



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧНИ И ТЕХНИЧЕСКИ

НАУКИ

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

инж. Ваня Георгиева Илчева

Халкогенидни стъкла на основата на As-Se-Ag

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност 4.1. “Физични науки”

(Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Научни ръководители: проф. д-р инж. Пламен Петков
проф. д-р инж. Тамара Петкова

Научно жури:

1. доц. д-р Ружа Харизанова – председател, рецензент
2. проф. дфн Дориана Малиновска - рецензент
3. проф. д-р инж. Пламен Петков
4. доц. д-р инж. Антония Стоянова
5. доц. д-р Петър Шарланджиев

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 153 страници, съдържа 90 фигури и 11 таблици. Цитирани са 195 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 20.10.2014 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 02.02.2015 г. от 14.00 часа в зала 424, 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

През последните десетилетия аморфните полупроводници са се обособили като отделна научна област, която е обект на задълбочено изследване на значителен брой изследователски колективи.

Важна особеност на тези материали е неподредената им структура, която се намира в термодинамично неравновесно състояние и по тази причина лесно може да бъде повлияна от външни въздействия (облъчване със светлина, нагряване, натиск). Именно тази неподредена структура е определяща за уникалните свойства на аморфните полупроводници, които обуславят разнообразните аспекти на тяхното реално приложение в индустрията – на тяхна основа се изработват соларни панели, тънкослойни транзистори, среди за оптичен запис и т. н.

Халкогенидните стъкла са аморфни полупроводникови материали, съдържащи в състава си един или повече халкогенни елементи (S, Se или Te) и модификатор на структурата - Ge, As, Sb, Bi, Ga, Sn и др. Те могат да бъдат получени в обемна и тънкослойна форма, както и във вид на влакно. Възможността за плавно изменение на свойствата на стъклата посредством постепенна промяна на химичния им състав осигурява предпоставки за създаване на материали с желани параметри.

Сред най-важните свойства на аморфните халкогениди са: широк интервал на пропускане ($\sim 0.8 - 1.4 \mu\text{m}$ за селенидите и до $18 \mu\text{m}$ за телуридите), висок показател на пречупване ($\sim 2.3 - 2.9$, съизмерим с този на Si, GaAs, ZnSe, InSb) във видимия и близкия инфрачервен диапазон и фотоиндуцираните промени, изразяващи се в отместване на абсорбционния ръб и промяна на показателя на пречупване в резултат на светлинно въздействие. Тези свойства предоставят широки възможности за тяхното приложение в оптиката и оптоелектрониката - като среди за оптичен запис, елементи за ИЧ оптика, устройства за памет, вълноводи (планарни и оптични влакна), оптични сензори.

Обект на изследване в настоящия дисертационен труд е синтез, изследване на структурата, оптичните свойства, механичната стабилност и фотоиндуцираните промени на халкогенидни аморфни тънки слоеве от системата As-Se-Ag.

Цел и задачи на дисертацията

Целта на дисертационния труд е получаване и изследване на аморфни халкогениди от системите AsSe-Ag и As₂Se₃-Ag като перспективни материали за оптоелектрониката - създаване на канални вълноводи на тяхна основа.

Основни задачи, определени от поставената цел:

- Синтез на масивни стъклообразни материали от псевдо-бинарните системи AsSe-Ag и As₂Se₃-Ag и изследване на структурата им чрез дифракционни (XRD) и спектроскопски (ИЧ и Раман) методи;
- Физико-химично охарактеризиране на получените образци: определяне на плътност, микротвърдост, моларен обем и зависимостта им от състава;
- Изследване електропроводимостта на обемните стъкла като функция на съдържанието на сребро с помощта на многочестотен цифров импедансен анализ;
- Получаване на аморфни материали във вид на тънък слой чрез вакуумно термично изпарение и импулсно лазерно отлагане. Анализ на морфологията и структурата на слоевете;
- Изследване на механичните напрежения в слоевете в зависимост от състава;

- Определяне на основните оптични константи и оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве;
- Изследване на фотоиндуцираните изменения на оптичните константи в тънките слоеве с цел оценка на приложимостта им като канални вълноводи.

Литературен обзор

Възможностите за практическо приложение на аморфните халкогениди в оптиката е обусловено главно от тяхната прозрачност във видимата и инфрачервената област на спектъра и сравнително лесното получаване на оптични среди с предварително зададени стойности на показателя на пречупване и неговата дисперсия.

Широкият интервал на прозрачност на халкогенидните материали в инфрачервения диапазон ги прави изключително подходящи за изработка на оптични сензори за идентификация и определяне на концентрациите на различни органични молекули и биологични агенти. Това ги прави изключително ценни за нуждите на биологията, медицината и екологията.

Базов елемент на такива сензори, отнасящи се към *интегрално*-оптичните устройства е, планарният *вълновод*. Той трябва да притежава добра хомогенност по състав, да има гладка повърхност, а също така да има добра механична стабилност. С цел да се подобри ефективността на пренасянето на сигнала чрез планарния вълновод, са разработени т. нар. *канални* вълноводи с различни конфигурации. Оформянето на канала може да се постигне чрез локална промяна на коефициента на пречупване в резултат на светлинно въздействие. Материалът, използван за неговата изработка трябва да има висок коефициент на пречупване (n), да е прозрачен в близкия инфрачервен диапазон, а също така да е способен да претърпява фотоиндуцирана промяна на показателя на пречупване (Δn) под въздействие на светлина.

Основавайки се на натрупаната информация от направения литературен обзор бяха направени следните обобщения, определящи мотивацията на настоящия дисертационен труд:

1. Редица изследвания показват възможността за използване на халкогенидни тънки слоеве като материал за изработката на канални вълноводи чрез фотоиндуцирана промяна на показателя на пречупване на границата слой - въздух.
2. Открити са резултати, показващи забележима промяна на показателя на пречупване при облъчване на тънки слоеве от системата As_xSe_{100-x} .
3. Установено е, че внасянето на трети компонент (метал) в бинарните халкогенидни системи може да окаже влияние върху фотоиндуцираната модулация на показателя на пречупване.
4. Халкогенидните тънки слоеве са подходящи за използване като материал за високочувствителни планарни оптични сензори, работещи на принципа на затихващата вълна и даващи възможност за определяне концентрацията на различни органични молекули с висока точност.

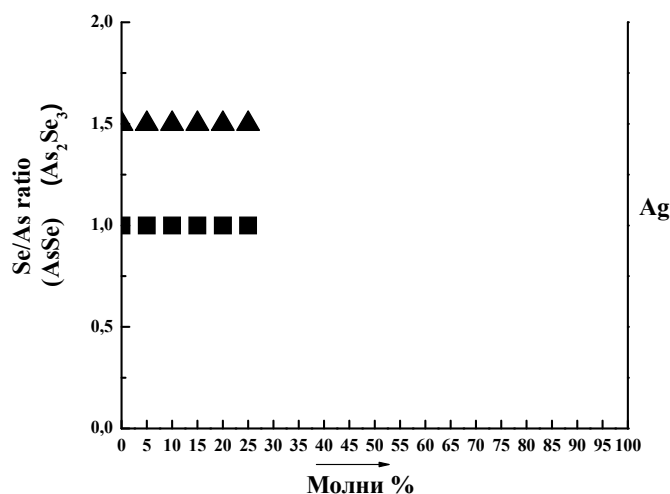
На база на направените обобщения от литературния обзор, ние решихме да посветим настоящата работа на изследване на промяната в оптичните свойства на тънки слоеве от халкогенидните системи $AsSe$ и As_2Se_3 в резултат на добавяне на Ag към тях, както и на проучване на възможността за постигане на фотоиндуцирана промяна на показателя на пречупване (Δn), с цел използването им като материал за канални вълноводи в оптични сензори.

Експериментални резултати и дискусия

1. Объемни образци от системата As-Se-Ag

1.1. Синтез на объемни образци от системата As-Se-Ag

Имайки предвид посочените изследвания на стъклообразуването в трикомпонентната система As-Se-Ag, проведени от Виноградова [1] и Борисова [2], ние избрахме да синтезираме объемни образци от псевдо-бинарните системи AsSe-Ag и $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$ (в които съотношенията между арсена и селена са съответно $\text{As/Se} = 1/1$ и $\text{As/Se} = 1/1.5$), със състави $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, където $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ мол.% Ag. Избраните състави от псевдобинарните системи са представени на фиг. 1.



Фиг. 1. Състав на избраните за синтез объемни образци от псевдо-бинарните системи AsSe-Ag и $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$.

Обемните образци бяха получени чрез директен еднотемпературен синтез в затворен обем [3]. Синтезът бе осъществен на два етапа:

I - Синтез на стъкла от бинарните системи As-Se ($\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$) и As_2Se_3 ($\text{As}_{40}\text{Se}_{60}$);

II - Синтез на псевдобинарните системи $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$.

За получаване на стъклообразни объемни образци бе приложен методът на т.н. “рязко охлаждане” (melt – quenching), който се изразява в бързо изваждане на ампулата със стопилката от пещта и потапянето и в смес от вода и лед.

Синтезираните объемни образци от системите As-Se-Ag са сиво-черни на цвят, с блестяща повърхност и с характерен “раковист” лом, който е визуално доказателство за стъклообразност. По този метод бяха синтезирани образци със състави със състави $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, където $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ мол.% Ag.

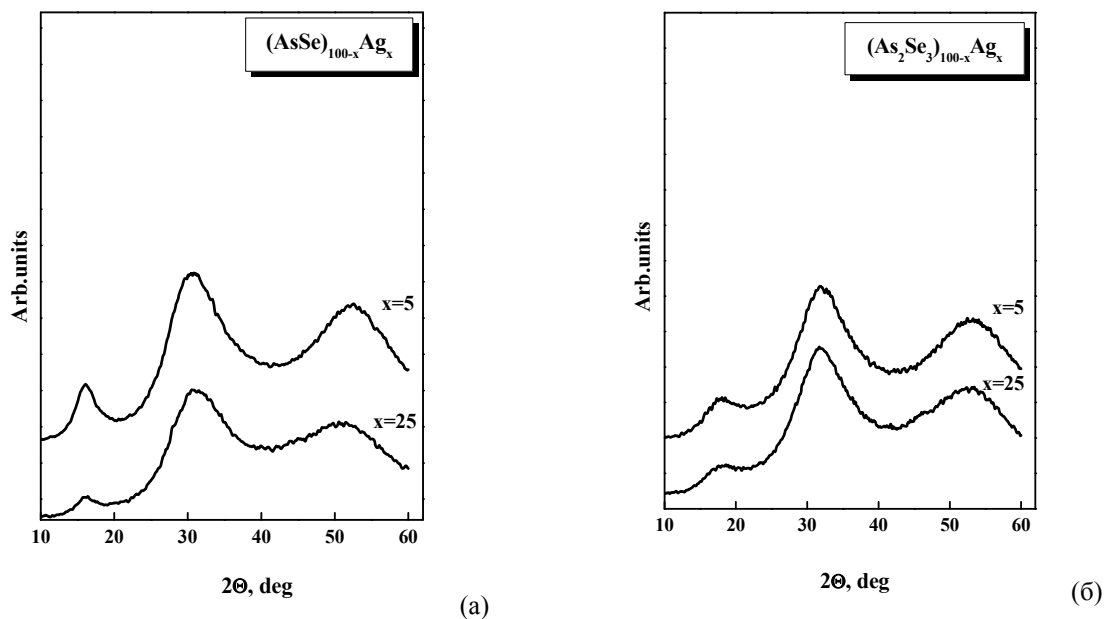
1.2. Анализ на объемните образци от системата As-Se-Ag

1.2.1. Рентгенова дифракция на синтезираните объемни образци

Обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, $x = 5, 10, 15, 20, 25$ мол. % и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ мол. % бяха изследвани с помощта на рентгенов дифрактометър “APD-15 2139 Phillips” с геометрия θ -2 θ Bragg-Brentano, използващ CuK_α с Ni филтър като източник на рентгеново лъчение и графитен монохроматор за

отразените лъчи. От обемните образци бяха приготвени финно стрити прахови проби със среден диаметър на частиците $5 \cdot 10^{-6}$ m. Изходните рентгенограми бяха получени при стайна температура, за време 480 s, при постоянна скорост на сканиране и ъгъл на отражение θ в интервала $5 \div 75^\circ$, със стъпка $0,2^\circ$. На фиг. 2(а) и 2(б) са представени рентгенограмите на някои от обемните образци от двете изследвани системи $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$.

На рентгенограмите на изследваните образци не се наблюдават ясно изразени дифракционни максимуми (пикове), а само типичното аморфно хало, характерно за некристалните системи. Рентгенофазовият анализ показва, че синтезираните образци от двете изследвани сечения на системата As-Se-Ag са рентгенографски аморфни.



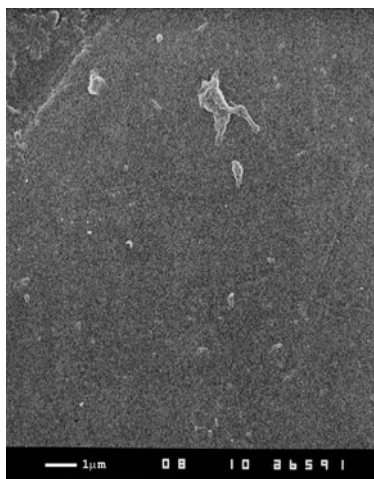
Фиг. 2. Рентгенограми на обемни образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ (а) и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ (б) при 5 и 25 мол. ч. % Ag.

1.2.2. Сканираща електронна микроскопия на обемните образци

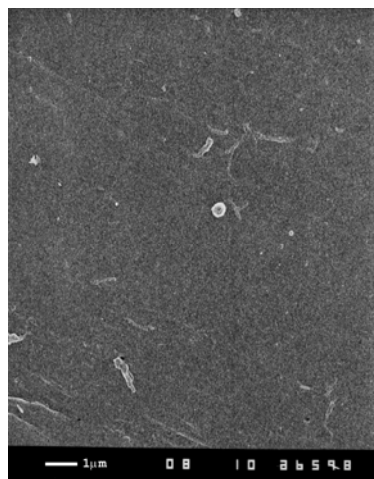
Методът на сканираща електронна микроскопия бе използван за изследване на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ със състави $x = 0$ и $x = 25$. Преди анализа, образците бяха полирани до получаване на огледална повърхност и изследваната повърхност беше покрита с тънък слой от въглерод и злато за осигуряване на електронна проводимост.

С цел изследване на топографията на повърхността, първоначално бе проведено микроскопско изследване в режим на емисия на вторични електрони, използвайки трансмисионен електронен микроскоп JEOL JEM-200 CX, с приставка за СЕМ, работещ в режим на емисия на вторични електрони, при ускоряващо напрежение 80 keV и увеличение 1×10^4 .

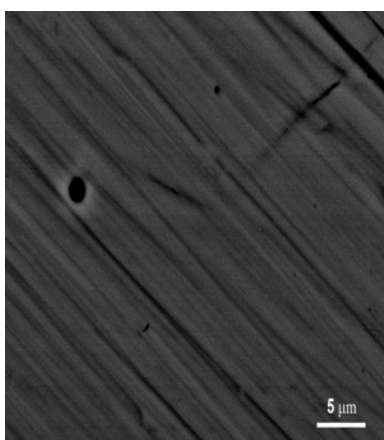
Резултатите от СЕМ – анализа, проведен в режим на вторични електрони показва, че за образците и от двете системи е характерна почти гладка повърхност без видими кристални включения, което потвърждава аморфния характер на изследвания материал (фиг. 3 (а, б) и фиг. 4 (а, б)).



