефанович, Ю. М. Высочанский, УФЖ, 29 3 (1984) 366
- [72] В. И. Власов, Д. Г. Семак, Д. В. Чепур, Изв. ВУЗОВ, сер. Физика, 12 1 (1978) 48
- [73] V. K. Malinovsky, V. G. Zhdanov: J. Non-cryst. Sol. 51 1 (1982) 31
- [74] J. P. de Neufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky, J. Non-cryst. Sol., 13 (1973/74) 191
- [75] R. A. Street, Phys. Rev. B, 17 10 (1978) 3984
- [76] J. Teteris, Phys. Stat. Sol. (a), 83 (1984) K47
- [77] M. Kastner, D. Adler, H. Fritzche, Phys. Rev. Lett., 37 21 (1976) 1504
- [78] Г. С. Черемухин, Б. В. Кириенко, Е. К. Гурдин, Оптико-механ. пром., 6

(1976) 13

- [79] T. M. Nenadović, T. M. Pavlović: *Fizika i tehnika tankih slojeva*, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd (1997)
- [80] M. Born, E. Wolf, Principles pf Optics, Pergamon Press, New York, (1970)
- [81] J. I. Goldstein,H. Zakowitz, Practical Scanning Electron Microscopy, Plenum Press, New York and London (1975)
- [82] M. Vasilescu, G. Borodi, S. Simon, J. Optoelectr. & Advan. Mater. 5 1 (2003) 153
- [83] H. Bach, N. Neuroth: *The Properties of Optical Glass*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1998)
- [84] S. Parke, R. S. Webb, J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 85
- [85] D. K. Schröder: "Semiconductor material and device characterization", John Wiley and Sons, New York, (1990)
- [86] J.C. Manifacier, J. Gasiot, J.P. Fillard, J. Phys. E. 9 (1976) 1002
- [87] J. Mullerova, J. Mudron, Acta physica slovaca, 50 4 (2000) 477
- [88] R. Swanepoel, J. Phys. E. 16 (1983) 1214
- [89] R. Swanepoel, J. Phys. E. 17 (1984) 896
- [90] R. Swanepoel, S. Afr. J. Phys. 12 (1989) 148
- [91] J.J. Ruiz-Perez, E. Marquez, *Nuevos Metodos de Caracterizacion Optica de Semiconductores Basados en Medidas Espectroscopicas de Reflexion*, Madrid (1997)
- [92] D. A. Minkov, J. Phys. D 22 (1989) 1157
- [93] E. Marquez, J. B. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jimenez-Garay, R. Swanepoel, Thin Solid Films, 254 (1995) 83
- [94] J.J. Ruiz-Perez, J. M. Gonzalez-Leal, D. A. Minkov, E. Marquez, J. Phys. D, 34 (2001) 1
- [95] J. M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, J. A. Angel, D. A. Minkov, E. Marquez, Applied Optics., 41 34 (2002) 7300
- [96] D. A. Minkov, Appl. Opt., 33 (1994) 7698
- [97] S. R. Elliott, Mat. Sci. Tech., 99 (1991) 375

- [98] Ž. N. Popović, D. M. Petrović, I. M. Avramov, V. Manić, Zbornik radova Trijada sinteza-struktura-svojstva-osnova tehnologije novih materijala, Beograd (1999) 23
- [99] Ž. Popović, Magistarska teza, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu (1999)
- [100] Ž. N. Popović, D. M. Petrović, S. R. Lukić, M. M. Garić, S. J. Skuban, J. Optoelectr. Adv. Mat., 2(3) (2000) 255
- [101] A. K. Pattanaik, A. Srinivasan, J. Optoelectron. and Adv. Mat 5 5 (2003) 1161
- [102] S. C. Chiao, B. G. Bouvard, H. A. Macleod, App. Opt., 34 (1995) 7355
- [103] M. McClain, A. Feldman, D. Kahaner, X. Ying, Comput. Phys., 5 (1991) 45
- [104] S. R. Lukić, D. M. Petrović, I. I. Turyanitsa, O. V. Khiminets, J. Mater. Sci., 26 (1991) 5517
- [105] J.M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcón, M. Stuchlik, M. Vlcek, R. Jimenez-Garay, E. Marquez, Appl. Surf. Sci., 246 (2005) 348
- [106] A.R. Zanatta, I. Chambouleyron, Phys. Rev. B 53 (1996) 3833
- [107] L. Tichy, H. Ticha, P. Nagels, R. Callerts, Mater. Lett., 36 (1998) 294
- [108] A. Thakur, V. Sharma, G. S. S. Saini, N. Goyal, S. K. Tripathi, J. Optoelectron. and Adv. Mat., 7 4 (2005) 2077
- [109] S. R. Lukić, D. M. Petrović, A. F. Petrović, Zbornik apstrakata-XIII J SFKM, Vrnjačka Banja (1993) 117

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

TZ

Vrsta rada:

VR

Autor: Dragana Šrbac

AU

Mentor: Prof. dr Svetlana Lukić

MN

Naslov rada: Optičke karakteristike od značaja za primenu amorfnih tankih filmova iz sistema Cu-As-S-Se

MR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: Srbija i Crna Gora

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2005.

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Novi Sad

MA

Fizički opis rada: (???)

FO

Naučna oblast:

NO

Naučna disciplina:

ND

Ključne reči:

PO

UDK:

Čuva se:

ČU

Važna napomena:

VN

Izvod:

IZ

Datum prihvatanja od strane NN veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi Komisije:

KO

Predsednik:

Član:

Član:

UNIVESITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph type

Dt

Type opf record: Printed text

TR

Contents Code:

CC

Author: Dragana Štrbac

AU

Mentor: Prof. Dr Svetlana Lukić

MN

Title: Optical characteristics important for application of amorphous thin films from Cu-As-S-Se system

XI

Language of text: Serbian (latin)

LT

Language of abstract: s/e

LA

Country of publication: Serbia and Montenegro

CP

Locakity of publication: Vojvodina

LP

Publivction year: 2005.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publ. place: Novi Sad

PP

Physical description: (...)

PD

Scientific field:

SH

Scientific discipline:

Key words:

UC:

Holding data:

HD Note:

Abstract:

AB

Accepted by the Scientific Board on:

Defended:

Thesis defended board:

Member:

Member: