

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

DEPARTMAN ZA FIZIKU



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

ПРИМЉЕНО:	- 3 ЈУП 2003
ОРГАНИЗ.ЈЕД.	БРОЈ
0603	299/1

Vesna Petrović

Optički parametri halkogenida tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

- magistarski rad -

Novi Sad, 2003.

Koristim priliku da se zahvalim:

dr. Svetlani Lukić, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na izboru problematike, pomoći oko interpretacije rezultata i iscrpnoj analizi teksta, čije sugestije su doprinele njegovoj konačnoj verziji,

dr. Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji mi je kao šef katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovanog stanja materije omogućio da se bavim problematikom iz koje je rezultirao ovaj rad,

dr. Imreu Gutu, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći oko postavke eksperimenta za ispitivanje fotozapisa na tankim filmovima, kao nizu korisnih sugestija koje su bile od neprocenjive koristi tokom rada, ali i prilikom interpretacije rezultata,

dr. Sonji Skuban, docentu kao i *mr. Fedoru Skubanu, mr. Željki Cvejić* i *mr. Maji Garić*, asistentima, i *Branislavu Šešumu*, tehničkom saradniku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na prijateljskoj podršci i lepim trenucima druženja tokom izrade ovog rada,

posebnu zahvalnost upućujem *mojim roditeljima* (Bošku i Ljubici Tomić) za svu ljubav i podršku koji su mi pružali tokom života, koju mi i dalje pružaju, na čemu sam im neizmerno zahvalna,

isto tako veoma sam zahvalna i porodici Petrović na razumevanju i podršci,

konačno, najveću zahvalnost upućujem mom suprugu Saši i kćerkama Tamari i Tijani čija ljubav i strpljenje su mi je pomogli da istrajem.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. DOBIJANJE AMORFNIH HALKOGENI DNIH POLUPROVODNIKA 2. 1. Dobijanje stakla	4
2.1. Dobijanje stakla	4 6
2.3. Metode za preparaciju filmova	8
2.4. Specifičnosti metoda za dobijanje filmova složenog sastava	10
3. OSNOVNE METODE ZA ISPITIVANJE STRUKTURE FILMOVA	12
3.1. Ispitivanje površine filmova adsorbcionim metodama	12
3.2. Metod difrakcije x-zraka	13
3.3. Elektronska mikroskopija	14
3.4. Difrakcija elektrona	18
3.5. Ože spektroskopija	20
4. OPTIČKE OSOBINE AMORFNIH HALKOGENIDA	23
4.1. Apsorpciona granica i širina zabranjene zone	23
4.2. Indeks prelamanja	
4.3. Optičke osobine amorfnih halkogenidnih filmova	
4.4. Osobine neuniformnih filmova	30
4.5. Optičke memorije	34
4.5.1. Optičke memorije bazirane na prelazima amorfno-kristalno	34
4.5.2. Optičke memorije bazirane na toplotnom kreiranju pora	37
4.6. Mehanizam fotoindukovanih promena u halkogenidnim tankim filmovima	38
4.6.1. Tackasti defekti	
4.6.2. Fotoindukovane strukturne transformacije u amorfnim sistemima	42
4.0.3. Moden menanizama Totoindukovanin procesa	45
5. MASIVNI HALKOGENIDI TIPA $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$	48
5.1. Određivanje tačke razmekšavanja stakla	48
5.1.1. Teorijske osnove i eksperimentalna postavka	48
5.1.2. Rezultati eksperimenta	49
5.2. Granica optičke transparencije stakla	53
5.2.1. Eksperimentalna procedura	53
5.2.2. Rezultati eksperimenta	54

5.3. Indeks prelamanja stakla	
5.3.1. Eksperimentalna postavka	
5.3.2. Rezultati eksperimenta	
5.4. Širina optički zabranjene zone stakla	62
5.5. Statistički postupak određivanja širine zabranjene zone	66
6. TANKI FILMOVI TIPA $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$	73
6.1. Metodika ispitivanja i određivanje indeksa prelamanja	73
6.2. Procesi fotozapisa	
6.2.1. Osnovne karakteristike eksperimenta	
6.2.2. Transparencija	
6.2.3. Koeficijent kontrasnosti	
6.2.4. Temperaturna zavisnost položaja apsorpcionog kraja	90
6.2.5. Temperaturna zavisnost transparencije	93
7. ZAKLJUČAK	96
8. LITERATURA	98

1. UVOD

Amorfni materijali po nekim osobinama podsećaju na kristale, dok su po drugim osobinama bliži tečnostima.

Osnovna karakteristika kristala je prostorna translaciona uređenost strukturnih motiva, što rezultira i određenim fizičkim i hemijskim parametrima ovakvih sistema.

Kod idealnih amorfnih materijala strukturne jedinice građe su statistički ravnomerno raspoređene i apsolutno bez periodične uređenosti u neprekidnoj prostornoj mreži. Međutim, kod realnih sistema prisutna je uređenost u prvoj koordinacionoj sferi, dok se udaljavanjem od nje nagomilavaju deformacije u rasporedu jedinica građe /38,40 /. Ovo stanje je termodinamički neravnotežno, i tokom vremena može preći u stabilnije i energetski povoljnije kristalno stanje. Međutim, u mnogim slučajevima ovo vreme je toliko veliko da se može smatrati beskonačnim /3/.

Statistički raspored atoma i atomskih grupa rezultira izotropnošću optičkih, mehaničkih i drugih karakteristika ovih materijala.

Veliki broj neorganskih supstanci pod određenim uslovima se može dobiti u amorfnom stanju. Tako na primer, relativno je lako dobiti amorfni sumpor, selen i telur. Međutim, pri određenim uslovima je moguće formiranje dvo-, tro- i više komponentnih amorfnih jedinjenja (As - Se, As - S, Cu - As - Se, Cu - As - Se - I).

Kod nekih amorfnih materijala utvrđen je poluprovodnički karakter, za koji se smatralo da je neophodna periodična uređenost /44/. Ispitivanja koja su usledila utvrdila su da se amorfni materijali koji pokazuju poluprovodnički karakter mogu svrstati u 3 grupe:

- oksidna stakla,
- halkogenidna stakla i
- amorfne poluprovodnike čiji je sastav analogan sastavu poluprovodnika u kristalnom stanju.

Tipični oksidni materijali su oksidi bora, aluminijuma, silicijuma i fosfora.

Halkogenidni materijali su sulfidi, selenidi i teluridi elemenata IV i V grupe periodnog sistema (slika 1.1), a koji se mogu kombinovati i sa drugim elementima periodnog sistema. U zavisnosti od broja koponenata to mogu biti binarni sistemi tipa $A^{IV}-B^{V}$ ili $A^{V}-B^{VI}$, trokomponentni $A^{V}-B^{VI}-C^{VII}$ ili $M-A^{V}-B^{VI}$, četvorokomponentni $M-A^{V}-B^{VI}-C^{VII}$ ili još složeniji (A^{IV} - Si, Ge, Pb; A^{V} - P, As, Sb; B^{VI} -S, Se, Te; C^{VII} - Cl, Br, I), gde je M- je bilo koji element iz periodnog sistema. 1. Uvod

III	IV	V	VI
			S
Ga	Ge	As	Se
In	Sn	Sb	Te
Tl	Pb	Bi	

Slika 1.1 Elementi iz periodnog sistema od kojih se formiraju halkogenidni materijali Amorfni materijali se mogu dobiti u

- masivnoj formi- za koju se koristi termin staklo ili balk i
- formi tankog filma- čija je debljina od 0.5 do 10 μm.

U razjašnjenju prirode amorfnog stanja značajni doprinos je dao Zaharijasen (W.N. Zachariasen) /40,87/. Po njegovoj hipotezi (poznatoj kao CRN-continuos random networks), struktura neuređenih sistema, u kojima je dominantna kovalentna veza, je slična strukturi odgovarajuće kristalne mreže, s tim što je mreža kristala periodično pravilna, a stakla nepravilna (slika 1.2).



Slika 1.2. Dvodimenziona rešetka jedinjenja tipa A_2B_3 a) u kristalnom stanju b) u amorfnom stanju po Zaharijasenovom modelu

Međutim, ovaj model nije uspeo da objasni diskontinuitete nekih osobina stakla, te se danas sreće više modela (model klastera, kristalitna teorija).

Savremena shvatanja, međutim, predstavljaju sintezu različitih modela i elektronske strukture elemenata građe neuređene mreže.

Veliki interes za halkogenidne amorfne materijale usledio je sedamdesetih godina dvadesetog veka zbog njihovih optičkih karakteristika. Ovi materijali se odlikuju visokom transparencijom u vidljivom i infracrvenom delu spektra /8,48/, kao i velikim vrednostima indeksa prelamanja. Transparentna oblast se kreće u granicama od 520 *nm* pa do 12500 *nm*, a indeks prelamanja od 2,3 do 3,5 /2,28/.

Primena ovih materijala određena je prvenstveno njihovim optičkim osobinama, a mogućnost dobijanja velikog broja, po sastavu različitih amorfnih poluprovodnika, uzimajući u obzir i mogućnost formiranja nestehiometrijskih jedinjenja, učinila ih je zanimljivim za istraživanje /37/.

Od balk uzoraka ovih materijala moguća je i izgradnja optičkih delova instrumenata ili optičkih kablova.

S druge strane, veoma interesantni su se pokazali i tanki filmovi. Na nekim tipovima filmova je moguće izvršiti fotozapis i tako ih koristiti u memorijskim elementima, pogodni su i za holografsko pamćenje, izradu difrakcionih rešetki, i drugo /37/.

U ovom radu su ispitivane optičke karakteristike halkogenida tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$, balk uzorka i tankih filmova, kao i karakteristike ovih filmova kao elemenata za optički zapis informacija.

Osnovni cilj rada je bio da se utvrdi uticaj sadržaja bakra na opričke parametre obe forme ovog neuređenog sistema, a posebno na reverzibilnost fotoindukovanih procesa na tankim filmovima.

2. DOBIJANJE AMORFNIH HALKOGENIDNIH POLUPROVODNIKA

2.1. Dobijanje stakla

Amorfno halkogenidno staklo se dobija u procesu brzog hlađenja iz rastopa odgovarajućeg sastava, pri čemu je cilj da se očuva homogeno i izotropno stanje rastopa. Da bi se u procesu hlađenja izbeglo stvaranje kristalizacionih centara i očuvala homogenost rastopa neophodna je velika brzina hlađenja, koja će onemogućiti poklapanje maksimuma krive obrazovanja klice i krive brzine rasta kristala u blizini temperature likvidusa /40/.

Iz niza eksperimenata je utvrđeno da je veća verovatnoća nastanka amorfnog materijala ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa i ukoliko viskoznost brže raste sa smanjenjem temperature. U oblasti temperature ostakljavanja dolazi do prelaska iz pothlađenog rastopa u čvrsto stanje (amorfno), te se može smatrati da je nastala čvrsta faza "zaleđena" forma rastopa /40/.

Režim zagrevanja i hlađenja svakog pojedninačnog rastopa se određuje u zavisnosti od sastava tj. od njegove kristalizacione sposobnosti. Do maksimalne temperature pri sintezi se može doći na dva načina:

- kaskadnim zagrevanjem u više faza i
- kontinualno.

Pri kaskadnom zagrevanju (slika 2.1.1), temperatura se povećava optimalnom brzinom u svakom od temperaturnih intervala koji su određeni osobinama polaznih komponenti i na kritičnim temperaturama se zadržava nekoliko časova. Ovakav kaskadni način zagrevanja omogućava da se smanji pritisak nastalih para i time spreči pucanje ampule.

Ukoliko se vrši kontinualno zagrevanje, tada je nakon hlađenja neophodno dopunsko odgrevanje uzorka, pri temperaturama bliskim temperaturi kristalizacije stakla datog sastava, a u cilju homogenizacije.



Slika 2.1.1. Kaskadno grejanje uzorka iz sistema Ge – As – S – Se – I

Proces hlađenja je takođe uslovljen osobinama polaznih komponenti. U retkim slučajevima je primenljiv proces sporog hlađenja a obično je potrebno brzo hlađenje (kaljenje). Kaljenje se sprovodi tako što se ampula sa uzorkom pri maksimalnoj temperaturi izvlači iz peći na sobnu temperaturu, a u slučajevima kada postoji velika mogućnost kristalizacije, ampula se sa maksimalne temperature spušta u mešavinu leda i vode.

Olasti formiranja stakla se prikazuju tzv. faznim dijagramima. U slučaju trokomponentnih i kvazitrokomponentnih sistema koriste se trouglaste koordinate (slika 2.1.2) /1/, dok se za četvoro- i višekomponentne svodi na tetraedar .



Slika 2.1.2. Fazni dijagram trokomponentnog sistema

U temenima jednakostraničnog trougla se nalaze čisti elementi a svaka stranica je podeljena na 100 delova i odgovara trima graničnim binarnim sistemima: Ge - As, As - S i S - Ge. U unutrašnjosti trougla svaka tačka je trokomponentna legura čiji se sastav određuje povlačenjem tri prave paralelne stranicama trougla.

Amorfno halkogenidno staklo se sintetiše iz hemijskih elemenata koji imaju visok stepen čistoće, najčešće 99,999 %. Odabrane i precizno izmerene polazne komponente se smeštaju u kvarcnu ampulu iz koje se izvlači vazduh do pritiska $10^{-3} Pa^{\circ}$ i hermetički zatapa. Ovako pripremljena ampula sa uzorkom je spremna za sintezu i stavlja se u peć za sintezu.

Zavisno od osobina elementarnih komponenti i složenosti sistema, tehnološki proces dobijanja stakla traje, po pravilu, nekoliko dana.

2.2 Karakteristike procesa dobijanja halkogenidnog stakla sa bakrom

S obzirom da je predmet istraživanja prezentovanih u ovom radu sistem tipa Cu - As - Se, od značaja je istaći neke specifičnosti procesa dobijanja stakala iz trokomponentnog sistema Cu - As - Se.

Binarni sistem As - Se pretstavlja osnovu za trokomponentni sistem Cu - As - Se. Dijagram stanja As - Se je dat na slici 2.2.1.a /23/, dok je na slici 2.2.1.b predstavljen dijagram stanja kvazibinarnog sistema $Cu_2Se - As$ /14/.



Slika 2.2.1. Dijagrami stanja a) binarni sistem As – Se b) trokomponentni sistem Cu – As – Se

Uočljivo da je oblast formiranja stakla u sistemu As - Se veoma velika, i da ide i do 60 at% As.

Bakar, koji se uvede u sistem As - Se obrazuje jedinjenje i sa arsenom i sa selenom. Poznata su četiri jedinjenja bakra sa selenom: Cu_2Se , CuSe, $CuSe_2$ i Cu_3Se_2 , a pet sa arsenom: Cu_2As , Cu_3As , Cu_6As_2 i Cu_5As_2 /29,78/.

Poznavajući fazni dijagram trokomponentnog sistema Cu - As - Se (slika 2.2.2) i temperature topljenja svakog elementa, odnosno jedinjenja koje ovi elementi mogu da formiraju, projektovana je tehnološka karta procesa dobijanja stakla iz ovog sistema (slika 2.2.3).



Slika 2.2.2. Fazni dijagram trokomponentnog sistema Cu – As – Se

Iz faznog dijagrama se vidi da je u ovom sistemu nemoguće dobiti staklo ukoliko je sadržaj bakra veći od 25 %, ali afinitet prema kristalizaciji zavisi i od odnosa arsena i selena. Tako npr. staklo sastava $Cu_x AsSe$ kristališe u temperaturskom intervalu 300-340 °C ako je x > 15 at%, dok staklo sistema $Cu_x AsSe_{2.0}$ kristališe u intervalu 220-325 °C i to već pri x > 1,5 at%. Za razliku od njih uzorci sastava $Cu_y AsSe_x$ ($x \le 2,5$) su homogeni i amorfni, /47/.



Slika 2.2.3. Tehnološka karta dobijanja stakla iz sistema Cu - As - Se

Tipovi stakla $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ dobijeni su u režimu gde je u prvoj fazi, ampula sa uzorkom zagrevana od sobne temperature do 350 °C i na toj temperaturi je održavana najmanje 3 časa. Tokom ove faze topi se selen i počinje njegova interakcija sa arsenom, pri čemu se formira As_2Se_3 . U sledećoj fazi je temperatura povećavana do 650 °C, a u narednih nekoliko sati na toj konstantnoj temperaturi dolazi do interakcije bakra sa selenom i arsenom i formiraju se jedinjenja $CuAsSe_2$, Cu_3AsSe_3 i Cu_3AsSe_4 . Nakon toga je temperatura povećavana do maksimalne temperature sinteze stakla sa bakrom (~850 °C) (slika 2.2.3).

Proces hlađenja je vršen kaljenjem na vazduhu /38,40/.

2.3 Metode za preparaciju filmova

Za preparaciju filmova najčešće se koriste neke od sledećih metoda:

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

Metoda termičkog ili laserskog isparavanja i kondenzovanja u vakuumu je metoda koja se najčešće koristi za dobijanje tankih amorfnih halkogenidnih filmova.

Ova metoda obuhvata više uzastopnih efekata: prvo se vrši termičko (ili lasersko) isparavanje, zatim se nastala para materijala prenosi do podloge i konačno se vrši taloženje.



Slika 2.3.1 Šema laserskog vakuum isparivača

Metoda termičkog (ili laserskog) isparavanja i kondenzovanje u vakuumu se vrši u specijalno konstruisanim isparivačima, pri čemu u jednom slučaju isparavanje (koje može biti i iz tečne i iz čvrste faze) se vrši zagrevanjem, a u drugom laserskim pobuđenjem. Bez obzira kojim načinom se vrši isparavanje, dalji postupak je isti. Para uzorka se od tigla prenosi do podloge pri smanjenom pritisku, i zatim se vrši kondenzovanje na podlozi. Iako su oba postupka veoma slična, pokazalo se da se bolji rezultati dobijaju laserskim isparavanjem, jer ovaj način omogućava da se isparavanje vrši sa tačno određenog dela polaznog uzorka. Šema laserskoga isparivača je data na slici 2.3.1 /25/.

S druge strane, metoda termičkog isparavanja u vakuumu ima druge prednosti. Specijalno konstruisan nosač podloga (slika 2.3.2.b). omogućava da se istovremeno dobija više uzoraka u jednom ciklusu. Šema aparature za termičko isparavanje u vakuumu data je na slici 2.3.2.a /18,30/.



Slika 2.3.2. Šema uređaja za termičko isparavanje u vakuumu

posuda od tantala, 2) polazni materijal,
prethodno zagrejan bakarni blok u koji se stavlja tantalska posuda,
detektor temperature, 5) rotaciona pregrada za regulisanje protoka pare,
kvarcni piezodetektor, 7) fiksirani blok sa izmenljivim držačem podloga,
obrtni disk sa metama, 10) sloj halkogenidnog stakla,

11,12) kontakti, 13) sistem za termičku regulaciju podloga, 14) držač podloga,
uzorci tankih filmova za hemijsku analizu i 16) kočnica za disk sa metama

Maseno-spektrometrijskom analizom sastava pare i hemijskom analizom dobijenih filmova utvrđeno je da se samo pri tačno definisanim uslovima može ostvariti vremenska nezavisnost sastava filma /30,38/.

Fizičke osobine, sastav i struktura tankog filma zavise od tehnologije njihovog dobijanja, a naročito od temperature podloge na koju se vrši taloženje. Najčešće se metod vakuumskog naparavanja koristi za dobijanje filmova sa unapred zadatim parametrima.

Metoda katodnog raspršenja se zasniva na pražnjenju koje se dešava u atmosferi inertnog gasa (najčešće argona) pri smanjenom pritisku (10 -10⁻² Pa).

Amorfni halkogenidni filmovi su, po svojim električnim osobinama, dielektrici te je za njihovo dobijanje neophodna primena visokofrekventnog polja (oko 10 MHz), što usložnjava geometriju isparivača. Zato ovaj metod preparacije nije najbolje rešenje za dobijanje halkogenidnih filmova.