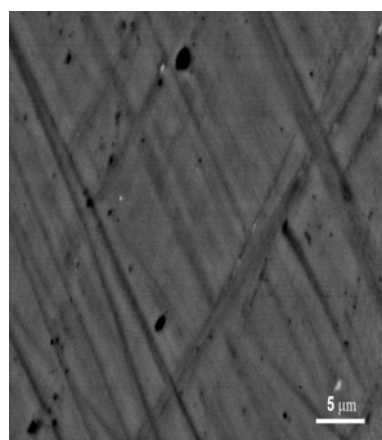
а) $x = 0$



б) $x = 25$

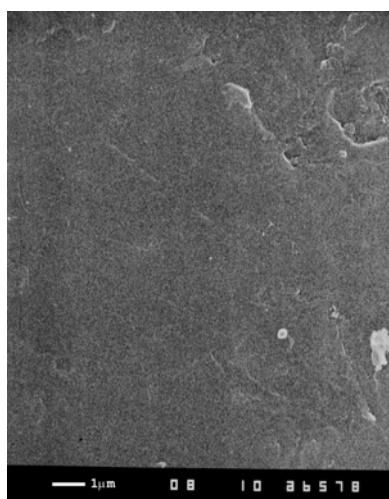


в) $x = 0$

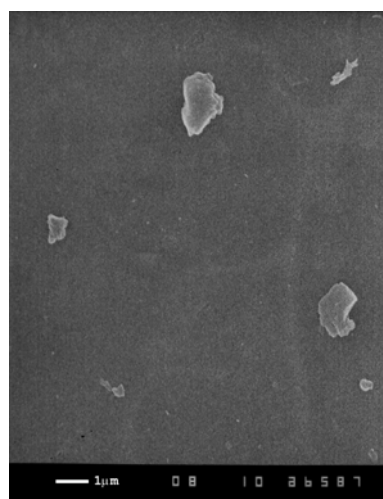


г) $x = 25$

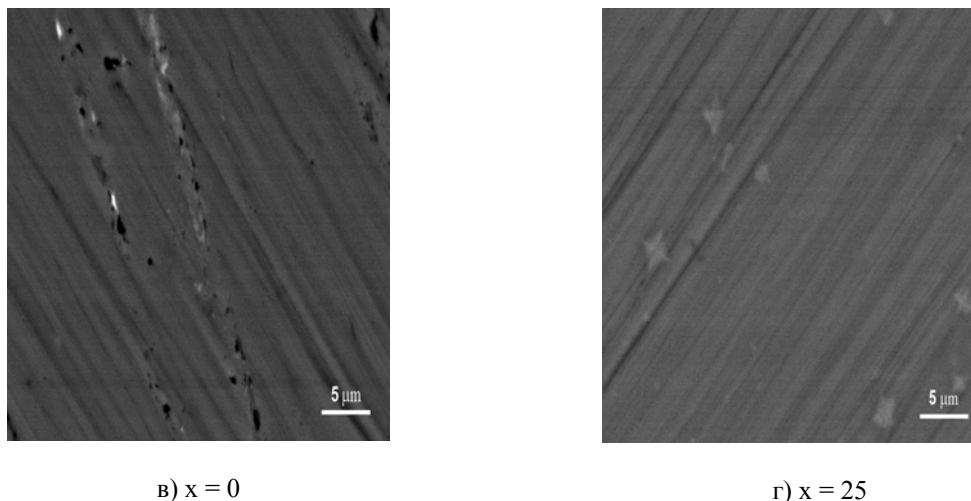
Фиг. 3. СЕМ снимки на обемни образци от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ при $x = 0$ и 25 мол. %: а) и б) - в режим на емисия на вторични електрони; в) и г) - в режим на отразени електрони.



а) $x = 0$



б) $x = 25$



Фиг. 4. СЕМ снимки на обемни образци от системата $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ при $x = 0$ и 25 мол.%. а) и б) - в режим на емисия на вторични електрони; в) и г) - в режим на отразени електрони.

С цел получаване на допълнителна информация за хомогенността по състав на изследваните образци, беше проведен СЕМ – анализ в режим на отразени електрони. Анализът беше проведен с помощта на JEOL JCSA-733 CX сканиращ електронен микроскоп – микроанализатор с детектор за изображение в режим на отразени електрони, при ускоряващо напрежение 24 keV и увеличение 4×10^3 . За получаване на възпроизводими резултати, изследването бе направено в три отделни точки по площта на образца. От получените резултати може да се направи заключението, че при системата $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ няма сепариране на отделна фаза при внасяне на сребро, тъй като не се наблюдава видима промяна в контраста на изображението в сравнение с образца без добавено сребро (фиг 3 (в, г)). На електронно - микроскопската снимка, получена за системата $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ при $x=25$, се наблюдават светли зони върху тъмен фон, което е признак, че за този състав е характерно частично формиране на отделна фаза, обогатена на сребро (фиг 4 (г)).

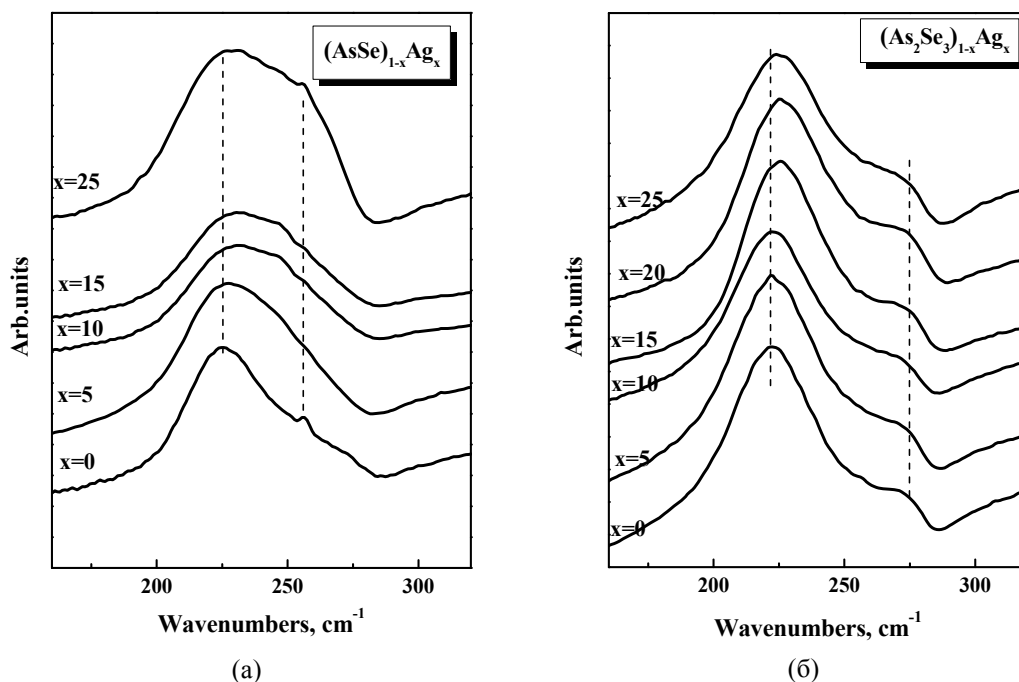
1.2.3. Изследване на обемните образци с Инфрачервена и Раманова спектроскопия

Изследване на обемните образци от системата As-Se-Ag с ИЧ спектроскопия

Обемните образци от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ бяха изследвани с помощта на спектрофотометър „IFS 113 Brucker“ (Germany), работещ в средната и далечната инфрачервена област на спектъра. Подготовката на пробите включваше първоначално стриване до фин прах, с последващо смесване с полиетилен с малка плътност и пресоване на получените смеси под формата на таблетки с диаметър 1.10^{-2} m, дебелина 1.10^{-3} m, маса 2.10^{-6} kg и размер на частиците $\approx 5.10^{-6}$ m. Използването на полиетилен е продиктувано от факта, че този материал не поглъща в спектралния диапазон $70-500\text{ cm}^{-1}$, където се очакват да бъдат регистрирани ивиците на основните структурни фрагменти изграждащи изследваните материали.

ИЧ спектри бяха снети в режим на пропускане, в диапазона от 80 до 470 cm^{-1} , при брой на сканирания 70 за един образец (за получаване на по-гладки спектри) и разделителна способност 2.0 cm^{-1} . Всички ИЧ спектри бяха получени при стайна температура.

На фиг. 5 са представени ИЧ спектрите на образците от изследваните системи.



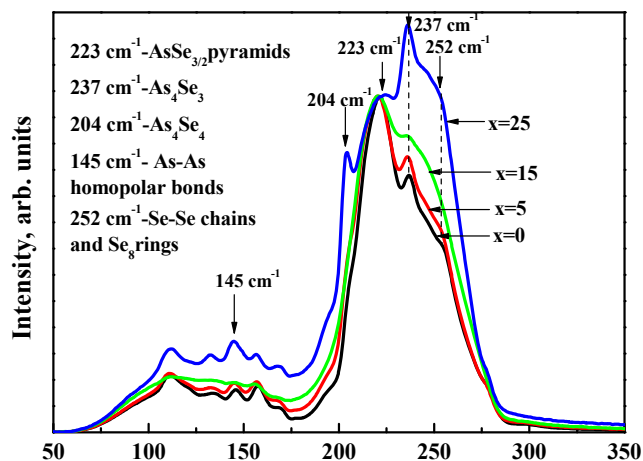
Фиг. 5. ИЧ спектри на обемни образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ (а) и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ (б).

Получените резултати от инфрачервената спектроскопия са анализирани, позовавайки се на литературни данни от [4-9]. Известно е, че основните абсорбционни ивици на As_2Se_3 се намират в нискочестотния спектрален диапазон $275\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. Интензитетите на ивиците са нормирани към най-интензивния пик на празната от сребро халкогенидна матрица. Основната ивица, която се регистрира в ИЧ спектрите на изследваните от нас обемни образци от двете системи, се регистрира при $\nu \sim 220\text{ cm}^{-1}$. Според данни от [6] и [77], тази ивица принадлежи на симетричните валентни колебания на As-Se ковалентните връзки в пирамидалните структурни единици AsSe_3 . От резултатите, представени на фиг. 5 се вижда, че тази ивица е по-интензивна при стъклата от системата със стехиометричен състав As_2Se_3 . И при двете системи добавянето на сребро води до леко отместване на тази ивица към по-високите честоти, а при системата AsSe нейната ширина и интензитет се променят забележимо след добавяне на сребро, като при образец със състав $(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$ тя се разширява и вероятно припокрива с ивици, характерни за колебанията на структурни фрагменти с участието на сребро, както е споменато в работата на Nasapis et al [5]. Освен тази ивица, се наблюдават и слаби ивици при 256 cm^{-1} в системата AsSe и при 268 cm^{-1} в системата As_2Se_3 , които най-вероятно се дължат на колебанията на хомополярните връзки Se-Se в селеновите вериги [88, 99]. Интензивността на ивицата, характерна за тези връзки е по-голяма при системата As_2Se_3 , тъй като там съдържанието на селен е по-голямо в сравнение със системата AsSe.

Изследване на обемните образци от системата As-Se-Ag с Раманова спектроскопия

За получаване на по-детайлна информация за структурата на обемните образци от системата As-Se-Ag, те бяха анализирани чрез Раманова спектроскопия. Изследвани бяха обемни образци от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, при $x=0, 5$ и 25 мол.% с помощта на Раманов спектрометър с Фурие трансформация (модел FRA 106/S, Bruker).

Рамановите спектри на образци от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, при $x = 0, 5, 15$ и 25 мол.% бяха получени в областта $50\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ в режим на пропускане (фиг. 6).



Фиг. 6. Раманови спектри на стъклата от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$.

Анализът на резултатите от Рамановата спектроскопия бе осъществен съгласно данни от [10-13]. В рамановите спектри на всички изследвани образци от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ се наблюдава ясно изразена широка ивица при 223 cm^{-1} , която е характерна за колебанията на $\text{AsSe}_{3/2}$ пирамидални структурни единици [11]. При 237 cm^{-1} се регистрира ивица, свързана с колебанията на As_4Se_3 структурни единици [14]. В интервала $110 - 170\text{ cm}^{-1}$ се регистрират колебанията на структурни единици, съдържащи As-As връзки (145 cm^{-1}), а ивицата при 252 cm^{-1} може да бъде свързана с колебанията на структурните единици с хомополярни Se-Se връзки в стъклообразната матрица (вериги Se-Se и Se_8 пръстени) [10].

При 237 cm^{-1} се регистрира ивица, която по данни от [14] принадлежи на колебанията на As_4Se_3 структурни единици.

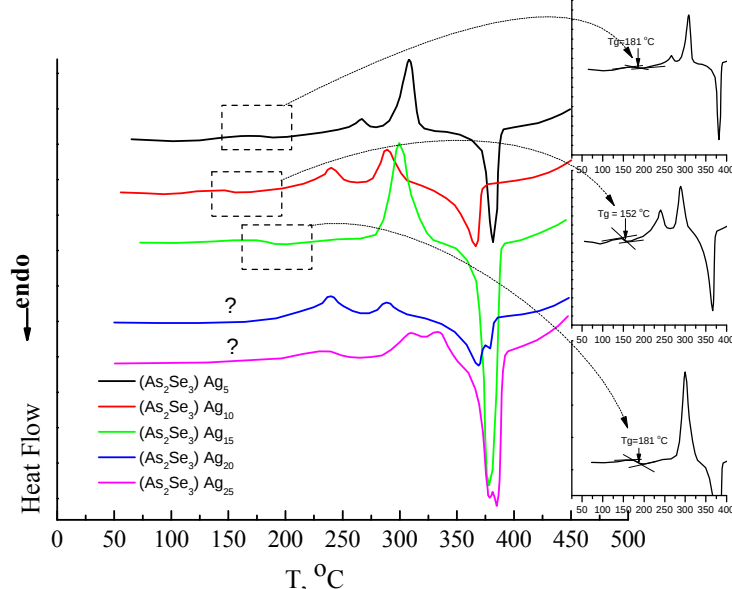
От спектрите се забелязва, че добавянето на сребро до 15 мол.% не е свързано със съществена промяна на структурата, тъй като не се наблюдава забележима промяна във вида на Рамановия спектър. При концентрация на сребро над 15 мол.%, в спектъра се наблюдава намаляване интензитета на ивицата на $\text{AsSe}_{3/2}$ пирамидалните структурни единици (223 cm^{-1}), което е индикация за начало на структурни промени в стъклообразната матрица. При добавяне на 25 мол. % сребро в стъклата, интензитета на ивицата при 223 cm^{-1} намалява съществено, за сметка на ивицата при 237 cm^{-1} , чийто интензитет се увеличава. Предполага се, че добавянето на сребро води до създаване на структурни единици с участието на Ag и Se $\text{Ag}(\text{Se}_{1/2})_3$, в следствие на което пирамидалните структурни единици $\text{AsSe}_{3/2}$ се трансформират в As_4Se_4 структурни единици [11], чието присъствие се регистрира с появата на нова ивица при 204 cm^{-1} в Рамановия спектър.

Анализът на Рамановите спектри ни дава възможност да обобщим, че микро-хетерогенната структура на получените стъклообразни материали е изградена от пирамидални $\text{AsSe}_{3/2}$ структури, As_4Se_3 и As_4Se_4 структурни единици, както и фрагменти, характеризиращи се с хомополярни връзки As-As и Se-Se (Se-Se и Se_8 пръстени).

1.2.4. Термичен анализ. Диференциално сканираща калориметрия на обемните образци

Обемни образци от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ бяха селектирани за изследване с диференциално сканираща калориметрия. Изследването бе осъществено с апарат NETZSCH DSC 404 (с температурна точност $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$). ДСК измерванията бяха

проведени на обемни образци с тегло $30 \div 40$ mg, в аргонова атмосфера. Неизотермичното отгряване беше проведено в температурния интервал от 20 до 400 °C, при скорост на нагряването от 10 °C/min. За калибриране на апарата бяха използвани температурите на стапяне и енталпиите на еталонни образци от In, Sb и Bi с висока степен на чистота. На фиг. 7 са представени термограми на образците от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ със съдържание на Ag от 5 до 25 мол. %. Забелязват се добре дефинирани ендо- и екзо-термични пикове в интервала 320÷720 K, които дефинират температурата на застъкляване, температурата на начало на кристализация, температурата на кристализация и температурата на топене.



