



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧНИ И
ТЕХНИЧЕСКИ НАУКИ**

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

Анди Хамим Зайдан

**ТЪНКИ ХАЛКОГЕНИДНИ СЛОЕВЕ ЗА
ОПТОЕЛЕКТРОНИКАТА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.6. Материали и материалознание
(Технология на полупроводниковите материали и
електронните елементи)

Научен ръководител: проф. д-р Пламен Петков

Научно жури:

1. доц. д-р Елена Кашчиева – председател, рецензент
2. проф. д-р Дориана Малиновска - рецензент
3. проф. д-р Пламен Петков
4. доц. д-р Петър Шарланджиев
5. доц. д-р Сашо Василев

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 216 страници, съдържа 81 фигури и 14 таблици. Цитирани са 126 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширения научен съвет на научното звено на катедра „Физика”, състояло се на 19.06.2013 година.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 04.09.2013 година от 13.00 часа в зала 431, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Увод

А. Мотивация

Халкогенидните стъкла са група неорганични стъклообразни материали, съдържащи един или няколко халкогенни елемента (сяра, селен или телур) като основен компонент. Въпреки че все още не всички свойства на тези материали са напълно изучени, са известни редица техни приложения, сред които действието на материалите да се основава на фазови преходи в тях [1-3], да се използват като сензори [4, 5], оптични схеми, покрития, оптични вълноводи [6, 7] и други.

Прозрачността на някои халкогенидни стъкла в инфрачервената област на спектъра обуславя възможностите за тяхното приложение в оптиката. Тези материали пропускат в инфрачервената област до по-големи дължини на вълната в сравнение със силиция. Някои халкогенидни стъкла на основата на сяра, селен и телур се характеризират с пропускане до 10, 15 и 20 μm респ. [8]. Това дава възможност халкогенидните стъкла да намират специфично приложение като материали за термоизображения, [9, 10], уреди за нощно виждане, а също и във високо енергетични СО и СО₂ системи за лазерната хирургия и химичния анализ [11]. Халкогенидните оптични влакна, които имат възможността да пропускат в инфрачервената (ИЧ) област, са изключително подходящи в качеството си на химични сензори, тъй като трептенията на молекулите на повечето вещества са именно в ИЧ област [12]. Халкогенидните стъкла се характеризират с нелинейност на показателя на пречупване, който е с почти два порядъка по-висок в сравнение с този на силиция. Това ги прави подходящи като материал за бързи превключватели в телекомуникационните системи. Демонстрирано е високоскоростно оптично превключване, осъществено именно с халкогенидни стъкла [13]. Постигнати са демултиплексни сигнали със скорост на пренос на данни 50 Gbit/s, а потенциалът на системата превишава 100 Gbit/s. Високият нелинеен показател на пречупване ги прави приложими и в качеството си на материал за фотонни чипове [14, 15]. Като такива, халкогенидните стъкла имат възможността да бъдат основен компонент в микропроцесори и компютърни памети [16].

Наред с уникалните оптични свойства, халкогенидните стъкла притежават и други интересни характеристики. Някои халкогениди притежават способността за преход между

кристална и аморфна фаза, което ги прави подходящи като материали за обратим оптичен запис.

В. Цел на дисертационния труд

Основната цел на дисертацията е моделно изследване на нови халкогенидни Ge-Te-In стъкла за приложение в оптоелектрониката.

За постигане на целта са поставени и изпълнени няколко специфични задачи, формулирани, както следва:

1. Изследване на структурата и електронните свойства на стъкла от системата Ge-Te-In чрез метода на молекулната динамика (ab initio molecular dynamics simulation).
2. Изследване на кристализацията на стъкла от системата Ge-Te-In, чрез метода на молекулната динамика.
3. Изследване на физикохимичните свойства на обемни образци от системата Ge-Te-In.
4. Изследване кинетиката на изпарение на системата Ge-Te-In.
5. Изследване на оптичните свойства на тънки слоеве от системата Ge-Te-In.
6. Изследване на фотоиндуцирани изменения в тънките слоеве.

Резултатите от настоящите изследвания дават възможност за изясняване на структурата, физикохимичните и оптичните свойства на халкогенидни стъкла от системата Ge-Te-In, както и на възможностите за тяхното потенциалното приложение в областта на оптоелектрониката.

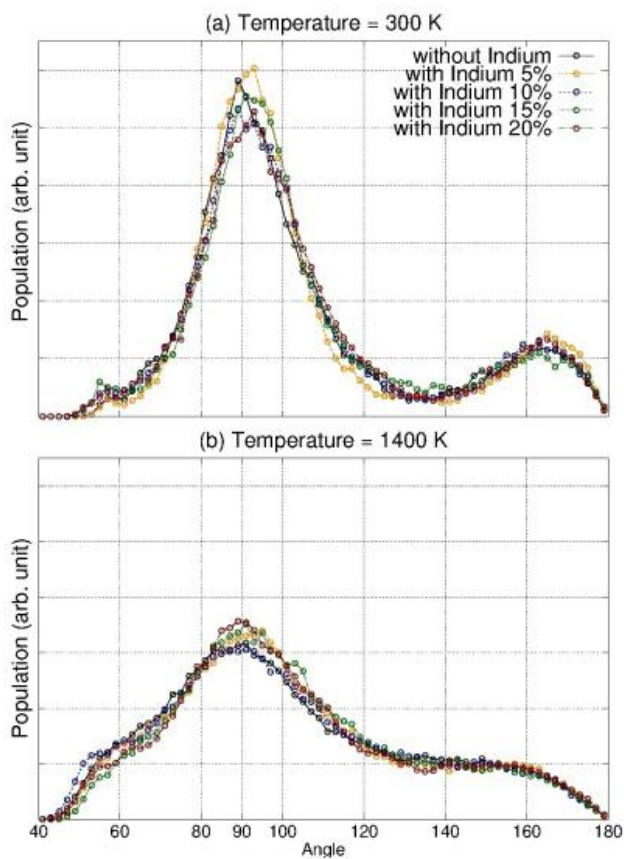
II. Моделиране на структурата на стъкла от системата Ge-Te-In с помощта на метода на Молекулната Динамика (ММД симулация)

Стъклата от системата Ge-Te-In бяха подложени на симулационни изследвания, базиращи се на метода на молекулната динамика (ММД). Структурата на аморфните $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ образци беше изследвана с помощта на модели, състоящи се от 100 – 300 атома. Изчислени бяха функцията на радиално разпределение, разпределението на ъглите между връзките, координационните сфери, ширината на забранената зона и степента на припокриване на атомните орбитали.