Metod taloženja iz gasne faze električnim tinjavim pražnjenjem zasnovan je na činjenici da se određeni gasoviti materijali razlažu u tinjavom pražnjenju. Tinjavo pražnjenje nastaje u određenom zatvorenom prostoru ili cevi u struji gasa pri smanjenom pritisku (~10 Pa) ukoliko se anode priključe na napon od nekoliko stotina volti. Koncentracija atoma i jona u tinjavom pražnjenju je ~10¹⁰ cm⁻³, a energija elektrona je 30 do 300 puta veća od srednje termičke energije jona i neutralnih malekula. Zbog velike elektropokretljivosti elektrona, većina hemijskih veza se raskida i reakcija se odigrava na niskim temperaturama /17/.

Strukture i svojstva ovako dobijenih filmova zavise od više parametara: temperature podloge, prečnika cevi za gasno pražnjenje, relativnog položaja podloge i kalema (ili kondenzatora).

Metoda hemijskim taloženjem iz gasovite faze zasnovana je na spontanoj interakciji nekih gasova sa čvrstom podlogom. Tako se hidrolizom $SiCl_4$ u plamenu praskavog gasa dobija čist amorfni SiO_2 .

2.4. Specifičnosti metoda za dobijanje filmova složenog sastava

Dobijanje filmova višekomponentnih sistema koji su homogeni, a time i pogodni za optičke zapise, je relativno složen zadatak.



Slika 2.4.1 Otvoreni tigl

Termičkim isparavanjem dolazi do delimičnog frakcionog razlaganja usled razlike parcijalnih pritisaka, te nataloženi filmovi nisu homogeni /8/. Ovo se može sprečiti diskretnim termičkim isparavanjem. Međutim, i pri diskretnom isparavanju složenih sistema koji sadrže metale, javljaju se prepreke jer se pri relativno visokoj temperaturi isparavanja (190 – 320 °C) u isparivaču sakupliaju "teško leteće" čestice halkogenida metala. Daljim povećanjem temperature (do 530 °C), dolazi do rasprskavanja materijala, zbog sublimacije selena i joda, i izbacivanja iz tiglova (slika

2.4.1) koji se koriste u termičkim isparivačima. Za dobijanje homogenih tankih filmova

visokog kvaliteta koriste se specijalni isparivači, tzv. cevasti kvazizatvoreni isparivači (slika 2.4.2), koji omogućavaju da se izvede brzi postupak isparavanja u širokom temperaturnom intervalu (320 -730 ⁰C) /38,78/. Ovakva konstrukcija isparivača omogućuje da se bira presek dovoda pare i time upravlja brzinom naparavanja koja ovde slabo zavisi od temperature.



Slika 2.4.2. Cevasti kvazizatvoreni isparivač 1) tanki Ti lim (grejač), 2) termički izolator, 3) srezaljka i 4) konus za zaptivanje

Ispitivanja dobijenih filmova različitim metodama, kao što su: difrakcija elektrona, elektronska mikroskopija, hemijska analiza i rendgenska ispitivanja, pokazala su da se mogu dobiti filmovi sa željenom neuređenom strukturnom mrežom i od stakla složenog sastava. Međutim, u toku isparavanja u vakuumu se mogu naći strukturne jedinice koje se ne očekuju u krajnjem produktu, te tek u fazi odgreva filma dolazi do preuređenja strukture koja se sve više približava strukturi polaznog stakla.

3. OSNOVNE METODE ZA ISPITIVANJE STRUKTURE FILMOVA

Savremene metode kojima se vrši ispitivanje površina i filmova omogućile su nagli razvoj novih materijala, kao što su nano keramika, poluprovodnici, čipovi i drugi.

Sve metode koje se koriste za ispitivanje strukture filmova mogu se podeliti na makroskopske i mikroskopske. U makroskopske metode se ubrajaju:

- adsorpciona metoda i
- metoda difrakcije x-zraka.

Mikroskopske metode su ispitivanja:

- elektronskim mikroskopom,
- difrakcijom elektrona (nisko- i visoko- energijskim) i
- Ože spektroskopijom.

Grupisanje ovih metoda je isključivo tehničke prirode.

U daljem tekst biće navedene mogućnosti pojedinih metoda i rezultati koje one pružaju. Treba istaći da se sve ove metode uglavnom razmatraju kao tehnike analize kristalnih filmova. Međutim, uz odgovarajuće modifikacije ili promene spoljašnjih uslova, mogu se primeniti i kod amorfnih struktura.

3.1 Ispitivanje površine filma adsorbcionim metodama

Mnogi materijali koji su u formi filma, imaju stvarnu površinu filma znatno veću od one koja se vizuelno najpre zapaža. Zato je definisanje faktora koji će pokazati za koliko je stvarna površina veća od ove dobar parameter sa kojim će se korigovati eksperimentalni rezultati. Pronalaženje ovog parametra je veoma složeno, ali nije nemoguće. Pri njegovom pronalaženju neophodno je poznavanje spoljašnjih faktora (pritiska i zapremine oko filma), jer od okolnog pritiska direktno zavisi broj molekula gasa koji će se adsorbovati na površini. Poređenjem broja adsorbovanih molekula i mase filma, kao i promene mase moguće je dobiti informaciju o početnoj strukturi filma. Primera radi, merenjem adsorbcije etana na bakarnim filmovima dobijenim termičkim isparenjem, dobija se linearna zavisnost adsorbovanih molekula i mase filma. Ovakav rezultat sugeriše na veliku poroznost strukture filma.

3.2. Metod difrakcije x-zraka

Zbog velike prodornosti x-zraka, metod difrakcije x-zraka se uglavnom koristi za ispitivanje balk uzoraka, ali se pod određenim okolnostima može upotrebiti i za ispitivanje filmova.

Rasejanja x-zraka na filmovima debljine nm je veoma malo, i zato je neophodno da izvor x-zraka proizvodi minimalno pozadinsko rasejanje što se postiže visokom monohromatizacijom upadnog zračenja. Ovakve karakteristike ima Žinierov (Guinier) kristal /25/, koji se sastoji od veoma tankog (desetine milimetara) kristala LiF koji ima funkciju monohromatora i koji je podešen tako da je ispunjen Bragov uslov prema rendgenskoj cevi. Difraktovani zraci sa LiF koriste se kao izvor x-zraka za ispitivanje filmova, a difrakcija koja se dešava na filmu se detektuju scintilacionim brojačem. Merenjem pravca difraktovanih zraka dobija se informacija o tome da li su dimenzije rešetke na filmu iste kao i rešetka podloge, dok ispitivanjem oblika linija dobija se informacija o veličini kristala i njegovom obliku.

Na slici 3.2.1 je prikazan rezultat difrakcije na kristalu Cu_2O i filmu Cu_2O debljine 28 nm.



Sa slike se jasno vidi značajno smanjenje konstante rešetke na filmu, ali se to ne može izvesti kao konačan zaključak dok se ne izvrši integracija velikog broja difraktovanih zraka. Nakon izvršene integracije dolazi se do zaključka da je zapremina elementarne ćelije kod filma približna zapremini elementarne ćelije kristala, dok je razlika parametra posledica distorzije same rešetke, a javlja se kao posledica jačine kohezione sile /25/.

Ispitivanjem velikog broja uzoraka utvrđeno je da vrednost parametara rešetke raste sa povećanjem debljine filma i smanjenjem jačine kohezione sile kod rešetke.

Za debeo film $\sim 1 \ \mu m$ metod difrakcije x-zraka se može upotrebiti i za utvrđivanje suptilnih kristalnih karakteristika. Princip ispitivanja, gde se Žinierov kristal koristi kao monohromator x-zraka je prikazan na slici 3.2.2.



Slika 3.2.2 Princip suptilnog ispitivanja rasejanjem x- zraka

3.3 Elektronska mikroskopija

Kod svetlosnog mikroskopa slika objekta nastaje tako što neke tačke apsorbuju manje ili više svetlosti. Princip rada elektronskog mikroskopa je znatno drugačiji. Osnovni efekat je rasipanje elektrona, pri čemu moć rasipanja atoma zavisi od njegovog atomskog broja.

Teorija objašnjava eksperimentalne rezultate, posmatrajući kristal kao prostor sa periodičnim potencijalom sa kojim interaguju elektroni. Pri prolasku elektrona kroz tanak uzorak rasipanje je veoma malo, dok se kod debljih uzoraka uočava. Zavisnost intenziteta rasutih elektrona od osobina uzorka je u teoriji poznata za male vrednosti upadnih uglova.

Evald (Ewald) je uveo geometrijski model koji simulira difrakciju na kristalu tako što je definisao refleksionu sferu (slika 3.3.1) /48/.

Prečnik sfere ima vrednost $2/\lambda$, gde je λ - talasna dužina upotrebljenog zračenja, dok je u tački C simulirana recipročna rešetka. U slučaju pogodnog upadnog ugla u odnosu

na pravac AC, recipročni vector \overrightarrow{CP} međuravanskog rastojanja $d^* = 1/d$ može svojim vrhom da doriju sferu. Opisana geometrija za sinus ugla sa temenom u tački A daje:

$$\sin \theta = \frac{1/d}{2/\lambda},$$
 3.3.1

odnosno

$$2d\sin\theta = \lambda \qquad \qquad 3.3.2$$

što predstavlja Bragov uslov za difrakciju¹.



Slika 3.3.1 Refleksiona sfera difrakcije x-zraka prema Evaldovom modelu



Fazna razlika između upadnog i rasejanog talasa je $2\pi/\lambda(S_1 - S_0)r_i$ (slika 3.3.2.). Pri izračunavanju intenziteta difraktovanih zraka dobija se da je proporcionalan sa:

$$\sin^2(\pi l S_g)/(\pi S_g)^2$$
, 3.3.3

gde je S_g -rastojanje u recipročnom prostoru čije tačke leže na Evaldovoj sferi /23/.

Iz izraza 3.3.3 se vidi da je funkcionalna zavisnost intenziteta sinusoida, te se očekuju intenrferencioni efekti /10, 49/.

Osnovni pravci razvoja elektronske mikroskopije danas su:

- transmisiona elektronska mikroskopija (TEM),
- skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i
- skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (STEM).

Ovde će biti reč samo o transmisionoj elektronskoj mikroskopiji, jer se ona najčešće upotrebljava pri ispitivanju halkogenidnih amorfnih filmova.

U većini komercijalnih transmisionih mikroskopa koriste se elektroni energije od 100 keV. Talasna dužina koja im odgovara je $4 \cdot 10^{-3}$ nm. Moć razlaganja TEM-a je reda angstrema, što omogućava posmatranje većih molekula, monosloja na podlozi i pojedinih teških elemenata na površinama.

Šeme transmisionog elektronskog i optičkog mikroskopa su prikazane na slici 3.3.3.



Slika 3.3.3 Šematski prikaz elektronskog mikroskopa (a) i optičkog mikroskopa (b)

a) 1-katoda, 2-fokusirajuća elektroda, 3-anoda, 4,6-dijafragme kondenzora, 5,7-prvi i drugi kondenzor, 8-stigmator drugog kondenzora, 9-prizme za podešavanje osvetljenja, 10-držač uzorka, 11-postolje uzorka, 12-objektivsko sočivo, 13-dijafragme, 14-stigmator objektiva, 15-selektivna dijafragma, 16- mehanizam za podešavanje objektiva, 17-stigmator intermedijarnog sočiva 18, 19-glavno projektorsko sočivo, 20-dijafragma, 21-fluorescentni zaklon ili fotografski film, b): 1-izvor svetlosti, 2-kondenzorsko sočivo, 3-držač sa uzorkom, 4-objektivno sočivo, 5-dijafragma međulika, 6-okularno (projektorsko) sočivo, 7-zaklon ili film.

Transmisionim elektronskim mikroskopom EMV-100B i upotrebom kamere EMR-100, su snimljeni tanki filmovi iz sistema $Cu_x (AsSe_{1.4}I_{0.2})_{1-x}, x < 15 at\%$ (slika 3.3.4) /41 /.

Analizom dobijene slike može se utvrditi postojanje kristalnih oblasti u amorfnoj matrici, kao i detalji vezani za strukturne elemente amorfne mreže.





Snimanje je vršeno da bi se utvrdio karakter strukturnih transformacija koje se dešavaju u filmu pri povećanju temperature od sobne do 200 ⁰C brzinom od 0.5 ⁰/s.

Na slikama od 3.3.4.1.a do 3.3.4.1.c je prikazana TEM slika sveže pripremljenih filmova iz ispitivanog sistema, a na slikama od 3.3.4.2.a do 3.3.4.2.c su prikazane promene izazvane termičkim tretmanom.

Tokom zagrevanja do temperature razmekšavanja, nastale strukturne transformacije na filmu su od početne amorfne faze prešle u novu, takođe amorfnu fazu (na slici 3.3.4.1.a označeno kao $A_0 \rightarrow A_1$). Na 105 ⁰C dolazi do kristalizacije selena na površini filma, što se registruje u vidu tamnih zrna po površini (3.3.4.2.a).

Struktura sveže pripremljenog filma $Cu_5(AsSe_{1,4}I_{0,2})_{95}$ prikazana je na slici 3.3.4.1.b, i na njemu su posmatrane strukturne promene $A_0 \rightarrow A_1$ takođe amorfnog prelaza. Na temperaturi $T_t \approx 110 \ ^{0}C$ selen se izdvaja i kristališe u celoj zapremini filma (slika 3.3.4.2.b).

Kod filma $Cu_{15}(AsSe_{1.4}I_{0.2})_{85}$ analogna promena $A_0 \rightarrow A_1$ se dešava na temperaturi $T_t \approx 125 \ ^{0}C$, kada su evidentirani oblici karakteristični za kristalno stanje (slika 3.3.4.2.c) /38/.

3.4. Difrakcija elektrona

Postoje dve različite metode difrakcije elektrona u zavisnosti od njihove energije:

- difrakcija visokoenergijskih elektrona i
- difrakcija niskoenergijskih elektrona.

Difrakcija visokoenergijskih elektrona pruža pouzdane informacije o položaju atoma u kristalu filma i njihovoj prostornoj orijentaciji, a može i da identifikuje defekte u kristalu.

Kada snop elektrona prođe kroz film može doći do više interkcija, u kojima elektroni gube energiju, a to su: jonizacija, sekundarna emisija, pobuđivanje i stvaranje x-zraka. Zatim, moguće je rasejanje bez promene energije- koherentno rasejanje.

Ukoliko su atomi pravilno raspoređeni, funkcija raspodele $f(\theta)$ elektrona zavisi od upadnog ugla θ i rednog broja atoma /25/:

$$f(\theta) = \frac{me^2}{8\pi^2\eta^2} \frac{(Z-s)}{(\sin\theta/\lambda)^2}$$

gde je s-faktor rasipanja x-zraka.

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = h\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = k\lambda$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = l\lambda$$

3.4.1.

gde su h, k i l celi brojevi.

Sistem jednačina 3.4.1. je poznat kao Laueov uslov difrakcije /41/.

Interpretaciji difrakcije na kristalu može se prići i na drugi način.

U kristalu se mogu naći familije ravni sa kojih se efekat difrakcije formalno može tretirati kao refleksija. Ako je d_{hkl} rastojanje između tih ravni tada je uslov za pozitivnu interferenciju:

$$2d_{\mu\nu}\sin\theta = \lambda. \qquad 3.4.2.$$

Ova jednačina je poznata kao Bragov uslov koji su dali otac i sin Brag (W.H.Bragg i W.L.Bragg).

Intenzitet difraktovanih tačaka zavisi od sposobnosti rasipanja atoma i njihovog rasporeda u elementarnoj ćeliji (slika 3.4.1) /21/.





a)

b)

Slika 3.4.1 Difraciona slika a) ravan (100) na filmu od nikla b) polikristalni film od nikla

Metoda difrakcije visokoenergijskih elektrona koristi elektrone koji se ubrzavaju naponima od 50-100 kV, tako da je vrednost talasne dužine koja im odgovara 3-5 pm.

Difrakcija niskoenergijskih elektrona se koristi za ispitivanje površina difrakcijom i refleksijom elektrona. Zbog male energije primarnih elektrona ova metoda je ograničena na ispitivanje atoma i nivoa koji su blizu površine. Samo 1% primarnih elektrona se raspe na površini, dok ostatak prodire do dubine od nekoliko atoma.

Primer upotrebe ove metode je snimak površine nikla koji je prekriven monoslojem ugljen-monoksida difrakcijom niskoenergijskih elektrona prikazan je na slici 3.4.2. Unutrašnje tačke su posledica adsorpcije molekula ugljen-monoksida.





Slika 3.4.2 Difrakcioni snimak neskoenergijkim elektronima nikla prekrivenog monoslojem ugljen-monoksida

Slika 3.4.3 Raspored ugljenmonoksida na površini nikla

Oblast niskoenergijskih elektrona je od 10-200 V, što odgovara talasnim dužinama od 6-100 nm.

3.5 Ože spektroskopija

Difrakcija sa niskoenergijskim elektronima daje informaciju o rasporedu atoma na površini, ali ona ne omogućava identifikaciju pojedinih vrsta atoma. Ovo omogućava Ože emisiona spektroskopija, kao savremena metoda za ispitivanje tankih filmova i površina.

Kada primarni elektron izbaci elektron sa unutrašnjeg nivoa atoma, tada se nastalo prazno mesto popunjava elektronima koji su na višim nivoima i dolazi do emisije karakterističnog x-zračenja koje se može detektovati. Ovo je najčešća situacija kod teških elemenata. Međutim, kod lakih elemenata nastali x-zrak nema dovoljno energije da napusti atom i ne može se detektovati. On biva apsorbovan unutar atoma, na nekom elektronu koji potom napušta atom (Ože elektroni) /25/. Energija ovog elektrona je karakteristična, i zavisi od atoma iz kog potiče. Ukoliko se vrši snimanje energijskog spektra izbačenih elektrona,

može se detektovati pik karakteristične energije. Da bi ovaj pik bio uočljiviji, rezultati se prikazuju preko izvoda broja elektrona po energiji u funkciji primenjenog napona, slika 3.5.1.



Slika 3.5.1. Spektar Ože elektrona nikla na kalijum- jodidu

Pri ispitivanju materijala Ože spektroskopijom treba imati u vidu da će atomi bliskih masa rasipati elektrone skoro jednako, što otežava identifikaciju.

Pregled spektroskopskih metoda za ispitivanje filmova /62/

NAZIV METODE	AKRONIM	INFORMACIJE		
ELEKTRONSKA SPEKTROSKOPIJA				
Auger Electron Spektroscopy	AES	Najefikasnija metod za određivanje hemijskog sastava površine. Ne pruža podatke o oksidacionom stanju atoma.		
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	ESCA (XPS)	Pored vrste i oksidacionog stanja atoma pruža podatke i o okruženju atoma.		
Ultraviolet Photo electron Spectroscopy	UPS	Ima iste mogućnosti kao ESCA, ali ne zagađuje površinu primarnim snopom ele- ktrona.		
Extended X-ray Absorbation Fine Structure	EXAFS	Fina struktura površine zajedno s adso- rbcionom metodom.		

(P)

JONSKA SPEKTROSKOPIJA					
Ion Neutralization Spectroscopy	INS	Elektronska struktura površine.			
Ion Scattering Spectroscopy	ISS	Struktura površine na nivou atoma, mogućnost određivanja izotopskog sastava.			
Secondary Ion Mass Spectroscopy	SIMS	Slične informacije kao ISS za jonizovane i rasejane frakcije bombardovanog uzorka.			
Thermal Desorption Spectroscopy	TDS	Adsorbovane vrste molekula.			
MAGNETNA RE2	ZONANTNA SPEI	KTROSKOPIJA			
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	NMR	Struktura površine na atomsko mole- kularnom nivou, interakcija komponenti.			
Elekton Spin Resonance Spectroscopy	ESR (EPR)	Identifikacija aktivnih centara i nesparenih spinova.			
MESBAUE	MESBAUEROVA SPEKTROSKOPIJA				
Mossbauer Spectroscopy	MOS	Određivanje vrste, oksidacionog stanja, veličine čestice elemenata iz grupe gvožđa.			
VIBRACIONA SPEKTROSKOPIJA					
Infrared Spectroscopy	IR	Vrsta apsorbovanih molekula i priroda veze u molekulima sa permanentnim električnim dipolnim momentima.			
Raman Spectroscopy	RS	Vibraciono-rotacioni spektri adsorbovanih moleula, ne zatheva postojanje električnog dipolnog momenta.			
Fourier Transform Infrared Spectroscopy	FTIR	Kao i IR, ali sa većom rezolucijom.			
FTIR Photoacustic Spectroscopy	FTIR-PAS	Ima mogućnosti kao i FTIR, a koristi se kod materijala sa izrazito heterogenom i ravnom površinom			

4. OPTIČKE OSOBINE AMORFNIH HALKOGENIDA

4.1 Apsorpciona granica i širina zabranjene zone

Kao što je u uvodu rečeno, primena amorfnih halkogenida kao elemenata u optičkim uređajima je uslovljena najčešće njihovim optičkim osobinama kao što su koeficijent apsorpcije (α), transparencija (T) i indeks prelamanja (n), te će nadalje samo o njima biti reči.