Фиг. 7. Термограми на образци от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, $x = 5 - 25$.

Получените резултати за характеристичните температури на изследваните образци са представени в табл. 1.

Табл. 1. Характеристични температури на обемните образци от системата $\text{As}_2\text{Se}_3\text{Ag}$.

Състав	Tg (C°)	Tm (C°)			
		Tc ₁	Tc ₂	Tm ₁	Tm ₂
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{95}\text{Ag}_5$	181	267	308	381	-
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{90}\text{Ag}_{10}$	152	240	289	366	-
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}\text{Ag}_{15}$	181	-	299	378	-
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{20}\text{Ag}_{20}$	-	240	288	369	379
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}\text{Ag}_{25}$	-	309	333	379	385

Проследявайки зависимостта на температурата на стъклообразуване от съдържанието на сребро в изследваните образци се вижда, че Tg първоначално намалява (при увеличаване на x от 0 до 10 мол.%), а когато концентрацията на сребро стане по-висока от 15 мол.%, тя започва да нараства. Тази тенденция показва съответствие с резултатите, докладвани от C. Zha et al. [15], както и с тези на Štrbac et al. [16], изследващи влиянието на добавката от мед в аморфна As_2Se_3 матрица. Както бе показано в резултатите от рамановата спектроскопия на образци от същата система, но от сечението AsSe, добавянето на сребро в системата AsSe до 15 мол.% не води до образуване на нови структурни фрагменти. Когато обаче среброто превиши тази концентрация, се появяват структурни фрагменти с участието на Ag и Se. Стъклообразната мрежа се обогатява на арсен с образуване на As_4Se_4 структурни

единици (както е в случая с 25 мол.%, Рамановият спектър на който е показан на фиг. 6). Ние предполагаме, че вида на структурните единици в двете изследвани сечения е подобен и настъпващите структурни промени водят до промяна в хода на зависимостта на T_g от състава при 15 мол.% Ag при сечението As_2Se_3 .

Тази промяна в структурата на халкогенидната система след 15 мол.% Ag води до промяна в хода на зависимостта на T_g от състава.

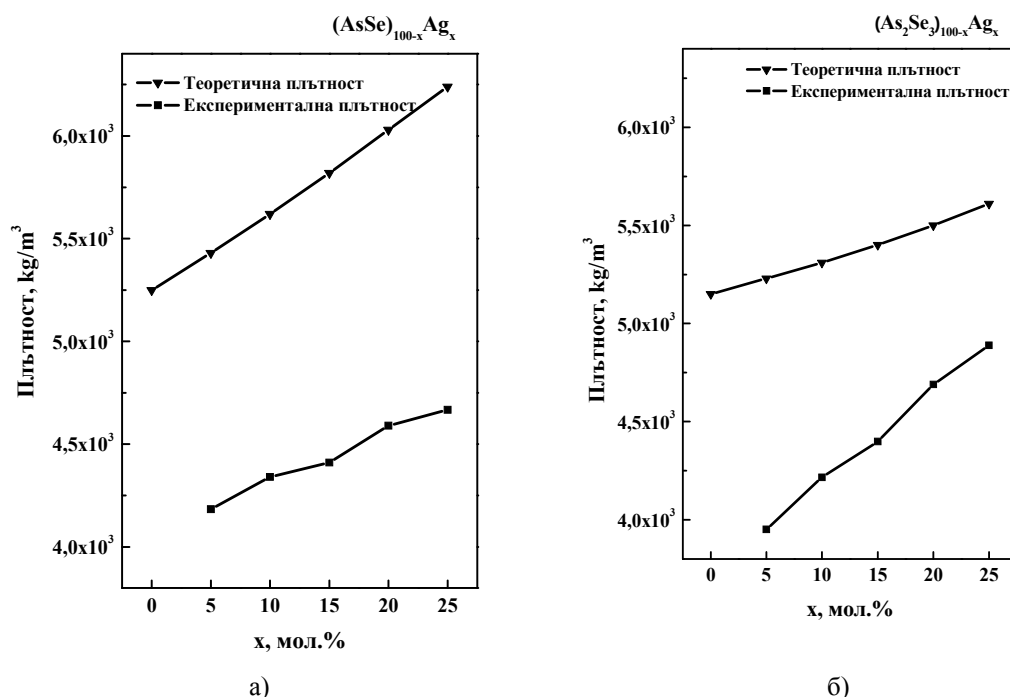
1.2.5. Изследване на физико-химичните свойства на обемните образци

Изследването на свойствата на стъклообразните системи с промяна на състава, е ефективно средство за изучаване на структурните промени, настъпващи в тях. Важни параметри, от които може да бъде получена информация за структурата на стъклообразните материали, са тяхната плътност (ρ), моларен обем (V_m), компактност (δ), средно координационно число (Z), брой връзки на атом (N_{CO}), микротвърдост ($H\mu$).

В настоящия експеримент бяха изследвани някои физико-химични свойства като плътност, компактност и моларен обем на халкогенидните стъкла от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$, $x = 0, 5, 10, 15$ и 20 мол.ч.% и бе изучена тяхната зависимост от състава на стъклата. Изчислени бяха средните координационни числа на стъклата, както и броят връзки на атом (N_{CO}).

Определяне плътността на обемните образци от системата As-Se-Ag

Стойностите на плътността на бинарните стъклообразуващи системи са $\rho_{AsSe} = 4.48 \text{ g/cm}^3$ и $\rho_{AsSe_{1.5}} = 4.51 \text{ g/cm}^3$ според данни докладвани от Борисова [2]. Плътността на изследваните обемните образци от системите AsSe-Ag и $AsSe_{1.5}$ -Ag бе определена по пикнометричен метод, в среда от дестилирана вода, с точност $\pm 0,5\%$.



Фиг. 8. Зависимост на експериментално определената и теоретично изчислената плътност на обемните образци от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ (a) и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ (b) от съдържанието на Ag.

Експериментално получените резултати за плътността на образците от изследваната система са представени на фиг. 8. С увеличаване концентрацията на Ag плътността на материалите от двете системи нараства. Въвеждането на Ag в стъклообразната матрица е свързано с формирането на нови структурни фрагменти с

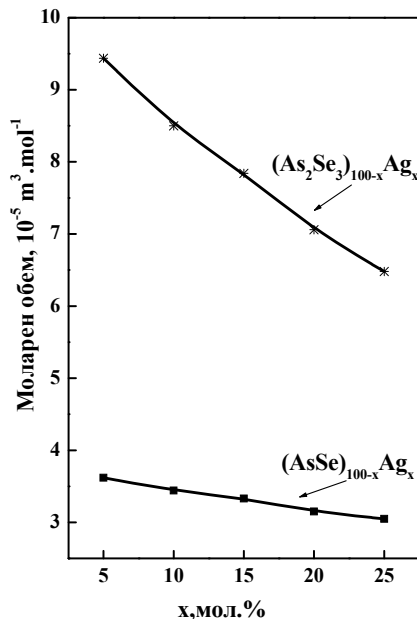
участието на сребро, за сметка на $\text{AsSe}_{3/2}$ пирамидите. Тези структурни промени водят до стабилизиране и уплътняване структурата на материала. Другата причина за нарастване на плътността след въвеждане на сребро в системите, е по-високата плътност на среброто в сравнение с плътността на останалите компоненти.

Експериментално определената плътност на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ беше сравнена с теоретичната плътност, изчислена от плътностите на компонентите As, Se и Ag, тяхната молекулна маса и процентното им съдържание в състава на стъклата. Резултатите за теоретичната плътност, сравнени със стойностите на експериментално определената показват, че стойностите на експериментално определената плътност са значително по-ниски от теоретично изчислените (фиг. 8). Причина затова е, че в изчисленията са използвани данни за плътностите на кристални вещества, а от литературата е известно, че аморфните материали се характеризират с по-ниска плътност в сравнение с кристалните [17]. По-високата плътност на материалите от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ вероятно се дължи на това, че системата AsSe е обогатена на As (спрямо системата със стехиометричен състав As_2Se_3), който притежава по-висока плътност (5.73 g/cm^3) в сравнение със Se (4.81 g/cm^3).

Моларен обем на обемните образци от системата As-Se-Ag

Моларният обем зависи от атомната маса (атомния обем) на елементите, изграждащи системата, като стойностите му са обратнопропорционални на експериментално получените резултати за плътността.

Зависимостта на моларния обем от съдържанието на сребро в двете изследвани системи е представена на фиг. 9.



Фиг. 9. Зависимост на моларния обем на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ от съдържанието на Ag.

Моларният обем намалява с добавянето на сребро в стъклообразната матрица, което е очаквано, имайки пред вид зависимостта между V_m и плътността ρ .

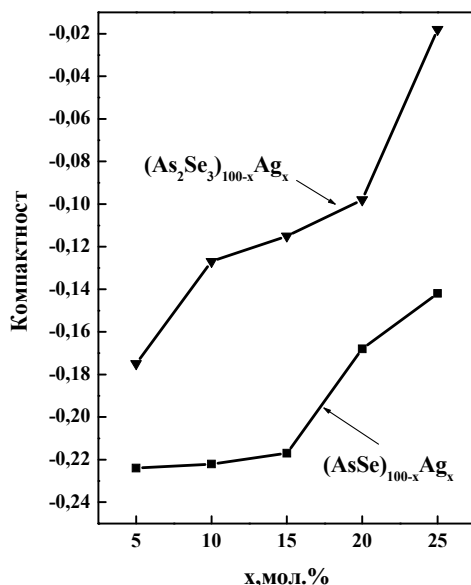
Компактност

Съгласно Tichý [18], компактността δ е мярка за промяната в атомния обем, дължаща се на взаимодействията между компонентите, изграждащи стъклото, и следователно е свързана със “свободния обем” и гъвкавостта на стъклообразната

мрежа. Компактността може да приема и отрицателни стойности, което е мярка за по-голям свободен обем и гъвкавост на стъклообразната структура. Компактността на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ бе изчислена от експериментално получените стойности за плътността, използвайки формулата [19]:

$$\delta = \frac{\sum_i \frac{c_i A_i}{\rho_i} - \sum_i \frac{c_i A_i}{\rho}}{\sum_i \frac{c_i A_i}{\rho}} \quad (1)$$

където δ е компактността на образца, c_i – молната част на i -тия компонент на стъклото, A_i – атомната маса на i -тия компонент и ρ_i е плътността на i -тия компонент.



Фиг. 10. Зависимост на компактността на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ от съдържанието на Ag.

Внасянето на сребро в стъклообразната система води до създаване на по-компактна структура и подобрява устойчивостта на мрежата, изграждаща стъклата.

Средно координационно число

Средното координационно число е важна характеристика на аморфните халкогениди, определяща средния брой на връзките между атомите, които трябва да се разрушат, за да преминат стъклата в течно състояние.

Изчислени бяха координационните числа на елементите, участващи в състава на изследваните халкогенидни стъкла, както и средните координационни числа на стъклата.

За изчисляване на координационните числа на компонентите, участващи в състава на изследваните стъкла бе използвано правилото $Z = 8 - N$ (Z - координационното число на съответния елемент, а N - броят на електроните във външния електронен слой на атома) [20,21]. Координационните числа на As, Se и Ag са съответно $Z_{\text{As}}=3$, $Z_{\text{Se}}=2$ и $Z_{\text{Ag}}=3$.

Средните координационни числа на стъклата (Z), представени в таблица 2, бяха изчислени чрез формулата

$$Z = \sum_i x_i z_i \quad (2)$$

След заместване на координационните числа на компонентите на стъклообразната система As-Se-Ag ($Z_{As}=3$, $Z_{Se}=2$ и $Z_{Ag}=3$), формула (2) придобива вида:

$$Z_{\text{стъкло}} = 3x + 2y + 3z \quad (3)$$

където x , y и z молните части на As, Se и Ag.

Стойностите на средните координационни числа на изследваните стъклообразни образци са дадени в табл. 2. В стъклата, които са обект на изследване в настоящата работа, стандартният стъклообразувател As_2Se_3 е с координационно число $Z = 2.4$, т.е. той е материал с *оптимална устойчивост на структурата*, съгласно теорията на Phillips и Thorpe [22]. За останалите образци от изследваните системи, $Z > 2.4$., което е характерно за материали, с устойчива (rigid) структура с гъвкави фрагменти.

Брой ограничения за атом (N_{co})

Теорията на Phillips-Thorpe разглежда стъклообразуващата способност, сравнявайки броя на степените на свобода за даден атом с броят на ограниченията за същия атом в мрежовата структура [22]. Броят на ограниченията за даден атом, N_{co} е сума от ограниченията, N_{ca} , дължащи се на разтягане (свиване) и N_{cb} , дължащи се на огъване на връзките [23]:

За материал с координационно число Z , броят на ограниченията за даден атом N_{co} се определя по формулата

$$N_{co} = N_{ca} + N_{cb} = \frac{Z}{2} + (2Z - 3) \quad (4)$$

Според Phillips и Thorpe [22], стъклообразуващата способност е максимална, когато броят на ограниченията N_{co} е равен на броя степени на свобода N_d на атома ($N_{co} = N_d$). Тъй като броят степени на свобода на атома за система в тримерното пространство е три, ($N_d=3$), *за идеалното стъкло, в което механичната устойчивост на мрежата на стъклото е оптимизирана, $N_{co} = N_d = 3$ [24].*

Условието $N_{co} = 3$ е критерий за стабилност и устойчивост на мрежата, изграждаща стъклото. При $N_{co} = N_d = 3$ ($Z = 2.4$), механичната стабилност на мрежата е оптимизирана и тя се определя като идеално стъкло.

Изчислените стойности на N_{co} на стъклата от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ са представени в табл. 2. Резултатите показват нарастване броят на ограниченията за атом, което означава, че внасянето на сребро в системата води до намаляване гъвкавостта на стъклообразната мрежа.

Табл. 2. Средно координационно число и брой ограничения за атом на стъклата от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$.

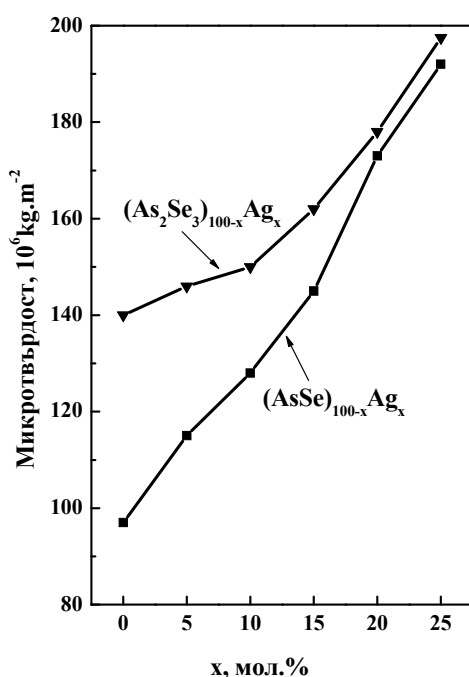
Състав	Z	N _{co}
AsSe	2.5	3.25
(AsSe) ₉₅ Ag ₅	2.525	3.3
(AsSe) ₉₀ Ag ₁₀	2.55	3.38
(AsSe) ₈₅ Ag ₁₅	2.575	3.44
(AsSe) ₈₀ Ag ₂₀	2.6	3.5
(AsSe) ₇₅ Ag ₂₅	2.625	3.56
As ₂ Se ₃	2.4	3
(As ₂ Se ₃) ₉₅ Ag ₅	2.43	3.075
(As ₂ Se ₃) ₉₀ Ag ₁₀	2.46	3.15
(As ₂ Se ₃) ₈₅ Ag ₁₅	2.49	3.225
(As ₂ Se ₃) ₈₀ Ag ₂₀	2.52	3.3
(As ₂ Se ₃) ₇₅ Ag ₂₅	2.55	3.375

Микротвърдост

Микротвърдостта на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ беше измерена по метода на Vickers, използвайки металографски микроскоп МІМ – 7, снабден с микротвърдомер РМТ – 3. Използван бе товар с тегло 10 гр., а времето на натоварване беше 10 сек. Принципът на метода се състои в измерване дължините на диагоналите на отпечатък, получен след натоварване на образца с пирамида с диамантен връх, с квадратна основа. Микротвърдостта на образца се изчислява с уравнението [25]:

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2P \sin \alpha / 2}{d^2} = \frac{1,854 \cdot 10^9 P}{d^2} \quad (5),$$

където HV е микротвърдостта на образца измерена в kg/m^2 , P – масата на товара в грамове, S – площта на отпечатъка, α – ъгълът при върха на пирамидата, d – диагоналът на отпечатъка (μm). Грешката при измерването на стойностите на микротвърдостта е $\pm 5\%$.