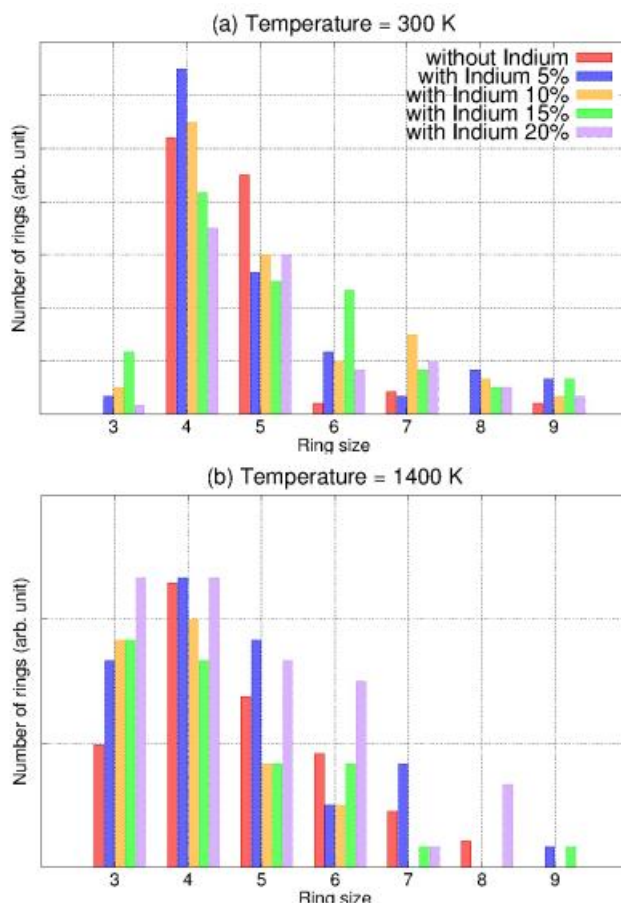
Анализът на резултатите от функцията на радиално разпределение потвърждава отсъствието на среден и далечен порядък в структурата на изследваните стъкла.

Фигура 2.1. показва разпределението на ъглите между връзките в системата Ge-Te-In. Резултатите дават информация, че създадените модели имат максимални ъгли от около 88° – 100° , а в аморфно състояние - по-малки от 180° , което показва, че телуровите атоми са разположени или перпендикулярно по отношение на германиевите (90°) или са в една равнина с тях (180°). Предполага се също, че аморфната структура не е изцяло тетраедрична. Това предположение се базира на максималния ъгъл от 109° , както в системата GeSe_4 . Основавайки се на данните за разпределението на ъглите между 88° и 109° структурата би могла да бъде четворно координирана, т. е. частично тетраедрична с дефектно октаедрично-подобно обкръжение. При GeTe_4 максималният пик е при 90° , което е индикация за дефектна октаедрична структура. След добавяне на In в стъклата максималният пик се измества, което показва наличие на тетраедрична структура. Предполага се, че Ge атом би могъл да участва в тетраедрична и октаедрична структура. Атомите в Ge-Te връзката имат преимуществено октаедрична координация, а при хомополярните Ge-Ge и хетерополярните Ge-In връзки – тетраедрична. След анализ на разпределението на валентните ъгли се стига до предположението, че структурата на $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ е изградена от четворно координирани сфери, които са основната структурна единица на NaCl - кристал. Фигура 2.2. показва типичното разпределение на сферите в системата Ge-Te-In. Резултатите от направените изчисления, основани на тази структура, са в добро съответствие с анализа на разпределението на валентните ъгли.

Анализът на структурата на $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ показва, че аморфният $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ се състои от значителен брой четворно-координирани пръстени и повечето от тях са от вида ABAB ($A = \text{Ge}, \text{In}; B = \text{Te}$).



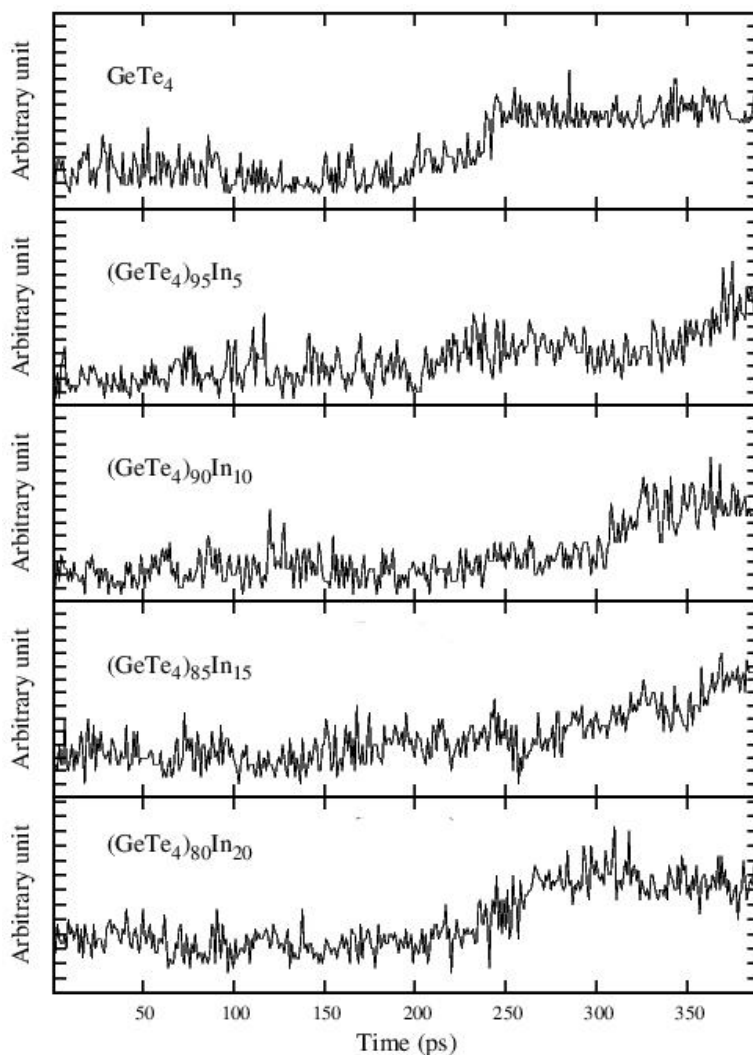
Фигура 2.1.: Разпределение на валентния ъгъл Te-Ge-Te в системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ при $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мол %
(a) при температура 300 K (аморфен), (b) при температура 1400 K (течен)



Фигура 2.2: Разпределение на сферите Te-Ge-Te в системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ при $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мол %
(a) при температура 300 K (аморфен), (b) при температура 1400 K (течен)

От резултатите, отразяващи разпределението на валентните ъгли и сферите, се вижда, че системата Ge-Te-In има характеристики, подобни на тези в системата Ge-Sb-Te (GST). На базата на това може да се предположи, че на тетраедрично координираните структурни единици се дължи бързият кристален растеж при прехода кристално-аморфно състояние в системата Ge-Te-In. Същата тенденция е характерна и за системата $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$. Резултатите са обещаващи по отношение на приложението на материалите от тази система като материали за фазови превключватели. Изследвано беше изменението във времето на тетраедрично координираните структури (структурните единици на NaCl). Фиг. 2.3. показва изменението с времето на тетраедрично координираните структури при време на охлаждане 400 ps. Резултатите показват, че кристалната фракция на изследваните образци нараства след 200 ps.