Visoka transparencija (kod nekih halkogenida i preko 80 %) u infracrvenom i vidljivom delu spektra je osnovna karakteristika ovih materijala.



Slika 4.1.1. Transparentni spektar amorfnog $Ge_{20}As_{14}S_{12}Se_{40}I_{14}$

Na slici 4.1.1 je prikazan transparentni spektar stakla $Ge_{20}As_{14}S_{12}Se_{40}I_{14}$ /40,49/, na kom se zapaža jasna apsorpciona granica u vidljivom delu spektra kao i niz apsorpcionih traka u infracrvenoj (IC) oblasti.

Apsorpcija u IC oblasti nastaje kao rezultat višefononske apsorpcije u bliskom okruženju, dok je kratkotalasna apsorpcija rezultat prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ova kratkotalasna granica naziva se apsorpciona granica i predstavlja širinu optički zabranjene zone, koja se za halkogenide kreće u intervalu 1.3-2.6 eV /7,8,15/.

Bitno je istaći da se vrednost koeficijenta apsorpcije (α) može grubo izračunati iz merenja relativne transparencije koristeći relaciju:

$$T = T_0 e^{-\alpha d}, \qquad \qquad 4.1.1.$$

gde je d-debljina uzorka.

1.5

Apsorpciona granica za tipična halkogenidna stakla, slika 4.1.2 se može podeliti na tri oblasti.



Slika 4.1.2. Apsorpciona granica kod amorfnog stakla As₂Se₃ /28/

Prva oblast ($\alpha < 1 cm^{-1}$) predstavlja kraj apsorpcije, i ponaša se po Urbahovom pravilu /81/. Koeficijen apsorpcije u ovoj oblast se opisuje relacijom:

$$\alpha = C \cdot e^{\frac{hv}{E_t}}$$
 4.1.2.

gde je $E_t > \frac{kT}{\gamma}$ a γ' - konstanta materijala.

Druga oblast ($\alpha \le 10^4 \ cm^{-1}$) je oblast gde koeficijent apsorpcije opada po eksponencijalnom zakonu oblika:

$$\alpha = \alpha_0 e^{-\gamma' \frac{E_g^0 - hv}{kT}}, \qquad 4.1.3.$$

gde je E_g^0 - širina optički zabranjene zone.

Treća oblast je oblast velike apsorpcije ($\alpha \ge 10^4 \ cm^{-1}$) koja se može opisati jednačinom /60/:

$$\alpha = A \frac{(hv - E_g^0)^m}{hv}$$
 4.1.4.

gde je m koeficijent koji uzima vrednosti 2 ili 3 u zavisnosti da li je prelaz kvantnomehanički dozvoljen ili ne.

Vrednost širine optičke zabranjene zone može se odrediti na dva načina.

Prvi način je predložio Štuke (Stuke) /69/ a zasnovan je na osobini da se kod mnogih amorfnih poluprovodnika zabranjenoj zoni po elektroprovodljivosti odgovara energiji fotona pri kojoj koeficijent optičke apsorpcije ima vrednost $\approx 10^4 cm^{-1}$. Na osnovu toga on je predložio da se širina optički zabranjene zone određuje sa grafika $\alpha = f(hv)$ i to tako što se za $\alpha = 10^4 cm^{-1}$ direktno očita vrednost energije, slika 4.1.3.a.



Slika 4.1.3. Metoda određivanja širine optički zabranjene zone a) metoda Štukea b) položaj apsorpcione granice kao funkcije debljine uzorka $As_{38.5}Se_{54}I_{7.5}$: (1) d=0.2 cm, (2) d=0.07 cm, (3) d=0.022 cm, (4) d=0.0073 cm i (5) d=0.0024 cm

Drugi način određivanja širine optički zabranjene zone je ekstrapolacija linearnog dela krive $\alpha = f(hv)/38,74/$ (slika 4.1.3.b).

 E_g^0 određena ekstrapolacijom linearnog dela krive $\alpha = f(hv)$ je, po pravilu, manja za 0,1 do 0,2 eV od vrednosti dobijene po Štukeovoj metodi.

141

4.2 Indeks prelamanja

Teorija koja se koristi za objašnjenje pojava vezanih za indeks prelamanja zasniva se na pretpostavci da elektroni u kondenzovanim stanjima osciluju sa frekvencijama u vidljivoj i UV oblasti i da je električna polarizibilnost funkcija od frekvencije polja. Ova zavisnost je data relacijom /17/:

$$n^{2} - 1 = \sum_{i} A_{i} \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{i}^{2}}$$
 4.2.1.

gde je λ_i - talasna dužina koja odgovara sopstvenim oscilacijama, λ - je talasna dužina upotrebljenog elektromagnetnog polja i A_i je empirijski koeficijent proporcionalnosti. Parametri λ_i i A_i su određeni strukturom materijala, uslovima sinteze i spoljašnjim uslovima. Kako halkogenidi imaju veoma složenu strukturu, određivanje korelacije ovih parametara je često veoma složeno /18,40/.

Iz jednačine 4.2.1 se vidi da indeks prelamanja opada ukoliko se povećava talasna dužina (slika 4.2.1) /21/. Ovakvo ponašanje predstavlja normalnu disperziju i javlja se kada je $dn/d\lambda < 0$.



Slika 4.2.1. Disperzija indeksa prelamanja halkogenidnog stakla $As_{x}Sb_{75-x}S_{48}I_{15}$

Vrednosti indeksa prelamanja amorfnih halkogenidnih stakala su velike (od 2.3 do 3.5) /9,17,40/ tako da se pri određivanju disperzije indeksa prelamanja ne može koristiti refraktometar. Kod njih se merenje disperzije vrši metodom prelamanja na prizmi napravljenoj od datog materijala. Problem predstavlja priprema odgovarajuće prizme dovoljnih dimenzija. Ako to nije moguće, koriste se tanki filmovi i pojava interferencije na njima.

Veoma bitna karakteristika optičkog materijala, za praktičnu primenu, je poznavanje njegovih termooptičkih karakteristika.

Ako temperatura u celoj zapremini stakla nije konstantna, tada dolazi do deformacije talasnog fronta i pogoršava se kvalitet slike. Ovakva deformacija se naziva termotalasna aberacija /71/.

Ovde će se razmotriti kako promena talasnog fronta, uslovljena nehomogenom raspodelom temperature, utiče na promenu indeksa prelamanja.U prvoj aproksimaciji može se vrednost termotalasne konstante (W) prikazati relacijom /71/:

$$W = \beta + \alpha_L (n-1) \tag{4.2.2}$$

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

Samo stakla sa veoma malom vrednošću termotalasne konstante su pogodna za izradu specijalnih optičkih sistema.

Temperaturna promena indeksa prelamanja za amorfne halkogenide može se prikazati jednačinom /27/:

$$\frac{1}{n^3}\frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{R}\frac{\Delta R}{\Delta T} - 3\frac{1}{l}\frac{\Delta l}{\Delta T} \right]$$
4.2.3.

gde je R - indeks refrakcije atoma a $\Delta l/(l\Delta T)$ - koeficijent linearnog širenja.

Prvi čan u jednačini 4.2.3 pokazuje kako se indeks prelamanja (n) menja u zavisnosti od promene refrakcije atoma koji ulaze u sastav stakla, dok drugi član pokazuje kako se materijal toplotno širi.

Kod amorfnih halkogenida mogu se odgovarajućom varijacijom komponenti dobiti materijali i sa pozitivnim i nultim, a čak i sa negativnim vrednostima $\Delta n / \Delta T$, slika 4.2.2. /57/.



Slika 4.2.2. Disperzija temperaturne promene indeksa prelamanja za stakla $Ge_{20}As_{14}(S_xSe_{1-x})_{52}I_{14}$

1) x=0, 2) x=2, 3) x=4, 4) x=12, 5) x=18, 6) x=26, 7) x=34, 8) x=44 i 9) x=52

140

41

619

4.3 Optičke osobine amorfnih halkogenidnih filmova

Kao i kod stakla, i kod tankih filmova poznavanje indeksa prelamanja i njegova zavisnost od talasne dužine (disperzija) su karakteristike od velikog aplikativnog značaja, jer se filmovi koriste za optičke zapise informacija.

Kod tankih filmova prilikom snimanja transparencije javljaju se interferencioni maksimumi i minimumi (slika 4.3.1) /38/, kao posledica interferencije svetlosti na tankom sloju.



Slika 4.3.1 Transparentni spektar filma As38.5 Se54I7.5

Teorijske postavke interferencione metode su sledeće:

 Uslov za pozitivnu interferenciju kada upadni snop svetlosti pada pod uglom od 90⁰ na uzorak je:

$$2\pi dn \tilde{v}_s - \theta = s\pi \tag{4.3.1}$$

gde je *n* - indeks prelamanja, *s* - red maksimuma, *d* - debljina filma, \tilde{v}_s - talasni broj koji odgovara maksimumu reda *s* i θ - fazni ugao pri normalnoj refleksiji:

$$\theta = \operatorname{arctg} \frac{2k}{1 - n^2 - k^2}$$

$$4.3.2.$$

gde je k - indeks apsorpcije dat relacijom:

$$\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda_0}$$

gde je λ_0 talasna dužina u vakuumu a α koeficijent apsorpcije materijala.

 Ukoliko je ispunjen uslov da je k² / n² <<1 i |θ| << 2πdnṽ_s tada se transparencija može izraziti kao:

$$T = \frac{(1-r)^2 e^{-\alpha d}}{(1-re^{-\alpha d})^2 + 4re^{-\alpha d} \sin^2(2\pi dn \widetilde{v}_s)}$$
 4.3.3.

gde je *r* - refleksiona sposobnost površine filma.

Iz jednačine 4.3.3 se vidi da je transparencija određena članom koji sadrži kvadrat *sin*-usa fazne debljine filma. Međutim, pri slaboj disperziji, interferencioni ekstremi su skoro ekvidistantni i bliski sinusoidi (slika 4.3.1) /38/, pa se jednačina 4.3.3 može razviti u Furijeov red, čime se dobija:

$$T(v) = \frac{A_0}{2} + A_1 \cos(4\pi dn v) . \qquad 4.3.4.$$

Transparentni spektar tankih filmova se tako može upotrebiti za izračunavanje optičkih parametara filma (indeks prelamanja, koeficijen apsorpcije)¹.

Međutim, upotreba tankih amorfnih filmova za optički zapis informacija uslovljena je i sposobnošću filma da ispolji detalje zapisa (fotografije).

Koeficijent kontrasnosti je kvantitativna karakteristika sposobnosti materijala da ispolji detalje fotografije. On se definiše kao količnik optičke gustine D i logaritma ekspozicije E:

$$\gamma = tg\theta = \frac{\Delta D}{\Delta \log E} \,. \tag{4.3.5}$$

Može se odrediti kao koeficijent pravca linearnog dela krive $D = f(\log E)$, pri čemu se ekspozicija računa kao proizvod intenziteta zračenja i vremena eksponiranja (slika 4.3.2):

$$E = I \cdot t \,. \tag{4.3.6}$$

Vrednosti koeficijenta kontrasnosti, se kreću u veoma širokom intervalu, od 0.6 za male kontraste, pa do 7 za velike vrednosti kontrasta.

Filmovi koji imaju velike vrednosti koeficijenta kontrasnosti se koriste kada je potrebno da se pojedini detalji slike dobiju ili sasvim crni ili sasvim beli, dok se kod filmova sa malom vrednošću koeficijenta kontrasnosti slabo razlikuju delovi slike koji su eksponirani različitim intenzitetima svetlosti /24/.

Ako se film posmatra kao podloga na kojoj je moguć hologramski zapis, tada se kao karakteristika filma predstavlja zavisnost amplitudne transparencije od ekspozicije, (slika 4.3.3) /24/.

0-12

64

6.7



Slika 4.3.2. Karakteristična kriva fotomaterijala

Slika 4.3.3. Zavisnost amplitudne transparencije od ekspozicije

U određenom intervalu ekspozicija, kriva T = f(E) se može aproksimirati pravom linijom:

$$T = T_0 + kIt$$
,

gde je k- koeficijent kontrasnosti i koeficijent pravca prave, I-intenzitet zračenja i tvreme eksponiranja.

4.4 Osobine neuniformnih filmova

Tanki filmovi koji se koriste za fotozapis¹ su u idealnom slučaju iste debljine po celoj dužini filma, ili bar u onoj oblasti u kojoj se vrši eksponiranje. Podloga na koju se film nanosi se smatra apsolutno glatkom, ali i dovoljno debelom. Ali u praksi i ako podloga nije idealno paralelna ne postoji bilo kakav problem jer ne postoji na njoj interferencioni efekat. Veličine koje je potrebno znati za karakterizaciju filma su: debljina filma d, apsorpcioni koeficijent α , kompleksni indeks prelamanja $n_k = n - ik$ i indeks prelamanja podloge (supstrata) s /46/.

Za uniformni film, transparencija se u slučaju kada je $k^2 \ll n^2$ može izraziti kao

$$T = \frac{Ax}{B - Cx\cos\varphi + Dx},$$

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

^{1.} Pod dejstvom svetlosti određene talasne dužine i intenziteta na tankim filmovima moguće je izazvati promene niza fizičkih osobina, tj. ostvariti fotozapis

Ako je debljina filma približna sa talasnom dužinom upotrebljene svetlosti javlja se interferencija. Krive obvojnice oko maksimuma T_{MO} i minimuma T_{mO} su neprekidne funkcije po λ i date su izrazima:



Slika 4.4.1. Tanki neuniformni film kod kojeg postoji linearna varijacija debljine

$$T_{MO} = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}$$
 4.4.1.

$$T_{mO} = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2}.$$
 4.4.2.

Iz krive transparencija može se odrediti realni deo kompleksnog indeksa prelamanja *n* kao:

$$n = \left[N + \left(N^2 - s^2 \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$
 4.4.3.

gde je

$$N = 2s \left[\frac{T_{MO} - T_{mO}}{T_{MO} T_{mO}} \right] + \frac{s^2 + 1}{2} . \quad 4.4.4.$$

Ukoliko tanki film nije uniformne debljine, već mu se debljina menja u eksponiranoj oblasti, tada se debljina filma pod uslovom da je varijacija debljine linearna, može napisati kao:

$$d = d_s + \Delta d , \qquad 4.4.5.$$

gde je d_s -srednja debljina filma a Δd -odstupanje od srednje debljine u posmatranoj oblasti, slika 4.4.1.

Efekat varijacije debljine filma, na transparentni spektar filma prikazan je na slici 4.4.2 /46/.



Slika 4.4.2. Transparentni spektar neuniformnog filma kod kojeg postoji linearna varijacija debljine

Kod neuniformnih filmova, transparencija $T_{\Delta d}$ na određenoj talasnoj dužini λ , dobija se integracijom izraza za T po Δd i x. Radi pojednostavljenja računa, uvodi se aproksimacija da x ima prosečnu vrednost $x_s = e^{-\alpha d}$ u oblasti u kojoj se vrši integracija po d. Ova aproksimacija je ispravna ukoliko je $\Delta d \ll d$.

$$T_{\Delta d} = \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_2} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} \frac{Ax}{B - Cx_s \cos \varphi + Dx_s^2} d\varphi$$
 4.4.6.

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

Kao rezultat integracije dobija se:

$$T_{\Delta d} = \frac{\lambda}{4\pi n \Delta d} \frac{a}{\left(1 - b^2\right)^{1/2}} \left[\tan^{-1} \left(\frac{1 + b}{\left(1 - b^2\right)^{1/2}} \tan \frac{\phi_2}{2} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{1 + b}{\left(1 - b^2\right)^{1/2}} \tan \frac{\phi_1}{2} \right) \right]$$
 4.4.7.

gde je

$$a = \frac{Ax_s}{B + Cx_s^2}$$
$$b = \frac{Cx_s}{B + Cx_s^2}.$$
4.4.8.

Konačno, izrazi za teorijski izračunate ovojnice oko maksimuma i minimuma u transparentnom spektru su:

$$T_{Mx_{x}} = \frac{\lambda}{2\pi n\Delta d} \frac{a}{(1-b^{2})^{1/2}} \cdot \tan^{-1} \left[\frac{1+b}{(1-b^{2})^{1/2}} \tan \frac{2\pi n\Delta d}{\lambda} \right]$$
$$T_{mx_{x}} = \frac{\lambda}{2\pi n\Delta d} \frac{a}{(1-b^{2})^{1/2}} \cdot \tan^{-1} \left[\frac{1-b}{(1-b^{2})^{1/2}} \tan \frac{2\pi n\Delta d}{\lambda} \right].$$
4.4.9.

Veza između eksperimentalnih obvojnica T'_{M} i T'_{m} neuniformnog filma i obvojnica T_{MO} i T_{mO} uniformnog filma, čija je debljina jednaka srednjoj debljini neuniformnog filma je:

$$T'_{M} = \frac{(T_{MO}T_{mO})^{1/2}}{\chi} \tan^{-1} \left[\left(\frac{T_{MO}}{T_{mO}} \right)^{1/2} \tan \chi \right]$$
$$T'_{m} = \frac{(T_{MO}T_{mO})^{1/2}}{\chi} \tan^{-1} \left[\left(\frac{T_{mO}}{T_{MO}} \right)^{1/2} \tan \chi \right]$$
4.4.10.

gde je $\chi = 2\pi n \Delta d / \lambda$ $0 < \chi < \pi / 2$, ili što je ekvivalentno $0 < \Delta d < \lambda / 4n$.
Na osnovu snimljenog spektra transparencije tankog neuniformnog filma, mogu se odrediti i ostali optički parametri (α i k) samo je proces nešto duži. Blok dijagram ovog procesa dat je na slici 4.4.3 /46/.



Slika 4.4.3 Blok dijagram procesa određivanja koeficijenta apsorpcije (α) i indeksa apsorpcije (k) neuniformnog filma

64

4.5. Optičke memorije

Upotreba halkogenidnih filmova za optički zapis informacija razvijena je poslednjih 30 godina (Feineb (Feineib) sa saradnicima, 1971, 1972, Vatanabe (Watanabe) sa saranicima 1983) / 16,85/. U raznim eksperimentima sa laserski indukovanim prelazima, otkriveno je da je moguće skladištenje informacija termalnim formiranjem pora u filmovima. Zato je predloženo da se pojave foto-indukovanih promena u kojima dolazi do prestruktuiranja tumače kombinacijom termičkih i fotokristalizacionih procesa. Kod nekih amorfnih filmova su dominantniji fotokristalizacioni procesi (Sb_2Te_3 i Sb_2Se_3) a kod drugih termički ($Ge_{10}Se_{90}$, $Ge_{10}Te_{90}$, $As_{15}Se_{85}$ i $Sb_{20}S_{80}$)/16,43,85/.

Prema načinu stvaranja zapisa razlikujemo:

- optičke memorije koje su bazirane na prelazima amorfno-kristalno i obrnuto i
- optičke memorije koje su bazirane na toplotnom kreiranju pora.

4.5.1. Optičke memorije bazirane na prelazima amorfno-kristalno

Reaktiviranje amorfnih halkogenidnih filmova kao memorijskih elemenata, je usledilo iz velikih očekivanja za primenu filmova Sb_2Se_3 i Sb_2Te_3 pri izradi reverzibilnih video diskova.

Kao primer, ovde je analiziran efekat koji izaziva laserska dioda na filmove koji rotiraju brzinom od 18000 obr/min. Snaga upotrebljenog lasera na površini filma je 5 mW /43/. U DRAW sistemu apsorpcija filma Sb_2Se_3 debljine 120 nm je oko 10%. Ovako mala apsorpcija filma nije pogodna za stvaranje zapisa, a ukoliko se poveća debljina filma, raste i termički kapacitet filma, pa rešenje za povećanje apsorpcije treba tražiti na drugi način.