Фиг. 11. Зависимост на микротвърдостта от състава на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$.

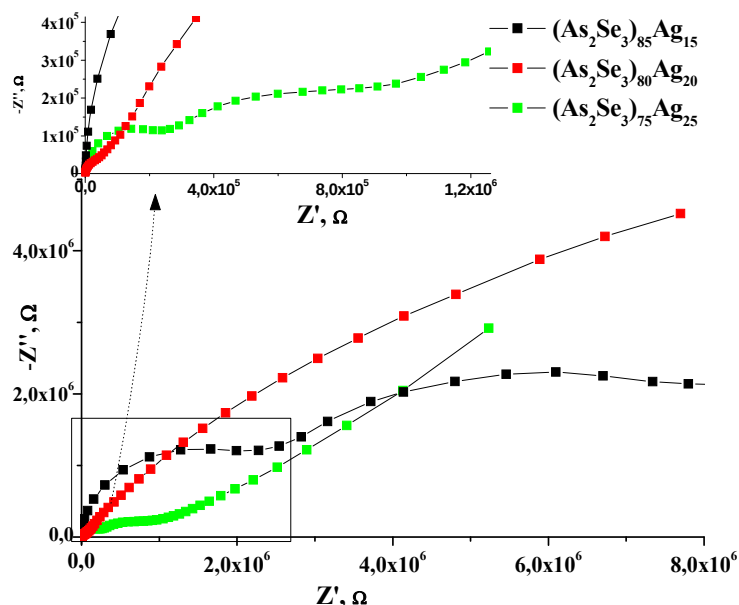
Микротвърдостта на обемните образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ нараства с увеличаване съдържанието на Ag. Сравнявайки стойността на HV при чистите стъклообразуватели AsSe и As_2Se_3 се вижда, че микротвърдостта на AsSe е значително по-ниска (97 GPa) в сравнение с As_2Se_3 (140 GPa), което вероятно се дължи на разликата в структурата на двете системи, дължаща се на отклонението от стехиометрията при системата AsSe. Промяната в хода на зависимостта $HV = f(x)$ има адитивен характер, който е свързан с внасянето на компонент (Ag) с по-висока твърдост в сравнение с останалите (As и Se).

1.2.6. Измерване на проводимостта на обемните образци. Импедансни изследвания

Изследвана бе електропроводимостта на обемните стъкла като функция на съдържанието на сребро с помощта на многочестотен цифров импедансен анализ. За импедансни изследвания бяха избрани образци от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ със съдържание на Ag 15, 20 и 25 мол. %. Пригответените образци бяха с плоскопаралелни

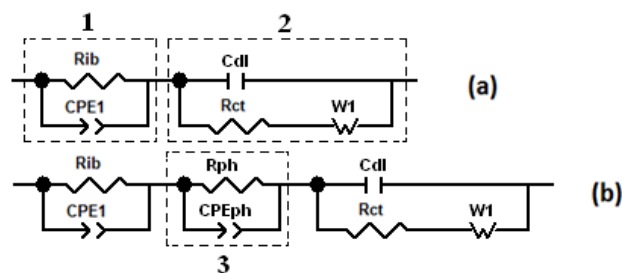
повърхности, върху които беше нанесена сребърна паста за контакт с металните електроди. Импедансните измервания бяха осъществени с помощта на апарат Autolab PGSTAT30, Eco Chemie (Netherlands) в честотния диапазон 1Hz-1MHz в температурен интервал от стайна температура до 120 °C. различни температури.

На фиг. 12 са показани резултати от импедансните изследвания на обемните образци $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ ($x = 15, 20, 25$ mol %), осъществени при стайна температура.



Фиг. 12. Импедансни спектри на образци обемните образци от системата $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ ($x = 15, 20, 25$ мол.%).

След анализ на спектрите, те бяха сведени до два основни модела (фиг. 13), от които бе изчислена електричната проводимост [26,27]. При по-ниските концентрации на Ag по-подходящ е модел (а), отчитащ йонната проводимост с еквивалентна схема (1) - Rib/CPE1 и процесите на фазовата граница образец-електрод с еквивалентна схема (2) (Randle) - Cdl/RctW, отговарящ на поляризуем електрод с дифузионни ограничения, т.е. включващ пренос на заряд Rct, поляризация (Cdl) и дифузия (импеданс на Варбург-W). При образците с по-високо съдържание на сребро (25 мол.%) се използва модел (b), отчитащ появата на микронехомогенности, които са представени допълнително с еквивалентна схема (3) – Rph/CPEph. Резултатите са анализирани, сравнявайки ги с резултатите от СЕМ на образци от същата система. На микроскопското изображение на образца с максимално съдържание на сребро ($x=25$ мол.%) в режим на отразени електрони, се наблюдават светли зони върху тъмен фон, които предполагат частично формиране на отделна фаза, обогатена на сребро (фиг 4 (г)). Резултат от импеданския анализ потвърждава сепариране на отделна фаза при този състав.



Фиг. 13. Модели, използвани за изчисляване на σ .

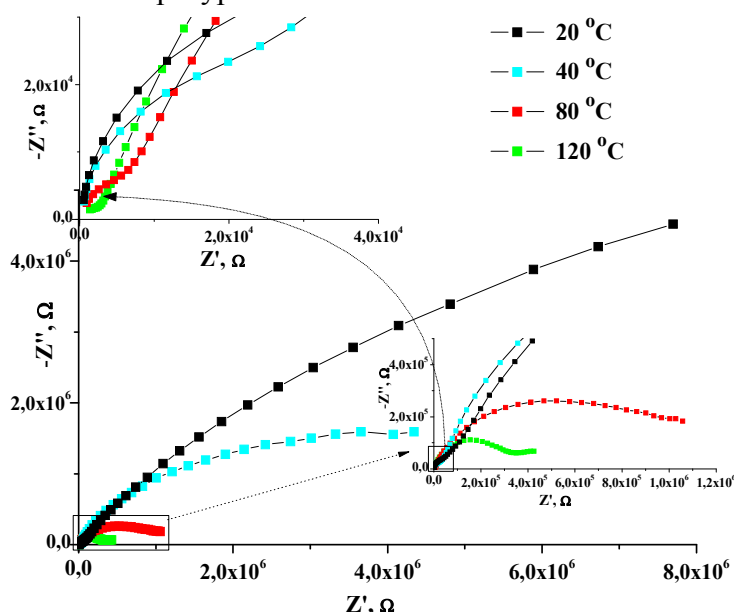
Получените стойности за електричната проводимост на изследваните образци са представени в табл. 3.

Табл. 3. Зависимост на електричната проводимост от състава на $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x=15, 20, 25 \text{ mol } \%$) обемни образци.

Състав	Проводимост (20°C) S.cm^{-1}	E_a, eV
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}\text{Ag}_{15}$	3.2×10^{-5}	0.64
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$	7.8×10^{-4}	0.29
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{75}\text{Ag}_{25}$	3.0×10^{-4}	0.53

Добавянето на Ag води до значително нарастване на електричната проводимост. Наблюдава се промяна на проводимостта с около един порядък при концентрации на сребро над 15 мол.%, вероятно дължащо се на формиране на структурни фрагменти с участието на Ag, подобряващи йонната проводимост [28].

Температурната зависимост на проводимостта на обемните образци $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x=15, 20, 25 \text{ mol } \%$), бе изследвана при температури 40, 80 и 120°C . На фиг. 14 са представени комплексните импедансни диаграми на образец със състав $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$, получени при посочените температури.

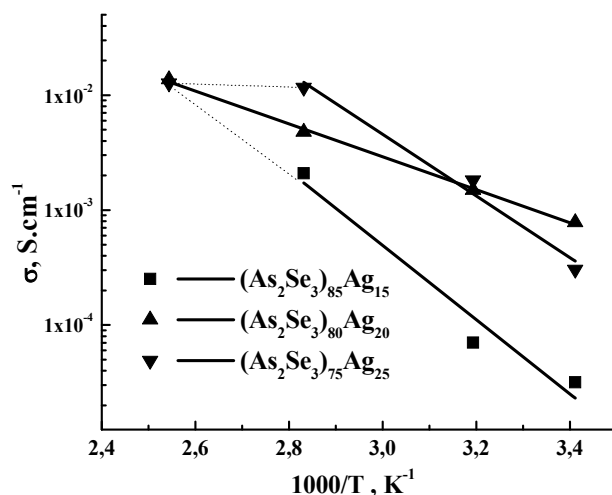


Фиг. 14. Импедансни спектри на образец със състав $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$, получени при $T = 20, 40, 80$ и 120°C .

От температурната зависимост на проводимостта бе определена активиращата енергия, следвайки уравнението на Арениус:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (6),$$

където E_a е активиращата енергия, σ_0 – предекспоненциален фактор, k – константа на Болцман, T – температурата в К. Активиращата енергия E_a бе изчислена от наклона на линейната зависимост на проводимостта от температурата (фиг. 15).



Фиг. 15. Температурна зависимост на проводимостта на обемни образци $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ ($x=15, 20, 25$ mol %).

Получените резултати, поместени в табл. 3 показват, че добавянето на сребро в изследваната система води до намаляване на активиращата енергия на проводимостта при прехода 15 – 20 мол.% Ag. При състава с 25 мол.% Ag активиращата енергия нараства, което най-вероятно е свързано с появата на отделна сребро съдържаща фаза, характерна за дадения състав (фиг 4 (г)).

2. Тънки слоеве от системата As-Se-Ag

2.1. Получаване на тънки аморфни слоеве от изследваните обемни образци

От изследваните обемните образци от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$, и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ и 25 мол. %) бяха получени тънки слоеве с помощта на вакуумно-термично изпарение и импулсно лазерно отлагане.

Вакуумно-термичното изпарение на тънките слоеве от изследваните системи бе осъществено с помощта на вакуумна инсталация „В 30.2 Hochvakuum”, при следните условия: разстояние между изпарителя и подложките - 0.12 m; температура на подложките - 300 K; вакуум - 10^{-5} Torr, температура на изпарение между 1200 и 1300 K. С цел получаване на равномерност на състава на слоя по дълбочина, както и с цел възпрепятстване преминаването на нестопени частици от труднотопимите компоненти (в случая сребърния селенид) в парната фаза, бе използван изпарител, изработен от танталово фолио с дебелина 1 mm, покрит с волфрамова мрежа, изработена от навита нагъсто волфрамова жица.

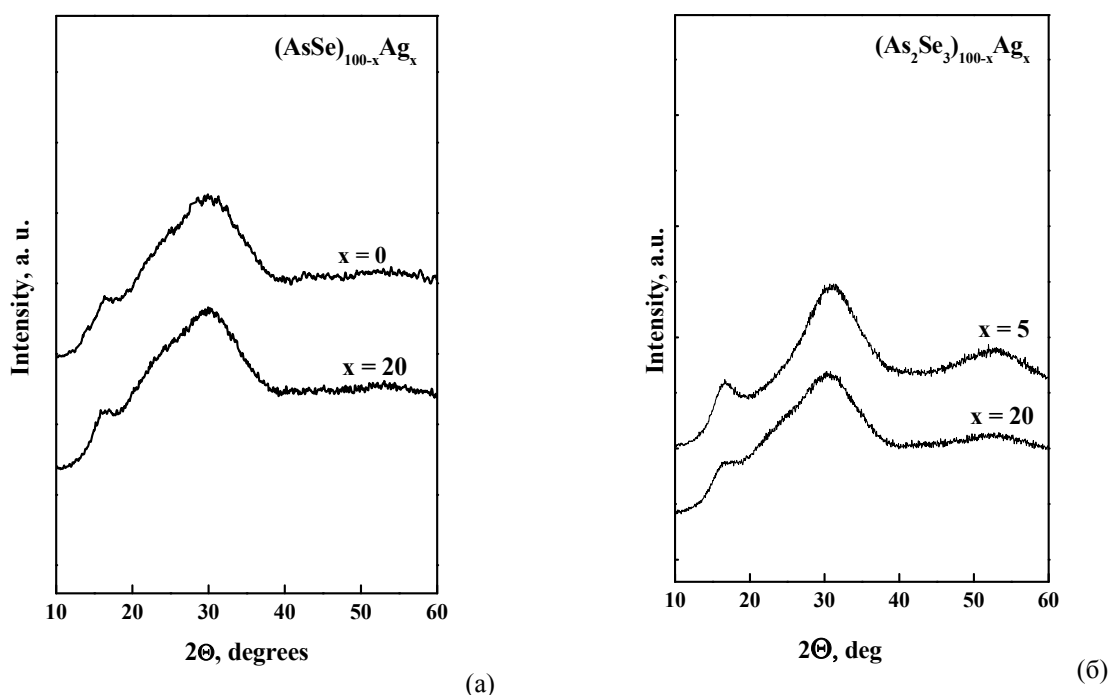
Импулсното лазерно отлагане на тънките слоеве бе осъществено използвайки UV KrF* импулсен лазер ($\lambda = 248$ nm, $\tau = 25$ ns). Експериментът бе проведен при стайна температура във вакуум 10^{-4} Pa, както и в аргонова атмосфера при налягане 5 Pa. Видът на материала на използваните подложки и техните размери бяха избирани в зависимост от проведените анализи и изследвания на тънките слоеве.

2.2. Анализ на тънките слоеве от системата As-Se-Ag

2.2.1. Рентгенова дифракция

За изследване на структурата на слоевете от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, $x = 5, 10, 15$ и 20 молни %, и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, $x = 0, 5, 10, 15, 20$ и 25 мол. % бяха отложени филми върху стъклени подложки с площ $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$. Рентгенографският анализ бе осъществен с помощта на рентгенов дифрактометър “APD-15 2139 Phillips” с геометрия θ - 2θ Bragg-Brentano, използващ CuK_α с Ni филтър като източник на рентгеново лъчение и графитен монохроматор за отразените лъчи. Изходните рентгенограми бяха получени при стайна температура, при постоянна скорост на сканиране и ъгъл на отражение θ в интервала $5 \div 75^\circ$, със стъпка $0,2^\circ$.

Рентгенограмите на изследваните образци от двете изследвани системи $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ на фиг. 16 (а) и 16 (б) показват аморфно хало, характерно за некристалните системи, което ни позволява да обобщим, че тънките слоеве от двете изследвани сечения на системата As-Se-Ag са рентгенографски аморфни.

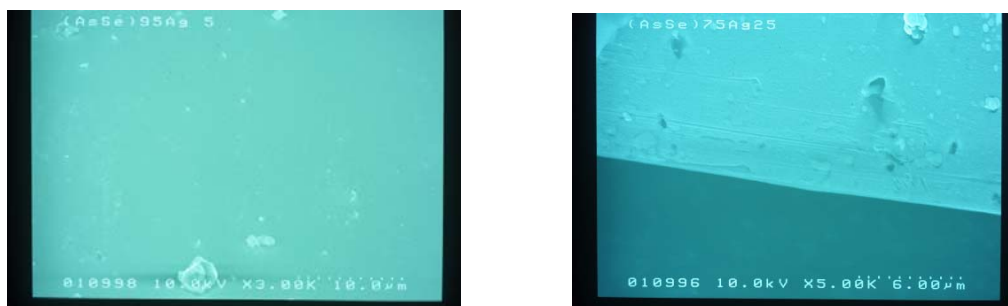


Фиг. 16. Рентгенограми на тънки слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ (а) и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ (б) при 0 и 20 мол.ч.% Ag.