Бинарната система GeTe_4 претърпява рязка кристализация за време 200–250 ps, а при тройната система $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, тя възниква след 250 ps. При всички изследвани образци кристализацията възниква в интервала от няколкостотин пикосекунди.

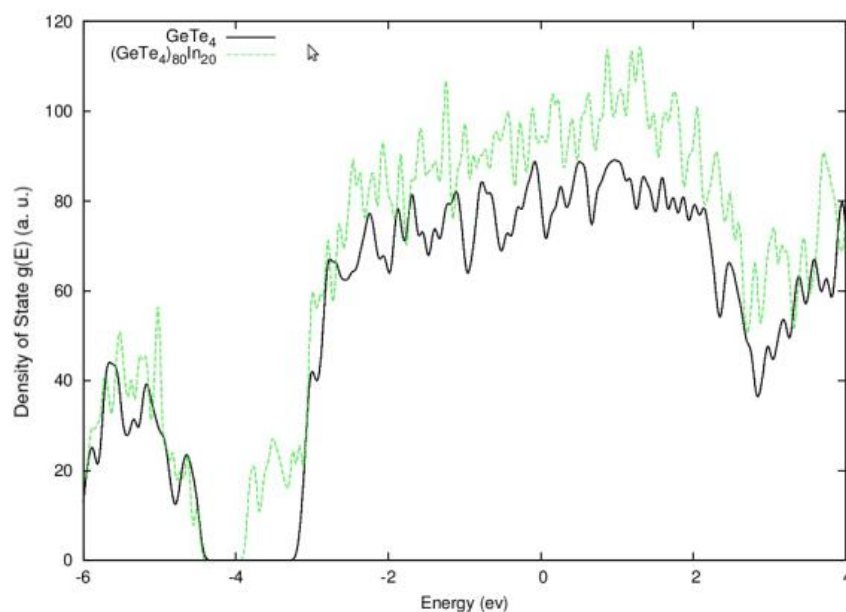


Фигура 2.3. Разпределение на тетраедрично координираните структури в системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$, при $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мол % при време на охлаждане 400 ps

Резултатите от плътността на състоянията показват, че ширината на забранената зона на GeTe_4 и GeTe_5 се увеличава при увеличаване съдържанието на индий, което е в съответствие с експерименталните резултати. Фигура 2.4. показва сравнение между GeTe_4 преди и след въвеждането на индий в системата. Резултатите дават информация, че намаляването на ширината на забранената зона се дължи на примесните нива в

забранената зона, формиращи се вследствие на добавката на индий. Ефектът от въвеждане на индий в системата върху връзките Ge-Te, Ge-In и Te-In е изследван изхождайки от Метода на Молекулните Орбитали. Резултатите показват, че въвеждането на индий води до отслабване на връзките.

Интересен ефект от въвеждането на индий към системата Ge-Te е, че нивото на Ферми се измества в областта на слабо свързаните Ge-Te. Следователно, би могло да се очаква известна нестабилност и свързани с нея структурни промени. Свързването е по-силно при Ge-In и Te-In след добавяне на In в системата. Това е очаквано, тъй като при увеличаване концентрацията на индий, In орбитали също се увеличават и връзките Ge-In и Te-In стават по-здрави.



Фигура 2.4. Електронна плътност на състоянията в системата GeTe_4 и $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$

III. Физикохимично охарактеризиране на халкогенидни стъкла от системата Ge-Te-In

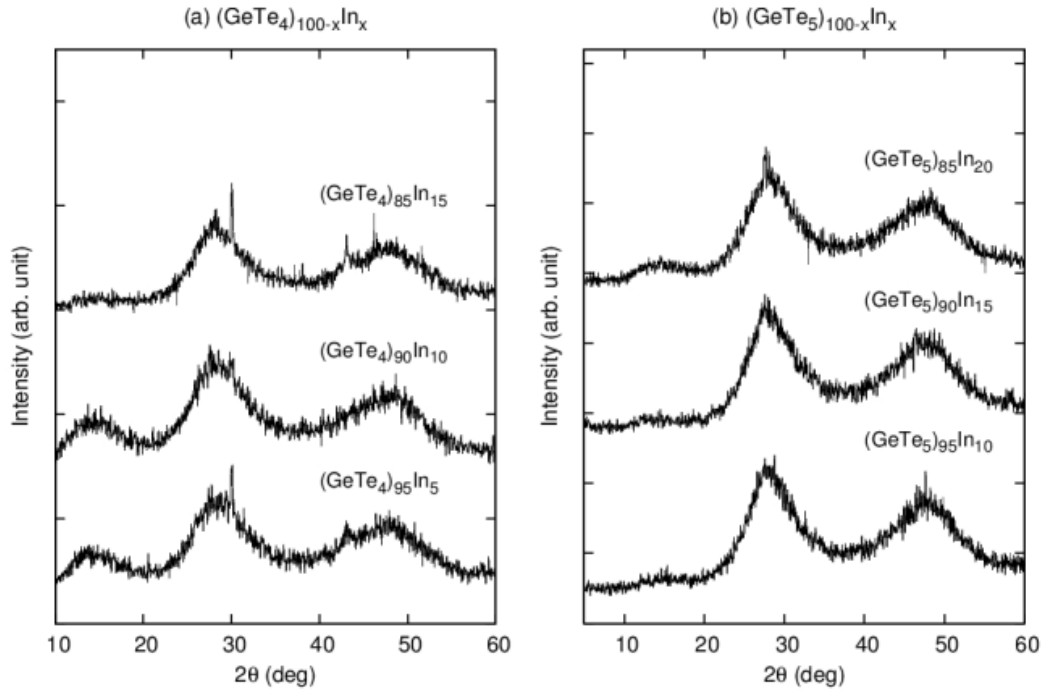
Стъклата от системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, $x = 0, 5, 10, 15$ и 20 мол % бяха синтезирани в евакуирани кварцови ампули чрез метода на бързо охлаждане. Образците бяха получени от изходните компоненти Ge, Te (с чистота 5N) и In (с чистота 4N).