Ovaj drugi nači povećanja apsorpcije je izveden tako što se uvode dva nivoa: transparentni nivo i refleksioni nivo. Ovakva konstrukcija omogućava da se koriguje i transparencija i refleksija, i tako poveća razlika u refleksivnosti pre i posle čitanja (Watanabe 1983) /80/. Promene refleksije sa debljinom filmova sa jednim nivoom je data na slici 4.5.1., a promene refleksije sa debljinom filmova za dva nivoa data na slici 4.5.2 /43/. 0-

64

6.11



R (%)

Slika 4.5.1. Promena refleksije filma sa debljinom nakon foto-aktivacije za jednostruki film. Pune i prazne tačke su eksperimentalne tačke pre i posle tretmana, a puna linija je teorijska kriva dobijena korišćenjem vrednosti indeksa prelamanja ovih filmova

Slika 4.5.2. Promena refleksije filma sa debljinom nakon foto-aktivacije za film Sb_2Se_3 nanešen na refleksioni sloj Te debljine 40 nm. Pune i prazne tačke su eksperimentalne tačke pre i posle tretmana, a isprekidana linija je teorijska kriva dobijena korišćenjem vrednosti indeksa prelamanja ovih filmova

Da bi se ostvario bolji zapis potrebna je što manja refleksija, dok razlika u refleksiji pre i posle zapisa mora biti veća od 20%. Za Sb_2Se_3 ovi uslovi su ispunjeni za debljine X i Y, slika 4.5. 2.

Sa stanovišta stabilnosti, Watanabe (1983) je izabrao Bi_2Te_3 , umesto Te za refleksioni nivo. Za ovaj refleksioni nivo indeks prelamanja se menja tek iznad 200 ⁰C a bolji je i povratni signal /43,85/.



Slika 4.5.3. Optički DRAW sistem za video signal 1) dioda, 2) kolimatorsko sočivo, 3) polarizacioni razdvajač, 4) sistem za zapisivanje i 5) sistem za fokusiranje

Na slici 4.5.3 je dat šematski prokaz dobijanja velike gustine DRAW sistema za optički zapis. Dioda emituje svetlost talasne dužine 830 nm, snage 15 mW. Svetlost zatim ide kroz kolimatorsko sočivo i pada na polarizacioni razdvajač zraka, a zatim se ti zraci fokusiraju na tačku prečnika manjeg od 2 µm na filmu. Zrak se zatim reflektuje i skuplja u sočivo koje ga šalje nazad ka polarizacionom razdvajaču.

Vatanabe je 1983 snimio FM video signal na tri tipa diskova Sb_2Se_3 i Sb_2Te_3 , (slika 4.5. 4) a optimalna snaga zapisa ova tri filma data je na slici 4.5.5.







Slika 4.5 5. Zavisnost optimalne snage zapisa od debljine filma za tri strukture prikazane na slici 4.5.4.

Tip B diska se može zapisati sa najmanjom snagom lasera jer se Sb_2Te_3 menja na nižim temperaturama nego Sb_2Se_3 (slika 4.5.5).

Tip C diska zahteva najveću snagu lasera, jer je njegova refleksija najveća, što je posledica položaja Sb_2Te_3 nivoa.

Tip A diska je najperspektivniji jer je povratni signal najviši pri konstantnoj fazi čitanja. Tipovi B i C imaju optičke promene već na 60 ⁰C, dok se kod Sb_2Se_3 optičke promene javljaju tek posle 160 ⁰C.

4.5.2 Optičke memorije bazirane na toplotnom kreiranju pora

Halkogenidni filmovi sa telurom su vrlo pogodni za optičke video zapise (Feinleib sa saradnicima 1972, Terao sa saradnicima 1979 i Lembutsu 1982) u kojima je termički kreirana pora /16,76/.

Tehnika zapisa je izvedena na filmu $As_{20}Te_{80}$ debljine 40 nm nanetom na PMMA



۱µ−−۱ ۳µ

Slika 4.5.6. SEM fotografija kreiranih pora na tankom filmu As₂₀Te₈₀

disk. Disk je rotirao brzinom 1800 obr/min dok je impulsni Ar-ski laser ispisivao informaciju. Oblik pore dobijene na filmu prikazan je na slici 4.5.6.

Inicijalni laserski zrak razmekša film, i rezmekšani material filma se pomera od centra dejstva lasera i pri tome se formira ivica tamo gde je manje dejstvo lasera.

Halkogenidi se primenjuju za ovakav zapis zbog svoje velike viskoznosti koju imaju u tečnom ili razmekšanom stanju.

Kada se Se doda As - Te filmu, povećava mu se stabilnost, posebno kada površina sadrži veću koncentraciju As i Te. Ovde ključnu ulogu ima formiranje kristalnih zrna As_2O_3 i površinskog sloja TeO_x 0<x<2 koji zaustavljaju dodavanje Se. As_2O_3 zrna daju drugačiju svetlost od one koju daje slobodan atom As na površini.

Terao je sa saradnicima 1979 godine dobio veliki kapacitet slika (20000) na filmu As - Te - Se. FM video signal daje i očitava reflektovanu svetlost velikog kvaliteta, jer je velika refleksija na snimljenim filmovima. Reprodukcija kolor slike koju je dobio prikazana je na slici 4.5.7 /76/.



Slika 4.5.7 Reprodukcija slike

4.6. Mehanizam fotoindukovanih promena u halkogenidnim tankim filmovima

4.6.1 Tačkasti defekti

Kako kod realnih amorfnih materijala ne postoji idealan statistički raspored elemenata građe, neophodno je i kod njih govoriti o defektima.

Vakancija ili šupljina, u kristalnoj rešetki dovodi do promena fizičkih osobina kristala (gustina, rastvorljivost) te se javila potreba da se ovaj defekat ispita i kod amorfnih materijala.

Uobičajeno je da se ovaj problem razmatra kroz različite modele. Tako na primer, Spapen (F. Speapen) /64/ je simulirao dinamiku neuređenog sistema koji je imao 3000 sfera, i posmatrao je evoluciju jedne vakancije u ovom sistemu. Postupak započinje tako što se u nekom trenutku izvadi jedna sfera (slika 4.6.1), a potom prati tako stvorena vakancija. Utvrđeno je da se ona brzo preraspodeljuje i vakancija kao tačkasti defekt, nestaje /64/.



Slika 4.6.1. Evolucija vakancije u amorfnom sistemu

Sličnu simulaciju je izveo Benet (C.H.Benett) sa trodimenzionim gusto pakovanim modelom i dobio je isti rezultat. Na osnovu ovih simulacija se može izvesti zaključak da se vakancija u amorfnim materijalima ne smatra defektom.

Neki autori su definisali defekte u amorfnim materijalima kao izvore unutrašnjeg naprezanja i oblasti sa određenim tipom simetrije položaja atoma. Da bi se to pokazalo potrebno je poći od idealne strukture materijala.

Egami (T.Egami) je primenio analizu strukture sa defektom na kompjuterski simuliran model amorfnog metala gvožđa /15/. Skup je imao 2067 atoma i trpeo je naprezanje i relaksaciju a praćeni su položaji svakog atoma. Iz izvedene simulacije se zaključilo da amorfne strukture imaju veći stepen unutrašnjeg naprezanja od idealne kristalne strukture. Okruženje pojedinih atoma se znatno razlikuje, pa i ako je raspodela naprezanja statistička, postoji značajna lokalna korelacija između susednih atoma. Tako da je moguće izdvojiti oblasti sa 10-20 atoma koje imaju malo unutrašnje naprezanje i nisku simetriju. Susedne oblasti su istegnute i sabijene.

Na osnovu ovoga može se reći da su mali regionalni defekti u amorfnom stanju isto što i tačkasti defekt u kristalnoj rešetki.

Defekt koji postoji i igra glavnu ulogu kod fotoindukovanih promena u nekristalnim poluprovodnicima je lutajuća veza. Jedna lutajuća veza tj. nezasićena veza (slika 4.6.2), može se pronaći u mreži bez većeg narušavanja okruženja. Ona pomaže da se smanji naprezanje koje nastaje u procesu formiranja mreže.



Slika 4.6.2. Lutajuća veza u tetraedarski vezanim atomima

Još jedan veoma značajan defekt je otkriven kod halkogenidnih stakala. Kastner (M.Kastner) /31/ i neki autori su dali teoriju po kojoj su energetski povoljnije devijacije halkogenidnih materijala ako se istovremeno formiraju dva defekta: pozitivno naelektrisan atom, koji vrši koordinaciju i negativno naelektrisan atom koji je pod koordinacijom drugog atoma. Ovo su parovi sa promenljivom valencom (VAP-*Valence-alternation pairs*) jer se menja valenca ili koordinacija za defektni atom.

Na slici 4.6.3.a. je prikazana matrica amorfnog selena, iz koje se vidi da je svaki atom, od dva uočena atoma selena koji služe za umrežavanje dva molekulska lanca, trostruko vezan. Parovi sa promenljivom valencom mogu nastati spontano - prekidom mreže sa simultanim prelaskom elektrona sa jednog trostruko vezanog selena na atom u blizini mesta prekida (slika 4.6.3.b). Ovaj prelaz elektrona smanjuje unutrašnju energiju sistema, te se može smatrati da svi trostruko vezani atomi selena pripadaju parovima sa promenljivom valencom.



Slika 4.6.3. VAP centri u amorfnom selenu a) dva atoma selena, koja grade hemijske veze koje povezuju dva makromolekula b) stvaranje para sa promenljivom valencom, spontanim prekidom veze

Kod halkogenidnih stakala ovo dovodi do gustine VAP defekata do 10¹⁷ cm⁻³, što se zaključuje na osnovu merenja fotoindukovane spin rezonancije i apsorpcije i fotoluminescencije. VAP centri defekata su obično dijamagnetni, pa osvetljavanjem halkogenida na niskim temperaturama oni zarobe fotoeksitovane nosioce naelektrisanja i

prevode se u neutralno ili paramagnetno stanje. VAP centri mogu biti i fotoindukovani sa energijama manjim od energije optički zabranjene zone. Ovi defekti imaju sve ranije postulirane odlike defekata u teoriji Strita i Mota (R.A.Street, N.F.Mott) /66/ za objašnjenje velikog broja osobina halkogenidnih stakala.

VAP defekti su defekti sa negativnim energetskim bilansima, što znači da je reakcija:

$$2D^0 \to D^+ + D^-$$

egzotermna i da naelektrisani centar defekta može da se promeni prelaskom elektrona na suprotno naelektrisani centar:

$$e + D^- \leftrightarrow D^0$$
.

Sa D^0 , D^+ i D^- su obeleženi različito naelektrisani centri defekata. Ovi centri VAP defekata su atomi V, VI ili VIII grupe periodnog sistema, dok atomi IV grupe nisu jer njihov koordinacioni broj ne može biti veći od 4 u kovalentnoj matrici.

Defekt kojeg je predložio Popov (N.A.Popov) /54/, kao opšti za halkogenidna stakla tzv. kvazi-molekularni defekt (QMD). Kvazi-molekularni defekt je veza kojoj nedostaje jedna orbitala. Najjednostavniji QMD je kod selena, i prikazan je na slici 4.6.4.



Slika 4.6.4. Kvazi-molekularni defekt kod selena (1,2) formiranje QMD,3) zamena kovalentnih veza, 4) uništenje QMD-a, 5) model ekscitovanog stanja D* Veza koja se ostvaruje preko zajedničkih elektronskih parova dva atoma je kovalentna, dok je veza u kojoj nedostaje jedna orbitala, veza između više atoma, tako da je QMD molekulski defekt.

Sa QMD se mogu objasniti foto-strukturne promene u halkogenidnim staklima, što je veoma značajno za primenu ovih materijala u opto - elektronici.

4.6.2. Fotoindukovane strukturne transformacije u amorfnim sistemima

U halkogenidnim amorfnim filmovima, delovanjem svetlosti određene talasne dužine i intenziteta dolazi do povratnih ili nepovratnih izmena strukture, koje se zapažaju na više načina: promenom transparencije, pomeranjem apsorpcione granice ka većim talasnim dužinama (fotozatamljenje) ili ka manjim talasnim dužinama (fotoprosvetljenje), promenom koeficijenta apsorpcije, indeksa prelamanja i drugih parametara /2,18,40/.

Na slikama 4.6.5 /35/ i 4.6.6 /84/ su prikazane promene nekih od navedenih parametara za film *AsSe*.



Slika 4.6.5. Promena Slika 4.6.6. Pomeranje kraja transparencije transparencije filma AsSe sa filma AsSe 1) svež film 2) eksponiran film vremenom eksponiranja

Ove fotoindukovane promene nastaju samo pod dejstvom svetlosti čija je energija veća od širine zabranjene zone filma ($hv \ge E_g$).

Sve izmene se mogu podeliti na *reverzibilne* (povratne) i *nereverzibilne* (nepovratne).

Fotoindukovane promene u dvokomponentnim sistemima As-S i As-Se su uglavnom nepovratne /34/, dok uvođenjem Cu, Ag ili Cd u ove sisteme, dolazi do bitnih promena fotoosetljivosti i do ostvarivanja reverzibilnih fotoindukovanih promena.

Za fotoindukovane promene u ovakvim filmovima su odgovorni atomi As i Se ukoliko ih ima. Ovi atomi su međusobno vezani kovalentnim vezama čija prostorna usmernost omogućava formiranje molekula As_4Se_3 , As_4Se_4 , As_4Se_6 i dr /12/. Stepen



Slika 4.6.7. Zavisnost relativnog kontrasta od T_{isp} za As - Se

multipletnosti molekula zavisi od uslova sinteze. Povećanjem temperature isparavanja multipletnost se smanjuje, a time se menjaju i optički parametri filma (slika 4.6.7.).

Brisanje zapisa se može izvršiti na dva načina:

- zagrevanjem filma do temperature bliske temperaturi razmekšavanja
- obasjavanjem eksponiranog dela filma koherentnim intenzivnim zračenjem /40, 48/.

Proces optički zapis - brisanje se u karekterističnom temperaturnom intervalu može predstaviti u vidu ciklusa (slika 4.6.8) /79/.



Slika 4.6.8. Ciklus promene transparencije filma As – Se ostvarenog He – Ne laserom

Deo krive 1-2-3-3'-5' odgovara sveže naparenom filmu pri $T_{isp} = 607 \ ^{\circ}C$. Film dobijen pri ovoj temperaturi isparavanja ima sposobnost "fotoprosvetljenja", tj. delovanjem svetlosti He - Ne lasera apsorpciona granica se pomera ka kraćim talasnim dužinama. Ovo dovodi do povećanja transparencije filma. Kriva 1'-3' prikazuje promenu transparencije filma kada je temperatura isparavanja bila niža ($T_{isp} = 507 \, {}^{\circ}C$). Deo krive 11-7-6-5-4 određuje maksimalni kontrast zapisa, i on deli sva stanja filma na dva dela: A i B. Oblast A je oblast "fotoprosvetljenja", tj. povećanja transparencije, dok je oblast B oblast "fotozacrnjenja", tj. oblast smanjenja transparencije. Temperatura prelaska sa negativnog na pozitivan fotozapis T_k nije konstantna za dati film već i ona zavisi od temperature isparavanja. Ove temperature su na slici 4.6.8. obeležene sa T_k i T_k a odgovaraju temperaturama isparavanje $T_{isp} = 607 \, {}^{\circ}C$ i $T_{isp} = 507 \, {}^{\circ}C$.

Praktičan značaj imaju filmovi koja pod dejstvom svetlosti naglo potamne, a zatim se isto tako brzo vraćaju u prvobitno stanje kao i fotohromna stakla.

Pored promena optičkih parametara, osvetljavanjem (eksponiranjem) nekih amrfnih materijala, mogu se u njima proizvesti fotohemijske reakcije koje dovode do povratnih ili neprovatnih strukturnih promena u materijalu a time i promena fizičkih osobina materijala.

Amorfni halkogenidni materijali i filmovi su stabilni na vazduhu, nisu higroskopni i otporni su na većinu kiselina. Znatno manju stabilnost pokazuju u odnosu na baze i neke organske rastvarače /38/. Naravno, brzina rastvaranja zavisi od sastava materijala ali i od koncentracije i temperature rastvarača, kao i od toga da li je materijal eksponiran ili ne. Na slici 4.6.9 je pokazano kako se menja brzina rastvorljivosti sa temepraturom za eksponirani (sa He-Ne laserom) i neeksponirani filma iz sistema $Cu_x (As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ u dva rastvarača /39/.



Slika 4.6.9. Brzina promene rastvorljivosti filma u rasvaraču KOH (1) i Na₂S (2) a) neeksponirani film i b) eksponirani film iz sistema $Cu_x (As_{38.5}Se_{54}J_{7.5})_{1-x}$ kriva 1) x=5, kriva 2) x=10 i kriva 3) x=15

Jasno se vidi da povećanje koncentracije bakra dovodi do smanjenja brzine rastvaranja. Ovo je najverovatnije posledica formiranja novih prostornih strukturnih jedinica koje su stabilnije.

Pri osvetljavnju amorfnog halkogenidnog filma promene kovalentnih veza su povezane sa formiranjem novog polimernog "rama". Pri rastvaranju osvetljenog filma eksponirani i neeksponirani delovi filma različito reaguju i dobija se reljefnost površine.

Za proces fotozapisa značajni su oni filmovi kod kojih se mogu izazvati reverzibilne fotohemijske reakcije.

4.6.3. Modeli mehanizma fotoindukovanih procesa

Empirijski modeli koji objašnjavaju fotoindukovane promene u tankim filmovima su:

- model fotohemijskog razlaganja sa izdvajanjem i klasterizacijom, npr. atoma selena ili sumpora /4/,
- model fotostrukturnih transformacija i preuređenja najbližeg okruženja /73/,
- model u čijoj su osnovi elektronsko-šupljinski procesi koji utiču na promenu strukturne mreže ili pojedinih strukturnih jedinica /72,79,83/ i
- model lokalnog zagrevanja i kaljenja oblasti stakla pod dejstvom svetlosti i naknadnim termičkim odgrevom neravnotežnog "zamrznutog" stanja /44/.

Kako ne postoji jednoznačno mišljenje o mehanizmu fotoindukovanih promena u literaturi se sreću kombinacije ovih osnovnih modela, s obzirom da svaki od njih objašnjava pojedine aspekte fotozapisa.

Model fotostrukturnih transformacija i model u čijoj su osnovi elektronsko-šupljinski procesi se smatraju najobuhvatnijim te će oni biti detaljnije izloženi.

Model fotostrukturnih transformacija /73/- polazi od pretpostavke da postoje dva stanja atoma: stabilno i kvazistabilno (slika 4.6.10). Ova ideja je proistekla iz činjenice da eksperimentalni rezultati pokazuju da fotoindukovane osobine zavise od tipa halkogenidnog materijala.



Slika 4.6.10. Model fotostrukturnih transformacija a) dijagram E = f(q) fotozacrnjenih delova b) bistabilna struktura

Osnovna pretpostavka je da dijagram pobuđenog stanja ima jednostruku jamu, dok je dijagram pobuđenog stanja dvostruka jama (stabilna i kvazistabilna).

Prema ovom modelu uzorak će da potamni nakon osvetljljavanja ukoliko nastaju delići filma sa kvazistabilnom konfiguracijom, i može se posmatrati kao "uvijena" halkogenidna struktura /10/. Na slici 4.6.10, na primeru As-Se, A i A' su alternativni položaji halkogenidnog atoma, a B je atom iz susednog lanca. Struktura A odgovara konfiguraciji X i Z, a A' konfiguraciji Y i Z'.

Delovanjem svetlosti dolazi do pobuđenja elektronskog para atoma A ili B. Kao rezultat ovog pobuđenja javlja se eksiton i veza između atoma A i B umesto Van der Valsove postaje Kulonova, te atom iz položaja A prelazi u položaj A'. Nakon određenog vremena eksiton se rekombinuje, a kvazistabilni atom A'se "zamrzava". Brisanje odgrevanjem dovodi do vraćanja atoma iz položaja A' u položaj A, pri čemu se deformišu uglovi i veze strukture /73/.

Energije E_{xy} , E_b i vibraciona frekvencija Ω u X i Y stanju određuju se eksperimentalno. Energija E_{xy} odgovara prelasku iz stanja X u stanje Y, u dvostrukoj kvazistabilnoj jami osnovnog stanja, a određena je Van der Valsovim rastojanjem. Energija E_b predstavlja minimalnu energiji koja dovodi do fotozacrnjenja.