2.2.2. Сканираща електронна микроскопия

За изследване на морфологията и структурата на отложените тънки халкогенидни слоеве беше използван метода на сканираща електронна микроскопия.

Типични СЕМ снимки на някои образци от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ са представени на фиг. 17, в изглед отгоре и фиг. 18, в разрез напречно на слоя. От изгледа отгоре (фиг. 17) наблюдаваме относително хомогенна и гладка аморфна фаза. При образца, съдържащ 25 мол.% Ag се забелязват незначителни дефекти, които вероятно се дължат на попадане на по-едри частици от изпарявания материал върху повърхността на слоя. Изгледа на срез напречно на слоя (фиг. 18) показва, че слоевете притежават аморфна компактна структура в дълбочина. Липсата на включения и кухини в дълбочина на слоевете, както и на границата подложка/слой е показател за покрития с добро качество и адхезия.



Фиг. 17. Снимки от CEM на слоеве със състав $(\text{AsSe})_{95}\text{Ag}_5$ и $(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$, изглед отгоре.



Фиг. 18. Снимки от CEM на слоеве със състав $(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$ в разрез напречно на слоя.

2.2.3. Определяне дебелината на тънките слоеве по интерферометричен метод

Дебелината на тънките слоеве, получени чрез вакуумно термично изпарение бе определена с помощта на интерферометричен метод, основаващ се на интерференцията на отразените лъчи от повърхността на слоя и от границата слой/подложка [29]. По създадената интерференчна картина се съди за дебелината на отложения слой.

Интерферометричният метод бе използван само за определяне дебелината на слоевете, получени чрез вакуумно-термично изпарение, тъй като при тях конструкцията на държателя на подложките позволява да бъде запазен непокрит участък от подложката и по този начин да се формира стъпало в слоя.

Дебелината на тънките слоеве бе определена с помощта на интерферометър Zygo New View 5000 Weißlichtinterferometer. В табл. 4 са представени дебелините на тънките слоеве $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ ($x = 0 - 25 \text{ mol } \%$), определени на база на броя на интерференчните пръстени, възникващи в резултат на разликата в оптичните пътища на лъчите, отразяващи се от повърхността на слоя и подложката.

Табл. 4. Дебелина на тънките слоеве, определена интерферометрично.

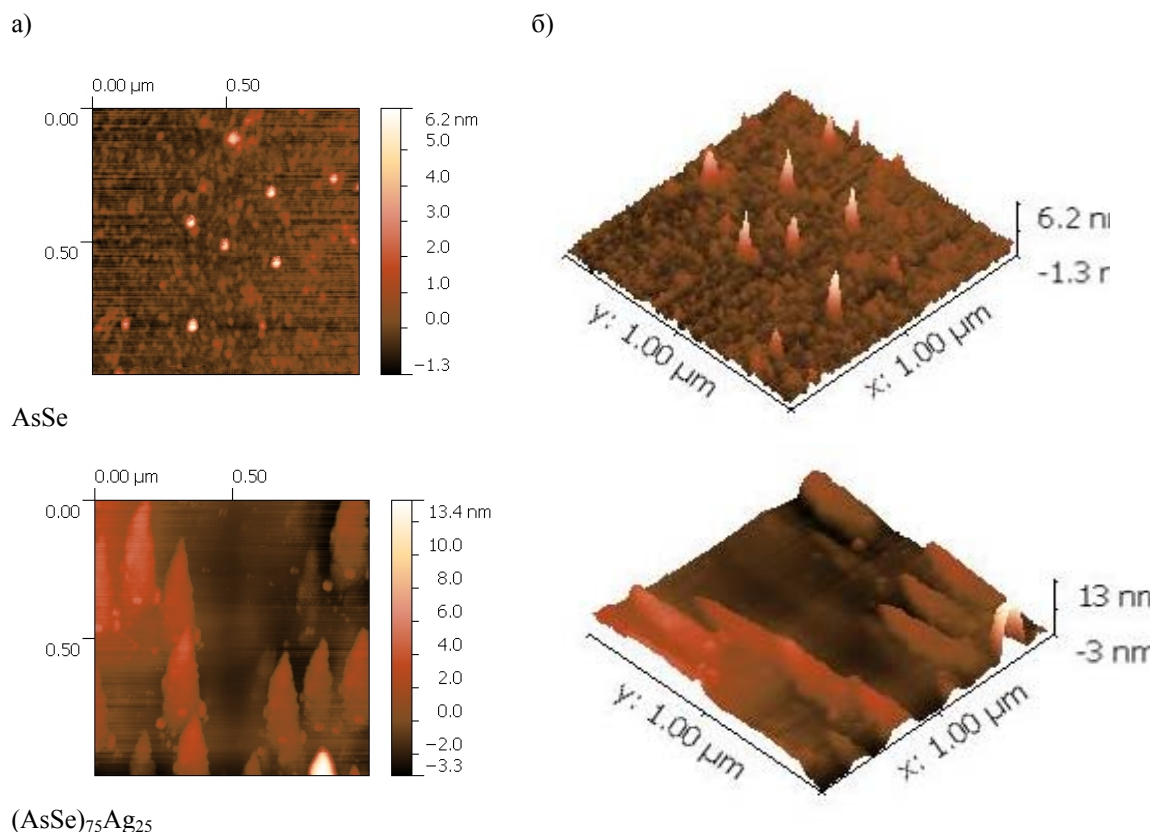
Състав	Дебелина на слоя nm
AsSe	826
$(\text{AsSe})_{95}\text{Ag}_5$	765
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	740
$(\text{AsSe})_{85}\text{Ag}_{15}$	788
$(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$	680
$(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$	723

Резултатите от измерването показват, че тънките слоеве са относително близки по дебелина и отговарят на изискванията по отношение на това дали тя е подходяща за оптични измервания.

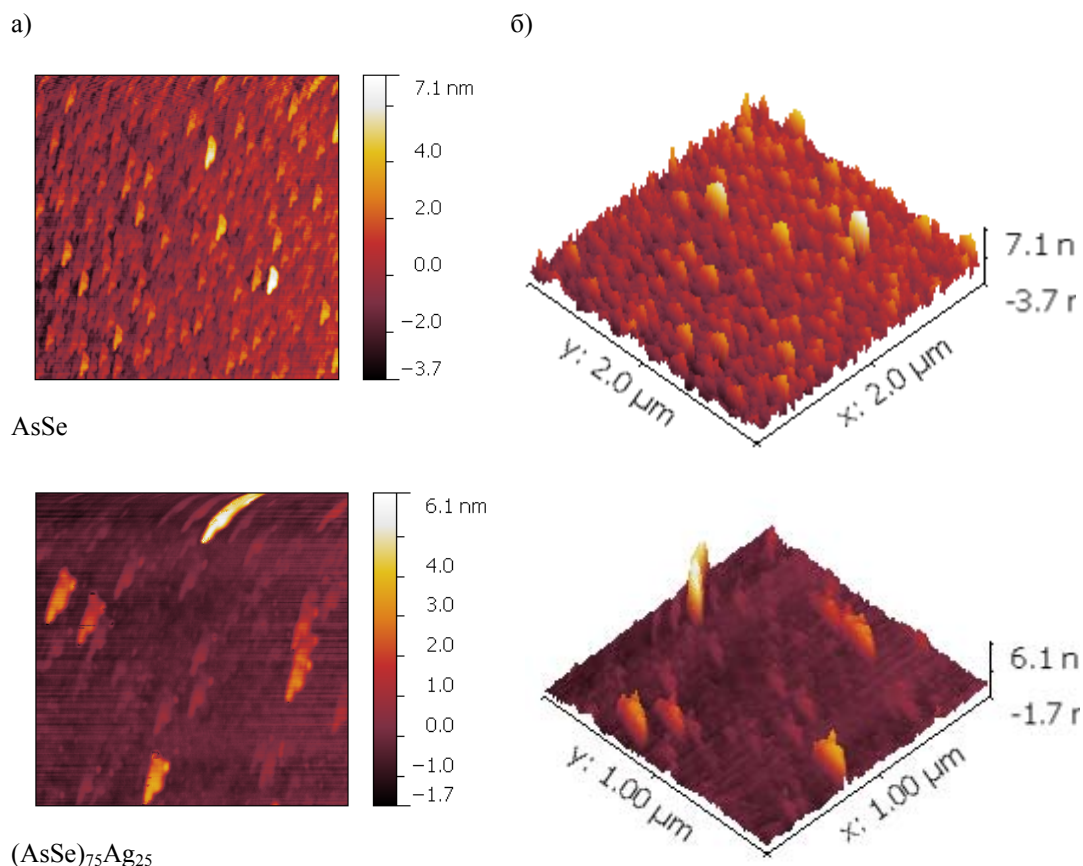
2.2.4. Атомна силова микроскопия

Повърхностна топология и грапавост на тънките слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ бе изследвана с помощта на атомна силова микроскопия (ACM), използвайки атомен силов микроскоп AFM CP-II (Atomic Force Microscopy with Contact- and Non-Contact-Modes). За целта тънките слоеве бяха отложени върху подложки от монокристален Si с площ 1.10^{-4} m^2 . Измерването беше осъществено в режим на привличане (неконтактен). За обработка на резултатите от анализа бе използвана програмата Gwyddion.

На фиг. 19 а) и б) и фиг. 20 а) и б) са представени двуизмерни и триизмерни ACM снимки на повърхността на част изследваните вакуумно-термично и импулсно отложени слоеве със състав AsSe и $(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$. Слоевите от чист AsSe се характеризират с относително еднородна повърхност, а при тези с максимално съдържание на сребро еднородността до известна степен се нарушава. Промяната в дебелината по площта на образца спрямо спрямо интерферометрично измерената дебелина не надвишава 10 %, което ни дава основание да смятаме че слоевете притежават сравнително висока степен на гладкост.



Фиг. 19. ACM снимки на вакуумно-термично отложени слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$: а) двуизмерен изглед; б) триизмерен изглед.



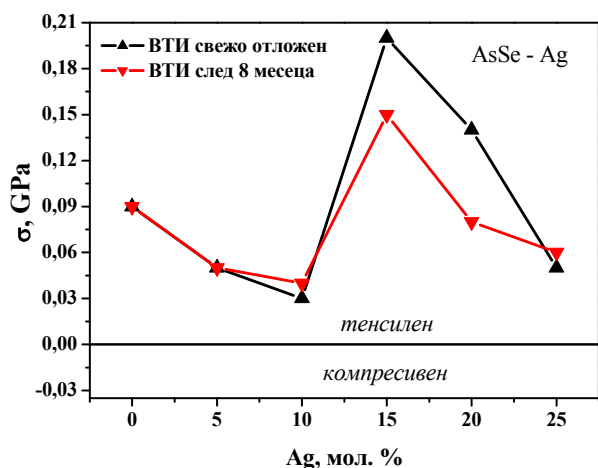
Фиг. 20. АСМ снимки на импулсно отложени слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$:
а) двуизмерен изглед; б) триизмерен изглед.

2.2.5. Изследване на механичните напрежения в тънките слоеве

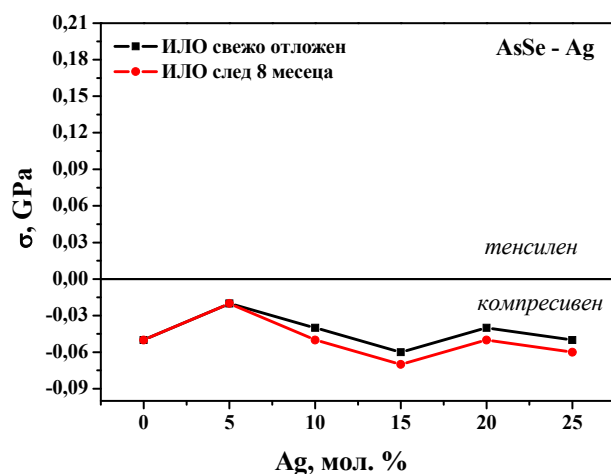
Слоеве, предназначени за приложение в областта на оптиката, трябва да имат добра хомогенност, равномерна дебелина и минимални механични напрежения, т.е., трябва да бъдат освободени от стрес, за да се избегне свиване на структурата “тънък слой–подложка”.

Механичните напрежения на тънките слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ бяха определени чрез метода на огъване на силициеви микроконзоли (кантилеври), върху които бяха отложени тънките слоеве. Извиването на микроконзолите беше определено от изменението на дълбочината на фокуса на оптичен микроскоп при фокусиране върху кантилевър, покрит със слой и фокусиране върху рамката на микроконзолната (кантилевърната) структура.

Механичните напрежения бяха изчислени по формулата на Стоуни [30]. Зависимостите на механичните напрежения от състава на тънките слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, получени чрез вакуумно-термично изпарение (ВТИ) и импулсно лазерно отлагане (ИЛО), са представени на фиг.21 (а,б) и 22 (а,б).

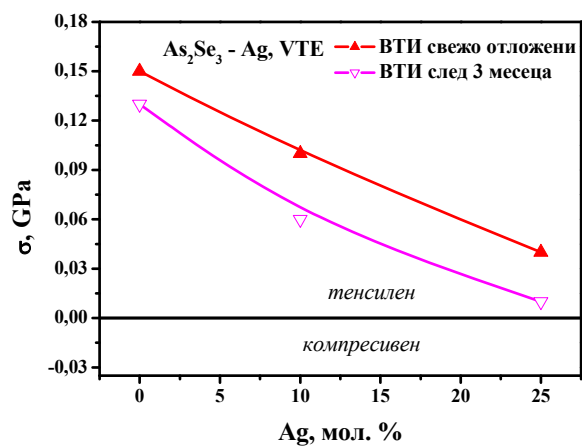


(a)

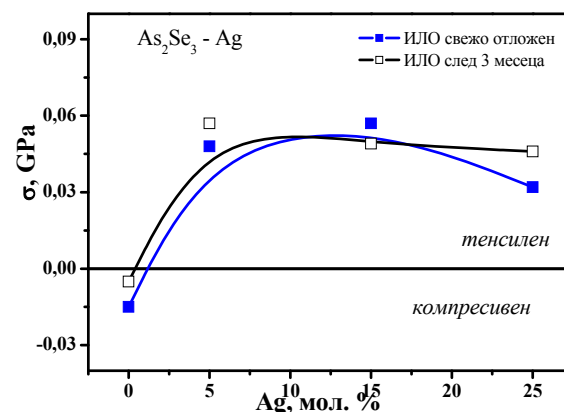


(б)

Фиг. 21. Зависимост на механичните напрежения от състава на тънките слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, получени чрез вакуумно-термично изпарение (а) и импулсно лазерно отлагане (б).



(a)



(б)

Фиг. 22. Зависимост на механичните напрежения от състава на тънките слоеве от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, получени чрез вакуумно-термично изпарение (а) и импулсно лазерно отлагане (б).

Резултатите, получени за вакуумно-термично отложените слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ показват, че механичните напрежения са със знак "+", т.е. слоевете са подложени на тензилен стрес (механични напрежения на опън) (фиг. 21 а). Добавянето на сребро до 10 мол. % води до минимално изменение на стреса в посока на неговото намаляване, а когато концентрацията на сребро достигне 15 мол.%, стреса нараства забележимо. Този резултат е в съответствие с резултатите от Рамановата спектроскопия на обемните образци от същата система, показващи, че добавянето на сребро до 15 мол. % не е свързано със съществена промяна на структурата, тъй като не се наблюдава забележима промяна във вида на Рамановия спектър. При концентрация на сребро над 15 мол.%, в спектъра се наблюдава намаляване интензитета на ивицата на $\text{AsSe}_{3/2}$ пирамидалните структурни единици (223 cm^{-1}), което е индикация за начало на структурни промени в стъклообразната матрица. Предполага се, че над тази концентрация на сребро, вероятно започва формирането на нови структурни единици с участието на сребро. Нарастването на дялът на тези нови структурни фрагменти е

свързано с уплътняване на структурата, което предизвиква намаляване на механичните напрежения (стреса) в тънките слоеве.