Аморфната структура на получените обемни образци беше потвърдена с помощта на Рентгенова дифракция (XRD). На фиг. 3.1. са представени дифрактограмите на образци от системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$. Те показват отсъствие на кристални фази и наличие на широко хало, потвърждаващо аморфния характер на изследваните материали. Физикохимичните свойства (моларен обем, V_m , и компактност, δ , за всички изследвани състави бяха определени на базата на измерената плътност, ρ . Получените резултати са поместени в таблица 3.1.

Вижда се, че при увеличаване съдържанието на индий в системата плътността на образците намалява. Това поведение е очаквано поради по-големия ковалентен радиус на индиевия атом (1,44 Å) в сравнение с радиусите на германиевия и телуровия атом (1,22 Å и 1,35 Å), водещо до формиране на по-малко плътна структура на материала. Промяната в хода на зависимостта на плътността от средното координационно число (фигура 3.2.) може да бъде обяснена с помощта теорията на Phillips, доразвита по-късно от Thorpe [17-19]. Phillips и Thorpe създават теорията за тридименсионалната мрежа на стъклото. Тя свързва средното координационно число с механичната стабилност на стъклата.

Аномално поведение около прага на устойчивост се наблюдава и в зависимостта на компактността от средното координационно число, която е пряко свързана с плътността. Стабилността и стъклообразуващата способност на изследваните образци може да бъде оценена с помощта на следните параметри: брой ограничения за атом (N_{CO}), брой на несдвоените електрони и средна енергия на връзките.

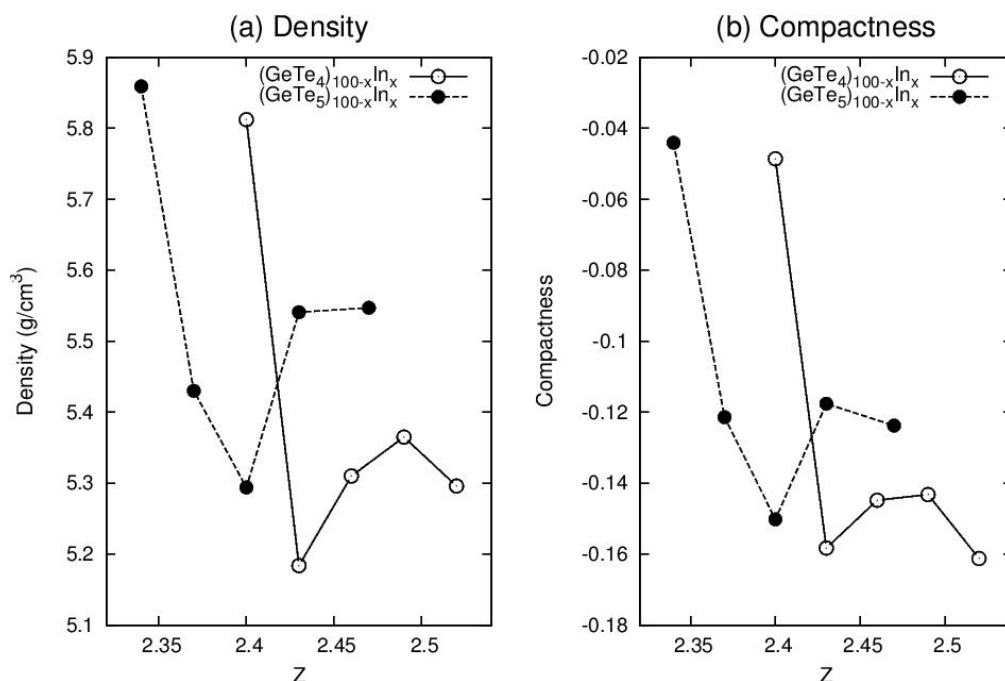
Зависимостта на N_{CO} от съдържанието на индий в стъклата показва, че въвеждането на индий в системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ системите води до нарастване на N_{CO} , което означава, че индият прави системата по-стабилна. Резултатите показват също, че стойностите на N_{CO} са близки до 3, което демонстрира стабилността на изследваните материали. Интересен е случаят на бинарна система. Обикновено тенденцията за стъклообразуване е оптимизирана за системи с евтектичен състав. Бинарната система GeTe_5 е определено по-близо до евтектична смес, отколкото е GeTe_4 , но резултатите показват, че стъклото GeTe_4 има по-добра стабилност от GeTe_5 . Mitkova и Boolchand са отбелязали този факт и са предположили, че механичното проникване е причината за това поведение [20].



Фигура 3.1. Типична рентгенограма на а) $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и б) $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$. Рентгенограмите нямат характерни пикове, а широко хало, което е признак за аморфната природа на получените проби.

Таблица 3.1. Физикохимични свойства (моларен обем, V_m , и компактност, δ) за всички състави от системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$, получени от масовата плътност ρ и средното координационно число Z .

Composition	$\langle Z \rangle$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$V_m \text{ (cm}^3\text{)}$	δ
GeTe_4	2.40	5.8123 ± 0.0038	20.06 ± 0.02	-0.04856 ± 0.00004
$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	2.43	5.1849 ± 0.0053	22.48 ± 0.04	-0.15829 ± 0.00023
$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	2.46	5.3103 ± 0.0090	21.92 ± 0.06	-0.14481 ± 0.00035
$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	2.49	5.3659 ± 0.0109	21.68 ± 0.08	-0.14316 ± 0.00041
$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	2.52	5.2964 ± 0.0071	21.95 ± 0.05	-0.16115 ± 0.00031
GeTe_5	2.34	5.8592 ± 0.0045	20.18 ± 0.02	-0.04415 ± 0.00005
$(\text{GeTe}_5)_{95}\text{In}_5$	2.37	5.4304 ± 0.0067	21.78 ± 0.05	-0.12135 ± 0.00021
$(\text{GeTe}_5)_{90}\text{In}_{10}$	2.40	5.2948 ± 0.0077	22.30 ± 0.06	-0.15022 ± 0.00031
$(\text{GeTe}_5)_{85}\text{In}_{15}$	2.43	5.5415 ± 0.0056	21.27 ± 0.04	-0.11759 ± 0.00017
$(\text{GeTe}_5)_{80}\text{In}_{20}$	2.47	5.5473 ± 0.0049	21.22 ± 0.03	-0.12380 ± 0.00015



Фигура 3.2. а) Плътност и б) компактност като функция на координационното число за $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$. Плътността и компактността показват тенденция на устойчивото проникване.