Model elektronsko - šupljinskih procesa- je osnovni model kojim se objašnjava foto-stimulisana izmena /72,79,83/. Prema ovom modelu fotostimulisane izmene nastaju kao posledica delimičnog zahvata neravnotežnih nosilaca naelektrisanja od strane lokalnih centara. Kao lokalni centri se mogu smatrati lutajuće veze, dok se narušene veze između atoma As i Se smatraju neravnotežnim nosiocima naelektrisanja. Ove narušene veze mogu biti neutralne, pozitivne i negativne, i formiraju lokalizovana stanja u zavisnosti od naelektrisanja:

- u sredini zabranjene zone ako je narušene veza neutralna,
- u blizini dna provodne zone ako je narušena veza pozitivna i
- u blizini vrha valentine zone ako je narušena veza negativna /78/.

Lutajuća veza interaguje sa najbližim nepodeljenim elektronskim parom i prevodi atom halkogenida iz dvostruke koordinacije C_2^0 u trostruku C_3^0 . Obrazovanjem treće veze kod atoma halkogenida, elektron koji je u višku dobija dovoljno energije da se odvoji i bude zahvaćen sa neutralnom lutajućom vezom atoma, na drugom mestu u staklu (slika 4.6.11).



Slika 4.6.11. Šema lokalizovanih nivoa u zabranjenoj zoni stakla AsSe

Osvetljenjem halkogenidnog filma intenzivnim snopom svetlosti, npr. He-Ne laserom, stvaraju se neravnotežni nosioci naelektrisanja i dolazi do elektronsko-šupljinskih prelaza između energijskih zona i novih lokalnih centara. Pobuđeni elektroni kada krenu iz valentine zone bivaju zahvaćeni na lokalnom nivou C_3^+ , i to dovodi do velike deformacije strukture stakla (slika 4.6.11), jer je nivo C_3^0 energijski dublji od nivoa C_3^+ . Tada šupljina iz valentine zone dolazi na nivo P_2^- , a nivo P_2^0 zauzima novi energijski položaj.

Ovo novonastalo kvaziravnotežno metastabilno stanje je za datu temperaturu i intenzitet zračenja, stabilno i zadržava se i nakon prestanka delovanja svetlosti.

Brisanje se u ovom modelu tretira kao termičko ili optičko pražnjenje lokalnih nivoa.

5. MASIVNI HALKOGENIDI TIPA Cu_xAs₅₀Se_{50-x}

5.1. Određivanje tačke razmekšavanja stakla

5.1.1 Teorijske osnove i eksperimentalna postavka

Poznavanje tačke razmekšavanja halkogenidnih stakala je od velikog aplikativnog značaja ovih materijala, a u ovom radu on predstavlja veoma važan podatak, jer se na osnovu njega procenjuje potrebna temperatura za brisanje fotozapisa na tankim filmovima¹ istog sastava.

Jedna od prepoznatljivih karakteristika amorfnog stanja se uočava pri faznom prelazu iz kondenzovanog stanja u tečno. Kod amorfnih materijala se pri zagrevanju uočava interval razmekšavanja, u kojem dolazi do promena fizičkih svojstava materijala. Uobičajeno je da se posebno izdvoje:

- Temperatura razmekšavanja t_g kao temperatura na kojoj počinje nagla promena fizičkih osobina materijala (linearno izduženje, viskoznost, moduo elastičnosti, indeks prelamanja, itd.),
- Temeperatura početka deformacije t_{ω} kao temperatura koja je na granici viskozno-plastične i tečne faze i
- Temperatura fluidnosti t_f je temperature na kojoj iščezavaju i poslednji znaci čvrstog stanja i nadalje se ispoljavaju svojstva karakteristična za tečnost.

Dilatometrijska merenja u osnovi predstavljaju promenu dimenzija uzorka u funkciji temperature, i najčeće se svode na merenje dužine uzorka /48/. Dužina uzorka, u najvećem deo temperaturnog intervala gde nema faznog prelaza, se menja kao:

$$l = l_0 (1 + \alpha t), \qquad 5.1.1.$$

gde je l_0 - dužina (visina) uzorka na temperaturi od 0^0 C a α - linearni koeficijent širenja.

Diferenciranjem jednačine 5.1.1 po vremenu dobija se:

$$\frac{dl}{d\tau} = l_0 \alpha \frac{dt}{d\tau}$$
 5.1.2.

gde je $dl/d\tau$ - brzina grejanja koja se određuje iz uslova eksperimenta. Eksperimentalni uslovi se postavljaju tako da je brzina grejanja konstantna. Snimanje ovakve zavisnosti omogućava da se direktno odredi vrednost α ispitivanog uzorka kao i karakteristične temperature.

Dilatometrijska merenja stakala iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ (x = 5,10i15) su vršena na Perkin-Elmer dilatometru TMA7.

Uzorci su pripremani tako da imaju po dve međusobno paralelne površine. Ovaj zahtev je diktiran od strane uređaja koji ima vertikalnu postavku mernog sistema. Brušenje uzoraka je vršeno ručno pomoću abrazivnih prahova različite granulacije uz korišćenje posebnog držača koji omogućava dobijanje paralelnih površina. Visine uzoraka su bile od 1 do 1.5 mm. Brzina zagrevanja je bila 2 ⁰C/min, i zagrevalo se do temperauture nešto veće od temperature početka deformacije (na krivim zavisnosti $\Delta l/l = f(t)$, gde je *l*- početna dimenzija uzorka, tada počinje nagli pad usled topljenja uzorka).

Promena dužine uzorka je merena sa tačnošću od $\pm 10^{-4}$ mm, dok je greška registrovanja temperature ± 2 ⁰C.

5.1.2 Rezultati eksperimenta

Rezultati izvršenih dilatometrijskih merenja, uzoraka iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$, gde je x = 5,10i15 su prikazani na slikama od 5.1.1 do 5.1.3, dok su u tabeli 5.1.1 date vrednosti temperature razmekšavanja t_g i temperature početka deformacije t_{ω} za ispitivane uzorke. Vrednosti t_g i t_{ω} su određene ekstrapolacijom linearnih delova krive i na slikama su prikazane strelicama.







Slika 5.1.2. Promena dimenzije uzorka stakla $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$



Slika 5.1.3. Promena dimenzije uzorka stakla $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$

Tabela 5.1.1 Vrednosti temperature razmekšavanja t_g i temperature početka deformacije t_{ω} za stakla iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$, gde je x = 5,10i15

uzorak	T_g (⁰ C)	T_{ω} (⁰ C)
$Cu_5As_{50}Se_{45}$	133 ± 2	166 ± 2
$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	175 ± 2	198 ± 2
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	209 ± 2	225 ± 2

Na osnovu vrednosti za t_g i t_{ω} iz tebele može se zaključiti da se obe temperature povećavaju sa povećanjem sadržaja bakra u sistemu. Grafik koncentracione zavisnosti ovih parametara je dat na slici 5.1.4.



Slika 5.1.4. Zavisnost t_g i t_{ω} od koncentracije Cu

Analitički oblik jednačine koja opisuje koncentracionu zavisnost t_g je:

 $t_g = (92.9 + 7.6 x)^{-0}C$

Dok je analitički oblik jednačine koja opisuje koncentracionu zavisnost t_{ω} :

$$t_{\rm m} = (136.4 + 5.9 \, x)^{-0} C$$

U obe jednačine x označava at% Cu.

Dilatometrijske krive za uzorke sa 5 i 15 at% *Cu* pokazuju standardni tok svojstven amorfnim sistemima. Na njima je relativno lako zapaziti intervale u kojima se dimenzije uzoraka linearno menjaju sa promenom temperature, kao i jedno karaktristično područje omekšavanja. Međutim, kod stakla sa 15 % *Cu* registrovana DTD kriva ima čak tri prevojne tačke pre nego što temperatura dostigne vrednost kada se uzorak deformiše već samo usled sopstvene težine. Te tri karakteristične temperature (99 °C, 154 °C i 175 °C) ukazuju na mogućnost postojanja različitih oblasti u staklu sa različitim lokalnim strukturnim formama u amorfnoj matrici.

S obzirom da se kristalni selen topi na oko 100 0 C /38/, prva registrovana temperatura bi mogla ukazivati na prisustvo kristalnih centara elementarnog halkogenida. Činjenica da selen egzistira u čak šest alotropskih modifikacija, daje osnovu pretpostavci da još neka od temperatura reprezentuje ovu komponentu. S druge strane, bogatstvo strukturnih elemenata u amorfnoj matrici sistema Cu - As - Se (a tu

se po pravilu, mogu javiti Cu_2Se , CuSe, As_2Se_3 , AsSe, Cu_3AsSe_4 , Cu_3AsSe_3 i $CuAsSe_2$) dopušta i druge mogućnosti /29,38/.

Sve ovo ukazuje na mogućnost nehomogenosti u strukturi pomenutog stakla, što bi moglo biti od posebnog značaja pri razmatranju karakteristika tankih filmova ovog sastava.

U grafiku 5.1.2. za t_g stakla, koji sadrži 10 at % Cu, uzeta je vrednost 175 °C.

Ovo je urađeno nakon grafičke analize zavisnosti t_g od koncentracije bakra (slika 5.1.4.). Očekivala se linearna zavisnost a zadovoljavajuća tačnost je dobijena samo za vrednost $T_g = 175$ °C.

5.2 Granica optičke transparencije stakla

5.2.1 Eksperimentalna procedura

Stakla iz trokomponentnog sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ (x = 5,10i15) su sive boje i imaju metalni sjaj.

U cilju određivanja granice optičke transparencije, snimljen je transparentni spektar stakla u intervalu talasnih dužina od 700-1000 nm pomoću aparature prikazane na slici 5.2.1.



Slika 5.2.1. Šema uređaja za snimanje transparencije 1-izvor svetlosti, 2-kondezorsko sočivo, 3-filter, 4-monohromator, 5-držač uzorka, 6-fotomultiplikator, 7-izvor visokog napona i 8-nanoampermetar

Merenja su vršena sa tri različite debljine uzorka kako bi se iskoristio metod ekstrapolacije linearnog dela krivih disperzije apsorpcionog koeficijenta za određivanje širine optički zabranjene zone (poglavlje 4). Uzorci su pripremani u formi planparalelnih pločica debljina ispod 1 mm. Brušenje uzorka je vršeno abrazivnim sredstvima različite granulacije zrna (200-28 µm), a nakon toga poliranje do visokog sjaja na svilenoj tkanini.

Aparaturom prikazanom na slici 5.2.1. snimljen je i transparentni spektar tankih filmova ispitivanog sistema.

5.2.2 Rezultati eksperimenta

Rezultati koji se odnose na transparentnost ovih materijala, u pomenutom intervalu talasnih dužina, prikazani su na slikama od 5.2.2 do 5.2.4.



Slika 5.2.2. Transparentni spektar stakla $Cu_5As_{50}Se_{45}$



Slika 5.2.3. Transparentni spektar stakla $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$





55

Na osnovu dobijenih rezultata kod svih uzoraka su zapažene sledeće karakteristike :

- veoma mala transparencija,
- postojanje kratkotalasne granice i
- pomeranje kratkotalasne granice ka većim talasnim dužinama sa povećanjem udela bakra u materijalu.

Takođe se može primetiti da je nivo transparencije kod uzoraka sa 10 i 15 at% Cu vrlo sličan, pri čemu je čak nešto veća kod stakla $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$. Međutim, s obzirom da se i sa vrlo malim debljinama uzoraka u ovom intervalu talasnih dužina radi o transparenciji reda veličine greške, ovakav zaključak ne može se smatrati pouzdanim. Na to ukazuje i snimanje transpaarencije filmova istog sastava¹, čija je debljina reda veličine mikrometra, koji su pokazali očekivan odnos transparencija u zavisnosti od koncentracije bakra.

5.3 Indeks prelamanja stakla

5.3.1. Eksperimentalna postavka

Snimanje disperzije indeksa prelamanja stakla $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ je vršeno pomoću uređaja čija je šema data na slici 5.3.1.



Slika 5.3.1. Blok šema uređaja za merenje disperzije indeksa prelamanja 1-ksenonska lampa, 2,6,7-sočiva, 3,5-ulazna i izlazna pukotina, 4-monohromator, 8-uzorak u obliku prizme, 9-fotodioda i 10-pisač

Kao izvor svetlosti koristi se ksenonska lampa pod visokim pritiskom (Osram XBO 450W). Sočivima se ova svetlost prvo fokusira na ulaznu pukotinu monohromatora SPM-2, a zatim i na prizmu. Kao detektor svetlosti upotrebljena je Si fotodioda koja je vezana za pokretni deo pisača Philips PM 8120. Pomeranjem diode, a time i pisača, duž x-ose hvata se signal koji tada duž y-ose ispisuje pik. Merenjem rastojanja od prizme do fotodiode (1) i rastojanja između registrovanih pikova (s) sa i bez prizme pripremljene od stakla odgovarajućeg sastava, može se izračunati ugao skretanja:



Slika 5.3.2. Pravougaona prizma

 $\delta = arctg \frac{s}{l}$ 5.3.1

Kako je već pominjano, zbog, po pravilu velikih vrednosti indeksa prelamanja halkogenidnih stakala, indeks prelamanja se određuje direktnom metodom skretanja zraka na prizmi pripremljenoj od samog halkogenida. Prizme (slika 5.3.2) su od komada stakla datog sastava pravljene korišćenjem specijalnog držača tako što su najpre izbrušene abrazivnim

sredstvima, a zatim su ispolirane.

Ugao prizme φ (ugao između poliranih površina) je meren na dvokružnim optičkim goniometrom Enraf Nonus Y-881, sa tačnošću od ± 1'. Vrednosti ugla prizme su ograničene na 21,7 $^{0}/51$ / kako ne bi došlo do totalne refleksije u prizmi .

Za izračunavanje indeksa prelamanja koristi se relacija za upadni zrak normalan na stranicu prizme koja sa osnovom gradi prav ugao (slika 5.3.2)

$$n = \frac{\sin(\varphi + \delta)}{\sin \varphi}$$
 5.3.2.

gde je δ ugao skretanja zraka zbog prolaska kroz prizmu.

5.3.2. Rezultati eksperimenta

Vrednosti uglova prizmi pripremljenih od stakla tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ gde je $x = 5,10\,i\,15$ prikazani su u tabeli 5.3.1, dok su vrednosti udaljenosti prizmi od pisača i vrednosati rastojanja između pikova sa i bez prizme dati u tabeli 5.3.2. Greška merenja je iznosila ±0.05 cm.

$Cu_5As_{50}Se_{45}$	15°12'±1'
$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	14 ⁰ 54 ['] ±1'
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	$15^{0}24^{'}\pm1'$

Tabela 5.3.1 Vrednosti uglova pripremljenih prizmi od stakla iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Tabela 5.3.2 Vrednosti udaljenosti prizmi od pisača(l) i vrednosti rastojanja između pikova (s) pri određivanju ugla skretanja na uzorcima tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

	<i>x</i> = 5	<i>x</i> = 10	<i>x</i> = 15	
λ (nm)	s (mm)			
850	99			
900	97,5	97	100	
1000	96	96	98,5	
1100	95,5	94	94	
1200	95	93	93	
l (cm)	18	17	15.5	

Na bazi ovih merenja izračunate su vrednosti indeksa prelamanja i zajedno sa apsolutnom greškom, date su u tabeli 5.3.3.

Tabela 5.3.3 Vrednosti indeksa prelamanja stakla iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

λ (nm)	x=5	x=10	x=15	
		Δn		
850	2.650			0.01
900	2.632	2.731	2.808	0.009
1000	2.614	2.719	2.790	0.009
1100	2.608	2.694	2.774	0.009
1200	2.602	2.681	2.762	0.010

2.60

800

900



Na slici 5.3.3. prikazana je disperzija indeksa prelamanja halkogenida tipa $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$.

Slika 5.3.3. Disperzija indeksa prelamanja stakla $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ na sobnoj temperaturi 1)x=5, 2) x=10 i 3) x=15

1000

 λ (nm)

1100

Može se zapaziti jasno povećanje indeksa prelamanja sa povećanjem udela bakra u staklu za istu talasnu dužinu elektromagnetnog zračenja.

Ako se za odabranu talasnu dužinu ova zavisnost predstavi u funkciji sadržaja bakra, dobija se linearna zavisnost (slika 5.3.4).



Slika 5.3.4. Promena indeksa prelamanja za istu talasnu dužinu u funkciji udela Cu u sistemu Cu_xAs₅₀Se_{50-x}
1) 900 nm, 2) 1000 nm, 3) 1100 nm i 4) 1200 nm

1

1200

Ovi eksperimentalni rezultati su omogućili da se odredi vrednost sile oscilatora i talasna dužina sopstvenih oscilacija elektrona.

Naime, polazeći od teorijskog objašnjenja koje za indeks prelamanja daje jednačina 4.2.1 i pretpostavke da valentni elektroni osciluju sa istom frekvencijom, jednačina 4.2.1 se može transformisati u:

$$n^{2} - 1 = A \frac{\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{0}^{2}}, \qquad 5.3.1.$$

gde je A ukupna sila oscilatora elektronskog sistema.

Da bi se mogli odrediti parametri A i λ_0 potrbno je izvršiti linearizaciju jednačine 5.3.1 po λ^2 :

$$\frac{\lambda^2}{n^2 - 1} = \frac{1}{A}\lambda^2 - \frac{1}{A}\lambda_0^2 \quad . \tag{5.3.2}$$

Grafička zavisnost $\lambda^2 / n^2 - 1$ u funkciji λ^2 za sistem $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$ je prikazan na slici 5.3.5.





Na osnovu jednačine 5.3.2 jasno je da je 1/A koeficijent pravca prave a λ_0^2/A slobodan član. Njihove vrednosti određene na osnovu grafika 5.3.3 nalaze se u tabeli 5.3.4. Eksperimentalni rezultati su fitovani na linearnu zavisnost sa faktorima slaganja 0.99995-1. Na osnovu koeficijenta pravca prave i slobodnog člana određene su

vrednosti sile oscilatora i talasne dužine sopstvenih oscilacija stakla $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$ (tabela 5.3.4).

Tabela 5.3.4. Vrednosti sile oscilatora i talasnih dužina sopstvenih frekvencija stakla $Cu_{x}As_{50}Se_{50-x}$

x (at % Cu)	А	$\lambda_0 (nm)$
5	5.55	283.2
10	5.88	335.5
15	6.32	315

Zapaženo je da se talasne dužine sopstvenih oscilacija nalaze u bliskoj UV oblasti elektromagnetnog zračenja, dok se vrednosti parametra A povećavaju sa povećanjem udela bakra u materijalu. Ova zavisnost je data na slici 5.3.6.



Slika 5.3.6. Zavisnost sile oscilatora (A) od udela bakra u sistemu $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Jednačina koja odgovara ovoj zavisnosti je:

$$A(x) = 5.147 - 0.077x$$

gde je x at % bakra.

Dobijena linearna zaisnost sile oscilatora od udela bakra u sistemu $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ je očekivana jer je linearna koncentracijska zavisnost sile oscilatora uobičajena za halkogenidna stakla /21,60/.

5.4 Širina optički zabranjene zone stakla

Određivanje širine optički zabranjene zone kod stakala iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ gde je x=5, 10 i 15 je vršeno na osnovu zavisnosti $\alpha = f(\lambda)$, dok je vrednost koeficijenta apsorpcije α izračunata korišćenjem jednačine 4.1.1.

Dobijene vrednosti α su bile daleko od vrednosti koje zahteva metod Štukea, pa je određivanje širine optički zabranjene zone vršen ekstrapolacijom linearnog dela kratkotalasne granice. Rezultati su prikazani na slici 5.4.1.



Slika 5.4.1. Disperzija koeficijenta apsorpcije stakala iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ u oblasti kratkotalasne granice 1) x=5, 2) x=10 i 3) x=15

Vrednosti graničnih talasnih dužina (λ_g) i vrednosti širine optički zabranjene zone date su u tabeli 5.4.1.

$Cu_5 As_{50} Se_{45}$		$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$		$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	
λ_g (nm)	E_g^0 (eV)	$\lambda_g(nm)$	E_g^0 (eV)	$\lambda_g(nm)$	E_g^0 (eV)
822 ± 3	1.51±0.02	874 ± 3	1.42±0.02	926 ± 4	1.34±0.03

Tabela 5.4.1. Vrenosti granične talasne dužine i širine optički zabranjene zone sistema $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$

Na osnovu vrednosti iz tabele uočljivo je smanjenje širine optički zabranjene zone sa povećanjem sadržaja bakra u sistemu $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$.