Слоеве $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, получени чрез импулсно лазерно отлагане показват незначителен компресивен стрес (механични напрежения на свиване) с максимално отклонение при 15 мол.% сребро, като тенденцията е аналогична на тази при вакуумно-термично отложените слоеве, но с различен знак (фиг. 21 б).

Вакуумно-термично отложените слоеве от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ са подложени на тензилен стрес (механични напрежения на опън), който намалява след добавяне на сребро в стъклообразната матрица (фиг. 22 а). Слоеве от същото сечение, получени чрез импулсно лазерно отлагане първоначално проявяват незначителен компресивен стрес, който сменя знака си и преминава в тензилен след добавяне на 5 мол.% Ag (фиг. 22 б). Тази промяна вероятно се дължи на нарушаване на плътната структура на материала и формиране на микропразнини след внасянето на сребро в системата.

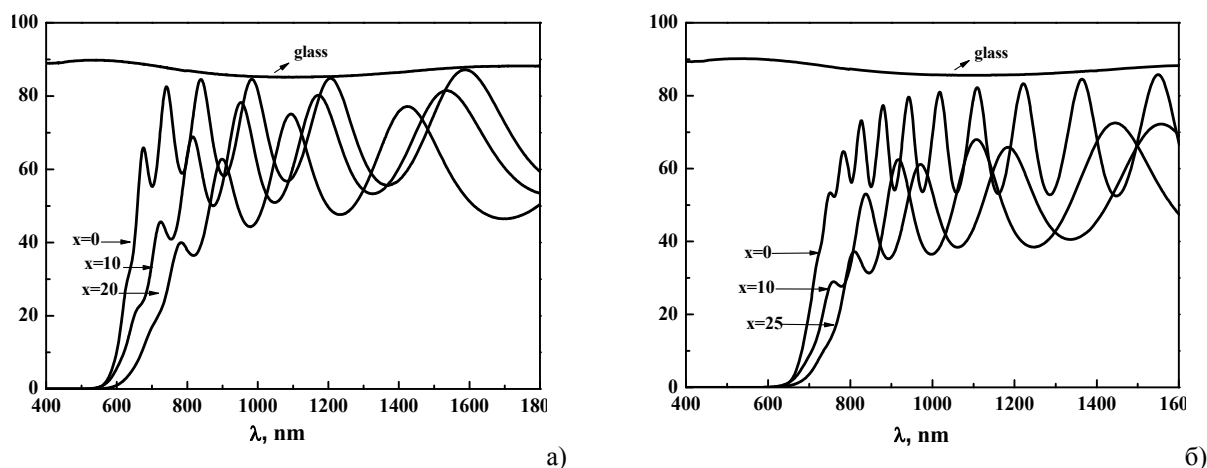
Получените резултати демонстрират, че тънките слоеве и от двете изследвани сечения на системата As-Se-Ag, получени чрез импулсно лазерно отлагане, показват пониски механични напрежения в сравнение с тези при вакуумно-термично изпарените слоеве. Това вероятно е следствие разликата в механизмите на отлагане на слоеве по двата метода. При метода на импулсно лазерно отлагане, в плазменият факел (и особено в неговата периферия) се формират различни видове кондензати - макромолекули, кълстери, обикновено придобиващи ел. заряд, тъй като се формират в частично йонизирана плазма. Благодарение на процесите на кондензация, тези кълстери формират фрактални структури (неправилни, периодически повтарящи се структури) на повърхността на подложката. Като резултат, даденият слой представлява смес от фрагменти, наночастици и аморфни полимерни вериги, които поради високата температура и кинетична енергия на частиците, претърпяват ефект на "самоотгряване". По този начин броят на дефектите и/или празнини в слоевете, формирани в резултат на разликата в коефициентите на термично разширение слой – подложка намалява. Това непосредствено оказва влияние върху компактността им, респективно върху механичните им напрежения, като ги прави по-малки.

Механичните напрежения на изследваните слоеве бяха измерени повторно след определен период от време. Получените резултати показват намаляване на стреса с времето (релаксация) при вакуумно-термично отложените слоеве и запазване на същата тенденция на зависимостта от състава. При слоевете, получени чрез импулсно лазерно отлагане релаксация на стреса не се регистрира.

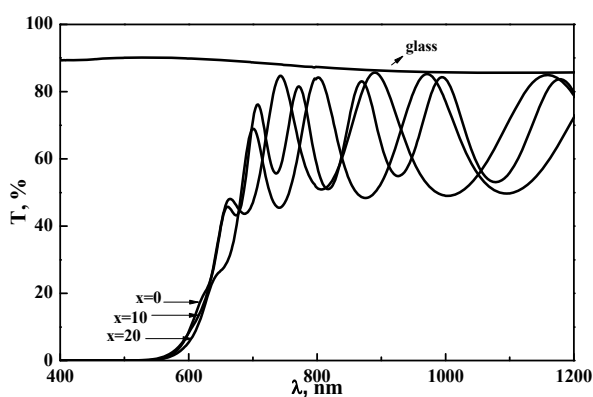
2.2.6. Изследване на оптичните свойства на тънките халкогенидни слоеве

2.2.6.1. Спектри на пропускане

Спектрите на пропускане на $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ слоевете, отложени върху стъклени подложки чрез вакуумно-термично изпарение и импулсно лазерно отлагане, бяха снети с помощта на двуканален UV/VIS/NIR спектрофотометър JASCO V-670, в интервала от дължини на вълните от 400 до 2500 nm.



Фиг. 23. Спектри на пропускане на тънки слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, отложени чрез вакуумно-термично изпарение (а) и импулсно лазерно отлагане (б).



Фиг. 24. Спектри на пропускане на тънки слоеве от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, отложени чрез вакуумно-термично изпарение.

Абсорбционният ръб на тънките слоеве и за двете изследвани сечения от системата As-Se-Ag се намира във видимата област на спектъра, в диапазона 550 – 750 nm и позицията му зависи от съдържанието на сребро в стъклата. Добавянето на Ag към халкогенидната матрица води до отместване на абсорбционния ръб към дълговълновата област на спектъра, наблюдавано и при двете системи. Тази зависимост вероятно се дължи на промяна в електронната структура на материала в резултат на формиране на допълнителни дефектни състояния, локализирани в забранената зона. Отместването на абсорбционния ръб е доста по-забележимо при слоевете от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, които поради излишъкът от арсен, притежават по-дефектна структура в сравнение със слоевете, получени от стехиометричния As_2Se_3 . Получените резултати са в съответствие с резултатите от изследванията на сходни халкогенидни системи след внасяне на трети компонент в състава им [31].

2.2.6.2. Показател на пречупване

Показателят на пречупване на тънките слоеве бе изчислен от спектрите на пропускане, чрез метода на Swanepoel [32]. При този метод, изхождайки от данните от интерференчните минимума и максимуми в спектрите на пропускане, се изчисляват

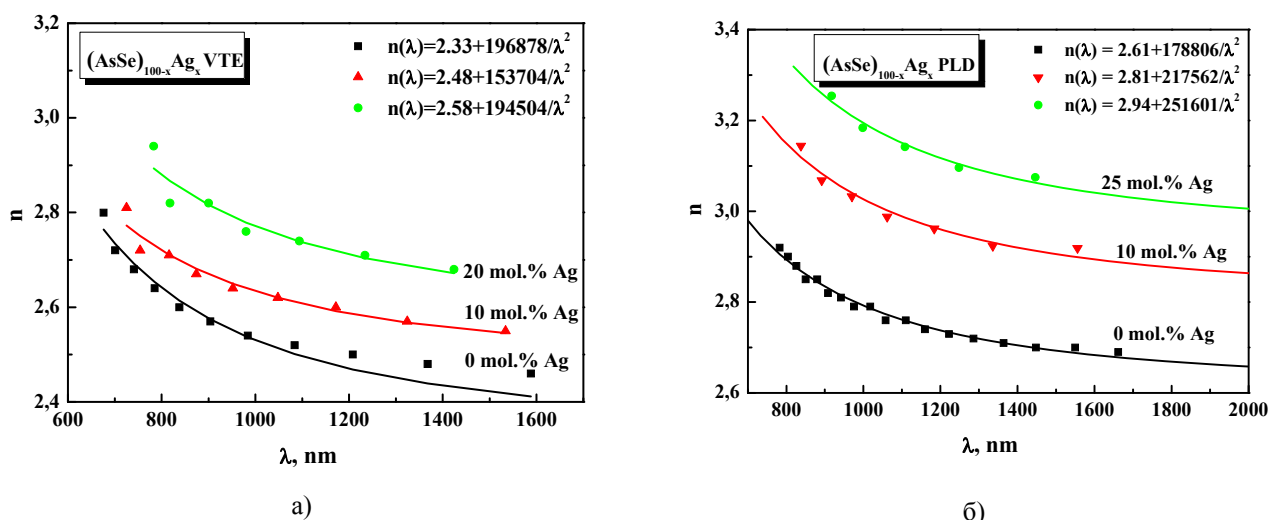
реалната и имагинерната част на комплексният показател на пречупване на тънките слоеве и тяхната дебелина.

Дисперсията на показателя на пречупване на тънките слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ бе определена с помощта на компютърна програма, написана в среда MAPLE, съгласно алгоритъма, описан в [32].

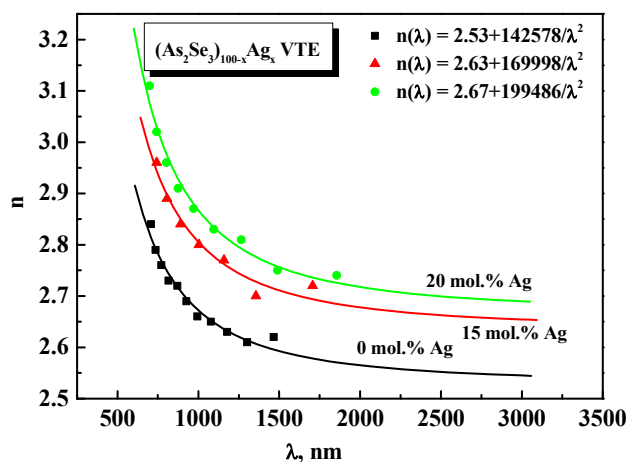
Спектралната зависимост на показателя на пречупване $n = f(\lambda)$ във видимия и близкият ИЧ диапазон бе описана с уравнението на Cauchy, което позволява да бъдат определени стойностите на n при всяко λ .

$$n(\lambda) = a + b/\lambda^2 \quad (7)$$

Стандартната процедура на Swanepoel бе използвана за изчисляване на n само на слоевете, несъдържащи сребро (AsSe и As_2Se_3), получени чрез ВТИ. За всички останали слоеве, пресмятането на показателя на пречупване беше осъществено чрез модифицираната процедура на Swanepoel, за неравномерни по дебелина слоеве [33]. Спектралните зависимости на показателя на пречупване на тънки слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, са представени на фиг. 25 и 26.



Фиг. 25. Спектрална зависимост на показателя на пречупване на тънки слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, отложени чрез вакуумно-термично изпарение (а) и импулсно лазерно отлагане (б).



Фиг. 26. Спектрална зависимост на показателя на пречупване на тънки слоеве от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, отложени чрез вакуумно-термично изпарение.

В табл. 5 са посочени стойностите на показателя на пречупване на слоевете от двете системи при дължина на вълната 1550 μm , тъй използваната светлина в телекомуникационните системи обикновено е с дължина на вълната от близката инфрачервена област на спектъра.

Табл. 5. Показател на пречупване на изследваните слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ при $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$.

Състав	Метод на получаване	Показател на пречупване n при $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$	Дебелина
AsSe	ВТИ	2.41	920
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	ВТИ	2.54	850
$(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$	ВТИ	2.66	798
AsSe	ИЛО	2.68	1790
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	ИЛО	2.90	800
$(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$	ИЛО	3.04	660
As_2Se_3	ВТИ	2.59	1120
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}\text{Ag}_{15}$	ВТИ	2.7	627
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$	ВТИ	2.75	676

Получените резултати от спектралната зависимост на показателя на пречупване показват по-високи стойности на n при слоевете от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, получени чрез импулсно лазерно отлагане. Това вероятно се дължи на разликата в механизма на отлагане при двата метода, обуславяща и разлика в структурата и наличието на дефекти, влияещи върху оптичните свойства на тънките слоеве. Резултатите са в съответствие с изследванията на Nemec et al. [34], показващи по-високи стойности на показателя на пречупване при слоеве As_2Se_3 , получени с импулсно лазерно отлагане, в сравнение с вакуумно-термично отложените. Това поведение според тях се дължи на уплътняване на структура на слоевете, получени чрез ИЛО, поради по-високата кинетична енергия на потока от частици, движещи се към подложката. Промяната в стойностите на показателя на пречупване след добавяне на сребро в слоевете може да бъде обяснено с промяната на поляризуемостта на частиците, изграждащи материала. Имайки предвид връзката на показателя на пречупване на веществото (n) с електронната поляризуемост на изграждащите го частици (α), ние предполагаме, че наблюдаваното нарастване на показателя на пречупване след внасяне на сребро в тънките слоеве се дължи на по-високата поляризуемост на сребърните атоми, поради по-големият им атомен радиус (160 pm) в сравнение със селеновите (115 pm).

Спектралната зависимост на показателя на пречупване (n) беше анализирана и от гледна точка на модела на Wemple–DiDomenico (WDD) [35], който се основава на формулата на единичният осцилатор:

$$n^2(E) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (E)^2} \quad (8)$$

където E_0 е енергията на осцилатора а E_d е силата на осцилатора. От зависимостта на $(n^2-1)^{-1}$ от E^2 , след линеаризация, могат да се определят параметрите E_0 и E_d . E_0 се определя от наклона, който е $(E_0 E_d)^{-1}$, а E_d – от отреза върху ординатната ос, представляващ E_0/E_d .

Получените резултати за E_0 и E_d , изчислени от спектралните зависимости на фиг. 25 и фиг. 26, са представени в таблица 6.

Табл. 6. Стойности на енергията на осцилатора (E_0) и силата на осцилатора (E_d) на образци от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, отложени методите на ВТИ и ИЛО.

Състав	Метод на получаване	E_0 , eV	E_d , eV
AsSe	ВТИ	3.46	16.53
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	ВТИ	3.40	19.10
$(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$	ВТИ	3.37	19.42
AsSe	ИЛО	3.47	20.50
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	ИЛО	3.31	23.19
$(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$	ИЛО	3.16	24.61
As_2Se_3	ВТИ	3,82	20,934
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}\text{Ag}_{15}$	ВТИ	3,59	21,618
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$	ВТИ	3,42	21,354

Силата на осцилатора E_d служи като мярка за силата на преходите между отделните връзки и се подчинява на емпиричното отношение [35, 36]:

$$E_d = \beta N_c Z_a N_e \text{ (eV)} \quad (9)$$

където N_c е координационното число на катионните най-близки съседи на аниона, Z_a е химическата валентност на аниона, N_e е ефективният брой на валентни електрони за анион, а β константа, която според Wemple [36] за ковалентни кристални и аморфни материали има стойност $\beta = 0.37 \pm 0.04$ eV.