Таблица 3.2. показва изчислените брой ограничения и брой несдвоени електрони. Резултатите от изчисленията на броя на несдвоените електрони показват, че броят намалява с увеличаване на съдържанието на индий в стъклообразната система. Причината за този резултат е взаимодействието между индия и несдвоените електрони на мостовия телуров атом. Liang [21] въвежда сравнително прост критерий за определяне способността за стъклообразуване в халкогенидни системи. В случай на бинарна система броят на несдвоените електрони трябва да е по-голям от 2,6, а в случай на трикомпонентна система - по-голям от 1. Получените резултати (таблица 3.2.) показват че, изследваните образци имат добра склонност към стъклообразуване. Също така, тенденцията към стъклообразуване не е оптимална за евтектичния състав. Средната енергия на връзките нараства с увеличаване съдържанието на индий, което показва че, стъклообразната система става по-стабилна, което може да се очаква, тъй като добавянето на индий води до намаляване броя на хомополярните връзки телур-телур. Съгласно Pauling [22], хетерополярната връзка е доминираща в стъклообразните системи от хомополярната връзка.

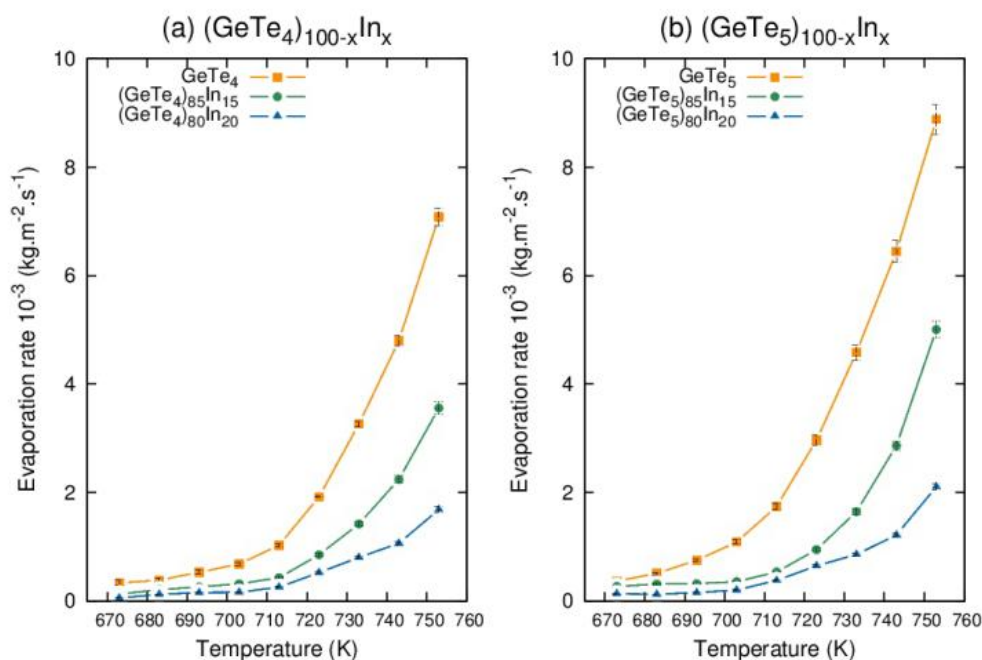
Таблица 3.2: Брой на ограничения и брой на несдвоените електрони за системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$

(at %)	$(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$					$(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$				
	$x = 0$	$x = 5$	$x = 10$	$x = 15$	$x = 20$	$x = 0$	$x = 5$	$x = 10$	$x = 15$	$x = 20$
N_{co}	2.88	2.95	3.03	3.10	3.18	2.74	2.80	2.88	2.96	3.04
L	3.20	3.04	2.88	2.72	2.56	3.32	3.16	3.00	2.84	2.67

IV. Кинетика на изпарение на стъкла от системата Ge-Te-In

Изследванията на кинетиката на изпарение на системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ при $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мол % са проведени с помощта на термогравиметричен анализ използвайки Linseis simultaneous thermal analysis, който представя едновременните измервания от диференциално-сканираща калориметрия и термогравиметрия. Резултатите от изследванията на скоростта на изпарение в температурния интервал от 670 K до 760 K, посочени на фигура 4.1., показват, че температурата на топене за всички образци е под 650 K, а скоростта на изпарение има експоненциален характер. Резултатите показват също, че бинарната система Ge-Te има по-висока скорост на изпарение за дадена температура от трикомпонентната система Ge-Te-In. Добавянето на индий води до увеличаване на термичната стабилност на бинарната система Ge-Te. Също така, системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ има по-добра термична стабилност от системата $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$. Известно за бинарните системи е, че образци със съотношение $\text{Ge}/\text{Te} = 1/4$ и $1/5$ показват подобна зависимост на скоростта на изпарение от температурата. Скоростта на изпарение има експоненциален характер за двете системи при по-високи температури. Също така, GeTe_5 има по-висока скорост на изпарение от системата GeTe_4 , т. е. когато съотношението Ge/Te нараства тогава се увеличава и скоростта на изпарение в температурния интервал 670-760 K. Както се очаква, системата GeTe_4 показва по-добра термична стабилност от GeTe_5 . Това предполага, че стабилността на стъклото не е оптимална за евтектичния състав в системата Ge-Te. Също така, това води до по-ниска енергия на изпарение за системата GeTe_5 в сравнение с GeTe_4 . Стойностите на наклона и енергията на изпарение са представени в таблица 4.1.

От гледна точка на енергията на връзките този резултат не е изненадващ, тъй като GeTe_4 има по-висока енергия на връзките и относително по-добра термична стабилност от GeTe_5 . По този начин по-висока енергия на изпарение е необходима за разкъсване на атомните връзки в системата GeTe_4 , отколкото в GeTe_5 .



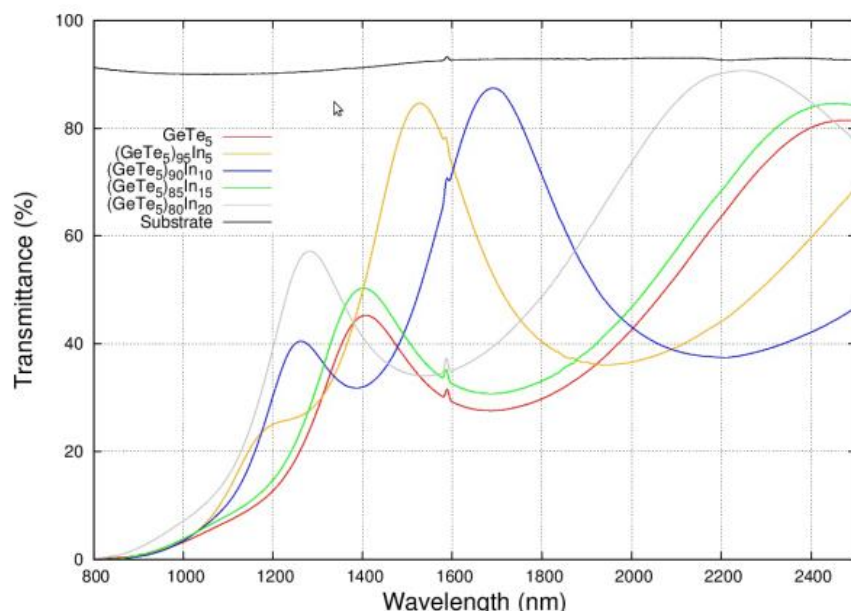
Фигура 4.1. Скорост на изпарение на стъкла от системите (a) $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и (b) $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ при скорост на нагриване 10K/мин. Добавянето на индий води до увеличаване на термичната стабилност на бинарната система Ge-Te.