Korelacija zavisnost E_g^0 i udela bakra daje linearnu zavisnost (slika 5.4.2) koja se ponaša po jednačini:

$$E_g^0 = -0.017x - 1.593$$

gde je x - at% bakra.



Slika 5.4.2. Zavisnost širine optički zabranjane zone od udela bakra u sistemu $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Vrednosti koeficijenta apsorpcije α , koji figuriše u prethodnom računu, su računate na osnovu eksperimentalno određene transparencije *T* i korišćenjem jednačine 4.1.1, bez uračunavanja regularne refleksije.

Uzimajući u obzir korekciju za regularnu refleksiju, koeficijent apsorpcije je:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}.$$
 5.4.1.

gde je R - koeficijent refleksije koji je dat relacijom:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$$
 5.4.2.

a *n*-indeks prelamanja materijala na datoj talasnoj dužini.

Na slici 5.4.3. je prikazana disperzija koeficijenta apsorpcije izračunatog pomoću jednačine 5.4.1, dok su u tabeli 5.4.2 date vrednosti graničnih talasnih dužina i širina optički zabranjene zone dobijene ekstrapolacijom linernog dela kratkotalasne granice krivih sa slike 5.4.3.



Slika 5.4.3. Disperzija koeficijenta apsorpcije ,u koji je uračunata korekcija za regularnu refleksiju stakla iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ 1) x=5, 2) x=10 i 3) x=15

Cu ₅ As ₅₀ Se ₄₅		$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$		$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	
$\lambda_g(nm)$	E_g^0 (eV)	λ_g (nm)	E_g^0 (eV)	$\lambda_g(nm)$	E_g^0 (eV)
852 ± 3	1.46±0.03	885 ± 4	1.40±0.02	937 ± 3	1.32±0.03

Tabela 5.4.2. Vrednosti granične talasne dužine i širine optički zabranjene zone sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ sa uračunatom regularnom refleksijom

Ako se grafički predstavi zavisnost E_g^0 od udela bakra dobija se linearna zavisnost (slika 5.4.4) koja se ponaša po jednačini:

$$E_g^0 = -0.014 x - 1.533$$

gde je x - at% bakra.



Slika 5.4.4. Zavisnost širine optički zabranjane zone od udela bakra u sistemu $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$ sa uračunatom korekcijom na refleksiju

Poređenjem vrednosti za širinu optički zabranjene zone, bez uračunate regularne refleksije (tabela 5.4.1) sa vrednostima koje su dobijena kada se ona uračuna (tabela 5.4.2) primećuje se samo neznatna razlika, tako da se razlika vrednosti praktično nalazi tek malo van intervala greške.

5.5 Statistički postupak određivanja širine zabranjene zone

U mnogim slučajevima kada su rezultati merenja dati tablicama ili graficima, potrbno je naći analitički oblik funkcije koja približno opisuje tu zavisnost. Na ovaj način dobijene formule se nazivaju empirijske formule.

Postupak se sadrži u sledećem:

Za približno izračunavanje zadate funkcije $y_i^{(th)}$, koja je zadata eksperimentalnim tačkama izabere se funkcija $y_i^{(exp)}$ koja na najbolji način reprezentuje eksperimentalne tačke. Teorijski se najbolja funkcija može izabrati na dva načina:

- Jednaka aproksimacija ona zahteva da minimum veličine $|y_i^{(th)} y_i^{(exp)}|$ bude najmanji u poređenju sa drugom funkcijom $y_i^{(th)}$. Međutim, ne postoji metod kojim bi se to efikasno postiglo, sem u specijalnim slučajevima.
- Metod najmanjih kvadrata (MNK)- koji zahteva da

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(y_{i}^{(th)} - y_{i}^{(exp)}\right)^{2}}{\sigma_{i}^{2}}$$

ima najmanju vrednost /6,61/.

Vrednosti $y_i^{(th)}$ su tada "najbolje" vrednosti teorijske funkcije y = y(x), odnosno to je odabrana empirijska funkcija.

Ovde se podrazumeva da nezavisno promenljiva veličina x, ima deterministički karakter, što praktično znači da se vrednost nezavisno promenljive x u indirektnom merenju može podešavati i kontrolisati sa greškom mnogo manjom od greške merenja zavisno promenljive, y.

Primenom MNK za podešavanje vrednosti parametara $a_1, a_2, ..., a_p$ neke teorijske funkcionalne zavisnosti $y = y(a_1, a_2, ..., a_p, x)$, između slučajne veličine y i determinističke x, sa eksperimentalnim vrednostima y_i , i = 1, 2, ..., n, izmerenim u tačkama x_i , i = 1, 2, ... n svodi se na minimalizaciju veličine

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\left(y_{i}^{(th)} - y_{i}^{(\exp)}\right)^{2}}{\sigma_{i}^{2}}$$
 5.5.1.

a za date vrednosti parova $x_i, y_i \pm \sigma_i$, i = 1, 2, ... n u jednačini 5.4.1 su promenljivi parametri $a_1, a_2, ... a_p$, pa se χ^2 može tretirati kao funkcija p promenljivih, tj.

$$\chi^{2} = \chi^{2}(a_{1}, a_{2}, .., a_{p}).$$

Na ovaj način će se dobiti p jednačina sa p parametara čijim rešavanjem se dobijaju optimalne vrednosti parametara za koje χ^2 ima minimalnu vrednost.

Za pronalaženje empirijske formule, odnosno analitičkog oblika funkcije koja ima najbolje slaganje sa eksperimentalnim tačkama, dobijenim merenjem koja su prikazana u ovom radu (slike 5.4.1 do 5.4.3), korišćen je program TABLE2CURVE. Na osnovu eksperimentalnih tačaka izvršen je fit i dobijena je lista funkcija, poređanih po faktoru slaganja, koje se mogu provući kroz eksperimentalne tačke. Ovaj program omogućava da se grafički vidi svaka funkcija koja se nalazi na listi predloženih funkcija.

Da bi se odredila širina optički zabranjene zone statistički, potrebno je naći prevojnu tačku odabrane funkcije, kroz koju se zatim povlači tangenta, koja će u preseku sa ordinatom dati kratkotalasnu granicu.

Pregledanjem i analizom više funkcija odabrana su dve funkcije.

Prva funkcija je:

$$y = a + \frac{b}{\pi} \left(\arctan \frac{x-c}{d} + \frac{\pi}{2} \right).$$
 5.5.2.

gde su a, b, cidparametri.

Upotrebom programa TABLE2CURVE za najtanje uzorke stakla iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ gde je x=5, 10 i 15, prikazana je funkcija 5.5.2. i njeno slaganje sa eksperimentalnim tačkama (slike 5.5.1 do 5.5.3.).



Slika 5.5.1. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini 5.5.2 za staklo $Cu_5As_{50}Se_{45}$



Slika 5.5.2. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini 5.5.2 za staklo $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$



Slika 5.5.3. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini 5.5.2 za staklo $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$
Analizom funkcije, 5.5.2., može se zaključiti da se vrednosti parametara a, b, c i d menjaju od uzorka do uzorka, i da je zbir parametara a i b visina platoa kome teži funkcija, da je parameter c prevojna tačka (X-koordinata prevojne tačke) i da parameter d određuje nagib funkcije (koeficijent pravca tangente kroz prevojnu tačku).

X - koordinata prevojne tačke se dobija kada se drugi izvod funkcije 5.5.2 izjednači sa nulom:

$$y'' = -\frac{2db(x-c)}{\pi^2(d^2 + (x-c)^2)} = 0$$
 5.5.3.

rešenje ove jednačine je x = c.

Ova vrednost za x se zatim zameni u jednačinu 5.5.2. i dobija se y koordinata:

$$Y = a + \frac{b}{2}$$
. 5.5.4.

Koordinate prevojne tačke, date preko parametara su:

$$(X,Y) = \left(c,a + \frac{b}{2}\right).$$
 5.5.5.

Tangenta na ovu prevojnu tačku je :

$$Y - y = k(X - x),$$
 5.5.6.

gde je k koeficijent pravca prave, a računa se kao prvi izvod jednačine 5.5.2., i iznosi:

$$k = y' = -\frac{db}{\pi^2 (d^2 + (x - c)^2)}.$$
 5.5.7.

Zamenom 5.5.5 i 5.5.7 u 5.5.6 dobija se:

$$\left(a + \frac{b}{2}\right) - y = -\frac{db}{\pi d^2}(x - c).$$
 5.5.8.

Jednačina 5.5.8 je jednačina tangente kroz prevojnu tačku, datu preko parametara, koja u preseku sa apscisom daje:

$$x = c - \frac{\pi d(2a+b)}{2b}.$$
 5.5.9

Vrednosti parametara a, b, c i d kao i vrednosti kratkotalasnih granica koji se dobijaju fitovanjem su sortirane u tabeli 5.5.1.

Uzorak	а	b	С	d	$\lambda_g(nm)$	E_g (eV)
$Cu_5 As_{50} Se_{45}$	68.277	517.56	745.67	-53.91	852 ± 4	1.46 ± 0.02
$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	5.932	705.65	746.71	-98.33	903 ± 5	1.37 ± 0.02
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	11.041	880.57	749.91	-101.86	914 ± 5	1.36 ± 0.02

Tabela 5.5.1. Vrednosti parametara fita, kratkotalasne granice i širine optički zabranjene zone koje se dobijaju upotrebom prve funkcije

Druga funkcija je:

$$y = a + b(1 - \exp(-((x + d\ln(2)^{1/e} - c)/d)^e)$$
 5.5.10.

gde su a, b, c, d i e parametri.

Upotrebom programa TABLE2CURVE, takođe, za najtanje uzorke stakla iz sistema $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$ gde je x=5, 10 i 15, prikazana je funkcija 5.5.10. i njeno slaganje sa eksperimentalnim tačkama (slike 5.5.4. do 5.5.6.).



Slika 5.5.4. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini 5.5.10 za staklo $Cu_5As_{50}Se_{45}$



Slika 5.5.5. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini 5.5.10 za staklo $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$



Slika 5.5.6. Parametarska funkcija fitovana prema jednačini 5.5.10 za staklo $Cu_{35}As_{50}Se_{35}$

Analizom funkcije, 5.5.10., može se zaključiti da se vrednosti parametara a, b, c i d menjaju od uzorka do uzorka i da je parametar a visina platoa kome teži funkcija.

Sprovođenjem identičnog postupka za funkciju 5.5.10, tj. traženjem prevojne tačke kao i povlačenjem tangente na prevojnu tačku, određena je vrednost kratkotalasne granice. Vrednosti parametara, kratkotalasne granice i širine optički zabranjene zone dobijeni ovim postupkom za funkciju 5.5.10., dati su u tabeli 5.5.2.

Uzorak	а	b	с	d	P	2 (2000)	E
						λ_g (nm)	$E_g(eV)$
$Cu_5 As_{50} Se_{45}$	509.69	-400.48	750.27	116.22	1.78	865 ± 3	1.43 ± 0.02
$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	660.82	-551.40	736.64	1320.38	13.74	917 ± 4	1.35 ± 0.02
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	732.29	-604.47	758.16	240.29	2.56	925 ± 4	1.34 ± 0.02

Tabela 5.5.2. Vrednosti parametara fita, kratkotalasne granice i širine optički zabranjene zone koje se dobijaju upotrebom druge funkcije

Poređenjem rezultata datih u tabelama 5.4.1 i 5.4.2 sa rezultatima u tabeli 5.5.1. i 5.5.2. vidi se da postoji značajno odstupanje u vrednostima kratkotalasnih granica. Razlike se i ovde kreću u rasponu od 13 - 40 nm.

Ovi rezultati ukazuju da vrednosti kratkotalasne granice, odnosno odgovarajuće širine optički zabranjene zone veoma zavisi od izbora metode određivanja pomenutog parametra. Naime, vrednosti dobijene ekstrapolacijom linearnog dela krivih $\alpha = f(\lambda)$ (poglavlje 4.1) su već ukazale na činjenicu da regularna refleksija ima značajan udeo (tabela 5.4.1. i 5.4.2.), a ovaj metod matematičke obrade takođe pokazuje da je od velikog značaja izbor funkcije koja reprezentuje eksperimentalne rezultate. U daljem delu ovog rada na tankim filmovima (poglavlje 6.) pokazano je da se vrednosti λ_g i E_g značajno razlikuju u odnosu na sva merenja zabeležena na balku. To sugeriše da na ovako tamnim staklima treba preći na određivanje širine optički zabranjene zone samo metodom Štukea (poglavlje 4.1).

6. TANKI FILMOVI TIPA $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$

6.1 Metodika ispitivanja i određivanje indeksa prelamanja

Kao što je već istaknuto, visoke vrednosti indeksa prelamanja halkogenidnih sistema zahtevaju specifične metode kojima bi se najefikasnije odredio pomenuti optički parametar. Činjenica da se na apsorpcionim spektrima tankih filmova ispoljavaju interferencioni efekti (slika 4.3.1) je iskorišćena kao polazna osnova u različitim pristupima za obradu rezultata preko kojih se posredno može odrediti indeks prelamanja. U odeljku 4.3 su date teorijske postavke interferencione metode.

Pri određivanju indeksa prelamanja tankog filma koriste se uslovi kako za interferencione maksimume tako i za interferencione minimume:

$$2nd\widetilde{v}_{s_{\max}} = s_{\max}$$

$$2nd\widetilde{v}_{s_{\min}} = s_{\min} \pm \frac{1}{2}$$
6.1.1.

Jedan od relativno često primenjivanih metoda za određivanje indeksa prelamanja halkogenidnih filmova je metoda Čeremuhina /11/.

a) Teorijske postavke metode Čeremuhina

Značajno je pomenuti da kod primene ovog metoda nije potrebno poznavati debljinu filma, kao i da film mora biti naparen na podlogu koja ne apsorbuje i čiji je indeks prelamanja poznat.

Detalji vezani za proračun indeksa prelamanja sastoje se u sledećem:

• Prilikom prolaska svetlosti kroz film na graničnim površinama dolazi do refleksije, slika 6.1.1.

6. Tanki filmovi tipa Cu_xAs₅₀Se_{50-x}



Slika 6.1.1. Refleksija na tankom filmu

Koeficijenti refleksije, R_1 (na granici vazduh - film), R_2 (na granici film - podloga) i R_3 (na granici podloga - vazduh), su sa indeksima prelamanja vezani relacijama:

$$R_1 = \left(\frac{n-n_1}{n+n_1}\right)^2$$
, $R_2 = \left(\frac{n-n_2}{n+n_2}\right)^2$ i $R_3 = \left(\frac{n_2-n_1}{n_2+n_1}\right)^2$ 6.1.2.

gde je n- indeks prelamanja tankog filma, n_1 - indeks prelamanja vazduha i n_2 - indeks prelamanja podloge na koju je film naparen.

• Metod omogućuje da se sa grafika zavisnosti T = f(hv) odredi vrednost indeksa prelamanja, a ukoliko se nekom nezavisnom metodom odredi i debljina filma, moguće je i određivanje koeficijenta apsorpcije.

Transparentni maksimum čine dve komponente $T_{\max \exp}$ i $T'_{\max}/52$, od kojih je $T_{\max \exp}$ -vrednost transparencije očitana sa grafika T = f(hv) a T'_{\max} - komponenta koja je posledica refleksije svetlosti pri izlasku (na granici podloga – vazduh), tako da je transparencija:

$$T_{\max} = T_{\max \exp} + T'_{\max}$$
 6.1.3.

gde se T'_{max} računa iz relacije:

$$T'_{\text{max}} \cong R_3 - \left[(1 - T_{\text{max exp}}) R_3 \right].$$

Analogno, ekstremi za minimum se dobijaju:

$$T_{\min} = T_{\min \exp} + T'_{\min} \qquad \qquad 6.1.4.$$

gde se T'_{min} računa kao:

$$T'_{\min} \cong R_3 - \left[(1 - T_{\min \exp}) R_3 \right]$$

• Kontrasnost C se izračunava iz relacije:

$$C = \frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}} = \left(\frac{1 + \sqrt{R_1 R_2}}{1 - \sqrt{R_1 R_2}}\right)^2$$
 6.1.5.

Na osnovu relacija 6.1.2. i 6.1.5. indeks prelamanja tankog filma se računa pomoću sledećeg izraza:

$$n = \frac{1}{2} \left\{ (n_2 + 1) \left[\sqrt{C} + \sqrt{C - \frac{4n_2}{(n_2 + 1)^2}} \right] \right\}$$
 6.1.6.

b) Eksperimentalni rezultati

Transparentni spektar sveže naparenih filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ u oblasti energija od 1.4-2.1 eV, snimljen aparaturom prikazanom na slici 5.2.1, je dat na slikama od 6.1.2 do 6.1.4.



Slika 6.1.2. Transparentni spektar sveže prepariranog filma Cu₅As₅₀Se₄₅



Slika 6.1.3. Transparentni spektar sveže prepariranog filma $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$



Slika 6.1.4. Transparentni spektar sveže prepariranog filma $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$

Upadljiva je pojava interferencije i kao rezultat se javlja sinusna kriva sa skoro ekvidistantnim maksimumima i minimumima. Na osnovu eksperimentalne krive metodom Čeremuhina /11/, a koristeći jednačinu 6.1.6 su određene vrednosti indeksa prelamanja tankih filmova ispitivane serije.

Vrednosti ovog parametra u oblasti od 650 nm do 870 nm su date u tabeli 6.1.1.

$Cu_5As_{50}Se_{45}$		Cu_{10}	As ₅₀ Se ₄₀	$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	
λ (nm)	n	λ (nm)	n	λ (nm)	n
808.63	2.232 ± 0.012	842.39	2.392 ± 0.012	862.61	2.652 ± 0.012
747.74	2.471 ± 0.011	768.28	2.603 ± 0.012	774.63	2.831 ± 0.012
701.27	2.643 ± 0.012	715.88	2.841 ± 0.012	709.88	3.211 ± 0.012
665.55	2.981 ± 0.012	692.01	3.010 ± 0.012		

Tabela 6.1.1. Vrednosti indeksa prelamanja filmova $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Krive disperzije indeksa prelamanja filmova tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ prikazane su na slici 6.1.5.



Slika 6.1.5. Disperzije indeksa prelamanja filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ 1) x=5, 2) x=10 i 3) x=15

Iako je analiziran samo relativno uzan spektralni interval, na osnovu disperzionih krivih utvrđeno je povećanje indeksa prelamanja sa povećanjem sadržaja bakra u sistemu, pri čemu se radi o normalnoj disperzionoj zavisnosti za svaki ispitivani sastav.

Na slici 6.1.6 je data korelacija indeksa prelamanja i sastava tankog filma. Značajno je istaći da povećanje sadržaja bakra od samo 10%, povećava vrednost indeksa prelamanja za čak 0.45.



6.1.6. Zavisnost indeksa prelamanja od sastava filmova tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

1) λ =700 nm, 2)) λ =750 nm i 3)) λ =800 nm

Određivanje indeksa prelamanja omogućilo je i da se odredi vrednost širine optički zabranjene zone filmova odabranih sastava.

Naime, već je ranije ukazano na činjenicu da poznavanje disperzione zavisnosti koeficijenta apsorpcije omogućuje određivanje vrednosti širine optički zabranjene zone. U tom slučaju je potrebno koeficijent apsorpcije za filmove izraziti kao:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T_s}$$
 6.1.7.

gde je T_s - srednja eksperimentalna transparencija, a računa se kao:

$$T_S = \sqrt{T_{\max} \cdot T_{\min}} \ .$$

Koeficijenti refleksije R_1 , R_2 i R_3 su dati relacijom 6.1.2.

Disperzija koeficijenta apsorpcije za tanke filmove tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ je prikazana na slici 6.1.7.

Određivanje debljine filma, kao vrlo značajnog parametra pri karakterizaciji materijala, izvršeno je na nekoliko načina. Najpre su dvema direktnim metodama merenja izvršene procene. Prvo merenje je izvršeno na uređaju za merenje dužine "Carl Ziesse", koji je dopunjen optimetrom, sa kojim su procenjena debljine filmova na oko 1 µm. Nakon toga je merenje vršeno kontaktnim komparator satom "Mitutoyo" čija je tačnost \pm 0.5 µm i sa njim je utvrđeno da su debljine filmova $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$ i $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$ između 0.5 i 1 µm, dok je debljina filma $Cu_5As_{50}Se_{45}$ između 1 i 1.5 µm.