От формула (9) може да се предположи, че промяната на E_d най-вероятно се дължи на промяна на N_c (координационното число на катионните най-близки съседи на аниона). Резултатите в таблицата потвърждават направеното предположение, че E_d се променя право пропорционално на средното координационно число на катиона и са в унисон с изследванията на T. I. Kosa at al. [37] и Márquez at al. [38] за влиянието на добавките от метален компонент в арсен съдържащи халкогениди. Според Márquez at al. нарастването на E_d в тънки слоеве от системата $\text{Cu}_x\text{As}_{50}\text{Se}_{50-x}$ се дължи на нарастване на координацията на Cu-катиони.

Определеното от нас нарастване на параметъра E_d в двете системи е доказателство, че промяната в показателя на пречупване след внасянето на метален компонент се дължи на промяната в локалната структура на материала (промяна в координационното число на катиона N_c).

С помощта на метода на Swanepoel бе определена и дебелината на тънките слоеве, използвайки подхода, описан в литератури. Получените по този метод стойности за дебелините, представени в табл. 5, се различават от дебелините, определени интерферометрично. При слоевете, отложени с импулсно лазерно отлагане се забелязва намаляване на дебелината с повишаване концентрацията на сребро, което би могло да бъде обяснено с отразяване на частиците от подложката, поради тяхната висока кинетична енергия.

2.2.6.3. Коефициент на поглъщане и оптична ширина на забранената зона

Коефициентът на поглъщане (α) на хомогенен по състав и равномерен по дебелина слой, може да бъде изчислен чрез формулата:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left[\frac{\ln(1-R)^2}{T} \right] \quad (10)$$

където α е коефициентът на поглъщане, d - дебелината на тънкия слой, R – коефициентът на отражение (по интензитет) и T е коефициентът на пропускане (по интензитет), с точност $\pm 5\%$.

В областта на дълбоко поглъщане ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), според Таус, оптичното поглъщане се с уравнението

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g^{\text{opt}})^m}{h\nu} \quad (11)$$

където A – константа; $h\nu$ - енергия на фотона; E_g^{opt} - оптичната ширина на забранената зона; m е степенен показател със стойност $1/2$, $3/2$, 2 и 3 , в зависимост от природата на електронните преходи и от плътността и енергията на локализираните състояния. По литературни данни за почти всички аморфни халкогениди са характерни непреки електронни преходи, поради това се приема, че $m = 2$.

Коефициентът на поглъщане на изследваните слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ бе определен в областта на дълбоко поглъщане ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$), използвайки данни за пропускането на слоевете по формула 10.

За определяне на оптичната ширина на забранената зона бе приложена описаната процедурата на Таус [39]. Оптичната широчина на забранената зона (E_g^{opt}) беше определена чрез екстраполация на линейния участък на зависимостта $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ при $\alpha=0$.

Получените стойности за оптичната ширина на забранената зона (E_g), определена по метода на Таус са представени в табл. 7.

Табл. 7. Стойности за оптичната ширина на забранената зона, определена чрез процедурата на Таус на тънки слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$, отложени методите на ВТИ и ИЛО.

Състав	Метод на получаване	Оптичната ширина на забранената зона (E_g), eV
AsSe	ВТИ	1.69
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	ВТИ	1.60
$(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$	ВТИ	1.39
AsSe	ИЛО	1.53
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$	ИЛО	1.36
$(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$	ИЛО	1.26
As_2Se_3	ВТИ	1.79
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{85}\text{Ag}_{15}$	ВТИ	1.74
$(\text{As}_2\text{Se}_3)_{80}\text{Ag}_{20}$	ВТИ	1.72

Оптичната ширина на забранената зона на тънките слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ намалява с увеличаване на съдържанието на сребро в тях. Наблюдаваната тенденция се дължи на настъпващата промяна в структурата на слоевете след добавянето на сребро. Според данни от изследванията на Нѐмес и сътр. [40], добавянето на сребро към стъклообразната матрица As-Se води до намаляване броят на основните структурни единици (AsSe_3 пирамиди) и образуването на Ag_3AsSe_3 структурни единици. То е съпроводено със заместването на част от връзките As-Se с връзки Ag-Se и образуване на ненаситени връзки Se-Se, формиращи локализирани дефектни състояния в забранената зона. Следователно, появата на нови структурни фрагменти в изследваните системи е причина за увеличаване на степента на безпорядък и дефектността в структурата на материала.

Намаляването на оптичната ширина на забранената зона може да бъде обяснено, базирайки се на модела на Mott и Davis [41], описващ връзката между степента на

безпорядък, дефектността в структурата и ширината на локализираните състояния в забранената зона. Ненаситените връзки обуславят появата на дефекти в материала, формиращи локализирани състояния в забранената зона. Както бе споменато по-горе, внасянето на сребро в материала води до увеличаване на дефектността, поради образуването на нови сребро съдържащи структурни единици и формирането на ненаситени Se-Se връзки. Това е причина за нарастване на плътността на локализираните състояния, респективно намаляване на оптичната ширина на забранената зона на материала.

Представените в табл. 7 резултати показват по-ниски стойности на E_g при слоевете, отложени чрез импулсно лазерно отлагане в сравнение с вакуумно-термично отложените. По-ниските стойности на E_g при ИЛО слоевете са резултат от разликата в механизма на отлагане при двата метода, обуславяща и разлика в структурата и наличието на дефекти. Тази разлика се обуславя от различната енергия на частиците, отлагащи се върху подложката. Енергията на частиците при ИЛО е много по-висока, което ги прави много по-реактивоспособни. В процеса на отлагане се образуват разнообразни структурни единици (As_2Se_2 , As_3Se и др.), както и структурни фрагменти с по-висока координация [40]. Заради високата температура и енергия на частиците, структурата на ИЛО слоевете се доближава до модела за неподредената аморфна мрежа, което обуславя по-малката оптична ширина на забранената зона при ИЛО слоевете в сравнение с вакуумно-термично отложените.

2.2.7. Изследване на фотоиндуцирани изменения в оптичните свойства на тънките аморфни слоеве

Осъществените до тук изследвания на тънките слоеве от системите $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ и $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$, получени чрез вакуумно-термично изпарение показват, че слоевете притежават хомогенна и гладка повърхност, минимални остатъчни напрежения, висока прозрачност във видимата и близката инфрачервена област на спектъра и висок показател на пречупване. Резултатите ни дават основание за потенциално приложение на получените слоеве като материал за планарни оптични вълноводи, които са основен елемент от оптични сензори, работещи на принципа на затихващата вълна [42]. За оценка на тези възможности за приложение бяха изследвани фотоиндуцираните изменения в показателите на пречупване след облъчване с видима светлина.

Изследването на фотоиндуцираните изменения в оптичните свойства на тънки ВТИ слоеве включва няколко етапа:

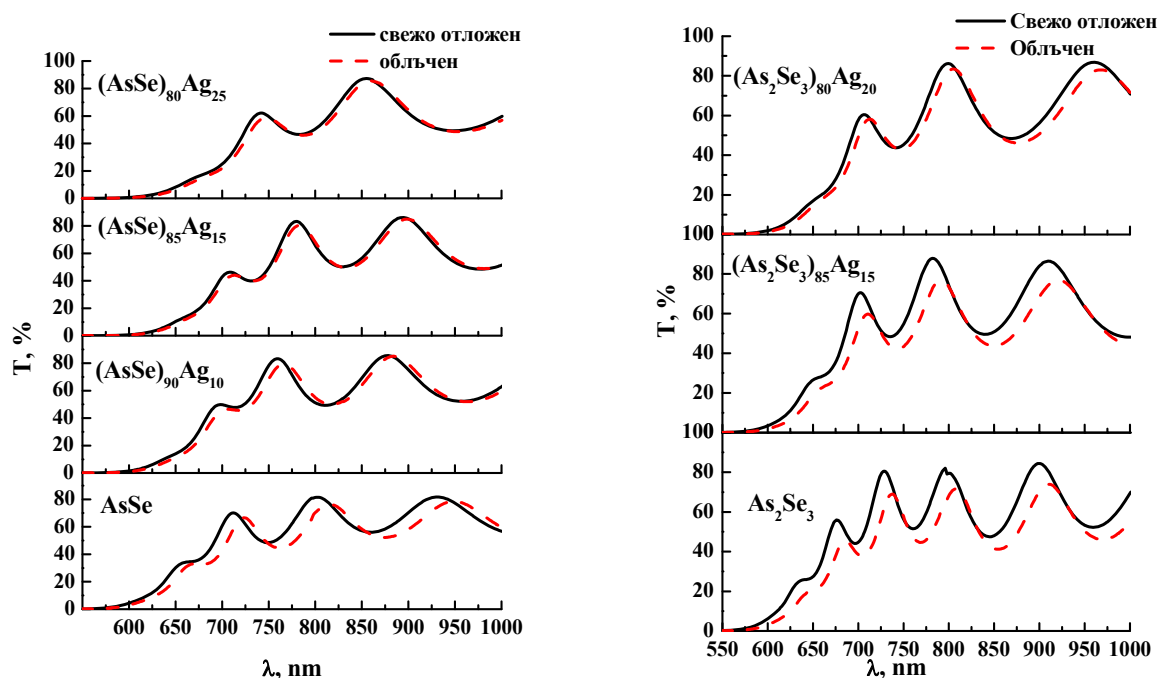
- Снемане на спектрите на пропускане на свежоотложени върху стъкло слоеве, както и спектърът на пропускане на подложката;
- облъчване с He-Ne лазер с дължина на вълната във видимия диапазон;
- повторно снемане на спектрите на пропускане с цел детектиране на възникнали фотоиндуцирани изменения в оптичните свойства на слоевете.

2.2.7.1. Спектри на пропускане на тънки слоеве от системата As-Se-Ag преди и след облъчване

Спектрите на пропускане на свежоотложени тънки слоеве бяха снети при стайна температура с помощта на спектрофотометър модел Cary 5E Australia, UV/VIS/NIR в спектралната област $400 \div 2500 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

След снемане на спектрите, образците бяха облъчени с He-Ne лазер с дължина на вълната 632,8 nm, интензитет 1.2 mW/cm^2 , време на облъчване - 60 min, разстояние от източника до образца - 0,25 m.

Спектрите на пропускане на вакуумно-термично отложените тънки слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ преди и след облъчване, представени на фиг. 27 регистрират фотоиндуцирано отместване на абсорбционния ръб в посока към по-големите дължини на вълните – т.нар. *фотопотъмняване*.



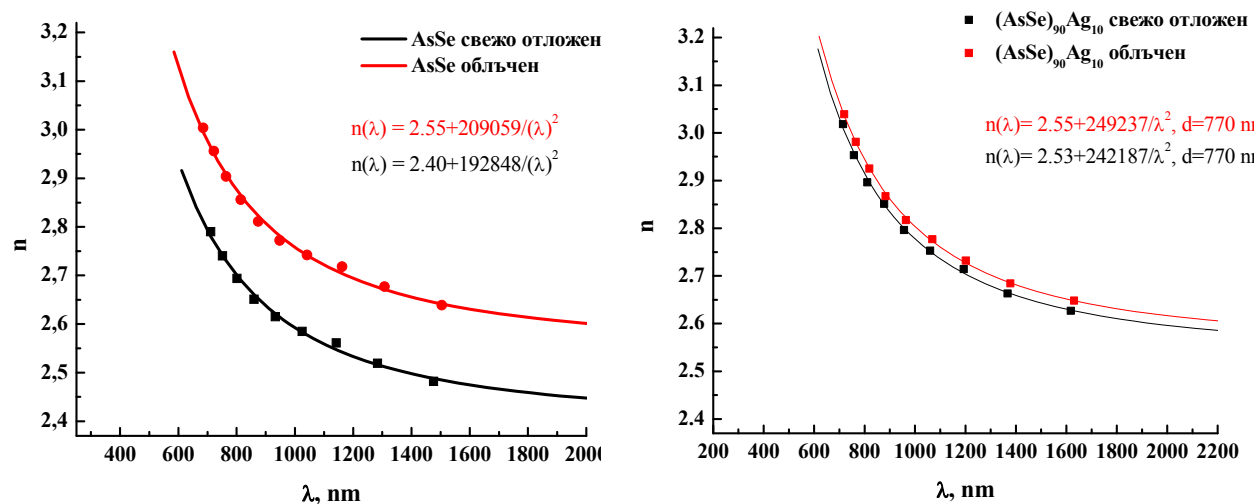
Фиг. 27. Спектри на пропускане на вакуумно-термично отложени слоеве от системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ преди и след облъчване.

По-забележима промяна в отместването на абсорбционния ръб се регистрира при слоевете, несъдържащи сребро, и по-специално As_2Se_3 . Сравнявайки фотоиндуцираното отместване на абсорбционния ръб при двете системи (фиг.27), се вижда, че то е по-голямо при слоевете от системата $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$.

И при двата разреза, внасянето на сребро води до подтискане на фотопотъмняването. Същата тенденция е наблюдавана от Liu et al [43], изследващи фотоиндуцирани изменения в системата $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Cu}$. Според тях внасянето на Cu в халкогенидната матрица води до създаване на електронни състояния метал – халкоген над тавана на валентната зона, което е вероятната причина за подтискане на ефекта на фотопотъмняване. Поради сходните електронни конфигурации на Ag и Cu, ние предполагаме, че внасянето на сребро в системите $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ и $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ има същия ефект. Liu et al. [43] и Yan et al [44] изказват и предположението, че подтискането на ефекта на фотопотъмняване се дължи на промяна в координационното число на халкогенните атоми от 2 на 4. Ogusu et al. [45] също предполагат, че присъствието на метал в стъклообразният As_2Se_3 води до насищане на единични двойки електрони (lone-pair), което променя координацията на Se от двойна на четворна и по този начин намалява гъвкавостта на структурата.

2.2.7.2. Фотоиндуцирано изменение на показателя на пречупване в тънките слоеве

Определянето на спектралната зависимост на показателя на пречупване на тънките слоеве след облъчване им, по метода на Swanepoel, бе осъществено за слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$.



Фиг. 28. Спектрална зависимост на показателя на пречупване на тънки слоеве със състав AsSe и $(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$ преди и след облъчване с He-Ne лазер.

Зависимостта на показателя на пречупване от дължината на вълната $n(\lambda)$ на вакуумно-термично отложени тънки слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$, преди и след облъчване, представена на фиг. 28 показва по-високи стойности на показателя на пречупване при слоевете, съдържащи сребро. Наблюдаваната тенденция е обяснена в т. 2.2.6.2 от експ. част.

Показателят на пречупване на изследваните слоеве нараства в резултат на облъчването, като по-голяма фотоиндуцирана промяна на n се наблюдава в слоя, несъдържащ сребро ($\Delta n = 0.15$ при $\lambda = 1550$ nm), в сравнение със сребро съдържащия слой, при който се регистрира $\Delta n = 0.03$ при $\lambda = 1550$ nm. Предполага се че това се дължи на по-малката склонност към трансформации на локалната атомна конфигурация при слоевете, съдържащи метален компонент (вносянето на Ag намалява гъвкавостта на структурата).

Фотоиндуцираната промяна на показателя на пречупване на изследваните слоеве беше анализирана и от гледна точка на модела на Wemple–Di Domenico [35, 36], описан в т. 2.2.6.2.

Стойностите на енергията на осцилатора (E_0) и силата на осцилатора (E_d) бяха изчислени от спектралните зависимости на фиг. 28, използвайки формула 8 (т. 2.2.6.2). Получените резултати за E_0 и E_d , са представени в табл. 8.

Табл. 8. Стойности на енергията на осцилатора (E_0) и силата на осцилатора (E_d) на свежо отложени и облъчени слоеве AsSe и $(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$, получени чрез вакуумно-термично изпарение.