Таблица 4.1. Енергия на изпарение на стъкла от системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ при $x = 0, 5, 10, 15$, and 20 атом %

Composition	Slope	Q_e
GeTe_4	20.184	167.819 ± 0.622
$(\text{GeTe}_4)_{95}\text{In}_5$	21.749	180.831 ± 0.816
$(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$	22.627	188.131 ± 0.709
$(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$	23.615	196.346 ± 0.708
$(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$	24.291	201.967 ± 0.735
GeTe_5	18.634	154.932 ± 0.683
$(\text{GeTe}_5)_{95}\text{In}_5$	19.682	163.645 ± 0.659
$(\text{GeTe}_5)_{90}\text{In}_{10}$	20.935	174.063 ± 0.640
$(\text{GeTe}_5)_{85}\text{In}_{15}$	22.102	183.766 ± 0.733
$(\text{GeTe}_5)_{80}\text{In}_{20}$	23.581	196.063 ± 0.769

Процесът на изпарение се усложнява значително при добавяне на индий в матрицата Ge-Te. Измененията в енергията на изпарение могат да бъдат обяснени с промените в състава и структурата на образците. Добавянето на индий в матрицата Ge-Te води до промени в мрежата от връзки в системата. Поради по-високата енергия на връзките Te-In се наблюдава процес на заместване на хомополярните Te-Te връзки, които са по-малко благоприятни от енергийна гледна точка. Заместването на по-ниско енергетичните връзки с връзки, имащи по-висока енергия води до по-висока средна енергия на връзките в системата, което увеличава и нейната стабилност. Следователно енергията, необходима за разкъсване на връзките, расте с увеличаване на индий в системата и това води до нарастване на енергията, необходима за изпарение.

V. Изследване на оптичните свойства на тънки слоеве от системата Ge-Te-In



Фигура 5.1. Спектри на пропускане на халкогенидни стъкла от системата $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ при $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мол % (непрозрачни във видимата област) в диапазона 800-2600 nm

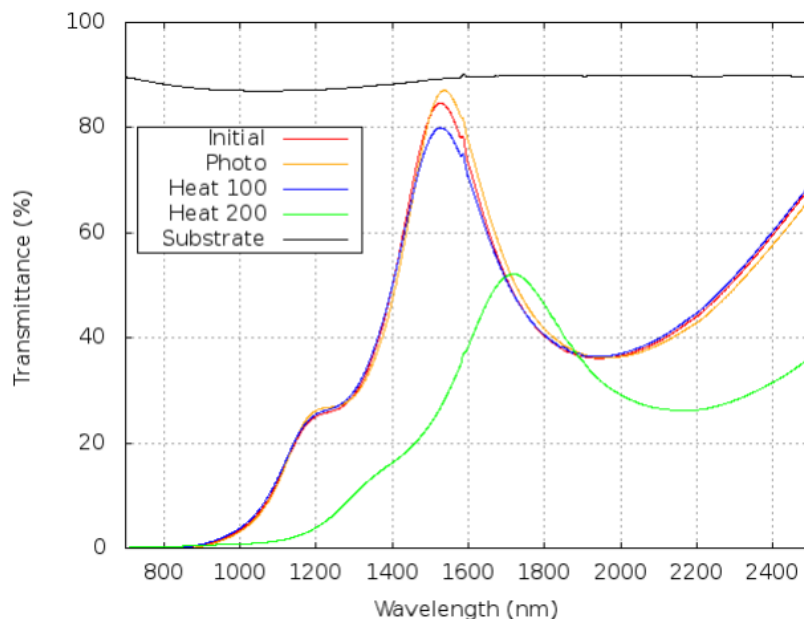
Спектрите на пропускане на тънките слоеве са първоначалните данни, които се използват за анализ на оптичните свойства на образците.

Спектрите на пропускане на тънките слоеве са снети в диапазона 400-2700 nm при нормално падане на лъчението и стайна температура, използвайки двойно-лъчев спектрометър Jasco UV-VIS-NIR (Model V-670). Фигура 5.1. показва спектрите на пропускане на слоевете Ge-Te-In. Очевидно е, че тънките слоеве от системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ са непрозрачни във видимата област на спектъра и прозрачни в инфрачервената област. Прозрачността на двете системи $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ в инфрачервената област на спектъра може да бъде обяснена с високото съдържание на телур в системите. Известно е, че халкогенидните стъкла с най-високо съдържание на телур са непрозрачни във видимата област и имат широк диапазон на прозрачност в инфрачервената област. Също така, в сравнение с останалите халкогени (сяра, селен), телур-съдържащите халкогенидни стъкла се характеризират с широк диапазон на пропускане до далечната инфрачервената област [23]. Оптичната ширина на забранената зона на системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ е представена в таблица 5.1. Най-общо, въвеждането на индий в матрицата Ge-Te намалява ширината на забранената зона в системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$. Това намаляване може да бъде обяснено със структурни промени в слоевете. Намаляването на оптичната ширината на забранената зона с добавяне на индий може да бъде обяснено с разкъсването на хомополярните връзки Ge-Ge и Te-Te. Тези дефектни връзки действат като дефекти в забранената зона и създават локализирани състояния, които водят до намаляване на ширината ѝ. Тези резултати са в съответствие с резултатите от плътността на състоянията, където създаването на примесни нива в зоната при добавяне на индий води до намаляване на ширината на забранената зона. Примесните нива в забранената зона се сливат с валентната или проводимата зона и водят до формирането на опашки в зоната. Тези опашки в са причина за намаляването на ширината на забранената зона. В системата $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ оптичната ширина на забранената зона се увеличава до координационно число 2.40 и след това намалява при добавяне на индий. Изглежда, че забранената зона се увеличава, когато координационното число е близо до оптималното средно координационно число. В системата $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ ефектът се проявява при координационно число 2.43.