Konačna debljina je dobijena usrednjavanjem vrednosti za debljinu koje su računate korišćenjem jednačine 6.1.1. Rezultati su dati tabelarno (tabela 6.1.2.).

film	$Cu_5As_{50}Se_{45}$	$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$
debljina (µm)	1.24 ± 0.02	0.86 ± 0.02	0.97 ± 0.02

Tabela 6.1.2. Debljine tankih filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Sve ovo je omogućilo da se iz grafičke zavisnosti $\alpha = f(hv)$ već pomenutom metodom ekstrapolacije¹ odredi vrednost širine optički zabranjene zone. Dobijene vrednosti su date u tabeli 6.1.3.



Slika 6.1.7.Disperzija koeficijenta apsorpcije za tanke filmove iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ 1) x=5, 2) x=10 i 3) x=15

x (at%)	5	10	15
$E_g^0(eV)$	1.74 ± 0.02	1.67 ± 0.02	1.64 ± 0.02

Tabela 6.1.3. Vrednosti širine optički zabranjene zone za tanke filmove iz sistema $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$

Grafičkim pretstavljanjem $E_g^0 = f(x)$, gde je x at% bakra u sistemu $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ dobija se linearna zavisnost (slika 6.1.8). Ovakva korelacija se sreće, po pravilu, za većinu fizičkih parametara kod halkogenidnih sistema /21,38,56/.



Slika 6.1.8. Zavisnost E_g^0 od x at% bakra tankih filmova sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Jednačina prave koja određuje funkciju $E_g^0 = f(x)$ je:

$$E_{g} = -0.01x + 1.75$$
,

gde je x - at% bakra u sastavu ispitivanog filma.

Na bazi ove jednačine moguće je proceniti vrednosti širine optički zabranjene zone za proizvoljno izabran sastav u okviru ispitivanih koncentracija.

6.2 Procesi fotozapisa

Kao što je pomenuto u odeljku 4.6.2, uvođenje bakra u sistem As - Se dovodi do nastanka reverzibilnih fotoindukovanih izmena. Ovo je potvrđeno na trokomponentnim filmovima iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$.

6.2.1 Osnovne karakteristike eksperimenta

Fotozapis je ostvaren He - Ne-skim laserom, Pl-9 snage P = 1 mW koji generiše svetlost talasne dužine $\lambda = 632.8 nm$, a promena transparencije je praćena veoma osetljivom foto ćelijom nano-ampermetarskog područja (slika 6.2.1).



Slika 6.2.1 .Šema aparature za ostvarivanje fotozapisa 1) He-Ne laser, 2) nosač uzorka, 3) fotoćelija ,4) nanoampermetar i 5) uređaj koji omogućava zagrevanje filma



Uzorak se nalazio u specijalnom kućištu (slika 6.2.2), kako bi bilo mogućno kako zagrevanje fima, tako i hlađenje. Ovakva konstrukcija omogućava brisanje nastalog zapisa zagrevanjem filma do temperature bliske temperaturi razmekšavanja.

Zagrevanje, odnosno hlađenje filmova, vršeno je brzinom od 10 ⁰/min.

6.2.2. Kućište za filmove pri termičkom tretiranju

6.2.2 Transparencija

a) Vremenska zavisnost transparencije tokom eksponiranja

Promena transparencije, tokom eksponiranja filma He - Ne-skim laserom, je praćena 30 minuta. Za to vreme je na filmu napravljen taman spot, tj. mesto na filmu čija je transparencija u odnosu na neeksponirani deo filma manja. Nakon toga, pristupilo se zagrevanju filma do temperature bliske temperaturi razmekšavanja, a na put svetlosti je postavljen filter koji propušta samo 10% svetlosti kako ne bi došlo do ekponiranja filma tokom zagrevanja. Praćena je promena transparencije kako u procesu zagrevanja tako i u procesu hlađenja.

Ciklusi merenja transparencije u zagrevanju i hlađenju ponavljani su desetak puta kako bi se analizirala reverzibilnost procesa.

Rezultati promene transparencije tokom vremena su dati na slikama 6.2.3 do 6.2.5, pri čemu je:

- crna linija- prvi zapis,
- ljubičasta linija- zapis nakon prvog odgrevanja,
- zelena linija- zapis nakon drugog odgrevanja,
- crvena linija- zapis nakon trećeg odgrevanja,
- plava linija zapis nakon četvrtog odgrevanja,
- svetlo plava linija- zapis nakon petog odgrevanja.



Slika 6.2.3. Vremenska zavisnost transparencije filma Cu₅As₅₀Se₄₅



Slika 6.2.4. Vremenska zavisnost transparencije filma $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$



Slika 6.2.5. Vremenska zavisnost transparencije filma $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$

Zapaženo je da se vrednost promene relativne transparencije filma $Cu_5As_{50}Se_{45}$ smanjuje kako se vrši termički tretman filma i najmanju vrednost dostiže nakon petog ciklusa zagrevanje – hlađenje (slika 6.2.3). Tada transparentnost filma iznosi svega oko 25% od početne vrednosti.

Film $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$ takođe pokazuje da se relativna transparencija smanjuje, ali najniža vrednost koju dostiže nakon petog ciklusa zagrevanje - hlađenje je oko 30% od početne vrednosti (slika 6.2.4).

Kada je reč o filmu $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$, registrovane su nešto drugačije promene (slika 6.2.5). Naime, najniža vrednost relativne transparencije je ostvarena već u prvom procesu, dok je u svakom od sledećih ciklusa, fotozapis slabije realizovan, što ukazuje da pri zagrevanju nije izvršeno potpuno brisanje zapisa. Ovo je potvrđeno i nakon direktnog posmatranja filma posle eksperimenta s obzirom da je eksponirani spot u maloj meri bio prisutan. Ovo je najverovatnije posledica neodgovarajućeg termičkog tretmana (nedovoljna temperatura ili nedovoljno dug vremenski period tretmana).

Treba istaći da na filmovima $Cu_5As_{50}Se_{45}$ i $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$ naknadna kontrola nije pokazala postojanje spota. Što znači da je na ovim spotovima izvršeno brisanje fotozapisa.

b) Reproducibilnost optičkog zapisa

Procena reproducibilnosti procesa zapis-brisanje vrši se na osnovu promene relativne transparencije nakon prvog odgreva /33/. Maksimalna reproducibilnost filma bi bila ako bi se svaka naredna kriva, relativne promene transparencije, nakon višestrukog odgreva poklapala sa krivom relativne transparencije nakon prvog odgreva.

Međutim, višegodišnja ispitivanja halkogenidnih filmova različitog sastava su pokazala da se prvi zapis nikada ne ponavlja. To je, smatra se, posledica činjenice da tek naknadni termički tretman stabiliše strukturu sveže prepariranog filma.

Za filmove ispitivane u ovom radu, slike (6.2.3 - 6.2.5) primećuje sa da nakon svakog sledećeg odgreva postoji pomak u odnosu krivu koja je dobijena prvim odgrevom. Vrednosti odstupanja krive relativne transparencije nakon višestrukog odgreva u odnosu na krivu relativne transparencije nakon prvog odgreva su u intervalu (0.03-0.17) T/T_0 , što ukazuje da filmovi sastava $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ gde je x=5,10 i 15 at%, pokazuju prihvatljivu reproducibilnost.

c) Promena transparencije nakon termičkog tretmana

Na slikama od 6.2.6 do 6.2.8 prikazani su spektri transparencije registrovani na sveže prepariranim i filmovima koji su pretrpeli termički tretman.

3

à







Slika 6.2.7. Transparentni spektar filma $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$ 1) pre i 2) nakon termičkog tretmana

85



Slika 6.2.8. Transparentni spektar filma $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$ 1) pre i 2) nakon termičkog tretmana

Rezultati jasno pokazuju da se transparencija svih filmova $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ nakon termičkog tretmana povećala u vrednosti od oko 20% (tabela 6.2.1).

film	ΔT (%)
$Cu_5As_{50}Se_{45}$	24
$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	17
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	16

Tabela 6.2.1 Povećanje transparencije filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

nakon termičkog tretmana

6.2.3. Koeficijent kontrasnosti

Da bi se procenile fotografske karakteristike filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ sa aspekta fototehnike bilo je potrebno izvršiti analizu zavisnosti relativne transparencije T_0/T od ekspozicije (glava 4, strana 30).

U cilju izračunavanja ekspozicije upotrebljenog zračenja, primenom jednačine 4.3.6, intenzitet je izmeren instrumentom "COHERENT" na različitim rastojanjima lasera od instrumenta. Merenje je vršeno na rastojanjima od 0.03 m do 1.75 m.

Rastojanje od lasera do filma, pri eksponiranju filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$, je iznosilo 0.25 m, a intenzitet zračenja na ovom rastojanju je 0.535 mW.

Grafici zavisnost relativne transparencije T_0/T od ekspozicije E za filmove iz sistema $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$ su date na slikama od 6.2.9 do 6.2.11.



Slika 6.2.9. Zavisnost relativne transparencije filma $Cu_5 As_{50}Se_{45}$ od ekspozicije nakon višestrukog procesa zapis-brisanje



Slika 6.2.10. Zavisnost relativne transparencije filma $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$ od ekspozicije nakon višestrukog procesa zapis-brisanje



Slika 6.2.11. Zavisnost relativne transparencije filma $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$ od ekspozicije nakon višestrukog procesa zapis-brisanje

Vrednosti koeficijenata kontrasnosti filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$, određenih kao nagib pravolinijskog dela krivih prikazanih na slikama od 6.2.9 do 6.2.11, nakon vi-šestruko ponovljenog procesa zapis-brisanje nalaze se u tabeli 6.2.2.

			$k \cdot 10^{-3}$			
Film	Ι	II	III	IV	V	VI
$Cu_5As_{50}Se_{45}$	-34.0	-34.8	-26.9	-24.4	-20.9	-18.7
$Cu_{10}As_{50}Se_{40}$	-24.6	-18.5	-12.0	-12.0	-10.6	-9.2
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	-7.8	-8.0	-9.2	-10.4	-17.3	-17.9

Tabela6.2.2. Vrednosti koeficijenata kontrasnosti filmova $Cu_x As_{50} Se_{50-x}$ nakon višestruko ponovljenog procesa zapis-brisanje

Na slici 6.2.12. data je zavisnosti koeficijenta kontrasnosti od ciklusa zapisbrisanje, dok je na slici 6.2.13 prikazana zavisnost koeficijenta kontrasnosti od sastava filma za isti zapis.



Slika 6.2.12. Zavisnost koeficijenta kontrasnosti od ciklusa zapis-brisanje filmova $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ 1)x=5, 2) x=10 i 3) x=15



Slika 6.2.13. Zavisnost koeficijenta kontrasnosti od sastava filmova za isti ciklus

Može se zapaziti da su sve vrednosti koeficijenta kontrasnosti za filmove iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ negativne što znači da je na svakom filmu izvršen negativan fotozapis tj. tretirani deo filma je zacrnjen.

Takođe se zapaža da se vrednosti koeficijenta kontrasnosti smanjuju sa ponavljanjem procesa zapis-brisanje kod filmova $Cu_5As_{50}Se_{45}$ i $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$, dok se kod filma $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$ povećava (slika 6.2.12).). Ovo je najverovatnije posledica toga da kod pomenutog filma termičkim tretmanom nije došlo do potpunog brisanja zapisa¹, te je pri sledećem zapisu on pokazao povećanje koeficijenta kontrasnosti.

Sa povećanjem sadržaja bakra u sistemu $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ očekivalo se da će doći do opadanja vrednost koeficijent kontrasnosti /38/, međutim to nije registrovano (slika 6.2.13) zbog drugačijeg ponašanja filma $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$ koje je već ranije detektovano.

6.2.4 Temperaturna zavisnost položaja apsorpcionog kraja

Na slici 6.2.14 prikazane su krive transparencije u oblasti kratkotalasne granice svežeg filma i filma koji je više puta termički tretiran do temperature bliskih temperaturi razmekšavanja.

1. Glava 3.2.2, strane 83 i 84





Iz eksperimentalnih podataka o transparenciji na svežem i termički tretiranim filmovima (slike 6.2.6 do 6.2.8) se vidi da nakon termičkog tretiranja filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ dolazi do jasnog pomeranja transparentne krive ka manjim talasnim dužinama. Kvantitativne vrednost ovog pomeranja, očitane na 15% T(%) date su u tabeli 6.2.3.

Cu (at%)	$\Delta\lambda (nm)$	$\Delta E (eV)$
5	25 ± 2	0.096 ± 0.008
10	38 ± 2	0.126 ± 0.011
15	28 ± 2	0.091 ± 0.009

Tabela 6.2.3. Vrednosti pomeranja transparentnog spektra kod svežih i termički tretiranih filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Na pomeranje transparentnog spektra osim promena indeksa prelamanja utiču i promene dimenzija filma, prema relaciji /35/:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta d}{d}.$$
 6.2.1.

Uticaj promena dimenzija filma i indeksa prelamanja fotoindukcijom izučavali su Hamanaka (H. Hamanaka) i Tanaka (K. Tanaka) sa saradnicima. Ispitivanja su vršili na filmovima As_2S_3 i $As_4Se_5Ge_1$ različitih debljina /23/. Filmovi su eksponirani svetlošću ksenonske lampe iz koje je filterom eliminisan infracrveni deo spektra. Delovi filmova tokom eksponiranja su bili prekriveni foto-papirom, tako da na njima nije došlo do fotoindukcije.Merenjem debljine eksponiranog i neeksponiranog dela filma utvrđeno je da je kod filmova As_2S_3 eksponirenjem došlo do povećanja debljine filmova, za oko 0.4%, dok je kod filmova $As_4Se_5Ge_1$ došlo do smanjenja debljine, za 0.22%. Vraćanje debljine filmova na početne vrednosti je vršeno zagrevanjem do temperature bliske temperaturi razmekšavanja tokom 30 minuta.

Uporedo sa ispitivanjem promene debljine filmova fotoindukcijom ispitivana je i promena indeksa prelamanja. Za filmove As_2S_3 ova promena je veoma mala (n<0.01), dok je za filmove $As_4Se_5Ge_1$ ona bila značajnija (n=0.03-0.04) /23/.

Rezultati ovog ispitivanja ukazuju da na promene $\Delta\lambda$ i ΔE utiču i promene indeksa prelamanja i promene debljine filma, kao i da je uticaj promene debljine filma za skoro red veličine veći od promene indeksa prelamanja.

Sledeća ispitivanja koja mogu da posluže za objašnjenje promena $\Delta\lambda$ i ΔE detektovanih i u našim istraživanjima, su ispitivanja nuklernom magnetnom rezonancijom i nuklearnom kvadropolnom rezonancijom stakala tipa Cu - As - S i Cu - As - Se. Ispitivani su efekti relaksacije i mogućnosti difuzije lokalnih atoma. Praćena je promena vremena relaksacije sa temperaturom, pri čemu su vrednosti frekvencije i temperature određene da odgovaraju vremenu relaksacije spin-rešetka i spin-spin. Utvrđeno je da relaksacija spin-spin teče u dva relaksaciona mehanizma u zavisnosti od temperature. Za temperature T<300 K postoji slaba temperaturska zavisnost, dok je za T>300 K uočeno značajno smanjenje vremena relaksacije.

Smatra se da je ono usledilo zbog lokalne difuzije atoma bakra /58/.

Još jedan značajan rezultat je ispitivanje fotoindukcije na filmovima prepariranim iz amorfnog selena. Ovi filmovi su eksponirani He-Ne laserom, a kasnija ispitivanja difrakcijom x-zraka su pokazala prisustvo kristalnih faza. Utvrđeno je da na filmu pored amorfne faze postoje i dve kristalne forme-monolkinična i heksagonalna /77/.

Navedeni podaci iz literature bi mogli da pomognu u tumačenju naših rezultata. Naime, postoji mogućnost da je nakon višestrukog eksponiranja filmova ispitivanog sistema kao i višestrukog termičkog tretmana do temperatura bliskih temperaturi razmekšavanja, došlo do strukturnih promena ali i promena dimenzija koje su uslovile pomeranje kratkotalasne granice ka kraćim talasnim dužinama. Međutim, prosvetljenje za oko 20% posle zagrevanja bi moglo biti i posledica izbora temperature odgreva, a poznato je koliko ovaj parametar utiče na karakteristike filmova /38, 40, 74,78/.

6.2.5 Temperaturna zavisnost transparencije

Konstrukcija aparature koja je korišćena za merenje transparencije (slika 6.2.1) omogućila je da se tokom zagrevanja i hlađenja filma prati i promena transparencije.

Ovo je od značaja za određivanje dva parametra filma; jedan od njih je već više puta pomenuta temperatura razmekšavanja, a drugi je transparentna efikasnost¹.

Eksperiment se sastojao u sledećem: najpre je na svakom filmu napravljen taman spot sa He-Ne laserom. Zatim je, ne menjajući geometriju, film zagrevan a promena transparencije je praćena istim zračenjem, koje je ovaj put, bilo oslabljeno apsorpcionim filterom koji propušta samo 10%. Upotreba filtera bila je neophodna kako bi izbegli da se istovremeno ne vrši i eksponiranje filma. Nakon hlađenja filma ponovo se pristupilo eksponiranju, zatim je ponovo grejan, pa hlađen i ovaj postupak je ponovljen više puta za svaki film iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$, gde je x=5, 10 i 15.

Krive transparencije koje su registrovane prilikom zagrevanja i naknadnog hlađenja u tri ciklusa, za filmove ispitivanog sastava su prikazane na slici 6.2.15, dok su vrednosti temperatura razmekšavanja date u tabeli 6.2.4..

film	t_g (⁰ C)
$Cu_5As_{50}Se_{45}$	85 ± 3
$Cu_{10}As_{50}Se_{45}$	110 ± 3
$Cu_{15}As_{50}Se_{35}$	120 ±4

Tabela 6.2.4. Vrednosti temperature razmekšavanja filmove iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

^{1.} Transparentna efikasnost predstavlja promenu relativne transparencije zapisa na sobnoj temperaturi pre i posle zagrevanja



Slika 6.2.15. Promena relativne transparencije filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ tokom tri ciklusa grejanje – hlađenje 1) x=5, 2) x=10 i 3) x=15

Koncentracijska zavisnost temperature razmekšavanja t_g od sadržaja bakra za filmove iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ je data na slici 6.2.16.



Slika 6.2.16. Koncentracijska zavisnost temperature razmekšavanja t_g od sadržaja bakra kod filmova iz sistema $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$

Analitički oblik jednačine koja opisuje ovu zavisnost je:

$$t_{g} = 2.5x + 83.33$$

gde je x at% Cu.

Kao što je u poglavlju 5.1 vezanom za dilatometrijsku karakterizaciju stakla ispitivanog sastava, temperatura razmekšavanja t_g se kreće u intervalu od 130 °C do 210 °C. Poređenjem ovih vrednosti balka i filma istog sastava primećuje se da su temperature razmekšavanja balk uzoraka veće za oko 60 °C. Međutim, takve razlike se po pravilu zapažaju kod halkogenida složenog sastava /38/, što se može tumačiti činjenicom da tek naknadni odgrev dovodi strukturu tankog filma do strukture analogne strukturnoj mreži masivnog stakla.

Procenjena vrednost transparentne efikasnosti za filmove iz ispitivanog sistema iznosi oko 0.45, što ukazuje na porast relativne transparencije zagrevanjem za oko dva puta.

7. ZAKLJUČAK

Prisustvo bakra u matrici binarnog stakla $As_{50}Se_{50}$ dovodi do niza bitnih promena fizičkih osobina materijala.

U radu su prikazani rezultati ispitivanja, pre svega optičkih karakteristika halkogenida tipa $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ (za x=5,10 i 15 at%), kako u formi masivnih uzoraka tako i u formi filmova debljine oko 1 µm. Određena je širina optički zabranjene zone, analizirane su karakteristike spektra transparencije, kao i disperzija indeksa prelamanja. Tanki filmovi su ispitani i sa apekta mogućnosti beleženja optičkih informacija na njima, odnosno termičkog brisanja istih. U tom smislu, kao značajan parametar određena je i temperatura razmekšavanja obe forme materijala.