Състав	E_0 , eV	E_d , eV
AsSe свежо отложен	3.29	16.08
AsSe облъчен	3.22	18.39
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$ свежо отложен	3.13	17.87
$(\text{AsSe})_{90}\text{Ag}_{10}$ облъчен	3.27	19.01

Представените резултати в табл. 8 показват увеличаване на силата на осцилатора E_d в резултат на облъчването. Както е описано в т. 2.2.6.2, промяната на E_d се дължи на промяна на N_C (координационното число на катионните най-близки съседи на аниона). Съгласно Márquez [46], халкогенидите тип As_2Ch_3 (където Ch е халкогенният атом) се състоят от двумерни структурни слоеве, в които координационното число на As е 3. Промяната в координацията в резултат на въздействието на светлината, потвърждаваща се от нарастването на стойността на E_d (табл. 8) е свързана с формирането на връзки между двумерните слоеве в резултат на вандервалсови взаимодействия [46]. Това е доказателство, че фотоиндуцираната промяна в показателя на пречупване на тънките слоеве е свързана с локална промяна в тяхната структурата след облъчване. Измененията в атомната структура водят до промяна на електронната структура на неподредените системи, в резултат на което се променят оптичната ширина на забранената зона (E_g), коефициентът на абсорбция (α) и показателят на пречупване (n).

На базата на осъществените изследвания може да бъде обобщено, че в резултат на облъчването на тънките слоеве е постигнат ефект на фотопотъмняване и фотоиндуцирано нарастване на показателя на пречупване. Добавянето на сребро подтиска фотопотъмняването в системата $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ поради намаляване гъвкавостта на структурата, но в същото време води до нарастване на показателя на пречупване спрямо слоевете, несъдържащи сребро.

Изводи

1. Анализът на структурата и морфологията на синтезираните обемни образци от двете изследвани сечения на системата As-Se-Ag доказва, че те са рентгенографски аморфни, с относително гладка и хомогенна повърхност.
2. Установено е, че основните структурни единици, изграждащи мрежата на синтезираните стъкла са пирамиди $AsSe_{3/2}$, вериги Se-Se и Se- пръстени. При висока концентрация на Ag (>25 мол. %) се формират структурни единици с участието на Ag и Se, в следствие на което пирамидалните структурни единици $AsSe_{3/2}$ се трансформират в As_4Se_4 структурни единици.
3. Резултатите от изследването на физико-химичните свойства на обемните образци показват тяхното плавно изменение при добавяне на трети компонент в системите. Внасянето на Ag води до уплътняване на структурата, увеличаване на компактността и микротвърдостта.
4. Установено е значително нарастване на електричната проводимост на обемните образци от системата $(As_2Se_3)_{100-x}Ag_x$ при добавяне на Ag над 15 мол. %, вероятно дължащо се на промяна в структурата в резултат на формиране на структурни фрагменти с участието на Ag.
5. Анализът на структурата и морфологията на тънките слоеве, получени от обемните образци доказва, че те са аморфни, с относително гладка повърхност и хомогенност в дълбочина.
6. Изяснено е влиянието на металния компонент върху механичните напрежения на получените тънки слоеве и е установено, че стреса се променя след внасянето на Ag. Различните стойности на механичните напрежения на слоевете, отложени с ИЛО и ВТИ, се дължат на разликите в механизмите на отлагане при двата

метода. Тези разлики се обуславят основно от разликите в коефициентите на термично разширение на слой – подложка, които са по-малки при метода на ИЛО.

7. Установено е нарастване на показателя на пречупване след внасяне на сребро в системите AsSe и As_2Se_3 , дължащо се на промяна в локалната структура на материала. Изказана е хипотеза, че това е свързано с промяна в координацията на металния катион в стъклата. Изследвано е също и влиянието на металния компонент върху изменението на оптичната ширината на забранената зона $E_{g\text{opt}}$, като е констатирано нейното намаляване при увеличаване съдържанието на сребро в слоевете.
8. Реализирани са фотоиндуцирани изменения на оптичните константи на тънките слоеве в резултат на облъчването им с видима светлина. Регистриран е ефект на фотопотъмняване, респ. фотоиндуцирано нарастване на показателя на пречупване. Добавянето на сребро в стъклообразната матрица подтиска ефекта на фотопотъмняване в системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ поради намаляване гъвкавостта на аморфната структура.

Научни приноси

1. За първи път е изследвано влиянието на метален компонент (Ag) върху оптичните константи на слоеве от системата $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$.
2. Регистрирани са фотоиндуцирани изменения на показателя на пречупване на тънките слоеве от тази система и е установено, че добавянето на метален компонент води до промяна на фотоиндуцираните ефекти.
3. Получените резултати създават предпоставки за потенциалното приложение на изследваните тънки халкогенидни слоеве от системата $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ като материал за канални вълноводи в оптични сензори, работещи на принципа на затихващата вълна.

Научни публикации и участия в научни форуми

I. Научни публикации.

1. **V. Ilcheva**, P. Petkov, T. Petkova, D. Roussev, “Physico-chemical characterization of nanostructured As-Se-Ag glassy materials”, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Ed.Springer, (2009) 335.
2. **V. Ilcheva**, T. Petkova, P. Petkov, V. Boev, G. Socol, F. Sima, C. Ristoscu, C. N. Mihailescu, I. N. Mihailescu, C. Popov, J. P. Reithmaier, “Spectroscopic study of (AsSe)_{100-x}Ag_x thin films”, Applied Surface Science 255 (24), (2009) 9691-9694.
3. T. Petkova, **V. Ilcheva**, P. Petkov, G. Socol, C. Ristoscu, F. Sima, C. N. Mihailescu, I. N. Mihailescu, C. Popov, V. Boev, J.P. Reithmaier, “Stress study of thin As-Se-Ag films obtained by vacuum thermal evaporation and pulsed laser deposition”, Journal of Optoelectronic and Advanced Materials, 12 (3), (2010) 650-653.

II. Участия в научни форуми.

1. **V. Ilcheva**, P. Petkov, T. Petkova, D. Roussev, “Physico-chemical characterization of nanostructured As-Se-Ag glassy materials”, NATO ASI – Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, Sozopol, Bulgaria, 1-12 June 2008.
2. **V. Ilcheva**, T. Petkova, P. Petkov, V. Boev, G. Socol, F. Sima, C. Ristoscu, C. N. Mihailescu, I. N. Mihailescu, C. Popov, J. P. Reithmaier, “Spectroscopic study of (AsSe)_{100-x}Ag_x thin films”, 6th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, Sapporo, Hokkaido, Japan, 9-12 Sep 2008.
3. T. Petkova, **V. Ilcheva**, P. Petkov, G. Socol, C. Ristoscu, F. Sima, C. N. Mihailescu, I. N. Mihailescu, C. Popov, V. Boev, J.P. Reithmaier, “Stress study of thin As-Se-Ag films obtained by vacuum thermal evaporation and pulsed laser deposition”, E-MRS 2009 Spring Meeting, Strasbourg, France, 8 - 12 June, 2009.
4. **V. Ilcheva**, T. Petkova, P. Petkov, V. Boev, “Optical characterization of As-Se-Ag thin films”, Advanced & Inovations in SOFCs, Katarino, September 13-17, Katarino, 1 (2009) 139.
5. **V. Ilcheva**, T. Petkova, E. Lefterova, P. Petkov and T. Hineva, “Ionic conductivity in silver containing chalcogenide glasses”, Sofia Electrochemical Days, Sofia, Bulgaria, 11 – 13 May, 2010.
6. C.N. Mihailescu, T. Petkova, I.N. Mihailescu, C. Popov, G. Socol, **V. Ilcheva**, C. Ristoscu, “Chalcogenide glass thin films synthesized by pulsed laser deposition for sensing application”, NATO ASI - “Nanotechnological basis of advanced sensors”, 30 May-11 June 2010, Sozopol, Bulgaria.
7. T. Petkova, O. Kostadinova, **V. Ilcheva**, A. Chrissanthopolous, P. Petkov, S. N. Yannopolous, “Structural study of AgI- and Ag- doped As₅₀Se₅₀ bulk molecular glasses: vibrational spectroscopy and ab initio calculations”, 11th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, Paris, France, June 27th – July 2nd 2010.

8. **V. Ilcheva**, P. Petkov, T. Petkova, V. Boev, “Physical-chemical and optical characterization of As-Se-Ag glassy materials”, Seventh National Conference on Chemistry, Sofia, Bulgaria, 26–29 May 2011.
9. **V. Ilcheva**, P. Petkov, T. Petkova, V. Boev, B. Monchev, “Compositional dependence of optical properties of silver containing As₂Se₃ thin films”, 17-th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, Sunny Beach, Bulgaria, 19 – 23 September 2011.
10. **V. Ilcheva**, P. Petkov, V. Boev, and T. Petkova, “Optical properties of thermally evaporated (As₂Se₃)_{100-x}Ag_x thin films”, 10th International Conference Solid State Chemistry, Pardubice, Czech Republic, 10 - 14 June 2012.
11. **V. Ilcheva**, P. Petkov, T. Petkova, V. Boev, “Silver containing chalcogenide glasses and their applications”, European Summer School on: “PV systems engineering and the other R.E.S.”, Innovation and Intelligent Applications, Patras, Greece, 1- 12 July 2012.
12. **V. Ilcheva**, P. Petkov, I. Kanazirski, E. Lefterova, T. Petkova, “Compositional dependence of electrical conductivity in silver containing chalcogenide glasses” Sofia Electrochemical Days, Sofia, Bulgaria, 10 – 13 December 2012.
13. **V. Ilcheva**, V. Boev, P. Petkov, T. Petkova, “Thermo stimulated changes in optical constants of amorphous As-Se-Ag thin films”, Eighteen International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, Sozopol, Bulgaria, 7 – 11 October 2013.
14. **V. Ilcheva**, V. Boev, P. Petkov, T. Petkova, “Optical characterization of As-Se-Me (Me = Ag, Sb) thin films”, International Conference on Oxide and Non-oxide Materials for Optoelectronics, Borovetz, Bulgaria, 19 – 22 December 2013.
15. **V. Ilcheva**, E. Petkov, C. Popov, V. Boev, P. Petkov, T. Petkova, “Stress measurements and optical studies of (AsSe)_{100-x}Ag_x films for optical sensor applications”, NATO ASI “Nanoscience advances in CBRN agents detection”, Sozopol, Bulgaria, 29 May - 6 June 2014.

Литература

1. Г. З. Виноградова, Стеклообразование и фазовые равновесия в халкогенидных системах, ред. В. Б. Лазарев, изд. Наука, Москва (1984) 126-127.
2. З.У. Борисова, Халькогенидные полупроводниковые стекла, изд. Ленинградского университета (1983).
3. З. Бончева-Младенова, В. Василев, Химия и физикохимия на полупроводниковите материали, изд. МНП, София (1991).
4. O. I. Shpotyuk, Opto-electronics Review 11 (1) (2003) 19–25.
5. Th. Ch. Hasapis, K. S. Andrikopoulos, E. Hatzikraniotis, V. Dracopoulos, T. Wagner, S. N. Yannopoulos, K. M. Paraskevopoulos, AIP Conf. Proc. 1203 (2010) 283, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3322451>.
6. A. M. Shkolnikova, V. S. Gerasimenko, and E.V. Shkolnikov, Fiz. Khim. Stekla 8 (1982) 497–500 (in Russian).
7. E. V. Shkolnikov, V. S. Gerasimenko and Z. U. Borisova, Fiz. Khim. Stekla 3 (1977) 338–342.
8. G. Lucovsky and F.L. Galeener, Proc. 6th Int. Conf. Structure and Properties of Non-Crystalline Semiconductors, Nauka, Leningrad (1976).
9. J. Zirke and A. Tausend, Abstr. 6th Int. Conf. Structure and Properties of Non-Crystalline Semiconductors, Nauka, Leningrad (1976).
10. M. S. Iovu, E. I. Kamitsos and C. P. E. Varsamis, Moldavian Journal of the Physical Sciences 3, № 3-4 (2004).
11. M. S. Iovu, E. I. Kamitsos, C. P. E. Varsamis, P. Boolchand, M. Popescu, Chalcogenide Letters 2, № 3 (2005) 21 – 25.
12. V. M. Rubish, Ya. P. Kutsenko, O. Yu. Poltavtsev, S. I. Turjanitsa, N. I. Michalyev and A. I. Popov, Proc. Moscow Energy Inst. 667 (1993) 31-45.
13. B. Frumarova, P. Nemec, T. Wagner, J. Jedelsky, M. Hrdlicka, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 544–561.
14. V. Kovanda, Mir. Vlček, H. Jain. J. Non-Cryst. Solids 326&327 (2003) 88 - 92.
15. C. Zha, A. Smith, A. Prasad, R. Wang, S. Madden and B. Luther-Davies, Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials 16, № 1 (2007) 49–57.
16. G. Štrbac, S. Lukić-Petrović, D. Štrbac, K. Čajko and I. I. Turyanytsa, Acta Physica Polonica A 123 (2013) 256 – 258.
17. S. S. Flashen, A. D. Pearson and W. R. Northover, J. Am. Ceram. Soc. 42 (9) (1959) 450.
18. L. Tichý, H. Tichá, Mater. Lett. 21 (1994) 313.
19. L. Pauling, The nature of chemical bond, ed. Cornell Univ. Press, New York (1967).
20. N. F. Mott, Advan. Phys. 16 (1967) 49.
21. S. R. Elliott, Physics of Amorphous Materials, ed. Pitman Press Ltd, Bath (2000).
22. J. C. Phillips, M. F. Thorpe, Solid State Commun. 53 (1985) 699.
23. J. C. Mauro, American Ceramic Society Bulletin, 90 (4) (2011) 32.
24. A. Giridhar, S. Mahadevan, J. Non-Cryst. Solids 134 (1991) 94.
25. W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
26. Дисертация Е. Лефтерова, “Ag⁺ проводящи телуридни стъкла”, София (2011).
27. E. Lefterova, S. Bliznakov, P. Angelov, S. Vassilev, Y. Dimitriev, Bulgarian Chem. Communications, 38 (3) (2006) 197-200.
28. V. Zima, T. Wagner, Mil. Vlcek, L. Benes, S.O. Kasap, M. Frumar, J. Non-Cryst. Solids 326&327 (2003) 159–164.

29. Т. М. Рачева–Стамболиева, Технологични основи на микроелектрониката, изд. Софийски Технологичен Университет, София, (1991).
30. S. Tamulevicius, *Vacuum* 51, № 2 (1998) 127-139.
31. K. Ogusu, S. Maeda, M. Kitao, H. Li, M. Minakata, *J. Non-Cryst. Solids* 347 (2004) 159-165.
32. R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 1214.
33. E. Márquez, J. B. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jiménez-Garay, R. Swanepoel, *Thin Solid Films* 254 (1995) 83 – 91.
34. P. Nemec, J. Jedelsky, M. Frumar, M. Stabl, M. Vlcek, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1253–1258.
35. S. H. Wemple, M. Di Domenico, *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338.
36. S. H. Wemple, *Phys. Rev. B* 7 (1973) 3767.
37. T.I. Kosa, T. Wagner, P.J.S. Ewen, A.E. Owen, *Philosophical Magazine*, 1995 71, № 3, 311 – 318.
38. E. Márquez, J. M. González-Leal, R. Jiménez-Garay, S. R. Lukic and D. M. Petrovic, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 690–702.
39. J. Tauc 1974 *Amorphous and liquid semiconductors* (Plenum Press) New York.
40. Němec P, Jedelský J, Frumar M, Štábl M and Černošek Z, *Thin Solid Films*; 484 (1-2) (2005) 140-145.
41. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic proc. in Non-Cryst. Mat.*, Oxford: Clarendon Press (1971).
42. S. Elliott, *Chalcogenide glasses: transformation and change*, ppt presentation, School on Glass-formers & Glasses: Bangalore (2010).
43. J. Z. Liu and P. C. Taylor, *Phys. Rev. Letters* 59 (1987) 1938.
44. B. Yan, S. Giralani and P. C. Taylor, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 10249.
45. K. Ogusu, Y. Hosokawa, S. Maeda, M. Minakata and H. Li, *J. Non-Cryst Solids* 351 (2005) 3132.
46. E. Márquez, J. M. González-Leal, R. Jiménez-Garay, M. Vlcek, *Thin Solid Films* 396 (2001) 183.