Таблица 5.1. Оптична ширина на забранената зона на слоеве от системите $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$

(at %)	Optical band gap (eV)				
	$x = 0$	$x = 5$	$x = 10$	$x = 15$	$x = 20$
$(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$	0.84	0.73	0.55	0.61	0.41
$(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$	0.72	0.79	0.82	0.75	0.84

Фигура 5.2. показва типичен спектър на пропускане на системата Ge-Te-In преди и след облъчване. На базата на спектъра на пропускане са изследвани фото ефектите. Изследването на дебелината на тънки слоеве $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ преди и след облъчване показва, че в стъклата се наблюдават ефекти на фотосвиване и фоторазширение. Съгласно Kuzukawa et al. [24] съществува корелация между промяната на дебелината на слоевете и оптичната ширина на забранената зона. Фоторазширяването е съпроводено с фотопотъмняване, докато фотосвиването е свързано с ефект на фотопросветляване. Фотоиндуцираното изменение на обема обикновено е една от първите индикации за структурна промяна в резултат от фотовъзбуждането. Промяната в обема може да бъде обяснена като резултат от структурния безпорядък поради добавяне на фотонна енергия в системата. Ефектът на фото облъчване върху оптичната ширина на забранената зона е показан в таблица 5.2. След фото облъчване на тънки слоеве $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ се наблюдава нарастване на ширината на зоната (фотопросветляване). Ефектите на фотосвиване и фотопросветляване в германий-съдържащи халкогенидни стъкла са изследвани от много автори като най-ранните данни са от Singh [25], Rajagopalan [26] и Spence [27]. Singh et al. [25] предполагат в техните изследвания върху ефектите на фотосвиване в германий-съдържащи халкогенидни стъкла, че намаляването на дебелината (фотосвиване) е свързано с преразпределение на връзките при облъчване, което води до разрушаване на колонната структура в слоевете. Според Rajagopalan [26] промените в ширината на забранената зона се дължат на фотоиндуцирани промените в обема. Изследването на Spence and Elliott [27] върху фотоиндуцираните промени в германий-съдържащи халкогенидни стъкла предполага, че увеличаването на ширината на забранената зона се дължи на кислородно активирана реконструкция на връзките и ефекти на повърхностно окисление вследствие на облъчването.



Фигура 5.2. Спектър на пропускане на $(\text{GeTe}_5)_{95}\text{In}_5$ преди и след облъчване. Представени са: спектърът на пропускане преди облъчване (в червено), след облъчване (в оранжево)

Увеличаването на ширината на забранената зона би могло също така да бъде обяснено на базата на модела на плътността на състоянията, предложен от Mott and Davis [28]. Съгласно този модел степента на безпорядък и дефектите в аморфната структура са причина за ширината на локализираните състояния близо до краищата на подвижност. В частност, известно е, че ненаситени връзки заедно с някои наситени връзки се появяват в резултат от недостатъчния брой изпарени атоми в аморфните слоеве. Ненаситените връзки са отговорни за формирането на някои дефекти и безпорядък в слоевете, създавайки локализирани състояния в аморфните твърди тела. Тези дефекти са причината за наличието на локализирани състояния в забранената зона на аморфните вещества. В случай на ефект на фотопросветляване (увеличаване ширината на забранената зона поради фотоиндуцирано въздействие) в халкогенидните тънки слоеве от системата $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ изглежда, че по време на облъчване на слоевете ненаситените дефекти (предполагайки високо съдържание на ненаситени връзки или дефекти) се трансформират постепенно в наситени връзки вследствие на процеси на светлинно въздействие. Намалването на дяла на ненаситените връзки води също така до намаляване на плътността на локализираните състояния в зонната структура и следователно е причина за увеличаване на ширината на забранената зона.

Таблица 5.2. Сравнение на ширината на забранената зона на системата $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ преди и след облъчване

(at %)	Optical band gap (eV) for $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$				
	$x = 0$	$x = 5$	$x = 10$	$x = 15$	$x = 20$
Before irradiation	0.712	0.789	0.822	0.751	0.844
After photo irradiation	0.719	0.812	0.846	0.747	0.842
After 100°C heat irradiation	0.651	0.761	0.777	0.714	0.709
After 200°C heat irradiation	0.567	0.657	0.658	0.596	0.539

Използвана литература

- [1] V. Sousa. Chalcogenide materials and their application to non-volatile memories. *Microelectronic Engineering*, 88:807–813, 2011.
- [2] A. I. Popov S. A. Kozyukhin and E. N. Voronkov. Influence of chalcogenide glasses electro physical parameters on threshold voltage for phase-change memory. *Thin Solid Films*, 518:5656–5658, 2010.
- [3] M. Skapas C. Wiemer O. Salicio M. Longo A. Pirovano J. Siegel W. Gawelda S. Rushworth C. Giesen A. Abrutis, V. Plausinaitiene. Chemical vapor deposition of chalcogenide materials for phase-change memories. *Microelectronic Engineering*, 85:2338–2341, 2008.
- [4] T. Petkova P. Petkov I. N. Mihailescu J. P. Reithmaier K. Kolev, C. Popov. Complex $(\text{as}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{agi})_x$ chalcogenide glasses for gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 143:395–399, 2009
- [5] V. S. Vassilev and S. V. Boycheva. Chemical sensors with chalcogenide glassy membranes. *Talanta*, 67:20–27, 2005.
- [6] N. Carlie L. Petit A. Agarwal K. Richardson-L. Kimerling U. Hu, V. Tarasov. Exploration of waveguide fabrication from thermally evaporated ge-sb-s glass films. *Optical Materials*, 30:1560–1566, 2008.
- [7] I.D. Aggarwal C. Florea, J.S. Sanghera. Direct-write gratings in chalcogenide bulk glasses and fibers using a femtosecond laser. *Optical Materials*, 30:1603–1606, 2008.
- [8] L.B. Shaw L.E. Busse P. Thielen V. Nguyen-P. Pureza S. Bayya F. Kung J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. Applications of chalcogenide glass optical fibers at nrl. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 3(2):627–640, 2001.
- [9] Y. Hwang J.C. Jeong D.H. Cha, H-J Kim and J-H Kim. Fabrication of molded chalcogenide-glass lens for thermal imaging applications. *Applied Optics*, 51:5649–5656, 2012.
- [10] Y. Bellec X.H. Zhang, Y. Guimond. Production of complex chalcogenide glass optics by molding for thermal imaging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 326-327:519–523, 2003.
- [11] J. L. Adam. Non-oxide glasses and their applications in optics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 287:401, 2001.
- [12] G. Fonteneau J. Lucas S. Hocde, C. Boussard-Pledel. Chalcogens based glasses for ir fiber chemical sensors. *Solid State Sciences*, 3(3):279–284, 2001.
- [13] A. I. Rysanyanski R. A. Ganeev and T. Usmanov. Effect of nonlinear refraction and two-photon absorption on the optical limiting in amorphous chalcogenide films. *Physics of the Solid State*, 45:207, 2003.