Utvrđeno je da se apsorpciona ivica menja sa promenom sastava materijala, odnosno da se sa porastom sadržaja bakra pomera ka većim talasnim dužinama. Pokazano je da vrednosti kratkotalasne granice i odgovarajuće vrednosti širine optički zabranjene zone kod balk forme veoma zavise od izbora metode određivanja ovih parametara. To je najverovatnije posledica vrlo male transparencije materijala, što predstavlja poteškoću prilikom ekstrapolacije odgovarajućih krivih. Vrednosti širine optički zabranjene zone od 1.51 do 1.32 eV dobijene za stakla ispitivanog sistema, odnosno od 1.74 do 1.64 eV za filmove u datom intervalu koncentracija, su vrednosti širine zone koje su karakteristične za poluprovodničke materijale.

Vrednosti indeksa prelamanja masivnih uzoraka se kreću od 2.60 do 2.81 u zavisnosti od udela bakra u sastavu materijala, dok su za filmove te vrednosti čak 2.23 do 3.21. Disperzione krive pokazuju uobičajenu disperzionu zavisnost (normalna disperzija), a zapaženo je i da vrednosti indeksa prelamanja na fiksnoj talasnoj dužini rastu sa porastom sadržaja bakra.

Modelirani su odgovarajući analitički izrazi koji ukazuju na korelaciju kako širine optički zabranjene zone, tako i indeksa prelamanja i procentualnog udela bakra u amorfnoj matrici.

Na osnovu eksperimentalnih podataka i izračunatih vrednosti sila oscilatora A i talasnih dužina svojstvenih frekvencija oscilatora λ_0 , modeliran je analitički izraz promene indeksa prelamanja kao funkcije sastava materijala i talasne dužine elektromagnetnog zračenja.

Ispitivanje filmova, kao materijala za optički zapis informacija, su pokazala da se na njima He-Ne-skim laserom ostvaruje negativan fotozapis. Termičkim tretmanom do temperatura bliskih temperaturama razmekšavanja ovaj zapis je moguće potpuno izbrisati kod filmova Cu₅As₅₀Se₄₅ i Cu₁₀As₅₀Se₄₀, dok je kod filma Cu₁₅As₅₀Se₃₅ to moguće samo delimično.

Temperatura razmekšavanja kod masivnih uzoraka je određena dilatometrijskim merenjima, dok je isti parametar za tanke filmove određen na bazi temperaturne zavisnosti relativne transparencije. Zapaženo je da temperatura blago raste sa porastom sadržaja bakra u materijalu. Pokazano je da dolazi do značajnog pomaka apsorpcione granice nakon termičkog tretmana ispitivanih filmova za oko 0.1 eV.

8. LITERATURA

- 1. Айо Л. Г., Кокорина В. Ф., Оптико-механ. пром., 3, 431, 1961; 6, 48, 1961; 2, 36, 1963.
- 2. Алимбарашвили Н.А., Бродзели М.И., Гилельс А.М., Деканозишили Г.Г., Елигулашвили И.А., Махарадзе Т.Н. "Новые материалы для оптической записи информации", Мецниереба, Тбилиси, 1983.
- 3. Avramov M.I. Doktorska disertacija; Univerzitet u Novom Sadu, 1991.
- 4. Berkes J. S., Ing. S. W., Hilleges W. Y., J. Appl. Phys., 42, 12, 2908, 1971.
- 5. Bennett C. H., Chaudhari P., Moruzzi V., Steinhardt P., Phil. Mag. A. 40, 485, 1979.
- 6. Bevington P.R."Data Reduction and error analisis for the physical sciences", McGrow-Hill, New York, 1969.
- 7. Баран Н. Ю., Герасименко В. С., Довгошей Н. И., Фирцак Ю. Ю., Лукша О. В., УФЖ, 23, 2, 338, 1978.
- 8. Борец А. Н., Химинец В. В., Туряница И. Д., Кикинеши А. А., Семак Д. Г. "Сложные стеклообразние халькогалогнеидьи", Виша школа, Львов 1987.
- 9. Борисова З. У ."Химия стеклообразных полупроводников, ЛГУ, Ленинград, 1972.
- 10. Corb B. W., Wei W. D., Averbach B. L., J. Non-cryst. Sol., 53, 29, 1982.
- 11. Черемухин Г. С., Кириенко Б. В., Гурдин Е. К."Оптико-механ. пром.", 6, 13, 1976.
- 12. Daniel M. F., Leadbetter A. I., Wight A. C., J. Non-cryst. Sol, 32, 1-3, 281, 1979.
- 13. Дембовский С.А., Лужная Н.П., ЖНХ, 9, 9, 660, 1964.
- 14. *** Диаграммы состояния металлических систем Всесоюзный институт научной и технической информации, Москва, 1978.
- 15. Egami T., Maedak K., Vitek V., Phil. Mag. A 41, 883, 1980.
- 16. Feinleib J., de Neufville J.P., Moss S.C., Ovshinsky S.R., J. Appl. Phys. Lett., 18, 254, 1971.
- 17. Feltz A. "Amorphe und glasortige anorganische festkorper", Akademia Verlag, Berlin, 1983.
- 18. Feltz A., Kaps Ch.- Thin Solid Films, 70, 117, 175, 1980.

- 19. Gomer R., "Interactions on Metal Surfaces", p: 102-142, Springer-Verlag, New York, 1975.
- 20. Goldstein J., Yokowitz H., Howbury D., Golby J., ColemanJ. "Practical Scanning Electron Microscopy", Plenum Press, New York and London, 1989.
- 21. Gut I., Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, 2001.
- 22. Gut I., Lukić S.R., Garić M.M., XLV konferencija ETRAN, sveskaIV, 295, 2001.
- 23. Hamanaka H., Tanaka K., Matsuda A., Iizima S.Sol. State Communications, 19,499,1976.
- 24. Harison R. G., Lord R. C., Lufbourov J. R. "Praktična spektroskopija"; Naučna knjiga, Beograd, 1962.
- 25. Heavens O. S., "Thin Film Physics", Methuen & CO LTD, London, 1970.
- 26. Holland L., Electronic Components, 11, 1970.
- 27. Hilton A. R., Jones C. E., Appl. Optics., 9, 9, 1513, 1967.
- 28. Hilton A.R., Glass Ind., 48, 550, 1967.
- 29. Хансен М., Адерко К., "Структура двойных сплавов", Москва, 1962.
- 30. Kaps Ch., Dissetation A., Univ. Jena, 1978.
- 31. Kastner M., Phys. Rev. Lett., 28, 6, 355, 1972.
- 32. Koenig H. R., Maissel L. I., IBM J. Res. Dev., 14, 168, 1970.
- 33. Košek F., Tauc J., Czech. J. Phys., B20, 94, 1970.
- 34. Кикинеши А. А., Семак Д. Г., Письма ЖТФ, 1, 6, 269, 1975.
- 35. Коломиец Б. Т., Лантратова С. С., Любин В. М., Шило Б. П., ФТТ, 21, 4, 1020, 1979.
- 36. Коломинец Б. Т., Мазец Т. Ф., Павлов С. К., ФТП, 12, 8, 1978.
- 37. Костьилев С. А., Шкут В. А.. "Электронное переключение в аморфныих полупроводниках", Наукова думка, Киев, 1978.
- 38. Lukić S. R., Doktorska disertacija, Unuverzitet u Novom Sadu ,1991.
- 39. Lukić S. R., Petrović D. M., Carić S, Zbornik apstrakata XII Jugoslovenski simpozijum o fizici kondenzovane materije, Skopje, s.33,1991.
- 40. Lukić S. R., Petrović D. M. "Složeni amorfni halkogenidi", Univerzitet u Novom Sadu, 2002.
- 41. Lukić S. R., Petrović D. M., Cvejić Ž. N., Petrović A.F., Skuban F., J. Opt. Adv. Mater. 3, 2, 337, 2001.
- 42. Lukić S. R., Petrović D. M., Petrović V.B., Petrović D.D. YUCOMAT, simp.B, Herceg Novi, 2003.
- 43. Madan A. Melvin. P. S., "The Physics Applications of Amorphous Semiconductors" Academic Press, INC. London, 1988.
- 44. Malinovsky V.K., Zhdanov V.G., J.Non-cryst.Sol. 51, 1, 1982.

- 45. Maissel L. I., Glang R., "Handbook of Thin Film Tehnology", McGrow –Hill Book Company, 1970.
- 46. Marquez E., Gonzales J.M., Jimenez-Garay R., Lukić S.R., Petrović D.M., J. Phys.D:Appl. Phys. 30, 690, 1997.
- 47. Орлова Г. М., Алимбарашвили Н. А., Кожина И. И., Дорогокупцева А. П., ЖПХ, 45, 11, 2385, 1972.
- 48. Petrović D. M., Lukić S. R., "Eksperimentalna fizika kondenzovane materije", Univerzitet u Novom Sadu, 2000.
- Petrović D. M., Khiminets V.V., Avramov M.I., Lukić S.R., Rev. Research, Fac. Sci., Novi Sad – Phys. Series, 13, 1, 1983.
- 50. Petrović D. M., Lukić S. R., Avramov M. I., Khiminets V. V., J.Mater. Sci. Lett., 5, 290, 1986.
- 51. Petrović D. D., Diplomski rad, Univerzitet u Novom Sadu, 2001.
- 52. Petrović D.D., Lukić S.R., Petrović V.B. Tehnika 17, 2003.
- 53. Popović Ž., Magistarski rad, Fizički fakultet, Beograd, 1999.
- 54. Попов Н. А., ФТП., 15, 369, 1981; 16 384, 1982.
- 55. Розенберг Г.В., "Оптика тонкослойных покрытий", Физматгз, 1958.
- Rosola I. I., Avramov M .I., Petrović D. M., Himinec V. V., Zbornik radova konferencije "Non-crystalline semiconductors-89" Uzhgorod, 125, 1989.
- 57. Rosola I. I., Avramov M .I., Petrović D. M., Himinec V. V., Rev. Research. Fac.Sci., Novi Sad-Phys. Series, 19, 67, 1989.
- 58. Saleh Z.M., Williams G.A., Taylor P.C., J.Non. cryst. Sol. 114, 85, 1992.
- 59. Skuban S.J., Lukić S.R., Gut J.O., Petrović D.M. J.Opt.and Adv. Mat., 3, 40, 737, 2002.
- 60. Smith R. A., "Semiconductors", Cambridge University press, Cambridge, 1978.
- 61. Strojnik A., Marinković V., Vukanović J., "Osnovi elektronske mikroskopije", Naučna knjiga, Beograd, 1962.
- 62. Somorjai G. A." Chemistry in two dimensions: Surfaces", Cornell University Press, Ithaca and London, 1981.
- 63. Slivka J., Terzić M. "Obrada rezultata fizičkih eksperimenata", Institut za fiziku, Novi Sad, 1994.
- 64. Saepen F., J. Non-crys. Sol. 31, 707, 1973.
- 65. Stuart P. R., Vacuum, 19, 507, 1969.
- 66. Street R.A., Mott N.F., Phys. Rev.Lett. 35, 22, 1293, 1975.
- 67. Sterling H. F., Swann R. C. G., Sol. State Elec., 8, 653, 1965.
- 68. Street R.A., Phys. rev. B, 17, 10, 3984, 1978.
- 69. Stuke J. J., J.Non-cryst. Solids, 4, 1, 1970.

- 70. Саван Я., Мочина И. И. Борисова З. У., Вестн. ЛГУ, Физика и химия, 10, 2 141, 1967.
- 71. Сликсарев Г.Г., Опт. и спектр. 6, 2, 1959.
- 72. Семак Д. Г., Михалько И. П., Микла В. И., Стефанович В. А., Высочанский Ю.М., УФЖ, 29, 3, 366, 1984.
- 73. Tanaka K., J.Non-cryst. Sol., 59/60, 925, 1983.
- 74. Tauc J., "Amorphous and Liquid semiconductors", Plenum Press, 1974.
- 75. Tanaka K., Kosanuki Y., Odajima A., "Thin Solid Films" 117, 251, 1984.
- Terao M., Shigematsu K., Ojima M., Taniguchi Y., Horigome S., Yonezawa S., J. Appl. Phys., 50, 6881, 1979.
- 77. Tikhomirov V.K., Hertagen P., Adriaenssens G.J., Glanieux C.G. Ottenburgs R., J. Non.cryst. sol., 82, 385,1998.
- 78. Туряаница И. Д., Семак Д. Г., Кикинеши А. А., Химинец В. В., Туряаница И. И., ЖВХО им. Д.И., Менделеева, 20, 5, 592, 1975.
- 79. Туряаница И. И., Кикинеши А. А., Семак Д. Г., УФЖ, 24 4, 534, 1979.
- 80. Туряаница И. И., Спасюк И. П., Химинец В. В., Семрад Е. Е., Тезисьи докл. II респ. Совещ., Ужгород, УГУ, 134, 1975.
- 81. Urbach F., Phys. Rev., 92, 1324, 1953.
- 82. Угай Я.А. "Вбедение в химию полупроводников", Вьисшая школа, Москва 1975.
- 83. Власов В. И., Семак Д. Г., Чепур Д. В., Изв. ВУЗОВ, сер. физика, 12, 1, 48, 1978.
- 84. Власов В. И, Кикинеши А.А., Семак Д. Г., ЖНПКФ, АН СССР, 2, 139, 1976.
- 85. Watanabe K., Miyaoka S. J. Appl. Phys., 54, 1256, 1983.
- W.W.Wendlandt, "Thermal Methods of Analisysis", Wiley Interscience, New York, 1974.
- 87. Zachariasen W. N., J. Amer. Ceram. Soc., 54, 10, 3841,1932.

BIOGRAFIJA



Vesna Petrović rođena je 30.08.1966. godine u Novom Sadu, gde je završila osnovnu školu, kao i gimnaziju "Jovan Jovanović Zmaj" 1985. god. Iste godine upisala je Prirodno-matematički fakultet, odsek fizika. Diplomirala je 1991. god. na smeru profesor fizike. Diplomski rad iz nuklearne fizike, pod nazivom "Određivanje karakteristika anti-komptonskog spektrometra" je odbranila sa ocenom deset. Na istom fakultetu, upisala je postdiplomske studije pod nazivom "fizičke metode ispitivanja materijala".

Od završetka studija pa do 1996. god. radila je kao profesor fizike u nekoliko osnovnih škola u Novom Sadu: "Dušan Radović", "Dositej Obradović" i "Branko Radičević" i u osnovnoj školi "Jovan Jovanović Zmaj" u Sremskoj Kamenici. Od 1996. god. je u stalnom radnom odnosu na Višoj tehničkoj školi u Novom Sadu, kao stučni saradnik na predmetima: fizika, fizika i fizičke štetnosti i fizičke štetnosti. Na ovim predmetima drži računske i laboratorijske vežbe.

Koautor je "Zbirke zadataka iz fizike za više škole" i praktikuma za laboratorijske vežbe iz Fizičkih štetnosti, koji je namenjen studentima Više tehničke škole, smer zaštita.

Koautor je dva rada iz problematike amorfnih halkogenidnih materijala. Koristi se engleskim jezikom. Udata je, ima dvoje dece i stanuje u Novom Sadu.

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: Magistarski rad VR Autor: Vesna Petrović AU Mentor: dr Svetlana Lukić Mn Naslov rada: Optički parametri halkogenida tipa $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ NR Jezik publikacije: Srpski (latinica) JP Jezik izvoda: Srpski/Engleski Л Zemlja publikacije: Srbija i Crna Gora ZP Uže geografsko područje: Vojvodina UGP Godina: 2003 GO Izdavač: Autorski reprint IZ Mesto i adresa: Novi Sad, Braće Dronjak 18 / 12 MA Fizički opis rada: 8 poglavlja/ 101 strana/ 87 literaturna citata/ 16 tabela/ FO 56 slika/ 42 grafika

Naučna oblast: Fizika
NO
Naučna disciplina: Fizika kondenzovane materije
ND
Ključne reči: Halkogenidna stakla, amorfni poluprovodnici, sistem Cu_xAs₅₀Se_{50-x}
PO
UDK:
Čuva se:
ČU
Važna napomena: Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta "Amorfni i nanostrukturni halkogenidi i keramike" br. 1812 Ministarstva za nauku, tehnologiju i razvoj Republike Srbije

VN

U radu su prikazani rezultati ispitivanja, pre svega optičkih Izvod: karakteristika halkogenida tipa Cu_xAs₅₀Se_{50-x} (za x=5,10 i 15 at%), kako u IZ formi masivnih uzoraka tako i u formi filmova debljine oko 1 µm. Tanki filmovi su ispitani i sa apekta mogućnosti beleženja optičkih informacija na njima, odnosno termičkog brisanja istih. U tom smislu, kao značajan parametar određena je i temperatura razmekšavanja obe forme materijala. Termičkim tretmanom do temperatura bliskih temperaturama razmekšavanja optički zapis je moguće potpuno izbrisati kod filmova Cu₅As₅₀Se₄₅ i Cu₁₀As₅₀Se₄₀, dok je kod filma Cu₁₅As₅₀Se₃₅ to moguće samo delimično. Utvrđeno je da se apsorpciona ivica menja sa promenom sastava materijala, odnosno da se sa porastom sadržaja bakra pomera ka većim talasnim dužinama. Disperzione krive indeksa prelamanja pokazuju uobičajenu disperzionu zavisnost, a zapaženo je i da vrednosti indeksa prelamanja na fiksnoj talasnoj dužini rastu sa porastom sadržaja bakra. Na osnovu eksperimentalnih podataka i izračunatih vrednosti sila oscilatora A i talasnih dužina svojstvenih frekvencija oscilatora λ_0 , modeliran je analitički izraz promene indeksa prelamanja kao funkcije sastava materijala i talasne dužine elektro-magnetnog zračenja.

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 18. 12. 2002.DPDatum odbrane:DOČlanovi komisije:KOPredsednik:dr Dragoslav Petrović, redovni profesor
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom SaduČlan:dr Svetlana Lukić, redovni profesor
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom SaduČlan:dr Vladimir Srdić, vanredni profesor
Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu
UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF SCIENCES KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO Identification number: INO Document type: Monograph document DT Type of record: Printed text TR **Contents code:** CC Author: Vesna Petrović AU Mentor: dr Svetlana Lukić MN Title: Optical properties Chalcogenide of $Cu_x As_{50}Se_{50-x}$ Type ΤI Language of text: Serbian (latinic) LT Language of abstract: Serbian/English LA Country of publication: Serbia and Monte Negro CP Locality of publication: Vojvodina LP Publication year: 2003. PY Publisher: Author's reprint PU Publ.place: Novi Sad, 18 / 12 Braće Dronjak PP Physical description: 8 chapters/ 101 pages/ 87 literature/ 16 tables/ 56 pictures/ 42 graphs PD

Scientific field: Physics

SF

Scientific discipline: Physics of Condensed Matter

SD

Key words: chalcogenide glasses, amorphous semiconductors, thin films, system Cu - As- -Se

KW

UC:

Holding data:

HD

Note: This work was supported by the Serbian Ministry of Science, Technology and Development, Project "Amorphous and Nanostructural Chalcogenides and Ceramics", No. 1812.

Ν

Abstract: AB The optical characteristics of chalcogenide materials of $Cu_xAs_{50}Se_{50-x}$ (za x=5,10 i 15 at%) type obtained from bulk and thin films (thickness of 1 µm) were shown in this paper. Furthermore, the thin films were investigated from the aspect of recording optical information on them. The consequence of the thermal treatment at temperature close to the softening temperature of these materials is the total erasing of optical recording on $Cu_5As_{50}Se_{45}$ and $Cu_{10}As_{50}Se_{40}$ films, as well as the posibility of incomplete erasing on $Cu_{15}As_{50}Se_{35}$ films. It is established that the absorbing edge increases with increasing cooper content. It should be noticed that the normal dependance dispersal of refractive index was appeared. As a result, at the fixed values of wavelength, refractive index increases with increasing cooper content. An analitical model of changing of refractive index as a function of material content and wavelength of electro-magnetic radiation, was modelled on the base of experimental and calculated datas.

Accepted by the Scientific Board on: 18. 12.2002. ASB Defended: DE

Thesis defend board:

DB

President:	dr Dragoslav Petrović, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	dr Svetlana Lukić, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad
Member:	dr Vladimir Srdić, associate professor, Faculty of Technology , Novi Sad