- [14] K. Richardson B. J. Eggleton, B. Luther-Davies. Chalcogenide photonics. *Nature Photonics*, 5:141–148, 2001.
- [15] B. J. Eggleton. Chalcogenide photonics: fabrication, devices and applications introduction. *Optics Express*, 18:26632, 2010.
- [16] L.B. Shaw P. Pureza V.Q. Nguyen M. Bashkansky Z. Dutton I.D. Aggarwal J.S. Sanghera, C.M. Florea. Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:462, 2008.
- [17] J.C. Phillips. Topology of covalent non-crystalline solids i: Short-range order in chalcogenide alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34:153, 1979.
- [18] M.F. Thorpe. Continuous deformation in random network. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 57:355, 1983.
- [19] J.C. Phillips and M.F Thorpe. Constraint theory, vector percolation and glass formation. *Solid State Communication*, 53:699, 1985.
- [20] P. Boolchand M. Mitkova. Microscopic origin of the glass forming tendency in chalcogenides and constraint theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 240:1, 1998.
- [21] Z.H. Liang. Chemical bond approach to the chalcogenide glass forming tendency. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127:298–305, 1991.
- [22] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1960.
- [23] A. R. Hilton. *Chalcogenide Glasses for Infrared Optics*. McGraw-Hill Companies, Inc., 2010.
- [24] K Shimakawa Y. Kuzukawa, A. Ganjoo. Photoinduced structural changes in obliquely deposited as- and ge-based amorphous chalcogenides: correlation between changes in thickness and band gap. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227-230:715–718, 1998.
- [25] P.K. Bhat D.K. Pandya K.L. Chopra B. Singh, S. Rajagopalan. Photocontraction effect in amorphous $\text{Se}_{1-x}\text{Ge}_x$ films. *Solid State Communications*, 29:167–169, 1979.
- [26] L.K. Malhotra K.L. Chopra S. Rajagopalan, K.S. Harshavardhan. Photo-optical changes in ge-chalcogenide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 50:29–38, 1982.
- [27] S. R. Elliott C. A. Spence. Light-induced oxidation and band-edge shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses. *physical Review B*, 39:5452, 1989.
- [28] N.F. Mott and E.A. Davis. *Electronic Processes in the Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, 1971.

Научни приноси

По същество научните приноси на дисертационния труд могат да бъдат квалифицирани като получаване на нови данни и хипотези и потвърждаване на вече известни данни. Приносите могат да се класифицират както следва:

- Изследвана е молекулярната динамика в тройни стъкла от системата Ge-Te-In по разреза Ge:Te=1:4;
- Определена е склонността към кристализация в обемните образци на базата на изследваната молекулярна динамика и е предложен адекватен механизъм
- Определена е енергията на изпарение в системата Ge-Te-In , като по този начин е доказан адекватността на вакуумно-термичното изпарение като метод за получаване на качествени оптични слоеве;
- Потвърдено е, че структурата на обемните стъкла Ge-Te-In е изградена от мрежа, съставена от структурни единици $\text{GeTe}_{4/2}$ и пирамидален $\text{InTe}_{3/2}$, като са използвани редица мощни, съвременни методи за анализ;
- Определена е оптичната ширината на забранената зона в тънките слоеве от системата Ge-Te-In по разрези обогатени на Te, при няколко апроксимации, като е обяснено поведението на сходящите данни;
- Потвърдвена е възможността за приложение на тънките слоеве Ge-Te-In в инфрачервената оптика, като е показано регулируемо отместаване на абсорбционният ръб към по-малките дължини на вълната.

Списък на публикациите върху които е базирана дисертацията

Списания и сборници от международни конференции

- 1) **A. Zaidan**, Vl. Ivanova, P. Petkov, "Optical properties of chalcogenide Ge-Te-In thin film", Journal of Physics: Conference Series, 356 012014, 2012.
- 2) **A. Zaidan**, Vl. Ivanova, P. Petkov, "First principle electronic structure and atomic bonding calculations for chalcogenide GeTe₄ doped with indium", Advances in Natural Science: Theory & Applications, Volume 1 No. 1 2012, p. 37-46
- 3) **A. Zaidan**, Vl. Ivanova, Y. Trifonova, P. Petkov, "Chalcogenide Ge-Te-In for photonics applications", Prosiding Seminar Nasional Fisika Terapan III, Departemen Fisika, FST, Universitas Airlangga, Surabaya, 15.09.2012, C1-C4, ISBN: 978-979-17494-2-8
- 4) **A. Zaidan**, Vl. Ivanova, P. Petkov, "Atomic structures of liquid and amorphous (GeTe₄)_{100-x}In_x Phase change material: an ab initio molecular dynamics study", Proceedings of 3rd Jogja International conference on Physics 2012, A-01, ISBN: 979-95620-2-3
- 5) **A. Zaidan**, A. Supardi, Vl. Ivanova, P. Petkov, "Ab initio Study of Structural and Electronic Properties of Amorphous Ge-Te-In Material", Proceedings of 3rd International Conference and Workshops on Basic and Applied Sciences, Indonesia, 2011, P-019, ISBN: 978-979-19096-1-7
- 6) **A. Zaidan**, Vl. Ivanova, P. Petkov, "Ab initio molecular dynamics study of Crystallization of amorphous Ge-Te-In system", Bulgarian Chemical Communications, accepted for publication.

Постерни участия

- 1) T. Petkova, **A. Zaidan**, P. Petkov, "Mechanical behaviors of Ge-Te-In Glasses", 7th International Workshop on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics, Greece, 2012.
- 2) I. Ilievska, **A. Zaidan**, Vl. Ivanova, and P. Petkov, "Molecular dynamics of ternary Ge-Te-In system", IX-th scientific poster session dedicated to the 100th birth anniversary of Prof. Nikola Kolarov, Sofia May 18, 2012, VII - 12.

- 3) N. Dolashkov, Vl. Ivanova, **A. Zaidan**, Y. Trifonova, P. Petkov, and T. Petkova, “Photo and thermo-induced effects in Ge-Te-In films for optoelectronic application”, IX-th scientific poster session dedicated to the 100th birth anniversary of Prof. Nikola Kolarov, Sofia May 18, 2012, VII-13
- 4) Y. Arnautska, Vl. Ivanova, **A. Zaidan**, P. Petkov “Physico-chemical characterization of ternary Ge-Te-In system”, VIII-th scientific poster session dedicated to the International Year of Chemistry - 2011, 25 years Department of “Biotechnology”, 100 years of the birth of Acad. Stefan Hristov, Sofia May 18, 2011, S.VI.P.118.
- 5) Vl. Ivanova, **A. Zaidan**, V. Ivanova, P. Petkov, “Physico-chemical properties of $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ and $(\text{GeTe}_5)_{100-x}\text{In}_x$ glasses”, Seventh National Conference on Chemistry, International Conference on Green Technologies and Environmental Protection organized by Union of Chemists in Bulgaria, Chaudhary Charan Singh University, Meerut, India, 26-29 May 2011, Sofia, Bulgaria, 1-P6.